

การศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้สารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ

เจริญ นาคะสรรค์¹ วัชรินทร์ สายน้ำใส¹ อาชีชัน แกสมาน¹ และ ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์⁴

Abstract

Nakason, C.¹, Sainumsai, W.¹, Kaesaman, A.¹, and Klinpituksa, P.²

Cure and physical properties of natural rubber and epoxidized natural rubber compounds using various types of accelerators

Songklanakar J. Sci. Technol., 2003, 25(1) : 63-73

Cure characteristics and tear properties of epoxidized natural rubber (ENR-33) and natural rubber were studied. Three types of accelerators, namely 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2-morpholiniothio-benzothiazole (MBS) and N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulphenamide (TBBS) were used in this work. The conventional vulcanization (CV) system was used. Cure characteristics were determined using a Monsanto Oscillating Disk Rheometer (ODR 2000) at 150°C. Also, a systematic study of tear strength was carried out before and after ageing at 70°C for 72 h. A Hounsfield tensometer (Model H10KS) operating at 500 mm/min was used to determine the tear strength using standard angle test pieces. The results indicated that scorch

¹Department of Rubber Technology and Polymer Science, ²Department of Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Muang, Pattani 94000 Thailand.

³Ph.D. (Polymer Rheology and Plastic Engineering) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ วิศวกรรม (เทคโนโลยีพอลิเมอร์) วิศวกรรม (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) อาจารย์ ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ ⁴Doctorat (Chimie Organique Macromoleculaire) รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000

Corresponding e-mail: ncharoen@bunga.pn.psu.ac.th

รับต้นฉบับ 30 มกราคม 2545

รับลงพิมพ์ 27 มิถุนายน 2545

time and cure time of natural rubber are greater than those of ENR-33 compounds. However, the contrary was observed for the minimum and maximum torques and the torque differences. The observation is attributed to the activation of a double bond by the adjacent epoxide group in ENR-33. Furthermore, we found that the change in tear strength of aged ENR sample was greater than that of NR vulcanizates.

Key words : Epoxidised natural rubber (ENR), cure characteristic, tear strength, MBT, MBS, TBBS, accelerator

บทคัดย่อ

เจริญ นาคะสรณ์ วัชรินทร์ สายน้ำใส อาชีขัน แกสมาน และ ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์
การศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติ
และยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยใช้สารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ
ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2546 25(1) : 63-73

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาลักษณะการวัลคาไนซ์และความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์(33% โดยโมล) เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ โดยใช้ในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบปกติ กับสารตัวเร่ง 3 ชนิด คือ MBT, MBS และ TBBS ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานหมุนที่อุณหภูมิ 150°C และทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดก่อนและหลังการบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติด้านการดึง ดึงที่ความเร็ว 500 มม./นาที พบว่ายางธรรมชาติมีระยะเวลาที่ย่างเริ่มเกิดการคงรูป และระยะเวลาการวัลคาไนซ์ นานกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ แต่มีค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดกับแรงบิดต่ำสุดน้อยกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดต่ำกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ แต่หลังจากบ่มเร่งยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่ายางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR) เตรียมโดยการดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น การเตรียมโดยวิธีโบรมิเนชัน การเตรียมโดยวิธีการเร่งปฏิกิริยาด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Burfield *et al.*, 1984) การเตรียมโดยวิธีการใช้กรดเปอร์อะซิติก (Burfield *et al.*, 1984 และ Gelling, 1985) และการเตรียมโดยวิธีการใช้กรดเปอร์ฟอร์มิก (Campbell and Farley, 1995) พบว่าการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยวิธีการใช้กรดเปอร์ฟอร์มิก หากมีการควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างดี จะมีปฏิกิริยาข้างเคียงน้อยมาก (ปฏิกิริยาข้างเคียงจะเป็นปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล และวงแหวนฟิวเริน) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีสมบัติเด่นหลายประการ เช่น มีการซึมผ่านของอากาศต่ำ

ความทนทานต่อน้ำมันสูง มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันสูง มีความสามารถในการยึดเกาะกับพื้นผิวที่เปียกดี และมีความสามารถในการยึดติดกับวัสดุที่มีขี้ เช่น พีวีซี ได้ดี เป็นต้น (Baker and Gelling, 1987)

ลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์และยางสไตรีนบิวทาไดอีน (ENR/SBR blends) พบว่าระยะเวลาที่ย่างเริ่มเกิดการคงรูป (scorch time) และระยะเวลาวัลคาไนซ์ (cure time) ของพอลิเมอร์เบลนด์สั้นลง เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Ismail and Suzaimah, 2000 และ Poh *et al.*, 2001) การศึกษาลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับยางสไตรีนบิวทาไดอีนโดยใช้พอลิเมอร์ร่วมแบบไตรบล็อกของสไตรีน-ยางธรรมชาติอีพอกไซด์-สไตรีน

(ESBS) เป็นตัวเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าการใช้ตัวเพิ่มความเข้ากันได้ทำให้ความสามารถในการแปรรูปและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์มีค่าสูงขึ้น ส่วนระยะเวลาที่ยาวเริ่มเกิดการคงรูปและดัชนีการวัลคาไนซ์ของพอลิเมอร์-เบลนด์ลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพอกไซด (Ismail and Hairunezam, 2001) นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซดกับยางคลอโรพรีน (ENR/CR blends) (Ismail and Leong, 2001) พบว่า ค่าโมดูลัสและความแข็งสูงสุดที่อัตราส่วนของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซดกับยางคลอโรพรีนเท่ากับ 25/75 ส่วนค่าความต้านทานต่อการดึงสูงสุดที่อัตราส่วนของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซดกับยางคลอโรพรีนเท่ากับ 75/25

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางธรรมชาติอีพอกไซดที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซดเท่ากับ 33% โดยโมล เนื่องจากเป็นปริมาณหมู่อีพอกไซดบนโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติที่ค่อนข้างสูงซึ่งจะสามารถเปรียบเทียบสมบัติกับคอมปาวด์ยางธรรมชาติได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ปริมาณหมู่อีพอกไซดในปริมาณนี้ไม่สูงมากจนทำให้เกิดการสูญเสียสมบัติการเป็นยางเนื่องจากการมีปริมาณหมู่อีพอกไซดมากขึ้นถึงระดับหนึ่งยางจะสูญเสียสมบัติความเป็นยาง เช่น มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัวมีความแข็งแรงไวต่อความชื้นและตัวทำละลายที่มีขั้ว เป็นต้น นอกจากนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของชนิดของสารตัวเร่งตัวสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของยางโดยการใส่สาร

ตัวเร่ง 3 ชนิด โดยศึกษาเปรียบเทียบกับผลการศึกษาในยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุล

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

1. วัสดุ

ยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นยางธรรมชาติที่เตรียมจากการนำน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง ทำการเจือจางด้วยน้ำกลั่น ทำให้จับตัว แล้วรีดให้เป็นแผ่นบางล้างด้วยน้ำหลายๆ ครั้ง หลังจากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 40°C จนกระทั่งยางแห้งสนิท ส่วนยางธรรมชาติอีพอกไซด ใช้ยางธรรมชาติอีพอกไซดที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซดเท่ากับ 33 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR-33) เตรียมจากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์ฟอมิก (Nakason *et al.*, 2001) สารตัวเร่ง (MBT, MBS และ TBBS) กำมะถัน กรดสเตียริก และซิงค์ออกไซด์เป็นเกรดที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

2. การเตรียมยางคอมปาวด์

ทำการผสมยางกับสารเคมีชนิดต่างๆ ตามสูตรใน Table 1 โดยใช้สูตรตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 3182-89 (1994) มีลำดับขั้นตอนและระยะเวลาการผสมแสดงดัง Table 2 ใช้เครื่องผสมยางแบบสองลูกกลิ้งขนาด 10x20 นิ้ว อัตราส่วนระหว่างความเร็วผิวของลูกกลิ้งหน้าต่อลูกกลิ้งหลังเท่ากับ 1:1.25 หลังจากนั้นผสมเสร็จแล้ว เก็บยางคอมปาวด์ในภาชนะปิดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

Table 1. Compounding formulations

Ingredients	Quantity (phr ^a)		
Rubber (NR or ENR-33)	100	100	100
Zinc oxide	0.5	0.5	0.5
MBT	0.5	-	-
MBS	-	0.75	-
TBBS	-	-	0.7
Stearic acid	6.0	6.0	6.0
Sulphur	3.5	3.5	3.5

^a Part per hundred parts of rubber

Table 2. Mixing schedule

Description	Mixing time (min)
Rubber mastication	5
Zinc oxide	2
Accelerator	2
Stearic acid	2
Sulphur	2
Compound finishing	~5

3. การทดสอบลักษณะของการวัลคาไนซ์ (Cure characteristics)

นำยางคอมปาวด์มาทดสอบด้วยเครื่อง ODR 2000 (Monsanto) ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 2084-95 (1995) โดยตั้งอุณหภูมิที่ 150°C ตั้งจานโลหะให้มีมุมบิด 1 องศา หาค่าแรงบิดต่ำสุดที่เกิดจากการเฉือนระหว่างยางกับจานโลหะ (minimum torque (M_L), dN.m) ค่าแรงบิดสูงสุดที่เกิดจากการเฉือนระหว่างยางกับจานโลหะ (maximum torque (M_H), dN.m) หาระยะเวลาที่ยางเกิดการคงรูป (scorch time (t_1), min) หาเวลาในการวัลคาไนซ์ (cure time (t_{90}), min) ซึ่งเป็นเวลาที่ยางมีค่าแรงบิดเป็น $ML + 90(M_H - M_L)/100$

4. การเตรียมชิ้นทดสอบและการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาด

นำยางคอมปาวด์มาอัดเข้าเพื่อเตรียมชิ้นทดสอบตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 3182-89 (1994) ด้วยเครื่องอัดเข้าแบบไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 150°C หลังจากนั้นนำชิ้นทดสอบที่ได้ไปทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 624 (2000) โดยใช้เครื่องทดสอบ

สมบัติด้านการดึง (ยี่ห้อ Hounsfield รุ่น H10KS ผลิตโดยบริษัท Hounsfield Test Equipment Ltd. ประเทศอังกฤษ) โดยนำแผ่นยางที่ได้จากการอัดเข้า มาตัดขึ้นทดสอบแบบมุมขนาด Die Type B ใช้อัตราเร็วในการดึงขึ้นทดสอบ 500 มม./นาที ทดสอบสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนตามวิธีมาตรฐาน ASTM D 573-88 (1994) โดยการบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนในเตาอบบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดแล้ว ตั้งขึ้นทดสอบไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำขึ้นทดสอบไปทดสอบสมบัติ คำนวณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงหลังการบ่มเร่ง

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. ลักษณะเฉพาะของการวัลคาไนซ์

ลักษณะเฉพาะของการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เท่ากับ 33 เปอร์เซ็นต์โมล (ENR-33) มีลักษณะเป็นแบบรีเวอร์ชัน (reversion) แสดงดัง Figure 1 ซึ่งพบว่าค่าแรงบิดจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาจนถึงจุดๆ หนึ่งที่ค่าแรงบิดมีค่า

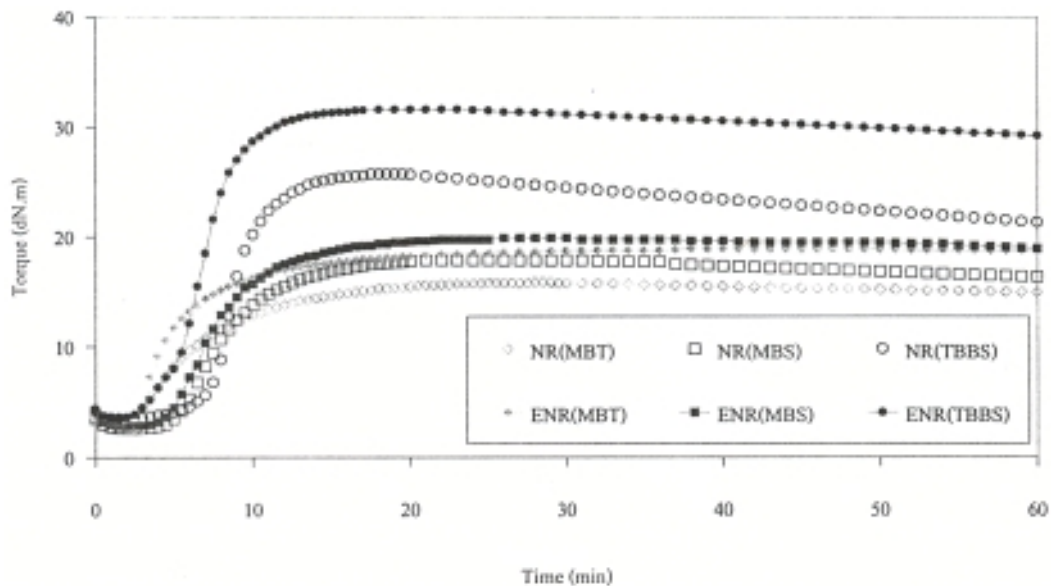


Figure 1. Cure curves of NR and ENR with various types of accelerator, tested at 150°C.

สูงสุด เมื่อเพิ่มเวลาการทดสอบ หลังจากนั้นค่าแรงบิดมีแนวโน้มลดลง โดยยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะเกิดการรีเวอร์ชันน้อยกว่ายางธรรมชาติ และมีระยะเวลาที่ยาวเริ่มคงรูปสั้นกว่ายางธรรมชาติ นอกจากนี้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ยังมีค่าแรงบิดสูงกว่ายางธรรมชาติที่ระยะเวลาในการทดสอบเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบลักษณะเฉพาะของการวัลคาไนซ์ในระบบที่ใช้สารตัวเร่ง 3 ชนิด คือ MBT, MBS และ TBBS พบว่าการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งทำให้เกิดการรีเวอร์ชันน้อยที่สุด สารตัวเร่ง MBS ทำให้เกิดการรีเวอร์ชันปานกลาง ส่วน TBBS ทำให้เกิดการรีเวอร์ชันมากที่สุด นอกจากนี้พบว่า สารตัวเร่งทั้ง 3 ชนิด มีอิทธิพล

ต่อการวัลคาไนซ์ของคอมปาวด์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในลักษณะเช่นเดียวกับคอมปาวด์ยางธรรมชาติ

เปรียบเทียบค่าแรงบิดสูงสุด (Figure 2) ค่าแรงบิดต่ำสุด (Figure 3) และค่าความแตกต่างของแรงบิดสูงสุดกับแรงบิดต่ำสุด (Figure 4) ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ใช้สารตัวเร่งทั้ง 3 ชนิด พบว่าค่าแรงบิดสูงสุดและต่ำสุด และค่าความแตกต่างของแรงบิดของการใช้สารตัวเร่งทุกชนิดในยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีค่าสูงกว่าคอมปาวด์ยางธรรมชาติ นอกจากนี้พบว่าค่าคอมปาวด์ที่ใช้ MBT และ MBS มีค่าแรงบิดสูงสุดและต่ำสุด และค่าความแตกต่างของแรงบิดต่ำกว่าการใช้ TBBS ผลต่าง

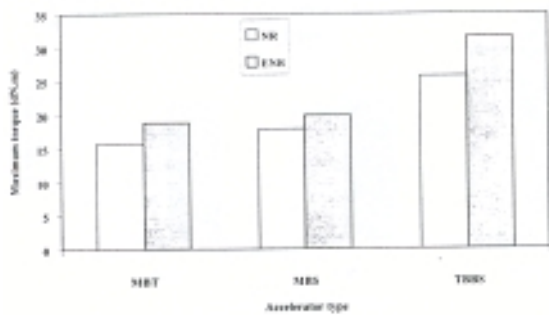


Figure 2. Maximum torques of NR and ENR compounds using various types of accelerator.

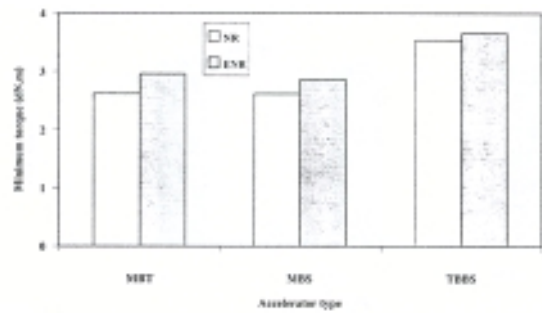


Figure 3. Mimimum torques of NR and ENR compounds using various types of accelerator.

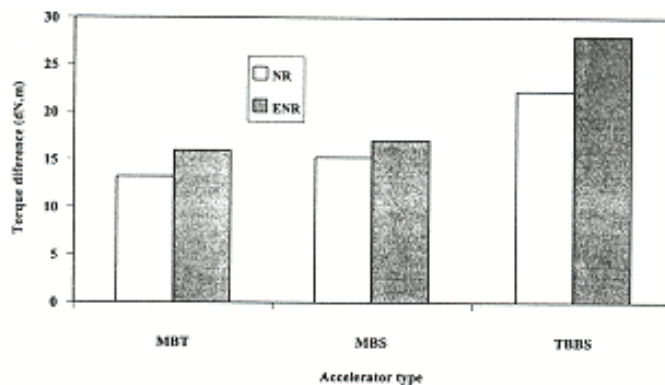


Figure 4. Torque differences of NR and ENR compounds using various types of accelerator.

ระหว่างค่าแรงบิดสูงสุดกับค่าแรงบิดต่ำสุดของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกไซด์กรณีที่ใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง มีค่าน้อยกว่าการใช้ MBS และ TBBS ค่าผลต่างระหว่างค่าแรงบิดสูงสุดกับค่าแรงบิดต่ำสุดเป็นตัวบ่งชี้ถึงปริมาณการเชื่อมโยงของโมเลกุลยาง กล่าวคือ เมื่อเริ่มเกิดการเชื่อมโยงในโมเลกุลยาง ค่าแรงบิดจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเชื่อมโยง จนกระทั่งค่าแรงบิดถึงจุดสูงสุดหรือจุดคงที่ถือว่าเป็นจุดที่เกิดการเชื่อมโยงสูงสุด ที่จุดนี้ยางที่มีระดับการเชื่อมโยงสูงกว่า ซึ่งจะมีแรงบิดสูงสุดสูงกว่าด้วย ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าการใช้ TBBS มีปริมาณการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางสูงสุด รองลงมาได้แก่ MBS และ MBT เป็นสารตัวเร่ง ตามลำดับ

หากเปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ใช้สารตัวเร่งชนิดเดียวกันนั้น พบว่า

ค่าแรงบิดสูงสุด แรงบิดต่ำสุด และผลต่างระหว่างค่าแรงบิดสูงสุดกับค่าแรงบิดต่ำสุดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีค่าสูงกว่าของยางธรรมชาติ ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีหมู่อีพอกไซด์อยู่บนโครงสร้างของโมเลกุล หมู่อีพอกไซด์เป็นหมู่ที่สภาวะขั้ว ทำให้เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น ทำให้ต้องใช้แรงบิดในการหมุนแกว่งงานโลหะของเครื่องทดสอบมากขึ้น นอกจากนี้การศึกษาของ Alex และคณะ (1989) และ Mohanty และ Nando (1997) พบว่าในขณะที่หลอมวงแหวนอีพอกไซด์จะเกิดการเปิดวงออก กลายเป็นหมู่แอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิและหมู่แอลกอฮอล์ชนิดตติยภูมิ (secondary and tertiary alcoholic groups) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงกันเองได้ ลักษณะพันธะเคมีดังกล่าวแสดงดัง Figure 5 เพื่อพิสูจน์การเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงดังกล่าว ได้ทำการ

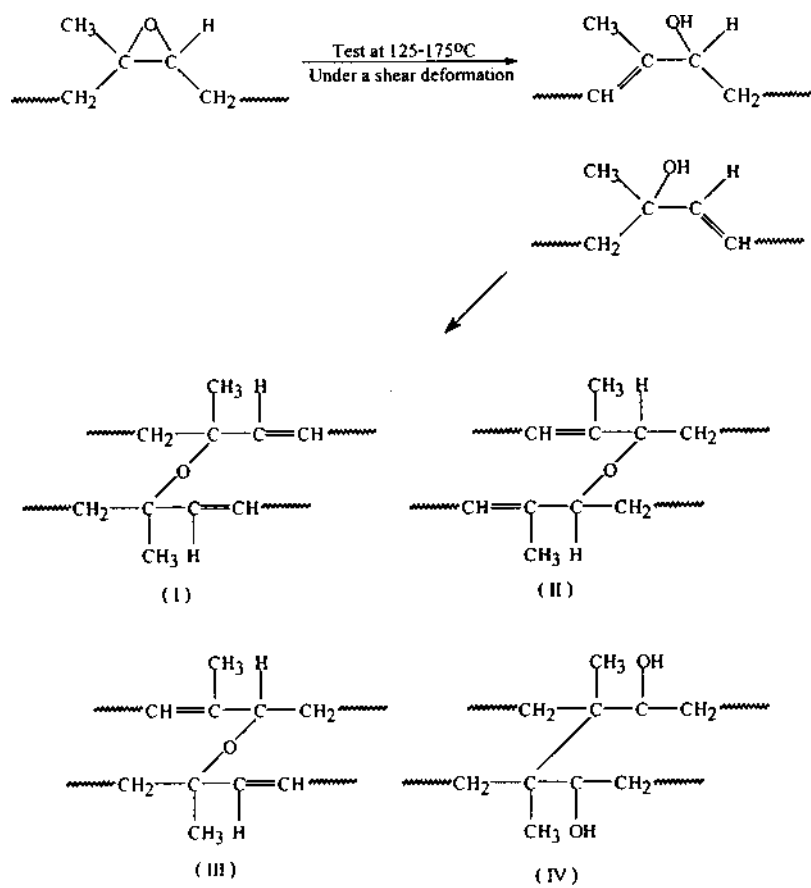


Figure 5. Possible reaction mechanism for chemical bonding (Mohanty and Nando, 1997)

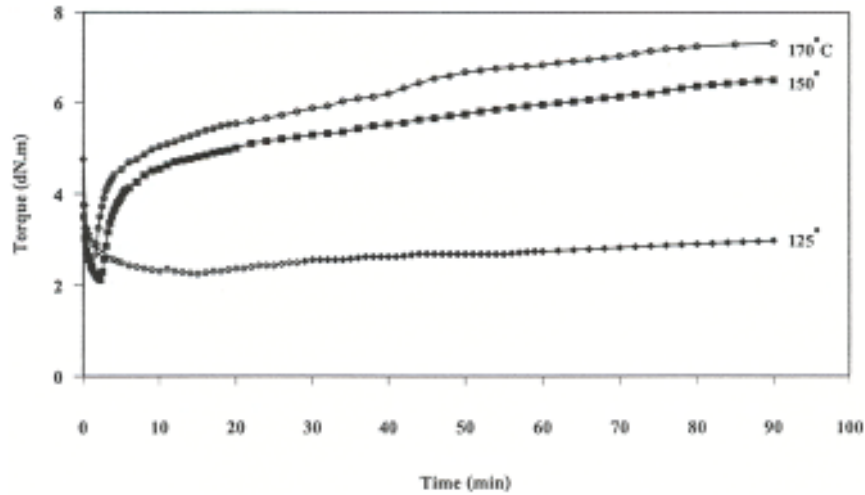


Figure 6. ODR curves of pure ENR at various testing temperature.

ทดลองโดยนายงยุทธชาติอิพอกไซต์ที่ไม่ได้ผสมสารเคมีใดๆ มาทดสอบเพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงค่าแรงบิด ที่อุณหภูมิ 125, 150 และ 175°C โดยใช้เครื่องรีโอมิเตอร์แบบจานหมุน (oscillating disk rheometer) รุ่น ODR 2000 ได้ผลการทดลองแสดงดัง Figure 6 พบว่าค่าแรงบิดของยางธรรมชาติอิพอกไซต์เพิ่มขึ้นตามเวลาที่ทดสอบ โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 150 และ 175°C ส่วนที่อุณหภูมิ 125°C ค่าแรงบิดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ จึงสามารถสรุปได้ว่า เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงในระหว่างการทดสอบที่อุณหภูมิต่ำกว่าจริง

ระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูป (scorch time) ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซต์ที่ใช้สารตัวเร่งทั้ง 3 ชนิด แสดงดังใน Figure 7 พบว่าในกรณีที่ใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง ทั้งยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซต์ จะมีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปใกล้เคียงกัน ซึ่งมีค่าค่อนข้างสั้นกล่าวคือ ประมาณ 2.66 และ 2.80 นาที ตามลำดับ ส่วนกรณีการใช้ MBS และ TBBS เป็นสารตัวเร่ง ทั้งยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซต์มีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปยาวกว่าการใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง โดยที่ยางธรรมชาติมีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปยาวกว่ายางธรรมชาติอิพอกไซต์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของสารตัวเร่งที่ใช้เป็นสำคัญ กล่าวคือ MBS และ TBBS เป็นสารตัวเร่งในกลุ่มซัลฟิनाไมด์ (Sulphenamide) ซึ่ง

สารตัวเร่งในกลุ่มนี้เมื่อได้รับความร้อนจะแตกตัวให้ MBT และสารเคมีในกลุ่มเอมีนออกมา ซึ่งระยะเวลาที่ก่อนที่จะเกิดการแตกตัวนี้เองที่ทำให้สารตัวเร่งทั้งสองตัวนี้มีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปยาวกว่า MBT หลังจากที่ใช้ MBS และ TBBS แตกตัวออกมาได้ MBT และเอมีนแล้ว MBT ก็จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ส่วนเอมีนซึ่งมีสมบัติเป็นเบสจะเป็นตัวกระตุ้นให้ MBT ทำงานเร็วขึ้นและทำให้ค่าโมดูลัสสูงขึ้น ความยากง่ายในการแตกตัวของสารตัวเร่งชนิดนี้ ขึ้นอยู่กับความเป็นเบสของเอมีน (base strength) ซึ่งเอมีนของ MBS มีความเป็นเบสสูงกว่าเอมีนของ TBBS ค่า pK_b ของเอมีนที่ประกอบอยู่ใน MBS และ TBBS มีค่า 6.2 และ 4.2 ตามลำดับ (พรพรรณ, 2528) ทำให้เอมีนที่ประกอบอยู่ใน MBS แตกตัวออกมาได้ยากกว่า ส่งผลให้ระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปของยางที่ใช้ MBS เป็นสารตัวเร่งยาวกว่าการใช้ TBBS นอกจากปัจจัยด้านความเป็นเบสแล้ว ยังขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลที่ใหญ่ของเอมีนจึงทำให้เกิด steric hindrance

เปรียบเทียบระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซต์ แสดงดังใน Figure 8 พบว่าระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติยาวกว่าระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอิพอกไซต์ ทั้งในกรณีที่ใช้ MBT, MBS และ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

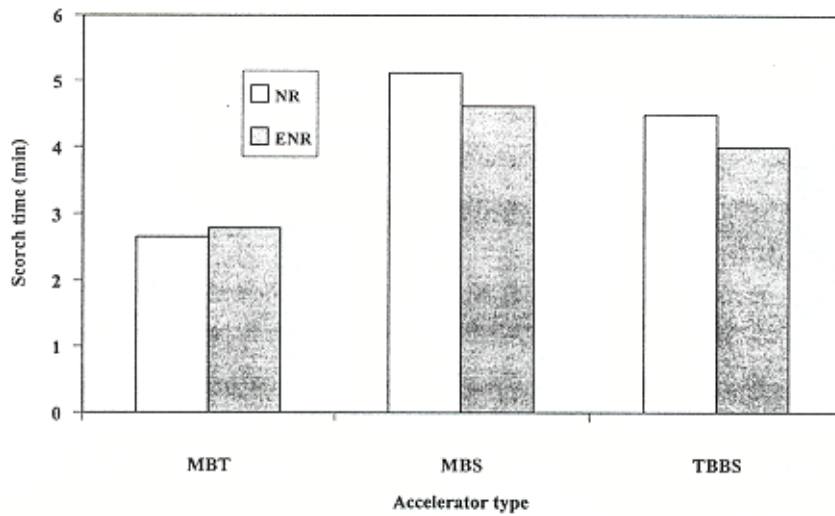


Figure 7. Scorch time of NR and ENR compounds using various types of accelerator.

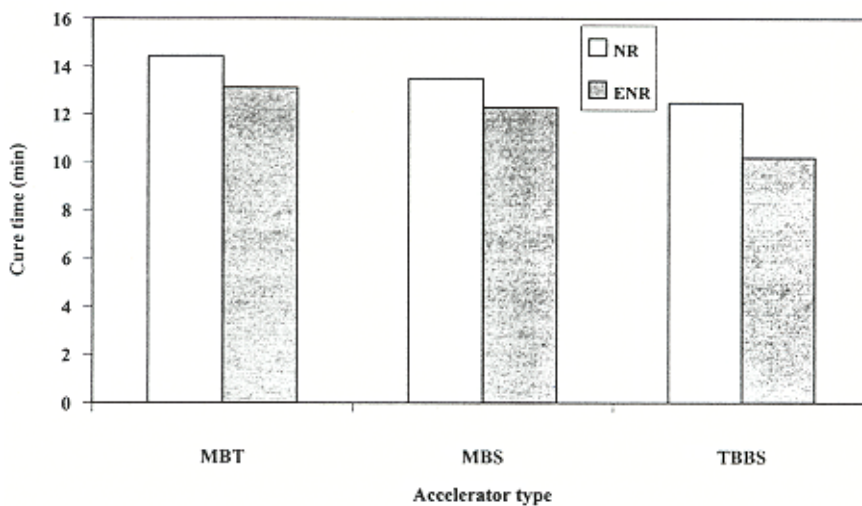


Figure 8. Cure time of NR and ENR compounds using various types of accelerator.

ทั้งนี้เป็ นผลเนื่องมาจากการมี หมู่อิพอกไซค์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ ซึ่งหมู่อิพอกไซค์เป็นหมู่อที่มีสภาพขั้ว โดยจะให้อิเลคตรอนเข้าไปสู่อัพันธะคู่อในหน่วยของอิไซพรีน ทำให้อัพันธะคู่อมีความว่องไวต่อหมู่อที่ซอบอิเลคตรอนมากขึ้น (Segequíl et al., 1999) จึงส่งผลให้อัยางธรรมชาติอิพอกไซค์เกิดปฏิภักิริยาได้เร็วกว่า ส่งผลให้อัเกิดโครงสร้างที่ม่อการเชื่อมโย่งของอัยางวัลคาไนซ์ได้เร็วกว่า กล่าวคือ มีเวลาในการวัลคาไนซ์ที่สั้นกว่า

2. ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)

Figure 9 พบว่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของอัยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซค์เท่ากับ 33 เปอร์เซนต์โมล มีค่าสูงกว่าอัยางธรรมชาติเล็กน้อย เนื่องจากอัยางธรรมชาติอิพอกไซค์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซค์เท่ากับ 33 เปอร์เซนต์โมล สามารถเกิดผลึกได้เมื่อยืด (strain induced crystallization) ได้ดีม่อก (David et al., 1983) นอกจากนี้การมีหมู่อิพอกไซค์อยู่บนโมเลกุลของ

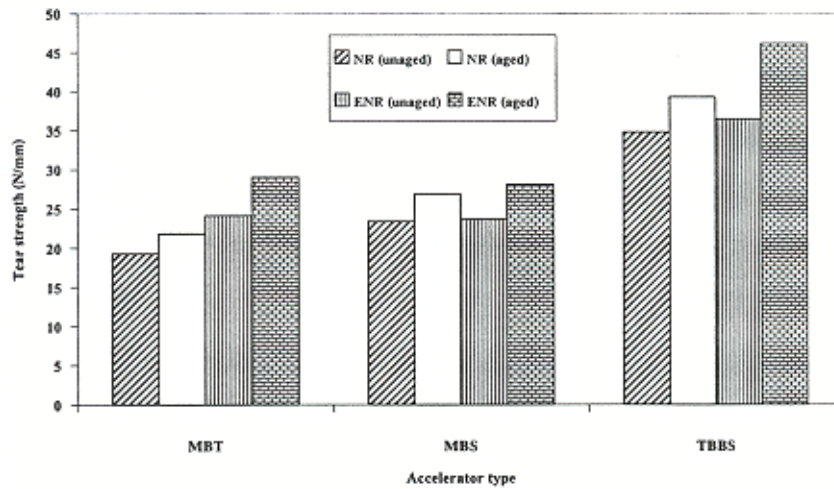


Figure 9. Tear strength of NR and ENR vulcanizates.

ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ยังทำให้เกิดการดึงดูระหว่างโมเลกุลและยังสามารถเกิดพันธะเคมีกันเองอันเนื่องมาจากการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์ได้ดังที่แสดงไว้ใน Figure 3 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่ใช้ MBT และ MBS เป็นสารตัวเร่งมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ต่ำกว่ายางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่ใช้อิพอกไซด์ที่ใช้ TBBS เป็นสารตัวเร่ง

ทดสอบสมบัติหลังการบ่มเร่งของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อิพอกไซด์เท่ากับ 33 เปอร์เซ็นต์โมล โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ผลการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด แสดงใน Figure 10 พบว่าหลังจากการบ่มเร่งความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซด์มีค่าสูงขึ้น แต่ยางธรรมชาติอิพอกไซด์

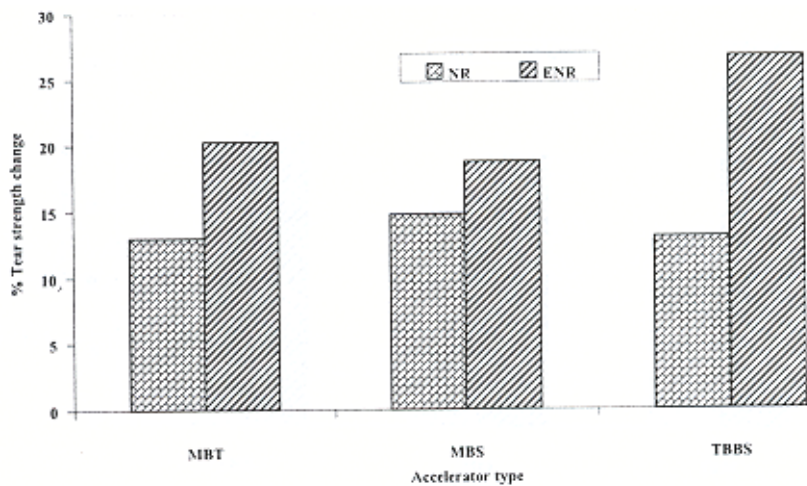


Figure 10. Tear strength change of NR and ENR vulcanizates.

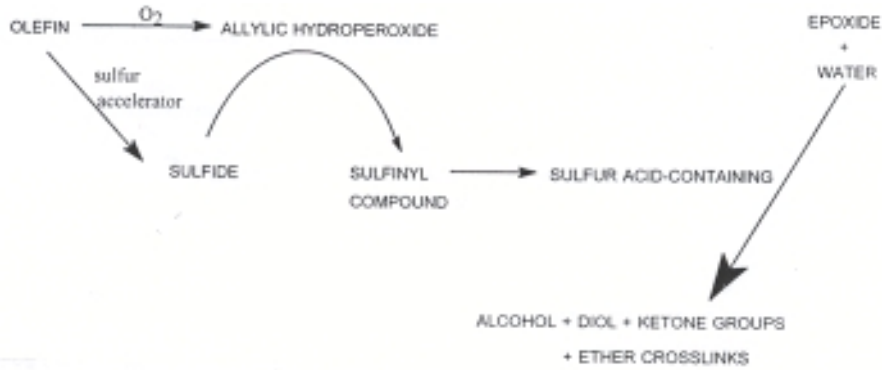


Figure 11. Ageing of sulphur vulcanizates of ENR (Gelling and Morrison, 1985)

มีการเปลี่ยนแปลงสูงกว่ายางธรรมชาติ จากการศึกษาราย Roy และคณะ (1993) พบว่าพลังงานกระตุ้นของการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีความไวต่อความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติ เป็นผลให้สมบัติหลังจากการป่นเร่งด้วยความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เปลี่ยนแปลงมากกว่าของยางธรรมชาติ ซึ่งความร้อนจะทำให้เกิดการเปิดวงอีพอกไซด์เป็นแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิและตติยภูมิ ทำให้เกิดการเชื่อมโยงด้วยพันธะอีเทอร์และไซคลิกอีเทอร์ ดังแสดงใน Figure 11 ส่งผลให้มีปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น (Roy และคณะ, 1993 และ Gelling และ Morrison, 1985)

สรุป

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เท่ากับ 33 เปอร์เซ็นต์โมล มีลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบปกติ เป็นแบบรีเวอร์ชันน้อยกว่ายางธรรมชาติโดยที่ใช้ MBT เป็นสารตัวเร่งทำให้เกิดการรีเวอร์ชันน้อยที่สุด รองลงมาเป็น MBS และ TBBS ตามลำดับ ยางธรรมชาติมีระยะเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปและระยะเวลาวัลคาไนซ์ยาวกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ แต่มีค่าแรงบิดสูงสุดและผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดกับแรงบิดต่ำสุดน้อยกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาดต่ำกว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ แต่หลังจาก

การป่นเร่งยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อการฉีกขาดมากกว่ายางธรรมชาติ

เอกสารอ้างอิง

พรพรรณ นิธิอุทัย. 2528. สารเคมีสำหรับยาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี. หน้า 42-93.

Alex, R., De, P.P. and De, S.K. 1989. self-vulcanizable rubber blend system based on epoxidized natural rubber and carboxylated nitrile rubber, J. Polym. Sci: part C: Polym. Let., 27, 361-367.

ASTM D 573-88 (Reapproved 1994). Standard Test Method for Rubber Property-Deterioration in an Air Oven, Annual Book of ASTM Standards. Vol. 09.01. 108-112.

ASTM D 624-94. 1991. Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic, Annual Book of ASTM Standards. Vol. 09.01. 123-132.

ASTM D 2084-95. 1995. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, Annual Book of ASTM Standards. Vol. 09.01. 365-375.

ASTM D 3182-89. 1994. Standard Practice for Rubber-Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheet, Annual Book of ASTM Standards. Vol. 09.01. 442-460.

- Baker, C.S.L. and Gelling, I.R. 1987. Epoxidized Natural Rubber, *In* Development in Rubber Technology-4, pp. 87-117. Whelan, A and Lee, K.S., eds. London: Elsevier Applied Science Publisher Ltd.
- Burfield, D.R., Lim, K.L. and Law, K.S. 1984. Epoxidized of natural rubber latices: methods of preparation and properties of modified rubbers, *J. Appl. Polym. Sc.* 29, 1661-1673.
- Campbell, D.S. and Farley, P.S. 1995. Acid-catalysed hydrolysis of epoxidised natural rubber: gel formation during latex epoxidation, *J. Nat. Rubb. Res.* 10, 242-254.
- Davies, C.K.L., Wolfe, S.V., Gelling, I.R. and Thomas, A.G. 1983. Strain crystallization in random copolymers produced by epoxidation of cis-1,4-polyisoprene, *Polym.* 24, 107-113.
- Gelling, I.R. 1985. Modification of natural rubber latex with peracetic acid, *Rubb. Chem. Tech.* 58, 86-96.
- Gelling, I.R. and Morrison, N.J. 1985. Sulfer vulcanization and oxidative aging of epoxidation natural rubber, *Rubb. Chem. Tech.* 58, 243-257.
- Ismail, H. and Hairunezam, H.M. 2001. The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends, *Eur. Polym. J.* 37, 39-44.
- Ismail, H. and Leong, H.C. 2001. Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/ chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends, *Polym. Test.* 20, 509-516.
- Ismail, H. and Suzaimah, S ,2000. Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends: dynamic properties, curing characteristics and swelling studies, *Polym. Test.* 19, 879-888.
- Mohanty, S. and Nando, G.B. 1997. Characterization of ionomers formed in situ form miscible blends of poly(ethylene-co-acrylic acid)(PEA) and epoxidized natural rubber (ENR), *Polym.*, 38, 1395-1402.
- Nakason, C., Kaesman, T., Wongkul, T. and Kiatkamjornwong, S. 2001. "Rheological and curing properties of reactive blending products of epoxidized natural rubber and cassava starch" *Plast. Rubb. Comp.* 30, 154-161.
- Poh, B.T., Ismail, H. and Quah, E.H. 2001. Fatigue, resilience and hardness properties of unfilled SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends. *Polym. Test.* 20, 389-394.
- Roy, S., Gupta, B.R. and De, S.K. 1993. Epoxidized rubbers in elastomer technology handbook. Nicholas, P. ed. pp. 635-659.
- Sedequl, A.M., Ishiaku, U.S. and Poh, B.T. 1999. Cure index and activation energy of ENR 25 compared with SMR L in various vulcanization system. *Eur. Polym. J.* 35, 711-719.