

**ผลของอัตราส่วนยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติเชิงกลและ
ทางความร้อนของยางผสมระหว่างยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนและ
ยางธรรมชาติอีพอกไซด์**

**Effect of Crumb Rubber/Calcium Carbonate Ratio on Mechanical and Thermal
Properties of Ethylene-Propylene Diene Rubber/Epoxidized Natural Rubber
Blends**

สรารุท ประเสริฐศรี,* กนกวรรณ กุระกนก, ัญฐพล สุขพันธ์ และปราณี ห้วยหนู
ห้องปฏิบัติการวัสดุพอลิเมอร์และยางขั้นสูง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
อำเภอวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี 34190
*Email: sarawut.p@ubu.ac.th, sarawut.pra@gmail.com

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลและทางความร้อนของยางผสมระหว่างยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนและยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (70/30 EPDM/ENR) ที่เติมสารตัวเติมผสม คือ ยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนต โดยแปรปริมาณยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนต ในอัตราส่วน 0/60 ถึง 60/0 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ผลรวมของสารตัวเติมคงที่ที่ 60 ส่วนในร้อยส่วนของยาง (phr) ผลการวิจัยพบว่า การเพิ่มปริมาณยางครัมป์เข้าไปแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต ส่งผลให้ค่าความหนืดมูนี ความแข็งและการเสียรูปถาวรหลังการกดสูงขึ้น ในขณะที่ความทนทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยความร้อนลดลง แต่การเติมยางครัมป์ 10-30 phr ช่วยปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดให้กับยางผสมได้และให้ค่าสูงสุดที่อัตราส่วน 30/30 ของยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนต นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (TGA) พบว่า การเพิ่มปริมาณยางครัมป์ในสารตัวเติมผสมไม่ส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางผสม ดังนั้น ปริมาณยางครัมป์ที่เหมาะสมสำหรับใช้เป็นสารตัวเติมผสมในยางผสม 70/30 EPDM/ENR ควรอยู่ในช่วง 10-30 phr เพื่อให้สมบัติเชิงกลของยางผสมด้อยลงมากและยังช่วยลดต้นทุนการผลิตได้

คำสำคัญ : ยางผสม สารตัวเติมผสม ยางครัมป์ แคลเซียมคาร์บอเนต สมบัติเชิงกล

Abstract

The aim of this work was to investigate the mechanical properties of ethylene propylene diene rubber and epoxidized natural rubber blends (70/30 EPDM/ENR) filled with hybrid fillers of crumb rubber and calcium carbonate (CaCO_3). The crumb rubber/ CaCO_3 ratios were varied from 0/60 to 60/0 by weight, while the total loading of fillers was kept constant at 60 parts per hundred parts of rubber (phr). The results showed that Mooney viscosity, hardness, and compression set of the blends increased when the amount of crumb rubber was partially substituted with CaCO_3 , while tensile strength and thermal aging resistance decreased with increasing crumb rubber content in hybrid fillers. It was also found that tear resistance can be improved by incorporating 10-30 phr of crumb rubber into the blends. Namely, the blends containing a crumb rubber/ CaCO_3 ratio of 30/30 yielded the highest tear strength. However, the decomposition temperatures of EPDM/ENR blends determined by Thermo gravimetric analysis (TGA) were not significantly

affected by changing the crumb rubber/CaCO₃ ratios. Therefore, it can be concluded that the suitable crumb rubber loadings in 70/30 EPDM/ENR blends having hybrid fillers are in the range of 10-30 phr to realize the deterioration of their mechanical properties and to reduce production costs.

Keywords: Rubber blends; Hybrid filler; Crumb rubber; Calcium carbonate; Mechanical properties

บทนำ

โดยทั่วไปเขม่าดำ (carbon black; CB) และซิลิกา (silica) เป็นสารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง เพื่อปรับปรุงสมบัติบางอย่างของยางและเพิ่มขอบเขตในการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางให้กว้างขึ้น [1, 2] ส่วนสารตัวเติมไม่เสริมแรง เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) และไชนาเคลย์ (china clay) จะใช้ในกรณีที่ต้องการเพิ่มเนื้อและลดต้นทุนในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่ไม่ต้องการความแข็งแรงมากนัก และเมื่อราคายางในตลาดโลกสูงขึ้น การนำขยะยางหรือของเสียจากกระบวนการผลิตกลับมาใช้ใหม่ เช่น ยางรีเคลม (reclaim rubber) และยางผงก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งของทางอุตสาหกรรม เพราะนอกจากจะใช้เป็นสารเพิ่มเนื้อในผลิตภัณฑ์เพื่อลดต้นทุนแล้ว ยังสามารถช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมได้อีกทางหนึ่งด้วย [3], [4]

ยางครัมม์ (crumb rubber) หรือยางผง เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการใช้งานมาแล้วหรือขยะยาง เช่น ยางล้อเก่า เศษยางคงรูปที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางไปผ่านกระบวนการบดโดยใช้เครื่องมือเชิงกลต่างๆ เช่น เครื่องแกรนูลเลเตอร์ (granulator) เครื่องพัลเวอร์ไรเซอร์ (pulverizer) เครื่องบดกระแทก (hammer mill) เครื่องบดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill) ซึ่งการบดย่อยสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การบดที่อุณหภูมิห้อง (ambient grinding) หรือการบดแบบเปียกที่อุณหภูมิห้อง (wet ambient grinding) โดยทั่วไปการบดที่อุณหภูมิห้องจะได้ยางผงที่มีขนาดอนุภาคค่อนข้างใหญ่ พื้นผิวขรุขระและมีรูปร่างที่ไม่เป็นระเบียบ ดังนั้นจำเป็นต้องนำขยะยางไปผ่านเครื่องบดซ้ำหลายๆ รอบ เพื่อให้ได้ยางผงที่มีขนาดอนุภาคเล็กลง แต่จะส่งผลทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น ในขณะที่

การบดที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะที่ใช้ไนโตรเจนเหลว นั้นจะได้ยางผงที่มีอนุภาคขนาดเล็กและลักษณะพื้นผิวที่ค่อนข้างเรียบ แต่ก็ป็นวิธีการบดที่มีต้นทุนสูง ปัจจุบันได้มีการนำยางผงที่ได้จากการรีไซเคิลไปประยุกต์ใช้งานในหลากหลายรูปแบบ เช่น การนำไปใช้เป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมยาง นำไปใช้เป็นสารเพิ่มความแข็งแรงในพลาสติก นำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตยางเทอร์โมพลาสติก รวมถึงการนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านวิศวกรรมโยธา [5]

เนื่องจากยางครัมม์หรือยางผงมีขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่ (มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร) ซึ่งถือว่ามีความใหญ่มากเมื่อเทียบกับเขม่าดำและซิลิกา (ซึ่งมีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร) ด้วยเหตุนี้ยางผงจึงจัดเป็นสารตัวเติมที่ไม่เสริมแรง การเติมยางผงลงไป ในยางจึงมักส่งผลให้ยางมีสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ด้อยลง ซึ่งการด้อยลงของสมบัติเชิงกลจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย ได้แก่ ชนิดของยางผง ปริมาณยางผง ขนาดของอนุภาคยางผงที่เติมลงไป และองค์ประกอบของสารอื่นๆ ในยางผง (เช่น สารตัวเติมและสารอนินทรีย์) [5] งานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาผลของเศษยางผงที่มีต่อสมบัติเชิงกลของยาง [6-8] โดยพบว่าการเติมเศษยางผงในยางธรรมชาติจะทำให้ได้ยางคงรูปที่มีความทนต่อแรงดึงลดลงแต่มีความทนต่อการฉีกขาดและความทนต่อการขีดข่วนดีขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ไม่ได้เติมเศษยางผง นอกจากปริมาณของเศษยางผงแล้วขนาดของเศษยางผงก็เป็นอีกตัวแปรที่จะส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางคงรูปเช่นกัน โดยหากเศษยางผงที่ใช้มีขนาดใหญ่ จะทำให้ยางคงรูปมีค่าโมดูลัสและความทนต่อแรงดึงของยางคงรูปลดลงมากกว่าในกรณีที่ใช้เศษยางผงที่มีขนาดเล็ก [7] นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า การผสมเศษยางผงในยางคอมพาวด์จะทำให้ยางคอมพาวด์มีลักษณะคงรูป (cure characteristics) เปลี่ยนไป เนื่องจากมีการ

เคลื่อนย้ายของสารตัวเร่งและกัมมะถันระหว่างเศษยางผงและยางใหม่ (virgin rubber) [8] เนื่องจากยางผงมีความแข็งสูงกว่ายางดิบค่อนข้างมากเพราะเป็นยางที่ผ่านการคงรูปแล้ว การเติมยางผงลงไปในส่วนยางจะทำให้ยางคอมพาวด์มีความหนืดสูงขึ้น มีฟองอากาศน้อยลง มีการบวมตัวหลังอัดรีดผ่านหัวตาย (die swell) ลดลง [5] นอกจากนี้ H. Nabil และคณะ [9] ได้นำเศษยาง EPDM ที่เหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตประเก็นและโอริงมาบดด้วยเครื่องฟัลเวอร์ไรเซอร์ (pulverizer) ได้เป็นยางครัมป์ (R-EPDM) ก่อนนำไปผสมกับยางธรรมชาติ เพื่อลดต้นทุนการผลิตและลดปริมาณของเสีย โดยแปรปริมาณยาง R-EPDM ตั้งแต่ 10-50%wt โดยเมื่อเพิ่มปริมาณยาง R-EPDM พบว่า ระยะเวลาเริ่มคงรูป (scorch time) และระยะเวลาการคงรูป (cure time) มีแนวโน้มสูงขึ้น ส่วนค่าความทนต่อแรงดึงและการต้านทานการขยายของรอยแตกลดลง และเมื่อเติมเขม่าดำที่ปริมาณคงที่ 30 phr ในทุกอัตราส่วน พบว่า 70/30 NR/R-EPDM ช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้นได้

โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ทางกลุ่มวิจัยได้ทำการศึกษายางผสมระหว่างยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) และยางธรรมชาติอีพอกไซด (ENR) ที่อัตราส่วนต่างๆ โดยยาง EPDM มีโครงสร้างที่อึดตัวและมีคุณสมบัติเด่นในด้านการทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากอากาศ ออกซิเจน โอโซน แสงแดดและความร้อนได้ดี แต่ไม่ทนต่อน้ำมัน ในขณะที่ยาง ENR มีสมบัติการทนต่อน้ำมัน ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้เป็นการสร้างองค์ความรู้ในการนำยาง ENR ไปใช้เป็นส่วนผสมในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการสมบัติการทนน้ำมัน ซึ่งอาจใช้ทดแทนยางไนไตรล์ (Acrylonitrile-butadiene rubber; NBR) ได้บางส่วน โดยผลการศึกษา พบว่า การเพิ่มปริมาณ ENR ในยางผสมส่งผลทำให้การบวมพองในน้ำมันดีเซลและน้ำมันเครื่องลดลง ในขณะที่ยางผสม EPDM/ENR ที่อัตราส่วน 70/30 ให้สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนที่ดีที่สุด แต่อย่างไรก็ตามต้นทุนการผลิตของยางผสม EPDM/ENR ยังคงค่อนข้างสูง [10] ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำยางครัมป์มาใช้เป็นสารลดต้นทุน

ทดแทนการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตในยางผสม โดยศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนของยางผสมระหว่างยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนและยางธรรมชาติอีพอกไซด (70/30 EPDM/ENR) ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ โดยปริมาณรวมของสารตัวเติมทั้ง 2 ชนิดคงที่เท่ากับ 60 ส่วนในร้อยส่วนของยาง (phr) และทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของยางผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ใช้ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) เกรดที่มีปริมาณ ethylene norbonene ร้อยละ 4.5 โดยโมลและยางธรรมชาติอีพอกไซดเกรดที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซดร้อยละ 50 โดยโมล (ENR-50) ผลิตโดยบริษัทเอ็กซอนโมบิล จำกัดและบริษัทเมืองใหม่กัททรี จำกัด ตามลำดับ ยางครัมป์ (crumb rubber) ที่มีขนาดอนุภาค 30 mash และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) จากบริษัทยูเนียนพัฒนา จำกัดและ หจก. พี.เอส.ชายน์ เคมีคอล ตามลำดับ สารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้ คือ เขม่าดำ (carbon black) เกรด N330 ผลิตโดยบริษัทไทยคาร์บอนโปรดักท์ จำกัด สารตัวกระตุ้นประกอบด้วยซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และกรดสเตียริก (stearic acid) ผลิตโดยบริษัทอีเนรีโปรดักท์ จำกัด N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine (6-PPD) ผลิตโดยบริษัทอิมพีเรียล อินดัสเตรียล เคมีคัลส์ จำกัด น้ำมันพาราฟิน (paraffinic oil) ผลิตโดยบริษัทพีทีที โกลบอล เคมีคอล จำกัด (มหาชน) สารช่วยในการคงรูปที่ใช้ประกอบด้วยกัมมะถัน (sulfur) และสารตัวเร่ง 3 ชนิด คือ เตตระเมทิลไธยูรามไดซัลไฟด์ (tetramethyl thiuram disulfide, TMTD) ซิงค์ไดเอทิลไดไธโอคาร์บาเมต (zinc diethyl dithiocarbamate, ZDBC) และไดเบนโซไทลไดซัลไฟด์ (dibenzothiazyl disulfide, MBTS) ผลิตโดยบริษัทเคมิมินคอร์ปอเรชั่น จำกัด โดยสูตรยางคอมพาวด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมพาวด์ของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr) ^a
EPDM	70
ENR	30
Crumb rubber ^b	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60
CaCO ₃ ^b	60, 50, 40, 30, 20, 10, 0
Carbon black	40
ZnO	6
Stearic acid	2
6-PPD	2
Paraffinic oil	5
TMTD	0.8
ZDEC	2.5
MBTS	1.6
Sulfur	2.5

^a parts per hundred parts of rubber (phr) คือ ส่วนในร้อยส่วนของยางโดยน้ำหนัก

^b แปรอัตราส่วนให้ปริมาณรวมคงที่ 60 phr ทุกสูตร

การเตรียมยางคอมพาวด์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 เริ่มต้นจากผสมยางกับสารตัวเติมผสมและสารเคมี (ยกเว้นสารช่วยในการคงรูปคือ กำมะถันและสารตัวเร่ง) ในเครื่องผสมระบบปิด (Kneader) โดยกำหนดสภาวะในการผสมดังนี้ fill factor เท่ากับ 0.7 อุณหภูมิห้องผสมเริ่มต้นเท่ากับ 50 องศาเซลเซียส และใช้ระยะเวลาในการผสมเท่ากับ 7 นาที (เริ่มต้นบดยางผสม EPDM/ENR เป็นเวลา 2 นาที จากนั้นเติมสารตัวเติมผสมและสารตัวกระตุ้นแล้วผสมยางจนครบระยะเวลา 7 นาที) หลังจากนั้นนำยางคอมพาวด์ที่เตรียมได้จากขั้นแรกมาผสมกับกำมะถันและสารตัวเร่งด้วยเครื่องผสมสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) นาน 7 นาที หลังจากเตรียมยางคอมพาวด์ได้แล้วจะเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแบ่งยางคอมพาวด์ออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกนำไปวัดค่าความหนืดมูนนี้ตามมาตรฐาน ASTM D1646 ด้วยเครื่อง Mooney viscometer ส่วน

ที่ 2 นำไปหาลักษณะการคงรูปด้วยเครื่อง Oscillating Disc Rheometer (ODR) ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ตามมาตรฐาน ASTM D2084 และส่วนที่เหลือนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดด้วยความร้อน (compression molding) ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยอ้างอิงระยะเวลาในการขึ้นรูปขั้นทดสอบกับค่าเวลาในการคงรูป (cure time, t_{c100}) ที่ทดสอบได้จากเครื่อง ODR

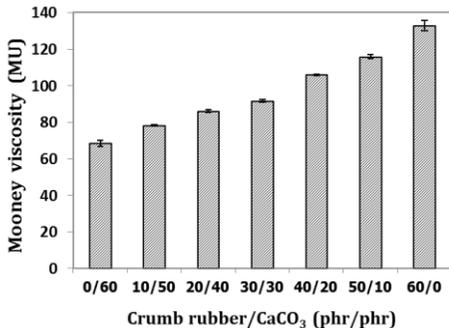
หลังจากนั้นนำยางคงรูปที่ได้ไปทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆ ได้แก่ ความแข็ง (Hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ตามมาตรฐาน ASTM D412 ความทนทานต่อแรงฉีกขาด (tear property) ตามมาตรฐาน ASTM D624 การเสียรูปถาวรเนื่องจากการกด (Compression set) ที่ระยะคงที่ ตามมาตรฐาน ASTM D1054 และศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของยางผสมด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก (Thermo gravimetric analysis; TGA) และวัดระดับการแตกตัวของสารตัวเติม (filler dispersion) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผลการวิจัย

การทดลองนี้ได้ศึกษาสมบัติของยางคอมพาวด์และยางวัลคาไนซ์ของยางผสม 70/30 EPDM/ENR โดยแปรอัตราส่วนของสารตัวเติมผสมระหว่างยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนต โดยที่ปริมาณรวมคงที่เท่ากับ 60 phr

ผลของความหนืดมูนนี้ของยางคอมพาวด์ EPDM/ENR ใช้ยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตัวเติมผสมในอัตราส่วนต่างๆ แสดงดังรูปที่ 1 พบว่า ค่าความหนืดมูนนี้ของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณของยางครัมป์ที่เพิ่มขึ้น (แคลเซียมคาร์บอเนตลดลง) ในสารตัวเติมผสม โดยเมื่อเปรียบเทียบยางคอมพาวด์ระหว่างสูตรที่แคลเซียมคาร์บอเนตเติม (0/60) กับยางครัมป์ (60/0) เพียงอย่างเดียว พบว่า การใช้ยางครัมป์เติมเข้าไปแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต 60 phr ส่งผลทำให้ความหนืดมูนนี้ของยางคอมพาวด์เพิ่มขึ้นประมาณ 2 เท่า ทั้งนี้เนื่องจากยางครัมป์มีความแข็งแรงสูงกว่ายางดิบ

ค่อนข้างมากเพราะเป็นยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว [5] และนอกจากนี้การวิเคราะห์ของยางครัมป์ด้วยเทคนิค TGA พบว่ามีสารตัวเติมกลุ่มที่เป็นเขม่าดำผสมอยู่ด้วยประมาณ 30%wt ดังนั้น เมื่อเพิ่มสัดส่วนยางครัมป์ในสารตัวเติมผสมจึงทำให้โมเลกุลของยาง (matrix) ไหลได้ยากขึ้น



รูปที่ 1 ความหนืดมูนนี่ของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

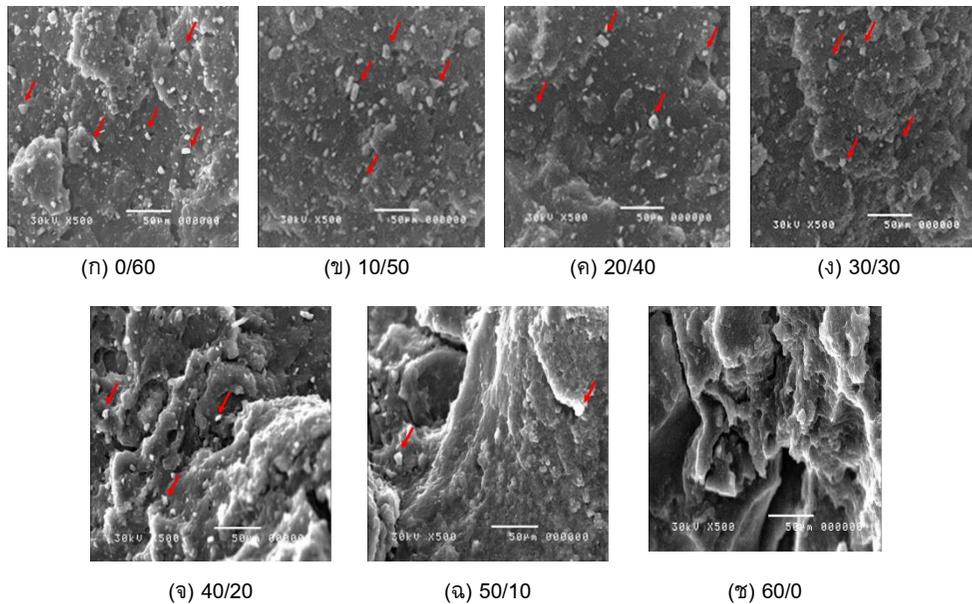
ลักษณะการคงรูปของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ สรุปดังตารางที่ 2 ซึ่งประกอบด้วยแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, M_L) แรงบิดสูงสุด (maximum torque, M_H) ผลต่างของแรงบิด (Torque difference, $M_H - M_L$) เวลาเริ่มเกิดการคงรูป (scorch time, t_{s2}) และเวลาในการคงรูป (cure time, t_{c100}) พบว่า การเพิ่มปริมาณยางครัมป์ส่งผลทำให้ค่า M_L มีแนวโน้มสูงขึ้นซึ่งบ่งบอกถึงการต้านการไหลของยางคอมพาวด์ซึ่งสอดคล้องกับความหนืดมูนนี่ (รูปที่ 1) เมื่อพิจารณาค่า M_H พบว่า เมื่อเกิดการคงรูปสมบูรณ์ของคงรูปมีแรงต้านการบิดสูงขึ้นเล็กน้อยซึ่งส่งผลทำให้ค่าความแข็งที่เพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ เมื่อพิจารณาความหนาแน่นการเชื่อมโยงที่สัมพันธ์กับค่า $M_H - M_L$ พบว่าการเติมยางครัมป์ 10-30 phr จะส่งผลทำให้ความหนาแน่นการเชื่อมโยงของยางผสมมีค่าลดลงเล็กน้อย แต่เมื่อปริมาณยางครัมป์มากกว่า 30 phr จะสังเกตเห็นการลดลงของค่า $M_H - M_L$ ที่ชัดเจนขึ้นซึ่งบ่ง

บอกว่าการเติมยางครัมป์เข้าไปในปริมาณมากจะมีผลทำให้สมบัติของผลิตภัณฑ์ยางลดลงได้ นอกจากนี้พบว่า t_{s2} และ t_{c100} มีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่อปริมาณยางครัมป์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากยางครัมป์ที่ใช้เกิดการวัลคาไนซ์ที่สมบูรณ์แล้วจึงไม่ส่งผลต่อเวลาในการคงรูปของยางผสม

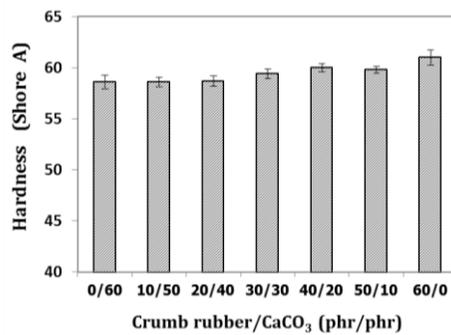
รูปที่ 2 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ ของพื้นผิวตัวอย่างที่แตกหักหลังจากทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงดึง (tensile fracture surface) โดยจะสังเกตเห็นเฉพาะการกระจายตัวของสารตัวเติม โดยการเติมยางครัมป์ในช่วง 10-30 phr จะมีการกระจายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ โดยจะสังเกตเห็นอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนตได้ดังที่ลูกศรชี้ในภาพ SEM (โดยเมื่อปริมาณยางครัมป์เพิ่มขึ้น ในขณะที่ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตก็จะลดลง) ในขณะที่ยางครัมป์จะเห็นไม่ชัดเจนเนื่องจากมีการตอบสนองต่อสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ในการวัด SEM เช่นเดียวกับกับยางที่เป็น matrix phase แต่เมื่อเติมยางครัมป์มากกว่า 40 phr จะปรากฏรอยแตกบนพื้นผิวชั้นทดสอบเกิดขึ้นชัดเจน เนื่องจากยางครัมป์มีอนุภาคขนาดใหญ่กว่าแคลเซียมคาร์บอเนต และเมื่อเติมยางครัมป์ในปริมาณมากจะทำให้สารตัวเติมกระจายได้ยากในยางผสม และอาจเป็นผลเนื่องมาจากความไม่เข้ากันของวัฏภาคยางหลัก (matrix phase) และสารตัวเติม นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาวัฏภาคของยางผสมเช่นกัน โดยการย้อมวัฏภาคของยาง ENR ซึ่งมีพันธะคู่ในโครงสร้างสูงด้วยสารออสเมียมเตตรอกไซด์ และถ่ายภาพด้วย back scattered mode แต่ภาพถ่าย SEM ที่ได้ก็ไม่สามารถแยกแยะวัฏภาคของยางผสมระหว่างระหว่างยาง EPDM กับยาง ENR ได้ ซึ่งเป็นผลเนื่องจากสูตรยางตัวอย่างมีการเติมสารตัวเติมในปริมาณมาก (เขม่าดำ แคลเซียมคาร์บอเนตและ/หรือยางครัมป์ รวม 100 phr) ซึ่งสารตัวเติมจะไปบดบังหรือบกรบกวนสัญญาณอิเล็กทรอนิกส์ที่วัดใน back scattered mode

ตารางที่ 2 ลักษณะการคงรูปของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครีมนั้บและแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

Crumb rubber/CaCO ₃ (phr/phr)	M _L (dN.m)	M _H (dN.m)	M _H - M _L (dN.m)	t _{s2} (min)	t _{c100} (min)
0/60	6.75±0.31	27.48±0.92	20.72±0.90	0.88±0.08	10.96±3.29
10/50	7.56±0.27	27.66±0.43	20.10±0.20	0.90±0.05	10.72±2.92
20/40	8.41±0.11	28.45±0.41	20.05±0.42	0.97±0.03	10.57±3.02
30/30	8.49±0.29	28.52±0.37	20.03±0.09	1.00±0.02	10.53±1.11
40/20	10.36±0.01	28.56±0.20	18.20±0.19	1.05±0.01	10.19±2.03
50/10	11.32±0.11	29.48±0.28	18.16±0.34	1.05±0.02	10.17±1.54
60/0	12.93±0.43	30.44±0.20	17.51±0.61	1.03±0.03	10.11±3.03



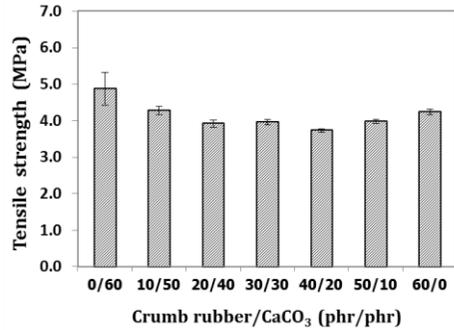
รูปที่ 2 ภาพถ่าย SEM ของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครีมนั้บและแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ



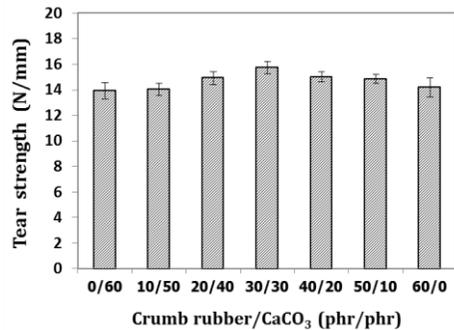
รูปที่ 3 ความแข็งของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครีมนั้บและแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

ผลของความแข็งของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้อย่างครัมป์ และแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตัวเติมผสมแสดงดังรูปที่ 3 พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณยางครัมป์ในสารตัวเติมผสม ส่งผลทำให้ค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากในยางครัมป์มีเขม่าดำเป็นองค์ประกอบ ซึ่งจะเพิ่มความแข็งในยางได้มากกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต [5]

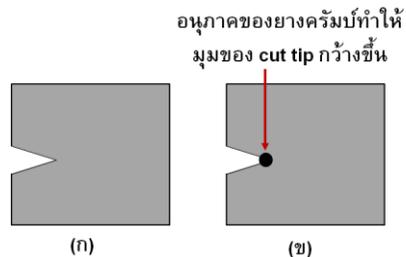
รูปที่ 4 และ 5 แสดงผลของอัตราส่วนยางครัมป์ และแคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสม EPDM/ENR ตามลำดับ โดยพบว่า การเติมยางครัมป์ 10-30 phr ในสารตัวเติมผสมส่งผลทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางผสมลดลงเล็กน้อย (รูปที่ 4) เนื่องจากความไม่เข้ากันของยางผสมกับสารตัวเติม และยางครัมป์ก็ยังเป็นเป็นจุดตำหนิ (defect) ในชั้นทดสอบ ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงลดลง [7] จากรูปที่ 5 พบว่า ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสม EPDM/ENR มีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อย เมื่อปริมาณยางครัมป์ 10-30 phr ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่เศษยางฝังไปลดความเค้นสะสม (stress concentration) ที่มุมรอยบากบนชิ้นทดสอบ โดยอนุภาคของยางครัมป์ส่งผลทำให้มุมของ cut tip กว้างขึ้น (รูปที่ 6) ดังนั้นทำให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการทำให้ยางเกิดการฉีกขาด [7], [11] แต่เมื่อเติมยางครัมป์ในสัดส่วนที่มากกว่า 30 phr พบว่า สมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดของยางผสมจะด้อยลง ซึ่งการเติมยางครัมป์ในปริมาณมากเกินไปจะทำให้สารตัวเติมกระจายได้ยาก (รูปที่ 2 (จ)-(ข)) นอกจากนี้เป็นผลมาจากการลดลงของความหนาแน่นการเชื่อมโยง ซึ่งเห็นได้จากการลดลงของค่าผลต่างของแรงบิด ($M_H - M_L$) ดังที่แสดงในตารางที่ 2 นอกจากนี้พบว่า เมื่อเพิ่มสัดส่วนยางครัมป์ในปริมาณมากขึ้น พบว่า ทำให้การเสียรูปถาวรหลังการกด (compression set) ของยางผสมสูงขึ้น (รูปที่ 7) ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากความไม่เข้ากันของยางผสมที่มีวัฏภาคขนาดใหญ่ (phase size) และอาจเกิดจากการลดลงของความหนาแน่นการเชื่อมโยงของยางผสมเมื่อปริมาณยางครัมป์สูงขึ้นส่งผลให้สมบัติการเสียรูปถาวรหลังการกดด้อยลง [13]



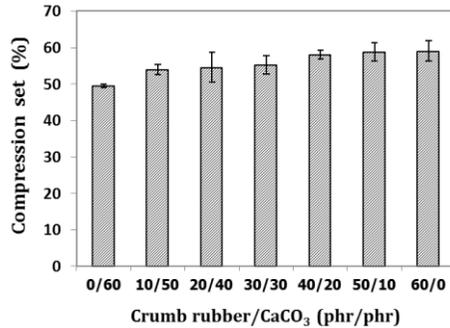
รูปที่ 4 ความทนทานต่อแรงดึงของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 5 ความทนทานต่อแรงฉีกขาดของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ



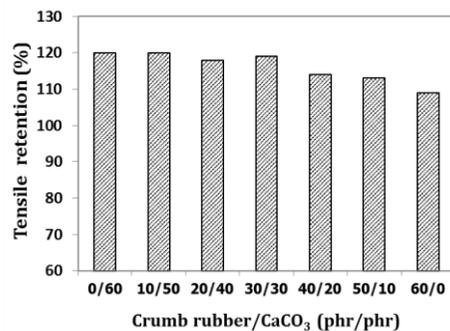
รูปที่ 6 (ก) สมมุติฐานบริเวณที่ไม่มียางครัมป์มุมของรอยบาก (cut tip) แหลม (ข) สมมุติฐานบริเวณที่มีอนุภาคยางครัมป์ทำให้มุมของรอยบาก (cut tip) กว้างขึ้นและลดความเค้นสะสม



รูปที่ 7 การเสีรูปร่างการหลังการกดของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมม์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

รูปที่ 8 แสดงสมบัติความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพด้วยการบ่มเร่งด้วยความร้อน (Thermal aging resistance) ของยางผสม โดยพบว่าค่า tensile restention ของยางผสมทุกอัตราส่วนจะมีค่าที่มากกว่า 100 ซึ่งเป็นผลมาจาก post curing effect โดยเฉพาะ

อย่างยิ่งในวัฏภาคของยาง EPDM และเมื่อเพิ่มปริมาณยางครัมม์ส่งผลให้ค่า Tensile retention จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากยางครัมม์ไม่ทนต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อน [10]



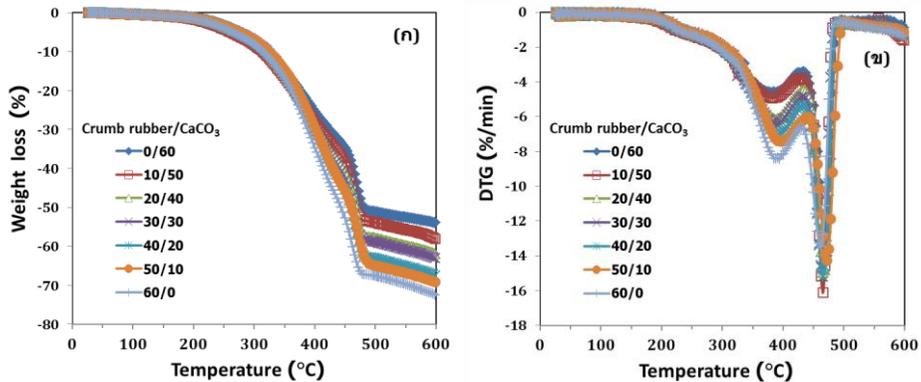
รูปที่ 8 การต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมม์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

TG และ DTG เทอร์โมแกรมของยางผสม EPDM/ENR ที่ได้จากการวิเคราะห์ TGA แสดงในรูปที่ 9 (ก) และ (ข) ตามลำดับ โดยในช่วงอุณหภูมิ 50-600°C พบการสลายตัว 2 ช่วงหลักๆ คือ ช่วงแรก (50-300°C) ซึ่งเป็นการสลายตัวของความชื้นและน้ำมันที่ช่วยในกระบวนการบดผสม ในขณะที่ช่วงที่ 2 (400-500°C) เป็นการสลายตัวของยางผสม กล่าวคือ ยาง ENR มีอุณหภูมิการสลายตัวที่ประมาณ 390°C ซึ่งเป็นส่วนของพันธะคู่ในโครงสร้างยาง ENR ไม่เสถียรต่อความร้อนและวงแหวนอีพอกไซด์ก็สามารถเกิดแตกออกได้

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [13] ในขณะที่ยาง EPDM จะมีอุณหภูมิการสลายตัวประมาณ 480°C เกิดจากโครงสร้างหลักของสายโซ่โมเลกุลยาง EPDM มีความอึดตัวสูง (มีพันธะคู่ศูนย์) จึงมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่ายาง ENR แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มปริมาณยางครัมม์ในสารตัวเติมผสมไม่ได้ส่งผลต่ออุณหภูมิการสลายตัวของยางผสม และเมื่อพิจารณาที่ 600°C พบว่า สูตรยางผสมที่เติมแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว (0/60) มีค่าน้ำหนักสารคงเหลือ (residual weight) สูงที่สุด เนื่องจากแคลเซียมคาร์บอเนตจะสลายตัวประมาณ 800-900°C และพบว่าค่า residual

weight มีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของยางครัมป์ที่เพิ่มขึ้นในสารตัวเติมผสม ซึ่งเป็นผลมาจากการ

สลายตัวของยางที่อยู่ในยางครัมป์ ซึ่งเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิเดียวกับวัฏภาคยางหลัก (matrix phase)



รูปที่ 9 TG และ DTG เทอร์โมแกรมของยางผสม EPDM/ENR ที่เติมยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในอัตราส่วนต่างๆ

สรุปและเสนอแนะ

การใช้สารตัวเติมผสมระหว่างยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนตในยางผสม 70/30 EPDM/ENR เปรียบเทียบกับการใช้ยางครัมป์หรือแคลเซียมคาร์บอเนตเพียงอย่างเดียว พบว่า การเพิ่มสัดส่วนยางครัมป์ในสารตัวเติมผสมทำให้ความหนืดของยางคอมพาวด์ ความแข็งและค่าการเสียรูปถาวรหลังการกดมีแนวโน้มสูงขึ้น ในขณะที่ความทนทานต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนยางครัมป์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่า การเติมยางครัมป์ 10-30 phr ช่วยปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการฉีกขาดให้กับยางผสมได้ โดยให้ค่าความทนทานต่อการฉีกขาดสูงสุดที่อัตราส่วน 30/30 ยางครัมป์และแคลเซียมคาร์บอเนต และยังพบว่าค่าการเสียรูปถาวรหลังการกดและการเสื่อมสภาพเนื่องจากการบ่มเร่งด้วยความร้อนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยางครัมป์ ผลการทดสอบสมบัติการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณยางครัมป์เข้าไปในยางผสม EPDM/ENR จะไม่ส่งผลให้อุณหภูมิการสลายตัวของยางผสม ดังนั้น ปริมาณยางครัมป์ในสารตัวเติมผสมที่เหมาะสมสำหรับเป็นสารตัวเติมในยางผสม EPDM/ENR ในช่วง 10-30 phr เพื่อไม่ให้สมบัติเชิงกล

ของยางผสมต่ำมากเกินไปและยังช่วยลดต้นทุนการผลิตได้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สัญญาเลขที่ RDG5650068) และความคิดเห็นในรายงานผลการวิจัยเป็นของผู้วิจัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีและแผนกวิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ วิทยาลัยเทคนิคศรีสะเกษ สำหรับการสนับสนุนเครื่องมือผสมยางและทดสอบสมบัติของยางในงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] Choi, S.S., Nah, C. and Jo, B.W. 2003. "Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Silica or Carbon Black: Influence of Cure Accelerator Content and Filler Dispersion". *Polymer International*. 52(8): 1382-1389.

- [2] Hashim, A.S., Azahari, B., Ikeda, Y. and Kohjiya, S. 1998. "The Effect of Bis(3-Triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on Silica Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber". **Rubber Chemistry and Technology**. 71(2): 288-289.
- [3] Sipahi-Saglam, E., Kaynak, C., Akovali, G., Yetmez, M. and Akkas, N. 2001. "Studies on Epoxy Modified with Recycled Rubber". **Polymer Engineering and Science**. 41 (3): 514-521.
- [4] Baranwal, K. and Klingensmith, W. 1998. "Recycling of Rubber: An Overview". **Rubber World**. 218(3): 41-46.
- [5] พงษ์ธร แซ่ฮุย. 2552. "การประยุกต์ใช้งานของยางผง". วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ยาง 3(3): 13-20.
- [6] Shuyan, L., Johanna, L. and Kalle, H. 2005. "Effect of Ground Rubber Powder and Devulcanizates on the Properties of Natural Rubber Compounds". **Journal of Applied Polymer Science**. 97(1): 208-217.
- [7] Seung-Cheoi, H. and Min-Hyeon, H. 2002. "Fracture Behavior of NR and SBR vulcanizates Filled with Ground Rubber having Uniform Particle Size". **Journal of Applied Polymer Science**. 85(12): 2491-2500.
- [8] Gibala, D. and Hamed, G. R. 1994. "Cure and Mechanical Behavior of Rubber Compounds Containing Ground Vulcanizates. Part I: Cure Behavior". **Rubber Chemistry and Technology**. 67 (4): 636-648.
- [9] Nabil, H., Ismail, H. and Azura A.R. 2013. "Compounding, Mechanical and Morphological Properties of Carbon Black-filled Natural Rubber/Recycled Ethylene-Propylene-Diene-Monomer (NR/R-EPDM) Blends". **Polymer Testing**. 32(2): 385-393.
- [10] สราวุธ ประเสริฐศรี นัฐพล สุขพันธ์ กนกวรรณ กุระกนก และปราณี นัยหนู 2557. "ลักษณะการคงรูป สมบัติเชิงกลและการทนต่อน้ำมันของยางผสมระหว่างยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนและยางธรรมชาติอีพอกไซด์". **ประมวลบทความในงานประชุมวิชาการระดับชาติ มอบ. วิจัย ครั้งที่ 8 ณ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี** หน้า 164-172.
- [11] Rattanasom, N. and Prasertsri, S. 2012. "Mechanical Properties, Gas Permeability and Cut Growth Behaviour of Natural Rubber Vulcanizates: Influence of Clay Types and Clay/Carbon Black Ratios". **Polymer Testing**, 31(5): 645-653.
- [12] Siriyong, T. and Keawwattana, W. 2012. "Utilization of Different Curing Systems and Natural Zeolite as Filler and Absorbent for Natural Rubber/Nitrile Rubber Blend". **Kasetsart J. (Nat. Sci.)**. (46) 918- 930.
- [13] Ismail H. and Suzaimah S. 2000. "Styrene Butadiene Rubber/Epoxidized Natural Rubber Blends: Dynamic Properties, Curing Characteristics and Swelling Studies". **Polymer Testing**. 19(8): 879-888.