

### 3.5 การศึกษาสมบัติเชิงกล

การศึกษาสมบัติแรงดึง (Tensile properties) ทำโดยอาศัยเครื่อง Instron universal tensile tester ที่ความเร็วการดึง 500 มม/นาที โดยใช้ Load cell ขนาด 1 kN ขนาดของชิ้นงานตัดจาก Die C โดยรายละเอียดการวัดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D412-92

สำหรับการวัดสมบัติเชิงพลวัต กระทำโดยอาศัยเครื่องมือ 2 ชนิดอันได้แก่ Dynamic mechanical thermal analyser (DMTA) และเครื่อง Goodrich flexometer ที่สามารถให้แรงกดบนชิ้นงานได้สูงสุดถึง 4000 นิวตัน ซึ่งสูงมากพอที่จะ Simulate การใช้งานจริงของยางผลิตภัณฑ์นี้ สำหรับการวัดโดยใช้เครื่อง DMTA นั้นได้ทำการทดลองแบบ Strain sweep เป็นหลักเพื่อดูผลของการ Deformation ต่อการเปลี่ยนแปลงค่ามอดูลัสแบบต่างๆของชิ้นงานอันได้แก่ Storage modulus, Loss modulus และ Damping factor (Loss factor) ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการออกแบบผลิตภัณฑ์ยางลูกกอล์ฟที่เบียดเป้าหมายหลักของงานวิจัยนี้ สำหรับการวัดโดยใช้เครื่อง Goodrich flexometer นั้นจัดเป็นการวัดเชิงประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากจะใช้ชิ้นงานทรงกระบอกที่มีความหนา และถูกกดอัดภายใต้แรงเชิงพลวัต โดยในงานนี้ต้องใช้เครื่องทดสอบรุ่นพิเศษ (โดยได้รับความอนุเคราะห์จากทางบริษัทลูกกอล์ฟอุตสาหกรรมไทย จำกัด) เพราะสามารถให้แรงกดอัดได้เต็มที่ถึง 4000 นิวตัน ทำให้สามารถวัดค่าความสะสมจากการใช้งาน (Heat-buildup; HBU) ของชิ้นงานที่มีความแข็งหรือมอดูลัสสูงได้ ซึ่งการทดลองดังกล่าวไม่สามารถทำได้ด้วยเครื่อง Goodrich flexometer แบบทั่วไป

## 4. ผลการทดลองและบทวิจารณ์

### 4.1 ผลของเขม่าดำที่มีต่อสมบัติของยาง hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)

#### 4.1.1 Cure characteristics

Cure behaviour ของยาง HNBR ที่มีปริมาณเขม่าดำชนิดและปริมาณต่างกันแสดงไว้ใน ตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าค่าของ scorch time และ optimum cure time มีค่าลดลงเมื่อปริมาณเขม่าดำ สูงขึ้น ซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกับการเกิดพันธะเชื่อมโยงที่มีความหนาแน่นสูงขึ้น (ดูจากค่า Torque difference) ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าเขม่าดำสามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงได้ แม้ในระบบการเชื่อมโยงแบบ เปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้จะเกิดการการที่ยางคอมพาวด์มีค่า Thermal conductivity สูงขึ้น พร้อมๆกับการที่ เกิดความเป็นเบสของยางคอมพาวด์มากขึ้นจากการเติมเขม่าดำดังกล่าว นอกจากนี้พบว่า เขม่าดำเกรด N550 แสดงความสามารถในการส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงชัดเจนที่สุด

ตารางที่ 1 Curing characteristics of HNBR compounds

Carbon black grade	Loading (phr)	Time (min)			Torque difference (dNm)
		$t_{s2}$	$t_{c90}$	$t_{c99}$	
Unfilled	0	1.42	74.54	112.38	28.14
N326	10	1.30	74.73	112.98	31.57
	20	1.17	73.94	112.32	36.35
	40	1.06	71.94	111.81	42.61
	60	0.98	69.22	110.51	48.71
N550	10	1.21	74.06	112.54	34.02
	20	1.10	73.93	112.69	38.11
	40	0.98	72.14	111.32	49.61

	60	0.87	69.86	110.81	54.77
N774	10	1.33	74.25	112.74	32.32
	20	1.20	74.07	112.14	37.73
	40	1.06	72.65	111.92	43.43
	60	0.99	71.44	111.22	46.51
N990	10	1.21	75.23	113.01	32.54
	20	1.22	75.83	113.06	35.47
	40	1.12	75.48	112.72	41.13
	60	1.06	75.69	113.12	45.47

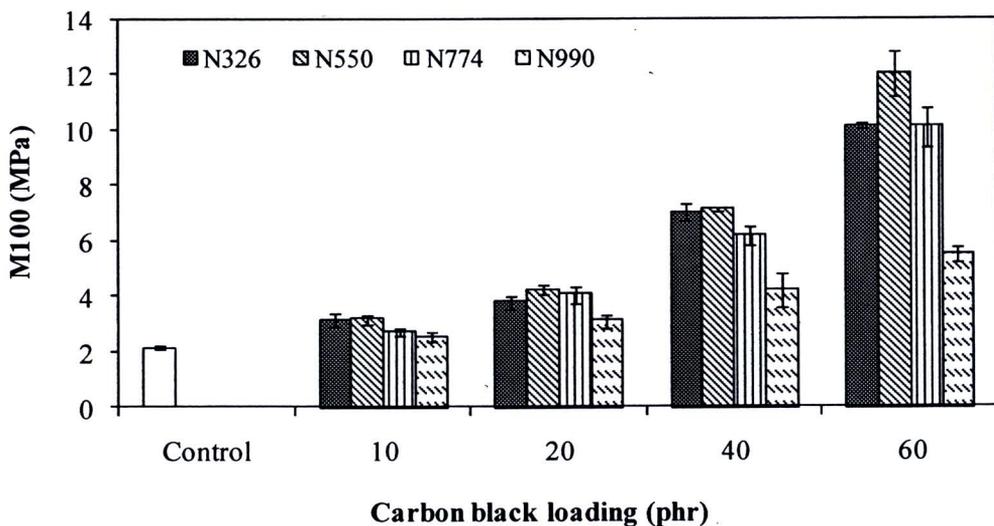
#### 4.1.2 สมบัติทนแรงดึง (Tensile properties)

รูปที่ 1 แสดงค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100 เปอเซนต์ (M100) ของยางที่ปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน จะเห็นได้ว่าค่า M100 มีความสอดคล้องกับผลของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density) และปริมาณพื้นที่ผิวของเขม่าดำอย่างชัดเจน โดยในภาพรวมการเพิ่มปริมาณเขม่าดำเป็นการเสริมแรงโดยผ่านทางกลไกของ Hydrodynamic effect และ Filler-filler interaction ตลอดจน Polymer-filler interaction นอกจากนี้พบว่าในกรณีของเขม่าดำเกรด N550 จะให้ค่า M100 ที่สูงกว่าเกรด N326 ซึ่งบ่งบอกถึงผลของ Crosslink density ที่มีต่อค่า M100 มาก

รูปที่ 2 แสดงความทนต่อแรงดึงของยาง HNBR vulcanisates ที่มีปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน พบว่าการเติมเขม่าดำลงในยางส่งผลให้ยาง Vulcanisates ดังกล่าวมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน ซึ่งอธิบายได้จากการเกิด Cure promotion และ Hydrodynamic effect พร้อมๆกับการมี Filler-

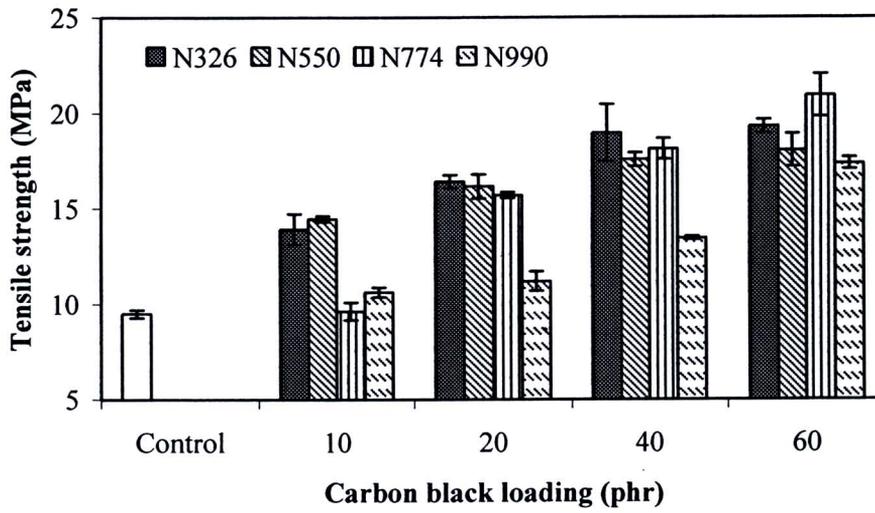
filler interaction และ Polymer-filler interaction ที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่ปริมาณเขม่าดำสูงถึง 60 Phr พบว่าค่า Tensile strength ไม่แตกต่างกันนักเมื่อเทียบกับที่ 50 Phr แสดงถึงการเกิด Counterbalancing effect ของปริมาณ Crosslink density การเกิด Poor filler dispersion และการเกิด Polymer-filler interaction

ในส่วนความสามารถในการยืดก็จะลดลงเมื่อปริมาณเขม่าดำสูงขึ้น โดยเป็นผลจากการที่ปริมาณเนื้อพอลิเมอร์ที่ลดลง โดยพอลิเมอร์ดังกล่าวถือเป็น Deformable phase ในยาง Vulcanisates ดังกล่าวนอกเหนือไปจากการที่ Vulcanisates มี Crosslink density ที่สูงขึ้น ดังที่ได้กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้

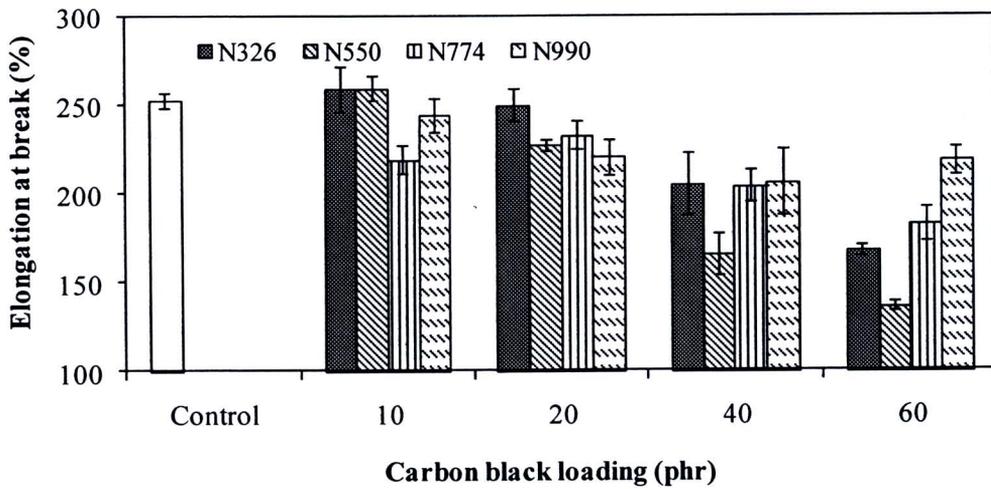


รูปที่ 1 Relationship among modulus at 100% strain (M100), carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates





รูปที่ 2 Relationship among tensile strength, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

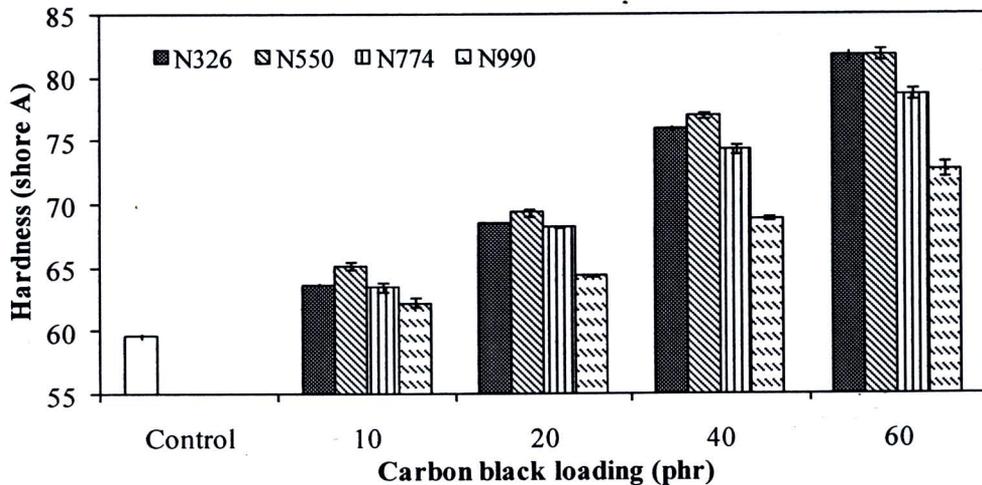


รูปที่ 3 Relationship among elongation at break, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

### 3.1.3 Hardness

รูปที่ 4 แสดงค่า Hardness ของยาง Vulcanisates ที่มีปริมาณและชนิดเขม่าดำต่างกัน

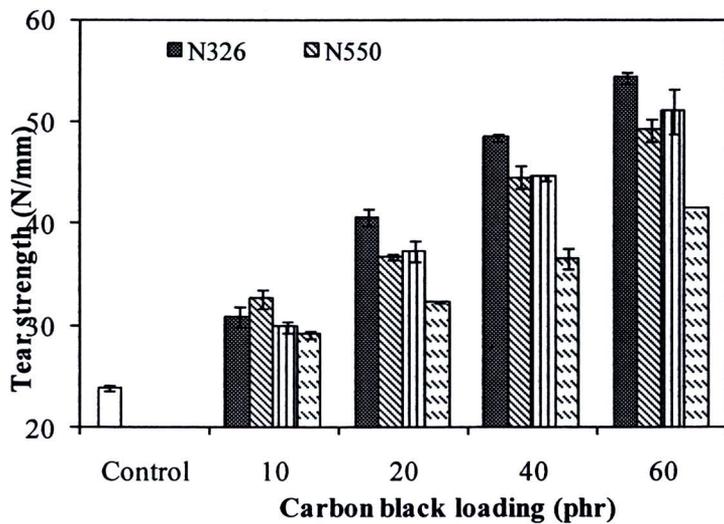
พบว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ M100 ที่ได้กล่าวไปก่อนหน้านี้แล้ว



รูปที่ 4 Relationship among hardness, carbon black type and loading of filled HNBR vulcanisates

### 4.1.4 Tear resistance

ความทนทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)แสดงไว้ในรูปที่ 5 พบว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลของ Tensile strength โดยเขม่าดำขนาดเล็กในปริมาณมากส่งผลในการปรับปรุงค่าของ Tear strength ได้ชัดเจน

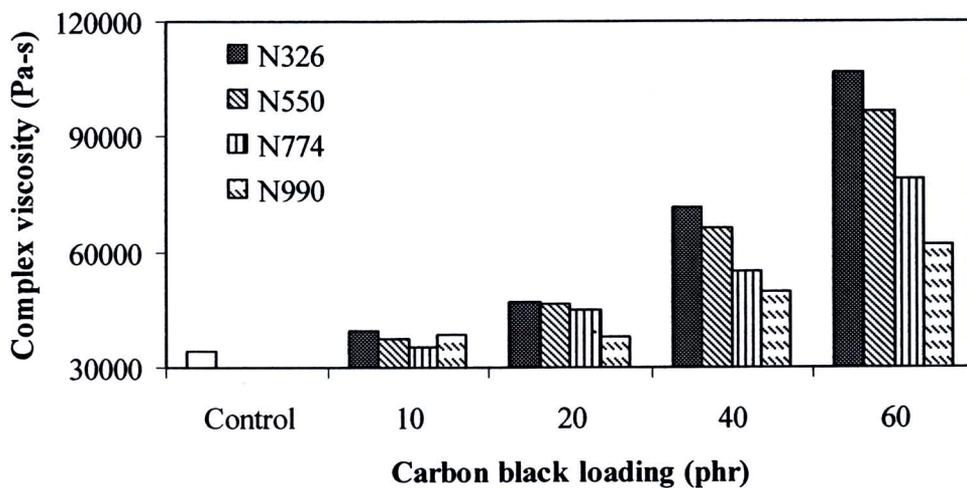


**รูปที่ 5** Relationship between tear strength and carbon black loading of filled HNBR vulcanisates with different surface area of carbon black

#### 4.1.5 Rheological properties

##### 4.1.5.1 Processability of uncured HNBR

**รูปที่ 6** แสดงผลของ Complex viscosity (ซึ่งบ่งบอกถึง Processability ของยางคอมพาวด์) พบว่าค่าความหนืดของยางคอมพาวด์สูงขึ้นกับปริมาณและพื้นที่ผิวของเขม่าดำที่เพิ่มขึ้น ซึ่งบ่งบอกถึงข้อจำกัดของการเสริมแรงยาง HNBR vulcanisate โดยใช้เพียงสารตัวเติมเพียงอย่างเดียว โดยความหนืดที่สูงดังกล่าวมีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดปัญหาทางตายในกระบอกรับของเครื่อง Extruder ได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องปรับปรุง Processability โดยอาศัยสารประเภท Processing aids หรือใช้การปรับปรุง Crosslink density ร่วมด้วย โดยรายละเอียดของการปรับปรุง Processability ได้กล่าวถึงในหัวข้อที่ 4.5 ของรายงานการวิจัยฉบับนี้

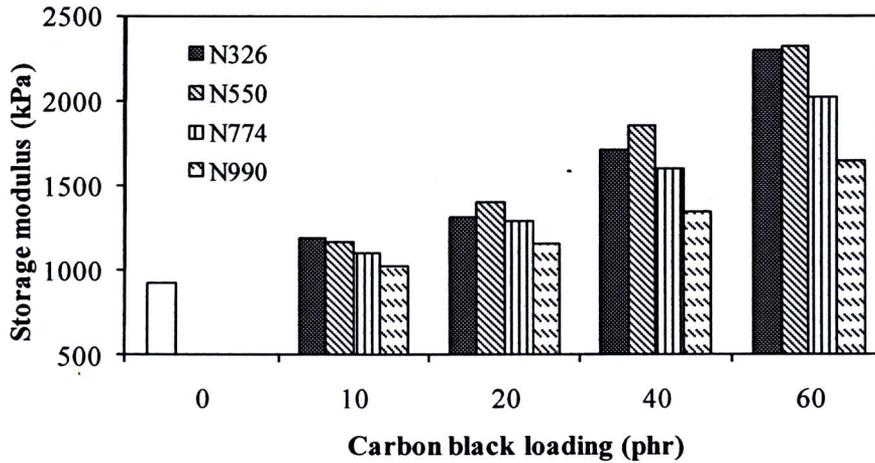


**รูปที่ 6** Relationship between complex viscosity ( $\eta^*$ ) and carbon black loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 100°C, respectively, of uncured HNBR with different surface areas of carbon black

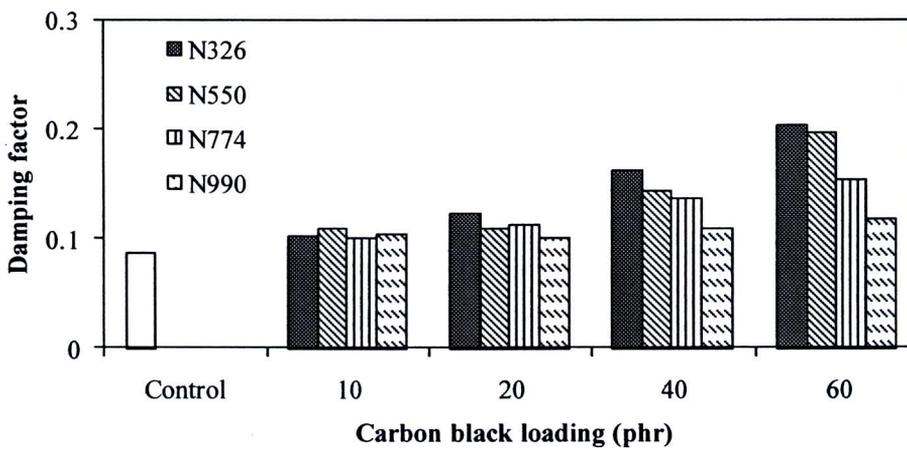
#### 4.1.5.2 Viscoelastic properties

**รูปที่ 7** แสดงผลของปริมาณและเกรดของเขม่าดำที่มีต่อค่า Storage modulus ( $G'$ ) ของ HNBR vulcanisates พบว่าค่า  $G'$  สูงขึ้นตามปริมาณและพื้นที่ผิวของเขม่าดำที่ใช้ ซึ่งบ่งบอกถึงการเสริมแรงโดยเขม่าดำที่เติมลงไป นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าค่า  $G'$  ของ HNBR vulcanisate ที่เติมเขม่าดำเกรด N550 มีค่าเทียบเท่าได้กับเขม่าดำเกรด N326 ทั้งที่ N326 มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นนี้สามารถอธิบายได้จากปริมาณของ Crosslink density ที่สูงของยาง HNBR vulcanisate ที่มี N550 เป็นสารตัวเติม ซึ่งการเสริมแรงยาง Vulcanisates โดยเขม่าดำนี้เป็นการเสริมแรงที่เกิดจาก Polymer-filler interaction เป็นอย่างมากอันจะเห็นได้จากการเพิ่มขึ้นของค่า Damping factor ดังแสดงในรูปที่ 8 ยิ่งไป

กว่านั้นผลของ Damping factor แสดงให้เห็นว่าการใช้ N550 จะให้ค่า  $G'$  ที่สูงกว่าเกรด N326 โดยมีค่า Damping factor ต่ำกว่า ซึ่งหมายถึงความเหมาะสมในการใช้งานด้านการรับแรงเชิงพลวัต



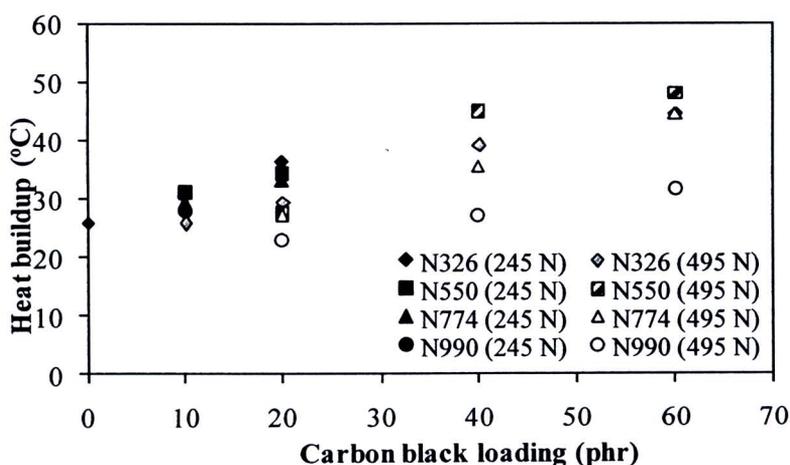
รูปที่ 7 Relationship among storage modulus ( $G'$ ), carbon black type and loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 60°C, respectively



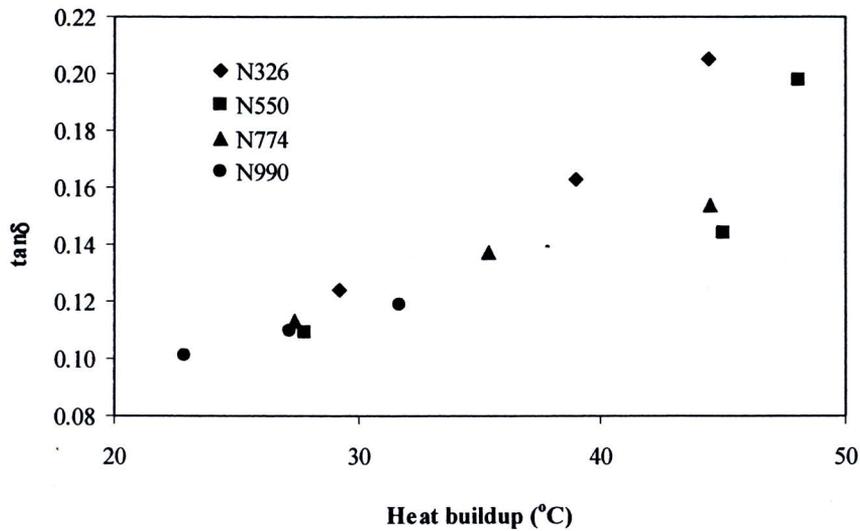
รูปที่ 8 Relationship Relationship among storage modulus ( $G'$ ), carbon black type and loading with test frequency, strain and temperature of 6.28 rad/s, 10% and 60°C, respectively, of cured HNBR with different surface area of carbon black

รูปที่ 9 แสดงค่าความร้อนสะสมจากการใช้งาน (Heat build-up, HBU) ของยาง Vulcanisates ซึ่งผลการทดลองที่ได้บ่งบอกว่าการเพิ่มปริมาณเขม่าดำจะส่งผลให้เกิดค่า HBU ที่สูงขึ้น ผ่านทางกระบวนการ Hysteretic process นอกจากนี้จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่า HBU ของ Vulcanisates ที่เติมเขม่าดำขนาดอนุภาคเล็กกลับมีค่า HBU ที่ต่ำกว่ากรณีที่ใช้อนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งสิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการสภาวะของการวัดค่า HBU กล่าวคือในงานนี้เราใช้การควบคุมแรงที่เกิดลงบนชิ้นงาน (Stress-controlled mode) ที่แรง 245 และ 495 นิวตัน (Newton) เพื่อให้สอดคล้องกับสภาวะการใช้งานจริงของผลิตภัณฑ์ลูกกอล์ฟ ดังนั้นยาง Vulcanisates ที่ใช้เขม่าดำขนาดเล็กจะเกิด Deformation ที่ต่ำกว่าจึงทำให้มี HBU ที่ต่ำกว่า

นอกจากนี้เมื่อทำการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างค่า HBU กับ Damping factor ดังแสดงในรูปที่ 10 พบว่าค่า HBU มีค่าสูงขึ้นเมื่อ Damping factor มากขึ้น และผลของยางที่เขม่าดำแตกต่างกันสามารถแทนได้ด้วยกราฟเพียงหนึ่งเส้น ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องอย่างชัดเจนของค่า Damping factor กับค่า HBU โดยค่า Damping factor สามารถใช้ทำนายค่า HBU สำหรับการวิจัยนี้ได้



รูปที่ 9 Relationship between heat buildup (°C) and carbon black loading of cured HNBR with different surface area of carbon black



รูปที่ 10 Relationship between damping factor and heat buildup (HBU) of cured HNBR with different surface area of carbon black

#### 4.2 ผลของระบบเขม่าดำผสม (Carbon black hybrid) ที่มีต่อสมบัติของยาง Hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)

จากการทดลองส่วนที่ผ่านมาพบว่า สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตขึ้นกับปริมาณและเกรดของเขม่าดำ โดยเกรดอนุภาคขนาดใหญ่จะให้ผลที่เด่นในเรื่องของสมบัติเชิงพลวัต และ Processability ที่ดี ในทางกลับกันเขม่าดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคเล็กแสดงความเด่นในแง่ของการเสริมแรง ดังนั้นในการนำผลการทดลองที่ได้ไปประยุกต์ใช้งาน เราสามารถทำการผสมเขม่าดำต่างเกรดเข้าด้วยกันเพื่อเป็นการ Balance สมบัติด้านต่างๆของยางผลิตภัณฑ์ ในงานวิจัยนี้มีระบบเขม่าดำผสมต่างกัน 3 ระบบ อันได้แก่ ระบบ N326/N774 ระบบ N326/990 และ ระบบ N550/774 โดยความแตกต่างของคู่เขม่าดำแสดงไว้ในตารางที่ 2 เมื่อนำยางผลิตภัณฑ์ที่ได้จากระบบเขม่าดำแต่ละระบบไปทำการทดสอบและวิเคราะห์ในส่วน

ของพฤติกรรมการสุกตัว (Cure behaviour) เพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการแปรเปลี่ยน ปริมาณสัดส่วนในระบบเขม่าดำผสมต่อสมบัติด้านพฤติกรรมการสุกตัวของยางคอมพาวด์ จากนั้น พิจารณาในเรื่องของสมบัติเชิงกล อันได้แก่ ความแข็ง สมบัติการทนแรงดึงและแรงฉีกขาด รวมถึงการ ทดสอบสมบัติเชิงพลวัต ที่เป็นการทำนายประสิทธิภาพการใช้งานผลิตภัณฑ์ภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัตที่ เกิดขึ้นจริงในสภาวะการใช้งานผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้ง

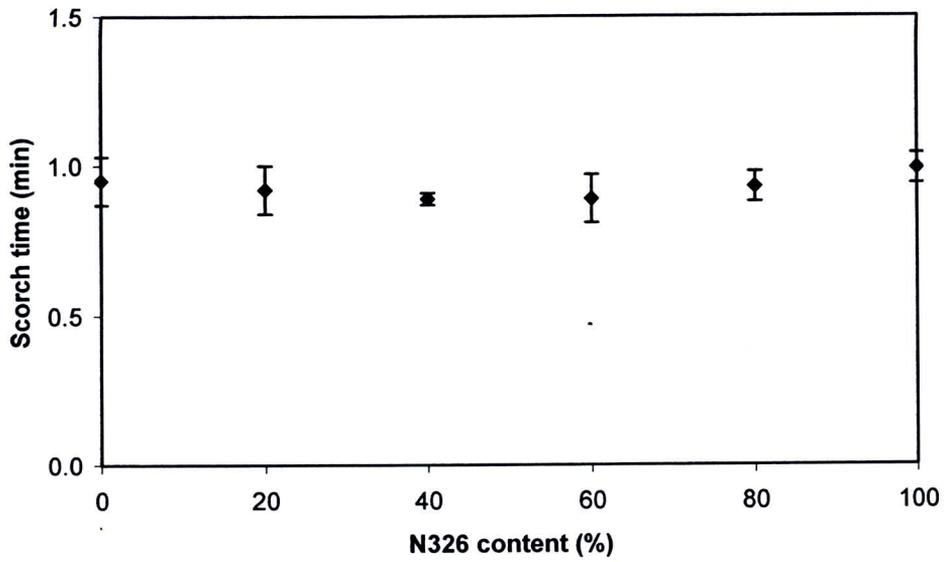
ตารางที่ 2 แสดงอัตราส่วนของพื้นที่ผิว (STSA; m<sup>2</sup>/g) และโครงสร้าง (Oil Absorption; cm<sup>3</sup>/100g)

ระบบคู่เขม่าดำ	อัตราส่วนพื้นที่ผิวจำเพาะ	อัตราส่วนโครงสร้าง
N326/774	2.5	1
N326/990	8	1.7
N550/774	1.3	1.7

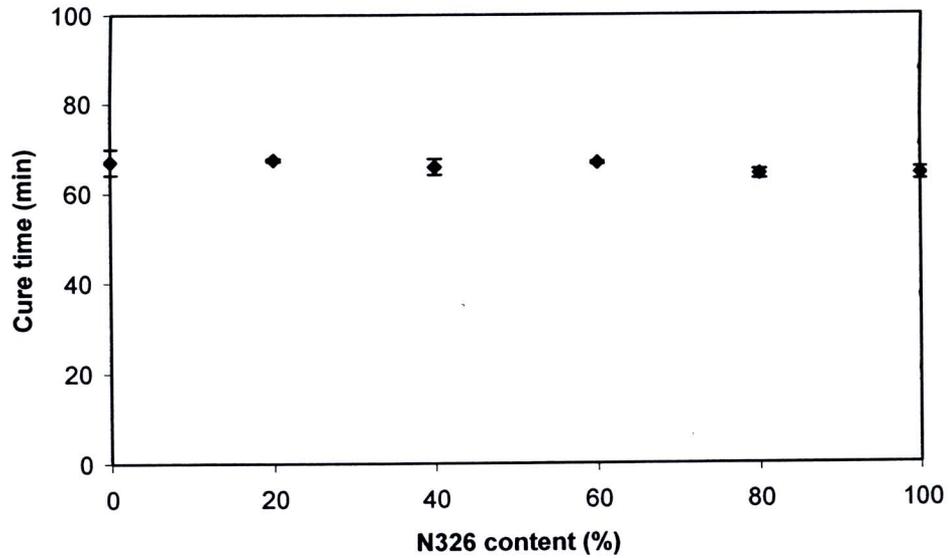
#### 4.2.1 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N326/N774

##### 4.2.1.1 Cure characteristics

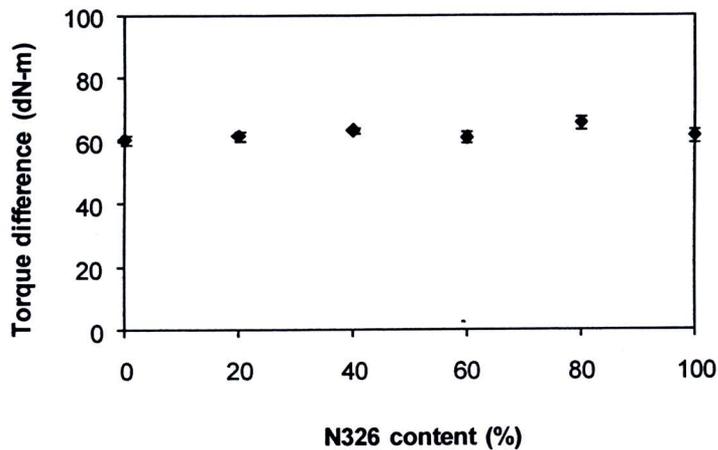
รูปที่ 11 และ 12 แสดง Scorch time และ Optimum cure time ของ HNBR ที่มีสัดส่วน ระหว่าง N326 ต่อ N774 ต่างกัน ผลการทดลองที่ได้แสดงให้เห็นว่าค่าเวลาดังกล่าวไม่ขึ้นกับสัดส่วนของ เขม่าดำอย่างมีนัยสำคัญ นอกจาก Scorch time และ Optimum cure time แล้ว ปริมาณ Crosslink density ก็ไม่ขึ้นกับสัดส่วนของปริมาณเขม่าดำเกรด N326 ต่อ N774 อย่างมีนัยสำคัญดังแสดงในรูปที่ 13 ซึ่งข้อมูลดังกล่าวถือว่าเป็นสิ่งที่ดีในการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกลิ้ง เพราะผู้ผลิตไม่ต้องเสียเวลาในการทำ Cure optimisation process ใหม่เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเขม่าดำดังกล่าว



รูปที่ 11 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



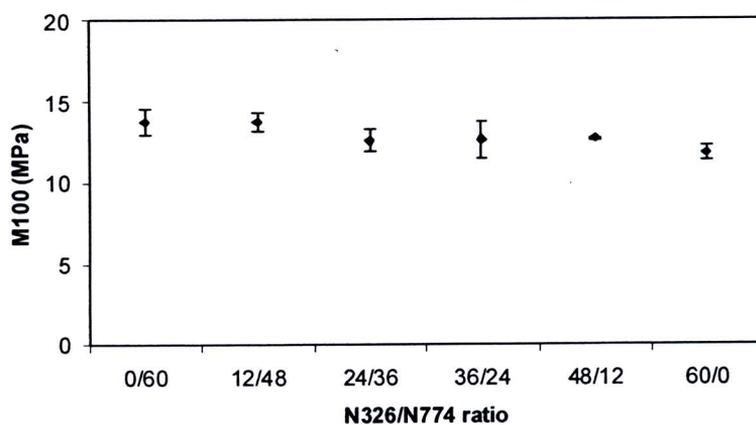
รูปที่ 12 Optimum cure time ( $t_{c90}$ ) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



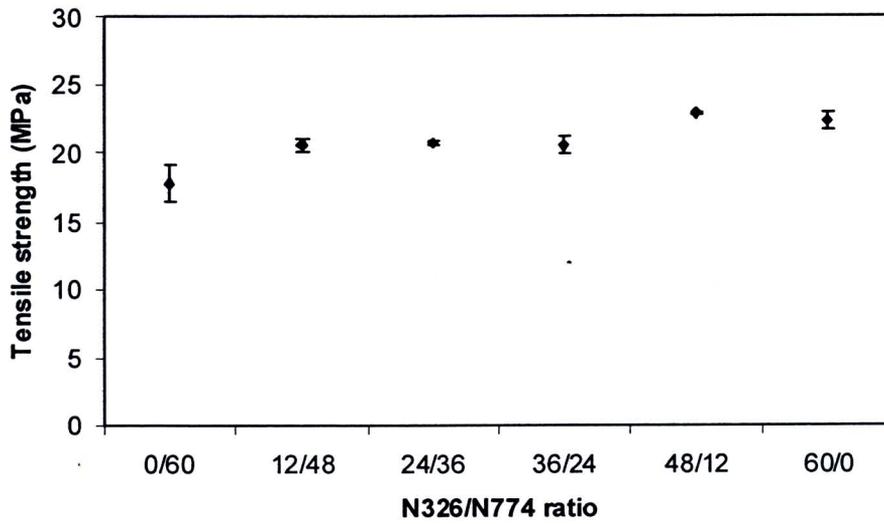
รูปที่ 13 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

#### 4.2.1.2 Mechanical properties

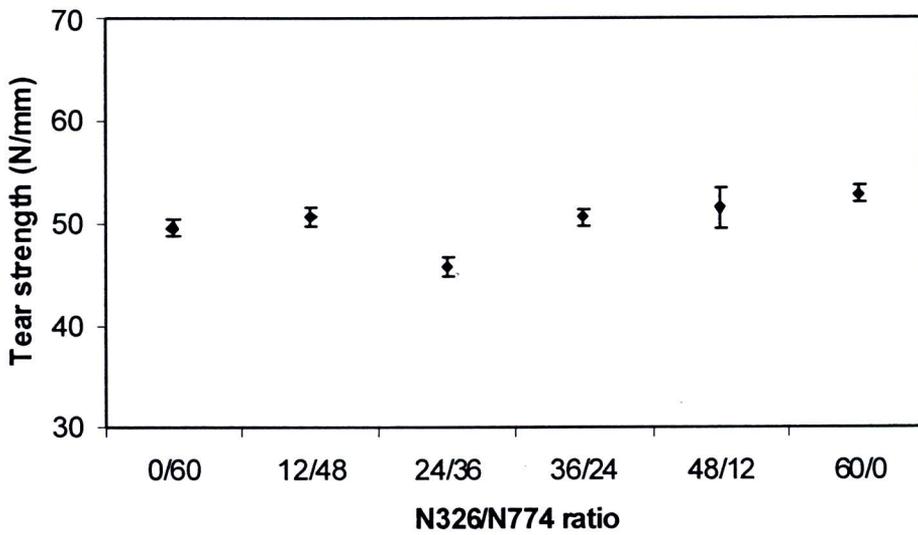
รูปที่ 14 ถึง 17 แสดงผลสมบัติเชิงกลของยาง HNBR ที่สัดส่วนปริมาณเขม่าดำต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของค่าดังกล่าวต่อการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนเขม่าดำ



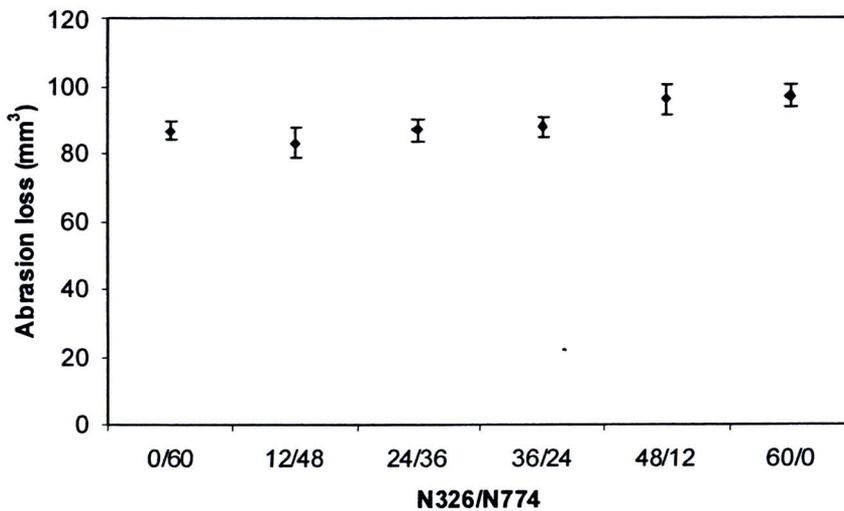
รูปที่ 14 Modulus at 100% strain (M100) of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 15 Tensile strength of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 16 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

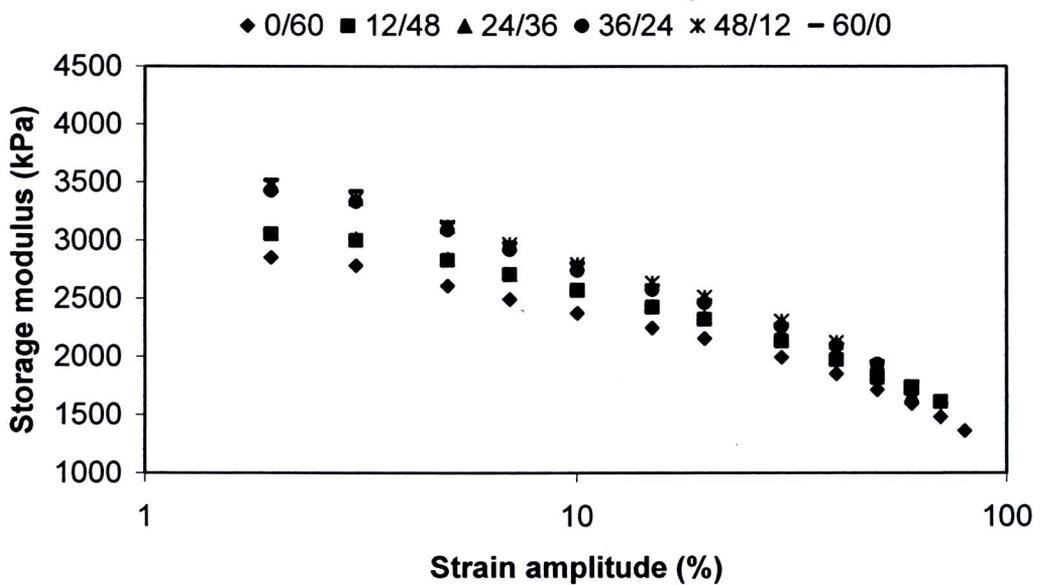


รูปที่ 17 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

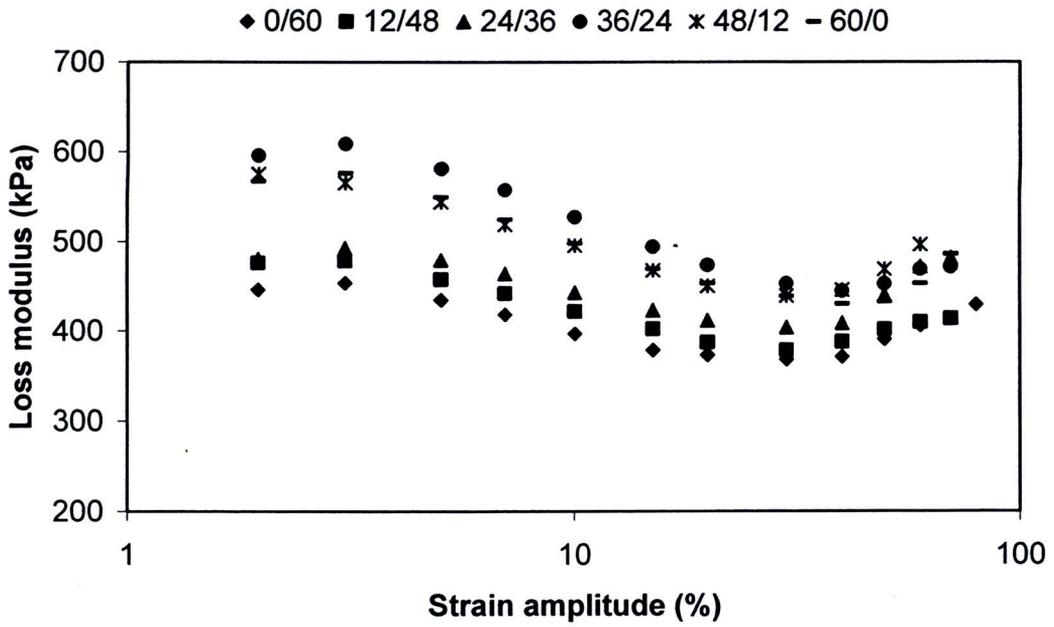
#### 4.2.1.2 Viscoelastic behaviour

ในส่วนของสมบัติวิสโคอีลาสติก (viscoelastic behaviour) หรือบางครั้งรู้จักในชื่อของสมบัติหยุ่นหนืด ซึ่งจัดเป็นสมบัติที่มีความสำคัญต่อประสิทธิภาพของผลิตภัณฑ์ลูกกึ่ง ภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัต โดยในงานลูกกึ่งอุตสาหกรรมต้องรับแรงกระทำเชิงพลวัตที่สูงทำให้มีโอกาสเกิด Failure ได้มากทั้งจากความคงทนต่อแรงกดอัดบนชิ้นงานเองที่อาจไม่เพียงพอภายใต้สภาวะการใช้งาน หรือจากความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นจากการเกิด Hysteretic process ของยางเอง โดยระบบเขม่าดำผสมระหว่าง N326 กับ N774 นี้จัดเป็นระบบที่มีโครงสร้าง (Structure) คล้ายคลึงกัน (โดยดูจากค่า Oil absorption) แต่มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area) ที่ต่างกันมาก จากรูปที่ 18 พบว่าค่า Storage modulus สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อทำการเพิ่มสัดส่วนปริมาณของเขม่าดำเกรด N326 และค่ามอดูลัสที่สูงดังกล่าวจะลดลงเมื่อเพิ่ม Strain อันหมายถึงการเสริมแรงดังกล่าวของเขม่าดำเป็นการเสริมแรงที่เป็นผลส่วนหนึ่งมาจากการเกิด Secondary interaction ระหว่างยาง-เขม่าดำ และระหว่างอนุภาคเขม่าดำด้วยตัวเอง ซึ่ง Interaction

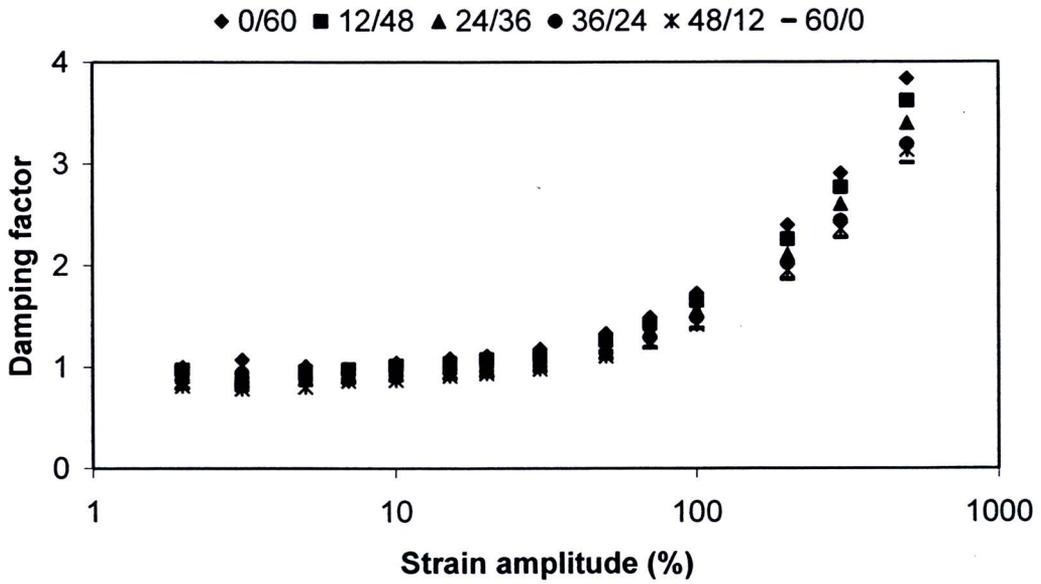
ดังกล่าวสามารถทำลายได้ด้วย Strain ที่สูงพอ ส่งผลให้เกิดการสูญเสียพลังงานขณะเกิด Deformation ซึ่งสอดคล้องกับการสูงขึ้นของค่า Loss modulus ที่ปริมาณเขม่าดำเกรด N326 สูงขึ้น (รูปที่ 19) โดยขนาดอนุภาคที่เล็กของเขม่าดำเกรด N326 ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมากที่สามารถเกิด Interaction ดังกล่าว และเมื่อพิจารณาถึงค่า Loss energy ต่อหน่วยของ Storage modulus หรือค่า Loss factor หรือ Damping factor ดังแสดงในรูปที่ 20 พบว่าค่า Damping factor ดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นเมื่อสัดส่วนปริมาณเขม่าดำ N326 ลดลง ซึ่งการสูงขึ้นของค่า Damping factor ดังกล่าวเป็นผลมาจากการเสริมแรงที่น้อยของเขม่าดำเกรด N774 ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่จึงมีค่า Stiffness หรือ Storage modulus ที่ต่ำ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนระหว่างเขม่าดำคู่ N326/N774 นี้ส่งผลต่อสมบัติเชิงพลวัตอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งต่างจากสมบัติเชิงกลที่มีการเปลี่ยนแปลงน้อย



รูปที่ 18 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774



รูปที่ 19 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

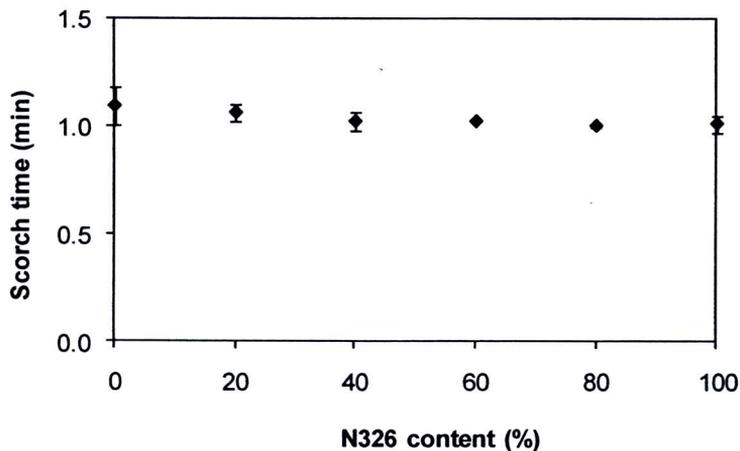


รูปที่ 20 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/N774

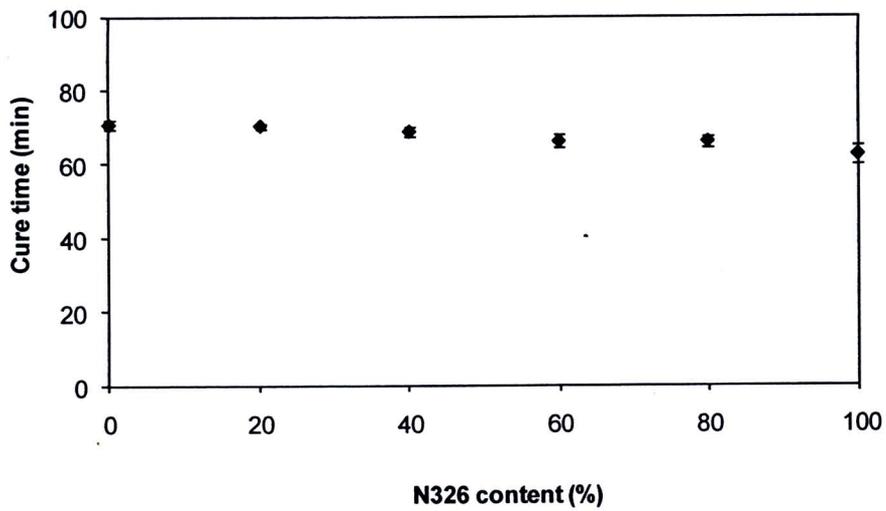
## 4.2.2 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N326/990

### 4.2.2.1 Cure characteristics

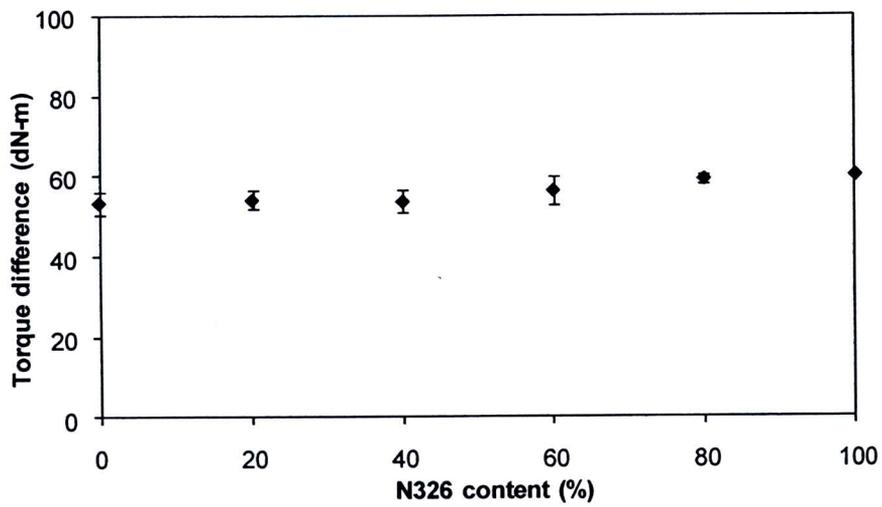
ส่วนของระบบผสมของเขม่าดำระบบที่สองจัดเป็นระบบผสมระหว่างเขม่าดำเกรด N326 กับ N990 ซึ่งเขม่าดำคู่นี้จัดเป็นเขม่าดำที่มีความแตกต่างกันอย่างมากทั้งในแง่พื้นที่ผิวจำเพาะ (ขนาดอนุภาค) และโครงสร้าง โดยความแตกต่างด้านพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าด้านโครงสร้าง (ดูตารางที่ 2) รูปที่ 21 และ 22 แสดงค่า Scorch time และ Optimum cure time ของระบบยางที่สัดส่วนปริมาณเขม่าดำต่างกัน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเขม่าดำเกรด N326 ค่าเวลาดังกล่าวลดลงเพียงเล็กน้อย โดยสามารถอธิบายจากผลของ Thermal history ขณะทำการผสม โดยระบบที่มี N326 มากจะมีความหนืดที่สูงกว่าระบบที่มี N990 ปริมาณมาก ซึ่งความหนืดที่สูงดังกล่าวส่งผลให้เกิด Shear heating ขณะผสมที่สูงทำให้การแตกตัวของสารประเภทตัวเร่ง/ยาสุกเกิดการแตกตัวได้เร็วขึ้นขณะทำการอบยาง อย่างไรก็ตามการลดลงดังกล่าวในแง่ของการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกึ่งขนาดใหญ่แล้วถือว่าไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ในส่วนของปริมาณ Crosslink density ของระบบยางที่มีปริมาณ N326/N990 ต่างกันนั้น พบว่าการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเขม่าดำดังกล่าวไม่ส่งผลปริมาณ Crosslink density อย่างมีนัยสำคัญ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 23



รูปที่ 21 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N326/990



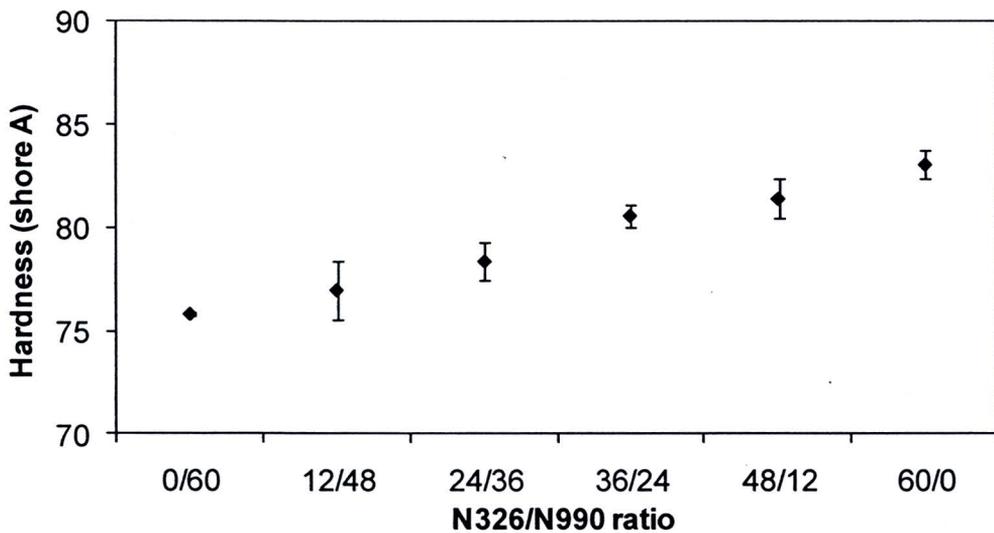
รูปที่ 22 Optimum cure time of HNBR filled with hybrid black of N326/990



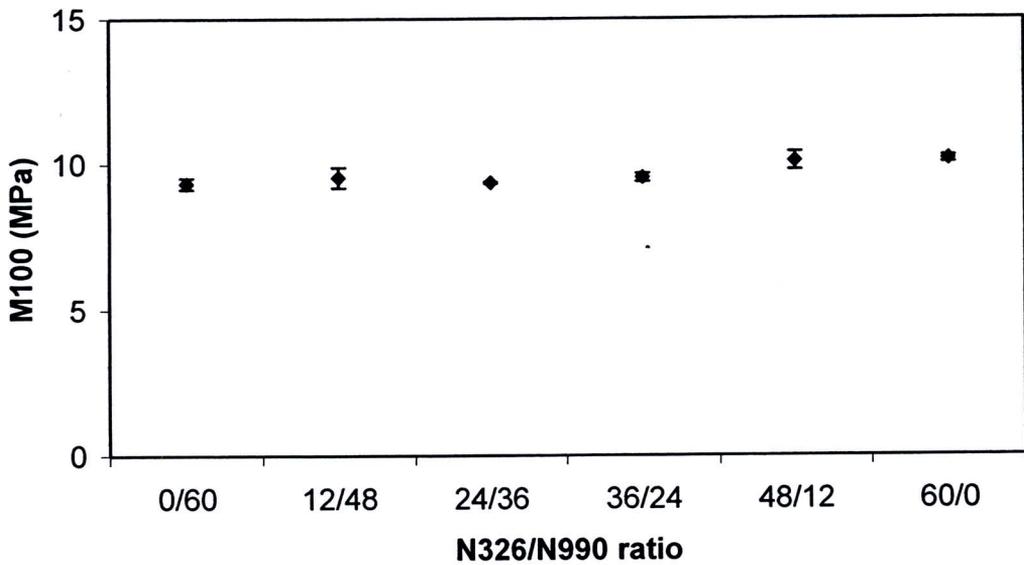
รูปที่ 23 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N326/990

#### 4.2.2.2 Mechanical properties

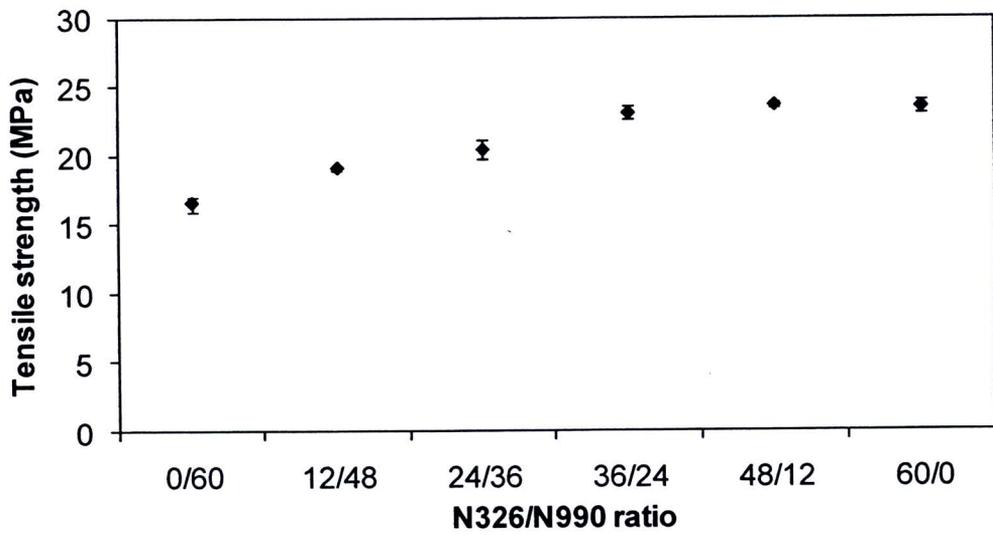
รูปที่ 24 ถึง 28 แสดงสมบัติเชิงกลของระบบยางที่ปริมาณสัดส่วนเขม่าดำเกรด N326 ต่อ N990 ต่างกัน ผลการทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเขม่าดำเกรด N326 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก (อนุภาคนาขนาดเล็ก) และมีโครงสร้างสูงกว่าเขม่าดำเกรด N990 อยู่เล็กน้อยสามารถเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพมาก โดยสามารถระบุได้ว่าการเสริมแรงดังกล่าวไม่ได้เกิดจากเรื่องปริมาณ Crosslink density เนื่องจากได้แสดงไว้ก่อนหน้านี้ในรูปที่ 23 แล้วว่าปริมาณ Crosslink density ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเท่าใดนัก เมื่อเปรียบเทียบกับ การเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกล หรืออีกนัยหนึ่งสามารถกล่าวได้ว่าการที่ N326 (ที่มีโครงสร้างแบบ Aggregates) เสริมแรงยางได้อย่างมีประสิทธิภาพกว่า N990 (ที่มีโครงสร้างส่วนใหญ่ทรงกลม) นั้นเกิดจากปริมาณ Interaction ระหว่างยางกับเขม่าดำที่สูง อันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวโดยรวมที่สูง ทำให้มีค่า Hardness และ Strength ของยางผลิตภัณฑ์ที่สูง อย่างไรก็ตามพบว่าการเสริมแรงดังกล่าวส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าของความทนทานต่อการขัดสี (Abrasion resistance)



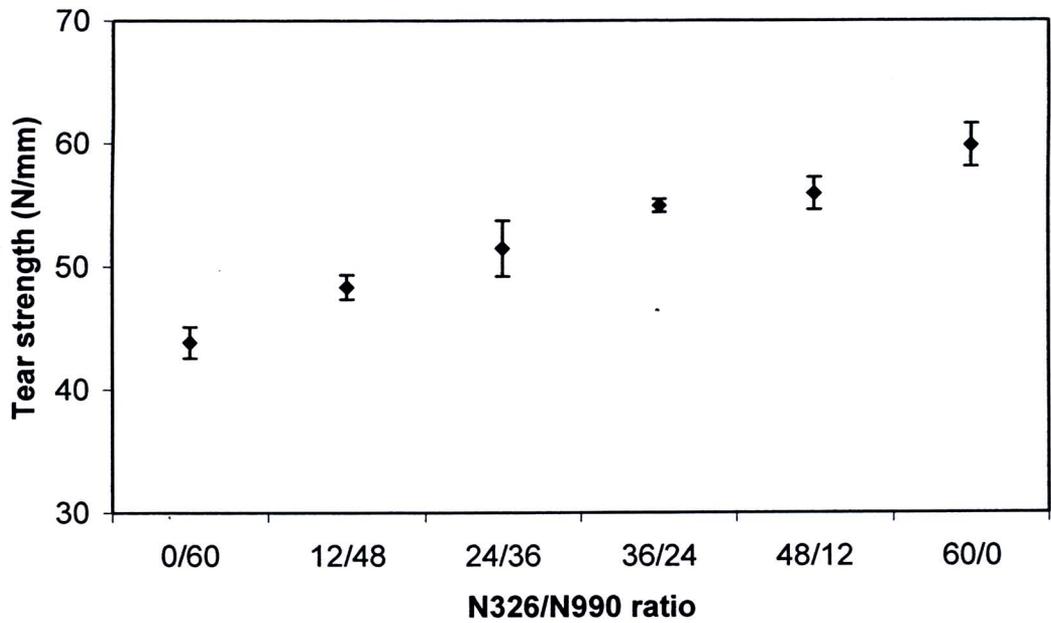
รูปที่ 24 Hardness of HNBR filled with hybrid black of N326/990



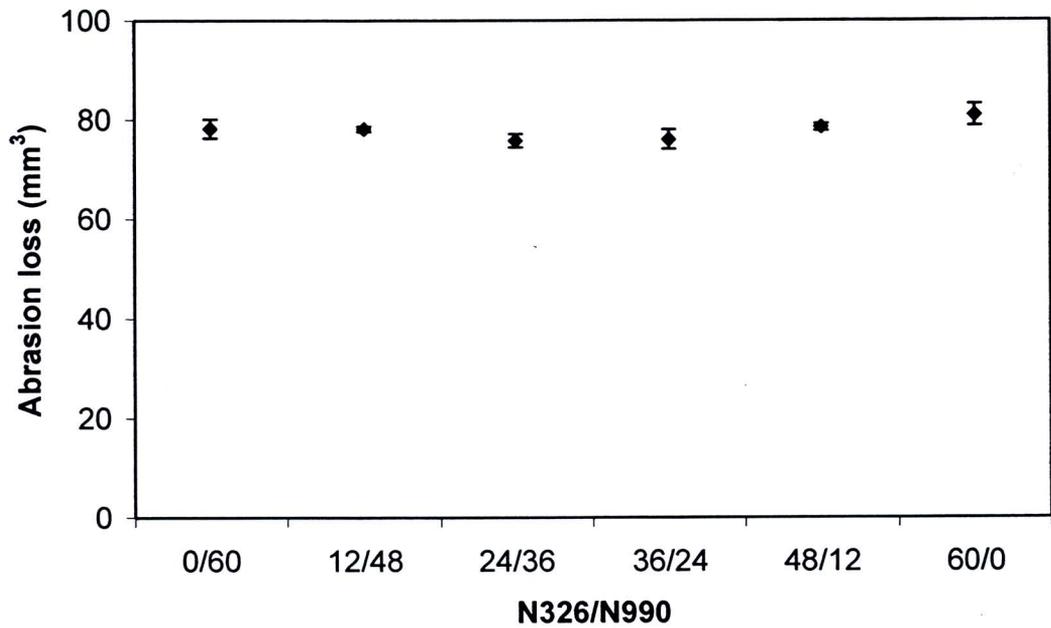
รูปที่ 25 Modulus at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 26 Tensile strength at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 27 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N326/990

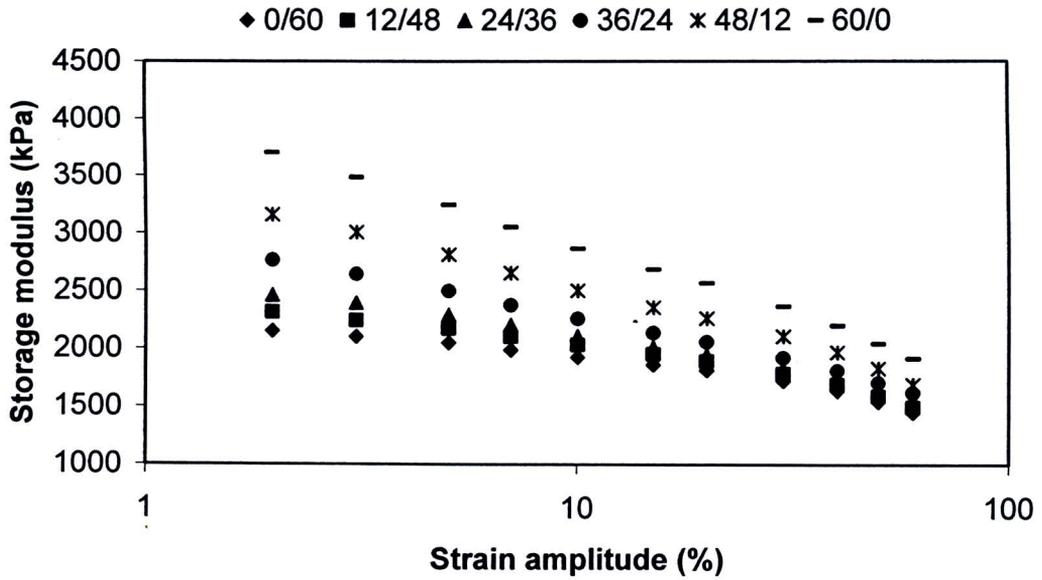


รูปที่ 28 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N326/990

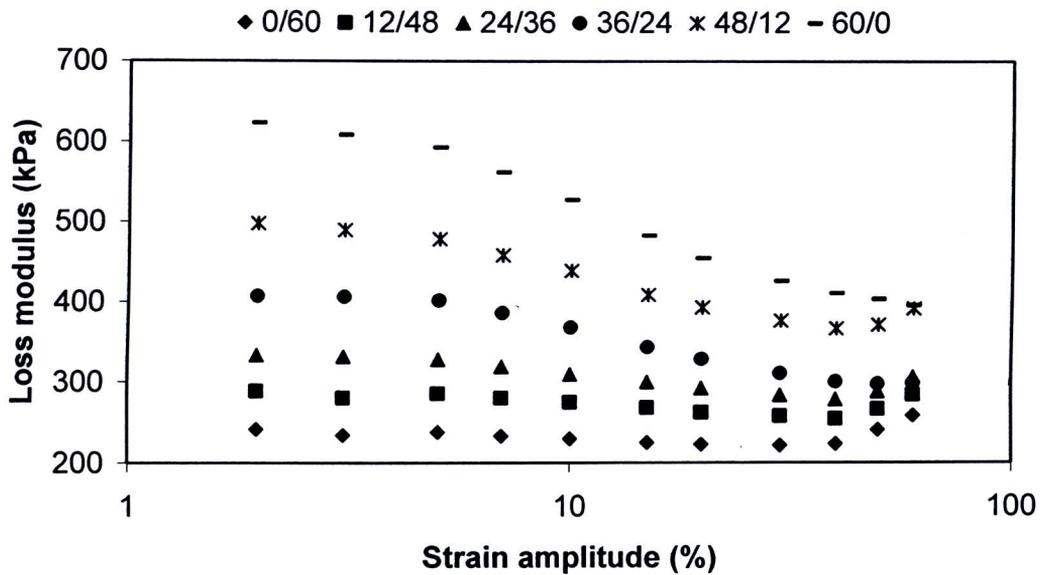
#### 4.2.2.3 Viscoelastic properties

ในส่วนของคุณสมบัติเชิงพลวัตของยางผลิตภัณฑ์ รูปที่ 29 แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าเคมีดำเกรด N326 ให้ค่า Storage modulus ที่เหนือกว่าเกรด N990 อย่างชัดเจน ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับสมบัติเชิงกลที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยปริมาณ Interaction ที่มากกว่าอันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวโดยรวมที่สูง (ที่ปริมาณเคมีดำเท่าๆกัน) ส่งผลให้มี Molecular restriction ที่สูงทำให้เกิด Deformation ได้ยาก และมีความเป็น Rigidity ที่สูงกว่าในกรณี N990 นอกจากนี้แล้ว N326 ยังสามารถเกิด Payne effect ผ่านทาง Secondary transient filler network ได้มาก ส่งผลให้มีการลดลงของค่า Storage modulus ที่ Strain สูงอย่างชัดเจน อันเป็นผลมาจากการเกิด Filler network disruption รูปที่ 30 บ่งบอกถึงค่า Energy dissipation ที่สูงในการเกิด Deformation จึงก่อให้เกิดค่า Loss modulus ที่มีค่าสูงมากเมื่อปริมาณสัดส่วน N326 มากขึ้น และเมื่อพิจารณาค่า Damping factor จากรูปที่ 31 พบว่าแนวโน้มของค่า Damping factor สอดคล้องกับผลการทดลองของ Loss modulus หรือสามารถกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าระบบการเสริมแรงของเคมีดำผสมระหว่าง N326 กับ N990 นี้จะควบคุมโดย Physical interaction ระหว่างอนุภาคเคมีดำ และ/หรือ ระหว่างยาง-เคมีดำ ที่สามารถถูกทำลายได้ที่ค่า Deformation strain ที่สูง (ต่างจากในกรณีการเสริมแรงผ่าน Chemical interaction ที่จะไม่เปลี่ยนแปลงตามค่า Strain)

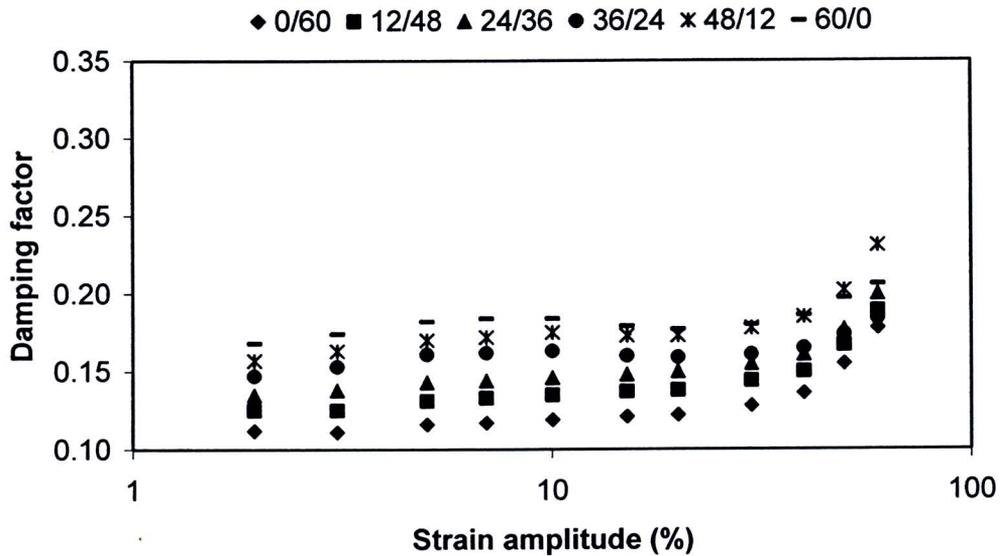
จากผลการทดลองทั้งสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตสรุปได้ว่า การแปรเปลี่ยนปริมาณเคมีดำคู่ N326-N990 ส่งผลต่อสมบัติเป็นอย่างมาก อันเนื่องมาจากปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้างที่สูงของ N326 โดยสมบัติดังกล่าวไม่ได้เกิดจากผลของ Crosslink density ของยางผลิตภัณฑ์



รูปที่ 29 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



รูปที่ 30 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990



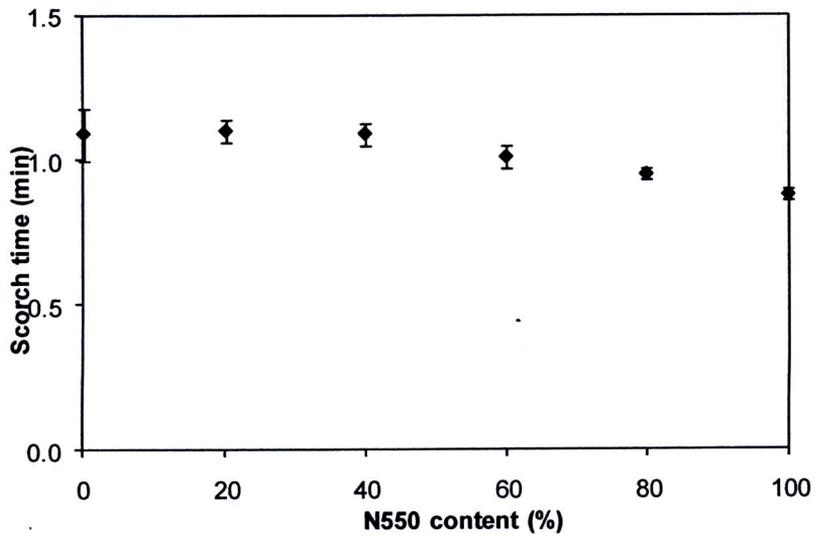
รูปที่ 31 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N326/990

#### 4.2.3 ระบบผสมระหว่างเขม่าดำ N550/N990

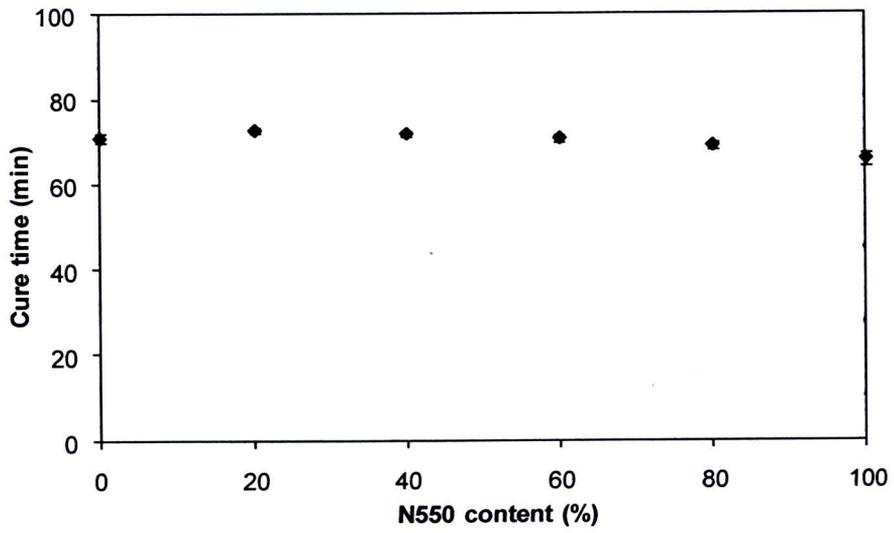
##### 4.2.3.1 Cure characteristics

รูปที่ 32 และ 33 แสดงผลของอัตราส่วนปริมาณ N550 ต่อ N990 ต่อค่า Scorch time และ Optimum cure time พบว่าแนวโน้มผลการทดสอบลดลงมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับในกรณีระบบผสมที่ผ่านมา กล่าวคือมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก เมื่อปริมาณสัดส่วนแปรเปลี่ยนไป และถ้าพิจารณาในรายละเอียด พบว่าการเปลี่ยนแปลงที่น้อยมากดังกล่าวอยู่ในลักษณะที่ลดลง อันเป็นผลเนื่องมาจากความหนืดของระบบที่สูงขึ้น อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงของ N550 เมื่อเทียบกับ N990 ส่งผลให้มี Thermal history ของระบบ ย่างที่สูงขึ้น ซึ่งลักษณะของการเกิด Cure promotion ดังกล่าวมีความสอดคล้องกันกับปริมาณ Crosslink density ที่สูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 34

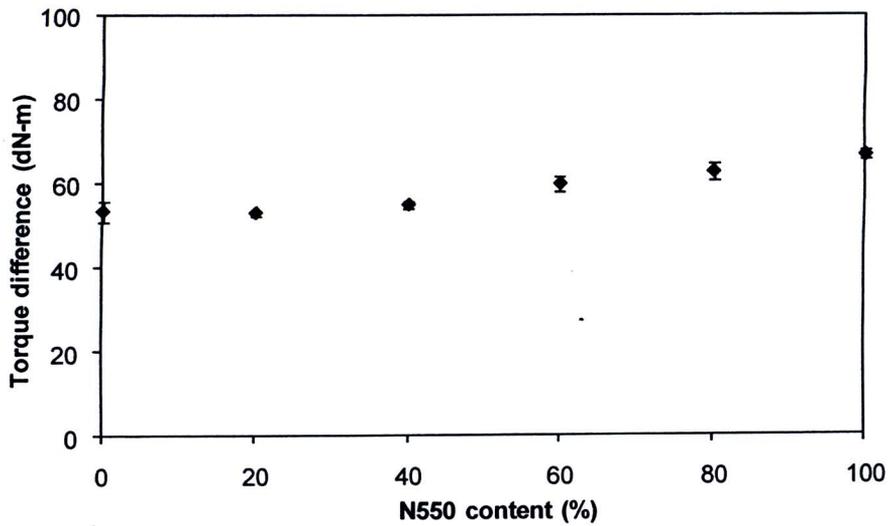




รูปที่ 32 Scorch time of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 33 Optimum cure time of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

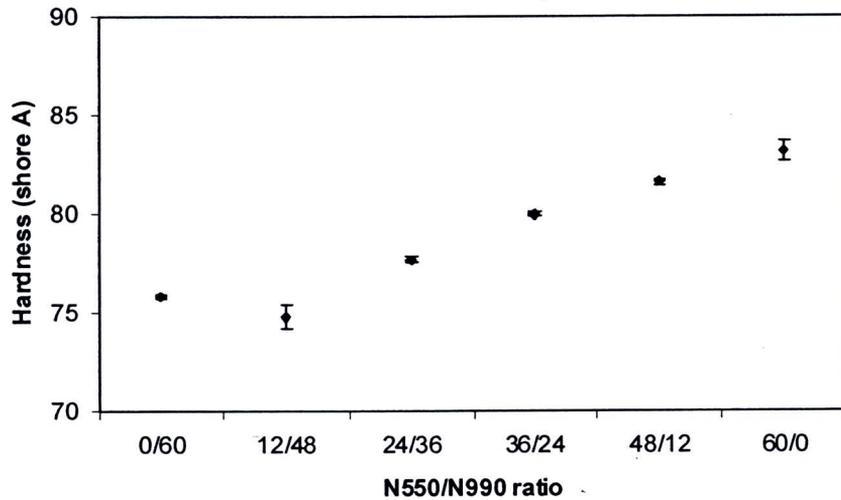


รูปที่ 34 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

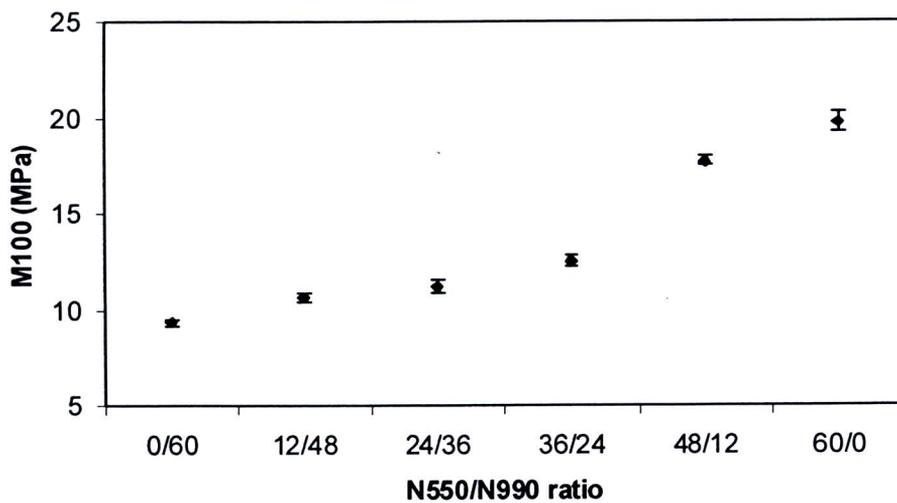
#### 4.2.3.2 Mechanical properties

สมบัติเชิงกลของยางผลิตกันที่ที่ได้จากการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วน N550 ต่อ N990 นั้น แสดงไว้ในรูปที่ 35 ถึง 39 โดยพบว่ายางที่มีปริมาณ N550 ตั้งแต่ 12 phr เป็นต้นไปความแข็งจะแสดง ความแข็งที่สูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยแนวโน้มดังกล่าวสอดคล้องกับผลของมอดุลัสที่แสดงไว้ในรูปที่ 36 เว้น แต่จุดของปริมาณเขม่าดำที่ส่งผลให้เกิดการสูงขึ้นอย่างมากของสมบัติดังกล่าว หรือค่า Critical Percolation นั้นจะอยู่ที่ปริมาณ N550 ที่ต่ำกว่าสำหรับค่าความแข็ง ซึ่งอาจเกิดจากการคงอยู่ของ Filler transient network ในชิ้นงานเนื่องจากการวัดความแข็งนั้นมี Strain deformation ที่น้อยเมื่อเทียบกับค่า M100 ซึ่งค่า Strain ที่พิจารณาจะอยู่ที่ 100 % โดยค่านี้มากพอที่จะทำให้ทำลาย Filler network ดังกล่าว จึง จำเป็นต้องใช้ปริมาณ N550 ที่สูง สำหรับค่าความทนต่อแรงดึง แรงฉีกขาด และต่อการขีดสีนั้นพบว่าผล การทดลองที่ได้มีแนวโน้มที่คล้ายกัน กล่าวคือสมบัติดังกล่าวสูงขึ้นกับปริมาณเขม่าดำ N550 และเข้าสู่

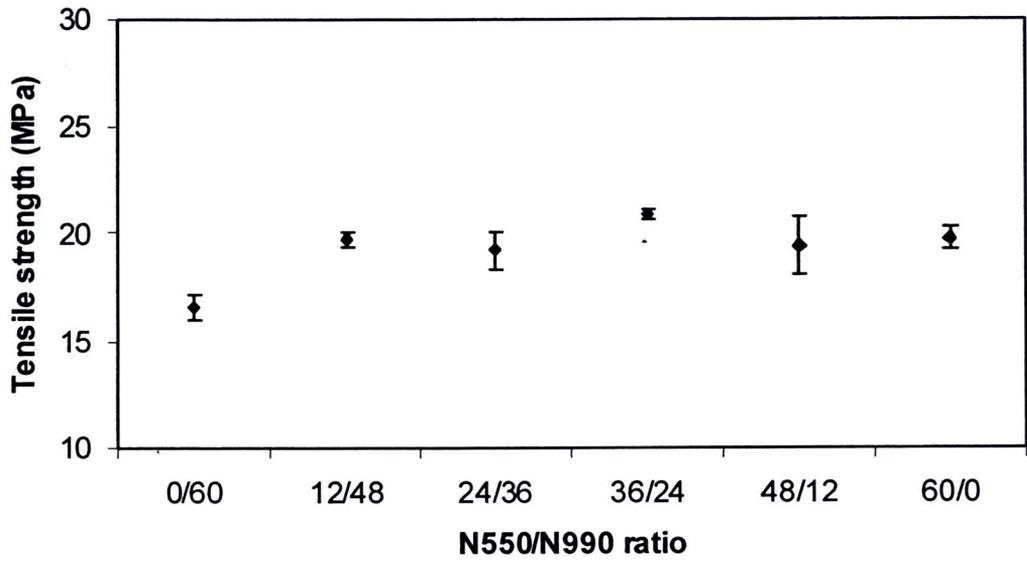
ค่าคงที่เมื่อปริมาณ N550 ที่มากกว่า 12 phr ดังแสดงในรูปที่ 37 และ 39 การเปลี่ยนแปลงที่น้อยต่อปริมาณ N550 อาจเกิดจากการหักล้างกันระหว่างผลของการเสริมแรงกับความสามารถในการแตกตัวของเขม่าดำเกรด N550



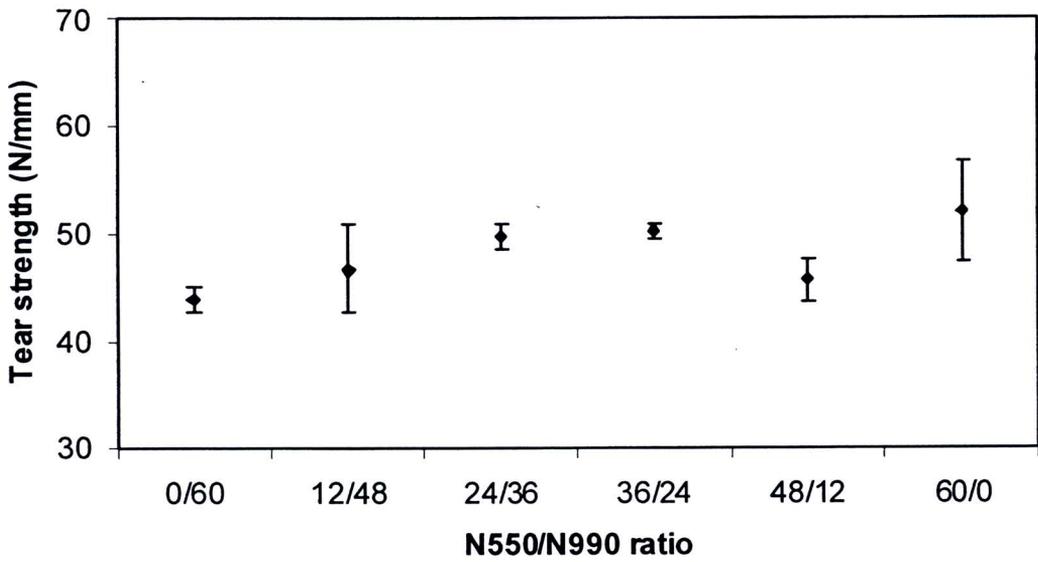
รูปที่ 35 Hardness of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



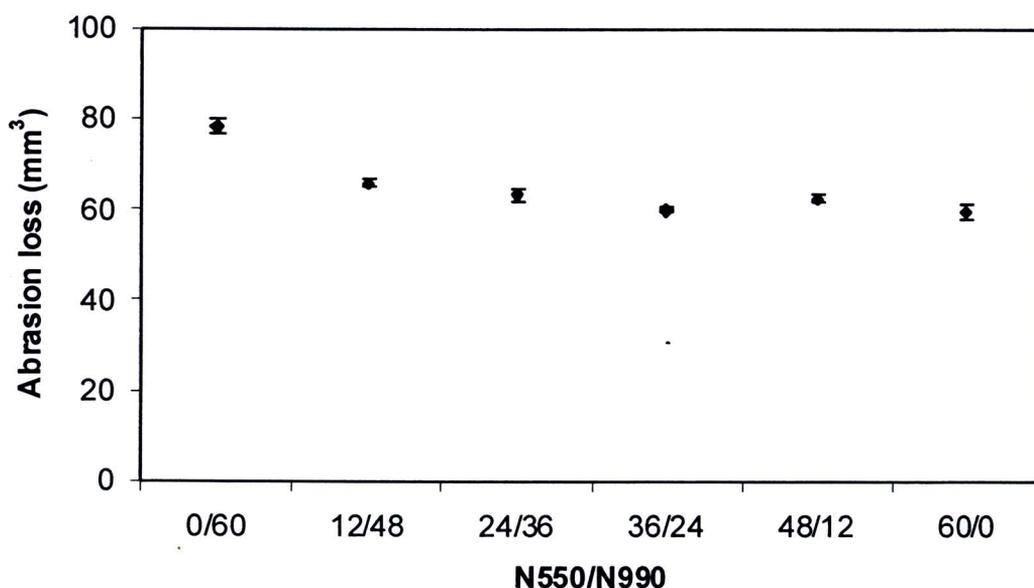
รูปที่ 36 Modulus at 100% strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 37 Tensile strength of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



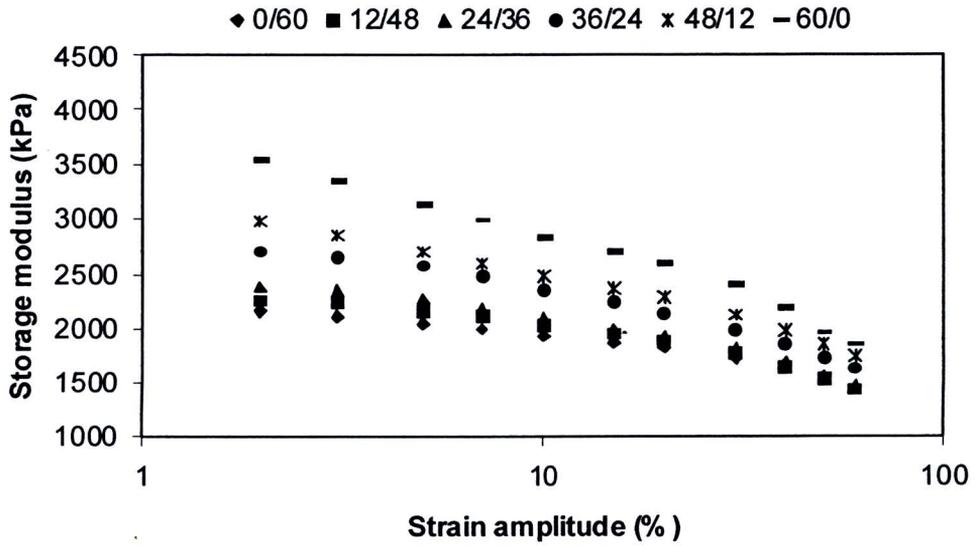
รูปที่ 38 Tear strength of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



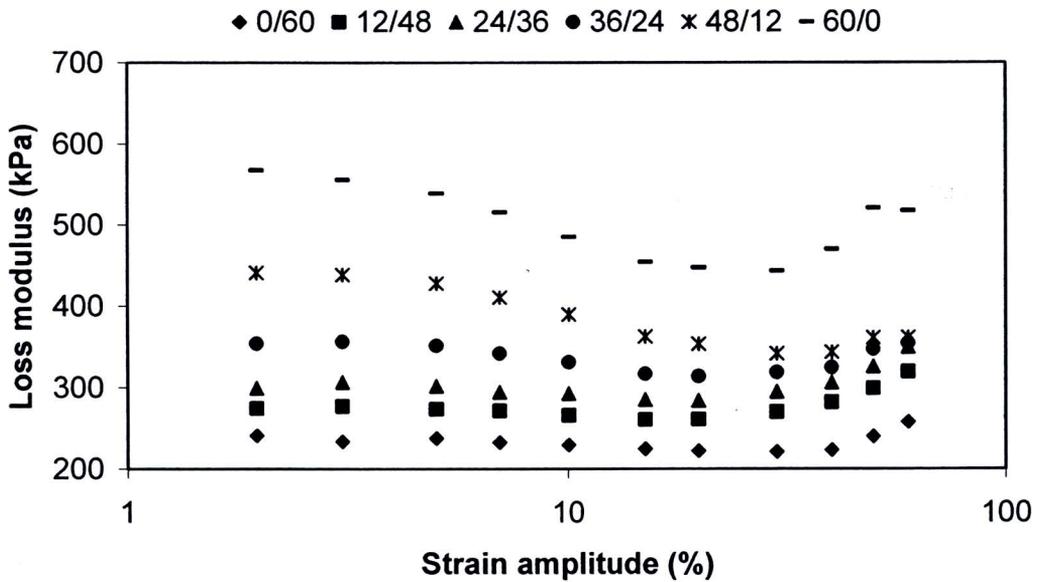
รูปที่ 39 Abrasion loss of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

#### 4.2.3.3 Viscoelastic properties

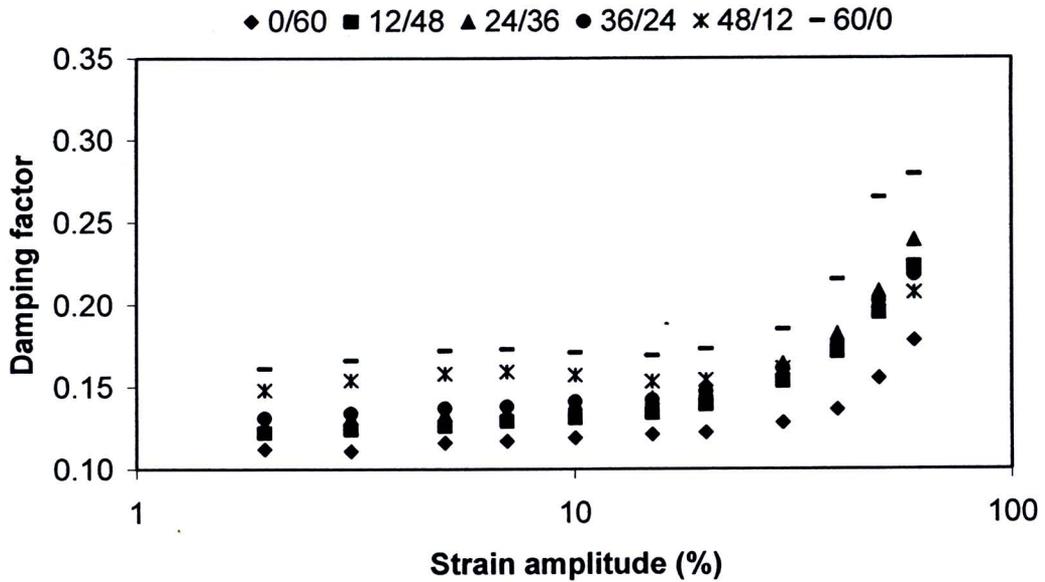
รูปที่ 40 ถึง 42 แสดง Viscoelastic behavior ของยางผลิตภัณฑ์ที่เสริมแรงด้วยเขม่าดำระบบ N550/N990 โดยผลการทดลองมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกับในกรณีระบบเขม่าผสม N326 กับ N990 ที่ผ่านมา (รูปที่ 29 ถึง 31) โดยมี Magnitude ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ชัดเจนน้อยกว่าในกรณีของระบบ N326/N990 ทั้งนี้เนื่องมาจากในระบบ N550 มีพื้นที่ผิวที่น้อยกว่า N326 จึงเกิดการเสริมแรงผ่านทาง Hydrodynamic effect และ interaction ระหว่างยางกับเขม่าดำน้อยกว่า โดยส่งผลให้มี Hysteretic process ที่ต่ำกว่า นั้นหมายถึงมีการเกิดความร้อนสะสมขณะใช้งานที่น้อยกว่าด้วย



รูปที่ 40 Storage modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 41 Loss modulus as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990



รูปที่ 42 Damping factor as a function of strain of HNBR filled with hybrid black of N550/N990

#### 4.3 ระบบซิลิกา (Precipitated silica)

##### 4.3.1 Cure Characteristics

สำหรับในระบบยาง HNBR ที่เสริมแรงด้วยซิลิกา รูปที่ 43 ถึง 45 แสดงให้เห็นถึงการเกิด Cure promotion phenomenon จากการเติมซิลิกา โดยปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงให้เกิด Thermal history ที่สูง นอกจากนี้ยังผลของ Torque difference ในรูปที่ 45 แสดงให้เห็นว่าการเติมซิลิกา ลงในยาง HNBR นั้นสามารถเพิ่ม Crosslink density ได้มากกว่ากรณีของเขม่าดำมาก ทั้งนี้เนื่องจาก สามารถเกิด Interaction หมู่ Acrylonitrile ของยาง HNBR กับหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol) บนผิวซิลิกา ทั้งใน รูป Physical และ Chemical interactions ซึ่งแนวโน้มผลการทดลองนี้สามารถพบได้ในระบบของยาง CPE หรือยาง CR ที่มีซิลิกาเป็นสารเสริมแรงด้วยเช่นกัน [6, 9-11]

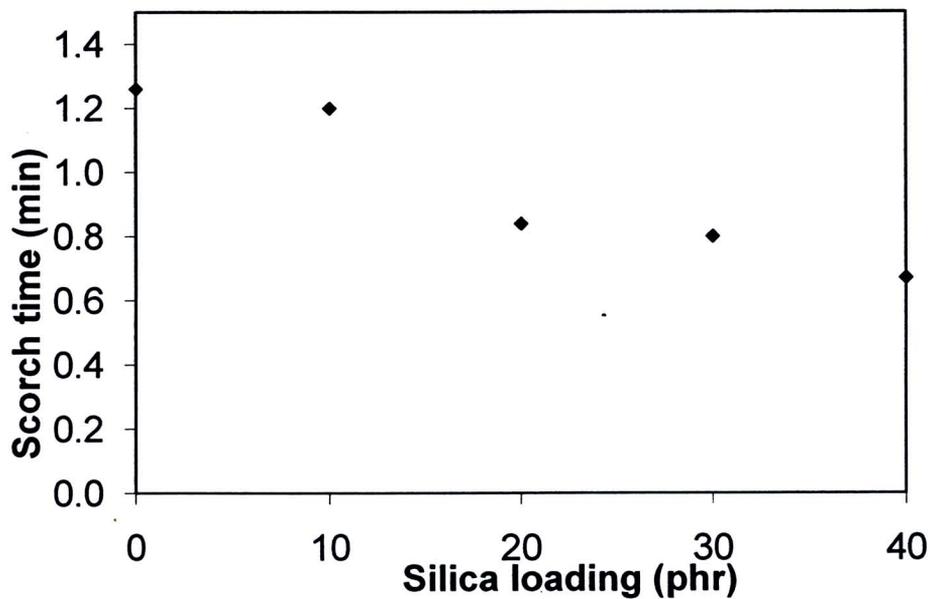


Figure 43 Scorch time ( $t_{s2}$ ) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

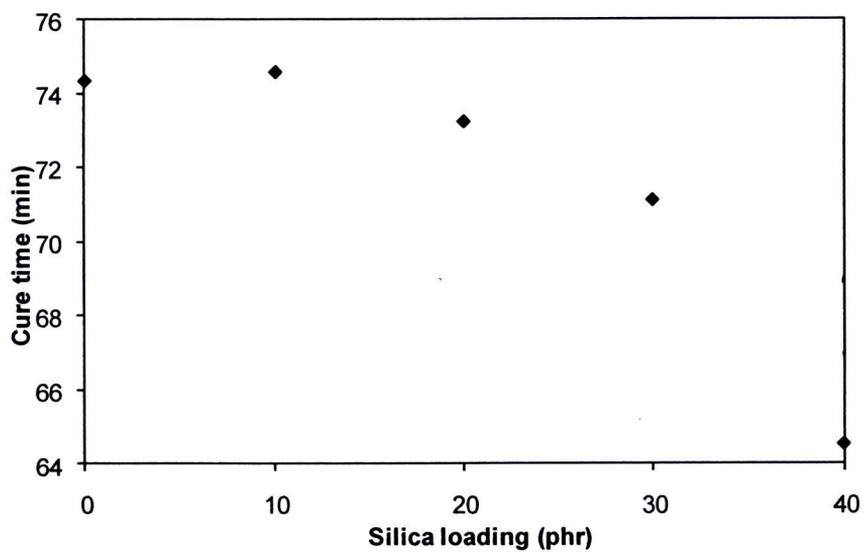


Figure 44 Cure time ( $t_{90}$ ) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

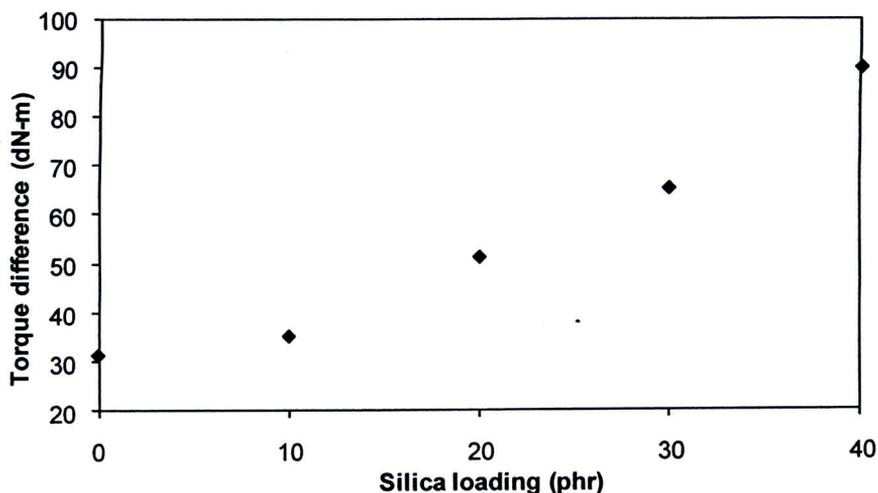


Figure 45 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

#### 4.3.2 สมบัติเชิงกล

รูปที่ 46 และ 47 แสดงผลของปริมาณซิลิกาต่อความแข็งและมอดุลัสของยาง HNBR พบว่าสมบัติทั้งสองตอบสนองต่อปริมาณซิลิกาในแนวโน้มคล้ายคลึงกัน กล่าวคือมีค่าเพิ่มสูงขึ้นกับปริมาณของซิลิกา โดยสามารถอธิบายได้จาก Interaction ที่เกิดขึ้นระหว่างยาง HNBR กับซิลิกา ดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ และในกรณีของความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกขาด (รูปที่ 48 และ 49) พบว่าค่าความทนดังกล่าวสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นจนถึง 30 phr จากนั้นมีเข้าสู่ค่าค่อนข้างคงที่ ซึ่งค่าสูงสุดของปริมาณซิลิกาที่ทำให้ความแข็งแรงเพิ่มขึ้นนั้นน่าจะเกิดจากความสามารถในการเกิด Dispersion ของซิลิกาในยาง HNBR โดยผลของการเกิด Dispersion ที่ลดลงเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นนี้จะเห็นได้ชัดในกรณีของค่าการทนต่อการขัดสี (Abrasion resistance) ที่มีค่าของ Abrasion loss เพิ่มขึ้นมากที่ปริมาณซิลิกาเกินกว่า 20 phr ดังรูปที่ 50

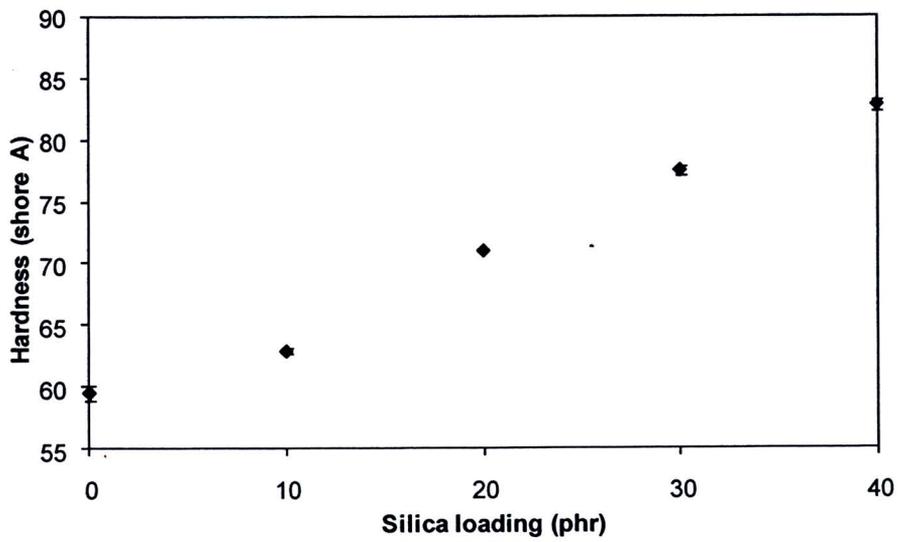


Figure 46 Hardness (Shore A) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

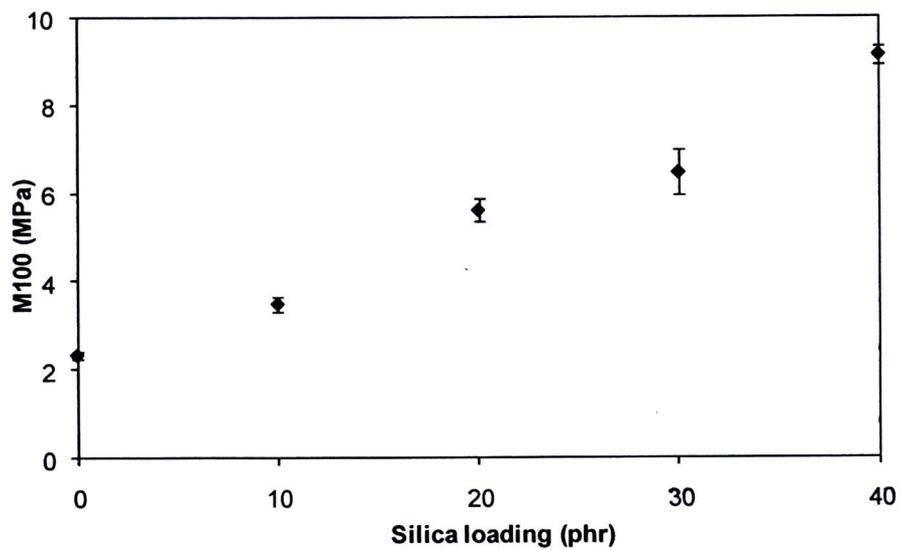


Figure 47 Modus at 100% strain (M100) of HNBR vulcanisates at various silica loadings

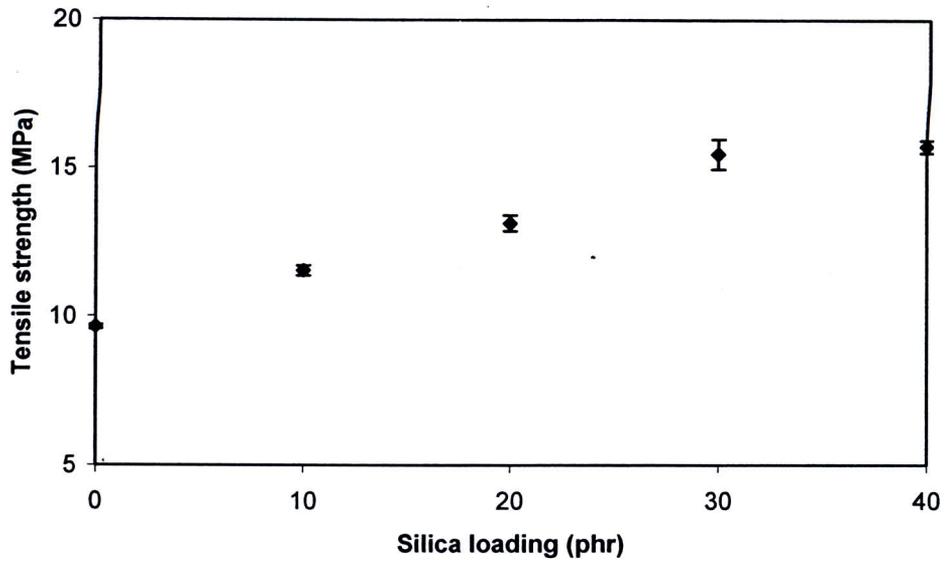


Figure 48 Tensile strength of HNBR vulcanisates at various silica loadings

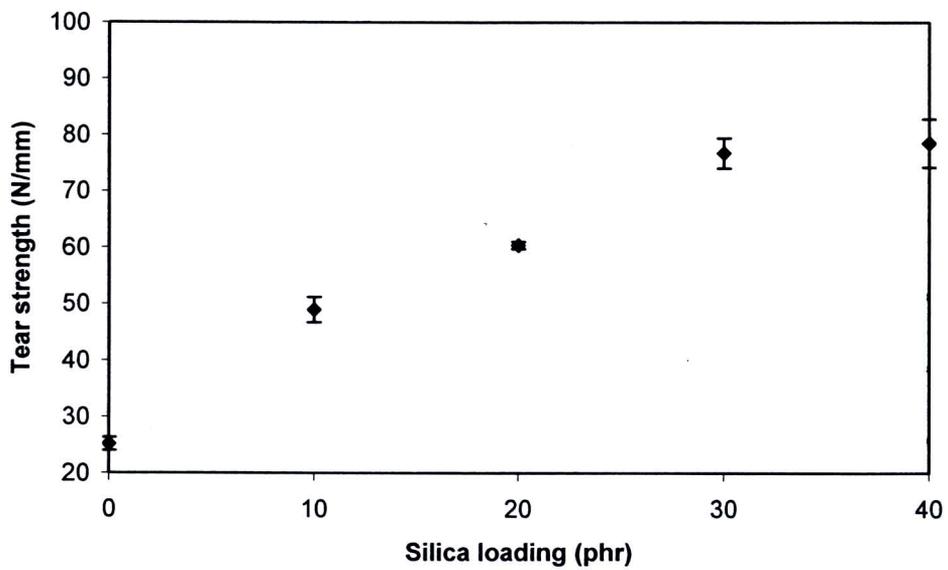


Figure 49 Tear strength of HNBR vulcanisates at various silica loadings

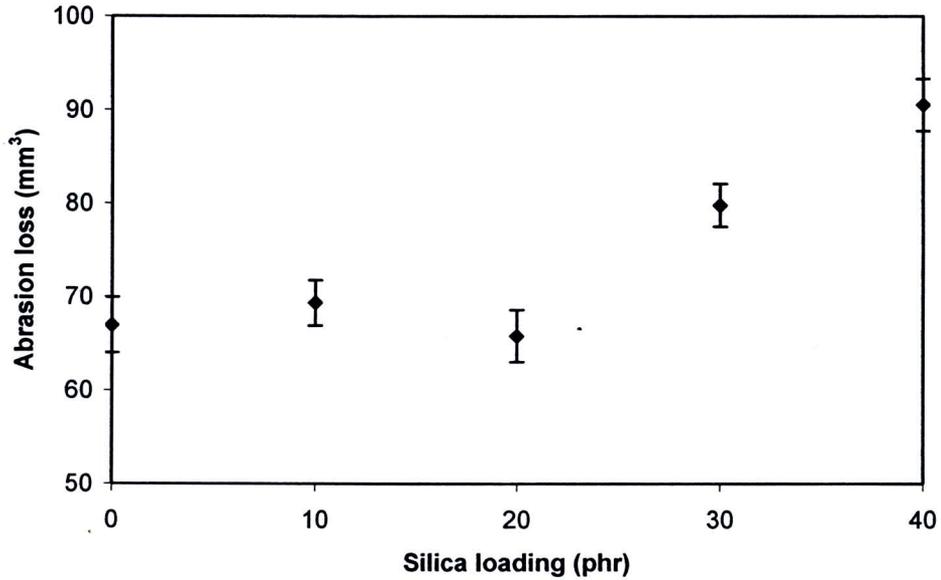


Figure 50 Abrasion loss of HNBR vulcanisates at various silica loadings

#### 4.3.3 Viscoelastic properties

ผล Viscoelastic behaviour ของ HNBR ที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติม (รูปที่ 51 ถึง 53) มีความสอดคล้องกับผลของ M100 ที่แสดงให้เห็นก่อนหน้านี้ โดยค่า Storage modulus สูงขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มปริมาณซิลิกา ซึ่งความชัดเจนการสูงขึ้นของค่า Storage modulus นี้จะมากที่ปริมาณซิลิกาสูง โดยผลการทดลองนี้ยืนยันการเกิด Filler transient network ที่มากขึ้นเนื่องมาจาก interaction ระหว่าง HNBR กับซิลิกา นอกจากนี้ค่าของ Loss modulus และ Damping factor ที่สูงขึ้นก็เป็นหลักฐานยืนยันว่า Hysteretic process ที่เกิดขึ้นเป็นการเกิดผ่านทาง Physical interaction มากกว่า Chemical interaction ของการทำลาย Filler transient network ดังกล่าว

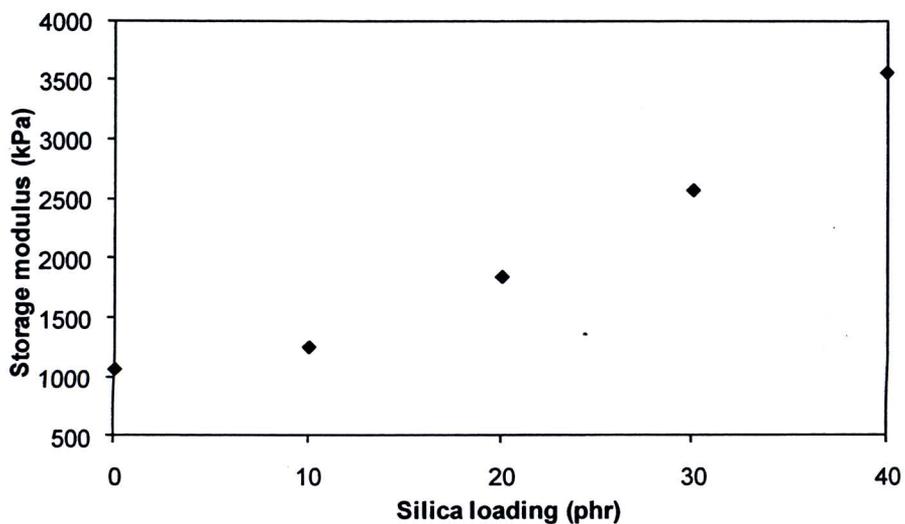


Figure 51 Storage modulus ( $G'$ ) of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60°C, respectively

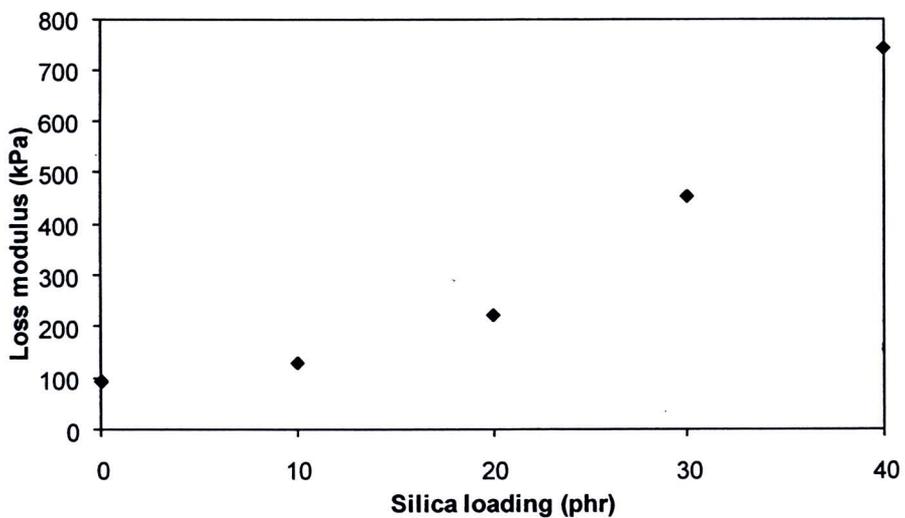


Figure 52 Loss modulus ( $G''$ ) of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60°C, respectively

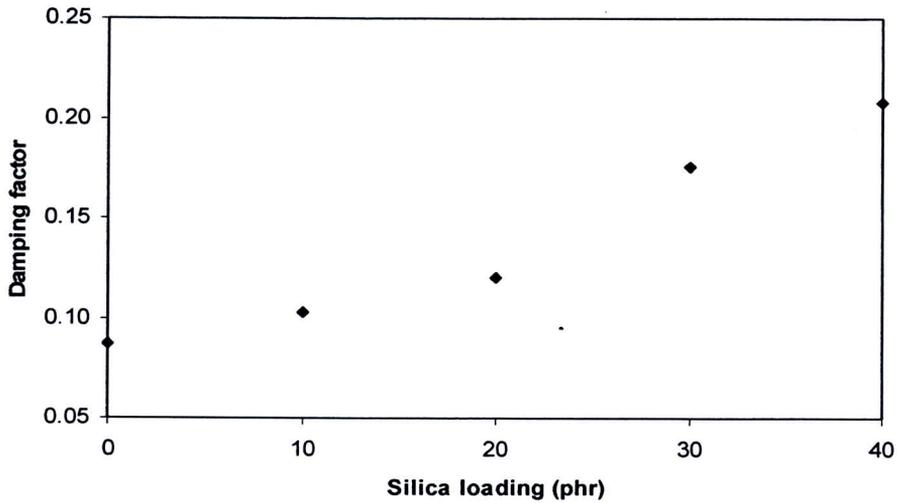


Figure 53 Damping factor ( $\tan\delta$ ) of cured HNBR vulcanisates with various silica loadings at test frequency, strain and temperature of 1 rad/s, 10% and 60°C, respectively

#### 4.4 ระบบดินขาวอนุภาคนาโน (Nanoclays)

##### 4.4.1 Cure characteristics

รูปที่ 54 ถึง 56 แสดง Cure behaviour ของระบบยาง HNBR ที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง โดยผลการทดลองที่ได้มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาอย่างชัดเจนทั้งนี้เนื่องจากดินขาวอนุภาคนาโนมีหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวอยู่ปริมาณหนึ่งและมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงที่สามารถเกิด Interaction กับยาง HNBR ได้ดีทำให้มี Crosslink density ที่สูง [6, 9-11] พร้อมทั้งมีการเกิด cure promotion phenomenon จากการที่มี Thermal history ที่มาก (จากการที่มี Bulk viscosity ขณะผสมที่สูง)



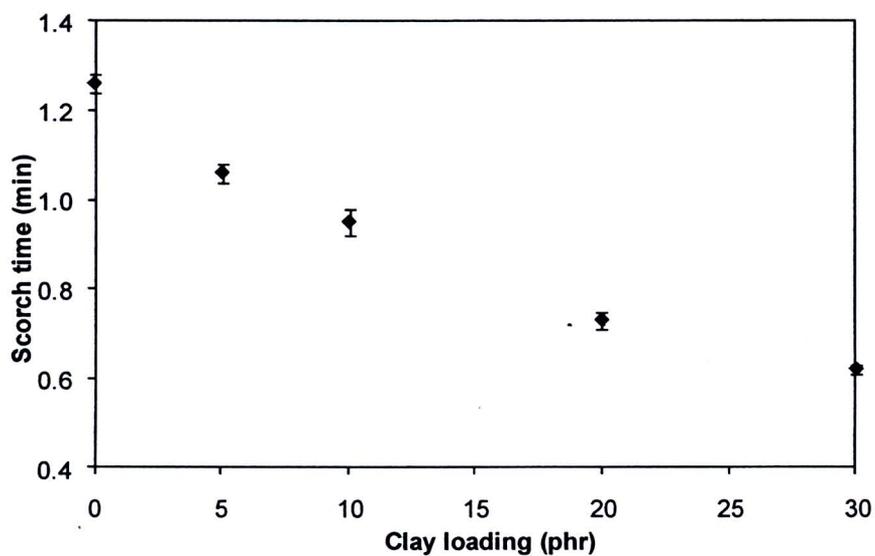


Figure 54 Scorch time ( $t_{s2}$ ) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

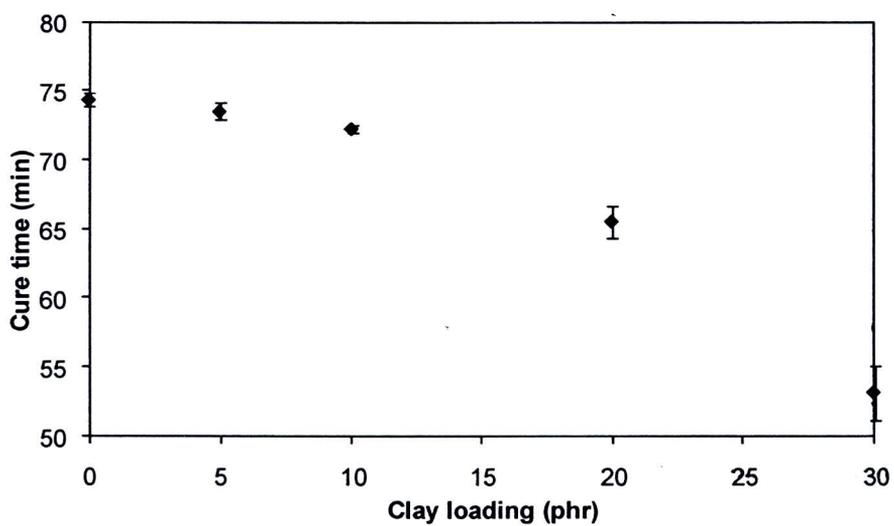


Figure 55 Cure time ( $t_{90}$ ) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

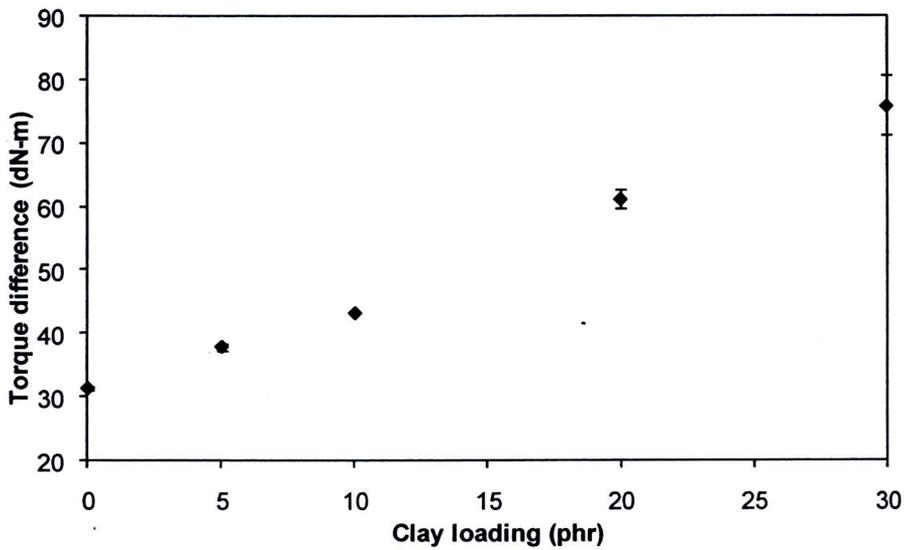


Figure 56 Crosslink density (in terms of torque difference) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

#### 4.4.2 สมบัติเชิงกล

ในการเสริมแรง HNBR ด้วยดินขาวอนุภาคนาโนนี้ พบว่าแนวโน้มผลของสมบัติเชิงกล (ดูรูปที่ 57 ถึง 61) เป็นไปในทางเดียวกับการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม กล่าวคือค่า Hardness และ M100 มีค่าสูงขึ้นมากกับปริมาณดินขาวที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกขาดมีค่าสูงสุดที่ปริมาณดินขาวประมาณ 20 phr จากนั้นจะไม่ค่อยสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงเท่าใดนัก ทั้งนี้เนื่องจากการปริมาณเกิด Dispersion ที่ไม่สมบูรณ์ของดินขาวอนุภาคนาโนลดลงที่ปริมาณดินขาวสูง อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มากของดินขาวดังกล่าว โดยค่าของความทนต่อการขาดสีแสดงให้เห็นว่าปริมาณดินขาวอนุภาคนาโนเกิน 10 phr จะส่งผลเสียต่อการทนการขาดสีอย่างชัดเจน และถ้าเปรียบเทียบกับกรณีซิลิกาพบว่าการผสมดินขาวอนุภาคนาโนทำได้ยากกว่ากรณีซิลิกา และผลเสียของการเกิด Dispersion ที่ลดลงคือการลดลงของความทนทานต่อการขาดสีอย่างชัดเจน

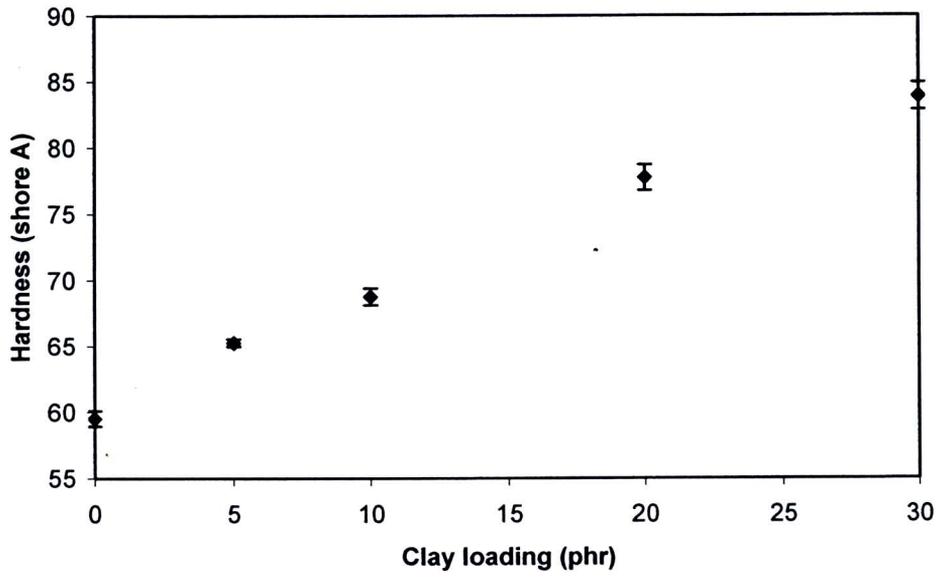


Figure 57 Hardness of HNBR vulcanisates at various clay loadings

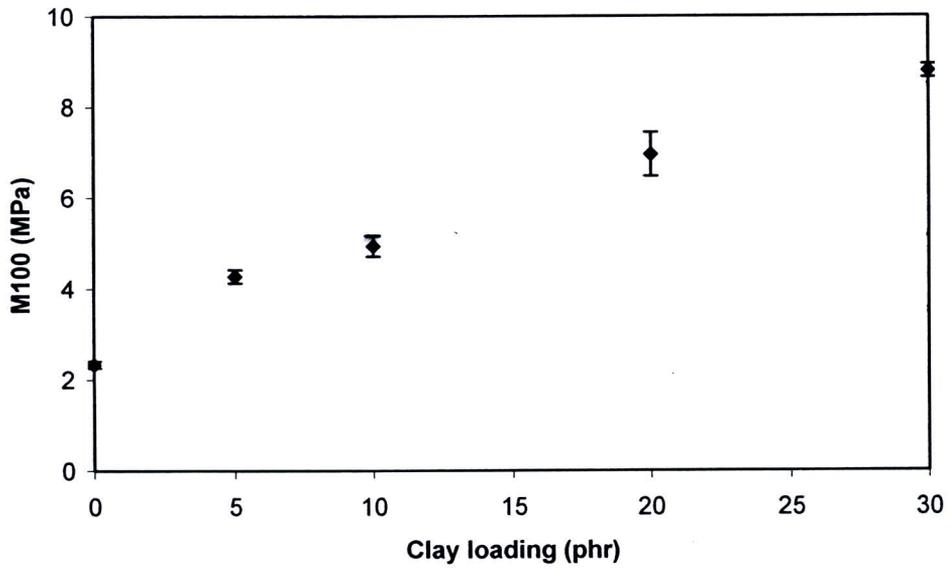


Figure 58 Modus at 100% strain (M100) of HNBR vulcanisates at various clay loadings

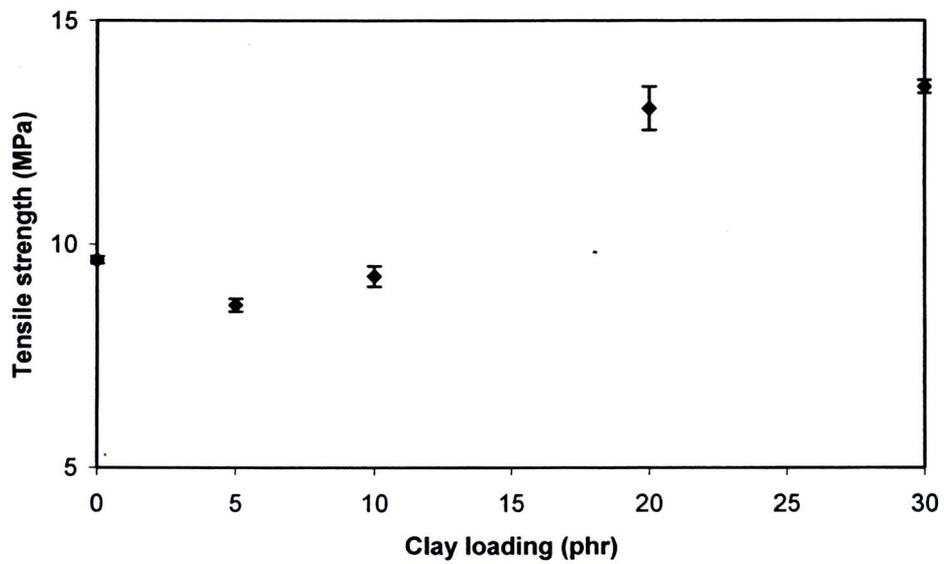


Figure 59 Tensile strength of HNBR vulcanisates at various clay loadings

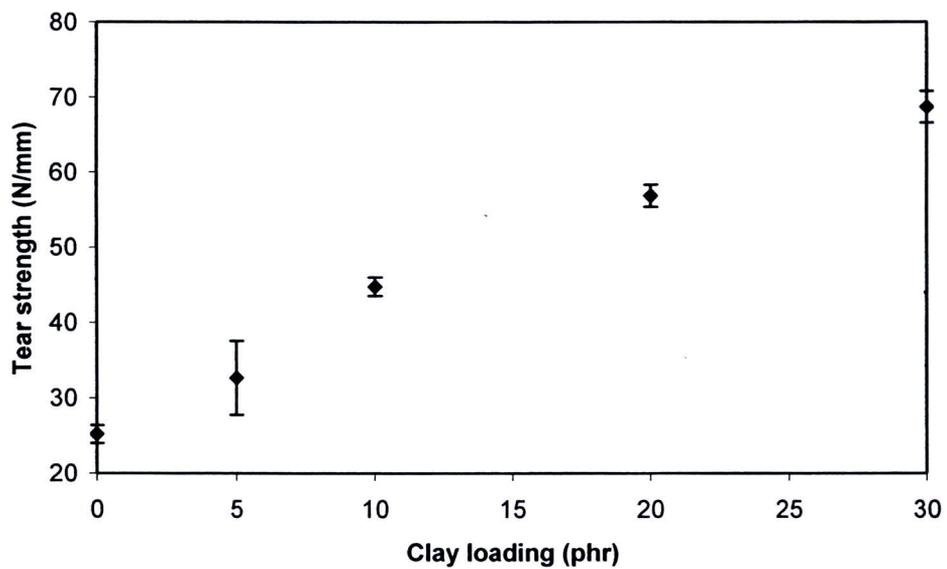


Figure 60 Tear strength of HNBR vulcanisates at various clay loadings

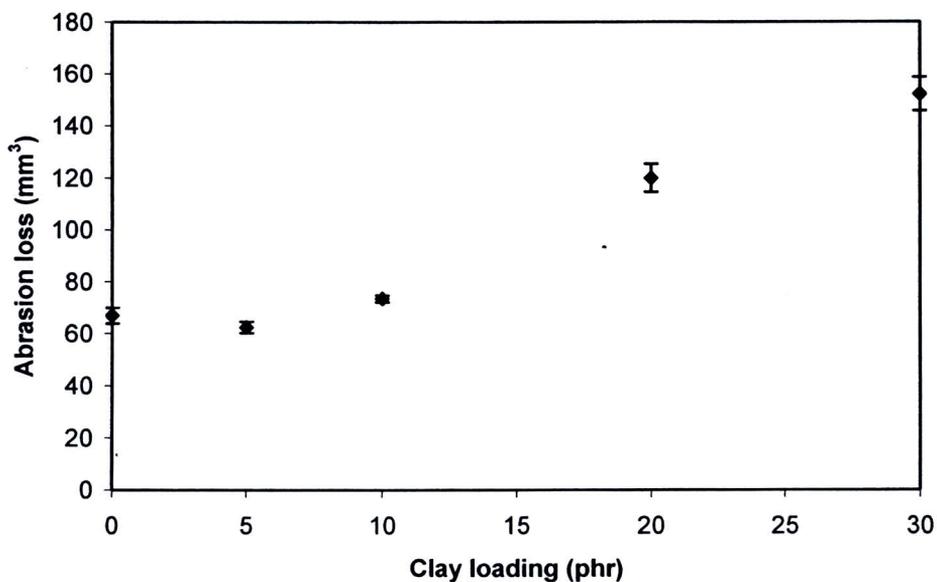


Figure 61 Abrasion loss of HNBR vulcanisates at various clay loadings

#### 4.4.3 Viscoelastic properties

รูปที่ 62 ถึง 64 แสดง Viscoelastic properties ของยางผลิตกันที่มีดินขาวอนุภาคนาโน เป็นสารเสริมแรง โดยสมบัติดังกล่าวมีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกามาก ทั้งนี้เนื่องจากดินขาวอนุภาคนาโนมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ผิวเช่นเดียวกับซิลิกาแต่ในปริมาณที่น้อยกว่า และถ้าพิจารณาปริมาณสารตัวเติมเท่ากัน ดินขาวอนุภาคนาโนสามารถเสริมแรงได้ดีกว่าซิลิกา อันเนื่องมาจากพื้นที่ผิวที่มากจากการขยายออกหรือแตกตัวออกจากกันของชั้นซิลิเกต (Silicate layers) ตัวอย่างเช่นดินขาวอนุภาคนาโนเพียง 30 phr สามารถให้มอดุลัสเทียบเท่าซิลิกาปริมาณ 40 phr โดยยังคงมี Energy dissipation หรือ Heat-build up ที่ต่ำกว่า ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบอย่างมากของดินขาวอนุภาคนาโนสำหรับการใช้งานภายใต้แรงกระทำเชิงพลวัต

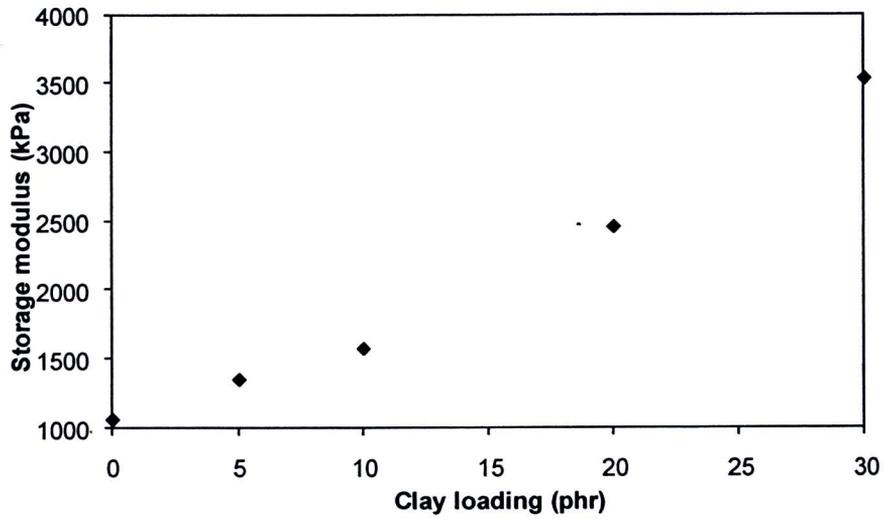


Figure 62 Storage modulus ( $G'$ ) of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

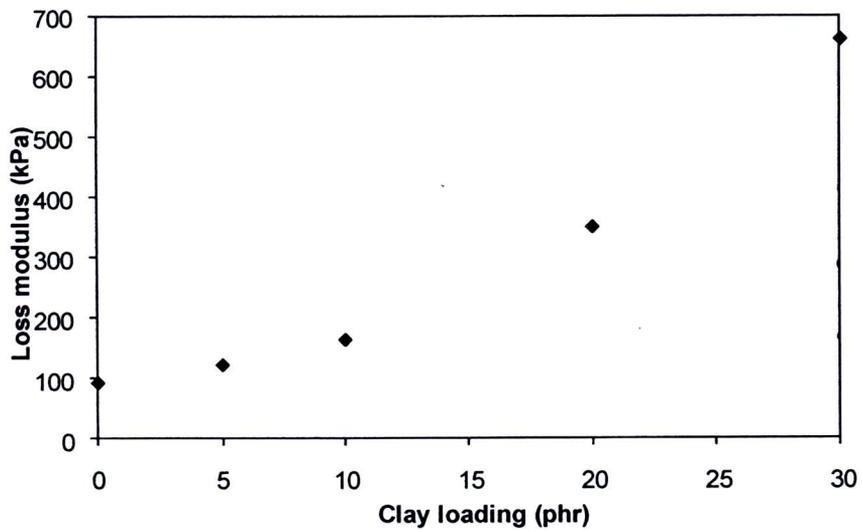


Figure 63 Loss modulus ( $G''$ ) of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

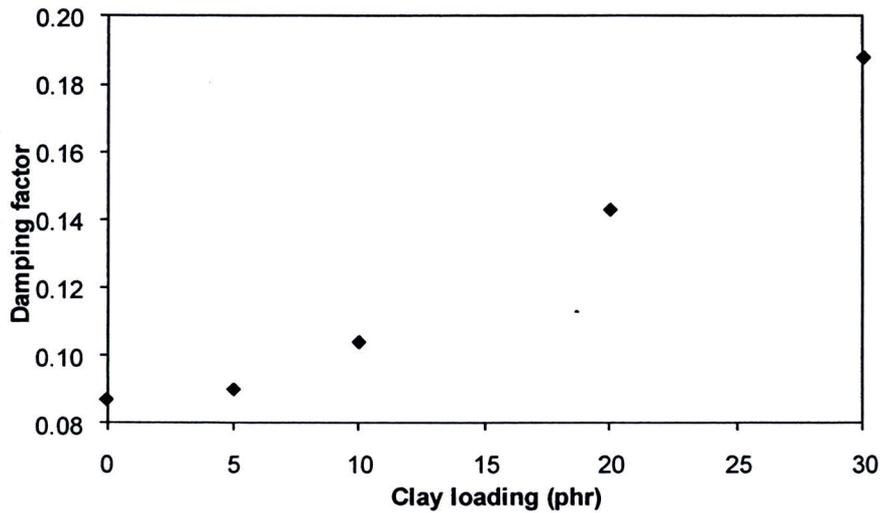


Figure 64 Damping factor ( $\tan\delta$ ) of cured HNBR vulcanisates with various clay loadings

#### 4.5 ผลของการใช้ Processing aids

เนื่องจากวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกึ่งอุตสาหกรรมที่มีมอดูลัสสูง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีปริมาณสารตัวเติมในปริมาณที่สูง ซึ่งปัญหาที่ตามมาคือเรื่องของความหนืดที่สูงขึ้นมาก ทำให้มี Processability ที่ต่ำ ด้วยเหตุจึงมักมีการใช้ Processing aids ในการแก้ปัญหา Processability ดังกล่าว ในที่นี้พิจารณาสาร 3 ชนิดที่สามารถเป็น Processing aids ได้ อันได้แก่ Zinc diacrylate (ZDA) ที่เป็น Coagent ตัวหนึ่ง โดยสามารถหลอมได้ที่อุณหภูมิการผสม ตัวที่สองได้แก่ Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) ซึ่งเป็น Co-agent ในรูปของเหลว ส่วนตัวสุดท้ายได้แก่ Trioctyl trimellitate (TOTM) ซึ่งเป็น Ester-based plasticiser จากรูปที่ 65 พบว่า ทั้ง TRIM และ TOTM ต่างช่วยลดความหนืดของยางคอมพาวด์ได้อย่างชัดเจน แต่เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของยางที่สุกตัวแล้วพบว่า การใช้ TOTM ทำให้อย่างมีความแข็งแรงและมอดูลัสที่ลดลงไปมาก ดังแสดงในรูปที่ 66 และ 67 ในขณะที่การใช้ TRIM กลับ

ไม่ประสบกับปัญหาดังกล่าว เนื่องจาก TRIM สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการสุกตัวของยางได้ดี มี Crosslink density ที่สูง

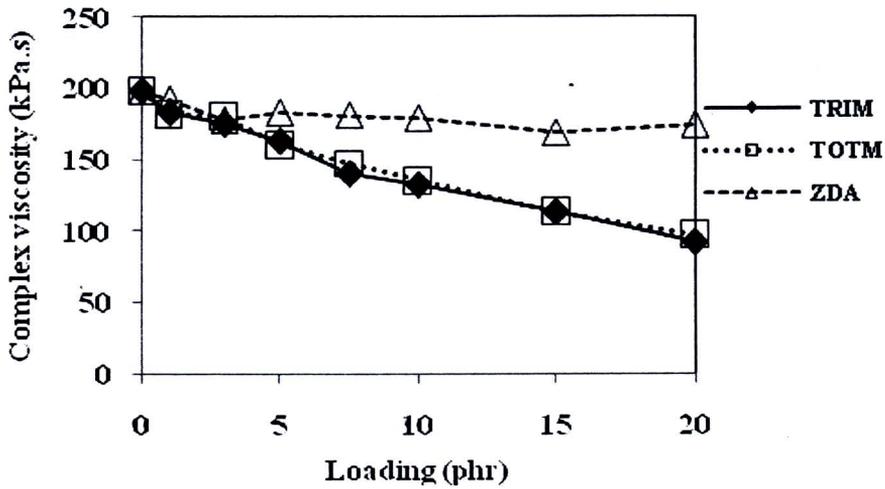


Figure 65 Relationship between complex viscosity ( $\eta^*$ ) and processing aids loading of HNBR compounds with different processing aids

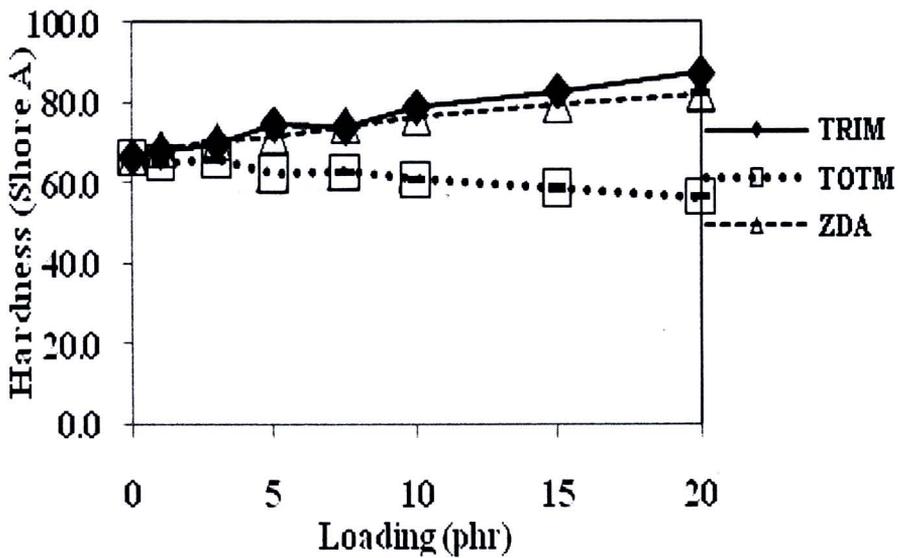


Figure 66 Hardness as a function of processing aid loading in HNBR vulcanisates

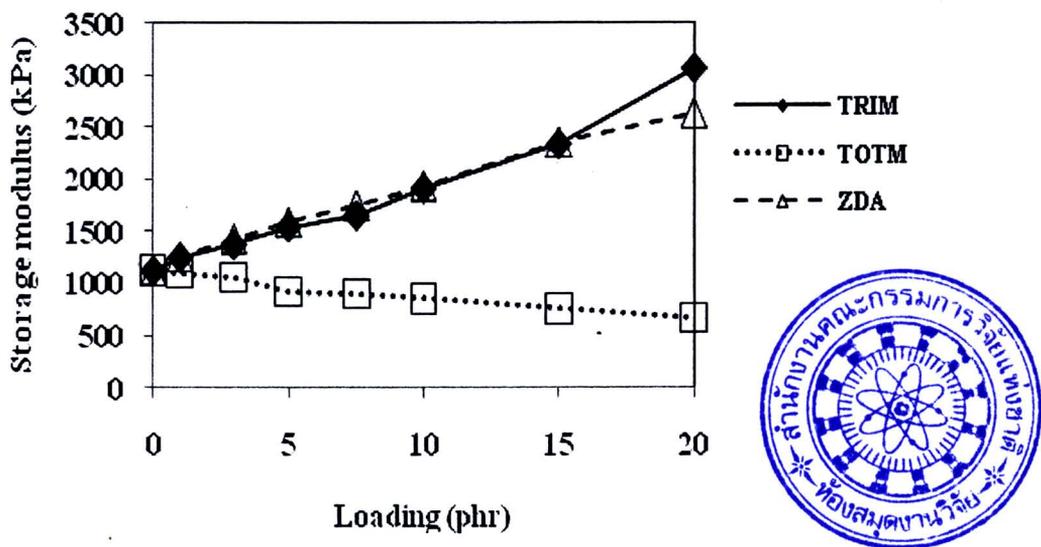


Figure 67 Influences of type and loading of processing aids on storage modulus of HNBR vulcanisates

#### 4. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองทั้งหมดที่ได้จากงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ดังนี้

- เขม่าดำสามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงได้ แม้ในระบบการเชื่อมโยงแบบเปอร์ออกไซด์

ไซค์โดยเฉพาะเขม่าดำเกรด N550 สามารถส่งเสริมการเกิดพันธะเชื่อมโยงชัดเจนที่สุด

- การเพิ่มปริมาณเขม่าดำเป็นการเสริมแรงโดยผ่านทางกลไกของ Hydrodynamic effect และ

Filler-filler interaction ตลอดจน Polymer-filler interaction นอกจากนี้พบว่าในกรณีของเขม่าดำเกรด

N550 การเสริมแรงดังกล่าวยังเกิดจากการที่มีปริมาณความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยง (Crosslink density)

สูงขึ้นมากอีกด้วย อย่างไรก็ตามปริมาณเขม่าดำที่สูงมากเกินไปเกิน 60 phr สามารถส่งผลเสียต่อการเสริมแรง

เนื่องจากการเกิดการแตกตัว (Dispersion) ของเขม่าดำที่ลดลง และต่อ Processability อันเนื่องมาจาก

ความหนืดยางคอมพาวด์ที่สูงด้วย

- เหมาดำที่มีปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะหรือมีอนุภาคขนาดเล็กแม้ว่าให้การเสริมแรงที่ดี แต่ในขณะเดียวกันกลับผลเสียต่อสมบัติด้าน Heat-build up ค่อนข้างชัดเจน โดยค่า Damping factor และ Loss modulus สามารถทำนายการเกิด Heat-build up ได้ จากผลการทดลองที่ได้พบว่าเกรด N990 ให้ Heat-build up ที่ต่ำที่สุดแต่เสริมแรงได้น้อย ด้วยเหตุนี้จึงควรใช้เหมาดำมากกว่าหนึ่งชนิดเพื่อให้สมบัติที่เหมาะสมตามความต้องการ (Property balancing)

- ในระบบเหมาดำผสมระหว่าง N326 กับ N774 พบว่า Cure behaviour ที่ได้ไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N326 และ N774 ซึ่งข้อมูลดังกล่าวถือว่าเป็นสิ่งที่ดีในการผลิตผลิตภัณฑ์ลูกกึ่ง เพราะผู้ผลิตไม่ต้องเสียเวลาในการทำ Cure optimisation process ใหม่เมื่อมีการปรับเปลี่ยนสัดส่วนเหมาดำดังกล่าว นอกจากนี้พบว่าการแปรเปลี่ยนปริมาณสัดส่วนเหมาดำระหว่าง N326 และ N774 แม้ว่าส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อสมบัติเชิงกลแต่กลับมีผลเป็นอย่างมากต่อสมบัติเชิงพลวัต

- ในระบบเหมาดำผสมระหว่าง N326 กับ N990 ที่มีความแตกต่างกันอย่างทั้งในแง่ปริมาณพื้นที่ผิวจำเพาะและโครงสร้าง (โดยความแตกต่างด้านพื้นที่ผิวจำเพาะมีมากกว่าด้านโครงสร้าง) พบว่า Cure behaviour ที่ได้จากการทดลองไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N326 และ N990 คล้ายคลึงกับในกรณีของระบบ N326 กับ N774 อย่างไรก็ตามในแง่ของสมบัติเชิงกล พบว่าเหมาดำเกรด N326 ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะมาก (อนุภาคขนาดเล็ก) และมีโครงสร้างสูงกว่าเหมาดำเกรด N990 อยู่เล็กน้อยสามารถเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพมากกว่ามาก ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัตพบว่าเมื่อปริมาณสัดส่วน N326 สูงขึ้นทำให้ยางผลิตภัณฑ์มีค่า Storage modulus ที่สูงพร้อมไปกับการเกิด ค่า Heat-build up ที่มากขึ้น ด้วย สัดส่วนนี้จึงเหมาะใช้ในงานที่มีการเกิด Deformation ขณะใช้งานที่ไม่สูงนัก

- ในระบบเหมาดำผสมระหว่าง N550 กับ N990 พบว่า Cure behaviour ที่ได้ไม่ขึ้นกับปริมาณสัดส่วนระหว่าง N550 และ N990 คล้ายคลึงกับในกรณีของระบบ N326 กับ N774 และระบบ

N326 กับ N990 ในส่วนของสมบัติเชิงกล พบว่าสมบัติดังกล่าวมีค่าสูงขึ้นกับปริมาณสัดส่วนเคมีดำ N550 และเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อปริมาณ N550 ที่ 12 phr ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัตพบว่าผลการทดลองมีแนวโน้มที่คล้ายคลึงกับในกรณีระบบเคมีผสม N326 กับ N990 ที่ผ่านมา กล่าวคืออย่างผลิตภัณฑ์ที่มีค่า Storage modulus ที่สูงพร้อมไปกับการเกิด ค่า Heat-build up ที่มากขึ้นด้วยเมื่อปริมาณสัดส่วน N550 สูงขึ้น โดยมี Magnitude ของการเปลี่ยนแปลงสมบัติเหล่านี้ชัดเจนน้อยกว่าระบบผสม N326 กับ N990

- ในระบบที่เสริมแรงด้วยซิลิกา พบว่า Cure behaviour แสดงการเกิด Cure promotion phenomenon จากการเติมซิลิกา ส่วนสมบัติเชิงกลมีการเปลี่ยนแปลงในลักษณะที่ความทนต่อแรงดึงและแรงฉีกสูงขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาสูงขึ้นจนถึง 30 phr จากนั้นเข้าสู่ค่าค่อนข้างคงที่ นอกจากนี้สมบัติเชิงพลวัตแสดงการเพิ่มสูงขึ้นของ Loss modulus และ Damping factor ที่ปริมาณซิลิกาสูงขึ้น บ่งบอกถึงการเกิด Heat-build up ที่สูงขึ้น

- ในระบบยางที่มีดินขาวอนุภาคนาโนเป็นสารเสริมแรง พบว่าผล Cure behaviour มีความคล้ายคลึงกับในกรณีของซิลิกาอย่างชัดเจนนั่นคือมีค่า Crosslink density ที่สูง พร้อมทั้งมีการเกิด Cure promotion phenomenon เมื่อเพิ่มปริมาณดินขาวดังกล่าว สมบัติเชิงกลแสดงแนวโน้มไปในทางเดียวกับการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมแต่ปริมาณที่เหมาะสมของดินขาวอนุภาคนาโนจะต่ำกว่ากรณีซิลิกา เนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากของดินขาวส่งผลให้การ Dispersion ที่ดีทำได้ยาก ในส่วนของสมบัติเชิงพลวัต พบว่าการใช้ดินขาวอนุภาคนาโนมีข้อได้เปรียบการใช้ซิลิกาเป็นสารเสริมแรงอย่างชัดเจน กล่าวคือสามารถเสริมแรงได้เหนือกว่าซิลิกาในปริมาณสารที่เท่ากัน และมี Heat-build up ที่ต่ำกว่า

- การใช้สารประเภท Trimethylolpropane trimethacrylate (TRIM) สามารถการปรับปรุง Processability ของยางคอมพาวด์ที่มีสารเสริมแรงปริมาณสูงได้ดี โดยไม่ส่งผลเสียต่อยาง HNBR ผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะในงาน ที่ต้องการมอดูลัสที่สูงและมีฮิสเทรีซิสที่ดี