



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

พอลิเมอร์ผสมหดตัวด้วยความร้อนเตรียมจากพลาสติกผสมด้วยยางธรรมชาติ

โดย รองศาสตราจารย์ ดร. วราภรณ์ ตันรัตน์กุล
นายธงศักดิ์ แก้วประกอบ
นางสาวนุชนาฏ นาคกุล

กุมภาพันธ์ 2553

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สัญญาเลขที่ RMU5080001 ขอขอบคุณนักศึกษาที่ช่วยงานทุกคน ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ และสาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ ครุภัณฑ์ และสถานที่ในการทำวิจัย

บทคัดย่อ

บทคัดย่อนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน ตามขอบข่ายของการทดลองดังนี้

พอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตที่มีปริมาณไวนิลอะซีเตต 18 โมล% ผสมกับยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพ็อกซีเดชัน 50 โมล% ในเครื่องผสมแบบปิด และทำการเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต ไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ถูกใช้เป็นสารเชื่อมโยง พอลิเมอร์ผสมประกอบด้วยยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ 10-50% โดยน้ำหนัก และทำการเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตในด้านการหดตัวด้วยความร้อน สมบัติเชิงกล และปริมาณผลึก ผลการทดลองพบว่า สมบัติเชิงกลลดลงเมื่อปริมาณยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์เพิ่มขึ้น เพราะไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ไม่ใช่สารเชื่อมโยงที่เหมาะสมต่อยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ การเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ไม่มีผลกระทบต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต ค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงสุดของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตและพอลิเมอร์ผสมมีค่าเท่ากับ 80% ยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ไม่มีอิทธิพลต่อสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตจากการตรวจสอบด้วยเครื่องดีพีเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริมิเตอร์ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนการกระเจิงของรังสีเอกซ์พบว่า ปริมาณผลึกมีความแตกต่างระหว่างก่อนดึงและหลังดึงยึดขึ้นทดสอบรวมทั้งหลังการหดตัวด้วยความร้อน เชื่อว่าอนุภาคของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ลดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต ส่งผลให้ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตมีค่าลดลง แต่ปริมาณการจัดเรียงตัวของโมเลกุลยังคงมีค่าสูงเพียงพอต่อการหดตัวด้วยความร้อน พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์แสดงความสามารถในการอัดรีดดีกว่าพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต ถ้ามีการเพิ่มความเร็วในการหมุนเก็บ ดังนั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจการอัดรีดที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมนี้แสดงค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนสูงกว่าค่าของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต

ทำการศึกษาร่วมเชื่อมโยงโมเลกุลของยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตตและยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ โดยกำหนดเรียกว่าระบบการเชื่อมโยง มีทั้งหมด 5 ระบบ ประกอบด้วย DCP (ไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์), S (กำมะถัน), Ph (ฟีนอลริกรีซิน), DCP+S (ไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ และกำมะถัน) และ DCP+Ph (ไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ และ ฟีนอลริกรีซิน) ไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์สามารถเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ในขณะที่กำมะถันและฟีนอลริกรีซินเป็นสารเชื่อมโยงของยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์เท่านั้น ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติอีพ็อกซีไคซ์ 10% และ 30% โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่าระบบ DCP ทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง เนื่องจากการเชื่อมโยงโมเลกุลในยางมีน้อย การใช้กำมะถันหรือฟีนอลริกรีซินทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น เพราะยางมีการวัลคาไนซ์ได้มากขึ้น สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคของยางในพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยาง 30% แสดงบทบาทที่สำคัญต่อสมบัติเชิงกลมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางน้อยกว่า (10 wt%) อนุภาคของยางไม่มีผลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต และการวัลคาไนซ์ยางไม่ส่งผลต่อการเพิ่มความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสม นอกจากนี้ ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลในยางส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสม เมื่อเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนในทุกระบบแล้ว ระบบ DCP+Ph เป็นระบบที่ดีที่สุด และพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางน้อยจะแสดงลักษณะที่ดีกว่า

ทำการศึกษาเปรียบเทียบอิทธิพลของไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ ยางธรรมชาติ และ สารเชื่อมโยงโมเลกุลอื่นๆ ของยางธรรมชาติ ที่มีต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน พอลิเอทิลีนที่เลือกใช้ได้แก่ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น โดยที่พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำที่ใช้มี 2 เกรด โดยมีค่าดัชนีการไหลที่ต่างกัน พบว่า การเติมไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ทำให้พอลิเอทิลีนเปราะมากขึ้น อิทธิพลของไคคิวมิลเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติ

ความทนต่อแรงดึงขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเอทิลีนและประสิทธิภาพของการเชื่อมโยงโมเลกุล การเติมไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ทำให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนลดต่ำลงเนื่องจากมีสมบัติความทนต่อแรงดึงต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าความทนต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาด ที่ต่ำลงอย่างมาก ดังนั้น การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติ จึงไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเอทิลีนด้วยไดคิมิวเปอร์ออกไซด์ ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิดและขึ้นรูปเป็นแผ่นด้วยเครื่องอัด ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเอทิลีนต่ำลง เนื่องจากมีความไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกันและยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคใหญ่ การเติมยางธรรมชาติไม่ได้เปลี่ยนแปลงความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน แต่ถ้ามีการเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ จะทำให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนนี้มีค่าลดลง ดังนั้น จึงไม่มีความจำเป็นในการใส่สารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ ค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ มีค่าลดลงมากกว่าที่ปรากฏในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นและพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง รูปร่างและขนาดของยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเอทิลีนและปริมาณยางธรรมชาติ มีแนวโน้มที่มีรูปร่างไม่แน่นอน ขนาดอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำมีขนาดใหญ่กว่าที่ปรากฏในพอลิเอทิลีนอีกสองชนิด ปริมาณผลึกและขนาดผลึกของพอลิเอทิลีนในพอลิเมอร์ผสมถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน/การกระเจิงของรังสีเอกซ์ ผลการทดลองพบว่ายางธรรมชาติทำให้ปริมาณผลึกและขนาดผลึกของพอลิเอทิลีนลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่การดึงยืดจะทำให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นแต่ขนาดผลึกมีค่าเล็กลง ถึงแม้ว่ายางธรรมชาติที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลจะรบกวนการเกิดผลึกในพอลิเอทิลีน แต่ไม่ได้ส่งผลกระทบต่อ การหดตัวด้วยความร้อน

Abstract

This work is classified into 3 parts due to the scope of the experiment.

Ethylene vinyl acetate (EVA, 18 mol% vinyl acetate) and epoxidized natural rubber (ENR, 50 mol% epoxidation) were blended in an internal mixer and compared to EVA. Dicumyl peroxide (DCP) was used as a curing agent. The blends consisted of 10 – 50 wt% of ENR and were compared to crosslinked EVA in terms of heat shrinkage, mechanical properties and degree of crystallinity. It is found that the blends showed a decrease in mechanical properties with increasing ENR content because DCP was not a good vulcanizing agent of ENR. The addition of ENR did not affect heat shrinkability of EVA. The maximum heat shrinkage obtained was 80% for EVA and the blends. ENR did not affect thermal properties of EVA investigated by the differential scanning calorimetry (DSC). The X-ray diffractometry (XRD) showed discrepancy in degree of crystallinity before and after specimen stretching as well as after heat shrinking. It is believed that ENR particles decreased molecular orientation of EVA resulting in a decrease in degree of crystallinity but the remained orientation was sufficient for heat shrinking. The blend showed better extrudability than EVA after increasing take-up speed. Therefore, the extruded tube prepared from the blend provided higher heat shrinkage than EVA tube.

Ethylene vinyl acetate (EVA) and epoxidized natural rubber (ENR) were blended in an internal mixer. Five different types of curing systems were employed: dicumyl peroxide (DCP), sulfur (S), phenolic resin (Ph), DCP+S and DCP+Ph. DCP could crosslink both EVA and ENR while S and Ph were curing agents for ENR. Polymer blends containing 10 and 30 wt% of ENR were prepared. It was found that the DCP system provided the lowest tensile properties and tear strength because of low crosslinking in ENR phase. Addition of sulfur or phenolic resin increased mechanical properties due to better vulcanization in rubber phase. Mechanical properties of the blends decreased with increasing ENR content. The rubber particle size in the blends containing 30% ENR played a more important role in mechanical properties than the blends containing 10% ENR. ENR particles did not affect heat shrinkability of EVA and the well vulcanized rubber phase was not required for high heat shrinkage. Furthermore, heat shrinkage of the blends slightly changed as ENR content increased for all curing systems. Regarding to mechanical properties and heat shrinkability, the most appropriate curing system was DCP+Ph and the lower ENR content was most favorable.

Effect of dicumyl peroxide (DCP), natural rubber (NR) and curing agents of natural rubber on tensile properties and heat shrinkage of polyethylene was studied. Polyethylene (PE) in this study included high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). There were two grades of LDPE based on melt index. It was found that the addition of DCP made PE more brittle. Effect of DCP on tensile properties depended on type of PE and an efficiency of the curing agents. Heat shrinkage of PE decreased after adding DCP because of low tensile properties, particularly the very low tensile strength and elongation at break. Therefore, DCP was not used for the preparation of PE/NR blends, in order to not crosslink PE. The PE/NR blends were prepared by using the internal mixer and compression molding was applied to perform sheet specimens. NR decreased tensile properties of PE because of incompatibility and large size of NR particles but it did

not affect heat shrinkage of PE. However, if there was crosslink in NR, the heat shrinkage of PE decreased. The reduction of heat shrinkage of LDPE was higher than that of LLDPE and HDPE. Shape and size of NR particles were dependent of type of PE and NR content. NR particle shape was irregular. The particle size of NR in LDPE was much bigger than that in LLDPE and HDPE. Degree of crystallinity and crystallite size of PE in the blends were determined by using XRD technique. It was found that NR decreased degree of crystallinity and crystallite size and higher NR content caused more reduction whereas specimen extension increased degree of crystallinity and crystallite size. Although uncrosslinked NR showed influence in crystallization of PE but NR did not affect heat shrinkage of PE.

สารบัญ

กิตติกรรมประกาศ	i
บทคัดย่อ	ii
Abstract	iv
สารบัญตาราง	x
สารบัญรูป	xiv
คำย่อและสัญลักษณ์	xvii
หน้าสรุปโครงการ	xix
บทนำ	1
ตอนที่ 1 EVA/ENR blends	
1.1 วัตถุประสงค์	2
1.2 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ	2
1.3 วิธีการทดลอง	
1.3.1 วิธีการเตรียมชิ้นทดสอบ	3
1.3.1.1 การผสม EVA และ DCP	3
1.3.1.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม	3
1.3.1.3 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน	4
1.3.1.4 การขึ้นรูปท่อกว้างด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว	4
1.3.2 วิธีการทดสอบ	6
1.3.2.1 การทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน	6
1.3.2.2 การทดสอบการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกว้าง	8
1.3.2.3 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง	8
1.3.2.4 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด	9
1.3.2.5 การทดสอบสมบัติหลังการบ่มแรงด้วยความร้อน	9
1.3.3 การตรวจสอบคุณสมบัติ	9
1.3.3.1 การทดสอบการบวมตัว	9
1.3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry	10
1.3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy	10
1.3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer	10
1.3.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy	11
1.4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	11
1.4.1 ผลการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA	11
1.4.1.1 อิทธิพลการเชื่อมโยงโมเลกุลที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA	11
1.4.1.2 อิทธิพลสภาวะการทดสอบที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ crosslinked EVA	12
1.4.1.3 อิทธิพลของเวลาในการขึ้นรูปที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ crosslinked EVA	14

1.4.1.4 อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อความสามารถในการหดตัว ด้วยความร้อนของ crosslinked EVA	15
1.4.2 ผลการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends	15
1.4.2.1 อิทธิพลของปริมาณ ENR	15
1.4.2.2 อิทธิพลของปริมาณ DCP	16
1.4.2.3 อิทธิพลของสภาวะการอบก่อนตั้งยัด (T_1, t_1)	16
1.4.2.4 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล	17
1.4.3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและการบวมตัวของ EVA และ EVA/ENR blends	19
1.4.3.1 อิทธิพลของปริมาณ DCP และเวลาในการขึ้นรูปของ EVA	19
1.4.3.2 อิทธิพลของปริมาณ ENR	22
1.4.3.3 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล	24
1.4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	28
1.4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC	30
1.4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA	31
1.4.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR	33
1.4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM	34
1.4.9 ผลการขึ้นรูปท่อกลวง	39
1.4.9.1 EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr	39
(i) อิทธิพลของอุณหภูมิในการขึ้นรูปท่อกลวง	39
(ii) อิทธิพลของความเร็วในการม้วนเก็บท่อกลวงต่อความสามารถ ในการหดตัวด้วยความร้อน	40
(iii) อิทธิพลของอุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวของท่อกลวง ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน	40
(iv) อิทธิพลของเวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวของท่อกลวง ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน	41
1.4.9.2 พอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA และ ENR	41
(i) อิทธิพลของ ENR ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน ของท่อกลวง	41
(ii) อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความสามารถใน การหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง	42
1.4.9.3 การบวมตัวของท่อกลวง	43
1.4.9.4 ความสม่ำเสมอความหนาของท่อกลวง	43
1.5 สรุปผลการทดลอง	43
ตอนที่ 2 HDPE, LLDPE และ LDPE	
2.1 วัตถุประสงค์	45
2.2 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ	45
2.3 วิธีการทดลอง	45
2.3.1 การผสม PE และ DCP	45
2.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน	45

2.3.3	วิธีการทดสอบ	46
2.3.3.1	การทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน	46
2.3.3.2	การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง	46
2.3.3.3	การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด	46
2.3.4	การตรวจสอบคุณลักษณะ	46
2.3.4.1	การทดสอบการบวมตัว	46
2.3.4.2	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry	46
2.3.4.3	การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer	46
2.3.4.4	การตรวจสอบด้วยเทคนิคทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์	46
2.4	ผลการทดลอง	47
2.4.1	HDPE	47
2.4.2	LLDPE	50
2.4.3	LDPE	53
2.4.4	ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่าง ๆ	57
2.4.5	สมบัติกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลวัต	59
2.5	สรุปผลการทดลอง	64
ตอนที่ 3 PE/NR blends		
3.1	วัตถุประสงค์	65
3.2	สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ	65
3.3	วิธีการทดลอง	65
3.3.1	การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติ	65
3.3.2	การหาขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD	66
3.4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	67
3.4.1	HDPE/NR blends	67
3.4.1.1	สมบัติเชิงกล การหดตัวด้วยความร้อน และสัณฐานวิทยา	67
3.4.1.2	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติ	70
3.4.2	LLDPE/NR blends	75
3.4.2.1	สมบัติเชิงกล การหดตัวด้วยความร้อน และสัณฐานวิทยา	75
3.4.2.2	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติ	78
3.4.3	LDPE1/NR blends	82
3.4.4	LDPE2/NR blends	85
3.5	สรุปผลการทดลอง	88
3.6	เอกสารอ้างอิง	89
Output ที่ได้จากโครงการ		
ภาคผนวก		
ก.	บทความวิชาการ (reprint) เรื่อง Effect of rubber content on mechanical properties and heat shrinkage of ethylene vinyl acetate copolymer blended with epoxidized natural rubber	93
ข.	บทความวิชาการ (accepted manuscript – author proof) เรื่อง Effect of	

	different curing systems on heat shrinkability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate / epoxidized natural rubber blends	103
ก.	บทความวิชาการ (manuscript) เรื่อง Comparison on tensile properties and heat shrinkage of different polyethylenes and natural rubber/ polyethylene blends	114
ง.	บทคัดย่อเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007.	132
จ.	บทคัดย่อเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ the 8 th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Funcional Polymers (STEPI 8), University Montpellier II, Montpellier, France, June 9 – 11, 2008.	136
ฉ.	บทคัดย่อเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ the 2 nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers, โรงแรมอิมพีเรียล คีนส์ปาร์ค กรุงเทพฯ, 25-28 มิถุนายน 2550	139
ช.	บทคัดย่อเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007	145

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	สูตรยางคอมปาวด์ที่ใช้กำมะถันและฟีนอลิกรีซินเป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR	4
ตารางที่ 2	อิทธิพลของการเชื่อมโยงโมเลกุลและ T_2 ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240%	11
ตารางที่ 3	อิทธิพลของเวลาอบระหว่างดองยัด (t_2) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240%	12
ตารางที่ 4	อิทธิพลของอุณหภูมิในการอบหด (T_3) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240%	13
ตารางที่ 5	อิทธิพลของเวลาในการอบหด (t_3) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240%	13
ตารางที่ 6	อิทธิพลของการอบขึ้นรูปทดสอบ (T_1, t_1) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240 %	14
ตารางที่ 7	อิทธิพลของการอบขึ้นรูปทดสอบ (T_1, t_1) ที่ระยะยัดต่างๆ ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240 %	14
ตารางที่ 8	อิทธิพลของเวลาในการขึ้นรูปต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240 %	15
ตารางที่ 9	อิทธิพลของปริมาณ DCP ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดองยัด 240%	15
ตารางที่ 10	อิทธิพลของปริมาณ ENR ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends ที่ถูกดองยัด 400%	15
ตารางที่ 11	สมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends ที่ถูกดองยัดระยะต่างๆ ทำการทดลองที่สภาวะ 90,5/90,5/120,1	16
ตารางที่ 12	อิทธิพลของปริมาณ DCP ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ถูกดองยัด 400%	16
ตารางที่ 13	อิทธิพลของ (T_1, t_1) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ถูกดองยัดระยะต่างๆ	17
ตารางที่ 14	อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ที่ถูกดองยัดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ ($T_{room}/90,5/120,1$)	17
ตารางที่ 15	อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ที่ถูกดองยัดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ (100,5/90,5/120,1)	18
ตารางที่ 16	อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 30%-ENR blend ที่ถูกดองยัดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ (100,5/90,5/120,1)	19
ตารางที่ 17	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ EVA ที่มีปริมาณ DCP ต่างกันและขึ้นรูปในเวลาต่างๆ	20
ตารางที่ 18	การต้านทานการฉีกขาดของ EVA ที่มีปริมาณ DCP ต่างกันและขึ้นรูปในเวลาต่างๆ	20
ตารางที่ 19	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C เป็นเวลา 7 วัน	21
ตารางที่ 20	การเปลี่ยนแปลงสมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C เป็นเวลา 7 วัน	21

ตารางที่ 21	ปริมาณการบวมตัวของ crosslinked EVA	22
ตารางที่ 22	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม	23
ตารางที่ 23	ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ EVA และพอลิเมอร์ผสม	23
ตารางที่ 24	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสมหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C 7 วัน	23
ตารางที่ 25	การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม	24
ตารางที่ 26	ปริมาณการบวมตัวของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม	24
ตารางที่ 27	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ 10%-ENR blends และ EVA	25
ตารางที่ 28	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ 30%-ENR blends และ EVA	25
ตารางที่ 29	ความต้านทานต่อการฉีกขาดของพอลิเมอร์ผสมและ EVA	26
ตารางที่ 30	สมบัติความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 10%-ENR blends	26
ตารางที่ 31	การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 10%-ENR blends	27
ตารางที่ 32	สมบัติความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 30%-ENR blends	27
ตารางที่ 33	การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 30%-ENR blends	27
ตารางที่ 34	การบวมตัวของพอลิเมอร์ผสม	28
ตารางที่ 35	ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมและ EVA	29
ตารางที่ 36	สมบัติทางความร้อนของ crosslinked EVA	30
ตารางที่ 37	สมบัติทางความร้อนของ 10%-ENR blend	31
ตารางที่ 38	ค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ของสูตรต่าง ๆ	33
ตารางที่ 39	ลักษณะทางกายภาพของท่อกลวงที่ขึ้นรูปในสภาวะอุณหภูมิต่างกัน	39
ตารางที่ 40	อิทธิพลของความเร็วในการหมุนเก็บต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr ที่ความเร็วในการหมุนเก็บท่อต่าง ๆ	40
ตารางที่ 41	อิทธิพลของอุณหภูมิเพื่อการหดตัวต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr	41
ตารางที่ 42	อิทธิพลของเวลาอบเพื่อการหดตัวต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr	41
ตารางที่ 43	อิทธิพลของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงที่ใช้ความเร็วในการหมุนเก็บต่างกัน	42
ตารางที่ 44	อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงเมื่อระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่างกันที่ความเร็วในการหมุนเก็บต่างกัน	42
ตารางที่ 45	ความหนาขึ้นตัวอย่างท่อกลวงของระบบ DCP ที่ปริมาณ ENR 10 wt% อุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C และความเร็วรอบการหมุนเก็บ 12 rpm	43
ตารางที่ 46	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	48
ตารางที่ 47	ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	48
ตารางที่ 48	ผลของอุณหภูมิต่อลักษณะทางกายภาพของ HDPE	49

ตารางที่ 49	ผลของอุณหภูมิต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE	49
ตารางที่ 50	ผลของเวลาในการทดลองต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE	49
ตารางที่ 51	ผลของปริมาณการดึงยึดต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE	50
ตารางที่ 52	ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE	50
ตารางที่ 53	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	51
ตารางที่ 54	ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	52
ตารางที่ 55	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE ที่สภาวะทดสอบต่าง ๆ	52
ตารางที่ 56	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE ที่สภาวะทดสอบต่าง ๆ	53
ตารางที่ 57	ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE	53
ตารางที่ 58	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	54
ตารางที่ 59	ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	54
ตารางที่ 60	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ที่สภาวะทดสอบต่าง ๆ	55
ตารางที่ 61	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ที่สภาวะทดสอบต่าง ๆ	55
ตารางที่ 62	ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1	55
ตารางที่ 63	สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	56
ตารางที่ 64	ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่าง ๆ	56
ตารางที่ 65	ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1	57
ตารางที่ 66	ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่าง ๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC	58
ตารางที่ 67	ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่าง ๆ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	59
ตารางที่ 68	สูตรยางธรรมชาติคอมปาวด์ที่มีสารเชื่อมขวางโมเลกุลชนิดต่าง ๆ	66
ตารางที่ 69	สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE/NR blends	68
ตารางที่ 70	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends	68
ตารางที่ 71	ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ HDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	70
ตารางที่ 72	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 10 wt%	71
ตารางที่ 73	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 30 wt%	72
ตารางที่ 74	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE/NR blends	72
ตารางที่ 75	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 10 wt%	73
ตารางที่ 76	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 30 wt%	73
ตารางที่ 77	สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends	75

ตารางที่ 78	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends	76
ตารางที่ 79	ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	78
ตารางที่ 80	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 10 wt%	79
ตารางที่ 81	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 30 wt%	79
ตารางที่ 82	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends	79
ตารางที่ 83	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 10 wt%	80
ตารางที่ 84	อิทธิพลของสารเชื่อมขวางโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 30 wt%	81
ตารางที่ 85	สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE1/NR blends	83
ตารางที่ 86	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1/NR blends	83
ตารางที่ 87	ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LDPE1/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	85
ตารางที่ 88	สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE2/NR blends	86
ตารางที่ 89	ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE2/NR blends	86
ตารางที่ 90	ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LDPE2/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	88

สารบัญรูป

รูปที่ 1	ภาพแสดงการขึ้นรูปท่อกลวงด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว	5
รูปที่ 2	ภาพแสดงการม้วนเก็บท่อกลวง	5
รูปที่ 3	รูปร่างตัวอย่างขึ้นทดสอบสำหรับการทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน	6
รูปที่ 4	อุปกรณ์ดึงยึดขึ้นทดสอบ	6
รูปที่ 5	ภาพแสดงการดึงยึดขึ้นทดสอบด้วยมือ	7
รูปที่ 6	อุปกรณ์ดึงยึดขึ้นทดสอบที่มีขึ้นทดสอบถูกดึงยึด	7
รูปที่ 7	ภาพแสดงขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการหดตัวของขึ้นทดสอบ	7
รูปที่ 8	กราฟความเค้น-ความเครียดของ EVA ที่ไม่มี DCP และมี DCP ปริมาณ 0.5 pph	20
รูปที่ 9	กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมทำการขึ้นรูปเป็นเวลา 10 min	22
รูปที่ 10	กราฟความเค้น-ความเครียดของ 10%-ENR blends ที่ใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลต่าง ๆ	24
รูปที่ 11	กราฟความเค้น-ความเครียดของ 30%-ENR blends ที่ใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลต่าง ๆ	25
รูปที่ 12	XRD pattern ของตัวอย่าง แสดงส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน	28
รูปที่ 13	XRD pattern ของ 50%-ENR blend ผสม 0.5 pph DCP; (a) ก่อนการดึงยึด, (b) ระหว่างการดึงยึด 400 %, (c) หลังการหดตัว	29
รูปที่ 14	Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น โดยใส่ DCP 0.5 pph	31
รูปที่ 15	Loss modulus ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นโดยใส่ DCP 0.5 pph	32
รูปที่ 16	$\tan \delta$ ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นโดยใส่ DCP 0.5 pph	32
รูปที่ 17	$\tan \delta$ ของ EVA ที่มี DCP ปริมาณ 0.5 pph	33
รูปที่ 18	FTIR spectra ของ EVA ที่มี DCP ปริมาณ 0.5 pph	34
รูปที่ 19	SEM micrographs ของ tensile-fractured surface ของ 30%-ENR blend	34
รูปที่ 20	SEM micrographs ของพอลิเมอร์ผสมแสดงผิวหน้าที่ได้จากการหัก หลังแช่ในไนโตรเจนเหลว	35
รูปที่ 21	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 80°C	36
รูปที่ 22	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60°C	36
รูปที่ 23	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 10%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60°C	37
รูปที่ 24	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 50%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60°C	37
รูปที่ 25	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ผสม DCP	38
รูปที่ 26	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ผสม DCP+Ph	38
รูปที่ 27	ลักษณะของขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิโซนต่างๆ โดยกำหนดความเร็วในการม้วนเก็บท่อกลวง 6 rpm ตัวอย่างเดียวกันกับที่อธิบายในตารางที่ 39	39
รูปที่ 28	สเปกตรัมของ PE ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	47
รูปที่ 29	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ	47
รูปที่ 30	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ	51

รูปที่ 31	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ	54
รูปที่ 32	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ	56
รูปที่ 33	DSC thermograms ของแผ่นพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิด	57
รูปที่ 34	XRD patterns ของแผ่นพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิด	58
รูปที่ 35	Dynamic mechanical spectra ของ HDPE	60
รูปที่ 36	Dynamic mechanical spectra ของ LLDPE	61
รูปที่ 37	Dynamic mechanical spectra ของ LDPE1	62
รูปที่ 38	Dynamic mechanical spectra ของ LDPE2	63
รูปที่ 39	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ HDPE/NR blends	68
รูปที่ 40	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ HDPE/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	69
รูปที่ 41	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ HDPE/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	69
รูปที่ 42	XRD patterns ของ HDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	69
รูปที่ 43	กราฟความเค้น-ความเครียดของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุล ใน NR: (a) NR 10 wt% และ (b) NR 30 wt%	71
รูปที่ 44	Storage modulus ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph	74
รูปที่ 45	Loss modulus ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph	75
รูปที่ 46	$\tan \delta$ ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph	75
รูปที่ 47	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LLDPE/NR blends	76
รูปที่ 48	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LLDPE/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	76
รูปที่ 49	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LLDPE/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	77
รูปที่ 50	XRD patterns ของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	77
รูปที่ 51	กราฟความเค้น-ความเครียดของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวาง โมเลกุลใน NR: (a) NR 10 wt% และ (b) NR 30 wt%	78
รูปที่ 52	Storage modulus ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph	81
รูปที่ 53	Loss modulus ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่าง ด้วยระบบ Ph	81
รูปที่ 54	$\tan \delta$ ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph	82
รูปที่ 55	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE1/NR blends	82
รูปที่ 56	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE1/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	83
รูปที่ 57	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE1/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	84
รูปที่ 58	XRD patterns ของ LDPE1/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	84
รูปที่ 59	กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE2/NR blends	86
รูปที่ 60	SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE2/NR blends	

ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	87
รูปที่ 61 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE2/NR blends	
หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR	87
รูปที่ 62 XRD patterns ของ LDPE2/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี	87

คำย่อและสัญลักษณ์

คำย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
ASTM	American Society for Testing and Materials	มาตรฐานการทดสอบวัสดุของสหรัฐอเมริกา
ATR	attenuated total reflection	แอทเทนนูเอทเทดโทโทลรีเฟลคชัน
cm	centimeter	เซนติเมตร
DCP	dicumyl peroxide	ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์
DMTA	dynamic mechanical thermal analysis	การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ ความร้อนเชิงพลวัต
DSC	differential scanning calorimetry	ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคัลลอรีเมตรี
E	modulus	มอดุลัส
ENR	epoxidized natural rubber	ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์
EVA	poly(ethylene vinyl acetate)	พอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต
FTIR	fourier transformed infrared	ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด
g	gram	กรัม
g/cm ³	gram per cubic centimeter	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
g/10min	gram per ten minute	กรัมต่อสิบmin
h	hour	h
HDPE	high density polyethylene	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง
HS	heat shrinkage	เปอร์เซ็นต์การหดตัว
Hz	Hertz	เฮิรตซ์
in	inch	นิ้ว
J/g	joule per gram	จูลต่อกรัม
Kg/cm ²	kilogram per square centimeter	กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร
L	observed distance between bench marks on the intended specimen,	ระยะที่ขึ้นทดสอบสามารถยึดตัวได้จนขาด
	liter	ลิตร
LDPE	low density polyethylene	พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ
LLDPE	linear low density polyethylene	พอลิเอทิลีนชนิดเส้นตรงและมีความหนาแน่นต่ำ
L ₀	original distance between bench	ระยะกำหนดก่อนทำการทดสอบ
m	meter	เมตร
ml	milliliter	มิลลิลิตร
mm	millimeter	มิลลิเมตร
mm/min	millimeter per minute	มิลลิเมตรต่อนาที
min	minute	นาที
MPa	mega pascal	เมกะพาสคาล

คำย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
N	newton	นิวตัน
N/mm ²	newton per millisquare	นิวตันต่อตารางมิลลิเมตร
MEK	methyl ethyl keton	เมทิลเอทิลคีโตน
PE	polyethylene	พอลิเอทิลีน
Ph	phenolic resin	ฟีนอลิครเรซิน
pph	part per hundred	ส่วนในร้อยส่วน
rpm	round per minute	รอบต่อนาที
S	sulfur	กำมะถัน
SEM	scanning electron microscope	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
wt%	weight percent	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
XRD	X-ray diffraction	การกระเจิงของรังสีเอกซ์
ZnO	zinc oxide	ซิงค์ออกไซด์

สัญลักษณ์	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
Å	angstrom	อังสตรอม (10^{-10} เมตร)
°C	degree Celsius	องศาเซลเซียส
°C/min	degree Celsius per minute	องศาเซลเซียสต่อนาที
E'	storage modulus	ค่ามอดุลัสสะสม
E''	loss modulus	ค่ามอดุลัสสูญเสีย
λ	wavelength	ความยาวคลื่น
σ_b	stress at break	ความเค้น ณ จุดขาด
ϵ_b	strain at break	ความเครียด ณ จุดขาด
μm	micrometer	ไมโครเมตร (10^{-6} เมตร)
$\tan \delta$	loss tangent	ค่าแทนเจนต์สูญเสีย
θ	theta	เทต้า
σ_y	yield stress	ความเค้น ณ จุดคราก
ϵ_y	yield strain	ความเครียด ณ จุดคราก

หน้าสรุปโครงการ

(Executive Summary)

1. รายละเอียดเกี่ยวกับโครงการวิจัย

1.1 ชื่อเรื่อง

พอลิเมอร์ผสมหดตัวได้ด้วยความร้อนเตรียมจากพลาสติกผสมด้วยยางธรรมชาติ
Heat-shrinkable polymer blended with natural rubber

1.2 ชื่อผู้วิจัย

1. รองศาสตราจารย์ ดร. วรภรณ์ ตันรัตนกุล

2. นายธงศักดิ์ แก้วประกอบ

3. นางสาวนุชนาฏ นาคกุล

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา

หมายเลขโทรศัพท์ 074-288362

โทรสาร 074-446925

E-mail: varaporn.t@psu.ac.th

2. ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติรายใหญ่ที่สุดของโลก การบริโภคยางธรรมชาติภายในประเทศมีเพียงประมาณร้อยละ 10 ของผลผลิต ในขณะที่ร้อยละ 90 ของผลผลิตถูกส่งออกไปยังต่างประเทศ และมากกว่าร้อยละ 70 ของปริมาณการส่งออกจะเป็นรูปวัตถุดิบ เช่น ยางแผ่นรมควัน ยางแท่ง และน้ำยางข้น ดังนั้น รัฐบาลจึงมีนโยบายเพิ่มการใช้ยางธรรมชาติภายในประเทศให้มากขึ้น นอกจากนี้สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยตระหนักถึงความสำคัญของการวิจัยด้านยางธรรมชาติ จึงกำหนดหัวข้อวิจัยด้านยางธรรมชาติให้เป็นโครงการวิจัยแห่งชาติ ด้วยเหตุนี้การวิจัยที่มีการนำยางธรรมชาติไปใช้ในรูปแบบต่างๆ จึงมีความสำคัญต่อการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศ การนำยางธรรมชาติผสมกับพลาสติกเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ นี้ เป็นแนวทางหนึ่งของหัวข้อวิจัยที่มีนักวิจัยทำการทดลองเป็นจำนวนมาก ทั้งภายในประเทศและต่างประเทศ เพื่อให้ผลงานวิจัยเป็นไปอย่างมีทิศทาง นักวิจัยควรกำหนดผลิตภัณฑ์เป้าหมายเพื่อให้ผลการวิจัยมีลักษณะเป็นรูปธรรม โครงการวิจัยนี้มีผลิตภัณฑ์เป้าหมายคือท่อหยดที่หดตัวได้ด้วยความร้อน (heat-shrinkable tube) โดยลักษณะของยางธรรมชาติเองไม่สามารถทำเป็นท่อหดตัวด้วยความร้อนได้ เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่ไม่เหมาะสม แต่สามารถนำยางธรรมชาติไปผสมกับพลาสติกที่มีความสามารถทำเป็นท่อหดตัวด้วยความร้อนได้ ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเลือกใช้ยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ผสมกับพลาสติกที่ผลิตได้ในประเทศ เช่น poly(ethylene vinyl acetate) (EVA) หรือ low-density polyethylene (LDPE) โดยยางธรรมชาติจะช่วยเพิ่มความสามารถในการโค้งงอ (flexibility) ให้กับพลาสติกเหล่านี้ จนอาจถึงขั้นเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ก็ได้ จากการตรวจสอบเอกสาร ยังไม่พบการวิจัยหรือการผลิตทางการค้าที่ใช้พอลิเมอร์ผสมที่เสนอในโครงการวิจัยนี้ นอกจากนี้โครงการวิจัยนี้จะเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับโครงการวิจัยในอนาคตสองโครงการคือ การทำท่อหดตัวด้วยความร้อนที่สามารถกักเก็บคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าได้ และ polymer-clay nanocomposites ที่ใช้เป็นตัวนำความร้อน ซึ่งหัวข้อนี้เป็นงานวิจัยของมหาวิทยาลัยต่างประเทศในด้านการประยุกต์ใช้ของ polymer-clay nanocomposites ที่เกี่ยวข้องกับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ผู้เสนอโครงการวิจัยกำลังทำวิจัยเรื่องพอลิเมอร์ที่กักเก็บคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเตรียมจากยางธรรมชาติและพอลิซิลิโคน-ดินขาวนาโนคอมโพสิต การนำองค์ความรู้จากงานวิจัยหัวข้อต่างๆ ให้เชื่อมโยงกันได้ จะเป็นการพัฒนานักวิจัย ทำให้สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่และพัฒนาผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ ได้

พอลิเมอร์ที่หดตัวได้ด้วยความร้อนมีทั้งที่เป็นพลาสติกและอีลาสโตเมอร์ เช่นแผ่นฟิล์มพลาสติกที่ใช้ในงานบรรจุภัณฑ์ หรือท่อพลาสติกสำหรับรัศสายไฟฟ้า ชิ้นส่วนที่ทำจากอีลาสโตเมอร์ที่ใช้ในงานประเภทนี้ได้แก่ ท่อรัศสายไฟฟ้า ปลั๊กไฟฟ้า อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ท่อเชื่อมสายไฟฟ้า เป็นต้น พอลิเมอร์ที่ใช้ในทางการค้าสำหรับผลิตภัณฑ์แบบท้อ (heat-shrinkable tube) ได้แก่ polyolefins (PE, PP), PVDF (Kynar[®]), silicone, teflon, PVC, polychloroprene, fluoroelastomer (Viton[®]) และบล็อกโคพอลิเมอร์หรือโคพอลิเมอร์ตระกูลต่อไปนี้เป็น polyetherurethanes, polyesterurethanes, polyetherpolyesters และ polyetherpolyamides ท่อหดตัวด้วยความร้อนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการใช้อย่างแพร่หลายและมีลักษณะเป็น niche product การผลิตทางการค้ามีทั้งที่เป็นท้อแข็งและท้ออ่อน การผลิตท้ออ่อนสามารถทำได้โดยการเลือกใช้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะโค้งงอได้ดี หรือผสมยางสังเคราะห์ ถ้าหากเราสามารถทำท้ออ่อนที่ได้จากการผสมยางธรรมชาติ จะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติ

EVA ได้รับความสนใจในการนำมาศึกษาเป็นท้อหดตัวด้วยความร้อน เนื่องจากมีลักษณะใกล้เคียงกับ LDPE สามารถทำการเชื่อมโยงโมเลกุลได้ง่ายด้วยรังสี อิเล็กตรอน และเปอร์ออกไซด์ มีความต้านทานต่อการแตกหักจากความเค้นสูง เป็นฉนวนไฟฟ้า ทนสารเคมี ขึ้นรูปได้ง่าย และมีราคาถูก การนำยางธรรมชาติซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วผสมกับ EVA ซึ่งเป็นพลาสติกที่มีขั้ว อาจทำให้พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้ไม่ดี แนวทางแก้ไขคือการตัดแปรยางธรรมชาติให้มีขั้ว คือการทำเป็นยาง ENR โดยที่ยางชนิดนี้ได้มีการผลิตจำหน่ายภายในประเทศแล้ว มีการนำ LDPE ที่ผสมยางสังเคราะห์ผลิตเป็นท้อหดตัวด้วยความร้อนทางการค้าแล้ว แต่ยังไม่มีการวิจัยที่ใช้ LDPE/NR blends เป็นพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน

3. วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ที่หดตัวได้ด้วยความร้อนจากพลาสติกที่ผลิตได้ภายในประเทศ (EVA, PE) ผสมกับยางธรรมชาติหรือยางธรรมชาติอีพ็อกซีไดซ์
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความสามารถในการหดตัวและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากข้อที่ 1
3. ศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุล เช่น สันฐานวิทยา ปริมาณผลึก และปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล ที่มีต่อความสามารถในการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้

4. ระเบียบวิธีการวิจัย ตรวจสอบก่อนว่าถูกต้องไหม

1. ผสมพลาสติกและยาง (EVA/ENR และ LDPE/NR) ในอัตราส่วนต่างๆ เช่น 90/10, 80/20, 70/30 60/40 และ 50/50 ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (BrabenderTM) เติมสารเคมีเพื่อทำการเชื่อมโยงโมเลกุลของพลาสติกและยางในปริมาณต่างๆ เช่น 0.5-3% หาสภาวะการผสมและสูตรคอมปาวด์ที่เหมาะสม เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ผสมที่มีสมบัติเชิงกลดี เช่น tensile properties ใกล้เคียง rule of mixture ทั้งนี้จะเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของพอลิเมอร์ผสมกับพลาสติกเริ่มต้นด้วย สารเคมีที่เชื่อมโยงโมเลกุลของพลาสติกคือ dicumyl peroxide (DCP) สารเคมีที่เชื่อมโยงโมเลกุลของยางคือ DCP ฟีนอลริคเรซิน และ กำมะถัน อาจมีการใช้สารเพื่อช่วยทำให้ยางผสมมีความเข้ากันได้ดีขึ้น เนื่องจากยางผสมนี้จะต้องมีลักษณะเป็น compatible blends
2. ขึ้นรูปชิ้นทดสอบเป็นแผ่นซีทหนาประมาณ 1 mm ด้วยเครื่องอัดที่เวลาต่างๆกัน เพื่อศึกษาปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล ตัดชิ้นทดสอบให้มีขนาดที่เหมาะสมต่อการดึงยึด เช่น 5 mm x 70 mm ทำเครื่องหมายระยะห่างบริเวณศูนย์กลางของชิ้นทดสอบประมาณ 20-25 mm เรียกระยะนี้ว่า "L₀" ดึงยึดด้วยอุปกรณ์ที่ตัดแปลงเองให้มีระยะยึดตามที่ต้องการ เช่น 60-300% ควบคุมอัตราเร็วการดึงยึด

- นำชิ้นทดสอบที่ถูกซึ่งอยู่ในอุปกรณ์ดึงยืดอบในตู้อบที่อุณหภูมิต่างๆ (stretching temperature) เช่น 50 – 120°C เป็นเวลาต่างๆ (stretching time) เช่น 3–20 min แล้วรีบจุ่มลงในน้ำแข็งทันที แช่ในน้ำแข็งเป็นเวลาประมาณ 5–10 min แกะชิ้นทดสอบออกจากอุปกรณ์ดึงยืด วัดความยาวของระยะยืดทันที (L_1) วางชิ้นทดสอบบนโต๊ะที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 h วัดระยะยืดอีกครั้งหนึ่งกำหนดให้เป็น L_2 สังเกตว่าความยาว L_1 และ L_2 ต่างกันหรือไม่ ในช่วงระยะเวลา 24 h นี้ จะมีการวัดความยาวของระยะยืด เพื่อตรวจสอบว่าชิ้นทดสอบอยู่ในสภาวะสมดุลก่อนที่จะนำไปอบในขั้นต่อไปหรือไม่ โดยหลักการแล้วจะใช้ระยะยืด L_2 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การหดตัว
- นำชิ้นทดสอบจากข้อ 3 อบที่อุณหภูมิต่างๆ (shrinking temperature) เช่น 70–150°C เป็นเวลาต่างๆ เช่น 1–5 min วัดความยาวของระยะที่ทำเครื่องหมายไว้ (L_0) ทันที ระยะที่หดตัวนี้กำหนดให้เป็น L_3 วางชิ้นทดสอบบนโต๊ะที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 h วัดความยาวของระยะที่ทำเครื่องหมายไว้ (L_0) กำหนดให้เป็น L_4 สังเกตว่าความยาว L_3 และ L_4 ต่างกันหรือไม่ ในช่วงระยะเวลา 24 h นี้ จะมีการวัดความยาวของระยะนี้ เพื่อตรวจสอบว่าชิ้นทดสอบอยู่ในสภาวะสมดุลหรือไม่ ก่อนที่จะนำค่าความยาวนี้ไปคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การหดตัว คาดว่าจะใช้ L_4 ในการคำนวณเพื่อให้มั่นใจว่าพอลิเมอร์อยู่ในสภาวะสมดุลแล้ว
- คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การหดตัวจากสมการต่อไปนี้

$$\text{Heat shrinkage (\%)} = \frac{\text{Length after stretching } (L_2) - \text{Length after shrinking } (L_4)}{\text{Length after stretching } (L_2)} \times 100$$

- คำนวณหา Amnesia rating จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Amnesia rating (\%)} = \frac{\text{Length after shrinking } (L_4) - \text{Original Length } (L_0)}{\text{Original length } (L_0)} \times 100$$

- ตรวจสอบปริมาณผลึกด้วยเทคนิค DSC และหรือ XRD ตรวจสอบปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยเทคนิคการบวมตัว ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM หาความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยเหล่านี้กับความสามารถในการหดตัวของพอลิเมอร์ผสม
- ทดสอบสมบัติเชิงกล เช่น tensile properties, aging resistance, ozone resistance ของตัวอย่างทั้งก่อนและหลังทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน
- คัดเลือกอัตราส่วนพอลิเมอร์และสูตรที่เหมาะสม ขึ้นรูปเป็นท่อนำไปทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน โดยคัดเลือกการใช้สภาวะการดึงยืดและการอบที่ได้จากการทดลองด้วยแผ่นซีท

5. ผลการวิจัย

การวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ตอน ตามชนิดของพอลิเมอร์ที่ทำการทดลอง ผลการวิจัยสรุปได้ดังนี้

ตอนที่ 1 EVA/ENR blends

- สมบัติการหดตัวทางความร้อนของ EVA จำเป็นต้องมีการเชื่อมโยงโมเลกุล
- ระยะเวลาในการขึ้นรูปและเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA ใช้เวลา 10 min ก็เพียงพอ ปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลไม่ได้ขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการขึ้นรูป ทำให้สมบัติต่างๆ มีค่าใกล้เคียงกันด้วยถึงแม้ว่าจะใช้เวลาในการขึ้นรูปต่างกัน
- การหดตัวด้วยความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อชิ้นทดสอบถูกดึงยืดมากขึ้น

4. การอุ่นขึ้นทดสอบก่อนการดึงยืดทำให้สมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ลดลง ตรงข้ามกับพอลิเมอร์ผสมที่ควรมีการอุ่นตัวอย่างก่อนการดึงยืด
5. ปริมาณ ENR ไม่มีอิทธิพลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล ค่าการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีระยะยืดเพิ่มขึ้น ปริมาณ DCP ไม่มีอิทธิพลต่อการหดตัวด้วยความร้อน พอลิเมอร์ผสมและ EVA มีค่าการหดตัวด้วยความร้อนเท่ากันในระบบที่ใช้ DCP
6. การใช้กำมะถันและฟีนอลิควรีนอย่างเดียวยังทำให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมลดลง แต่การใช้ DCP ร่วมกับฟีนอลิควรีน จะทำให้ค่าการหดตัวเท่ากับ EVA
7. ถึงแม้ว่า DCP จะเป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลที่ให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนดีกว่าระบบอื่น แต่สมบัติความทนต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและการบ่มเร่งทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้แค่ DCP จะมีค่าต่ำกว่าระบบอื่นๆ ดังนั้น ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลที่ดีที่สุดคือ DCP+Ph เพราะ ENR มีการเชื่อมโยงโมเลกุลได้ดีขึ้น ระบบที่มีแต่กำมะถันหรือฟีนอลิควรีนไม่ควรใช้เพราะ EVA ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล
8. ปริมาณ ENR ที่เหมาะสมควรเป็น 10% พอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนนี้มีสมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่า crosslinked EVA และให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนเท่ากับ crosslinked EVA ค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงสุดคือ 84% ในสภาวะที่ดึงยืด 500%
9. การตรวจสอบปริมาณผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อระยะดึงยืดเพิ่มขึ้น และปริมาณผลึกลดลงเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกหลังการหดตัวด้วยความร้อนขึ้นอยู่กับระยะเวลาการดึงยืด การดึงยืดมากขึ้นจะทำให้ปริมาณผลึกหลังการหดตัวเท่ากับค่าเริ่มต้นมากขึ้น ในขณะที่การดึงยืดน้อยลงจะทำให้มีปริมาณผลึกตกค้างมากกว่าค่าเริ่มต้น
10. เทคนิค FTIR และ DSC ไม่สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณผลึกสำหรับโครงการวิจัยนี้
11. การวิเคราะห์ด้วย DMTA และ SEM ให้ผลสอดคล้องกัน EVA และ ENR มีค่า α transition temperature ในช่วงเดียวกัน (-20°C) อนุภาคของ ENR เกาะติดกับพื้นผิว EVA ดีมาก แต่อนุภาคของ ENR ยังค่อนข้างใหญ่ ($< 1 \mu\text{m}$)
12. มีความเป็นไปได้ที่นำ ENR ผสมกับ EVA เพื่อทำเป็นพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน แต่ควรปรับปรุงให้มีค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงขึ้นถึง 100%
13. สามารถขึ้นรูปท่อกลองได้ภายใต้สภาวะการขึ้นรูปและสูตรที่เหมาะสม การเติม ENR ช่วยทำให้ดึงยืดท่อกลองได้มากขึ้น ส่งผลให้มีความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนสูงขึ้น สารเคมีที่ใช้ในการเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ คือ DCP ส่วนฟีนอลิควรีนอาจไม่จำเป็นต้องใช้ร่วม

ตอนที่ 2 HDPE, LLDPE และ LDPE

1. พอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด มีสมบัติเชิงกลและความสามารถหดตัวด้วยความร้อนต่างกัน เรียงลำดับสมบัติดังกล่าวนี้จากสูงไปต่ำได้ดังนี้ HDPE > LLDPE > LDPE2 > LDPE1
2. การเติม DCP ทำให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลในพอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด เป็นผลทำให้มีความเปราะมากขึ้นตามปริมาณ DCP ที่เติมลงไป และส่งผลให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนลดลง ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องเติม DCP
3. LDPE 1 และ LDPE2 ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานด้านพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน

ตอนที่ 3 PE/NR blends

1. ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิดด้อยลง เพราะพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติมีลักษณะเป็น immiscible blend และ incompatible

blend นอกจากนี้ยังไม่มีสารเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) จึงทำให้แรงดึงผิวระหว่างเฟสยังคงมีค่าสูง ส่งผลให้แรงดึงดูระหว่างเฟสต่ำ

2. สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น
3. การเติมยางธรรมชาติไม่ได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน
4. สมบัติเชิงกลและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ HDPE/NR ~ LLDPE/NR > LDPE1/NR ~ LDPE2/NR
5. ยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน กระจายไปทั่วพอลิเอทิลีนที่เป็นเฟสต่อเนื่อง รูปร่างและขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเอทิลีนและปริมาณยางธรรมชาติ ขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมสามารถเรียงตามลำดับชนิดของพอลิเอทิลีนได้ดังนี้ HDPE ~ LLDPE < LDPE1
6. ยางธรรมชาติทำให้ปริมาณผลึกที่วัดได้ด้วยเทคนิค XRD ลดลง เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีส่วนที่เป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากสัดส่วนของยางธรรมชาติ ปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นตามระยะการดึงยืดที่เพิ่มขึ้น ยางธรรมชาติทำให้ขนาดผลึกของพอลิเอทิลีนทุกชนิดมีขนาดลดลง และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติรบกวนกระบวนการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีน
7. อิทธิพลของการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีน ขึ้นอยู่กับระบบการเชื่อมขวาง ชนิดของพอลิเอทิลีน และปริมาณยางธรรมชาติ ดังนี้
 - การเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติทำให้ HDPE/NR blends ทำให้ค่าความเค้น ณ จุดคราก มีค่าลดลง ความเค้น ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนความเครียด ณ จุดขาด มีทั้งการเพิ่มขึ้นและลดลง ระบบ DCP ทำให้ความเครียด ณ จุดขาด มีค่าลดลงอย่างมาก ในขณะที่ระบบ Ph ทำให้ค่านี้อาจลดลงเช่นกัน แต่ลดน้อยกว่าระบบ DCP ส่วนระบบ S+T ทำให้มีการยืดได้เพิ่มมากขึ้น แต่ระบบ S ทำให้ยืดได้มากขึ้นเฉพาะในตัวอย่างที่มีปริมาณยาง 10 wt% เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้นเป็น 30 wt% กลับทำให้ความสามารถในการยืดลดลง
 - ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ DCP และมีค่าลดลงในระบบอื่นๆ ระบบ DCP ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้นในทุกกรณีและเพิ่มมากกว่าระบบอื่น ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้ค่า ϵ_b ลดลงมากกว่าระบบอื่นด้วยเช่นกัน ที่ปริมาณยาง 10 wt% ระบบ Ph ทำให้ค่า σ_y ลดลง แต่ค่า ϵ_b เพิ่มขึ้น ค่าสมบัติทั้งสองมีค่าลดต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น ส่วนระบบ S และระบบ S+T ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้น แต่ค่า ϵ_b ลดลง และค่าสมบัติทั้งสองนี้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น การเติมสารเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติ ทำให้ค่า ϵ_b ลดลงเสมอ โดยเฉพาะในสามระบบแรกที่ไม่ใช่ DCP จะลดลงอย่างมาก ค่า σ_b ลดลงในทุกระบบยกเว้นกรณี 10 wt% NR ในระบบ Ph จะมีค่าเพิ่มขึ้น
8. อิทธิพลของการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน ขึ้นอยู่กับระบบการเชื่อมขวาง ชนิดของพอลิเอทิลีน และปริมาณยางธรรมชาติ ดังนี้
 - a. การเติมยางธรรมชาติที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลลงใน HDPE ไม่มีผลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE การเติมสารเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติไม่ได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัว แต่ในทางตรงกันข้าม ในบางระบบทำให้ความสามารถด้อยลง
 - b. ในกรณีที่มียางปริมาณ 10 wt% ระบบ DCP ใน LLDPE/NR blends ทำให้ค่าการหดตัวต่ำกว่าระบบอื่นๆ และระบบอื่นๆ ให้ค่าการหดตัวใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้นเป็น 30 wt% คงเหลือแต่ระบบ S+T เท่านั้นที่ให้ค่าการหดตัว ในขณะที่การใช้ 0.1% DCP ยังคงมีชั้นทดสอบเพียงชั้นเดียวที่วัดค่าการหดตัวได้ ส่วนระบบที่เหลือทั้งหมดไม่สามารถให้ค่าการหดตัวได้ เพราะชั้นทดสอบขาดระหว่างการทดสอบ

การเชื่อมขวางโมเลกุลในยางไม่ได้ช่วยให้ความสามารถในการหดตัวดีขึ้น มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยในกรณียาง 10 wt% ที่ระเหยได้ 400% ซึ่งค่าความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางมีค่าเท่ากับ 74% เมื่อมีฟีนอลรีซินหรือกำมะถัน ทำให้ค่าความสามารถในการหดตัวเพิ่มขึ้นเป็น 76-78% ในทางตรงกันข้าม กรณีที่มียาง 30 wt% การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางทำให้ความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blends ลดลง

6. ข้อเสนอแนะที่ได้จากการวิจัย

-

7. การนำไปใช้ประโยชน์

1. บทความวิชาการ 2 เรื่อง ดังนี้

- 1.1 Varaporn Tanrattanakul, Thongsak Kaewprakob, Effect of rubber content on mechanical properties and heat shrinkage of ethylene vinyl acetate copolymer blended with epoxidized natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1817-1825 (2009). ดูภาคผนวก
- 1.2 Varaporn Tanrattanakul, Thongsak Kaewprakob, Effect of different curing systems on heat shrinkability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate / epoxidized natural rubber blends, *Journal of Applied Polymer Science*, in press. ดูภาคผนวก

2. เสนอผลงานแบบบรรยายในที่ประชุมวิชาการ

- 2.1 "Mechanical properties of poly(ethylene vinyl acetate) blended with epoxidized natural rubber: effect of curing agents", International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007.
- 2.2 "Effect of epoxidized natural on heat shrinkability of ethylene-vinyl acetate copolymer", the 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers (STEPI 8), University Montpellier II, Montpellier, France, June 9 – 11, 2008.

3. เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในที่ประชุมวิชาการ

- 3.1 "Heat shrinkable poly(ethylene vinyl acetate) copolymer blended with epoxidized natural rubber", the 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers, โรงแรมอิมพีเรียล ควีนส์ปาร์ค กรุงเทพฯ, 25-28 มิถุนายน 2550
- 3.2 "Heat shrinkability of polyolefins blended with natural rubber", International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007.

บทนำ

รายงานโครงการวิจัยฉบับนี้แบ่งออกเป็นสามตอนตามชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการทดลอง เพื่อความสะดวกในการอ่านและการทำความเข้าใจ แต่ละตอนจะอธิบายกระบวนการวิจัยทั้งหมด ตั้งแต่ สารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ เครื่องมือ วิธีการทดลอง ผลการทดลอง วิเคราะห์ผลการทดลอง และสรุปผลการทดลอง ตอนที่ 1 เป็นการทดลองเกี่ยวกับพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนไวน์อะซีเตต (poly(ethylene vinyl acetate), EVA) และยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ตอนที่ 2 เกี่ยวข้องกับการใช้พอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ ได้แก่ พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำเชิงเส้น (linear low density polyethylene, LLDPE) ส่วนตอนที่ 3 เป็นการใช้พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ และยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย ขอบเขตการวิจัย และผลการวิจัยที่สำคัญ ได้บรรยายไว้ในหน้าสรุปโครงการ (executive summary)

องค์ความรู้ใหม่ที่ได้รับในโครงการวิจัยนี้และมีสาระสำคัญสามารถอ่านได้ในภาคผนวก ซึ่งประกอบด้วยบทความวิชาการ 2 เรื่องที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Polymer Science โดยบทความที่สองอยู่ระหว่างการตีพิมพ์ ส่วน Manuscript อีกเรื่องเป็นฉบับร่าง และไม่สามารถยื่นเสนอเพื่อการตีพิมพ์ได้ทันก่อนการพิมพ์รายงานฉบับสมบูรณ์ฉบับนี้ นอกจากนี้ยังมีร่าง Manuscript อีกฉบับที่อยู่ระหว่างการเขียนและไม่ได้ปรากฏในรายงานฉบับนี้ ถ้าหากผู้สนใจสามารถติดต่อสอบถามหัวหน้าโครงการวิจัยได้

ตอนที่ 1 EVA/ENR blends

1.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์ที่หดตัวได้ด้วยความร้อนจากพลาสติกที่ผลิตได้ภายในประเทศชนิดพอลิเอทิลีน ไวนิลอะซีเตต Poly(ethylene vinyl acetate) (EVA) ผสมกับยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR)
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลกระทบต่อความสามารถในการหดตัวและสมบัติเชิงกลของ EVA และ EVA/ENR blends
3. ศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุล เช่น สัณฐานวิทยา ปริมาณผลึก และปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล ที่มีต่อความสามารถในการหดตัวของ EVA และ EVA/ENR blends
4. ศึกษาการขึ้นรูปท่อกลวงจากเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว และทดสอบสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนและสมบัติทางกายภาพของท่อกลวง EVA และท่อกลวง EVA/ENR blends ที่มีสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่างชนิดกัน

1.2 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

สารเคมี

1. พอลิเอทิลีนไวนิลอะซีเตต (poly(ethylene vinyl acetate), EVA) ชนิด N 8038 เกรด EVA18 คือมีปริมาณไวนิลอะซีเตต 18 mol% ผลิตโดยบริษัท ทีพีไอ จำกัด
2. ยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ชนิด Epoxyrene[®] 50 เกรด ENR50 ประกอบด้วยหมู่อิพอกไซด์ 50 mol% ผลิตโดย บริษัท เมืองใหม่กัททรี จำกัด
3. สารเชื่อมโยง (curing agent) มี 3 ชนิด คือ
 - 3.1 ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) มีความเข้มข้น 98% จัดจำหน่ายโดย บริษัท เค.เอส. มาซูกิจ จำกัด
 - 3.2 ฟีนอลิครีซิน (phenolic resin, Ph) ชนิด SP1045 ผลิตโดย Schenectady International Inc.
 - 3.3 กำมะถัน (sulfur, S) จัดจำหน่ายโดย บริษัทสยามเคมี จำกัด
4. กรดสเตียริก (stearic acid) ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
5. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ชนิด white seal ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น ผลิตโดยบริษัท Univenture Public Co., Ltd.
6. สารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) สำหรับยางชนิด Wingstay[®] L จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
7. แคลเซียมสเตียเรต (calcium stearate) ทำหน้าที่เป็นสารช่วยในการจับกรดที่เกิดจากหมู่อิพอกไซด์ สำหรับยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ จัดจำหน่ายโดยบริษัท เคมีอินโนเวชัน จำกัด
8. พาราไซลีน (p-xylene) เกรดวิเคราะห์ (analytical grade) ผลิตโดย Carlo Erba Reagenti ใช้เป็นตัวทำละลายใช้สำหรับทดสอบการบวมตัว
9. เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl keton, MEK) เกรดวิเคราะห์ (analytical grade) ผลิตโดย Lab-Scan ใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างเพื่อการตรวจสอบสัณฐานวิทยา

อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 6 นิ้ว ยาว 23 นิ้ว ผลิตโดย บริษัท ชัยเจริญ การช่าง
2. เครื่องผสมแบบปิด (internal mixer) ผลิตโดย Brabender Co. รุ่น Mixer 350E
3. เครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว (single screw extruder) รุ่น Brabender™ Extruder 19/25D
4. เครื่องอัดความดัน (compression molding machine) ผลิตโดย Kao Tieh Co. รุ่น KT-7014
5. ตู้อบ (Mammert® E500)
6. อุปกรณ์ดึงยึดขึ้นทดสอบ
7. เบ้าพิมพ์
8. ตู้อบบ่มแรงชนิด gear aging ผลิตโดย Tabai Espec Corp Co. รุ่น GPHH-10
9. เครื่องตัดขึ้นทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C และ มาตรฐาน ASTM D624
10. เครื่องทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (tensile properties) ผลิตโดยบริษัท LLOYD instrument รุ่น LR10K
11. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) ผลิตโดย JEOL Co. รุ่น JSM-5800LV และ JSM 5200
12. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter, DSC) ผลิตโดย Perkin Elmer Co. รุ่น DSC7
13. เครื่องทดสอบสมบัติทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA) ผลิตโดย Rheometric Scientific Co. Ltd. รุ่น DMTA V
14. เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR) ผลิตโดย Bruker Co. Ltd. รุ่น EQUINOX 55
15. เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลิตโดย บริษัท Philips รุ่น PW 1830

1.3 วิธีการทดลอง

1.3.1 วิธีการเตรียมขึ้นทดสอบ

1.3.1.1 การผสม EVA และ DCP

ทำการผสม EVA และ DCP ด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 100 °C และความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 70 rpm ใช้เวลาในการหลอม EVA เป็นเวลา 2.50 min แล้วจึงเติม DCP ใช้เวลาการบดผสมอีก 2 min รีด EVA ทันทีที่แกะออกมาจากเครื่องผสมแบบปิด เพื่อทำเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งในขณะที่ร้อน ปริมาณของ DCP ที่เติมลงไปจะคิดเป็นหน่วย pph (parts per hundred of EVA)

1.3.1.2 การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

ทำการผสม EVA และ ENR ด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 100°C และความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 70 rpm ทำการหลอม EVA เป็นเวลา 2.50 min ก่อนที่จะเติม ENR ลงไป ใช้เวลาในการผสม 2 min เติมน้ำมันต่างๆ และเติมน้ำมันเชื่อมโยงโมเลกุลเป็นลำดับสุดท้าย แล้วทำการบดผสมต่อไปอีก 2 min กรณีที่ใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล จะใช้เวลาในการบดผสมรวมทั้งสิ้นประมาณ 6.50 min กรณีที่ใช้กำมะถันและฟีนอลิครีซินจะใช้เวลาในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมประมาณ 12 min การเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมที่ศึกษามี 5 ระบบ คือ การใช้สารเคมีชนิดเดียว ได้แก่ DCP กำมะถัน (S) และฟีนอลิครีซิน (Ph) อีกระบบคือการใช้สารเคมีร่วมกัน ได้แก่ DCP ร่วมกับกำมะถัน (DCP+S) และ DCP ร่วมกับฟีนอลิครีซิน (DCP+Ph) พอลิเมอร์ผสมทุกสูตร

ที่มี DCP ไม่ว่าจะเป็ระบบสารเคมีเดี่ยวหรือระบบสารเคมีคู่ จะมีปริมาณ DCP เท่ากับ 0.5 pph โดยเทียบกับน้ำหนักของพอลิเมอร์ผสม (EVA + ENR) เสมอ กำมะถันและฟีนอลิครีซินจะเติมตามน้ำหนักของ ENR เท่านั้น และใช้สูตรสารเคมีตามตารางที่ 1 ทำการเติมสารเคมีเรียงตามลำดับสารที่แสดงไว้ในตาราง ระบบที่มี DCP จะมีการเชื่อมโยงโมเลกุลใน EVA และ ENR ส่วนกำมะถันและฟีนอลิครีซินใช้เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR เท่านั้น นำพอลิเมอร์ผสมรีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งในขณะที่ร้อน (ทันทีที่แกะออกมาจากเครื่องผสมแบบปิด) เตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วน EVA:ENR เท่ากับ 90:10 และ 70:30 โดยน้ำหนัก

1.3.1.3 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน

นำ EVA และพอลิเมอร์ผสมที่รีดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ทำการวัลคาไนซ์และขึ้นรูปเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 1.8 mm ขนาด 6 x 6 in ด้วยเครื่องอัดที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 10 min ใช้ความดัน 200 kg/cm²

ตารางที่ 1 สูตรยางคอมปาวด์ที่ใช้กำมะถันและฟีนอลิครีซินเป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR

สารเคมี	S	Ph
ENR	100	100
Stearic acid	2	2
Zinc oxide	5	5
Calcium stearate	3	3
CBS	1.5	-
Wingstay® L	1	1
Sulfur	0.75	-
Phenolic resin	-	6

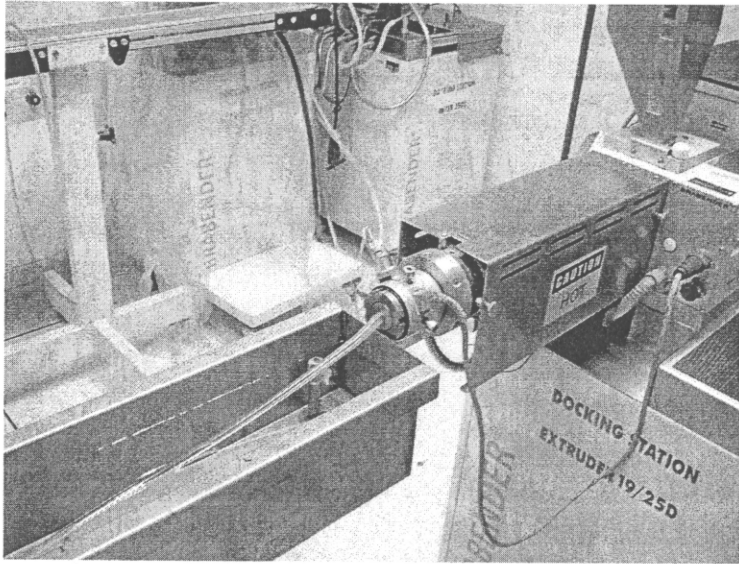
1.3.1.4 การขึ้นรูปท่อกลวงด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว

ทำการผสม EVA และ DCP ตามวิธีที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.1.1 ทำการผสม EVA และ ENR ด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 100°C และความเร็วยรอบโรเตอร์เท่ากับ 70 rpm ทำการหลอม EVA เป็นเวลา 2.50 min ก่อนที่จะเติม ENR ลงไป ใช้เวลาในการผสม 2 min เติมสารเคมีต่างๆ และเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลเป็นลำดับสุดท้าย แล้วทำการบดผสมต่อไปอีก 2 min กรณีที่ใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล จะใช้เวลาในการบดผสมรวมทั้งสิ้นประมาณ 6.50 min กรณีที่ใช้ฟีนอลิครีซินจะใช้เวลาในการเตรียมพอลิเมอร์ผสมประมาณ 12 min นำพอลิเมอร์ผสมรีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งในขณะที่ร้อน (รีดทันทีที่แกะออกมาจากเครื่องผสมแบบปิด) การเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR ในพอลิเมอร์ผสมที่ศึกษามี 2 ระบบ คือ การใช้ DCP อย่างเดียว และการใช้ DCP ร่วมกับฟีนอลิครีซิน (Ph) ปริมาณของ DCP ในทุกระบบจะเท่ากับ 0.5 pph ซึ่งเท่ากับ 0.5 ส่วนโดยน้ำหนักต่อ 100 ส่วนของพอลิเมอร์ (EVA + ENR) ฟีนอลิครีซินจะเติมตามน้ำหนักของ ENR เท่านั้น และใช้สูตรสารเคมีตามตารางที่ 1 ทำการเติมสารเคมีเรียงตามลำดับสารที่แสดงไว้ในตาราง ระบบที่มี DCP จะมีการเชื่อมโยงโมเลกุลใน EVA และ ENR ส่วนฟีนอลิครีซินใช้เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลของ ENR เท่านั้น เตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีอัตราส่วน EVA:ENR เท่ากับ 90:10 โดยน้ำหนัก แล้วทำการขึ้นรูปเป็นท่อกลวงตามขั้นตอนต่อไปนี้

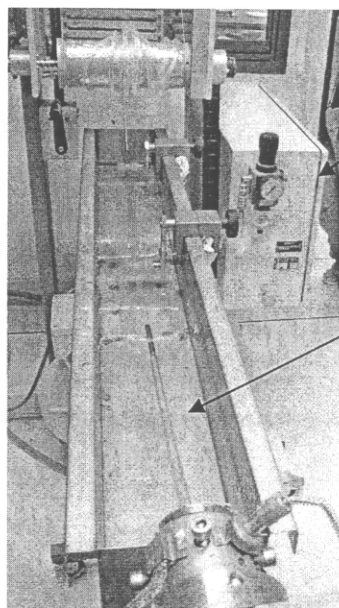
- นำพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมได้จากเครื่องผสมแบบปิด ผ่านการรีดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งเพื่อทำเป็นแผ่นตัดเป็นชิ้นเล็กๆ เพื่อให้ง่ายต่อการป้อนเข้าเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว
- กำหนดสภาวะการขึ้นรูปโดยมีตัวแปรดังนี้ อุณหภูมิสกรู (โซนที่ 1, 2 และ 3) อุณหภูมิหัวได (โซน 4, die) และความเร็วรอบของการหมุนเก็บ ส่วนความเร็วรอบของสกรูเลือกใช้ความเร็วที่ทำให้ได้ท่อกลวงมี

ลักษณะดีที่สุดและมีระยะเวลาอยู่ในเครื่องอัดรีดไม่นานมากนัก ซึ่งในที่นี้เลือกใช้ความเร็วรอบเท่ากับ 100 rpm ให้ระยะเวลาที่พอลิเมอร์อยู่ในสกรู (resident time) ประมาณ 1 min หล่อเย็นที่ท่อกลวงด้วยน้ำ แสดงในรูปที่ 1

3. ทำการม้วนเก็บที่ท่อกลวงที่ได้ โดยควบคุมความเร็วในการม้วนเก็บที่ท่อกลวงดังนี้ 6 rpm, 8 rpm, 10 rpm, 12 rpm และ 14 rpm แสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 1 ภาพแสดงการขึ้นรูปที่ท่อกลวงด้วยเครื่องอัดรีดสกรูเดี่ยว



แผงควบคุมความเร็ว
ในการม้วนเก็บ

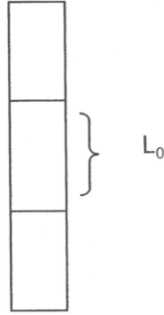
ที่ท่อกลวง

รูปที่ 2 ภาพแสดงการม้วนเก็บที่ท่อกลวง

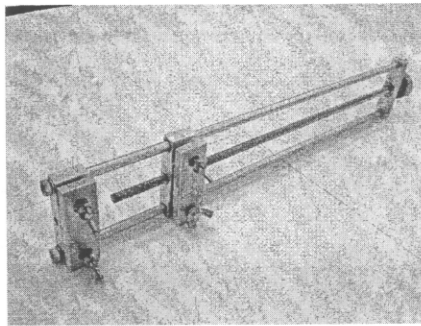
1.3.2 วิธีการทดสอบ

1.3.2.1 การทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน (Heat shrinkability testing)

- นำชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดความดัน ตัดเป็นชิ้นทดสอบมีลักษณะเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 5 mm x 60 mm ลากเส้นจากระยะห่างจากปลายทั้งสองข้างด้านละ 20 mm จะได้ระยะกึ่งกลางชิ้นงานที่กำหนดให้เป็นระยะเริ่มต้น (L_0) ดังแสดงในรูปที่ 3 ประกอบชิ้นทดสอบเข้ากับอุปกรณ์ดัดยัดที่สร้างขึ้นเอง (รูปที่ 4) โดยให้มีระยะระหว่างหัวจับ (grip) เท่ากับ 20 mm



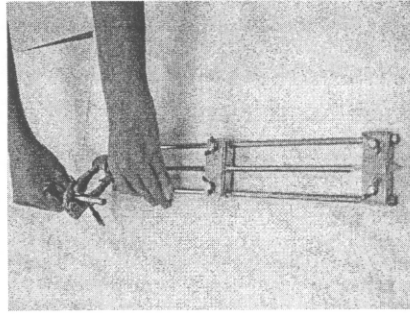
รูปที่ 3 รูปร่างตัวอย่างชิ้นทดสอบสำหรับการทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน



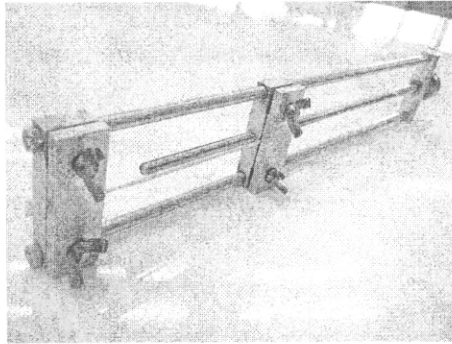
รูปที่ 4 อุปกรณ์ดัดยัดชิ้นทดสอบ

- ทำการยัดชิ้นทดสอบด้วยมือ (รูปที่ 5) ใช้อัตราเร็วในการดัดยัดประมาณ 70 mm/min เพอร์เซ็นต์การยัด (extension (%)) คำนวณได้ตามสมการที่ 1 L_0 คือระยะเริ่มต้นก่อนดัดยัด L_1 คือระยะที่ดัดยัดออกไป การดัดยัดจะทำให้อุณหภูมิห้องเสมอ ส่วนชิ้นทดสอบที่ถูกดัดยัดจะมี 2 ประเภท คือ อาจจะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ T_1 เป็นเวลา t_1 ก่อนที่จะถูกดัดยัด เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการอุ่นชิ้นทดสอบ (specimen heating) อีกประเภทหนึ่งจะไม่ถูกอบก่อนการดัดยัด การอุ่นชิ้นทดสอบเป็นการตรวจสอบว่าอุณหภูมิของชิ้นทดสอบระหว่างการดัดยัดมีผลต่อสมบัติการหดตัวหรือไม่ เนื่องจากต้องทำการดัดยัดด้วยมือ จึงไม่สามารถดัดยัดชิ้นทดสอบที่ยัดอยู่ในอุปกรณ์และอยู่ภายในตู้อบได้ ส่วนการดัดยัดด้วยมือ (stretching) จะทำอย่างรวดเร็วไม่เกิน 2 min ดังนั้นอุณหภูมิของชิ้นงานที่อบแล้วยังคงมีอุณหภูมิไม่ลดลงมากนัก รูปที่ 6 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ยัดชิ้นทดสอบที่มีชิ้นงานถูกดัดยัด รูปที่ 7 แสดงแผนภูมิขั้นตอนการทดสอบ

$$\text{extension (\%)} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

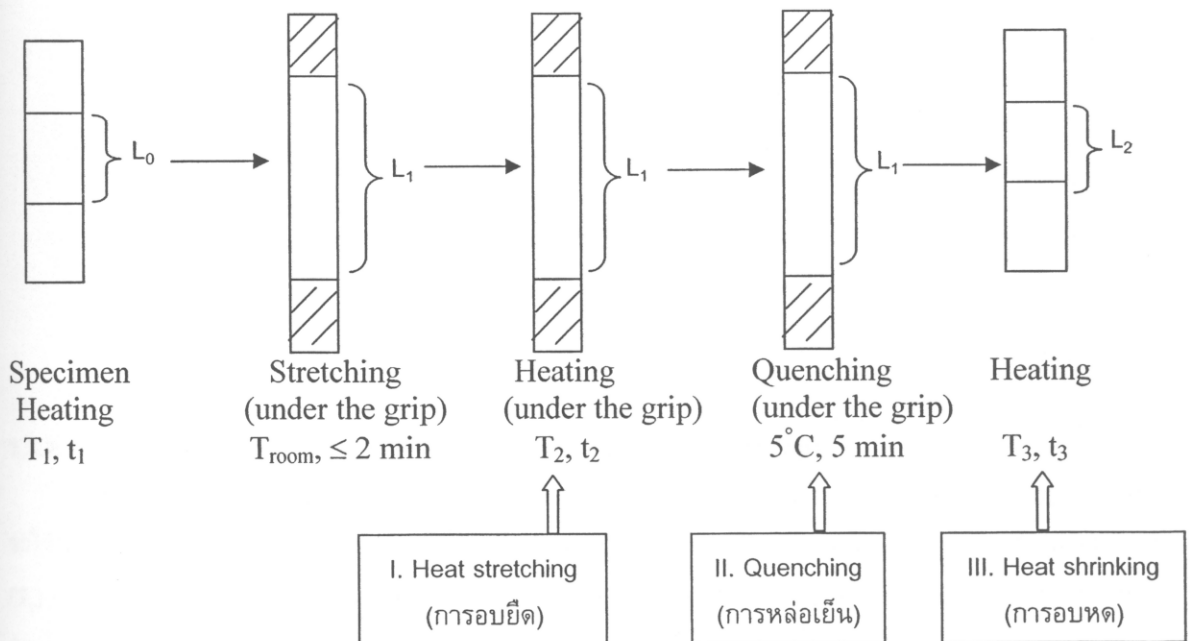


รูปที่ 5 ภาพแสดงการตั้งยึดชิ้นทดสอบด้วยมือ



รูปที่ 6 อุปกรณ์ตั้งยึดชิ้นทดสอบที่มีชิ้นทดสอบถูกตั้งยึด

3. นำชิ้นทดสอบที่ถูกยึดอยู่ในอุปกรณ์ตั้งยึดตามรูปที่ 6 ไปอบที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลาดังในตู้อบ กำหนดสภาวะนี้เป็น (T_2, t_2) เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการยึดด้วยความร้อน (heat stretching) ตามที่แสดงในรูปที่ 7 หลังจากนั้นนำชิ้นอุปกรณ์ตั้งยึดนี้ออกจากตู้อบและจุ่มในน้ำเย็นทันที (quenching) อุณหภูมิน้ำเย็นประมาณ $5 \pm 1^\circ\text{C}$



รูปที่ 7 ภาพแสดงขั้นตอนการทดสอบความสามารถในการหดตัวของชิ้นทดสอบ

4. แกะชั้นทดสอบออกจากอุปกรณ์ดึงยึด วางชั้นทดสอบบนโต๊ะ ทำการวัดระยะยึด (ความยาวระหว่างเครื่องหมายบนชิ้นงาน) ทันทีที่ยึดตัวและเมื่อวางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 h เรียกระยะยึดนี้ว่า L_1
5. อบชั้นทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลาต่างๆในตู้อบ กำหนดสภาวะนี้เป็น (T_3, t_3) เรียกชั้นตอนนี้ว่า ชั้นตอนการหดตัวด้วยความร้อน (heat shrinking) วัดระยะห่างระหว่างเครื่องหมายบนชิ้นทดสอบทันทีและเมื่อวางชั้นทดสอบบนโต๊ะที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 h เรียกระยะห่างนี้ว่า L_2 ดังแสดงในรูปที่ 7
6. อบชั้นทดสอบที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลาต่างๆในตู้อบ กำหนดสภาวะนี้เป็น (T_3, t_3) เรียกชั้นตอนนี้ว่า ชั้นตอนการหดตัวด้วยความร้อน (heat shrinking) วัดระยะห่างระหว่างเครื่องหมายบนชิ้นทดสอบทันทีและเมื่อวางชั้นทดสอบบนโต๊ะที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 3 h เรียกระยะห่างนี้ว่า L_2 ดังแสดงในรูปที่ 5
7. กำหนดค่าเปอร์เซ็นต์การหดตัว (heat shrinkage, HS) ตามสมการที่ 2 กำหนดค่า Amnesia rating (AR) จากสมการที่ 3 ทำการทดสอบ 3 ชั้นตัวอย่าง รายงานผลค่าเฉลี่ย

$$\text{Heat shrinkage (\%)} = \frac{\text{Length after stretching } (L_1) - \text{Length after shrinking } (L_2)}{\text{Length after stretching } (L_1)} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Amnesia rating (\%)} = \frac{\text{Length after shrinking } (L_2) - \text{Original Length } (L_0)}{\text{Original length } (L_0)} \times 100 \quad (3)$$

อุณหภูมิ T_1 , T_2 และ T_3 อาจจะเป็นอุณหภูมิเดียวกันก็ได้ จะมีการระบุในผลการทดลอง

1.3.2.2 การทดสอบการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง

1. ตัดชั้นทดสอบท่อกลวงให้มีความยาว 50 mm เรียกความยาวระยะนี้ว่า L_1 วัดความยาวเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกและกำหนดเป็น D_1
2. นำชั้นทดสอบอบในตู้อบที่อุณหภูมิและเวลาการอบเพื่อการหดตัวที่กำหนดไว้ วัดความยาวของชั้นทดสอบหลังการอบที่อุณหภูมิห้องทันที กำหนดความยาวหลังการหดตัวนี้เป็น L_2
3. กำหนดค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ที่ได้ตั้งสมการที่ 4

$$\text{Heat shrinkage (\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (4)$$

ทำการทดสอบจำนวน 5 ชั้นตัวอย่าง

1.3.2.3 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile properties testing)

ทำการทดสอบ ตามมาตรฐาน ASTM D412C ใช้ความเร็วในการทดสอบ 500 mm/min ตัวอย่างหนึ่งสูตรจะใช้ชั้นทดสอบ 10 ชั้น รายงานค่ามอดุลัสของยัง (young's modulus, E) ค่าความเค้น ณ จุดคราก (yield stress, σ_y) ค่าความเครียด ณ จุดคราก (yield strain, ϵ_y) ค่าความเค้นที่จุดขาด (stress at break, σ_b) หรือค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break, ϵ_b)

1.3.2.4 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance testing)

ทำการทดสอบชิ้นตัวอย่างด้วยเครื่องทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง โดยใช้ความเร็วในการทดสอบ 500 mm/min ตามมาตรฐาน ASTM D624 die C ตัดตัวอย่างแบบมุมฉาก (right angle) ตัวอย่างหนึ่งสูตรจะใช้ชิ้นทดสอบ 10 ชิ้น ดึงชิ้นตัวอย่างจนฉีกขาด และบันทึกค่าแรงดึงสูงสุดที่ทำให้ชิ้นตัวอย่างฉีกขาด คำนวณหาค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ตามสมการที่ 5

$$T_s = \frac{F}{d} \quad (5)$$

โดยที่ T_s คือ ค่าความทนต่อแรงดึง (tear strength) มีหน่วยเป็น N/mm
 F คือ ค่าแรงสูงสุด (maximum force) มีหน่วยเป็น N
 d คือ ค่าความหนาของชิ้นตัวอย่าง มีหน่วยเป็น mm

1.3.2.5 การทดสอบสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน (Thermal ageing testing)

ทำการทดสอบความต้านทานต่อการบ่มเร่งตามมาตรฐาน ASTM D573 โดยนำชิ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบลล์ ขนาดความกว้าง 6 mm หนา 1.5 mm ออบในตู้อบแบบเกียร์ ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 7 วัน เมื่อครบเวลากำหนด นำชิ้นทดสอบออกจากตู้อบและเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 12 h เพื่อปรับสภาพของชิ้นทดสอบ นำชิ้นทดสอบไปทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง โดยดึงด้วยความเร็ว 500 mm/min รายงานสมบัติต่างๆเช่นเดียวกับข้อ 1.3.2.3 เปรียบเทียบสมบัติเหล่านี้กับค่าที่ได้ก่อนการบ่มเร่ง โดยคำนวณเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆ ตามสมการที่ 6 ดังนี้

$$P = \left[\frac{A-O}{O} \right] \times 100 \quad (6)$$

โดยที่ P คือ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงสมบัติของชิ้นตัวอย่าง
 O คือ ค่าของสมบัติก่อนการบ่มเร่ง
 A คือ ค่าของสมบัติหลังการบ่มเร่ง

1.3.3 การตรวจสอบคุณลักษณะ

1.3.3.1 การทดสอบการบวมตัว

ตัดตัวอย่างเป็นวงกลมมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 8 cm หนาประมาณ 1.8 mm แช่ในพาราไซลีน ปริมาณ 5 ml ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 9 h ซึ่งน้ำหนักชิ้นทดสอบละเอียด 0.0001 g คำนวณปริมาณการบวมตัว (degree of swelling) ตามสมการที่ 7 ดังนี้

$$\text{degree of swelling} = \frac{wt_A - wt_O}{wt_O} \quad (7)$$

โดยที่ wt_O คือน้ำหนักก่อนแช่ และ wt_A คือน้ำหนักหลังแช่ ใช้ตัวอย่างที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดและไม่ได้ผ่านการทดสอบสมบัติใดๆ ทดสอบ 2 ชิ้นต่อตัวอย่างและรายงานค่าเฉลี่ย

1.3.3.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

นำเม็ด EVA และชิ้นทดสอบที่ผ่านการทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน วิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC เพื่อหาอุณหภูมิหลอมเหลวและปริมาณผลึก โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อนที่ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ วิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ $20\text{-}180^{\circ}\text{C}$

1.3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

เคลือบผิวชิ้นตัวอย่างด้วยทองคำก่อนนำไปส่องดูด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชิ้นตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ก็มีหลายชนิด ดังนี้

1. ชิ้นตัวอย่างรูปดัมเบลล์ที่ผ่านการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง บริเวณที่ทำการตรวจสอบ คือ บริเวณผิวหน้าตัดที่เกิดจากการดึงจนขาด (tensile-fractured surface)
2. ชิ้นตัวอย่างที่ได้จากการจุ่มตัวอย่างไนไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 20 min และทำการหักทันที (freeze-fractured surface)
3. ชิ้นตัวอย่างที่ได้จากการจุ่มตัวอย่างไนไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 20 min และทำการหักทันที (freeze-fractured surface) แล้วนำไปแช่ในออสเมียมเตตระออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 2% เป็นเวลา 12 h ล้างออสเมียมเตตระออกไซด์ออก และอบให้ชิ้นตัวอย่างแห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 h
4. ชิ้นตัวอย่างที่ได้จากการจุ่มตัวอย่างไนไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 20 min และทำการหักทันที (freeze-fractured surface) แล้วแช่ด้วยเมทิลเอทิลคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 60°C และ 80°C เป็นเวลาต่างๆ (1-10 h) เพื่อสกัดเอาเยื่อธรรมชาติอีพอกซีไอซ์ออกไป อบชิ้นงานด้วยตู้อบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 h

1.3.3.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD)

เตรียมชิ้นทดสอบที่มีขนาดความกว้าง 3 cm หนา 1.8 mm ทำการดึงยืดให้มีเปอร์เซ็นต์การยืด (L_t) เท่ากับ 200 -400% อบชิ้นงานก่อนการดึงยืด (specimen heating step) และอบขณะยืด (heat stretching) ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 min และใช้สภาวะการอบหด (heat shrinking) ที่ (120°C , 1 min) กำหนดใช้ L_0 เท่ากับ 20 mm เนื่องจากชิ้นทดสอบมีขนาดใหญ่มาก ไม่สามารถดึงยืดได้ที่อุณหภูมิห้อง จึงต้องนำไปอบก่อนทำการดึงยืดที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 5 min นำชิ้นทดสอบก่อนการอบยืด ชิ้นทดสอบที่อยู่ในสภาวะยืด และชิ้นทดสอบหลังอบหด วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD นี้ จำเป็นต้องมีชิ้นทดสอบขนาดใหญ่ จึงไม่สามารถใช้ชิ้นทดสอบที่เตรียมในข้อ 1.3.2.1 เพราะชิ้นทดสอบที่จะวิเคราะห์ด้วยเครื่องนี้ต้องมีความกว้างไม่ต่ำกว่า 1 cm ในขณะที่ชิ้นงานที่เตรียมได้จากข้อ 1.3.2.1 จะมีความกว้างเริ่มต้นเท่ากับ 0.5 cm โดยทั่วไปตัวอย่างที่อยู่ระหว่างการดึงยืดจะมีความกว้างลดลง 50 % และจะมีความกว้างใกล้เคียงกับความกว้างเริ่มต้นเมื่อเกิดการหดตัวด้วยความร้อน

ทำการศึกษาหาปริมาณผลึกของพอลิเมอร์โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น (wavelength, λ) เท่ากับ 0.154 nm ขนาดของตัวอย่างประมาณ 1 cm X 1 cm (กว้าง x ยาว) วางในเบ้าใส่ตัวอย่างในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และใช้ค่า 2θ ในช่วง 3° ถึง 70° คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก ตามสมการที่ 8 ดังนี้

$$\chi_c = \left(\frac{I_c}{I_c + I_a} \right) \times 100 \quad (8)$$

โดยที่ χ_c	คือ ปริมาณผลึก (%)
I_c	คือ พื้นที่ใต้กราฟส่วนที่เป็นผลึก
I_c	คือ พื้นที่ใต้กราฟส่วนที่เป็นอสัณฐาน

1.3.3.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Infrared Spectroscopy (FTIR)

ทำการศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลกับความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ พอลิเอทิลีนไวโนลอะซีเตต โดยนำตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ต้องการวิเคราะห์ขนาดประมาณ 1 cm X 2 cm (กว้าง x ยาว) ทำการทดสอบในช่วงเลขคลื่น 4000-400 cm^{-1} ด้วยเทคนิค ATR

1.4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

1.4.1 ผลการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA

1.4.1.1 อิทธิพลของการเชื่อมโยงโมเลกุลที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA

EVA18 ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นพอลิเมอร์ที่ยังคงมีผลึกอยู่ประมาณ 11 % จึงคาดว่าน่าจะมีความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนได้ในระดับหนึ่ง การเชื่อมโยงโมเลกุลจะทำให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้น จากหลักการนี้ ได้ทำการทดสอบเปรียบเทียบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่มี การเติม DCP ปริมาณ 0.5 pph (0.5 g ของ DCP ต่อ 100 g ของ EVA) และที่ไม่เติม DCP ขึ้นทดสอบถูกดึงยืด (extension) 240% โดยทำการทดลองที่สภาวะต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 กระบวนการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีอยู่ 3 ขั้นตอนตามแสดงในรูปที่ 7 คือ ขั้นตอนแรกเป็นการอุ่นขึ้นทดสอบเรียกว่า specimen heating ทำที่อุณหภูมิและเวลาที่กำหนด (T_1, t_1) อาจจะไม่มีการอุ่นขึ้นนี้ก็ได้ (T_{room}) ขั้นตอนที่สองเรียกว่า heat stretching ทำที่อุณหภูมิและเวลาที่กำหนด (T_2, t_2) ส่วนขั้นตอนสุดท้ายเรียกว่า heat shrinking ทำที่อุณหภูมิและเวลาที่กำหนด (T_3, t_3)

ตารางที่ 2 อิทธิพลของการเชื่อมโยงโมเลกุลและ T_2 ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240%

DCP content (pph)	Testing condition			Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
	T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
0	T_{room}	70, 5	120, 2	64	11
		80, 5		64	16
		90, 5		*	*
0.5	T_{room}	70, 5	120, 2	70	14
		80, 5		71	14
		90, 5		74	1
		100, 5		74	-2

(* ขึ้นงานขาดระหว่างการอบยืด)

ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2 นอกจากจะแสดงอิทธิพลของการเชื่อมโยงโมเลกุลแล้ว ยังแสดงอิทธิพลของอุณหภูมิ heat stretching (T_2) จะเห็นว่าการเชื่อมโยงโมเลกุลทำให้เปอร์เซ็นต์การหดตัวสูงขึ้น จาก 64% เป็น 74% สอดคล้องกับทฤษฎี เพราะปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวยึดให้มีการยืดและการหดตัวสูงขึ้น ส่วนอุณหภูมิ T_2 ไม่มีผลต่อการหดตัวอย่างมีนัยสำคัญ ขึ้นงานที่ขาดระหว่างการทดสอบน่าจะเกิดจากการ

อบที่อุณหภูมิสูงเกินไป เพราะจุดหลอมเหลวของ EVA ที่ใช้นี้เท่ากับ 83°C (ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC) การเชื่อมโยงโมเลกุลทำให้ EVA ทนความร้อนได้ดีขึ้น การอบยืดที่สภาวะนี้จึงไม่ทำให้ชั้นทดสอบแตกหัก ค่า amnesia rating เป็นค่าเปรียบเทียบความยาวระหว่างหลังการหดตัวและก่อนการดึงยืด ในขณะที่ heat shrinkage เป็นการเปรียบเทียบความยาวหลังการหดตัวกับความยาวหลังการดึงยืด ดังนั้น ค่า heat shrinkage จึงมีค่าเป็นบวกเสมอ เพราะ L_1 มีค่ามากกว่า L_2 เสมอ ในขณะที่ค่า L_2 อาจมีค่าน้อยกว่าค่า L_0 ได้ในกรณีที่ตัวอย่างมีการหดกลับสูงกว่าความยาวเริ่มต้น ในทางทฤษฎีค่า amnesia rating ควรจะมีค่าเท่ากับศูนย์ คือ L_2 เท่ากับ L_0 นั้นหมายความว่าโมเลกุลของพอลิเมอร์มีการหดกลับมาที่ระยะเดิม แต่ในทางปฏิบัติอาจมีการเบี่ยงเบนจากศูนย์ได้ เพราะมีปัจจัยหลายอย่างที่เกี่ยวข้อง เช่น ลักษณะประจำตัวของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่ต่างกัน (intrinsic property) และการเกิดความเค้นตกค้าง (residual stress) เนื่องมาจากการขึ้นรูป เป็นต้น ค่าการเบี่ยงเบนไปทางบวกของ amnesia rating บ่งบอกถึงการเกิดการยืดถาวรของชิ้นงาน ส่วนค่าเบี่ยงเบนทางลบบ่งบอกถึงสภาวะไม่สมดุลของชิ้นงานหลังการขึ้นรูป การมีความเค้นตกค้าง เมื่อโมเลกุลได้รับความร้อนที่เพียงพอต่อการเคลื่อนไหว จะเกิดการจัดตัวใหม่ให้อยู่ในสภาวะที่สมดุล

1.4.1.2 อิทธิพลสภาวะการทดสอบที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ crosslinked EVA

จากผลการทดสอบในตารางที่ 2 พบว่าการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มความสามารถในการหดตัวของ EVA ดังนั้น การทดลองต่อไปจึงเลือกใช้ crosslinked EVA ที่มีปริมาณ DCP เท่ากับ 0.5 pph ในการศึกษาอิทธิพลสภาวะการทดสอบที่มีต่อการหดตัว ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ T_1 , T_3 , t_1 , t_2 และ t_3 กำหนดการดึงยืดชั้นทดสอบเท่ากับ 240%

ผลการทดลองที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ T_2 ที่ 90°C และ 100°C ให้ค่าการหดตัวเท่ากัน จึงเลือกใช้อุณหภูมิ T_2 ที่ 90°C ทำการทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาในการอบระหว่างดึงยืด (heat stretching, t_2) เลือกใช้เวลาระหว่าง 1-5 min ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 3 พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการอบยืดเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่โมเลกุลได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนนานขึ้น หลังการหลอมเย็นโมเลกุลจึงมีความโค้งงอ (flexibility) มากกว่าตัวอย่างที่ใช้เวลาสั้นกว่า เมื่อทำการอบหดจึงหดตัวได้มากขึ้น อีกกรณีหนึ่งคือการอบยืดที่เวลานานขึ้น ทำให้โมเลกุลมีเวลาผ่อนคลายนานขึ้น ปรับตัวเข้ากับสภาวะนั้นได้ดีขึ้น มีความเค้นน้อยกว่า ถึงแม้ว่าเวลาที่ใช้ในการอบยืดมีผลต่อการหดตัว แต่ไม่ควรใช้เวลานานเกินไป เพราะเป็นการสิ้นเปลืองพลังงาน ทำให้ต้นทุนสูง และไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานจริง โครงการวิจัยนี้พิจารณาเห็นว่า ไม่ควรใช้เวลาในการอบยืดเกิน 5 min

ตารางที่ 3 อิทธิพลของเวลาอบระหว่างดึงยืด (t_2) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240%

Testing condition			Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
T_{room}	90, 1	120, 2	69	-4
	90, 2		70	-5
	90, 3		71	-4
	90, 4		72	-4
	90, 5		74	-2

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการอบหด (T_3) โดยเลือกใช้สภาวะการอบยืด (T_2, t_2) ที่ 90°C 5 min ตามผลการทดลองที่แสดงในตารางที่ 3 ใช้ crosslinked EVA ที่มีปริมาณ DCP เท่ากับ 0.5 pph ดึงยืดชั้นทดสอบ

เท่ากับ 240% เลือกใช้เวลาในการอบหดที่ 2 min และแปรอุณหภูมิในการอบหดระหว่าง 90-130°C ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4 อุณหภูมิในการอบหดเพิ่มขึ้นทำให้การหดตัวเพิ่มขึ้นและกลับลดลงอีกครั้งเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 120°C ดังนั้น อุณหภูมิที่ดีที่สุดคือ 120°C ซึ่งนอกจากจะให้ค่าการหดตัวสูงสุด ยังให้ค่า Amnesia Rating ใกล้เคียงศูนย์ด้วย ผลการทดลองสอดคล้องกับทฤษฎี คือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลได้รับพลังงานกระตุ้นมากขึ้น ความสามารถในการเคลื่อนไหวของโมเลกุลสูงขึ้น การหดกลับจึงเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4 อิทธิพลของอุณหภูมิในการอบหด (T_3) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240%

Testing condition			Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
T_{room}	90, 5	90, 2	66	23
		100, 2	71	-5
		110, 2	72	-4
		120, 2	74	-2
		130, 2	73	-4

จากการทดลองที่ผ่านมา สภาวะที่ใช้ในการอบหดยังไม่ได้แปรเวลาในการอบหด (t_3) ดังนั้น การทดลองต่อไปจึงเป็นการศึกษาอิทธิพลของ t_3 ที่มีต่อการหดตัวของตัวอย่าง EVA ชนิดเดียวกัน (0.5 pph DCP) แปรเวลาในการอบหดในช่วง 1-4 min เลือกระยะเวลาไม่ให้เกิน 4 min เพราะพิจารณาจากสภาพการใช้งานจริง ที่ไม่ควรใช้เวลานานในการให้ความร้อนพอลิเมอร์นานเกินไป ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 5 เวลาในการอบหดไม่มีผลต่อการหดตัวด้วยความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น การทดลองต่อไป จะเลือกใช้เวลาในการอบหด (t_3) ที่ 1 min

ตารางที่ 5 อิทธิพลของเวลาในการอบหด (t_3) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240%

Testing condition			Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
T_{room}	90, 5	120, 1	73	-6
		120, 2	74	-2
		120, 3	73	-4
		120, 4	73	-5

สรุปสภาวะการทดสอบที่เหมาะสมได้ว่า การอบยืดควรใช้สภาวะที่ 90°C 5 min และสภาวะการอบหดควรใช้ที่ 120°C 1 min การทดลองที่ผ่านมาไม่ได้นำขึ้นทดสอบก่อนทำการดึงยืด ดังนั้น การทดลองต่อไปจึงศึกษาอิทธิพลของการอบขึ้นทดสอบก่อนการดึงยืด (T_1, t_1) ด้วยตัวอย่าง EVA ชนิดเดียวกัน (0.5 pph DCP) ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 6 เนื่องจากอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ของ EVA18 ที่ผสมกับ 0.5 pph DCP มีค่าประมาณ -20 °C (ค่า $\tan \delta$ ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA) และปริมาณผลึกค่อนข้างต่ำ (11 %) ดังนั้น โมเลกุลของ EVA จึงมีความโค้งงอและยืดหยุ่นได้ดีที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 6 อิทธิพลของการอบขึ้นทศสอบ (T_1, t_1) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240 %

Testing condition			Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
T_{room}	90, 5	120, 1	74	-6
90, 2			74	8

ทำการทดลองเพิ่มเติมที่แปรระยะเวลาการดึงยืดเพิ่มขึ้น และใช้สภาวะการอบที่รุนแรงขึ้น ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 7 การอบตัวอย่างก่อนการดึงยืดไม่ได้ทำให้การหดตัวเพิ่มขึ้น เป็นที่น่าสังเกตว่า การหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อระยะดึงยืดเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎี เพราะเมื่อดึงยืดมากขึ้น โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวมากขึ้น ทำให้เอนโทรปีลดลง เป็นสภาวะที่โมเลกุลไม่ชอบ เมื่อได้รับความร้อนที่เพียงพอในการเคลื่อนไหวโมเลกุล โมเลกุลจึงมีการหดตัวกลับไปอยู่ในสภาวะที่สมดุลได้ดีขึ้นเพราะมีแรงผลักดันมากกว่า ค่าการหดตัวที่ได้สูงสุด คือ 83% แต่ต้องทำการดึงยืดที่สูงมากถึง 500 % เนื่องจากพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่มีสมบัติขึ้นอยู่กัเวลา ดังนั้น การวัดระยะ L_1 และ L_2 จึงทำทันทีและทำการวัดเมื่อเวลาผ่านไปจนกว่าจะได้ค่าที่คงที่ จากการทดลองเบื้องต้นทำให้สรุปได้ว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวจะมีค่าลดลงเล็กน้อยก่อนที่จะคงที่ในช่วงเวลา 6 ชั่วโมงแรกหลังการทดสอบ ในขณะที่ค่า L_2 จะเริ่มคงที่หลัง 3 ชั่วโมงแรก ดังนั้น การทดลองจึงเลือกวัดระยะ L_1 และ L_2 ในช่วงเวลาตามที่ระบุไว้ในวิธีการทดลอง ผลการตรวจสอบข้อมูลดิบของการวัด L_1 และ L_2 สรุปได้ว่า ค่า L_1 ที่วัดทันทีและวัดที่ชั่วโมงที่ 6 มีค่าต่างกัน $\pm 1\%$ เท่านั้น จึงสามารถใช้ค่าที่วัดได้ทันทีเป็นตัวแทนผลการทดลอง ส่วนค่า L_2 มีความแตกต่างกันในช่วงที่กว้าง จึงเลือกใช้ค่าที่วัดภายหลัง 3 h ซึ่งจะมีค่าน้อยกว่าค่าที่วัดทันที จะใช้ค่าดังกล่าวนี้รายงานในโครงการวิจัยนี้

ตารางที่ 7 อิทธิพลของการอบขึ้นทศสอบ (T_1, t_1) ที่ระยะยืดต่างๆต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240 %

Testing condition			Extension (%)	Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3			
T_{room}	90, 5	120, 1	200	70	4
			300	76	-1
			400	80	-1
100, 5	90, 5	120, 1	200	67	2
			300	75	4
			400	79	3
			500	83	3

1.4.1.3 อิทธิพลของเวลาในการขึ้นรูปที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ crosslinked EVA

จากการทดลองที่ผ่านมา พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวมีแนวโน้มใกล้เคียงกันมาก มีค่าประมาณ 74% ตัวอย่างที่ผ่านมาทำการเตรียมขึ้นทศสอบด้วยการอัดที่เวลา 10 min จึงได้ทำการทดลองเพิ่มระยะเวลาในการอัดให้เพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าจะทำให้ปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น สภาวะการอบยืดคือ (90°C, 5 min) สภาวะการอบหดคือ (120°C, 1 min) ใช้ EVA ที่มีการเติม DCP 0.5 pph ทำการยืดขึ้นทศสอบ 240% ไม่มีการอบขึ้นทศสอบก่อนการดึงยืด ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 8 พบว่าเปอร์เซ็นต์การหดตัวด้วยความร้อนมีค่าเท่าๆกัน

ตารางที่ 8 อิทธิพลของเวลาในการขึ้นรูปต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240 %

Compression molding time (min)	Heat shrinkage (%)	Amnesia rating (%)
10	74	-6
30	74	-5
60	73	-3

1.4.1.4 อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ crosslinked EVA

ทำการผสม EVA และ DCP ตามที่บรรยายไว้ในหัวข้อวิธีการทดลอง (1.3.1.1) โดยแปรปริมาณ DCP เท่ากับ 0.5, 1 และ 2 pph ทำการขึ้นรูปตามที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.1.3 นำมาทดสอบการหดตัวด้วยความร้อนโดยใช้สภาวะเช่นเดียวกันกับที่อธิบายในหัวข้อ 1.4.1.3 ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 9 จะเห็นว่าปริมาณ DCP 0.5 pph เพียงพอในการทำให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลและให้ค่าการหดตัวเท่าเทียมกันกับการเพิ่มปริมาณ DCP เป็น 1 pph ส่วนการขาดของชั้นทดสอบที่มีการเติม DCP 2 pph นั้น น่าจะมีสาเหตุจากการมีการเชื่อมโยงโมเลกุลมากเกินไปความสามารถในการยืดของโมเลกุลลดลง

ตารางที่ 9 อิทธิพลของปริมาณ DCP ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ที่ถูกดึงยืด 240%

DCP content (pph)	Heat shrinkage (%)	Amnesia rating (%)
0.5	74	-6
1	73	-9
2	ชั้นงานขาดระหว่างการอบยืด	

1.4.2 ผลการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends

1.4.2.1 อิทธิพลของปริมาณ ENR

ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ ENR เท่ากับ 10, 20, 30, 40 และ 50 % เติม DCP ปริมาณ 0.5 pph เทียบกับน้ำหนักของพอลิเมอร์ (EVA + ENR) เนื่องจากต้องการให้มีการเชื่อมโยงโมเลกุลในพอลิเมอร์ทั้งสองชนิด ทำการผสมตามวิธีที่ได้อธิบายในหัวข้อ 1.3.1.2 และทำการขึ้นรูปตามที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.1.3 ผลการทดสอบการหดตัวด้วยความร้อนแสดงในตารางที่ 10 พบว่าการเติม ENR ไม่มีผลต่อการหดตัวของ EVA

ตารางที่ 10 อิทธิพลของปริมาณ ENR ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends ที่ถูกดึงยืด 400%

ENR content (%)	Testing condition ($T_1, t_1 / T_2, t_2 / T_3, t_3$)	Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
0	$T_{room} / 90, 5 / 120, 1$	80	-1
10		80	-1
20		80	0
30		80	0
40		80	1
50		79	4

ทำการศึกษานิทธิพลของระยะยืดและสภาวะการอบขึ้นทดสอบก่อนทำการยืด โดยสภาวะการทดลองที่ใช้ ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$) คือ 90,5/90,5/120,1 พอลิเมอร์ผสมมี DCP ปริมาณ 0.5 pph ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 11 พบว่าความสามารถในการหดตัวเพิ่มขึ้นในทุกอัตราส่วนผสมเมื่อระยะยืดเพิ่มขึ้น ปริมาณ ENR ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการหดตัวของ EVA แต่เป็นที่น่าสังเกตว่า การเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัวอย่างชัดเจน นอกจากนี้ตัวอย่าง EVA ที่ไม่เติม DCP จะไม่สามารถดึงยืดได้ตั้งแต่ 300% ขึ้นไป

ตารางที่ 11 สมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA/ENR blends ที่ถูกดึงยืดระยะต่างๆ ทำการทดลองที่สภาวะ 90,5/90,5/120,1

ENR content (%)	Extension							
	100 %		200 %		300 %		400 %	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR	HS	AR
0*	44	14	46	63	*			
0	48	11	57	27	68	7	77	6
10	49	3	56	17	69	14	74	14
30	51	3	58	13	62	25	71	25
50	33	24	60	12	68	11	76	3

(* ตัวอย่างไม่มี DCP, * ขึ้นงานขาดระหว่างการอบยืด, HS = heat shrinkage, AR = amnesia rating)

1.4.2.2 นิทธิพลของปริมาณ DCP

เนื่องจากสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมนี้ที่มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น (หัวข้อ 1.4.3) ดังนั้น พอลิเมอร์ผสมที่จะศึกษาต่อไป จะเลือกใช้อัตราส่วนที่มีปริมาณ ENR ไม่เกิน 30% ตารางที่ 12 แสดงค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 10 wt% ทำการเติม DCP ในปริมาณต่างๆกัน ดึงยืด 400% ผลการทดสอบพบว่า ความสามารถในการหดตัวเท่ากัน ปริมาณ DCP ไม่มีผลต่อความสามารถในการหดตัว ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลอาจมีค่าใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 12 นิทธิพลของปริมาณ DCP ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ถูกดึงยืด 400%

DCP content (pph)	Testing condition ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$)	Heat Shrinkage (%)	Amnesia Rating (%)
0.3	$T_{room}/90,5/120,1$	80	1
0.5		80	-1
0.7		80	-1
1		79	-1

1.4.2.3 นิทธิพลของสภาวะการอบก่อนดึงยืด (T, t)

ใช้พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 10 wt% และเติม DCP ปริมาณ 0.5 pph ทำการทดสอบนิทธิพลของการอุ่นขึ้นตัวอย่าง ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 13 การอุ่นขึ้นทดสอบมีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการหดตัวลดลงเล็กน้อย และทำให้ค่า amnesia rating เพิ่มขึ้นอย่างมาก การหดตัวมีค่าเพิ่มขึ้นตามระยะยืดที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 13 อิทธิพลของ (T₁,t₁) ต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ถูกตั้งยี่ดระยะต่างๆ

T ₁ ,t ₁ /T ₂ ,t ₂ /T ₃ ,t ₃	Extension (%)	Heat shrinkage (%)	Amnesia rating (%)
T _{room} /90,5/120,1	200	70	-1
	300	77	-5
	400	80	-1
90,5/90,5/120,1	200	56	17
	300	69	14
	400	74	14
100,5 /90,5/120,1	200	65	8
	300	74	8
	400	78	14

1.4.2.4 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล

จากที่กล่าวมาทั้งหมด สารเชื่อมโยงโมเลกุลคือ DCP ซึ่ง DCP เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลที่ดีของ EVA แต่เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลที่ไม่ดีของ ENR เนื่องจากอาจทำให้เกิดออกซิเดชันใน ENR ซึ่งมาจากพันธะคู่ที่มีอยู่ในยางธรรมชาติ เนื่องจาก ENR ต้องมีการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยจึงจะทำให้ความสามารถในการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมดีขึ้น โครงการวิจัยนี้เลือกใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลสำหรับ ENR อยู่ 3 ชนิด คือเปอร์ออกไซด์ กำมะถัน และฟีนอลิกเรซิน ซึ่งสารเชื่อมโยงสองตัวหลังนี้จะไม่สามารถเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA ได้เลย ดังนั้น การทดลองจึงมีการใช้ระบบการเชื่อมโยงสองประเภท คือ ระบบที่มีสารเชื่อมโยงชนิดเดียวและระบบที่มีสารเชื่อมโยงสองชนิด กรณีที่ใช้กำมะถันและฟีนอลิกเรซิน จะใช้ตามน้ำหนักของ ENR ตามสูตรที่แสดงในตารางที่ 1 ส่วนกรณีที่ใช้ DCP จะใช้ตามน้ำหนักของ EVA และ ENR รวมกัน เลือกใช้พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 10 wt% ผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 14 ข้อมูลบรรทัดสุดท้ายคือ EVA ที่มีการเติม DCP ปริมาณ 0.5 pph ใช้พิจารณาอิทธิพลของการเติม ENR ใน EVA

ตารางที่ 14 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ที่ถูกตั้งยี่ดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ (T_{room}/90,5/120,1)

Curing agent	Extension					
	200 %		300 %		400 %	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	70	-3	77	-1	80	-2
S	*					
Ph	71	0	*			
DCP + S	71	-2	*			
DCP + Ph	70	1	75	-1	80	-3
(EVA + DCP)*	70	4	76	-1	80	-1

(* ตัวอย่างขาดระหว่างการอบยี่ด, * 100% EVA + 0.5 pph DCP)

สภาวะการทดสอบในตารางที่ 14 ไม่มีการอุ่นขึ้นตัวอย่างก่อนการตั้งยัด ระบบที่ใช้กัมมะถันอย่างเดียวไม่สามารถทำการทดสอบได้ เนื่องจากชั้นทดสอบขาดระหว่างการอบยัด การเติม DCP ร่วมกับกัมมะถันไม่ได้ทำให้การตั้งยัดเพิ่มมากขึ้น ชั้นทดสอบไม่สามารถตั้งยัดได้ตั้งแต่ 300% ขึ้นไป การใช้ฟีนอลิครีซินอย่างเดียว ให้ผลไม่ดีเช่นเดียวกัน ชั้นทดสอบสามารถตั้งยัดได้น้อยกว่า 300% การใช้ DCP และ DCP ร่วมกับฟีนอลิครีซิน ให้ค่าการหดตัวในช่วงเดียวกันและเหมือนกับ EVA ในทุกระยะตั้งยัด ส่วนกัมมะถันและฟีนอลิครีซินให้ค่าการหดตัวที่ระยะยัด 200% เท่ากับระบบการเชื่อมโยงอื่นๆ

จากผลการทดลองในตารางที่ 14 แสดงให้เห็นว่ากัมมะถันและฟีนอลิครีซินไม่เหมาะสมในการนำมาใช้งานด้านนี้ แต่น่าจะมีการทดลองอุ่นขึ้นทดสอบก่อนการตั้งยัด ซึ่งอาจจะช่วยให้มีการตั้งยัดได้มากขึ้น ดังนั้น ทำการทดลองโดยใช้สภาวะ 100,5/90,5/120,1 ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 15

ตารางที่ 15 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 10%-ENR blend ที่ถูกตั้งยัดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ (100,5/90,5/120,1)

Curing agent	Extension							
	200 %		300 %		400 %		500 %	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	65	9	74	8	78	14	83	5
S	58	28	55	82	54	186	*	
Ph	44	70	57	78	67	75	*	
DCP + S	68	-1	75	4	80	5	84	-1
DCP + Ph	67	2	76	-1	80	2	84	-2
(EVA + DCP)*	67	2	75	4	79	4	83	3

(* ตัวอย่างขาดระหว่างการอบยัด, * 100% EVA + 0.5 pph DCP)

จากตารางที่ 15 จะเห็นว่า การอุ่นขึ้นทดสอบก่อนการตั้งยัดช่วยให้ระบบกัมมะถันและฟีนอลิครีซินดีขึ้นสามารถตั้งยัดได้ถึง 400% แต่อย่างไรก็ตาม ระบบที่มีสารเชื่อมโยงชนิดเดียวคือกัมมะถันและฟีนอลิครีซินจะให้ค่าการหดตัวต่ำกว่าระบบอื่น และต่ำกว่าการทดสอบที่ไม่มีการอุ่นตัวอย่างก่อนการตั้งยัด รวมทั้งยังไม่สามารถตั้งยัดได้ในระยะยัด 500% เป็นที่น่าสังเกตว่าการใช้กัมมะถันเพียงอย่างเดียวไม่ได้ทำให้ค่าการหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อระยะตั้งยัดเพิ่มมากขึ้น และค่า amnesia rating มีค่าสูงมาก ซึ่งหมายถึงมีการยืดถาวรเกิดขึ้นบางส่วน ส่วนฟีนอลิครีซินถึงแม้ว่าจะให้ค่าการหดตัวเพิ่มขึ้นเมื่อระยะยัดเพิ่มขึ้น แต่ค่า amnesia rating มีค่าสูงมากเช่นเดียวกัน ระบบกัมมะถันแสดงลักษณะการหดตัวสูงกว่าระบบฟีนอลิครีซินที่ระยะยัด 200-300% แต่ที่ระยะยัด 400% ระบบฟีนอลิครีซินจะแสดงค่าการหดตัวสูงกว่า ส่วนชั้นทดสอบที่มี DCP ไม่ว่าจะเป็ระบบสารเชื่อมโยงชนิดเดียวหรือสองชนิด จะแสดงลักษณะการหดตัวที่เหมือนกัน ที่เป็นเช่นนี้เพราะ DCP ทำให้มีการเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA แบบเดียวกันในทุกุระบบ นอกจากนี้ยังมีค่าใกล้เคียงกับชั้นทดสอบที่ไม่มีการอุ่นตัวอย่างก่อนการตั้งยัด

ถ้าหากสมมติฐานถูกต้อง คือ ระบบที่มีแต่กัมมะถันและฟีนอลิครีซินอย่างเดียวจะไม่เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA หากเป็นเช่นนี้ ค่าการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมในระบบนี้น่าจะเท่ากับค่าการหดตัวของ EVA ที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล พิจารณาข้อมูลในตารางที่ 11 จะเห็นว่า EVA ที่ไม่มี DCP จะไม่สามารถตั้งยัดตั้งแต่ 300% ขึ้นไปได้ นอกจากนี้ค่าการหดตัวและ amnesia rating ของ EVA มีค่าใกล้เคียงกับพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ใช้ฟีนอลิครีซินอย่างเดียว ถึงแม้ว่าการทดลองของตารางที่ 11 จะมีการอุ่นขึ้นทดสอบก่อนการตั้งยัดที่อุณหภูมิต่ำกว่าการทดลองตอนนี้ 10°C ก็ตาม แต่คิดว่าสามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ในระดับหนึ่ง เพราะผลการทดลองในตารางที่

7 และ 13 แสดงให้เห็นว่าการอุ่นขึ้นทดสอบที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าการหดตัวลดลงเล็กน้อย ซึ่งผลการทดลองในตารางที่ 15 บ่งชี้ว่าขึ้นทดสอบของพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ใช้กำมะถันอย่างเดี่ยวที่ถูกอุ่นที่อุณหภูมิสูงกว่า EVA ยังสามารถให้ค่าการหดตัวสูงกว่าค่าการหดตัวของ EVA ที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล และพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ใช้ฟีนอลิครีซินอย่างเดี่ยวที่ถูกอุ่นที่อุณหภูมิสูงกว่า EVA ยังสามารถให้ค่าการหดตัวใกล้เคียงกับค่าการหดตัวของ EVA ที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลและสามารถดึงยืดได้มากกว่า EVA ดังกล่าวด้วย แสดงให้เห็นว่าการผสม ENR ทำให้ EVA มีความสามารถในการดึงยืดได้มากขึ้นและหดตัวได้มากขึ้นเมื่อใช้ระบบการวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมเป็นที่น่าเสียดายว่ายังไม่สามารถขึ้นรูปพอลิเมอร์ผสมที่ไม่มีสารเชื่อมโยงโมเลกุลได้ในขณะนี้ เพราะ ENR ทำให้พอลิเมอร์ผสมเกาะติดกับเบ้าโลหะ ถึงแม้ว่าจะใช้แว็กซ์ทนความร้อนทาบนผิวหน้าของเบ้าแล้วก็ตาม แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีความพยายามที่จะเตรียมตัวอย่างนี้ให้ได้ เพื่อจะได้พิจารณาอิทธิพลการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อไป

ตารางที่ 16 แสดงสมบัติการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 30 wt% ผลการทดลองเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับพอลิเมอร์ผสมชนิด 10%-ENR blend คือ ระบบที่ดีที่สุด ได้แก่ DCP และ DCP ผสมฟีนอลิครีซิน การเติม ENR ใน EVA ไม่ได้เปลี่ยนแปลงความสามารถในการหดตัวของ EVA อย่างเด่นชัด ทุกระบบยังคงแสดงค่าการหดตัวเพิ่มขึ้นตามระยะยืดที่เพิ่มขึ้น

ตารางที่ 16 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ 30%-ENR blend ที่ถูกดึงยืดระยะต่างๆ ภายใต้สภาวะ (100,5/90,5/120,1)

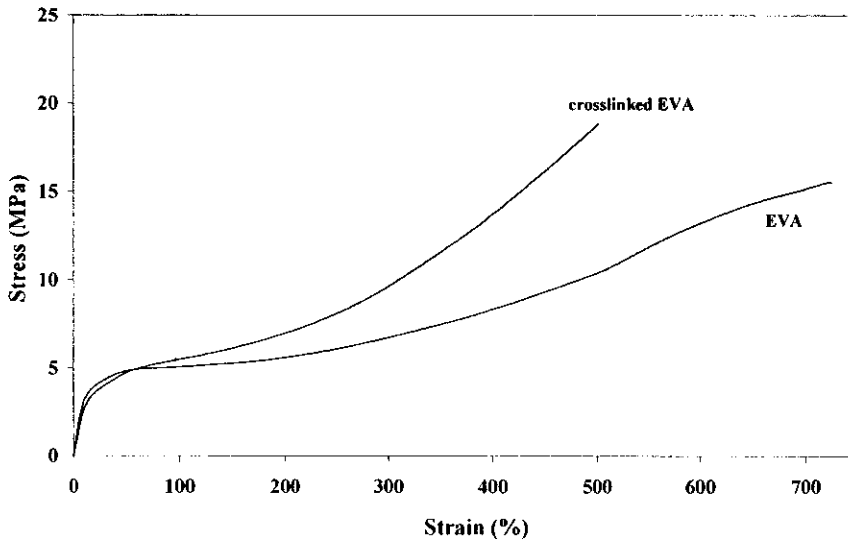
Curing agent	Extension							
	200 %		300 %		400 %		500 %	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	69	-12	76	-7	80	-6	83	-3
S	67	-2	74	-2	75	22	*	
Ph	66	4	76	-4	*			
DCP + S	68	-7	75	-6	78	1	*	
DCP + Ph	65	3	73	9	78	10	81	9
(EVA + DCP)*	67	2	75	4	79	4	83	3

(* ตัวอย่างขาดระหว่างการอบยืด, * 100% EVA + 0.5 pph DCP)

1.4.3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและการบวมตัวของ EVA และ EVA/ENR blends

1.4.3.1 อิทธิพลของปริมาณ DCP และเวลาในการขึ้นรูปของ EVA

รูปที่ 8 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ EVA ที่ไม่มี DCP และมี DCP ปริมาณ 0.5 pph (crosslinked EVA) โดยขึ้นรูปเป็นเวลา 10 min ตารางที่ 17 แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงของ EVA ที่มีปริมาณ DCP ต่างๆกัน การเติม DCP ปริมาณ 0.5 pph ทำให้ค่ามอดูลัสและระยะยืด ณ จุดขาด ลดลง แต่ค่าความเค้น ณ จุดขาด เพิ่มขึ้น การที่มอดูลัสลดลงอาจเกิดจาก DCP ทำให้มีการเสื่อมสลายของโมเลกุล (thermal degradation) อันเนื่องมาจากการเกิดออกซิเดชันร่วมกับการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล DCP ปริมาณ 1 pph น่าจะทำให้มีปริมาณการเชื่อมโยงสูงมากพอที่ทำให้ค่ามอดูลัสและความเค้น ณ จุดขาด เพิ่มขึ้น ระยะเวลาที่ใช้ในการขึ้นรูปไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ EVA ทั้งที่มีและไม่มี DCP อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อการต้านทานต่อการฉีกขาดของ EVA แสดงในตารางที่ 18 ความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นเมื่อเติม DCP ในปริมาณที่มากพอ คือ 1 pph ในกรณีที่เติม 0.5 pph ขึ้นทดสอบยังคงแสดงสมบัติที่ใกล้เคียงกับตัวอย่างที่ไม่มีการเติม DCP ระยะเวลาในการขึ้นรูปไม่มีผลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาด



รูปที่ 8 กราฟความเค้น-ความเครียดของ EVA ที่ไม่มี DCP และมี DCP ปริมาณ 0.5 pph

ตารางที่ 17 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ EVA ที่มีปริมาณ DCP ต่างกันและขึ้นรูปในเวลาต่างๆ

DCP content (pph)	Molding time (min)	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	10	38.84 ± 1.59	3.62 ± 0.32	9.42 ± 0.81	15.85 ± 1.12	733 ± 38
	30	38.24 ± 1.56	4.14 ± 0.14	7.87 ± 0.22	20.86 ± 1.22	808 ± 46
	60	38.66 ± 2.41	4.11 ± 0.15	7.75 ± 0.24	19.66 ± 1.69	762 ± 51
0.5	10	33.31 ± 1.19	3.12 ± 0.07	9.38 ± 0.42	23.14 ± 2.91	634 ± 71
	30	31.41 ± 2.54	3.09 ± 0.16	9.87 ± 0.36	22.07 ± 3.16	652 ± 72
	60	32.42 ± 1.30	3.10 ± 0.12	8.53 ± 0.40	22.05 ± 2.81	644 ± 75
1	10	51.08 ± 1.96	3.60 ± 0.10	7.89 ± 0.51	24.74 ± 2.25	774 ± 32
	30	49.46 ± 2.97	3.78 ± 0.10	8.49 ± 0.64	30.79 ± 1.09	783 ± 17
	60	42.46 ± 1.61	3.35 ± 0.13	8.60 ± 0.17	34.38 ± 1.03	787 ± 2

ตารางที่ 18 การต้านทานการฉีกขาดของ EVA ที่มีปริมาณ DCP ต่างกันและขึ้นรูปในเวลาต่างๆ

DCP content (pph)	Molding time (min)	Tear strength (N/mm)
0	10	72.41 ± 1.62
	30	69.45 ± 4.45
	60	75.75 ± 5.68
0.5	10	65.07 ± 3.98
	30	68.05 ± 3.90
	60	69.12 ± 2.50
1	10	101.40 ± 5.22
	30	109.95 ± 1.59
	60	110.37 ± 1.83

ความต้านทานต่อการบ่มเร่งทางความร้อนแสดงในตารางที่ 19 และ 20 จากผลการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน พบว่า จำเป็นต้องมีการเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA ดังนั้น จึงไม่ได้ทำการทดสอบ EVA ที่ไม่เติม DCP ขึ้นทดสอบที่มี DCP ปริมาณ 0.5 pph มีการเปลี่ยนแปลงหลังการบ่มเร่งมากกว่า โดยเฉพาะค่ามอดูลัสและค่าความเค้น ณ จุดคราก (σ_y) มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 45 – 67 % บ่งบอกว่าน่าจะมีการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้นระหว่างการบ่มเร่ง ส่วนขึ้นทดสอบที่มี DCP ปริมาณ 1 pph มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งน้อยกว่าหรือเท่ากับ ± 10 %

ตารางที่ 19 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C เป็นเวลา 7 วัน

DCP content (pph)	Molding time (min)	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0.5	10	44.32 ± 3.48	3.64 ± 0.21	8.23 ± 0.32	17.98 ± 2.25	610 ± 67
	30	52.38 ± 2.04	4.47 ± 0.16	9.31 ± 0.42	27.22 ± 3.27	592 ± 72
	60	51.61 ± 3.31	4.50 ± 0.34	9.51 ± 0.45	26.60 ± 4.04	571 ± 73
1	10	56.23 ± 7.19	3.92 ± 0.11	7.63 ± 0.57	29.60 ± 0.97	843 ± 13
	30	47.04 ± 1.53	3.39 ± 0.02	7.91 ± 0.22	33.55 ± 1.35	836 ± 10
	60	44.76 ± 1.81	3.32 ± 0.16	8.12 ± 0.20	35.48 ± 0.57	783 ± 1

ปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลสามารถตรวจสอบได้จากการบวมตัวในตัวทำละลาย EVA ที่ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล (EVA ที่ไม่ได้เติม DCP) จะละลายในพาราไซลีนที่อุณหภูมิ 110°C ภายในเวลา 30 min ส่วน EVA ที่มีการผสม DCP จะมีการบวมตัวและไม่ละลายในพาราไซลีนที่สภาวะดังกล่าวนี้ ผลการทดสอบการบวมตัวที่แช่ในตัวทำละลายนี้เป็นเวลา 9 h แสดงในตารางที่ 21 เมื่อปริมาณ DCP เพิ่มขึ้น การบวมตัวของ EVA ลดลงเนื่องจากมีปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น ระยะเวลาในการขึ้นรูปไม่มีผลต่อการบวมตัว สอดคล้องกับผลการทดสอบการหดตัวและสมบัติเชิงกล แสดงว่าปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลขึ้นอยู่กับปริมาณ DCP เท่านั้น คาดว่าการเชื่อมโยงโมเลกุลอาจเกิดไปมากแล้วในระหว่างการผสมในเครื่องผสมแบบปิด ซึ่งอุณหภูมิระหว่างการผสมสูงถึง 140°C

ตารางที่ 20 การเปลี่ยนแปลงสมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C เป็นเวลา 7 วัน

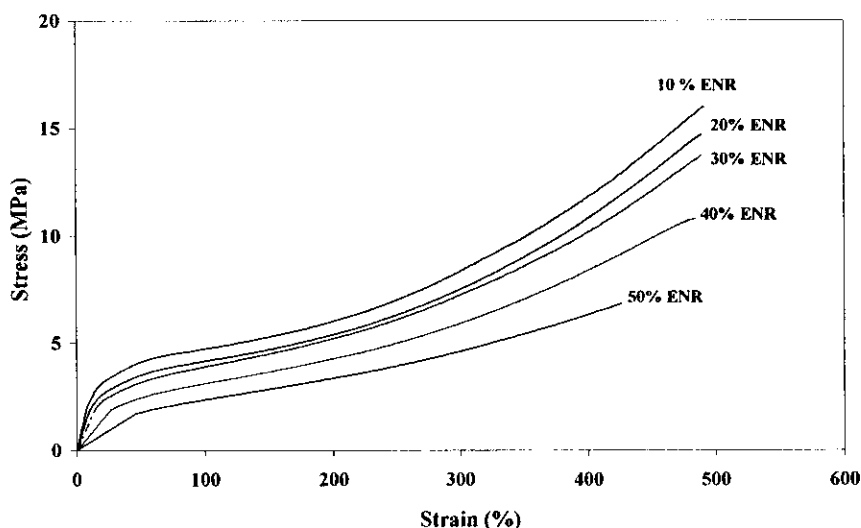
DCP content (pph)	Molding time (min)	ΔE (%)	$\Delta\sigma_y$ (%)	$\Delta\epsilon_y$ (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\epsilon_b$ (%)
0.5	10	33.05	16.67	-12.26	-22.30	-3.79
	30	67	45	-6	23	-9
	60	59	45	11	21	-11
1	10	10	9	-6	20	9
	30	-4.89	-10.32	-6.83	8.96	6.71
	60	5.41	-0.89	-5.58	3.19	-0.49

ตารางที่ 21 ปริมาณการบวมตัวของ crosslinked EVA

DCP content (pph)	Molding time (min)	Degree of swelling (%)
0.5	10	1145
	30	1095
	60	1179
1	10	913
2	10	680

1.4.3.2 อิทธิพลของปริมาณ ENR

จากผลการทดลองเปรียบเทียบเวลาในการขึ้นรูป พบว่าระยะเวลาไม่มีผลต่อปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล ดังนั้น การทดสอบต่างๆต่อไป จึงใช้ขึ้นรูปทดสอบที่ขึ้นรูปในระยะเวลา 10 min เท่านั้น รูปที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของพอลิเมอร์ผสม พอลิเมอร์ผสมทุกอัตราส่วนยังคงแสดงลักษณะเส้นกราฟเหมือนกับ crosslinked EVA นั่นคือ มีพฤติกรรมการต่อต้านการดึงเป็นแบบเดียวกัน สมบัติทุกประการจะลดลงตามปริมาณ ENR ที่เพิ่มขึ้น รายละเอียดของข้อมูลแสดงในตารางที่ 22 การเติม ENR ยังทำให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ EVA ลดลงและลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้นของ ENR เช่นกัน ดังแสดงในตารางที่ 23 crosslinked EVA มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดต่ำกว่า EVA ที่มีค่าเท่ากับ $72.41 \pm 1.62 \text{ N/mm}$ (ตารางที่ 18) เช่นเดียวกันกับสมบัติความทนต่อแรงดึง สมบัติการต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยความร้อนแสดงในตารางที่ 24 และ 25 การเปลี่ยนแปลงหลังการบ่มเร่งมีทั้งค่าบวกและค่าลบ โดยที่มอดูลัสจะมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกอัตราส่วน แสดงว่าพอลิเมอร์ผสมมีความแข็งมากขึ้น แสดงว่าน่าจะมีการเชื่อมโยงโมเลกุลระหว่างการบ่มเร่ง ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเค้น ณ จุดขาด และความเครียด ณ จุดขาด ที่มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ยกเว้นพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 40% ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ปริมาณการบวมตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าใกล้เคียงกัน (ตารางที่ 26) พอลิเมอร์ผสมมีการบวมตัวมากกว่า EVA เป็นไปตามที่คาดไว้ เพราะ ENR มีการบวมตัวในพาราไซส์นมากกว่า EVA



รูปที่ 9 กราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมทำการขึ้นรูปเป็นเวลา 10 min

ตารางที่ 22 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม

ENR content (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0*	38.84 ± 1.59	3.62 ± 0.32	9.42 ± 0.81	15.85 ± 1.12	733 ± 38
0	33.31 ± 1.19	3.12 ± 0.07	9.38 ± 0.42	23.14 ± 2.91	634 ± 71
10	25.72 ± 1.03	2.92 ± 0.10	11.38 ± 0.49	16.69 ± 2.30	508 ± 58
20	21.97 ± 1.28	2.41 ± 0.08	10.98 ± 0.68	13.70 ± 1.73	495 ± 84
30	13.33 ± 1.06	2.16 ± 0.09	16.27 ± 1.24	13.64 ± 0.74	492 ± 41
40	8.82 ± 0.97	1.88 ± 0.07	21.58 ± 2.42	10.28 ± 0.95	466 ± 57
50	3.77 ± 0.46	1.82 ± 0.11	48.88 ± 6.05	7.08 ± 0.69	445 ± 68

(* ตัวอย่างไม่มี DCP)

ตารางที่ 23 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ EVA และพอลิเมอร์ผสม

ENR content (%)	Tear strength (N/mm)
0	65.07 ± 3.98
10	58.83 ± 1.63
20	54.57 ± 3.17
30	48.56 ± 2.37
40	40.35 ± 3.56
50	33.45 ± 2.81

ตารางที่ 24 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสมหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน 70 °C 7 วัน

ENR content (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0*	46.35 ± 4.43	3.81 ± 0.15	8.28 ± 0.65	17.86 ± 2.01	811 ± 42
0	44.32 ± 3.48	3.64 ± 0.21	8.23 ± 0.32	17.98 ± 2.25	610 ± 67
10	31.44 ± 2.75	2.92 ± 0.06	9.33 ± 0.69	24.94 ± 2.96	775 ± 69
20	27.08 ± 2.21	2.57 ± 0.03	9.53 ± 0.74	18.43 ± 1.72	665 ± 66
30	19.73 ± 2.18	2.24 ± 0.10	11.44 ± 0.87	15.45 ± 2.39	591 ± 83
40	15.07 ± 0.92	1.73 ± 0.05	11.51 ± 0.71	10.23 ± 1.06	474 ± 76
50	6.74 ± 1.30	1.70 ± 0.15	26.05 ± 5.07	8.76 ± 0.26	573 ± 28

(* ตัวอย่างไม่มี DCP)

ตารางที่ 25 การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม

ENR content (%)	ΔE (%)	$\Delta\sigma_y$ (%)	$\Delta\varepsilon_y$ (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\varepsilon_b$ (%)
0*	19.32	5.39	-12.17	12.71	10.62
0	33.05	16.67	-12.26	-22.30	-3.79
10	22.24	0.00	-18.01	49.43	52.56
20	23.26	6.64	-13.21	34.53	34.34
30	48.01	3.70	-29.69	13.27	20.12
40	70.86	-7.98	-46.66	-0.49	1.72
50	78.78	-6.59	-46.71	23.73	28.76

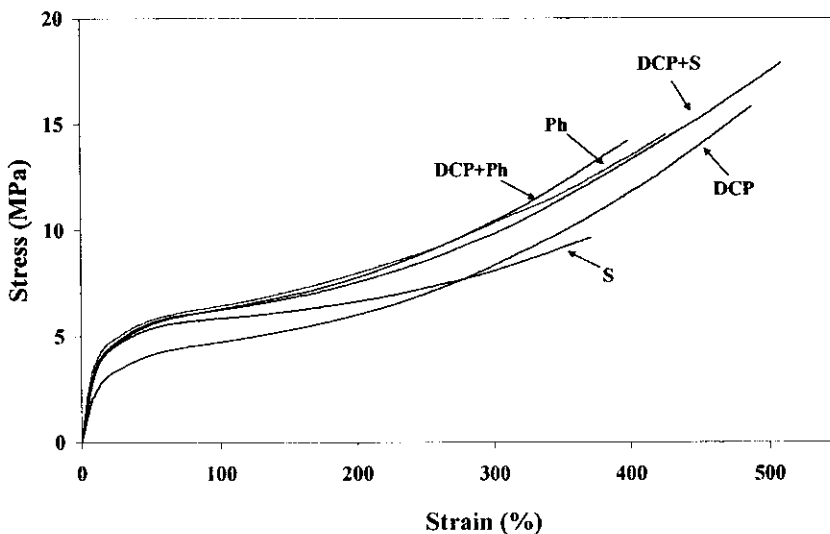
(* ตัวอย่างไม่มี DCP)

ตารางที่ 26 ปริมาณการบวมตัวของ crosslinked EVA และพอลิเมอร์ผสม

ENR content (%)	Degree of swelling (%)
0	1145
10	1426
20	1303
30	1385
40	1498
50	1379

1.4.3.3 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล

รูปที่ 10 แสดงกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 10% สมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 27 พอลิเมอร์ผสมที่มีกำมะถันและฟีนอลิคเรซินจะทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่าระบบที่มีแต่ DCP เพียงอย่างเดียวและมีค่าสูงกว่า EVA ทั้งที่มีและไม่มีสารเชื่อมโยงโมเลกุล



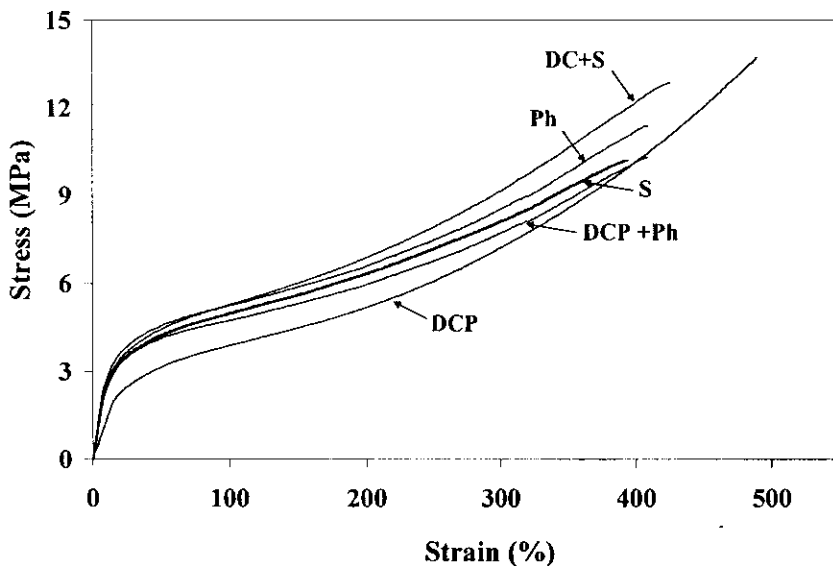
รูปที่ 10 กราฟความเค้น-ความเครียดของ 10%-ENR blends ที่ใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลต่างๆ

ตารางที่ 27 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ 10%-ENR blends และ EVA

Curing agent	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
DCP	25.72 ± 1.03	2.92 ± 0.10	11.38 ± 0.49	16.69 ± 2.30	508 ± 58
S	45.51 ± 2.44	3.69 ± 0.21	8.20 ± 0.47	20.74 ± 1.04	808 ± 13
Ph	49.07 ± 3.70	4.10 ± 0.07	8.40 ± 0.75	23.33 ± 1.85	697 ± 57
DCP + S	48.63 ± 3.71	3.77 ± 0.06	7.79 ± 0.68	26.25 ± 1.54	688 ± 30
DCP + Ph	43.14 ± 2.37	3.76 ± 0.11	8.75 ± 0.63	27.97 ± 4.73	643 ± 95
(EVA + DCP) [*]	33.31 ± 1.19	3.12 ± 0.07	9.38 ± 0.42	23.14 ± 2.91	634 ± 71
Pure EVA	38.84 ± 1.59	3.62 ± 0.32	9.42 ± 0.81	15.85 ± 1.12	733 ± 38

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

รูปที่ 11 แสดงกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 30% สมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 28 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลเป็นไปในทิศทางเดียวกับที่กล่าวมาแล้วคือ กำมะถันและฟีนอลิกเรซินจะให้สมบัติที่ดีกว่า DCP



รูปที่ 11 กราฟความเค้น-ความเครียดของ 30%-ENR blends ที่ใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลต่างๆ

ตารางที่ 28 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ 30%-ENR blends และ EVA

Curing agent	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
DCP	13.33 ± 1.06	2.16 ± 0.09	16.27 ± 1.24	13.64 ± 0.74	492 ± 41
S	27.24 ± 1.56	3.02 ± 0.07	11.10 ± 0.51	10.95 ± 1.72	414 ± 61
Ph	33.24 ± 1.71	3.31 ± 0.11	9.98 ± 0.47	10.27 ± 0.95	404 ± 28
DCP + S	28.47 ± 1.59	3.12 ± 0.07	11.00 ± 0.69	12.85 ± 1.98	426 ± 66
DCP + Ph	29.43 ± 1.30	2.96 ± 0.07	10.08 ± 0.49	10.27 ± 0.95	404 ± 28
(EVA + DCP) [*]	33.31 ± 1.19	3.12 ± 0.07	9.38 ± 0.42	23.14 ± 2.91	634 ± 71
Pure EVA	38.84 ± 1.59	3.62 ± 0.32	9.42 ± 0.81	15.85 ± 1.12	733 ± 38

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

การเติม ENR ลงไปในปริมาณที่มาก (30 %) ทำให้ความเค้นและความเครียด ณ จุดขาด ลดลงมากเมื่อเทียบกับ EVA ทั้งที่เติมและไม่เติม DCP ในขณะที่การเติม ENR ลงไปเพียง 10% กลับทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงสูงกว่า EVA ถ้าเลือกใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลที่เหมาะสม พฤติกรรมเช่นนี้พบในการทดสอบความต้านทานต่อการฉีกขาดด้วยเช่นกัน ดังแสดงในตารางที่ 29 จะเห็นว่า เมื่อมี ENR มากขึ้น ความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง การเลือกใช้ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลที่เหมาะสมจะทำให้พอลิเมอร์ผสมมีความต้านทานต่อการฉีกขาดเท่าเทียมกับค่าของ EVA ที่ไม่ได้เชื่อมโยงโมเลกุล นั่นคือ ระบบสารเคมีร่วม เป็นที่น่าสังเกตว่าการเติม DCP ทำให้ EVA มีความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง อาจเป็นเพราะมีการเสื่อมสลายของโมเลกุลร่วมกับการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล

ตารางที่ 29 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของพอลิเมอร์ผสมและ EVA

Curing agent	Tear strength (N/mm)	
	10%-ENR blends	30%-ENR blends
DCP	58.83 ± 1.63	48.56 ± 2.37
S	66.05 ± 2.48	63.42 ± 2.92
Ph	67.89 ± 3.37	57.28 ± 1.28
DCP + S	73.37 ± 4.82	64.96 ± 2.73
DCP + Ph	72.14 ± 2.87	62.25 ± 2.42
(EVA + DCP) *	65.07 ± 3.98	
Pure EVA	72.41 ± 1.62	

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

ผลการทดสอบความต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมแสดงในตารางที่ 30-33 เพื่อให้ง่ายต่อการพิจารณา จะกล่าวถึงค่าการเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆ ค่าการเปลี่ยนแปลงเป็นค่าบวก บ่งบอกว่าน่าจะมีการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้นระหว่างการบ่มเร่ง ถ้าค่าติดลบหมายถึงการที่สายโซ่โมเลกุลถูกตัดหรือเกิดการเสื่อมสลายของพอลิเมอร์ จึงทำให้ค่าลดลง สังเกตได้ว่าค่ามอดุลัสจะมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆระบบและทุกอัตราส่วน ยกเว้นสูตร 30%-ENR blend ที่ใช้ฟีนอลิกเรซินอย่างเดียวเป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล ค่าความเค้น ณ จุดขาด มีทิศทางการเปลี่ยนแปลงไม่แน่นอน มีทั้งค่าบวกและค่าลบ ส่วนค่าความเครียด ณ จุดขาด มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงในทางบวก ไม่ว่าจะเป็นการเปลี่ยนแปลงในทางบวกหรือลบ ก็มีผลต่อสมบัติโดยรวมของวัสดุ การเปลี่ยนแปลงในทางบวกไม่ได้หมายความว่าดีขึ้น วัสดุที่ดีควรมีค่าการเปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด

ตารางที่ 30 สมบัติความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 10%-ENR blends

Curing agent	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
DCP	31.44 ± 2.75	2.92 ± 0.06	9.33 ± 0.69	24.94 ± 2.96	775 ± 69
S	51.23 ± 1.35	3.76 ± 0.13	8.17 ± 0.21	20.02 ± 0.74	782 ± 48
Ph	51.83 ± 1.82	3.96 ± 0.12	8.36 ± 0.17	20.19 ± 0.71	782 ± 34
DCP + S	50.44 ± 1.95	3.66 ± 0.15	8.13 ± 0.17	15.77 ± 2.03	505 ± 71
DCP + Ph	50.29 ± 2.04	3.73 ± 0.11	8.24 ± 0.40	30.85 ± 1.16	805 ± 23
(EVA + DCP) *	44.32 ± 3.48	3.64 ± 0.21	8.23 ± 0.32	17.98 ± 2.25	610 ± 67
Pure EVA	46.35 ± 4.43	3.81 ± 0.15	8.28 ± 0.65	17.86 ± 2.01	811 ± 42

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

ตารางที่ 31 การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 10%-ENR blends

Curing agent	ΔE (%)	$\Delta\sigma_y$ (%)	$\Delta\varepsilon_y$ (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\varepsilon_b$ (%)
DCP	22.24	0.00	-18.01	49.43	52.56
S	12.57	1.90	-0.37	-3.47	-3.22
Ph	5.62	-3.41	-0.48	-13.46	12.20
DCP + S	3.72	-2.92	4.36	-39.92	-26.60
DCP + Ph	16.57	-0.80	-5.83	10.30	25.19
(EVA + DCP) [*]	33.05	16.67	-12.26	-22.30	-3.79
Pure EVA	19.32	5.39	-12.17	12.71	10.62

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

ตารางที่ 32 สมบัติความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 30%-ENR blends

Curing agent	E (MPa)	σ_y (MPa)	ε_y (%)	σ_b (MPa)	ε_b (%)
DCP	19.73 ± 2.18	2.24 ± 0.10	11.44 ± 0.87	15.45 ± 2.93	591 ± 83
S	30.13 ± 2.02	3.07 ± 0.20	10.19 ± 0.51	14.78 ± 1.47	584 ± 36
Ph	33.07 ± 2.24	3.30 ± 0.09	9.99 ± 0.49	8.70 ± 1.04	416 ± 39
DCP + S	31.33 ± 2.16	3.16 ± 0.08	10.12 ± 0.77	15.18 ± 2.45	516 ± 46
DCP + Ph	30.19 ± 1.32	3.09 ± 0.07	10.24 ± 0.36	8.79 ± 0.64	320 ± 34
(EVA + DCP) [*]	44.32 ± 3.48	3.64 ± 0.21	8.23 ± 0.32	17.98 ± 2.25	610 ± 67
Pure EVA	46.35 ± 4.43	3.81 ± 0.15	8.28 ± 0.65	17.86 ± 2.01	811 ± 42

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

ตารางที่ 33 การเปลี่ยนแปลงค่าความทนต่อแรงดึงหลังการบ่มเร่งของ 30%-ENR blends

Curing agent	ΔE (%)	$\Delta\sigma_y$ (%)	$\Delta\varepsilon_y$ (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\varepsilon_b$ (%)
DCP	48.01	3.70	-29.69	13.27	20.12
S	10.61	1.66	-8.20	34.98	41.06
Ph	-0.51	-0.30	0.10	-15.29	2.97
DCP + S	10.05	1.28	-8.00	18.13	21.13
DCP + Ph	2.58	4.39	1.59	-14.41	-20.79
(EVA + DCP) [*]	33.05	16.67	-12.26	-22.30	-3.79
Pure EVA	19.32	5.39	-12.17	12.71	10.62

(* 100% EVA + 0.5 pph DCP)

ปริมาณการบวมตัวของพอลิเมอร์ผสมแสดงในตารางที่ 34 มีหลายตัวอย่างที่ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณการบวมตัวได้เนื่องจากมีลักษณะคล้ายวุ้น (jelly-liked) ซึ่งบ่งบอกว่ามีปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลน้อยกว่า

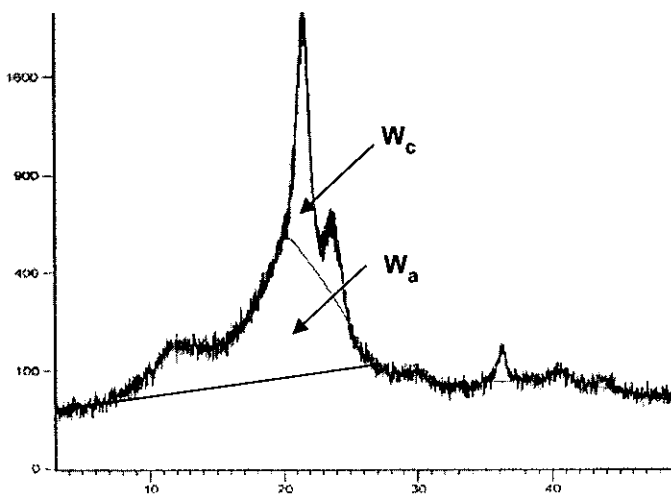
ตารางที่ 34 การบวมตัวของพอลิเมอร์ผสม

Curing agent	Degree of swelling (%)	
	10%-ENR blends	30%-ENR blends
DCP	1496	1385
S	x	534
Ph	x	676
DCP + S	x	x
DCP + Ph	x	x

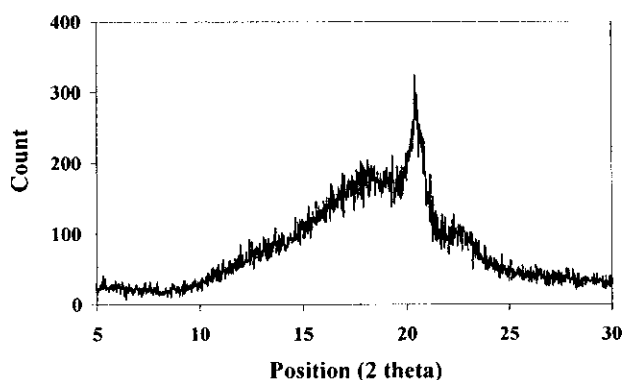
(x = jelly)

1.4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

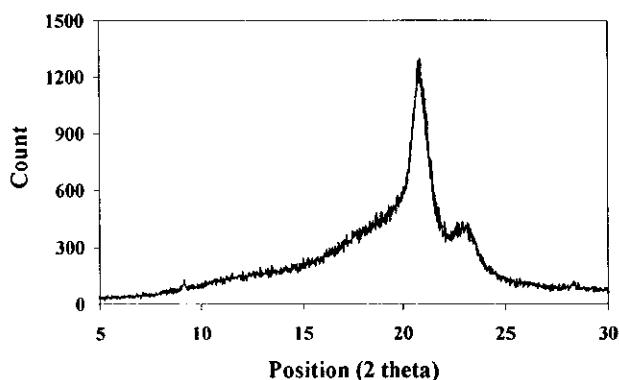
ทำการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงปริมาณผลึกหลังการดั่งยัดที่ระยะยัดต่างๆด้วยเทคนิค XRD และเปรียบเทียบปริมาณผลึกก่อนการดั่งยัดและหลังการหดตัว จำเป็นต้องเตรียมชิ้นทดสอบที่มีขนาดใหญ่เพื่อให้บรรจุในช่องใส่ตัวอย่างของเครื่อง XRD ได้ ขนาดของตัวอย่างก่อนการดั่งยัดเท่ากับ 3 cm x 6 cm (กว้าง x ยาว) หลังการดั่งยัดแล้วจะมีหน้ากว้างลดลงเหลือ 1.5 cm ต้องอุ่นตัวอย่างก่อนการดั่งยัด ตัวอย่างจะต้องเรียบจึงจะได้สเปกตรัมที่ดี การหาปริมาณผลึกใช้วิธีการตัดกระดาษและชั่งน้ำหนักของส่วนที่เป็นผลึก (W_c) และส่วนที่เป็นอสัณฐาน (W_a) โดยการลากเส้น baseline ระหว่างพีคที่เป็นส่วนของผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน (amorphous halo) ซึ่งได้จากโปรแกรมของเครื่องมือ มีอีกโปรแกรมหนึ่งที่มากับเครื่องมือแต่ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณผลึกได้อย่างถูกต้อง เพราะไม่สามารถลากเส้น baseline นี้ได้ คือ ถ้าจะใช้โปรแกรมนี้คำนวณหาปริมาณผลึก จะต้องลากเส้น baseline เอง ซึ่งเป็นเส้นตรง ทำการชั่งน้ำหนัก 3 ชิ้นต่อตัวอย่าง และรายงานค่าเฉลี่ย รูปที่ 12 แสดงภาพสเปกตรัมที่มีเส้น baseline แยกระหว่างส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน รูปที่ 13 แสดงสเปกตรัมของพอลิเมอร์ผสมก่อนการดั่งยัด ระหว่างการดั่งยัด และหลังการหดตัว ตารางที่ 35 แสดงปริมาณผลึกที่คำนวณได้จากตัวอย่างที่นำมาทดสอบ ซึ่งจะมีชิ้นทดสอบอยู่หลายชนิดคือ ก่อนการดั่งยัด ระหว่างการดั่งยัดที่ระยะยัดต่างๆ (extension) และหลังการหดตัวที่ระยะยัดนั้นๆ ตัวอย่างที่ทดสอบมีทั้ง EVA ที่มีและไม่มี DCP และพอลิเมอร์ผสม



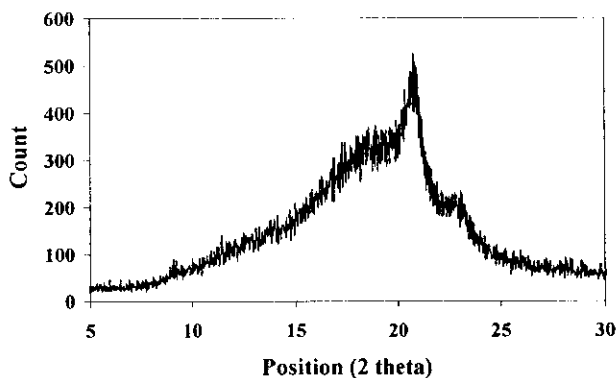
รูปที่ 12 XRD spectrum ของตัวอย่าง แสดงส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน



(a)



(b)



(c)

รูปที่ 13 XRD spectra ของ 50%-ENR blend ผสม 0.5 pph DCP; (a) ก่อนการดึงยืด, (b) ระหว่างการดึงยืด 400 %, (c) หลังการหดตัว

ตารางที่ 35 ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมและ EVA

ENR content (%)	Degree of crystallinity (%)								
	Before stretching	During stretching at extension				After shrinking at extension			
		100 %	200 %	300 %	400 %	100 %	200 %	300 %	400 %
0 [⊕]	16	24	36	*		25	10	*	
0	15	30	22	41	39	32	20	13	12
10	12	27	32	39	31	31	25	20	17
20	10	19	22	24	24	20	16	13	13
30	6	15	19	21	15	13	11	4	6

([⊕] ไม่เติม DCP, * ขาดขณะอบยืด)

ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อระยะดึงยืดเพิ่มขึ้นในทุกตัวอย่าง ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี การเชื่อมโยงโมเลกุลใน EVA ช่วยให้มีประสิทธิภาพในการดึงยืดเพิ่มขึ้น แต่ไม่สามารถบอกอิทธิพลที่มีต่อปริมาณผลึกได้ เพราะมีค่าขัดแย้งกัน พอลิเมอร์ผสมมีปริมาณผลึกลดลงเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น และมีค่าน้อยกว่า EVA ปริมาณผลึกหลังการหดตัวจะลดลงเมื่อระยะดึงยืดเพิ่มมากขึ้น ในกรณีที่ดึงยืดมากๆ เมื่อหดตัวแล้วจะมีปริมาณผลึกใกล้เคียงกับ

ตัวอย่างก่อนการดึงยืด การที่พอลิเมอร์ผสมมีปริมาณผลึกลดลงนั้น สอดคล้องกับทฤษฎี คือ ENR เป็นอสัณฐานพอลิเมอร์ เมื่อมีการผสมอสัณฐานพอลิเมอร์เข้ากับพอลิเมอร์ผลึก ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมย่อมลดลง แต่เป็นที่น่าประหลาดใจที่ว่า การหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมมีค่าไม่เปลี่ยนแปลงตามปริมาณของ ENR (ตารางที่ 10 และ 11) แสดงว่าปริมาณผลึกของ EVA ที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ผสมน่าจะเพียงพอต่อการแสดงพฤติกรรมของการหดตัวด้วยความร้อน หรือว่าโมเลกุลของ ENR มีส่วนช่วยทำให้เกิดการหดตัวได้ดีขึ้นถึงแม้ว่าจะมีปริมาณผลึกลดลง ซึ่งจะมีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA ต่อไป

1.4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC

นำตัวอย่างที่วิเคราะห์ด้วย XRD เสร็จแล้วมาวิเคราะห์ด้วย DSC เพื่อตรวจสอบสมบัติทางความร้อนของชิ้นทดสอบดังกล่าว ผลการทดลองสรุปในตารางที่ 36 และ 37 ข้อมูลในตารางที่ 37 ได้จากการใช้อัตราการเพิ่มความร้อน 2°C/min จะเห็นว่าเทคนิค DSC ไม่สามารถบ่งบอกความแตกต่างของปริมาณผลึกได้ ต่างจากเทคนิค XRD ที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ ที่เป็นเช่นนี้เพราะผลึกที่ตรวจสอบโดยเทคนิค XRD จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวของผลึกด้วย ส่วนเทคนิค DSC จะเป็นเพียงสมบัติทางความร้อนเท่านั้น การจัดเรียงตัวของผลึกและโมเลกุลไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิค DSC

ตารางที่ 36 สมบัติทางความร้อนของ crosslinked EVA

Sample	ΔH_f (Jg ⁻¹)	T _m (°C)	T _c (°C)	Crystallinity (%)
EVA ¹	287.969	-	-	100
EVA ²	-	83	-	11
Heating rate: 2°C/min				
Before stretching	27.437	84	67	9
During stretching 200%	21.334	85	69	7
After shrinking	28.570	85	68	10
Heating rate: 10°C/min				
EVA pellet	24.771	83	64	9
Before stretching	38.252	84	68	13
During stretching 200%	16.203	87	67	6
After shrinking	33.752	86	67	12

¹ Chowdhury, S.R. and Das, C.K., Structure, shrinkability and thermal property correlations of ethylene vinyl acetate (EVA)/carboxylated nitrile rubber (XNBR) polymer blend. Polymer degradation and Stability, 2000, 70, 199-204.

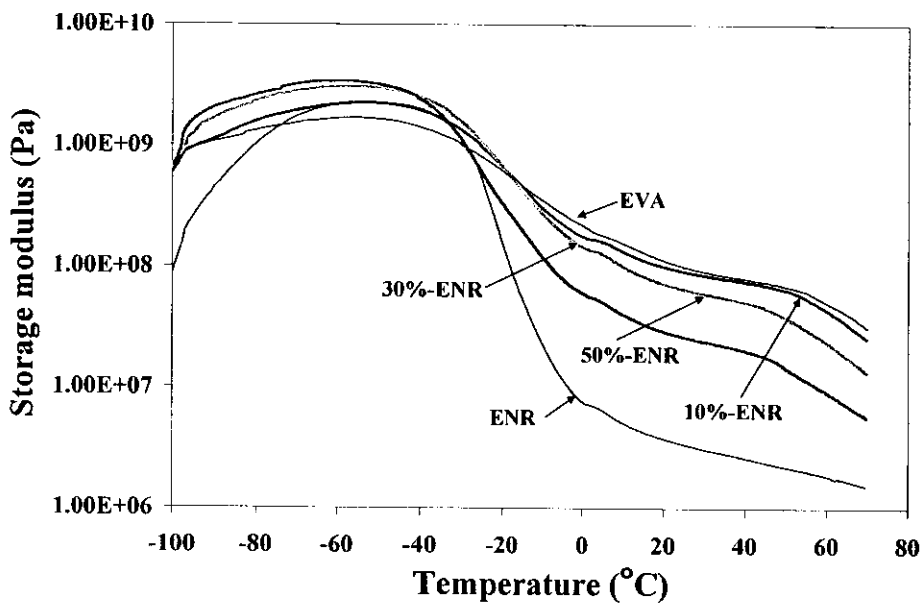
² Mcevoy, R.L.; Krause, S. and Wu, P., Surface characterization of ethylene-vinylacetate (EVA) and ethylene-acrylic acid (EAA) co-polymers using XPS and AFM, 1997, 39 (20), 5223-5239.

ตารางที่ 37 สมบัติทางความร้อนของ 10%-ENR blend

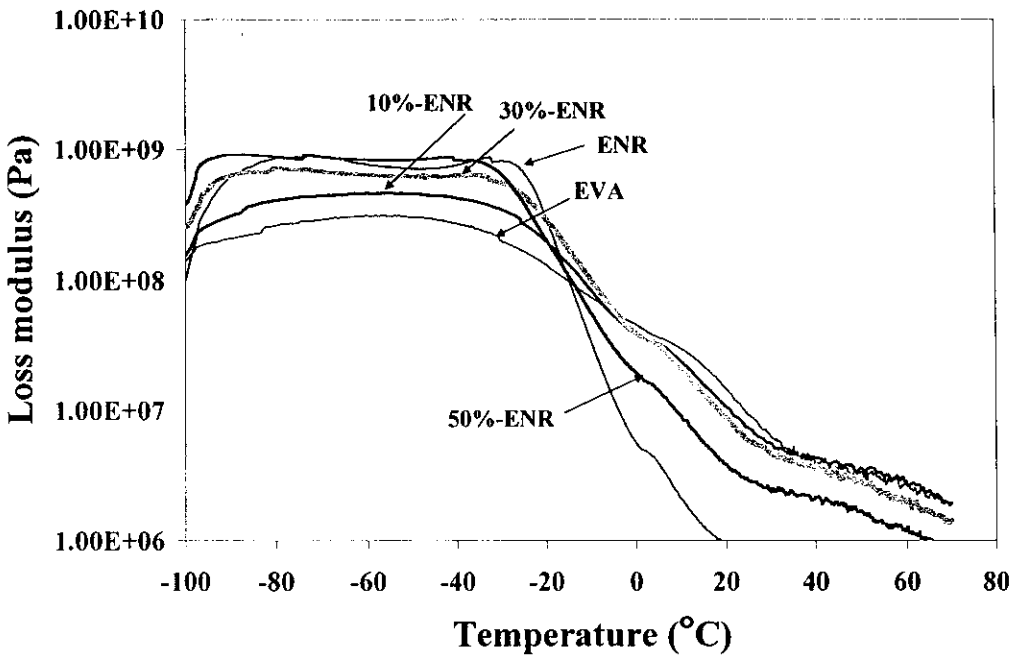
Sample	ΔH_f (Jg ⁻¹)	T_m (°C)	T_c (°C)	Crystallinity (%)
Before stretching	32.213	81	63	11
During stretching 100 %	34.744	82	63	12
During stretching 200 %	33.562	81	64	12
During stretching 300 %	34.925	81	63	12
During stretching 400 %	33.355	81	63	12
After shrinking at 100 % extension	33.891	81	63	12
After shrinking at 200 % extension	32.885	81	63	11
After shrinking at 300 % extension	32.300	81	63	11
After shrinking at 400 % extension	33.854	81	63	12

1.4.6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA

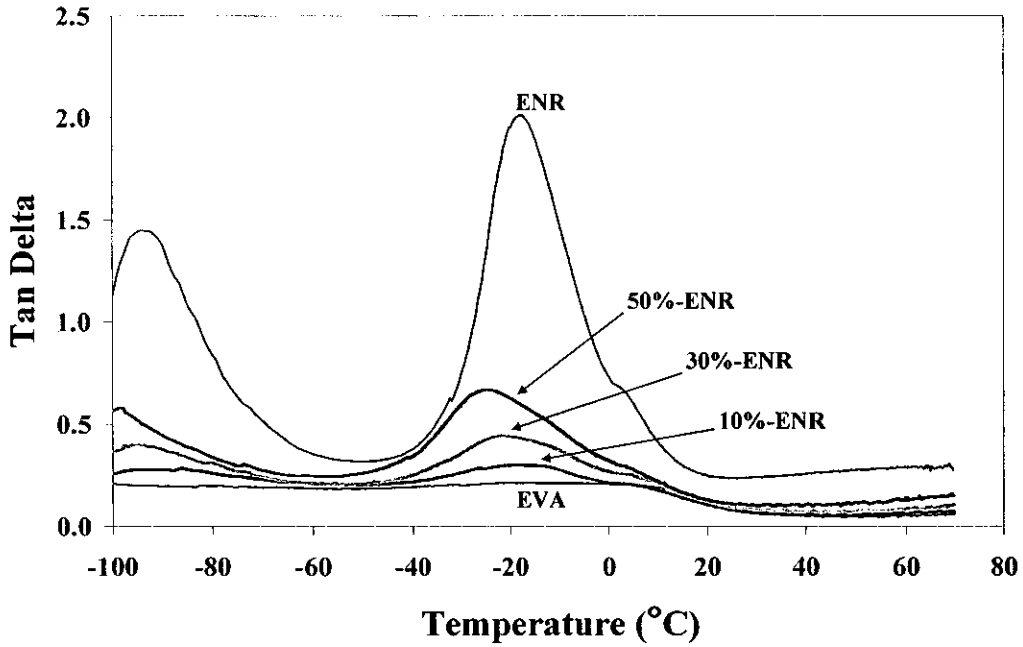
ทำการวิเคราะห์ขึ้นทดสอบด้วยเทคนิค DMTA โดยตัดตัวอย่างเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าให้มีขนาด 10 mm x 25 mm (กว้าง x ยาว) ใช้การทดสอบแบบดึง (tension mode) ด้วยความถี่ 1 Hz ควบคุมการดึงยึดที่ 0.01% (strain control) อุณหภูมิในช่วงการวิเคราะห์ระหว่าง -100 °C ถึง 70 °C ใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 2 °C/min รูปที่ 14-16 แสดง storage modulus (E') loss modulus (E'') และ $\tan \delta$ ของพอลิเมอร์ผสมและ EVA ตามลำดับ รูปที่ 17 เป็นกราฟ $\tan \delta$ ของ EVA ตารางที่ 38 แสดงค่าอุณหภูมิตำแหน่งที่ $\tan \delta$ มีค่าสูงสุด หรือที่เรียกว่า α transition temperature ซึ่งเทียบเท่ากับค่า glass transition temperature ตัวอย่างทุกตัวอย่างในตารางที่ 38 ผสม DCP ปริมาณ 0.5 pph เท่ากัน จะเห็นว่าทั้ง EVA และ ENR มีค่า α transition temperature อยู่ในช่วงเดียวกัน



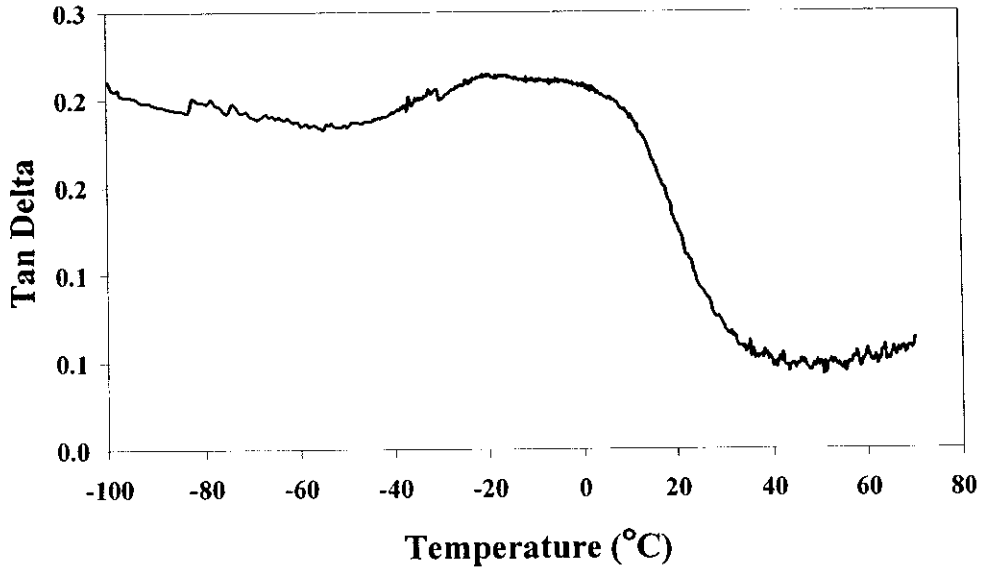
รูปที่ 14 Storage modulus ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นโดยใช้ DCP 0.5 pph



รูปที่ 15 Loss modulus ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นโดยใส่ DCP 0.5 pph



รูปที่ 16 $\tan \delta$ ของพอลิเมอร์ผสมเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้นโดยใส่ DCP 0.5 pph



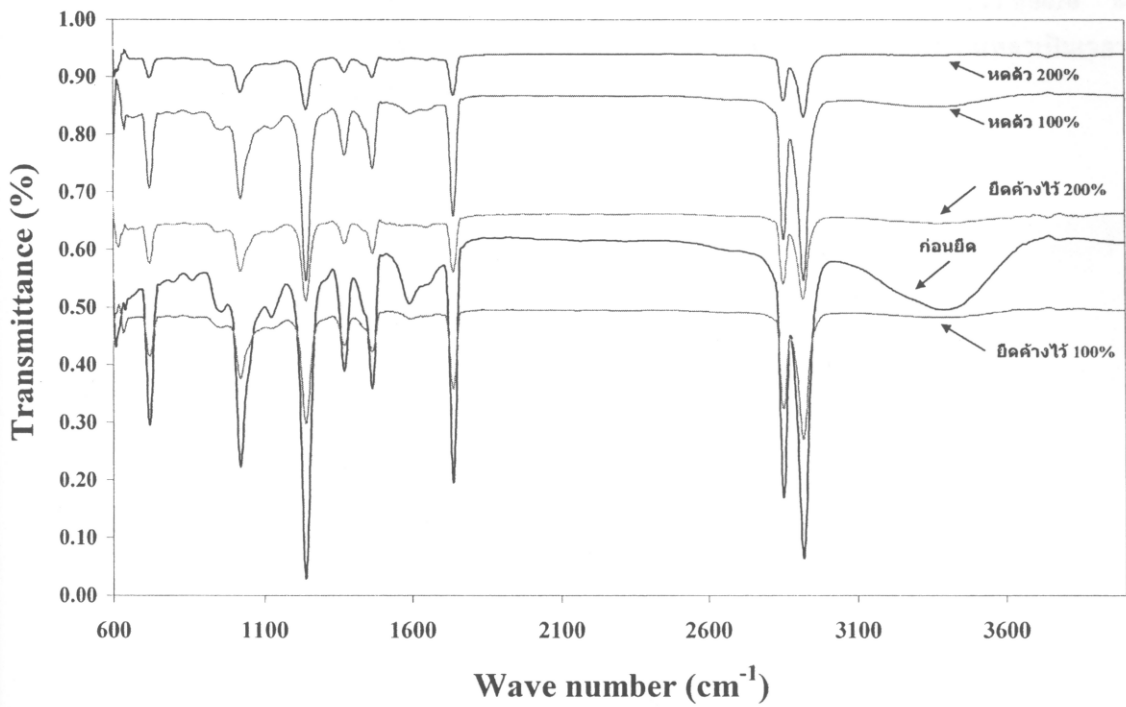
รูปที่ 17 $\tan \delta$ ของ EVA ที่มี DCP ปริมาณ 0.5 phr

ตารางที่ 38 ค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ของสูตรต่างๆ

ENR content (%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
0	-20
10	-18
30	-22
50	-25
100	-18

1.4.7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR

ได้ทดลองนำขั้นตอนทดสอบชุดเดียวกันกับขั้นตอนทดสอบที่ใช้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD และ DSC ตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR โดยใช้ ATR mode ดังแสดงในรูปที่ 18 แต่ไม่ประสบผลสำเร็จ เนื่องจากไม่มีระบบ polarization จึงไม่สามารถวัดการจัดเรียงตัวของโมเลกุลได้ (orientation)

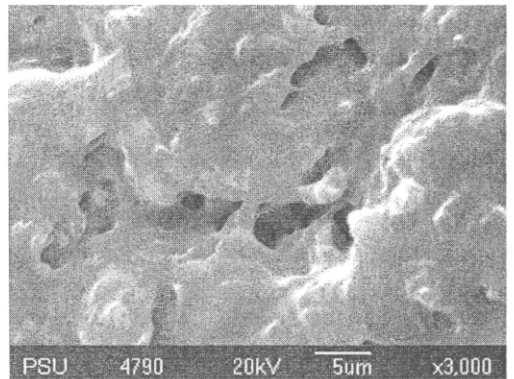
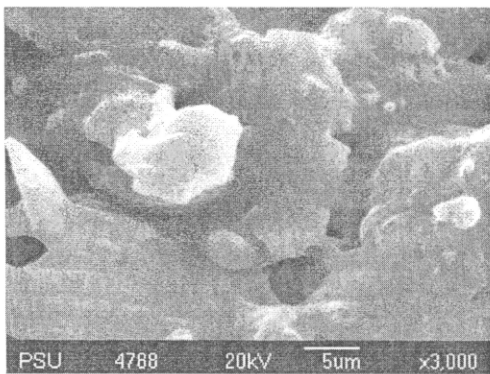


รูปที่ 18 FTIR spectra ของ EVA ที่มี DCP ปริมาณ 0.5 phr

1.4.8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM

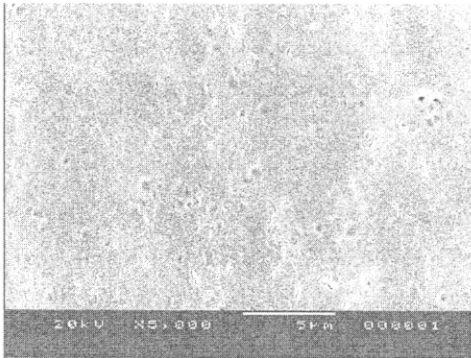
การตรวจสอบสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสม จะทำให้ทราบว่าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความเข้ากันได้มากน้อยเพียงใด โดยหลักการแล้ว EVA และ ENR น่าจะเข้ากันได้ดีระดับหนึ่งเนื่องจากมีขั้วด้วยกันทั้งสองชนิด ได้ทำการตรวจสอบตัวอย่างหลายรูปแบบตามที่อธิบายในวิธีการทดลอง

นำผิวหน้าของตัวอย่างที่ขาดจากการทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง มาตรวจสอบด้วย SEM รูปที่ 19 เป็นพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 30% จะเห็นเม็ด ENR บนผิวหน้า และมีการเกาะติดกับ EVA ดีมาก

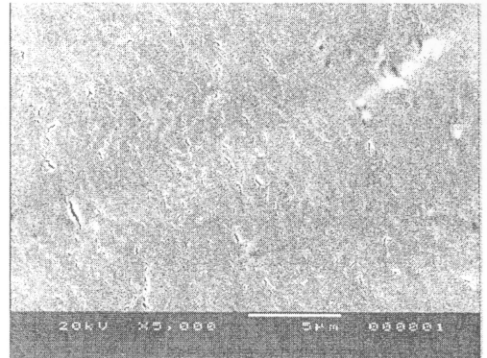


รูปที่ 19 SEM micrographs ของ 30%-ENR blend เป็นผิวหน้าที่เกิดจากการหักหลังการทดสอบ

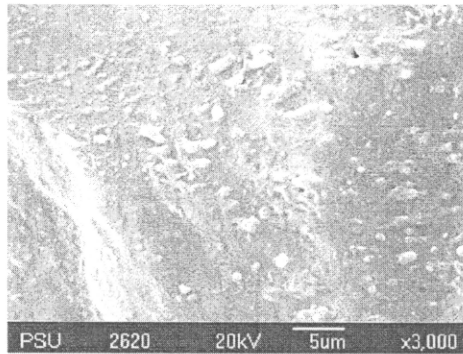
เตรียมตัวอย่างโดยการจุ่มในไนโตรเจนเหลวและทำการหัก จะได้ผิวหน้าที่เรียกว่า freeze fracture surface รูปที่ 20 แสดงภาพถ่าย SEM ของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากการหักหลังแช่ในไนโตรเจนเหลวเป็นเวลา 1-2 h จะเห็นผิวหน้าที่ค่อนข้างเรียบ เม็ด ENR ยังคงเห็นบนผิวหน้าแต่ไม่ชัดเจน



(a) 10%-ENR blend



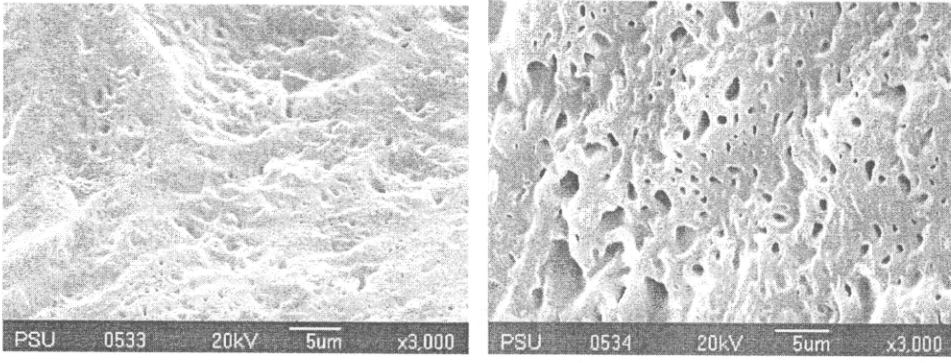
(b) 30%-ENR blend



(c) 50%-ENR blend

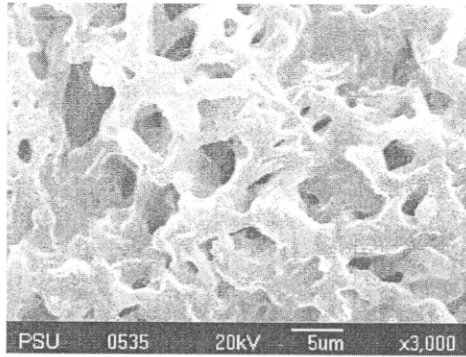
รูปที่ 20 SEM micrographs ของพอลิเมอร์ผสมแสดงผิวหน้าที่ได้จากการหักหลังแช่ในไนโตรเจนเหลว

ทำการทดลองย้อมผิวหน้าตัวอย่าง freeze fracture surface ด้วย osmium tetroxide โดยคาดว่าจะเห็นเม็ด ENR ชัดเจนมากขึ้น แต่ไม่ประสบความสำเร็จ ไม่มีความแตกต่างจากภาพที่ได้จากการไม่ย้อมสี ตามที่แสดงในรูปที่ 20 จึงทำการทดลองสกัดเอา ENR ที่ผิวหน้าออกไป โดยใช้ methyl ethyl ketone (MEK) เป็นตัวทำละลาย พบว่า จะเห็นอนุภาคของ ENR ชัดเจนมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 21 มีแนวโน้มว่าขนาดของช่องว่างบนผิวหน้าที่คาดว่าเป็น เม็ด ENR นี้จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้สภาวะการสกัดที่รุนแรงขึ้น คือ อุณหภูมิสูงขึ้นและเวลานานขึ้น อย่างไรก็ตาม บางตำแหน่งก็ยังมองไม่เห็นร่องรอยของอนุภาค ENR คือได้ผิวหน้าที่เรียบหลังการสกัดด้วย MEK และในบางกรณี พบว่าขนาดของช่องว่างกลับลดลงเมื่อใช้เวลากัดนานขึ้น รูปที่ 21 และ 22 เป็นรูปถ่าย SEM ของ 30%-ENR blend ที่สกัดเป็นเวลา 1-5 h ที่อุณหภูมิ 80°C และ 60°C ตามลำดับ รูปที่ 23 เป็นรูปถ่าย SEM ของ 10%-ENR blend ที่สกัดเป็นเวลา 1-5 h ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นที่น่าประหลาดใจว่าพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR ปริมาณ 50 % ไม่แสดงช่องว่างบนผิวหน้า ยังคงมีเม็ด ENR เกาะติดอยู่ ถึงแม้จะมีการสกัดเป็นเวลา 5 h ก็ตาม ดังแสดงในรูปที่ 24 ตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 19-24 เป็นตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 0.5 pph ทุกตัวอย่าง



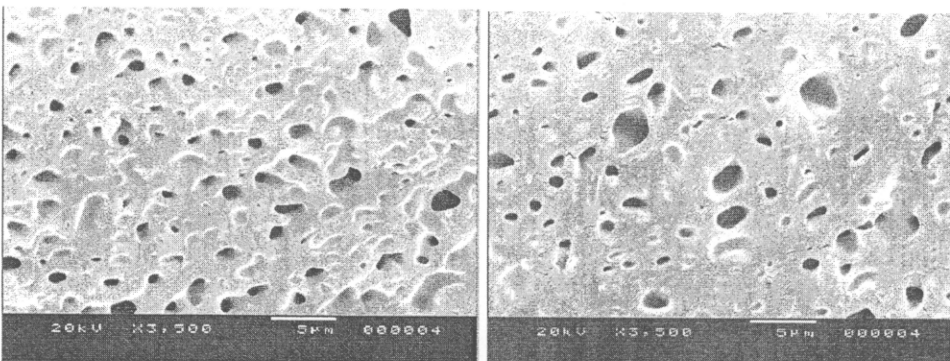
(a) 1 h

(b) 3 h



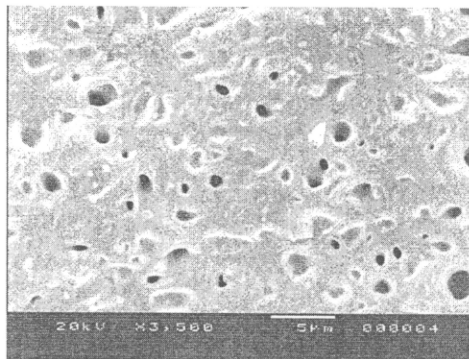
(c) 5 h

รูปที่ 21 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 80 °C



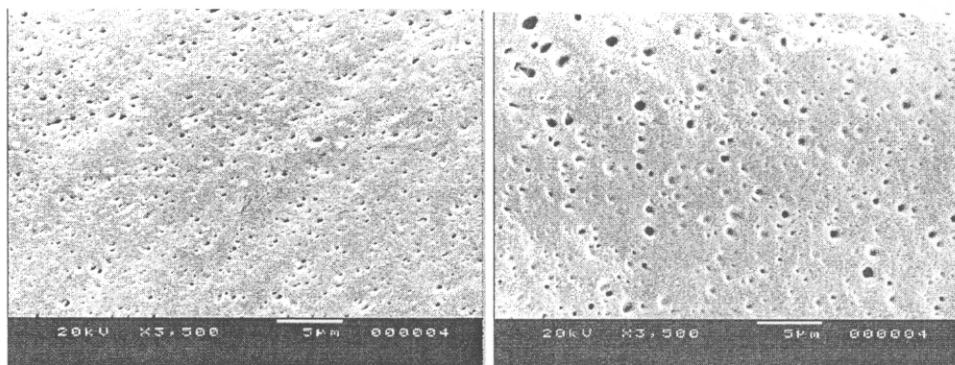
(a) 1 h

(b) 3 h



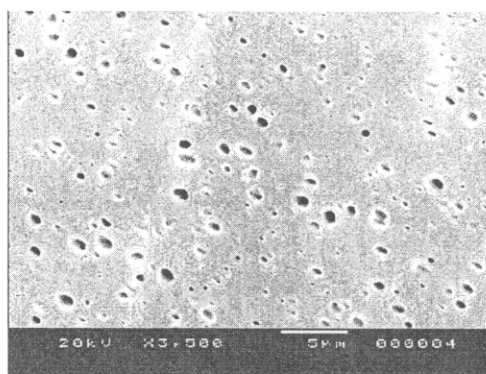
(c) 5 h

รูปที่ 22 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60 °C



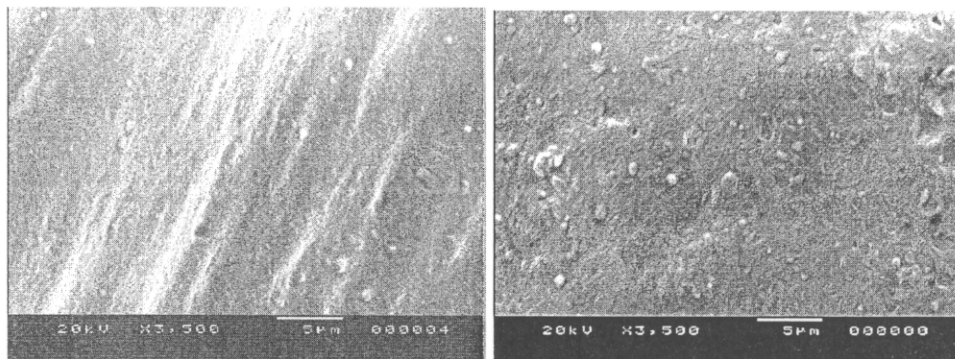
(a) 1 h

(b) 3 h



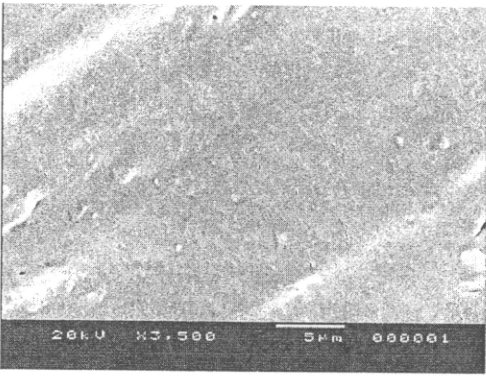
(c) 5 h

รูปที่ 23 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 10%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60 °C

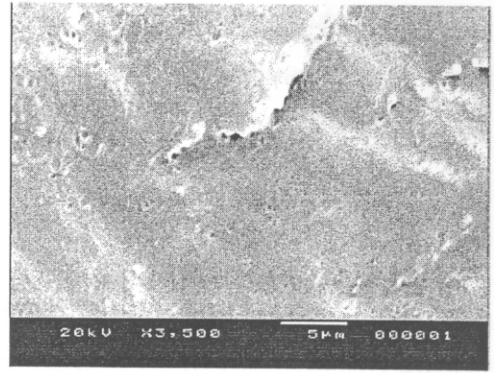


รูปที่ 24 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 50%-ENR blend ถูกสกัดด้วย MEK 60 °C

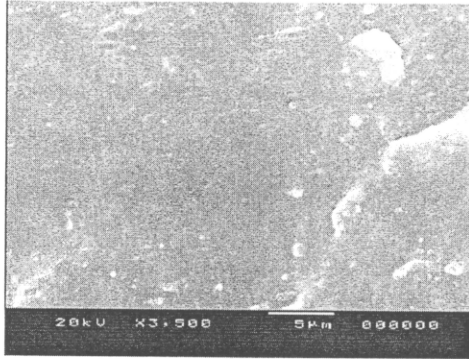
สัณฐานวิทยาของตัวอย่างที่ถูกดึงยืดแล้วไม่สามารถนำมาหักหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลวได้ เนื่องจากชั้นทดสอบมีความแข็งแรงและเหนียวมากในทิศทางที่มีการดึงยืด เพราะโมเลกุลมีการจัดเรียงตัวในทิศทางนี้ ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของชั้นทดสอบก่อนถูกดึงยืดและหลังการหดตัวด้วยความร้อน โดยทำการหักหลังจากแช่ในไนโตรเจนเหลว เลือกพอลิเมอร์ผสมที่ใช้ DCP และ DCP+Ph ดังแสดงในรูปที่ 25 และ 26 ตามลำดับ ตัวอย่างไม่ได้สกัดด้วย MEK จะเห็นว่าผิวหน้าเรียบมาก ผลการตรวจสอบด้วย SEM ทั้งหมดที่กล่าวมาบ่งบอกว่า ENR เข้าได้ดีกับ EVA ไม่มีการแยกเฟสอย่างหยาบ



(a) ก่อนดึงยืด

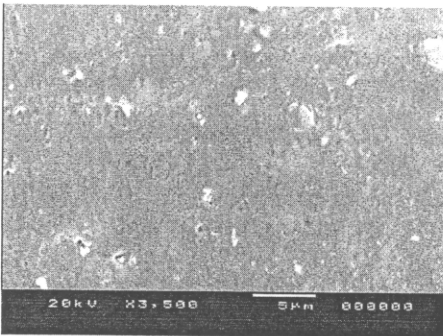


(b) หลังดึงยืด 300%

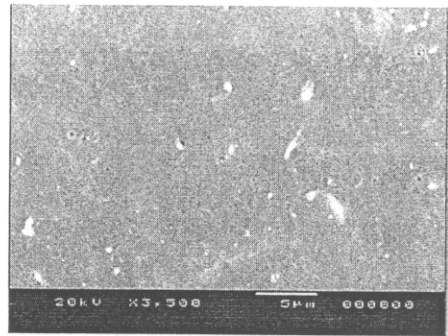


(c) หลังดึงยืด 400%

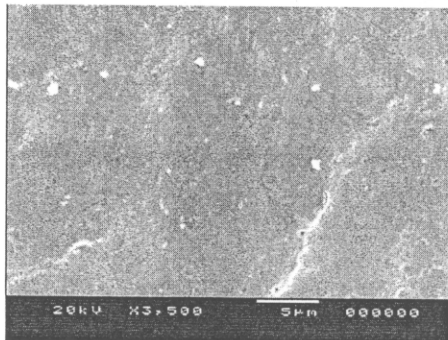
รูปที่ 25 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ผสม DCP



(a) ก่อนดึงยืด



(b) หลังดึงยืด 300%



(c) หลังดึงยืด 400%

รูปที่ 26 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ 30%-ENR blend ผสม DCP+Ph

1.4.9 ผลการขึ้นรูปท่อกลวง

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของขึ้นรูปที่ทำการขึ้นรูปแบบแผ่น สรุปได้ว่า ตัวอย่างที่ควรจะนำมาทดสอบขึ้นรูปเป็นท่อกลวงนั้น ควรเป็นพอลิเมอร์ผสมที่มี ENR 10 wt% เท่านั้น ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลที่ดีคือ ระบบ DCP และฟีนอลิควาซีน ปริมาณ DCP ที่ควรใช้คือ 0.5 phr

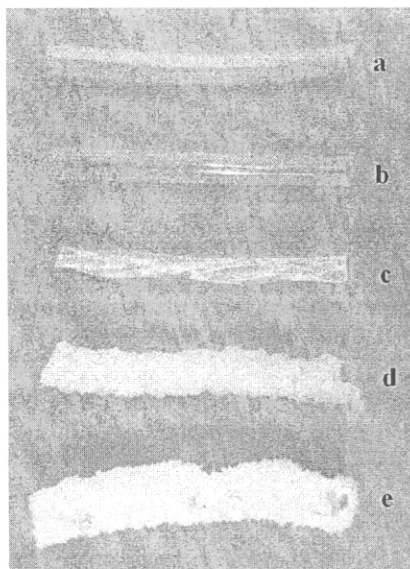
1.4.9.1 EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr

(i) อิทธิพลของอุณหภูมิในการขึ้นรูปท่อกลวง

ทดลองขึ้นรูปท่อกลวงโดยแปรอุณหภูมิการขึ้นรูปหลายสภาวะ ซึ่งเป็นอุณหภูมิของสกรูที่ประกอบด้วย 4 โซน มีดังนี้ อุณหภูมิโซน 1, 2, 3, 4 ซึ่งโซนที่ 1-3 เป็นอุณหภูมิของสกรู โดยที่โซนที่ 1 เป็นบริเวณระยะป้อน (feed zone, hopper) ส่วนโซนที่ 4 คือ หัวตาย (die) กำหนดความเร็วรอบของสกรูเท่ากับ 100 rpm ซึ่งทำให้ระยะเวลาที่พอลิเมอร์อยู่ในสกรู (resident time) ประมาณ 1 min ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ และกำหนดให้ความเร็วรอบในการหมุนเก็บเท่ากับ 6 rpm สังเกตลักษณะทางกายภาพของท่อกลวงที่เอ็กซ์ทรูด ออกมา พบว่า ที่อุณหภูมิโซน 105°C, 115°C, 125°C, 125°C มีลักษณะขึ้นรูปท่อที่ดีที่สุด ดังนั้น อุณหภูมิดังกล่าวนี้จะนำไปใช้ในการขึ้นรูปท่อกลวงต่อไป ตารางที่ 39 และรูปที่ 27 แสดงลักษณะของท่อกลวงที่เอ็กซ์ทรูดออกมาที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 39 ลักษณะทางกายภาพของท่อกลวงที่ขึ้นรูปในสภาวะอุณหภูมิต่างกัน

ตัวอย่างที่	อุณหภูมิโซน 1, 2, 3, 4 (°C)	ลักษณะทางกายภาพ
a	90°C, 100°C, 110°C, 110°C	ท่อกลวงขาวขุ่น
b	105°C, 115°C, 125°C, 125°C	ท่อกลวงใส
c	120°C, 130°C, 140°C, 140°C	บิดเบี้ยวไม่เป็นท่อกลวง
d	135°C, 145°C, 155°C, 155°C	ผิวหยาบขรุขระและฉีกขาดง่าย
e	150°C, 160°C, 170°C, 170°C	ผิวขรุขระขนาดใหญ่และมีการฉีกขาดของท่อ



รูปที่ 27 ลักษณะของขึ้นรูปท่อกลวงที่อุณหภูมิโซนต่างๆ โดยกำหนดความเร็วในการหมุนเก็บท่อกลวง 6 rpm ตัวอย่างเดียวกันกับที่อธิบายในตารางที่ 39

(ii) อิทธิพลของความเร็วในการหมุนเก็บต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน

ใช้ EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr ทำการเอ็กซ์ทрудที่อุณหภูมิโซนเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C ทำการแปรความเร็วในการหมุนเก็บต่อกลาง 6 rpm, 8 rpm และ 10 rpm การหดตัวด้วยความร้อนทดสอบที่อุณหภูมิ 120 °C และให้ความร้อนเป็นเวลา 1 min พบว่าเมื่อความเร็วในการหมุนเก็บเพิ่มขึ้น เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อมีค่าใกล้เคียงกัน ความหนาของท่อลดลง และความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนตามแนวยาวเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 40 การเพิ่มความเร็วในการหมุนเก็บทำให้เกิดแรงดึงยืดเพิ่มขึ้น ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์จัดเรียงตัวดาวแนวตั้ง (ตามยาว) เพิ่มมากขึ้น (เอนโทรปีลดลง) เมื่อให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง ก็เกิดการหดตัวของสายโซ่โมเลกุลเพื่อกลับสู่ภาวะที่มีเอนโทรปีสูงสุด ดังนั้นถ้าสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัวเพิ่มมากขึ้นก็จะเกิดการหดตัวเพิ่มขึ้น ท่อกลางไม่มีความสามารถหดตัวด้วยความร้อนตามแนวขวางและมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเท่าเดิม เนื่องจากในแนวตามขวางนั้นไม่มีแรงกระทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุล การหดตัวตามแนวขวางต้องการเครื่องเอ็กซ์ทрудชนิดพิเศษคือ มีการอัดความดันอากาศที่ die เพื่อให้เกิดการขยายตัวของท่อกลาง หรือ ให้ความร้อนและความดันอากาศเข้าไปในท่อกลางหลังจากทำการขึ้นรูปท่อกลางแล้ว เพื่อให้เกิดการขยายตัวในแนวขวาง (Sujit *et al*, 1997)³

ตารางที่ 40 อิทธิพลของความเร็วในการหมุนเก็บต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลางที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr ที่ความเร็วในการหมุนเก็บท่อต่างๆ

ความเร็วในการหมุนเก็บ (rpm)	เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกของท่อ (mm)	ความหนาของท่อ (mm)	Heat shrinkage (%)	
			ตามยาว	ตามขวาง
6	8.17 ± 0.04	0.62 ± 0.05	30 ± 1.1	ไม่หดตัว
8	8.19 ± 0.06	0.43 ± 0.02	48 ± 0.9	
10	8.18 ± 0.07	0.29 ± 0.02	66 ± 0.7	

การขึ้นรูปท่อกลางนี้ใช้หัวดายแบบ annular die ซึ่งเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกและภายในเท่ากับ 10 mm และ 8 mm ตามลำดับ ดังนั้น ช่องว่างระหว่างหัวดายนี้เท่ากับ 2 mm แสดงว่าท่อที่ขึ้นรูปได้นี้เกิดการบวมที่เรียกว่า die swell ซึ่งเป็นพฤติกรรมปกติของพอลิเมอร์ทั่วไป จากผลการทดลองนี้ จะใช้ความเร็วการหมุนเก็บที่ 10 rpm สำหรับการทดลองต่อไป

(iii) อิทธิพลของอุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวของท่อกลางต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน

ทำการเอ็กซ์ทрудที่อุณหภูมิโซนเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C และความเร็วในการหมุนเก็บต่อกลางเท่ากับ 10 rpm กำหนดเวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัว 1 min และแปรอุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัว 100°C, 110°C, 120°C และ 130°C พบว่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพิ่มขึ้น และมีแนวโน้มคงที่ที่อุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัว 120°C ดังแสดงในตารางที่ 41

³ Sujit, K., Chaki, T.K., Tikku, V.K., Pradhan, N.K. and Bhowmick, A.K. (1997). Heat shrinkage of electron beam modified EVA. *Radiaion Physics and Chemistry* 50,339-405.

เนื่องจากอุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวมีผลต่อการอ่อนตัวของพอลิเมอร์ ทำให้การเคลื่อนไหวยของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดได้ง่ายขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

ตารางที่ 41 อิทธิพลของอุณหภูมิเพื่อการหดตัวต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวงที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr

อุณหภูมิการหดตัว (°C)	Heat shrinkage (%)
100	48 ± 1.1
110	52 ± 0.3
120	66 ± 0.7
130	67 ± 0.6

(iv) อิทธิพลของเวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวของท่อกลวงต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน

ทำการเอ็กซ์ทрудที่อุณหภูมิโซนเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C และความเร็วในการหมุนเก็บท่อกลวงเท่ากับ 10 rpm กำหนดอุณหภูมิอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวที่ 120°C และแปรเวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวที่ 1 min, 2 min และ 3 min พบว่าเมื่อเวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัวเพิ่มขึ้นความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าไม่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 42 แสดงว่าอุณหภูมิที่ 120°C สูงเพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลได้รับพลังงานมากพอที่จะเกิดการหดตัวกลับเข้าสู่สภาวะสมดุล เพราะจุดหลอมเหลวของ EVA เท่ากับ 83 °C (จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC) ซึ่งค่อนข้างต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการอบ แต่อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าที่ 120°C นี้จะสูงกว่าจุดหลอมเหลวมากก็ตาม แต่ขึ้นทดสอบยังคงมีลักษณะที่เป็นของแข็งดีเช่นที่อุณหภูมิห้อง เพราะการอบขึ้นทดสอบในตู้อบ เป็นการได้รับไอร้อนภายในตู้อบเท่านั้น และได้รับภายในระยะเวลาอันสั้น ต่างจากการวิเคราะห์ด้วย DSC ซึ่งตัวอย่างสัมผัสความร้อนเป็นเวลานานและได้รับความร้อนโดยตรง

ตารางที่ 42 อิทธิพลของเวลาอบเพื่อการหดตัวต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน ของท่อกลวงที่ได้จาก EVA ผสมกับ DCP 0.5 phr

เวลาอบขึ้นทดสอบเพื่อการหดตัว (min)	Heat shrinkage (%)
1	66 ± 0.7
2	67 ± 1.0
3	66 ± 0.3

1.4.9.2 พอลิเมอร์ผสมระหว่าง EVA กับ ENR

(i) อิทธิพลของ ENR ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง

ใช้พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR 10 wt% และผสม DCP 0.5 phr ทำการเอ็กซ์ทрудที่อุณหภูมิโซนเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C และแปรความเร็วในการหมุนเก็บท่อกลวงระหว่าง 10-16 rpm กำหนดสภาวะการอบเพื่อการหดตัวที่ 120°C เวลา 1 min ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 6 เมื่อเพิ่มปริมาณ ENR 10 wt% ทำให้สามารถเพิ่มความเร็วในการหมุนเก็บเพิ่มขึ้นเป็น 14 rpm และให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้น ดัง

แสดงในตารางที่ 43 เป็นที่น่าสังเกตว่าการพอลิเมอร์ผสมมีเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกลดลงครึ่งหนึ่งเมื่อเทียบกับ EVA แต่ความหนาของท่อหนากว่า EVA เกือบเท่าตัว แสดงว่าการเติมยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ทำให้ความสามารถในการดึงยึดดีขึ้น แต่เพิ่มการบวมตัวที่ห่วยด้วย นอกจากนี้เส้นผ่าศูนย์กลางและความหนาของท่อที่เตรียมจากพอลิเมอร์ผสมนี้ ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อความเร็วในการม้วนเก็บเพิ่มขึ้น ต่างจากท่อ EVA ที่แสดงการเปลี่ยนแปลงมากกว่า (ตารางที่ 40)

ตารางที่ 43 อิทธิพลของยางธรรมชาติอีพ็อกซิไดซ์ต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง ที่ใช้ความเร็วในการม้วนเก็บต่างกัน

ENR (% wt)	ความเร็วในการม้วนเก็บ (rpm)	เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกท่อ (mm)	ความหนาของท่อ (mm)	Heat shrinkage (%)
0	10	8.18 ± 0.07	0.29 ± 0.02	66 ± 0.7
	12	ชิ้นงานขาดขณะทำการม้วนเก็บ		
10	10	4.60 ± 4.08	0.48 ± 0.03	61 ± 0.1
	12	4.23 ± 0.12	0.45 ± 0.02	65 ± 0.1
	14	3.40 ± 0.12	0.37 ± 0.06	73 ± 0.6
	16	ชิ้นงานขาดขณะทำการม้วนเก็บ		

(ii) อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง

ใช้พอลิเมอร์ผสมที่มี ENR 10 wt% มีระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล 2 ระบบ คือ DCP 0.5 phr และใช้ DCP ร่วมกับฟีนอลรีเรซิน ทำการเอ็กซ์ทรูดที่อุณหภูมิโซนเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C, 125°C และแปรความเร็วในการม้วนเก็บท่อกลวงระหว่าง 10-14 rpm กำหนดสภาวะการอบเพื่อการหดตัวที่ 120°C เวลา 1 min ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 44 พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในการหดตัวด้วยความร้อน แต่ผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลของชิ้นทดสอบที่ขึ้นรูปแบบแผ่นแสดงให้เห็นว่าระบบ DCP ร่วมกับฟีนอลรีเรซินให้สมบัติเชิงกลดีกว่า จึงน่าจะเลือกใช้ระบบนี้

ตารางที่ 44 อิทธิพลของระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของท่อกลวง เมื่อระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลต่างกัน ที่ความเร็วในการม้วนเก็บต่างกัน

ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุล	ความเร็วในการม้วนเก็บ (rpm)	เส้นผ่าศูนย์กลางของท่อ (ขอบนอก) (mm)	ความหนาของท่อ (mm)	heat shrinkage (%)
DCP	10	4.60 ± 4.08	0.48 ± 0.03	61 ± 0.1
	12	4.23 ± 0.12	0.45 ± 0.02	65 ± 0.1
	14	3.40 ± 0.12	0.37 ± 0.06	73 ± 0.6
DCP + Phenolic	10	5.36 ± 0.07	0.47 ± 0.04	51 ± 0.5
	12	5.14 ± 0.12	0.41 ± 0.04	64 ± 0.8
	14	3.62 ± 0.14	0.32 ± 0.03	72 ± 0.3

1.4.9.3 การบวมตัวของท่อกลวง

เนื่องท่อกลวงทำการขึ้นรูปด้วยเวลาอันสั้น การเชื่อมโยงโมเลกุลซึ่งจะเกิดภายในเครื่องอัดรีดระหว่าง การขึ้นรูปท่อกลวงนั้น เกิดได้ไม่เต็มที่เพราะข้อจำกัดของการใช้อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำกว่าอุณหภูมิที่ควรใช้กับ DCP ถ้าพิจารณาารูปท่อกลวงที่เตรียมได้ในรูปที่ 27 เห็นได้ว่าตัวอย่าง d และ e นั้น เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างสูงจนไม่สามารถเป็นท่อได้ จึงทดสอบการบวมตัวของท่อกลวงที่ได้จากข้อ 1.4.9.2 (ii) และ EVA ที่มี DCP 0.5 phr โดยแช่ในพาราไซลีนที่อุณหภูมิ 110°C บรรจุอยู่ในขวดไวแอสล ปิดภาชนะให้มิดชิด พบว่าขึ้นทดสอบเกิดการละลาย หลังจากเวลาผ่านไป 20 min แสดงว่าการเชื่อมโยงโมเลกุลเกิดไม่มากนัก

1.4.9.4 ความสม่ำเสมอความหนาของท่อกลวง

เนื่องจากการม้วนเก็บท่อกลวงใช้อุปกรณ์ที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ และไม่สามารถดัดแปลงได้ ทำให้การม้วนเก็บท่อจึงมีการม้วนทับกันตามที่แสดงในรูปที่ 2 ซึ่งอาจส่งผลให้ความหนาของท่อมีการเปลี่ยนแปลงได้ตามระยะการม้วนเก็บอันเนื่องมาจากความเร็วเชิงมุมที่เปลี่ยนไป จึงทำการทดสอบวัดความหนาของท่อตามระยะต่างๆ ที่เอ็กซ์ทรูดออกมาได้ โดยเตรียมท่อกลวงยาว 2 m ตัดเป็น 9 ท่อน แต่ละท่อนยาวประมาณ 22 cm วัดความหนาของท่อแต่ละท่อน ทำการวัดชั้นตัวอย่างแรก 2 ครั้ง ผลการวัดแสดงในตารางที่ 45 ความเบี่ยงเบนของความหนาของท่อมีค่าเท่า ± 0.02 mm

ตารางที่ 45 ความหนาชั้นตัวอย่างท่อกลวงของระบบ DCP ที่ปริมาณ ENR 10 wt% อุณหภูมิขึ้นรูปเท่ากับ 105°C, 115°C, 125°C และความเร็วรอบการม้วนเก็บ 12 rpm

ชั้นตัวอย่าง	ความหนาของชั้นตัวอย่าง (mm)
1	0.41, 0.43
2	0.44
3	0.47
4	0.45
5	0.48
6	0.47
7	0.44
8	0.43
9	0.46
Average	0.45
SD	0.02

1.5. สรุปผลการทดลอง

1. สมบัติการหดตัวทางความร้อนของ EVA จำเป็นต้องมีการเชื่อมโยงโมเลกุล
2. ระยะเวลาในการขึ้นรูปและเชื่อมโยงโมเลกุลของ EVA ใช้เวลา 10 min ก็เพียงพอ ปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลไม่ได้ขึ้นอยู่กัระยะเวลาในการขึ้นรูป ทำให้สมบัติต่างๆมีค่าใกล้เคียงกันด้วยถึงแม้ว่าจะใช้เวลาในการขึ้นรูปต่างกัน
3. การหดตัวด้วยความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อขึ้นทดสอบถูกดึงยืดมากขึ้น

4. การอุ่นขึ้นทดสอบก่อนการดึงยืดทำให้สมบัติการหดตัวด้วยความร้อนของ EVA ลดลง ตรงข้ามกับพอลิเมอร์ผสมที่ควรมีการอุ่นตัวอย่างก่อนการดึงยืด
5. ปริมาณ ENR ไม่มีอิทธิพลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมในระบบที่ใช้ DCP เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุล ค่าการหดตัวของพอลิเมอร์ผสมมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีระยะยืดเพิ่มขึ้น ปริมาณ DCP ไม่มีอิทธิพลต่อการหดตัวด้วยความร้อน พอลิเมอร์ผสมและ EVA มีค่าการหดตัวด้วยความร้อนเท่ากันในระบบที่ใช้ DCP
6. การใช้กัมมะถันและฟีนอลิควรีนอย่างเดียวยังทำให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมลดลง แต่การใช้ DCP ร่วมกับฟีนอลิควรีน จะทำให้ค่าการหดตัวเท่ากับ EVA
7. ถึงแม้ว่า DCP จะเป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลที่ให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนดีกว่าระบบอื่น แต่สมบัติความทนต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและการบ่มเร่งทางความร้อนของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้แต่ DCP จะมีค่าต่ำกว่าระบบอื่นๆ ดังนั้น ระบบการเชื่อมโยงโมเลกุลที่ดีที่สุดคือ DCP+Ph เพราะ ENR มีการเชื่อมโยงโมเลกุลได้ดีขึ้น ระบบที่มีแต่กัมมะถันหรือฟีนอลิควรีนไม่ควรใช้เพราะ EVA ไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุล
8. ปริมาณ ENR ที่เหมาะสมควรเป็น 10% พอลิเมอร์ผสมในอัตราส่วนนี้มีสมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่า crosslinked EVA และให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนเท่ากับ crosslinked EVA ค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงสุดคือ 84% ในสภาวะที่ดึงยืด 500%
9. การตรวจสอบปริมาณผลึกด้วยเทคนิค XRD พบว่า ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อระยะดึงยืดเพิ่มขึ้น และปริมาณผลึกลดลงเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกหลังการหดตัวด้วยความร้อนขึ้นอยู่กับระยะการดึงยืด การดึงยืดมากขึ้นจะทำให้ปริมาณผลึกหลังการหดตัวเท่ากับค่าเริ่มต้นมากขึ้น ในขณะที่การดึงยืดน้อยลงจะทำให้มีปริมาณผลึกตกค้างมากกว่าค่าเริ่มต้น
10. เทคนิค FTIR และ DSC ไม่สามารถใช้วิเคราะห์ปริมาณผลึกสำหรับโครงการวิจัยนี้
11. การวิเคราะห์ด้วย DMTA และ SEM ให้ผลสอดคล้องกัน EVA และ ENR มีค่า α transition temperature ในช่วงเดียวกัน (-20°C) อนุภาคของ ENR เกาะติดกับพื้นผิว EVA ดีมาก แต่อนุภาคของ ENR ยังค่อนข้างใหญ่ ($< 1 \mu\text{m}$)
12. มีความเป็นไปได้ที่นำ ENR ผสมกับ EVA เพื่อทำเป็นพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน แต่ควรปรับปรุงให้มีค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงขึ้นถึง 100%
13. สามารถขึ้นรูปท่อกว้างได้ภายใต้สภาวะการขึ้นรูปและสูตรที่เหมาะสม การเติม ENR ช่วยทำให้ดึงยืดท่อกว้างได้มากขึ้น ส่งผลให้มีความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนสูงขึ้น สารเคมีที่ใช้ในการเชื่อมโยงโมเลกุลของพอลิเมอร์ คือ DCP ส่วนฟีนอลิควรีนอาจไม่จำเป็นต้องใช้ร่วม

ตอนที่ 2 HDPE, LDPE และ LLDPE

2.1 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาอิทธิพลของการเชื่อมโยงโมเลกุลที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำเชิงเส้นตรง และพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ
2. เปรียบเทียบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนและสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ ในข้อ 1

2.2 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

สารเคมี

1. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (high density polyethylene, HDPE) ชื่อทางการค้า NCX® HF7007 ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 5.00 g/10min ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.96 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท ทีพีไอ เคมีคัล จำกัด
2. พอลิเอทิลีนชนิดเส้นตรงและมีความหนาแน่นต่ำ (linear low density polyethylene, LLDPE) ชื่อทางการค้า EI-Lene® 2009F ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 0.90 g/10min ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.92 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท ไทยพอลิเอทิลีน จำกัด
3. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE1) ชื่อทางการค้า EI-Lene®1905F ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 4.20 g/10min ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.91 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท ไทยพอลิเอทิลีน จำกัด
4. พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (low density polyethylene, LDPE2) ชื่อทางการค้า Polene®D2022 ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 0.35 g/10min ค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.91 g/cm³ ผลิตโดยบริษัท ทีพีไอ จำกัด
5. ไดคิวมีลเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) มีความเข้มข้น 98% ผลิตโดยบริษัท DNT Domestic

อุปกรณ์และเครื่องมือ

เหมือนกับหัวข้อ 1.2

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 การผสม PE และ DCP

ทำการผสม PE และ DCP ด้วยเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิ 150 °C สำหรับ HDPE และ LLDPE และ 140 °C สำหรับ LDPE1 และ LDPE2 ใช้ความเร็วรอบโรเตอร์เท่ากับ 60 rpm สำหรับพอลิเมอร์ผสมทุกชนิด ใช้เวลาในการหลอม PE เป็นเวลาต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ คือ HDPE 4 min LLDPE 3 min และ LDPE 2 min แล้วจึงเติม DCP ใช้เวลาการบดผสมอีก 2 min (ค่าทอร์คคงที่) นำพอลิเมอร์ผสมออกมาจากเครื่องผสมแบบปิดทันที นำไปรีดเป็นแผ่นด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งในขณะที่ร้อน ปริมาณของ DCP ที่เติมลงไปจะคิดเป็นหน่วย pph (per hundred of PE)

2.3.2 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยเครื่องอัดความดัน

นำ PE ที่รีดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งแล้ว ตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขึ้นรูปเป็นแผ่นที่มีความหนาประมาณ 1.5 mm ขนาด 6 x 6 in ด้วยเครื่องอัดที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 9 min ใช้ความดัน 200 kg/cm²

2.3.3 วิธีการทดสอบ

2.3.3.1 การทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน (Heat shrinkability testing)

ทำการทดสอบตามวิธีการที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.2.1 ทุกประการ ยกเว้นการยืดขึ้นทดสอบด้วยมือใช้อัตราเร็วในการดึงยืดประมาณ 40 mm/min ก่อนทำการดึงยืดจะอุ่นชิ้นทดสอบที่อุณหภูมิ T_1 เป็นเวลา t_1 เรียกขั้นตอนนี้ว่า ขั้นตอนการอุ่นชิ้นทดสอบ (specimen heating) เนื่องจากต้องทำการดึงยืด (stretching) ด้วยมือ ดังนั้นการดึงยืดจะทำให้อุณหภูมิห้องและอยู่ภายนอกตู้อบ ทำการดึงยืดทันทีที่นำชิ้นทดสอบออกมาจากตู้อบ จึงคาดว่าอุณหภูมิของชิ้นทดสอบยังคงสูงใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ถูกล้อมอยู่ในตู้อบ เพราะพอลิเอทิลีนเป็นฉนวนความร้อน จึงถ่ายเทความร้อนได้ไม่ดี ควบคุมเวลาการดึงยืดเพื่อให้อัตราการดึงคงที่

2.3.3.2 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง (Tensile properties testing)

ทำการทดสอบตามวิธีการที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.2.3 ทุกประการ

2.3.3.3 การทดสอบสมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance testing)

ทำการทดสอบตามวิธีการที่อธิบายในหัวข้อ 1.3.2.4 ทุกประการ

2.3.4 การตรวจสอบคุณลักษณะ

2.3.4.1 การทดสอบการบวมตัว

ตัดตัวอย่างเป็นวงกลมมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 8 cm หนาประมาณ 1.5 mm แช่ในพาราไซลีนปริมาณ 5 ml ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 12 h สำหรับ LDPE และ 24 h สำหรับ HDPE และ LLDPE ชั่งน้ำหนักชิ้นทดสอบละเอียด 0.0001 g คำนวณปริมาณการบวมตัว (degree of swelling) ตามสมการที่ 7

2.3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

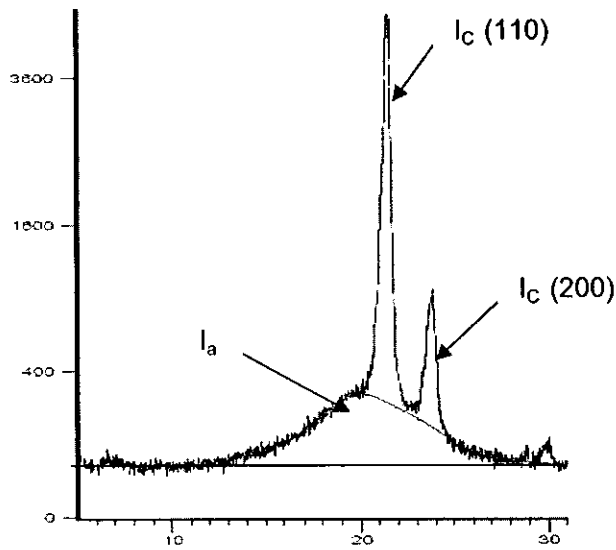
นำเม็ด PE และแผ่นตัวอย่างวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC เพื่อหาอุณหภูมิหลอมเหลวและปริมาณผลึก โดยใช้อัตราการเพิ่มความร้อนที่ 2 และ 10 °C/min วิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 20–180°C

2.3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffractometer (XRD)

หาปริมาณผลึกของพอลิเมอร์โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น เท่ากับ 0.154 nm ขนาดของตัวอย่างเท่ากับ 1 cm X 1 cm (กว้าง x ยาว) วางในบ้ำใส่ตัวอย่างในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และใช้ค่า 2θ ในช่วง 3° ถึง 70° คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึก ตามสมการที่ 8 โดยใช้น้ำหนักกระดาษแทนปริมาณพื้นที่ได้กราฟ รูปที่ 28 แสดงเส้นสเปกตรัมที่ได้จากการวัดที่มีทั้งผลึกและอสัณฐาน

2.3.4.4 การตรวจสอบด้วยเทคนิคทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ (dynamic mechanical thermal analysis, DMTA)

ทำการศึกษาหาสมบัติทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ เตรียมชิ้นทดสอบโดยตัดเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าให้มีขนาดความกว้าง 10 mm และยาว 25 mm มีความหนาประมาณ 1.5 mm ใช้การทดสอบแบบ dual cantilever ด้วยความถี่ 1 Hz เปอร์เซนต์การดึงยืดถูกควบคุมไว้ที่ (strain control) 0.01% ช่วงอุณหภูมิในการทดสอบตั้งแต่ -40 °C ถึง 100 °C และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 3°C/min

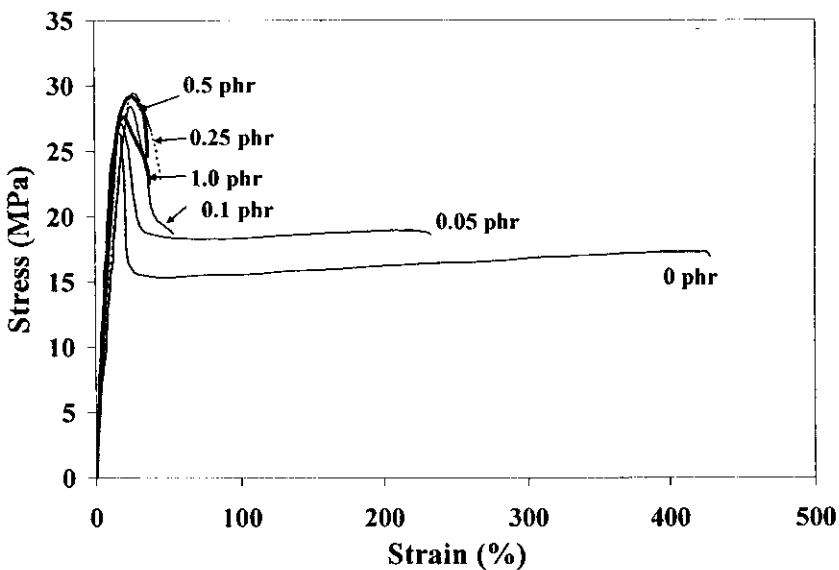


รูปที่ 28 สเปกตรัมของ PE ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

2.4 ผลการทดลอง

2.4.1 HDPE

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ HDPE แสดงในรูปที่ 29 ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึง ได้แก่ ความเค้น ณ จุดคราก (yield stress, σ_y), ความเครียด ณ จุดคราก (yield strain, ϵ_y), ความเค้น ณ จุดขาด (stress at break, σ_b) และความเครียด ณ จุดขาด (elongation at break, ϵ_b) แสดงในตารางที่ 46 พบว่าการเติม DCP ทำให้ค่า σ_y เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 26-29 MPa ในทำนองเดียวกับกับค่า σ_b ที่มีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย คือมีค่าอยู่ระหว่าง 18-23 MPa แต่ค่าที่เปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดคือ ϵ_b การเติม DCP ทำให้มีการเชื่อมโยงโมเลกุลเกิดขึ้นใน HDPE จึงทำให้ความสามารถในการยืดของชิ้นทดสอบลดลง และมีค่าลดลงตามปริมาณ DCP ที่เติมลงไป ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี คือ เมื่อเกิดการเชื่อมโยงมากขึ้นจะทำให้ ductility ลดลง



รูปที่ 29 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 46 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	26.27±0.88	16.36±0.89	21.21±6.72	814±74
0.05	27.05±0.26	19.82±3.79	18.23±0.62	238±48
0.10	28.50±0.58	24.63±4.21	18.24±0.45	60±12
0.25	29.38±0.36	25.28±2.22	22.59±2.43	46±6
0.50	28.61±0.72	21.88±3.67	23.45±1.87	37±10
1.00	27.66±0.95	21.33±2.14	22.42±3.21	39±4

อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ HDPE แสดงในตารางที่ 47 เมื่อเติม DCP จะทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นถึงระดับหนึ่ง แล้วมีค่าลดลงเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ DCP ให้มากขึ้น ปริมาณ DCP ที่มากกว่า 0.25 pph จะทำให้สมบัตินี้ลดลง ในขณะที่การทดสอบการบวมตัวด้วยพาราไซลีนไม่ได้บ่งบอกความแตกต่างของปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล อาจจะเป็นเนื่องจากสภาวะการทดลองไม่เหมาะสม

ตารางที่ 47 ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ HDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	Tear strength (N/mm)	Degree of swelling (%)
0	156.49±10.15	20
0.05	143.84±9.40	20
0.10	178.03±12.41	18
0.25	187.59±16.48	18
0.50	151.81±8.40	18
1.00	145.56±18.78	20

การทดสอบความสามารถหดตัวด้วยความร้อนนั้น จะต้องพิจารณาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมกับพอลิเมอร์ที่ทดสอบ ดังนั้น จึงมีการทดลองเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่จะใช้กับ HDPE โดยกำหนดให้อุณหภูมิของ T_1 , T_2 และ T_3 เท่ากัน และเวลาของ t_1 , t_2 และ t_3 เท่ากันเช่นเดียวกัน อบอุ่นอย่างก่อนดึงยืด (T_1) ที่ 100–60 °C เป็นเวลา 2 min และ 3 min ทำการดึงยืดตัวอย่างให้มีระยะยืด 300% ที่อุณหภูมิห้อง แล้วอบอุ่นอีกครั้ง (T_2) ที่ 100–160 °C เป็นเวลา 2 min และ 3 min แล้วจุ่มตัวอย่างในน้ำแข็ง ตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของตัวอย่างที่ถูกยืดแล้ว เลือกใช้ HDPE ที่ไม่มีการผสมกับ DCP มาทดสอบ ผลการตรวจสอบอธิบายในตารางที่ 48 พบว่าเวลาในการอบที่ 2 min และ 3 min ให้ลักษณะทางกายภาพเหมือนกัน ตัวอย่างมีสีขาวขุ่นที่อุณหภูมิต่ำนั้น คาดว่าน่าจะเกิดการเสียรูป (deformation) อันเนื่องมาจากความเค้นที่เรียกว่า stress whitening เมื่ออบที่อุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้นจึงไม่เกิดการเสียรูปดังกล่าว ผลการทดลองนี้สรุปได้ว่าอุณหภูมิในการอบขึ้นทดสอบควรเลือกใช้ช่วง 140 – 155 °C ที่ 130 °C ก่อนข้างต่ำเกินไปจึงไม่นำมาพิจารณา

การทดลองเบื้องต้นชุดที่สองทำการคัดเลือกอุณหภูมิในการอบขึ้นทดสอบ เลือกใช้ช่วง 140–155 °C โดยกำหนดให้ T_1 , T_2 และ T_3 เท่ากัน และเวลาของ t_1 , t_2 และ t_3 เท่ากันเช่นเดียวกัน (2 min) วัดการหดตัวด้วยความร้อนที่ระยะยืด 300% ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 49 สรุปได้ว่าควรใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 150 °C เป็นต้นไป ในที่นี้จะเลือกใช้ที่ 150 °C เพราะเป็นการประหยัดพลังงาน

ตารางที่ 48 ผลของอุณหภูมิต่อลักษณะทางกายภาพของ HDPE

T_1, T_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Appearance
100	สีขาวขุ่น
110	สีขาวขุ่น
120	สีขาวขุ่นเล็กน้อย
130	ใส
140	ใส
150	ใส
155	ใส
160	ขาดขณะอบก่อนแช่น้ำเย็น (T_2)

ตารางที่ 49 ผลของอุณหภูมิต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE

T_1, T_2, T_3 ($^{\circ}\text{C}$)	Heat shrinkability (%)
140	61
150	74
155	74

การทดลองเบื้องต้นชุดที่สาม ทำการคัดเลือกเวลาในการอบขึ้นทดสอบ กำหนดให้ T_1, T_2 และ T_3 เท่ากับ 150°C แปรเวลาของ t_1, t_2 และ t_3 วัดการหดตัวด้วยความร้อนที่ระยยะยืด 300% ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 50 สรุปได้ว่าควรใช้เวลาที่ 3/2/2 หรือ 2/2/3 ในที่นี้จะเลือกใช้เวลา 3/2/2 เนื่องจากต้องการใช้เวลาในการอบขึ้นทดสอบการดึงยืดนานขึ้นเล็กน้อย และใช้เวลาในการอบหดน้อยที่สุด เป็นที่สังเกตว่าการทดลองจะเลือกใช้เวลาที่ต่างกันเพียง 1 min เพราะต้องการใช้เวลาในการให้ความร้อนสั้นที่สุด เพราะในการใช้งานจริงไม่ควรจะใช้เวลาในการให้ความร้อนเพื่อให้ผลิตภัณฑ์หดตัว ส่วนระยะเวลาการให้ความร้อนก่อนการดึงยืดนั้น (t_1) ค่อนข้างสั้นมาก เพื่อให้ใกล้เคียงกับกระบวนการผลิตที่หดตัวด้วยความร้อน ที่ท่อจะถูกดึงยืดหลังการอัดรีดผ่านหัวดายออกมาแล้ว

ตารางที่ 50 ผลของเวลาในการทดลองต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE

$t_1/t_2/t_3$ (min)	Heat shrinkability (%)
2/2/2	74
3/2/2	77
2/3/2	73
2/2/3	77
3/3/3	72

การทดลองเบื้องต้นชุดที่สี่ศึกษาผลของระยะการดึงยืดต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE ใช้สภาวะ $T_1/T_2/T_3$ เท่ากับ $150/150/150^{\circ}\text{C}$ และ $t_1/t_2/t_3$ เท่ากับ 3/2/2 min ทำการยืดที่ 200–400% (ไม่สามารถดึงยืดได้มากกว่านี้) พบว่าค่าการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าสูงขึ้นเมื่อดึงยืดมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 51

ตารางที่ 51 ผลของปริมาณการดึงยืดต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE

Extension (%)	Heat shrinkability (%)
200	69
300	77
400	80

ทดลองเปลี่ยนสภาวะ $T_1/T_2/T_3$ เป็น 150/150/140 °C โดยใช้เวลาคงเดิมและดึงยืดที่ 400% พบว่าการหดตัวด้วยความร้อนลดลงเป็น 68 % ดังนั้น สภาวะที่จะใช้กับตัวอย่าง HDPE ต่อไปตลอดการทดลองคือ สภาวะ $T_1/T_2/T_3$ เท่ากับ 150/150/150 °C และ $t_1/t_2/t_3$ เท่ากับ 3/2/2 min

อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE แสดงในตารางที่ 52 ทำการทดลองในสภาวะ 150/150/150 °C ที่ 3/2/2 min ตัวอย่างที่มี DCP ตั้งแต่ 0.25 pph ขึ้นไป จะขาดระหว่างการดึงยืด คาดว่าเป็นเพราะตัวอย่างมีความเปราะสูงมาก สังเกตจากค่าความเครียด ณ จุดขาด (ϵ_b) จะมีค่าต่ำลงมาก (< 50 %) จึงทำให้ความสามารถในการถูกดึงยืดลดลง การเติม DCP มีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าลดลงเล็กน้อย การดึงยืดตัวอย่างมากขึ้นทำให้หดตัวได้มากขึ้น เพราะโมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวมากขึ้น เมื่อถูกดึงยืดมากขึ้น ทำให้มีจำนวนคอนฟอร์เมชันน้อยลง ซึ่งเป็นลักษณะที่ไม่อยู่ในสภาวะสมดุลโดยธรรมชาติ เมื่อถูกทำให้เย็นทันที โมเลกุลจะเกิดความเครียดภายในมากกว่า ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อนที่เพียงพอต่อการเคลื่อนไหวโมเลกุล โมเลกุลจะมีแรงหดกลับมากกว่า ทำให้สามารถหดตัวได้มากขึ้นตามระยะยืดที่เพิ่มขึ้น

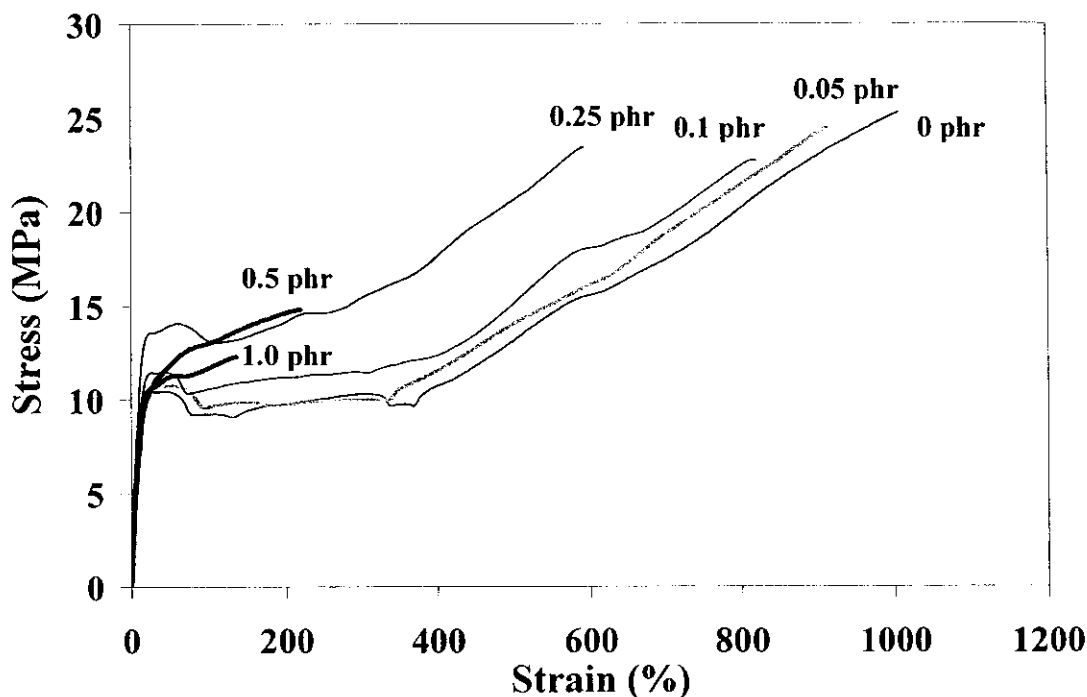
ตารางที่ 52 ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE

DCP content (pph)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	69	77	80
0.05	60	69	77
0.10	66	67	77
0.25	ชิ้นงานขาดขณะดึงยืด		
0.50			
1.00			

2.4.2 LLDPE

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ LLDPE แสดงในรูปที่ 30 ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 53 พบว่าการเติม DCP ทำให้ค่า ความเค้น ณ จุดคราก (σ_y) เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก โดยจะมีค่าอยู่ในช่วง 10 - 14 MPa ในขณะที่ค่าความเค้น ณ จุดขาด (σ_b) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติม DCP มากขึ้น เป็นเพราะค่าความสามารถในการยืดลดลง คือ ความเครียด ณ จุดขาด (ϵ_b) ลดลงจาก 1000 % ใน LLDPE ที่ไม่ได้เติม DCP เหลือเพียงประมาณ 600 % และ 156 % หลังจากเติม DCP ปริมาณ 0.25 pph และ 1.0 pph ตามลำดับ การลดลงของความเครียด ณ จุดขาด ตามปริมาณ DCP ที่เพิ่มขึ้น เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับ HDPE แต่การที่ค่าความเครียด ณ จุดขาด ของ LLDPE ลดลงอย่างมากรุนแรง สืบเนื่องจากการที่ LLDPE มีลักษณะ strain hardening เกิดขึ้น (ความเค้นเพิ่มขึ้นเมื่อยืดมากขึ้น) ดังนั้น เมื่อระยะยืด ณ จุดขาด ลดลง ค่าความเค้น ณ จุดขาด

จึงลดลงตาม ส่วน HDPE มีลักษณะการเสียรูปที่จุดครากแตกต่างกับ LLDPE อย่างไรก็ตามทั้ง LLDPE และ HDPE ที่เติม DCP ยังคงมีการเสียรูปแบบพลาสติก (plastic deformation) หรือเกิดจุดคราก (yield point) เช่นเดียวกับที่ไม่มีการเติม DCP



รูปที่ 30 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 53 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	10.36±0.16	29.85±1.80	24.83±2.19	1013±70
0.05	10.83±0.26	23.66±2.02	23.33±0.80	900±72
0.10	11.50±0.44	29.84±4.48	19.92±2.18	811±90
0.25	14.04±1.45	35.54±7.67	17.97±0.84	593±67
0.50	10.87±0.85	30.54±8.54	14.20±1.58	203±59
1.00	10.70±0.15	22.97±1.12	12.40±0.81	156±26

อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LLDPE แสดงในตารางที่ 54 การเติม DCP ไม่ได้ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเปลี่ยนแปลงมากนัก โดยมีค่าอยู่ในช่วง 109–121 N/mm ซึ่งจัดได้ว่าอยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน การทดสอบการบวมตัวด้วยพาราไซลีนแสดงให้เห็นว่า การบวมตัวลดลงเมื่อเติม DCP มากขึ้น สอดคล้องกับทฤษฎีที่ว่า เมื่อมีการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้การบวมตัวในตัวทำละลายลดลง เป็นที่สังเกตว่าปริมาณการบวมตัวของ LLDPE ต่างจากผลการทดลองของ HDPE ที่แสดงในตารางที่ 47 จากที่ระบุว่า ไม่มีความแตกต่างในปริมาณการบวมตัวของ HDPE ที่มี DCP ปริมาณต่างๆกันนั้น หากพิจารณาความเป็นผลึกแล้ว HDPE มีปริมาณผลึกสูงกว่า LLDPE ดังนั้น การใช้สภาวะการทดสอบเดียวกัน จึงอาจไม่เพียงพอต่อการแยกให้เห็นความแตกต่างใน HDPE

ตารางที่ 54 ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LLDPE ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	Tear strength (N/mm)	Degree of swelling (%)
0	117.35±4.48	182
0.05	120.62±2.42	175
0.10	115.36±5.39	163
0.25	113.89±3.71	150
0.50	114.01±1.73	132
1.00	108.50±3.86	104

การทดสอบเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการทดสอบสมบัติการหดตัวด้วยความร้อน ทำเช่นเดียวกันกับที่ทดลองใน HDPE เนื่องจากพอลิเอทิลีนแต่ละชนิดไม่คุณลักษณะต่างกัน จึงควรใช้สภาวะการทดสอบที่เหมาะสม ไม่จำเป็นจะต้องใช้สภาวะการทดสอบเดียวกัน เพราะในทางปฏิบัติ การใช้งานของผลิตภัณฑ์ต่างๆขึ้นอยู่กับชนิดของพลาสติก ใช้ LLDPE ที่ไม่มีการเติม DCP ดึงยืดที่ 300% ทดลองที่สภาวะต่างๆ ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 55

ตารางที่ 55 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE ที่สภาวะทดสอบต่างๆ

Condition ($T_1, t_1/T_2, t_2/ T_3, t_3$)	Heat shrinkability (%)
100,2/100,2/100,2	37
120,2/120,2/120,2	53
130,2/130,2/130,2	72
135,2/135,2/135,2	74
140,2/140,2/140,2	71

อุณหภูมิ 130°C และ 135°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสม อุณหภูมิต่ำกว่า 130°C ไม่เหมาะสมเพราะต่ำเกินไป ส่วนอุณหภูมิสูงกว่า 135°C ทำให้ค่าการหดตัวลดลง เลือกใช้เวลาอบ 2 min เพราะไม่ต้องการใช้เวลานานเกินไป ทำการทดลองอีกครั้งเพื่อให้ได้ข้อสรุปว่าจะเลือกใช้อุณหภูมิใดและควรใช้เวลาในการอบนานเท่าใด ทดสอบด้วย LLDPE ที่ไม่มีการเติม DCP และยืดตัวอย่างออกไป 300% ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 56 สภาวะการอบที่ทำให้ได้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนสูงสุดคือ ($T_1/T_2/ T_3$) เท่ากับ 135/135/135 °C และ ($t_1/t_2/t_3$) เท่ากับ 2/1/1 min ดังนั้นจะเลือกใช้สภาวะการทดลองนี้ต่อไปสำหรับตัวอย่าง LLDPE ในบางครั้งจะเขียนสภาวะการทดลองในรูป ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$)

อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE แสดงในตารางที่ 57 ทำการทดลองในสภาวะ ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$) เท่ากับ 135,2/135,1/135,1 ตัวอย่างที่มี DCP ตั้งแต่ 0.50 pph ขึ้นไปจะขาดระหว่างการดึงยืด คาดว่าเป็นเพราะตัวอย่างมีความเปราะสูงมาก สังเกตจากค่าความเครียด ณ จุดขาด (ϵ_b) จะมีค่าต่ำลงมาก จึงทำให้ความสามารถในการถูกดึงยืดลดลง การเติม DCP มีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าลดลงเล็กน้อย และการดึงยืดตัวอย่างมากขึ้นทำให้หดตัวได้มากขึ้นเช่นเดียวกับ HDPE

ตารางที่ 56 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE ที่สภาวะทดสอบต่างๆ

Condition ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$)	Heat shrinkability (%)
130,1/130,1/130,1	67
130,2/130,2/130,2	72
135,1/135,1/135,1	68
135,1/135,1/135,2	72
135,2/135,1/135,1	77
135,2/135,2/135,1	75
135,2/135,2/135,2	74

ตารางที่ 57 ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE

DCP content (pph)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	69	77	80
0.05	60	69	77
0.10	66	67	77
0.25	66	76	ขาดช่วงหล่อเย็น
0.50	ชิ้นงานขาดขณะดึงยืด		
1.00	ชิ้นงานขาดขณะดึงยืด		

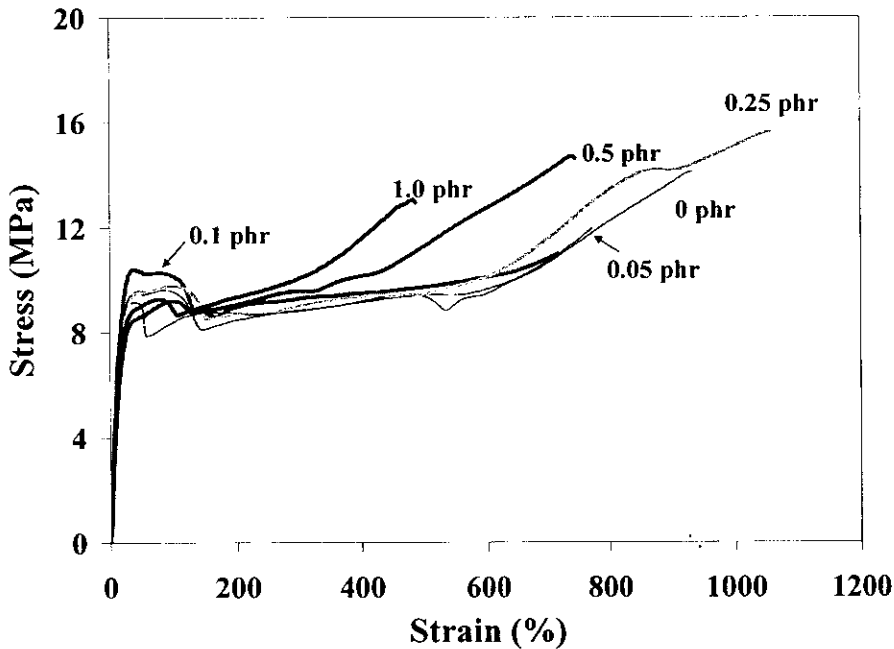
2.4.3 LDPE

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ LDPE1 (ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 4.20 g/10min) แสดงในรูปที่ 31 ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 58 พฤติกรรมการดึงยืดของ LDPE1 มีลักษณะเช่นเดียวกับ LLDPE คือมีรูปร่างจุดครากเหมือนกันและเกิด stress hardening เช่นเดียวกัน อิทธิพลของ DCP ที่มีต่อความสามารถในการยืด (ϵ_b) เป็นไปในทำนองเดียวกันกับพอลิเอทิลีนสองชนิดที่กล่าวมาแล้ว คือค่า ϵ_b ลดลงตามปริมาณ DCP ที่เพิ่มขึ้น แต่การลดลงไม่รุนแรงเท่ากับที่ปรากฏใน HDPE และ LLDPE ดังนั้นค่าความเค้น ณ จุดขาด (σ_b) จึงเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก อยู่ในช่วง 13 – 16 MPa และค่าความเค้น ณ จุดคราก (σ_y) มีค่าใกล้เคียงกันด้วย พฤติกรรมนี้คล้ายกับ HDPE

อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LDPE1 แสดงในตารางที่ 59 การเติม DCP ทำให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้น การทดสอบการบวมตัวด้วยพาราไซลีนแสดงให้เห็นว่าจะต้องมีปริมาณ DCP ที่มากเพียงพอที่จะทำให้ไม่ละลายในพาราไซลีน สภาวะการทดสอบน่าจะรุนแรงเกินไปจึงไม่เห็นความแตกต่างเมื่อเติม DCP น้อยๆ

ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการทดสอบความสามารถหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ที่ไม่มีการเติม DCP ทำการทดลองหาอุณหภูมิ T_c ที่เหมาะสมในช่วง 100–120°C ใช้เวลาในการอบที่ 2 และ 3 min ทำการดึงยืดที่ 300 % ผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิที่ 120°C ทำให้ชิ้นงานขาดขณะอบ คาดว่าน่าจะเป็นเพราะอุณหภูมิสูงเกินไป ทำให้ชิ้นทดสอบไม่แข็งแรงพอที่จะรับแรงดึงได้ ส่วนอุณหภูมิที่ 100°C และ 110°C

จะให้ลักษณะชิ้นงานที่ดีและใส ทำการทดลองใหม่ที่ 100°C และ 110°C โดยดึงยืด 300% ให้ $T_1 = T_2 = T_3 = 100^\circ\text{C}$ และ 110°C และ $t_1 = t_2 = t_3 = 1 \text{ min}$ ปรากฏว่า ที่อุณหภูมิ 110°C เกิดการขาดของชิ้นทดสอบระหว่างการอบ ส่วนตัวอย่างที่อบที่อุณหภูมิ 100°C แสดงค่าการหดตัว 32% ดังนั้น จึงเลือกใช้อุณหภูมิ 100°C สำหรับการทดสอบ LDPE ต่อไป



รูปที่ 31 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 58 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	9.35±0.13	55.30±8.16	13.98±0.22	967±7
0.05	9.41±0.16	42.16±3.43	12.61±2.42	862±31
0.10	10.17±0.18	43.62±0.42	14.41±.78	992±70
0.25	9.49±0.09	42.83±0.83	15.95±0.57	1072±38
0.50	8.62±0.46	47.23±9.05	14.27±2.19	376±79
1.00	9.09±12	50.99±3.49	12.53±0.97	500±50

ตารางที่ 59 ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LDPE1 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	Tear strength (N/mm)	Degree of swelling (%)
0	156.49±10.15	ละลาย
0.05	143.84±9.40	ละลาย
0.10	178.03±12.41	ละลาย
0.25	187.59±16.48	ละลาย
0.50	151.81±8.40	1,959
1.00	145.56±18.78	1,219

ทดลองหาเวลาในการอบที่เหมาะสม ($t_1/t_2/t_3$) ที่ 100/100/100°C สำหรับชั้นทดสอบ LDPE1 ที่ถูกดึงยืด 300% ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 60

ตารางที่ 60 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ที่สภาวะทดสอบต่างๆ

$t_1/t_2/t_3$ (min) @ 100/100/100°C	Heat shrinkability (%)
1/1/1	32
2/1/1	35
3/1/1	36
3/2/1	22
3/3/1	28

พบว่าที่เวลา 3/1/1 ให้ค่าสูงสุด ถึงแม้ว่าจะใกล้เคียงกับเวลา 3/3/1 แต่จะเลือกใช้เวลา 3/1/1 สำหรับการอบครั้งต่อไป เพราะใช้เวลาน้อยกว่า จะเห็นได้ว่าค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนสูงสุดของ LDPE1 ในขณะนี้มีค่าเท่ากับ 36% ซึ่งเป็นค่าที่น้อยมาก จึงทำการทดลองเพิ่มอุณหภูมิในการอบ (T_3) พบว่าได้ค่าการหดตัวสูงขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 61 ดังนั้น สภาวะการทดสอบของ LDPE จะใช้อุณหภูมิ 100/100/120°C และเวลา 3/1/1 สำหรับการทดลองต่อไป อิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 แสดงในตารางที่ 62 ทำการทดลองในสภาวะ ($T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$) เท่ากับ 100, 3/100, 1/120, 1 ตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 1 pph ขาดระหว่างการดึงยืด คาดว่าเป็นเพราะตัวอย่างมีความเปราะสูง ชั้นทดสอบไม่สามารถดึงยืดได้ถึง 400% รวมทั้งชั้นทดสอบที่ไม่มีเติม DCP ความสามารถในการหดตัวต่ำกว่า HDPE และ LLDPE ทำการทดลองเปลี่ยนเกรด LDPE เลือกใช้ชนิดที่มีความหนืดสูงขึ้น เพื่อตรวจสอบว่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือไม่

ตารางที่ 61 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ที่สภาวะทดสอบต่างๆ

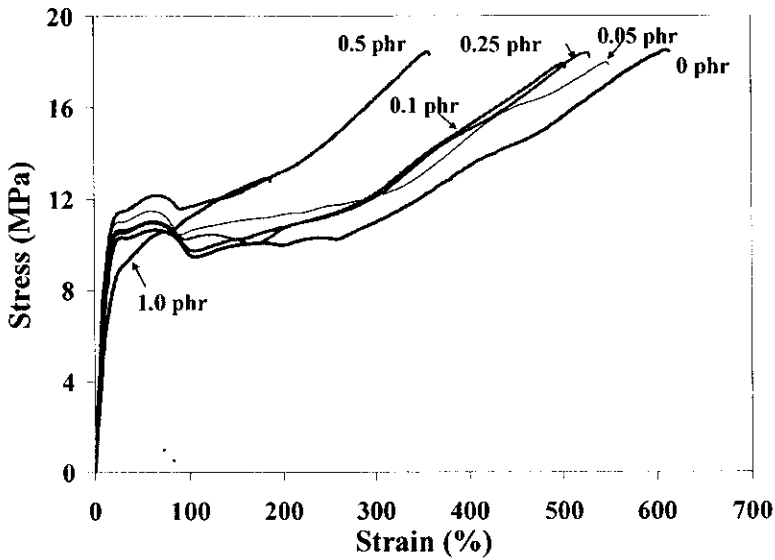
$T_1/T_2/T_3$ (°C) @ 3/1/1 min	Heat shrinkability (%)
100/100/100	36
100/100/110	48
100/100/120	58

ตารางที่ 62 ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1

DCP content (wt%)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	47	57	*
0.05	47	55	*
0.10	48	56	*
0.25	48	51	*
0.50	46	53	*
1.00	*	*	*

หมายเหตุ * ชั้นงานขาดขณะดึงยืด

กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของ LDPE2 (ค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 0.35 g/10min) แสดงในรูปที่ 32 รูปร่างกราฟยังคงมีลักษณะเหมือนกับ LDPE1 ค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงแสดงในตารางที่ 63 ทั้ง LDPE1 และ LDPE2 มีค่าความแข็งแรงใกล้เคียงกัน คือค่า σ_y และ σ_b แต่ค่าของพอลิเมอร์ทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน แต่ LDPE 2 มีค่า ϵ_b ต่ำกว่า LDPE1 ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE2 มีค่าสูงกว่า LDPE1 เล็กน้อย (ตารางที่ 64) ในทำนองเดียวกันกับค่าการบวมตัว โดยที่ LDPE2 แสดงความต้านทานต่อการบวมตัวในพาราไซลีนได้ดีกว่า LDPE1 เมื่อมีการเติม DCP ในปริมาณที่เท่ากันดังแสดงในตารางที่ 64



รูปที่ 32 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

ตารางที่ 63 สมบัติความทนต่อแรงดึงของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	10.22±0.15	26.86±0.22	18.13±1.07	662±62
0.05	10.80±0.45	25.19±1.38	18.56±1.18	553±42
0.10	10.38±0.24	25.90±0.63	17.32±0.75	506±16
0.25	10.38±0.24	25.90±0.63	30.41±1.81	412±74
0.50	11.48±0.56	26.57±0.24	17.79±0.59	359±23
1.00	8.85±0.15	27.15±0.15	12.27±0.68	186±35

ตารางที่ 64 ความต้านทานต่อการฉีกขาดและปริมาณการบวมตัวของ LDPE2 ที่ผสม DCP ในปริมาณต่างๆ

DCP content (pph)	Tear strength (N/mm)	Degree of swelling (%)
0	89.06±5.74	ละลาย
0.05	91.76±1.37	ละลาย
0.10	96.52±2.94	ละลาย
0.25	97.88±3.14	1,688
0.50	96.58±3.03	1,608
1.00	93.50±2.89	697

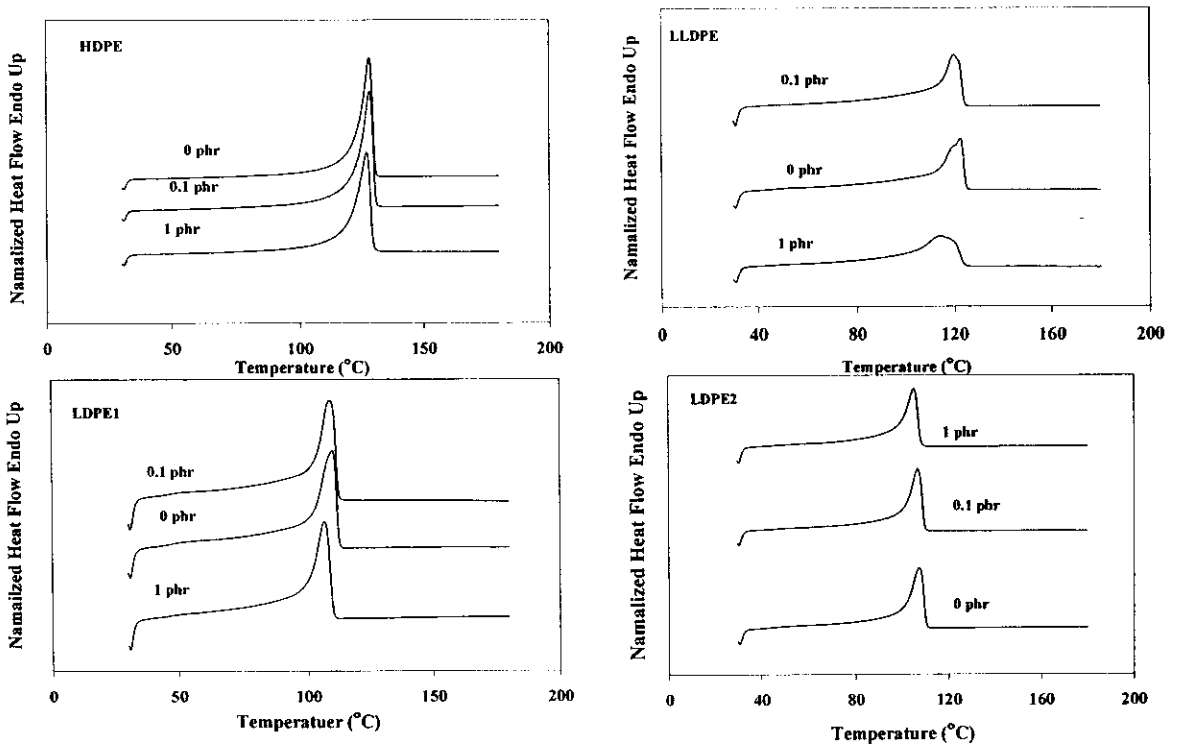
ค่าการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE2 (ตารางที่ 65) ต่ำกว่า LDPE1 ทุกสภาวะการทดสอบเดียวกันและมีปริมาณ DCP เท่ากัน และความสามารถในการหดตัวมีลักษณะเหมือนกับ LDPE1 คือ ชั้นทดสอบขาดเมื่อเติม DCP 1 pph และไม่สามารถดึงยืดที่ 400% ได้ ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบพอลิเอทิลีนทั้งสามชนิดนี้แล้ว LDPE ไม่เหมาะที่จะนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่หดตัวด้วยความร้อน ถึงแม้ว่าจะเลือกใช้เกรดที่มีค่าดัชนีการไหลต่ำมากก็ตาม

ตารางที่ 65 ผลของปริมาณ DCP ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1

DCP content (pph)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	34	44	ชั้นงานขาด ขณะดึงยืด
0.05	34	49	
0.10	35	41	
0.25	36	48	
0.50	34	48	
1.00	ชั้นงานขาดขณะดึงยืด		

2.4.4 ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่าง ๆ

ทำการตรวจสอบปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่าง ๆ ทั้งเม็ดพลาสติกและชั้นทดสอบที่เป็นแผ่นด้วยเทคนิค DSC กำหนดให้ ΔH_c ของพอลิเอทิลีนเท่ากับ 290 J/g เทอร์โมแกรมของพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิดแสดงในรูปที่ 33 ปริมาณผลึกของเม็ดพลาสติกที่วิเคราะห์ได้เท่ากับ 63%, 28%, 23% และ 30% สำหรับ HDPE, LLDPE, LDPE1 และ LDPE2 ตามลำดับ สำหรับปริมาณผลึกของแผ่นชั้นทดสอบของพอลิเอทิลีนแสดงในตารางที่ 66

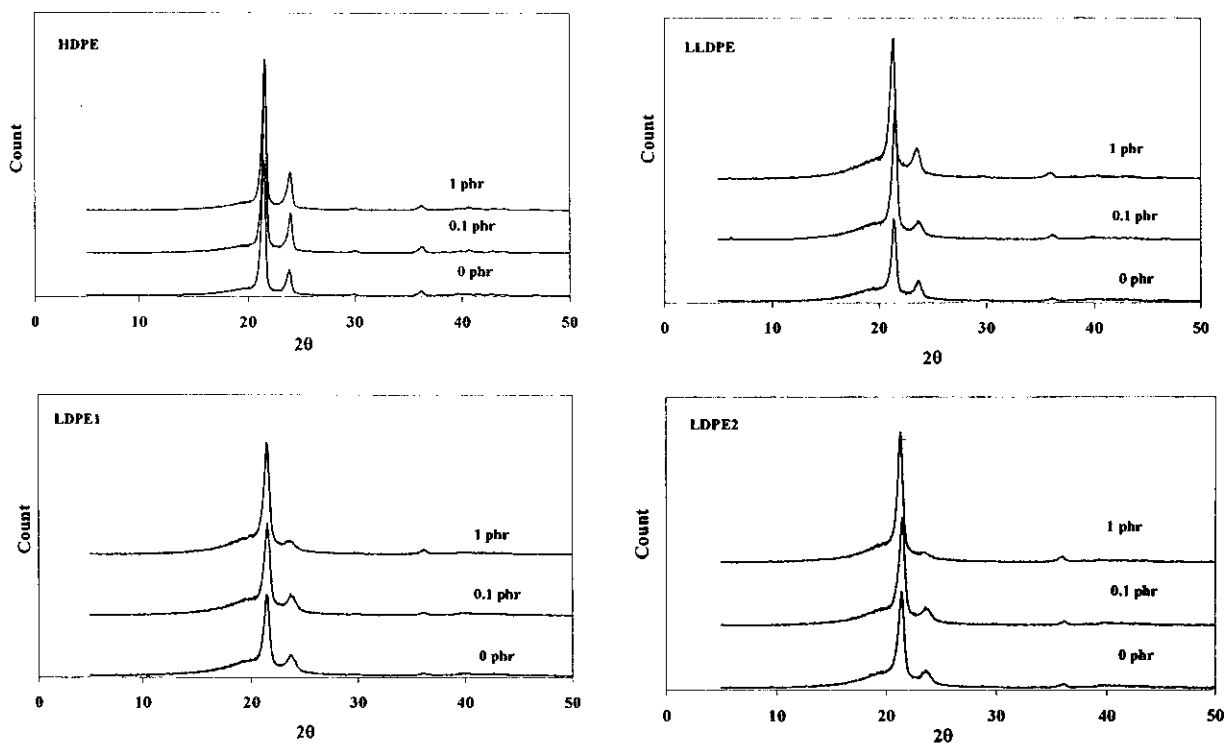


รูปที่ 33 DSC thermograms ของแผ่นพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิด

Type of PE	Crystallinity (%)		
	0 pph DCP	0.1 pph DCP	1 pph DCP
HDPE	56	61	58
LLDPE	26	27	31
LDPE1	28	28	28
LDPE2	29	30	30

HDPE มีปริมาณผลึกสูงที่สุด ส่วนพอลิเอทิลีนอีกสามชนิดมีปริมาณผลึกในช่วงใกล้เคียงกัน และการเติม DCP ไม่มีผลต่อปริมาณผลึกและจุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิด จุดหลอมเหลวของ HDPE, LLDPE และ LDPE1-2 เท่ากับ 128°C, 120°C และ 110°C ตามลำดับ

ทำการตรวจสอบปริมาณผลึกด้วยเทคนิค XRD รูปที่ 34 แสดงสเปกตรัมของพอลิเมอร์ทั้งสี่ชนิดที่มีปริมาณ DCP แตกต่างกัน เป็นตัวอย่างที่ยังไม่ได้ทำการดึงยึดและทดสอบการหดตัวด้วยความร้อน ปริมาณผลึกที่วัดได้แสดงในตารางที่ 67



รูปที่ 34 XRD patterns ของแผ่นพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิด

เป็นที่น่าสังเกตว่าปริมาณผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ไม่สอดคล้องกับการวัดปริมาณผลึกด้วยเทคนิค DSC คือ HDPE และ LDPE1 แสดงปริมาณผลึกใกล้เคียงกันและสูงกว่าพอลิเอทิลีนอีกสองชนิด การเติม DCP ทำให้ปริมาณผลึกเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ เป็นที่ทราบกันว่าปริมาณผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งสอง

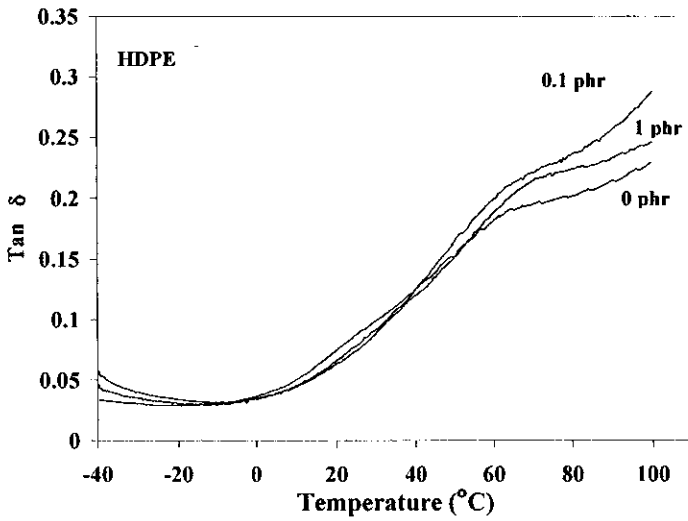
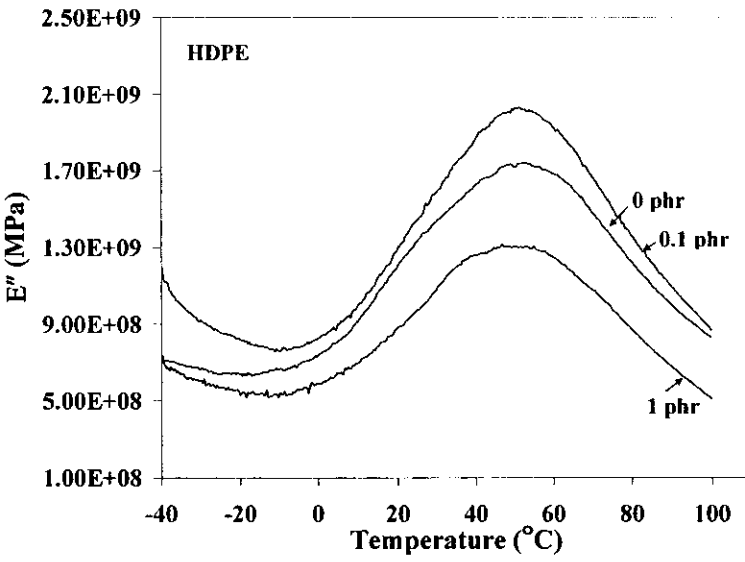
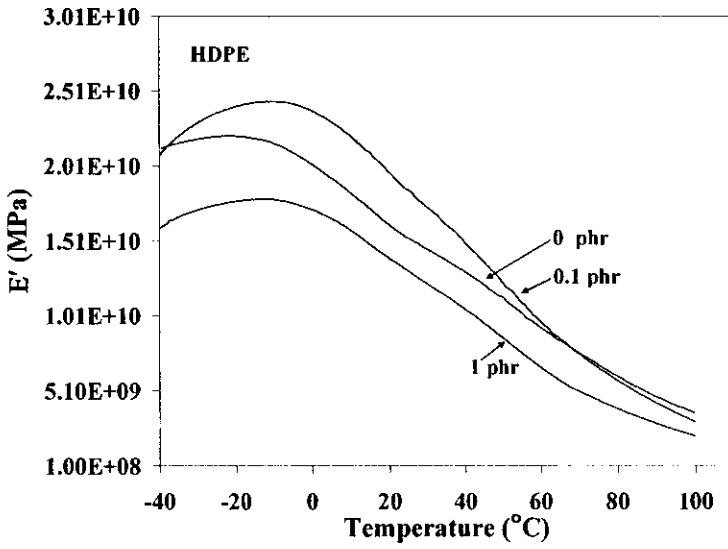
เทคนิคนี้ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกันได้ เพราะวิธีการวัดต่างกัน การวัดปริมาณผลึกด้วยเทคนิค XRD นี้จะต้องพิจารณาจากขั้นตอนการวัดที่ถูกต้องและหลังวัดด้วย จึงจะมีประโยชน์มากยิ่งขึ้น

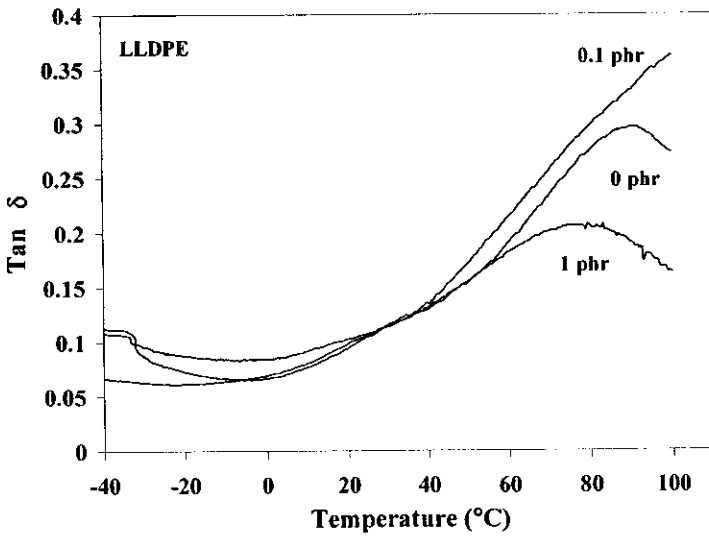
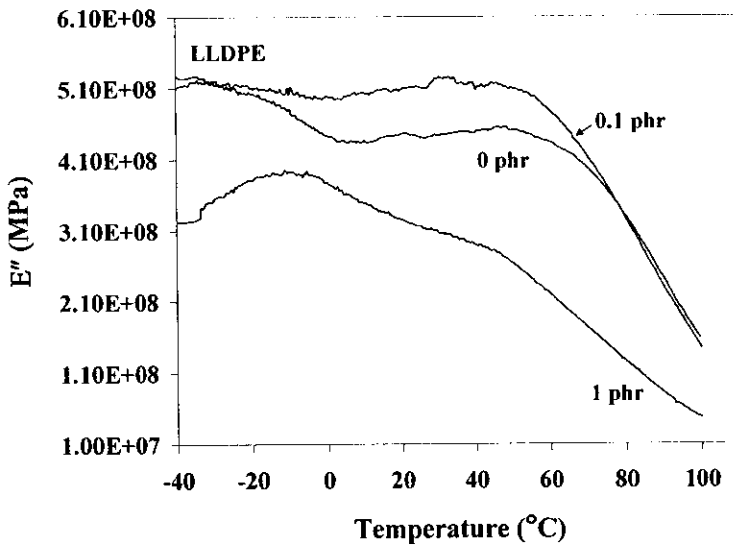
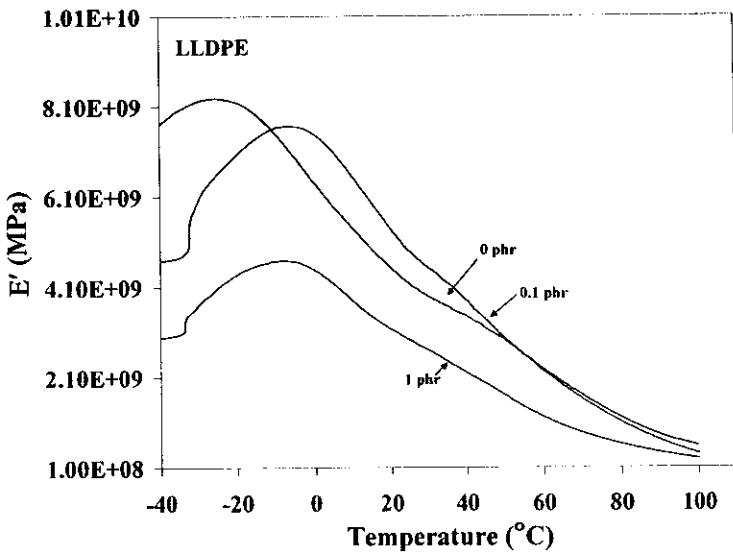
ตารางที่ 67 ปริมาณผลึกของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

Type of PE	Crystallinity (%)		
	DCP content (pph)		
	0	0.1	1
HDPE	39	46	48
LLDPE	27	22	27
LDPE1	48	40	47
LDPE2	27	26	24

2.4.5 สมบัติกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลวัต

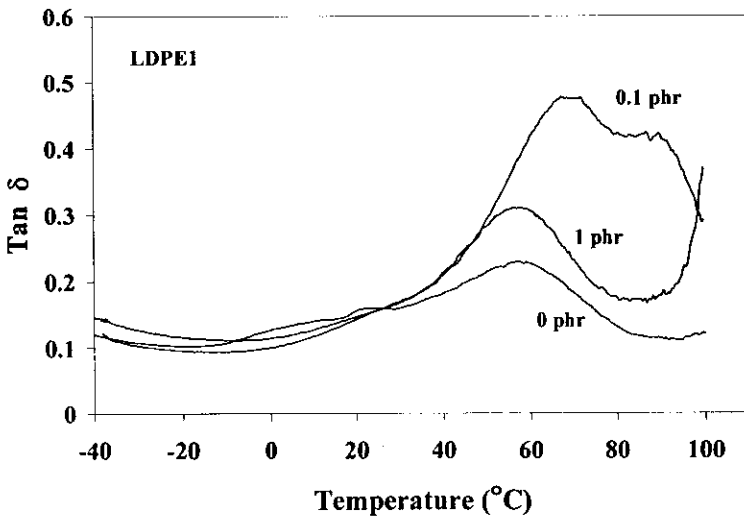
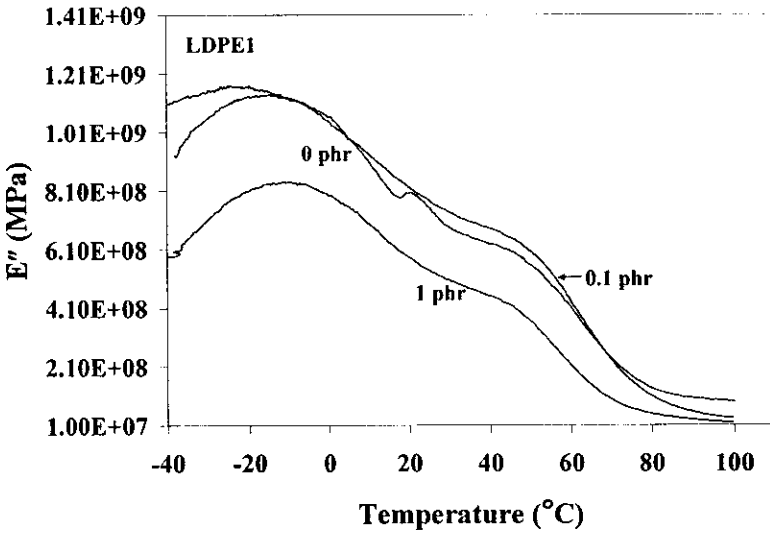
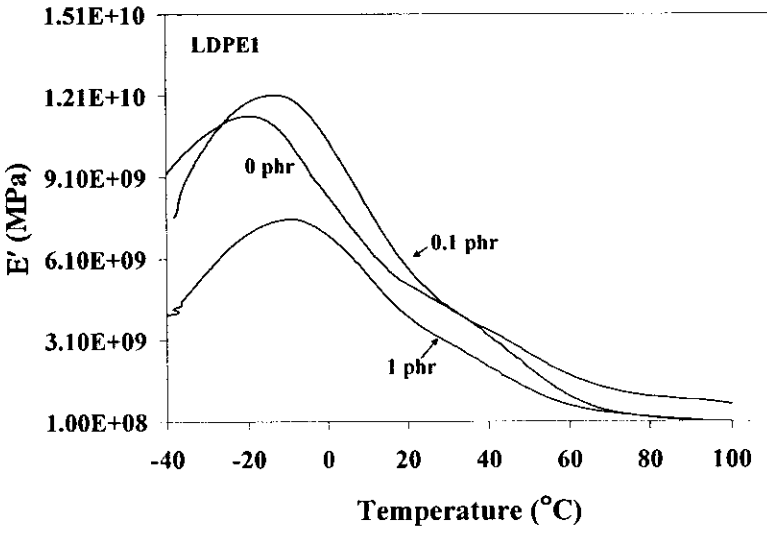
สเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA ของพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิดแสดงในรูปที่ 35-38 เป็นที่น่าสังเกตว่า HDPE, LLDPE และ LDPE1 ที่เติม DCP 1 pph มีค่า E' และ E'' ต่ำที่สุด ส่วนกราฟ $\tan \delta$ ของ HDPE ไม่ปรากฏพีกที่ชัดเจน เห็นร่องรอยของแทรนซิชันในช่วง $60 - 65^{\circ}\text{C}$ LLDPE แสดงพีกแทรนซิชันที่ 75°C และ 90°C ในตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 0 pph และ 1 pph ตามลำดับ ในขณะที่ไม่มีแทรนซิชันในตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 0.1 pph LDPE1 แสดงแทรนซิชันพีกที่ชัดเจนที่ 58°C ในตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 0 pph และ 1 pph ส่วนตัวอย่างที่มี DCP ปริมาณ 0.1 pph แสดงพีกที่กว้างมากในช่วง $70-80^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่ LDPE2 แสดงพีกที่ 60°C ในทุกตัวอย่าง เป็นที่ทราบกันดีว่า พีกแทรนซิชันเหล่านี้มิใช่ glass transition temperature แต่เป็นแทรนซิชันที่เกี่ยวข้องกับความเป็นผลึกของพอลิเอทิลีน ในการทดลองนี้ต้องการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DCP ที่มีต่อสมบัติด้านนี้ และสามารถสรุปได้ว่า ปริมาณ DCP ที่เติมไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อคุณลักษณะด้านอุณหภูมิแทรนซิชันนี้ ส่วนการที่ค่ามอดูลัสลดลงในตัวอย่างที่มีปริมาณ DCP มากนั้น อาจเกิดจากการที่โมเลกุลบางส่วนถูกตัดสายโซ่โมเลกุลพร้อมกับเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุล ในขณะที่ทำการผสมแบบหลอมในเครื่องผสม และเนื่องจากทำการทดลองเพียง 1 ชั้นต่อตัวอย่าง จึงน่าจะมีการตรวจสอบอีกครั้งหนึ่งในอนาคต อย่างไรก็ตาม ถ้าหากข้อสรุปจากการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนบ่งชี้ว่า ไม่จำเป็นต้องเติม DCP การวิเคราะห์ด้านนี้อาจไม่มีความจำเป็น เพราะเป็นการวิเคราะห์ที่มีค่าใช้จ่ายสูงเนื่องจากต้องใช้ไนโตรเจนเหลวในการวิเคราะห์

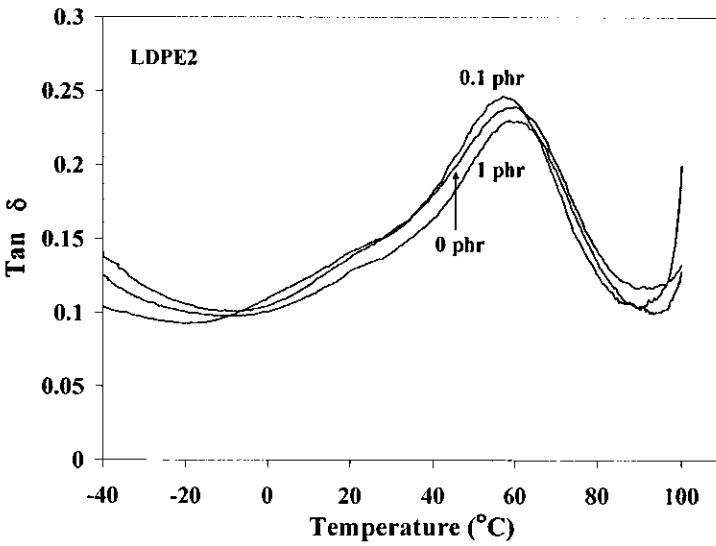
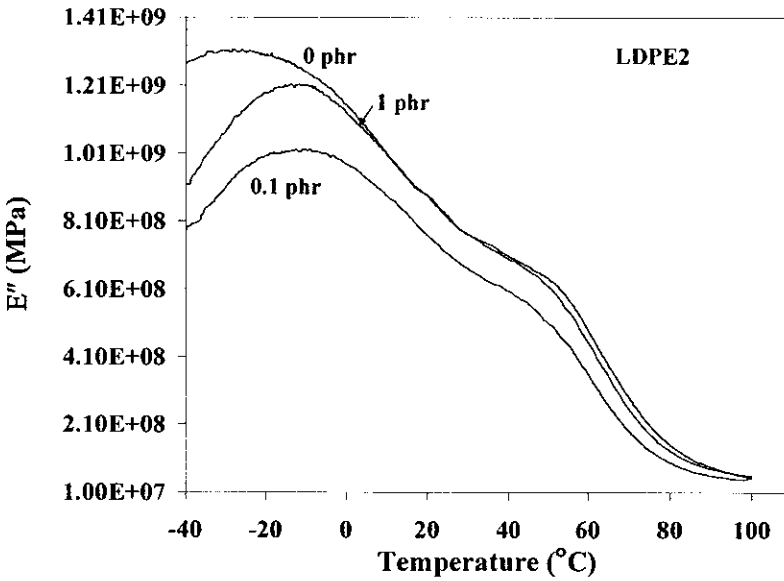
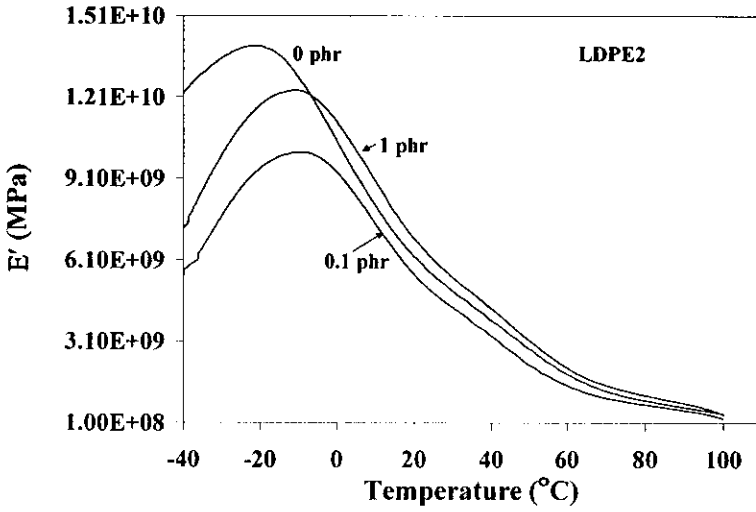




รูปที่ 36

Dynamic mechanical spectra ของ LLDPE





2.5 สรุปผลการทดลอง

1. พอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด มีสมบัติเชิงกลและความสามารถหดตัวด้วยความร้อนต่างกัน เรียงลำดับสมบัติดังกล่าวนี้จากสูงไปต่ำได้ดังนี้ $HDPE > LLDPE > LDPE2 > LDPE1$
2. การเติม DCP ทำให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลในพอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด เป็นผลทำให้มีความเปราะมากขึ้นตามปริมาณ DCP ที่เติมลงไป และส่งผลให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนลดลง ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องเติม DCP
3. LDPE 1 และ LDPE2 ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งานด้านพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน

ตอนที่ 3 PE/NR blends

3.1 วัตถุประสงค์

ศึกษาอิทธิพลของยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด และยางธรรมชาติ

3.2 สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือ

สารเคมี

1. พอลิเอทิลีนทั้ง 4 ชนิด และไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ ตามที่ระบุในหัวข้อ 2.2
2. ยางธรรมชาติชนิดควบคุมความหนืด (natural rubber, STR5CV60) มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 0.92 g/cm^3 ผลิตโดยบริษัท จะนะน้ำยาง จำกัด
3. กรดสเตียริก (stearic acid) ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) และเป็นสารช่วยบดย่อยยางเพื่อให้ยางนิ่มตัว จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
4. ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ชนิด white seal ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น ผลิตโดยบริษัท Univenture Public Co., Ltd.
5. สารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) สำหรับยางชนิด Wingstay[®] L จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
6. Tetramethyl thiuram disulphide (TMTD) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่ง จัดจำหน่ายโดย ห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมี จำกัด
7. N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulphenamide (CBS) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่ง จากบริษัท เคมีอินโนเวชัน จำกัด
8. สารเชื่อมโยง (curing agent) มี 3 ชนิด คือ
 - 8.1 ไดคิวมิวเปอร์ออกไซด์ (dicumyl peroxide, DCP) มีความเข้มข้น 98% ผลิตโดยบริษัท DNT Domestic
 - 8.2 กำมะถัน (sulfur) ผลิตจากบริษัทสยามเคมี จำกัด
 - 8.4 ฟีนอลิกเรซิน (phenolic resin) ชนิด SP1045 ผลิตโดย Schenectady International Inc.

อุปกรณ์และเครื่องมือ

เช่นเดียวกับที่ระบุไว้ในหัวข้อ 1.2

3.3 วิธีการทดลอง

วิธีการขึ้นรูปและวิธีการทดสอบต่างๆ โดยส่วนใหญ่เหมือนกับที่ระบุไว้ในหัวข้อ 2.3 ส่วนวิธีการทดลองที่แตกต่างมีดังนี้

3.3.1 การเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติ

1. บดยางธรรมชาติให้ نرم ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง (18 ครั้ง)
2. เติม PE ลงในเครื่องผสมแบบปิดที่มีปริมาตรห้องผสมเท่ากับ 370 cm^3 โดยใช้ fill factor เท่ากับ 0.6 ความเร็วโรเตอร์เท่ากับ 60 rpm เวลาที่ใช้ในการหลอมขึ้นอยู่กับชนิดของ PE โดย HDPE ใช้เวลาประมาณ 4 min LLDPE ใช้เวลาประมาณ 3 min และ LDPE ใช้เวลาประมาณ 2 min อุณหภูมิที่ใช้กับ HDPE และ LLDPE เท่ากับ 150°C ส่วน LDPE ใช้อุณหภูมิ 140°C

3. นำยางธรรมชาติที่บดแล้วเติมลงไปและใช้เวลาในการบดผสมประมาณเวลา 2 min ค่าทอร์คของการผสมคงที่เตรียมพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณยางธรรมชาติ 10 wt% และ 30 wt%
4. นำพอลิเมอร์ผสมที่ได้ออกจากเครื่องผสม แล้วนำไปรีดผ่านเครื่องบดสองลูกกลิ้งและตัดเป็นชิ้นเล็กๆ เพื่อความสะดวกในการขึ้นรูป
5. ในกรณีที่มีการเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลของ NR ดำเนินการตามข้อ 1 และ 2 จากนั้นนำ NR ที่บดแล้วเติมลงไป เติมสารเคมีโดยเรียงลำดับดังที่แสดงในตารางที่ 68 ทำการผสมต่อไปจนกระทั่งค่าทอร์คคงที่ ซึ่งเวลาทั้งหมดในการผสมขึ้นอยู่กับชนิดของ PE ดังนี้ HDPE/NR ใช้เวลาทั้งหมดในการผสมกับสารเคมีประมาณ 13 min และ LLDPE/NR ใช้เวลาทั้งหมดในการผสมกับสารเคมีประมาณ 11 min

ตารางที่ 68 สูตรยางธรรมชาติคอมปาวด์ที่มีสารเชื่อมโยงโมเลกุลชนิดต่างๆ

Chemical	Loading (phr)			
	Ph	S+T	S	D
NR	100	100	100	100
Stearic acid	2	2	2	-
ZnO	5	5	5	-
CBS	-	1.5	1.5	-
TMTD	-	1.5	-	-
Wingstay L	1	1	1	-
Phenolic resin	6	-	-	-
Sulfur	-	0.5	0.5	-
DCP	-	-	-	0.1, 0.5

กำหนดเรียกการใช้สารเชื่อมโยงต่างๆดังนี้ ระบบ Ph, ระบบ Ph, ระบบ S และ ระบบ S+T

3.3.2 การหาขนาดผลึกด้วยเทคนิค XRD

ทำการศึกษหาขนาดผลึกของพอลิเมอร์โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งมีค่าความยาวคลื่น (wave number, λ) เท่ากับ 0.154 nm ขนาดของตัวอย่างประมาณ 1 cm X 1 cm วางในเบ้าใส่ตัวอย่างในเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และกำหนดค่า 2θ ในช่วง $3-70^\circ$ ซึ่งสามารถหาขนาดผลึกจากการคำนวณโดยใช้สมการ Scherrer equation (Rande *et al.*, 2005) ดังแสดงในสมการที่ 9

$$D = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (9)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึก (Å)

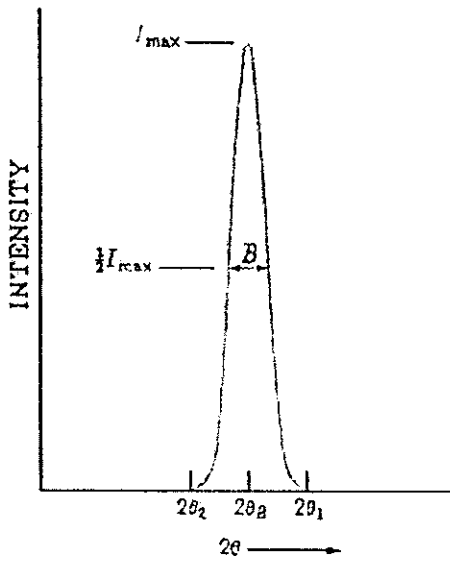
k คือ ค่าคงที่ ในที่นี้ใช้ 1 (Rande *et al.*, 2005)

λ คือ ความยาวคลื่นของ Cu มีค่าเท่ากับ 1.54 Å

θ คือ มุมที่เกิดพีคของผลึกซึ่ง 2θ อยู่ในช่วง $21.21-24.08^\circ$

B คือ full width at half maximum (FWHM) เป็นค่าความกว้างของพีค ณ ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง

ตัวอย่างการคำนวณ



PE	Peak angle (2θ)	Peak angle (θ)	FWHM (B)
HDPE	21.51°	21.51/2 = 10.755°	0.0984

นำค่าทั้งหมดแทนในสมการ จะได้

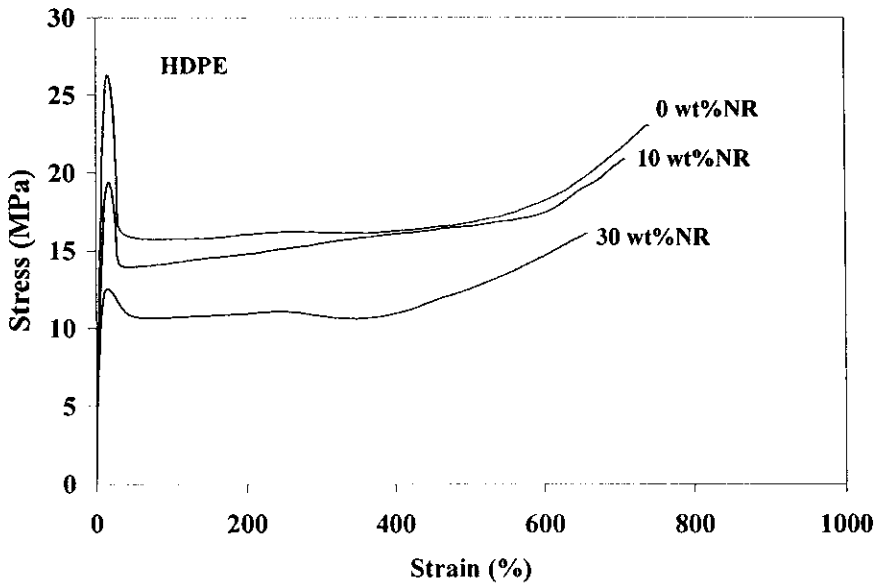
$$D = \frac{1 \times 1.54}{0.0984 \cos(10.755)} = 15.93 \text{ \AA}$$

3.4 ผลการทดลอง

3.4.1 HDPE/NR blends

3.4.1.1 สมบัติเชิงกล การหดตัวด้วยความร้อน และสัณฐานวิทยา

กราฟแสดงความสัมพันธ์ความเค้น-ความเครียด แสดงในรูปที่ 39 ยางธรรมชาติทำให้การคราก (yielding) มีรูปร่างเปลี่ยนไป โดยลดความสูงของช่วงจุดคราก แต่พอลิเมอร์ผสมยังคงมีลักษณะ stress hardening เช่นเดียวกับ HDPE คือความเค้นเพิ่มขึ้นเมื่อดึงยืดมากขึ้นในช่วงก่อนการแตกหัก ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE ลดลง ตามที่แสดงในตารางที่ 69 ยางธรรมชาติไม่ได้ทำให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE เปลี่ยนแปลงไปมากนัก ถึงแม้ว่าจะมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น ตามข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 70 ยางธรรมชาติใน HDPE/NR blends ในหัวข้อนี้ไม่ได้ถูกวัลคาไนซ์ การหดตัวของพอลิเมอร์ผสมสูงขึ้นตามปริมาณการดึงยืดขั้นทดสอบ เนื่องจากเมื่อดึงยืดมากขึ้นจะทำให้โมเลกุลมีความไม่เสถียรมากขึ้น หรืออยู่ในสภาวะไม่สมดุลมากขึ้น เมื่ออบขึ้นตัวอย่างเพื่อการหดตัว ตัวอย่างที่เสถียรน้อยกว่าจะมีแรงดึงกลับเพื่อให้อยู่ในสภาวะเสถียรมากกว่า ส่งผลให้เกิดการหดกลับมากขึ้นและมีผลให้ค่าการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 39 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ HDPE/NR blends

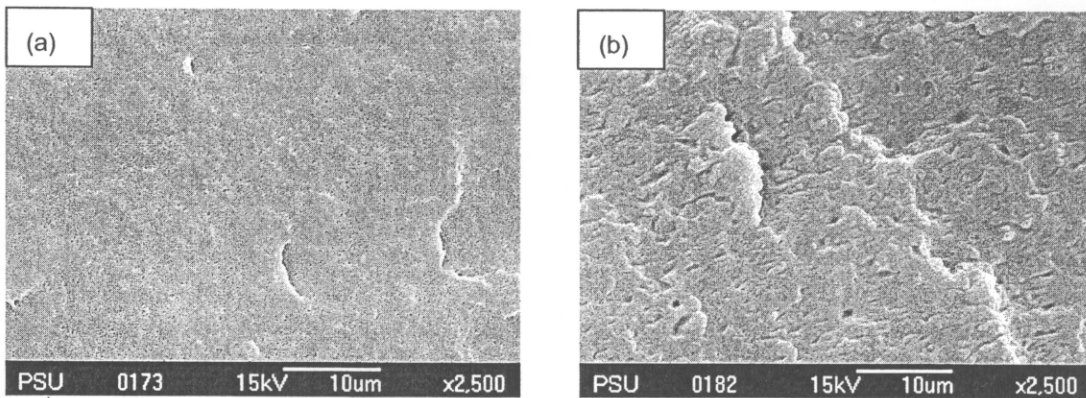
ตารางที่ 69 สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE/NR blends

NR content (wt%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Tear strength (N/mm)
0	26.27±0.88	16.36±0.89	21.21±6.72	814±74	156.49±10.15
10	20.23±0.64	15.81±1.28	18.41±2.42	690±61	137.79±7.43
30	12.31±0.22	16.71±0.81	16.10±1.12	673±41	101.87±3.02

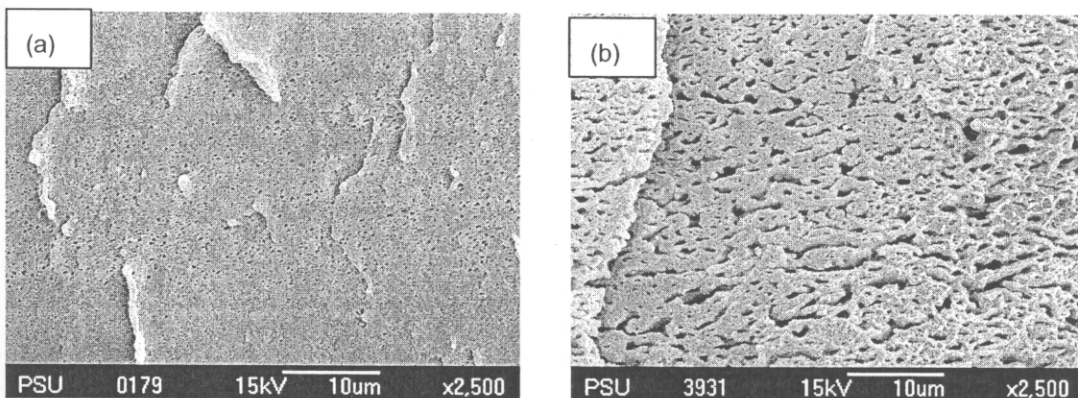
ผลการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ผสมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด แสดงในรูปที่ 40 ตัวอย่างไม่ได้ทำการสกัดเอาเฟสยางธรรมชาติออกไป จะเห็นผิวหน้าจะมีลักษณะเรียบ ไม่สามารถมองเห็นอนุภาคของยางธรรมชาติได้ชัดเจนมากนัก ทำการสกัดเอาเฟสยางธรรมชาติออกไป โดยแช่ขึ้นตัวอย่างที่ต้องการตรวจสอบด้วยเบนซินเป็นเวลา 2 h จะทำให้เห็นความแตกต่างของพื้นผิวชัดเจนมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 41 พบว่ามีการกระจายของอนุภาคยางธรรมชาติ (ส่วนที่เป็นรูหรือเป็นช่องว่าง) กระจายอยู่ในเฟสต่อเนื่อง (HDPE) โดยที่พอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR 10 wt% แสดงลักษณะอนุภาคของ NR ที่ค่อนข้างกลม ค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค NR มีขนาดเล็กมาก ($< 0.5 \mu\text{m}$) และที่ปริมาณ NR 30 wt% สังเกตเห็นว่า NR มีขนาดใหญ่ขึ้น มีทั้งที่เป็นเม็ดค่อนข้างกลมและเป็นท่อยาว มีขนาดใหญ่กว่าพอลิเมอร์ผสมที่มีปริมาณ NR 10 wt% ค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของช่องว่างเหล่านี้มีค่าประมาณ $1.06 \pm 0.40 \mu\text{m}$ ขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 30 wt% ลดต่ำลงมากกว่าสูตรที่มี NR 10 wt%

ตารางที่ 70 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends

NR content (wt%)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	69	77	80
10	66	76	79
30	60	75	78

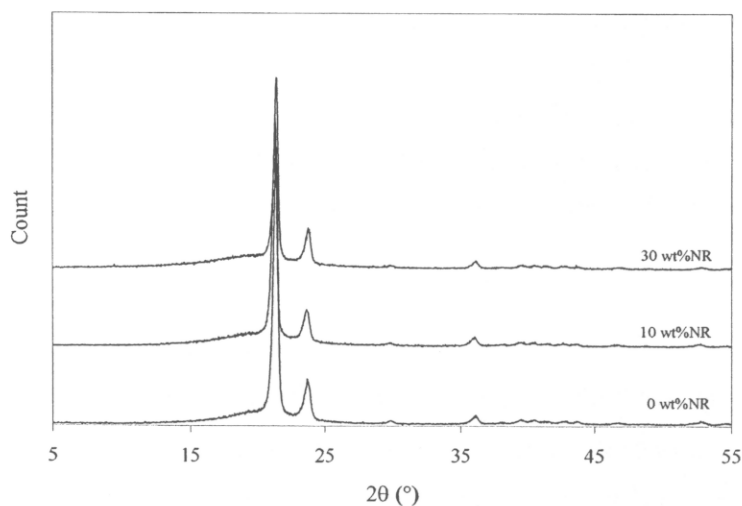


รูปที่ 40 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ HDPE/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR



รูปที่ 41 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ HDPE/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR

XRD patterns ของ HDPE/NR blends และ HDPE แสดงในรูปที่ 42 ขนาดของผลึกและปริมาณผลึกที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในตารางที่ 71 การหาปริมาณผลึกพิจารณาตำแหน่งของ 2θ ณ ตำแหน่ง $21.3-21.6^\circ$ และ $23.7-24^\circ$ ซึ่งเป็นระนาบโครงสร้างผลึกที่ 110 และ 200 โดยผลึกดังกล่าวจะจัดเรียงตัวแบบบอร์โรรมบิก (Bernal-Lara *et al*, 2006; Mishra *et al.*, 2008)



รูปที่ 42 XRD patterns ของ HDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

ตารางที่ 71 ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ HDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

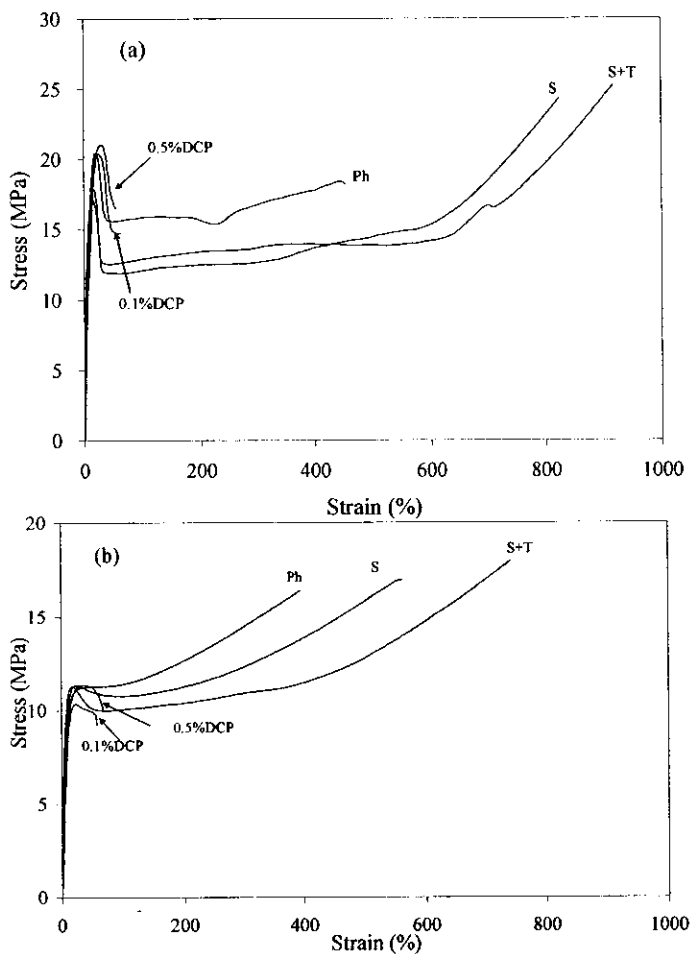
NR content (wt%)	Extension (%)	Peak angle (2θ)		Crystal size(Å)		Degree of Crystallinity (%)
		θ ₁	θ ₂	θ ₁	θ ₂	
0	0	21.44	23.83	10.45	6.99	47
	100	21.27	23.62	6.72	5.39	48
	200	21.32	23.64	5.24	5.14	61
	300	21.53	23.88	4.21	3.64	62
	400	21.35	23.97	3.11	3.40	63
10	0	21.39	23.73	6.72	5.83	38
	100	21.37	23.76	6.72	5.83	42
	200	21.22	23.59	5.51	4.17	60
	300	21.32	23.69	5.24	4.00	61
	400	21.59	23.83	4.33	3.97	62
30	0	21.43	23.80	6.50	4.64	33
	100	21.41	23.78	5.73	4.52	37
	200	21.47	23.78	5.65	3.30	44
	300	21.57	23.96	5.12	3.28	49
	400	21.52	23.88	4.11	3.11	54

เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง เนื่องจาก HDPE เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก ในขณะที่ NR เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน ดังนั้นเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ก็จะเป็นการเพิ่มสัดส่วนของส่วนอสัณฐานให้ มีค่ามากขึ้นด้วย เมื่อระยะยืดเพิ่มมากขึ้น ปริมาณผลึกมีค่าสูงขึ้น เนื่องจากการดึงยืดที่สูงขึ้นส่งผลให้สายโซ่โมเลกุล พอลิเมอร์เกิดการจัดเรียงตัวตามทิศทางที่ดึงยืดมากขึ้น (Mishra *et al.*, 2002) และเกิดการอัดแน่น (packing) ของ สายโซ่โมเลกุลสูงขึ้น (Datta *et al.*, 1997) ถึงแม้ว่าในงานวิจัยนี้พบว่าทั้งปริมาณยางและการดึงยืดมีผลต่อปริมาณ ผลึก แต่ปริมาณยางที่ระยะการดึงยืดสูงๆ ไม่มีอิทธิพลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมากนัก ในขณะที่ อิทธิพลการดึงยืดมีบทบาทมากกว่า ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลึกและการหดตัวด้วยความร้อน สามารถ อธิบายได้จากทฤษฎีที่กล่าวว่า ผลึกเปรียบเสมือนเป็นจุดเชื่อมขวางโมเลกุลเทียม (Mill, 2005) ซึ่งเป็นจุดความจำ ในการหดตัวของพอลิเมอร์ผสม พอลิเมอร์ที่มีผลึกมากกว่าจะมีความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมากกว่า เมื่อพิจารณาขนาดผลึกของพอลิเมอร์ผสม พบว่า ขนาดผลึกของชิ้นตัวอย่างที่ทำการดึงยืด ณ ระยะยืดต่างๆ มี ขนาดเล็กกว่าชิ้นตัวอย่างก่อนทำการดึงยืดในทุกตัวอย่าง เนื่องจากที่ระยะยืดสูงๆ สายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์เกิดการ จัดเรียงตัวตามทิศทางการดึงยืดได้มากขึ้น (Mishra *et al.*, 2000; Mishra *et al.*, 2002) และ ณ ช่วงเวลาดังกล่าวทำให้เกิดการอัดแน่นของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ ส่งผลให้ขนาดของผลึกที่ได้มีขนาดเล็กลง เมื่อระยะยืดสูงขึ้น (Datta *et al.*, 1997)

3.4.1.2 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ

กราฟความเค้น-ความเครียดและค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE/NR blends ที่มีสารเชื่อมโยง โมเลกุลของ NR ชนิดต่างๆ แสดงในรูปที่ 43 ตารางที่ 72 และ 73 ที่ปริมาณ NR 10 wt% ค่า σ_y ของทุกระบบการ เชื่อมขวางโมเลกุลมีค่าใกล้เคียงกัน ค่า σ_b และ ϵ_b ของระบบ S+T และระบบ S ให้ค่าสูงกว่าระบบ Ph และระบบ D เป็นที่ทราบกันดีว่าซัลเฟอร์เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลที่ดีของ NR ดังนั้นสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์

ผสมที่มีซัลเฟอร์จึงดีขึ้น แต่ที่ปริมาณ NR 30 wt% พบว่า ค่าความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลงในทุก ระบบการเชื่อมขวางโมเลกุล เนื่องจากที่ปริมาณ NR ดังกล่าวมีขนาดอนุภาคของ NR ที่ใหญ่ขึ้น เป็นที่น่าสังเกตว่า การเชื่อมขวางโมเลกุลในอย่างมากขึ้นทำให้ค่า σ_y มีแนวโน้มลดลง แต่ค่า σ_b มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ส่วนค่า ϵ_y มีทั้ง เพิ่มขึ้นและลดลงขึ้นอยู่กับปริมาณยางและระบบการเชื่อมขวางโมเลกุล ระบบ DCP จะทำให้ค่านี้ลดลงอย่างมากใน ทุกกรณี ส่วนระบบ Ph ทำให้ค่าลดลงน้อยกว่าระบบ DCP ส่วนระบบ S+T ทำให้ค่านี้เพิ่มขึ้นในทุกกรณี ระบบ S ทำให้ค่าเพิ่มขึ้นในกรณีที่มี NR 10 wt% และทำให้ค่าลดลงในตัวอย่างที่มี NR 30 wt%



รูปที่ 43 กราฟความเค้น-ความเครียดของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลใน NR: (a) NR 10 wt% และ (b) NR 30 wt%

ตารางที่ 72 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 10 wt%

Curing system	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
Ph	20.42±0.12	19.33±0.60	19.68±3.32	552±16
S+T	18.31±0.42	15.20±1.05	25.51±3.56	919±67
S	17.11±1.31	17.02±0.74	22.17±3.82	824±68
0.1%DCP	19.57±0.98	23.56±4.26	12.31±1.02	62±5
0.5%DCP	21.29±1.63	29.17±2.00	16.09±1.29	54±11

ตารางที่ 73 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ HDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 30 wt%

Curing system	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
Ph	10.26±0.20	6.15±1.72	16.85±2.12	408±78
S+T	12.37±2.52	17.70±3.95	17.54±0.53	744±20
S	11.12±0.47	22.37±0.17	16.29±1.43	560±53
0.1%DCP	10.38±0.23	18.50±0.46	8.68±0.83	29±2
0.5%DCP	11.04±0.58	24.26±1.11	8.42±2.53	35±9

ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE/NR blends ที่มีระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลต่างกันแสดงในตารางที่ 74 ที่ปริมาณ NR 10 wt% ระบบ S ให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดน้อยที่สุด และระบบ D จะให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดมากที่สุด และเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง และอิทธิพลของระบบเชื่อมขวางไม่สอดคล้องกับพอลิเมอร์ผสมที่มี NR 10 wt% ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง การเชื่อมขวางโมเลกุลใน NR ทำให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดเปลี่ยนแปลงไป ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเชื่อมโยงและปริมาณยางธรรมชาติ ระบบ Ph และ 0.5% DCP ทำให้ความต้านทานต่อการฉีกขาดเพิ่มขึ้นทั้งในตัวอย่างที่มี NR 10 wt% และ 30 wt% ส่วนระบบอื่นๆ จะทำให้ค่าความต้านทานมีค่าต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่มีสารเชื่อมโยงโมเลกุล

ตารางที่ 74 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของ HDPE/NR blends

Curing system	Tear resistance (N/mm)	
	10 wt% NR	30 wt% NR
Ph	143.84±4.30	115.17±3.54
S+T	129.70±6.97	97.92±1.12
S	119.43±9.09	105.42±2.90
0.1%DCP	128.49±3.15	69.82±2.61
0.5%DCP	147.25±7.51	108.63±2.92

อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends แสดงในตารางที่ 75 และตารางที่ 76 พบว่า ระบบ Ph, S+T และ S ให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนที่ใกล้เคียงกัน และมีค่ามากกว่าระบบ D แต่จากงานวิจัยของ Patra และคณะ (1998) ที่ศึกษาพอลิเมอร์ผสมระหว่าง HDPE/EPDM LLDPE/EPDM และ LDPE/EPDM ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วย S และ DCP พบว่า พอลิเมอร์ผสมที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วย DCP ให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมากกว่า S เนื่องจากการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วย DCP จะเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลในส่วนโมเลกุลของพลาสติกและโมเลกุลของยาง ส่งผลให้มีปริมาณการเชื่อมขวางโมเลกุลที่มากกว่าการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วย S ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลเฉพาะในส่วนของโมเลกุลยางเพียงอย่างเดียว และเมื่อพอลิเมอร์ที่มีปริมาณการเชื่อมขวางโมเลกุลมาก เปรียบเสมือนว่ามีจุดความจำในการหดกลับมากด้วย ส่งผลให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนสูงด้วย แต่ในงานวิจัยนี้พบว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่าง HDPE กับ NR ที่มีการเชื่อมขวางด้วยระบบ Ph ระบบ S+T และระบบ S ให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมากกว่าระบบ D คาดว่าเป็นผลมาจากระบบ D จะเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุลทั้งในส่วนของพลาสติกและส่วนของยาง เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นตัวอย่างแล้วทำการดึงยึด พบว่า ชิ้นตัวอย่างเกิดการดึงยึดได้น้อย ทำให้

เกิดการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ได้น้อยด้วย เมื่อให้อุณหภูมิในการหดตัวก็จะหดตัวได้น้อย ส่งผลให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าลดลงด้วย (Chowdhury *et al.*, 2000b) ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง

ตารางที่ 75 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 10 wt%

Curing system	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
Ph	67 ± 1.3	77 ± 2.3	78 ± 2.9
S+T	65 ± 2.2	70 ± 4.6	78 ± 2.9
S	67 ± 2.7	72 ± 1.8	78 ± 2.3
0.1%DCP	54 ± 1.3	69 ± 4.0	77 ± 1.3
0.5%DCP	58 ± 0.6	ขาดระหว่างอบขึ้นตัวอย่างขณะดึงยึด	

จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ NR พบว่าระบบ Ph และ S ซึ่งเป็นระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลในส่วน of NR เพียงอย่างเดียว เมื่อพิจารณาที่ระยะยึด 200% พบว่า เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่ามากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 75 และตารางที่ 76 เนื่องจากเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ก็ทำให้มีส่วนของอสัณฐานมากขึ้น เมื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นตัวอย่างแล้วทำการดึงยึด พบว่า ชิ้นตัวอย่างสามารถดึงยึดได้มากขึ้น ก็จะทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวเพิ่มขึ้น เมื่อให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่งเพื่อการหดตัว ชิ้นตัวอย่างก็จะสามารถหดกลับได้มากขึ้น ส่งผลให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย (Chowdhury *et al.*, 2000b)

ตารางที่ 76 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 30 wt%

Curing system	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
Ph	72 ± 1.9	72 ± 1.9	82*
S+T	65 ± 2.0	65 ± 2.0	78 ± 1.8
S	70 ± 0.9	70 ± 0.9	81*
0.1%DCP	42 ± 6.6	42 ± 6.6	71 ± 3.5
0.5%DCP	60 ± 7.6	60 ± 7.6	Specimens broke

(หมายเหตุ * ชิ้นตัวอย่างขาดระหว่างการให้อุณหภูมิอบขึ้นตัวอย่างขณะดึงยึดจึงเหลือชิ้นตัวอย่างที่ทำการทดสอบ 1 ชิ้น)

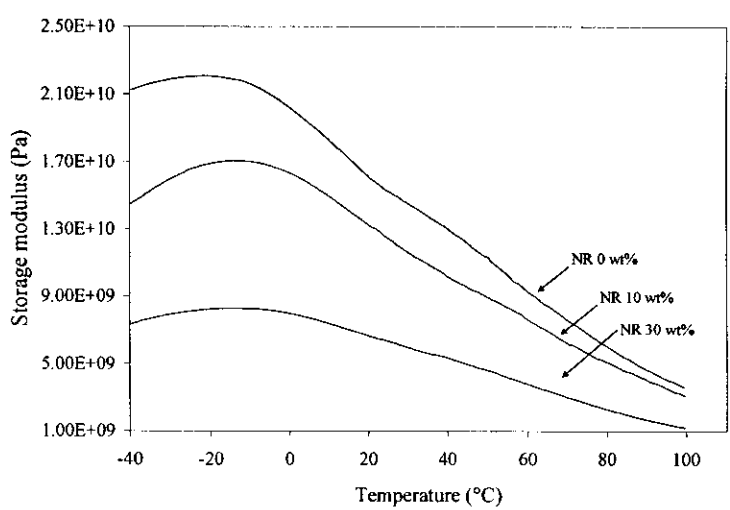
เมื่อทำการดึงยึดที่ระยะยึดเพิ่มขึ้น พบว่า HDPE/NR blends ที่มีระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลทุกระบบ ให้ค่าความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่อระยะยึดเพิ่มขึ้น เนื่องจากการดึงยึดที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวตามทิศทางการดึงยึดได้มากขึ้น และเมื่อให้ความร้อนอีกครั้งหนึ่ง สายโซ่โมเลกุลก็จะพยายามหดกลับมายังสภาวะเอนโทรปีสูงสุด (สภาวะเริ่มต้น) ดังนั้นถ้าสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์มีการจัดเรียงตัว

เพิ่มขึ้นก็จะเกิดการหดตัวมากขึ้นด้วย เนื่องจากเกิดการคลายตัวของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์และความพยายามที่จะกลับมาสู่สภาวะก่อนการดึงยึด

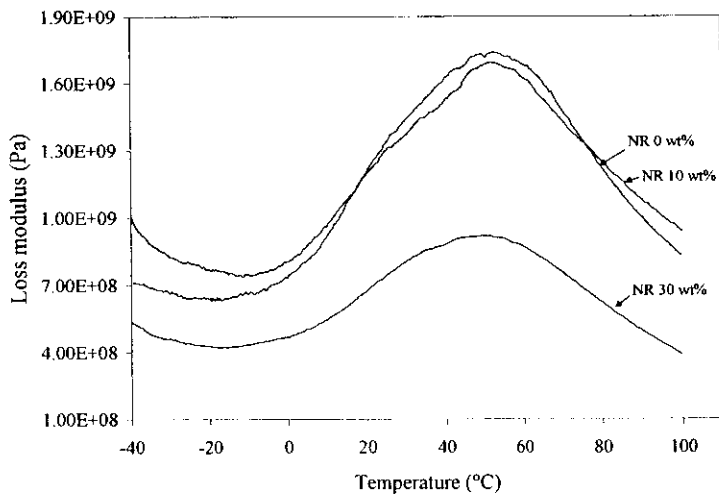
จากการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DCP อิทธิพลของปริมาณ NR และอิทธิพลของระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลใน NR ที่ต่างกันของ HDPE ที่มีผลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน สมบัติด้านความทนต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาด พบว่า การเติม DCP และการเติม NR ไม่ได้ช่วยปรับปรุงความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE เพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น สมบัติด้านความทนต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง จากการวิเคราะห์หาปริมาณผลึกและขนาดผลึก พบว่า HDPE มีปริมาณผลึกมากกว่า LLDPE, LDPE1 และ LDPE2 (ซึ่งอธิบายในหัวข้อต่อไป) ดังนั้นจึงทำให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีค่ามากกว่าพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด เนื่องจากปริมาณผลึกดังกล่าวเป็นปัจจัยหนึ่งที่ทำให้เกิดการหดตัว โดยปริมาณผลึกดังกล่าวเปรียบเสมือนจุดเชื่อมขวางโมเลกุลเทียม (Mill, 2005) หากพอลิเมอร์ที่นำมาเตรียมพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อนมีปริมาณผลึกมาก เปรียบเสมือนว่ามีจุดเชื่อมขวางโมเลกุลมาก ดังนั้นเมื่อให้ความร้อนเพื่อการหดตัวแก่ชิ้นตัว ทำให้เกิดการหดตัวได้มาก ส่งผลให้ความสามารถในการหดตัวมีค่าสูงด้วย และเมื่อศึกษากระบวนการเชื่อมขวางโมเลกุล พบว่า ระบบ Ph ระบบ S และระบบ S+T และที่ปริมาณ NR 10 wt% ให้ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้น สมบัติด้านความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่าระบบ D

อย่างไรก็ตาม จากการเปรียบเทียบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนระหว่างพอลิเมอร์ผสมที่มีและไม่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลยางแล้ว พบว่า การเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลไม่ได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัว แต่ในทางตรงกันข้าม ในบางตัวอย่างมีความสามารถด้อยลง

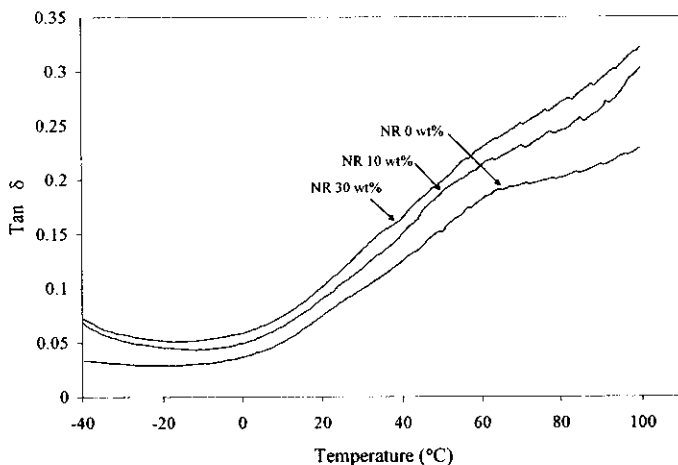
การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์สามารถอธิบายพฤติกรรมแบบวิสโคอีลาสติกของพอลิเมอร์ได้ ทำให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์และอุณหภูมิได้ดียิ่งขึ้น การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ของ HDPE/NR blends โดยทำการแปรปริมาณ NR 0, 10 และ 30 wt% และพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวมีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบ Ph พบว่า เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่ามอดูลัสสะสมมีค่าลดลง เช่นเดียวกับกับค่ามอดูลัสของยัง ดังแสดงในรูปที่ 44 ค่ามอดูลัสสูญเสียมีค่าลดลงและพอลิเมอร์มีความเป็นอีลาสติกมากขึ้น และอุณหภูมิที่มีค่าสูงสุดของมอดูลัสสูญเสีย (maximum loss modulus) มีค่าประมาณ 50°C ดังแสดงในรูปที่ 45 และเมื่อพิจารณารูปที่ 46 พบว่า ค่าแทนเจนต์สูญเสียของพอลิเมอร์ผสมไม่ปรากฏตำแหน่งที่ชัดเจนและมีช่วงตำแหน่งที่กว้างด้วย แต่ตำแหน่งของค่าแทนเจนต์สูญเสียมีแนวโน้มไปยังตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูง



รูปที่ 44 Storage modulus ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางด้วยระบบ Ph



รูปที่ 45 Loss modulus ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางด้วยระบบ Ph



รูปที่ 46 tan δ ของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางด้วยระบบ Ph

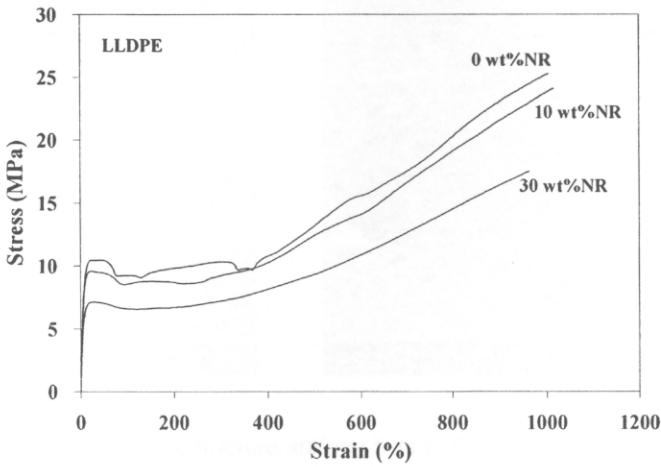
3.4.2 LLDPE/NR blends

3.4.2.1 สมบัติเชิงกล การหดตัวด้วยความร้อน และสัณฐานวิทยา

ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE ลดลง (ตารางที่ 77 และรูปที่ 47) และมีแนวโน้มลดค่าการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE ตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 78)

ตารางที่ 77 สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends

NR content (wt%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Tear strength (N/mm)
0	10.36±0.16	29.85±1.80	24.83±2.19	1013±70	117.35±4.48
10	9.30±0.21	22.24±0.84	23.06±1.65	1008±60	100.94±1.54
30	6.94±0.14	24.51±2.02	17.53±1.10	964±56	74.69±2.06

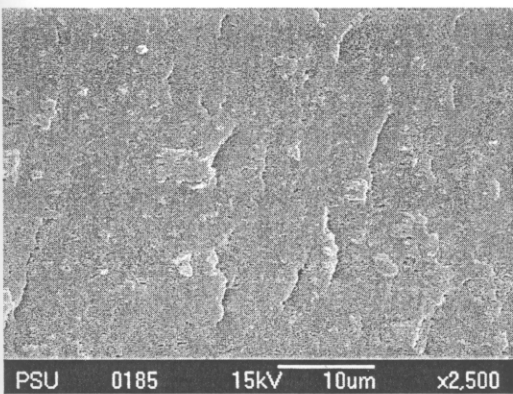


รูปที่ 47 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LLDPE/NR blends

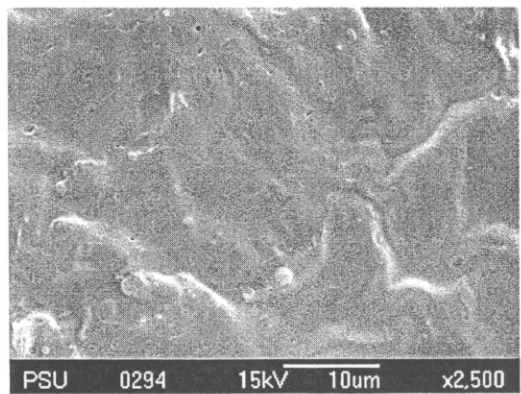
ตารางที่ 78 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends

NR content (wt%)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	69	77	80
10	63	72	74
30	63	69	72

ลักษณะสัณฐานวิทยาของ LLDPE/NR blends จากการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงในรูปที่ 48 และ 49 ก่อนทำการสกัดยางออกไปจะเห็นผิวหนังตัวอย่างที่เรียบ ไม่เห็นอนุภาคยาง จึงทำการสกัดยางออกไปด้วยเบนซิน ทำให้เห็นร่องรอยของเม็ดยางที่กระจายอยู่ในเฟส LLDPE โดยเห็นเป็นรูหรือช่องว่างในรูปที่ 49 สังเกตได้ว่าอนุภาคยางมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น เนื่องจากอนุภาคยางมีรูปร่างไม่แน่นอน มีทั้งที่เป็นทรงกลมและยาวรีคล้ายรูปไข่หรือทรงกระบอก และมีความแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของ HDPE/NR blends โดยที่ NR ยังคงแสดงลักษณะเป็นเฟสกระจายทั้งในสองตัวอย่างที่มีปริมาณยางต่างกัน จากการวัดเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคยาง พบว่า LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณยาง 10 wt% และ 30 wt% จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคยางเท่ากับ $0.59 \pm 0.14 \mu\text{m}$ และ $1.08 \pm 0.33 \mu\text{m}$ ตามลำดับ

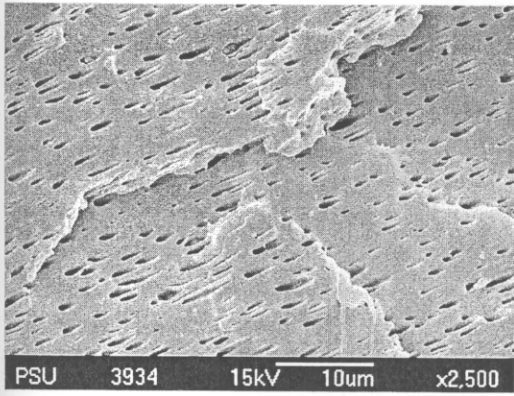


(a)

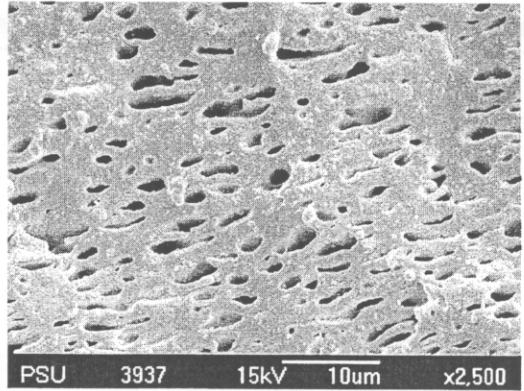


(b)

รูปที่ 48 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LLDPE/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR



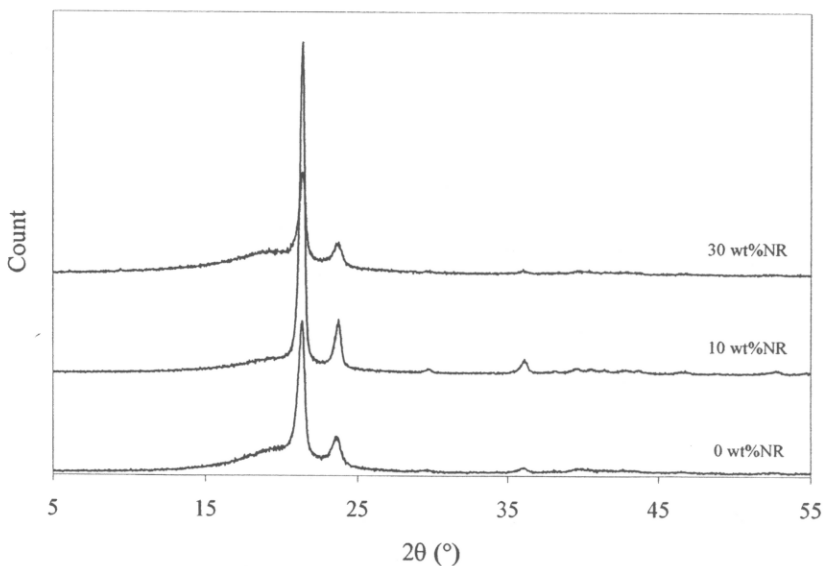
(a)



(b)

รูปที่ 49 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LLDPE/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงในรูปที่ 50 และตารางที่ 79 การหาปริมาณผลึกได้จากการพิจารณาตำแหน่งของ 2θ ณ $21.3-21.5^\circ$ และ $23.6-23.9^\circ$ ซึ่งเป็นระนาบโครงสร้างผลึกที่ 110 และ 200 โดยผลึกดังกล่าวจะจัดเรียงตัวแบบออร์โธโรมบิก (Bernal-Lara *et al.*, 2006; Mishra *et al.*, 2008) การเติม NR ไม่ได้ทำให้รูปแบบการกระเจิงรังสีเอกซ์ของ LLDPE เปลี่ยนแปลงไป แต่มีผลต่อขนาดของผลึกของ LLDPE อย่างมีนัยสำคัญทั้งก่อนและหลังการดึงยืด ในที่นี้ NR เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีผลึก (อสัณฐาน) จึงทำให้ปริมาณผลึกของพอลิเมอร์ผสมมีค่าลดลง ผลการทดลองมีลักษณะเช่นเดียวกับ HDPE/NR blends คำอธิบายในหัวข้อนี้เป็นไปในทำนองเดียวกันที่กล่าวมาแล้วใน HDPE/NR blends ตัวอย่างที่มี NR 30wt% เกิดการแตกหักระหว่างการทดลองเมื่อทำการดึงยืดมากกว่า 100% ตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จะมีขนาดใหญ่กว่าตัวอย่างที่ใช้ทำการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จำเป็นต้องมีการดึงยืดเช่นเดียวกันกับการทดสอบความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อน เมื่อตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น การดึงยืดเป็นไปได้ยากมากขึ้น จึงเกิดการขาดในระหว่างการดึงยืดได้



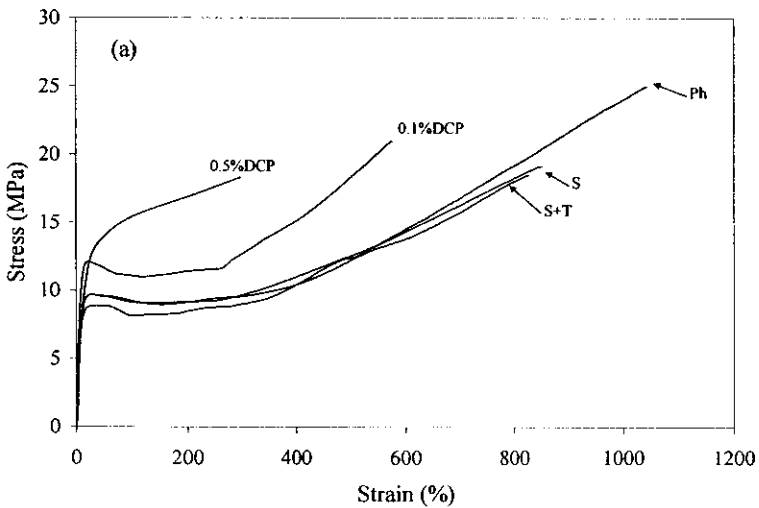
รูปที่ 50 XRD patterns ของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

ตารางที่ 79 ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

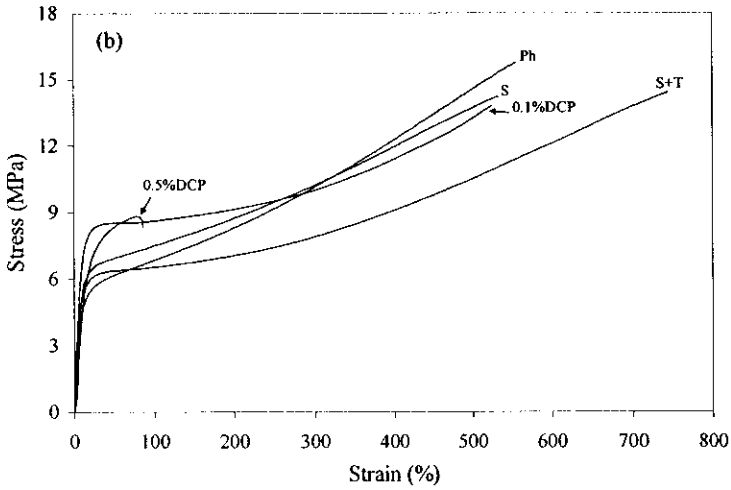
NR content (wt%)	Extension (%)	Peak angle (2θ)		Crystal size (\AA)		Degree of crystallinity (%)
		θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	
0	0	21.45	23.77	11.93	4.32	27
	100	21.28	23.58	7.96	4.30	31
	200	21.11	23.41	7.90	3.48	38
	300	21.49	23.54	4.39	3.48	48
	400	21.52	23.72	2.90	3.27	47
10	0	21.44	23.76	6.33	4.15	26
	100	21.31	23.62	6.32	4.03	33
	200	21.29	23.68	5.53	3.84	34
	300	21.38	23.69	5.38	3.53	38
	400	21.50	23.69	4.13	3.13	40
30	0	21.30	23.67	5.84	3.98	25
	100	21.29	23.58	4.77	2.83	29

3.4.2.2 อธิบายผลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ

กราฟความเค้น-ความเครียด และค่าสมบัติความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ LLDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR ต่างๆ และมีระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลของ NR ต่างกันแสดงในรูปที่ 51 ตารางที่ 80 และ 81 พบว่าที่ปริมาณ NR 10 wt% ค่า σ_b ของทุกระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลมีค่าใกล้เคียงกัน และค่า ϵ_b ของระบบ Ph ให้ค่าสูงกว่าระบบ S+T ระบบ S และระบบ D แต่ที่ปริมาณ NR 30 wt% พบว่า ค่าความทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์ผสมระหว่าง LLDPE กับ NR มีค่าลดลงในทุกระบบการเชื่อมขวางโมเลกุล เนื่องจากที่ปริมาณ NR ดังกล่าวมีขนาดอนุภาคของ NR ที่ใหญ่ขึ้น ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดแสดงในตารางที่ 82 พบว่า ระบบ D ให้ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงสุด และเมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ความต้านทานต่อการฉีกขาดของทุกระบบการเชื่อมขวางโมเลกุลมีค่าลดลง ให้ผลการทดลองสอดคล้องกับผลการทดสอบความทนต่อแรงดึง



รูปที่ 51 กราฟความเค้น-ความเครียดของ HDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลใน NR: (a) NR 10 wt% และ (b) NR 30 wt%



รูปที่ 51 (ต่อ)

ตารางที่ 80 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 10 wt%

Curing system	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
Ph	8.70±0.22	7.45±0.31	24.53±1.21	1055±26
S+T	9.65±0.15	4.10±0.84	22.99±0.92	830±14
S	9.36±0.20	4.28±1.58	20.97±1.75	845±30
0.1%DCP	12.62±0.42	20.21±0.28	21.19±2.02	573±10
0.5%DCP	14.13±1.29	17.85±5.72	21.49±1.26	296±56

ตารางที่ 81 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อสมบัติความทนต่อแรงดึงของ LLDPE/NR blends ที่ปริมาณ NR 30 wt%

Curing system	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
Ph	5.55±0.22	7.43±1.31	15.15±1.12	556±10
S+T	6.18±0.11	4.80±0.40	14.60±0.37	742±30
S	6.05±0.24	4.37±0.54	13.93±0.70	556±50
0.1%DCP	8.52±0.38	11.99±1.72	17.22±1.81	527±48
0.5%DCP	7.30±1.30	16.41±2.12	17.35±2.15	70±61

ตารางที่ 82 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends

Curing system	Tear resistance (N/mm)	
	10 wt% NR	30 wt% NR
Ph	96.66±1.88	77.66±4.86
S+T	100.25±3.37	63.91±1.19
S	97.88±2.85	74.13±5.20
0.1%DCP	134.72±7.14	101.76±5.92
0.5%DCP	249.22±7.10	197.61±5.80

อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลมีความแตกต่างกันไป ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเชื่อมโยง ชนิดของสมบัติเชิงกล และปริมาณยาง ดังนั้น ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ DCP และมีค่าลดลงในระบบอื่นๆ ระบบ DCP ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้นในทุกกรณีและเพิ่มมากกว่าระบบอื่น ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้ค่า ϵ_b ลดลงมากกว่าระบบอื่นด้วยเช่นกัน ที่ปริมาณยาง 10 wt% ระบบ Ph ทำให้ค่า σ_y ลดลง แต่ค่า ϵ_b เพิ่มขึ้น ค่าสมบัติทั้งสองมีค่าลดต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น ส่วนระบบ S และระบบ S+T ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้น แต่ค่า ϵ_b ลดลง และค่าสมบัติทั้งสองนี้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น การเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ ทำให้ค่า ϵ_y ลดลงเสมอ โดยเฉพาะในสามระบบแรกที่ไม่ใช่ DCP จะลดลงอย่างมาก ค่า σ_b ลดลงในทุกระบบยกเว้นกรณี 10 wt% NR ในระบบ Ph จะมีค่าเพิ่มขึ้น

อิทธิพลของการเชื่อมขวางโมเลกุลของ NR ต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends แสดงในตารางที่ 83 และตารางที่ 84 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนขึ้นอยู่กับปริมาณยางและระบบการเชื่อมขวางโมเลกุล ในกรณีที่มียางปริมาณ 10 wt% ระบบ DCP ทำให้ค่าการหดตัวต่ำกว่าระบบอื่นๆ และระบบอื่นๆ ให้ค่าการหดตัวใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้นเป็น 30 wt% คงเหลือแต่ระบบ S+T เท่านั้นที่ให้ค่าการหดตัว ในขณะที่การใช้ 0.1%DCP ยังคงมีขึ้นทดสอบเพียงขึ้นเดียวที่วัดค่าการหดตัวได้ ส่วนระบบที่เหลือทั้งหมดไม่สามารถให้ค่าการหดตัวได้ เพราะขึ้นทดสอบขาดระหว่างการทดสอบ การเชื่อมขวางโมเลกุลในยางไม่ได้ช่วยให้ความสามารถในการหดตัวดีขึ้น มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยในกรณียาง 10 wt% ที่ระยะยืด 400% ซึ่งค่าความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blend ที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางมีค่าเท่ากับ 74% เมื่อมีฟีนอลรีซินหรือกำมะถัน ทำให้ค่าความสามารถในการหดตัวเพิ่มขึ้นเป็น 76-78% ในทางตรงกันข้าม กรณีที่มียาง 30 wt% การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางทำให้ความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blend ลดลง

ผลการวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงผลศาสตร์ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบ Ph แสดงในรูปที่ 52-54 พบว่า เมื่อปริมาณ NR เพิ่มขึ้น ค่ามอดุลัสสะสมและมอดุลัสสูญหายมีค่าลดลง อุณหภูมิที่แสดงค่ามอดุลัสสูญหายสูงสุดเห็นได้ไม่ชัดเจนซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับ HDPE/NR blends เมื่อพิจารณารูปที่ 54 พบว่า ค่าแทนเจนต์สูญเสียบของพอลิเมอร์ผสมไม่ปรากฏตำแหน่งชัดเจนและมีช่วงตำแหน่งที่กว้างด้วย แต่ตำแหน่งของค่าแทนเจนต์สูญเสียบมีแนวโน้มไปยังตำแหน่งที่มีอุณหภูมิสูงซึ่งมีลักษณะเช่นเดียวกับ HDPE/NR blends เช่นกัน การที่ผลการทดลองไม่เป็นไปตามปริมาณยาง คือ ตัวอย่างที่ไม่มียางมีค่ามอดุลัสสะสมและมอดุลัสสูญหายต่ำกว่าตัวอย่างที่มียาง 10 wt% อาจเกิดจากเทคนิคการวิเคราะห์ แต่เมื่อพิจารณาค่า $\tan \delta$ จะพบว่าทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน ซึ่งค่านี้เป็นผลลัพธ์ของอัตราส่วนระหว่างค่ามอดุลัสสูญหายต่อมอดุลัสสะสม

ตารางที่ 83 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 10 wt%

Curing system	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
Ph	67.0 ± 1.89	73.3 ± 2.31	78.5 ± 2.21
S+T	63.1 ± 0.53	73.4 ± 1.15	76.0 ± 0.60
S	64.1 ± 0.67	72.3 ± 0.52	78.2 ± 1.07
0.1%DCP	47.2*	65.0*	74.3*
0.5%DCP	51.1*	Specimens broke	

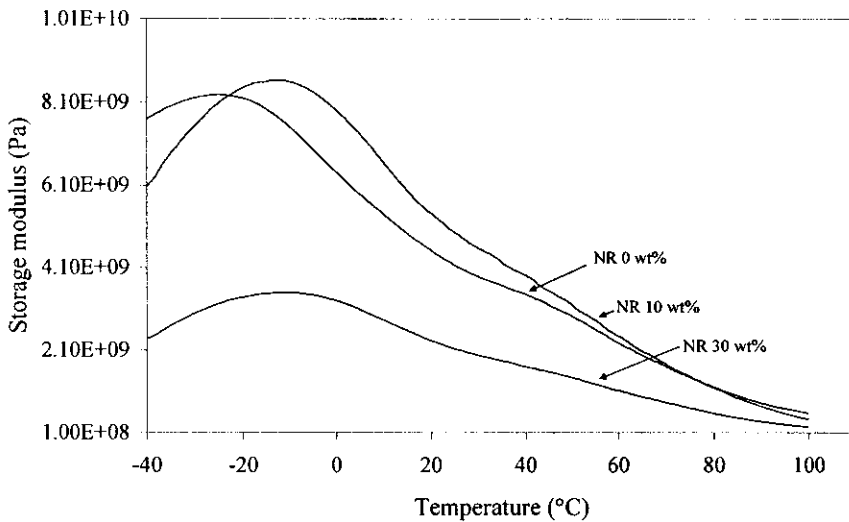
(หมายเหตุ * ขึ้นตัวอย่างขาดระหว่างการให้อุณหภูมิอบขึ้นตัวอย่างขณะดึงยืดจึงเหลือขึ้นตัวอย่างที่ทำการทดสอบ 1 ชิ้น)

ตารางที่ 84 อิทธิพลของสารเชื่อมโยงโมเลกุลต่อการหดตัวด้วยความร้อนของ

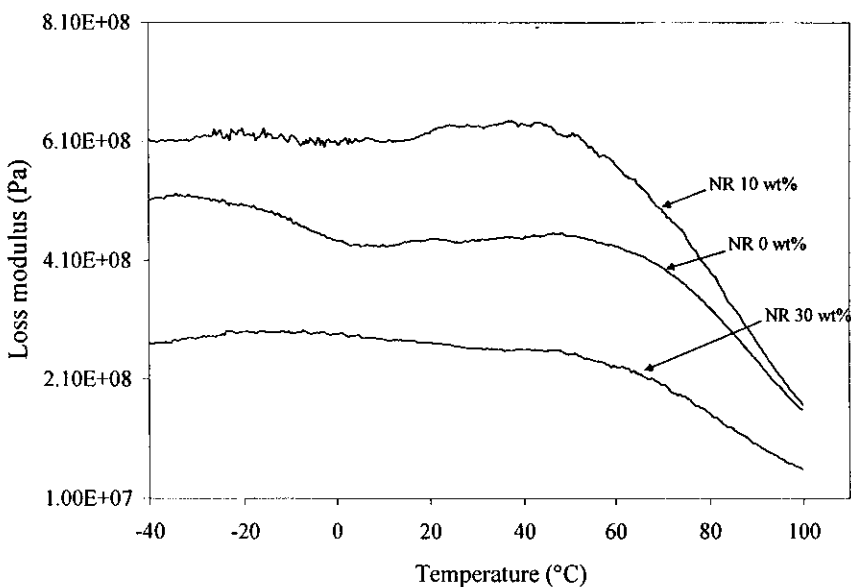
LLDPE/NR blends ที่มีปริมาณ NR 30 wt%

Curing system	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
Ph	Specimens broke		
S+T	75.3 ± 1.39	67.5 ± 4.00	67.7 ± 4.00
S	Specimens broke		
0.1%DCP	60.3*	69.5*	68.9*
0.5%DCP	Specimens broke		

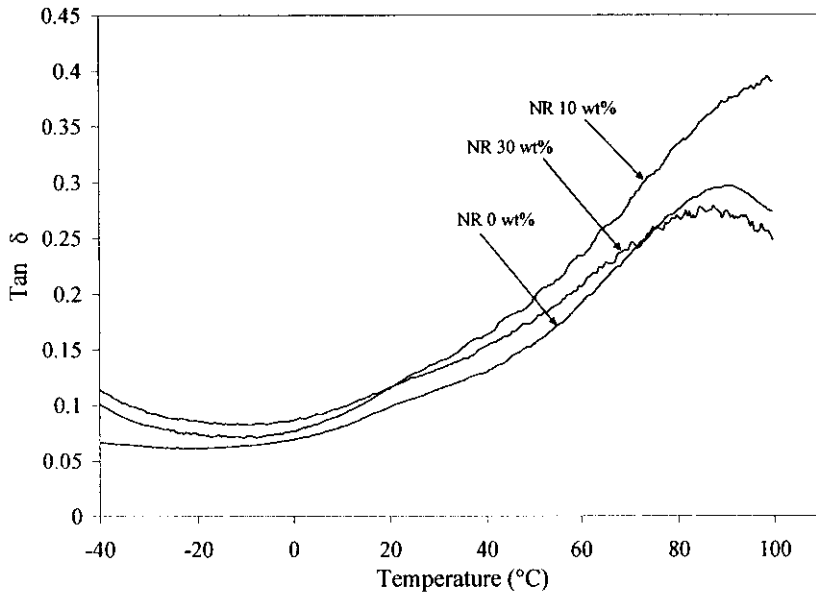
(หมายเหตุ * ขึ้นตัวอย่างขาดระหว่างทดสอบ 2 ชิ้น จึงเหลือ 1 ชิ้น)



รูปที่ 52 Storage modulus ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph



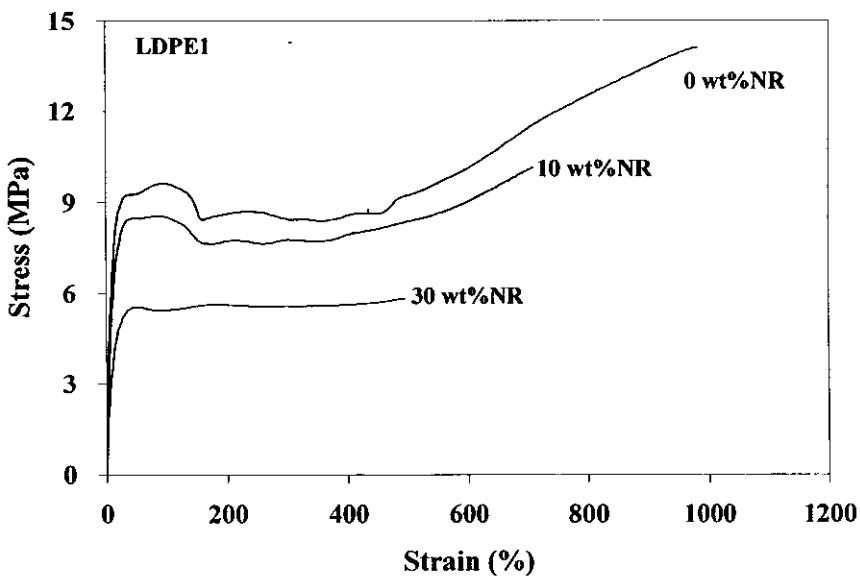
รูปที่ 53 Loss modulus ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างด้วยระบบ Ph



รูปที่ 54 $\tan \delta$ ของ LLDPE/NR blends ที่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลอย่างตัวระบบ Ph

3.4.3 LDPE1/NR blends

ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE1 ลดลงอย่างมาก (รูปที่ 55 และตารางที่ 85) โดยลดลงมากกว่าพอลิเมอร์ผสมที่เตรียมจาก HDPE และ LLDPE และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณยางธรรมชาติมากขึ้นเช่นเดียวกับพอลิเมอร์ผสมสองชนิดที่กล่าวมาแล้ว การเติมยางธรรมชาติใน LDPE1 มีข้อจำกัดในการปรับปรุงการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1 ปริมาณยางธรรมชาติเพียง 10 wt% และดึงยืดเพียง 200% เท่านั้น จึงจะทำให้การหดตัวด้วยความร้อนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น (ตารางที่ 86) เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีค่า ϵ_b ต่ำลงอย่างมากจึงทำให้ไม่สามารถเตรียมชิ้นทดสอบที่ระยยะยืดสูงได้



รูปที่ 55 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE1/NR blends

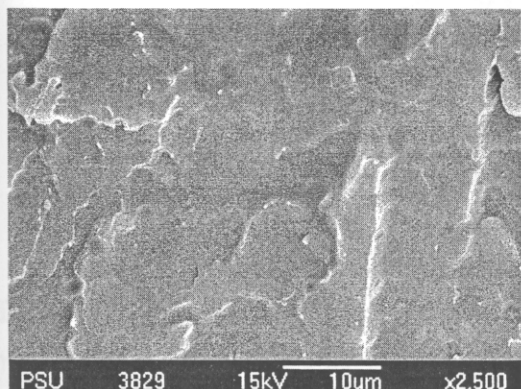
ตารางที่ 85 สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE1/NR blends

NR content (wt%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Tear strength (N/mm)
0	9.35±0.13	55.30±8.16	13.98±0.22	967±7	76.81±1.29
10	8.81±0.19	42.19±0.83	10.76±0.54	397±30	36.44±5.71
30	5.95±1.41	38.71±2.24	5.80±0.17	273±25	45.76±2.56

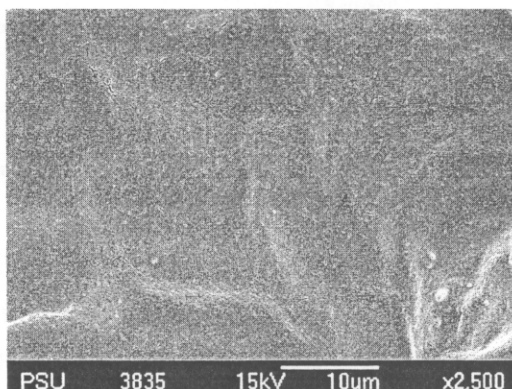
ตารางที่ 86 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1/NR blends

NR content (wt%)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200	300	400
0	47	57	Specimens broke
10	63	Specimens broke	
30	Specimens broke		

การตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ LDPE1/NR blends ยังคงต้องทำการสกัดเอาเฟสของยางธรรมชาติออกไป เช่นเดียวกับ HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends ดังที่อธิบายมาแล้ว ก่อนทำการสกัดจะไม่เห็นอนุภาคยาง ดังแสดงในรูปที่ 56 จะเห็นแต่พื้นผิวที่เรียบ ไม่มีรูหรือช่องว่างใดๆ หลังจากทำการสกัดเอายางธรรมชาติออกไป ด้วยการแช่ในเบนซินเป็นเวลา 2 h จะเห็นว่าอนุภาคของยางถูกสกัดออกไป ทำให้เห็นช่องว่างที่เป็นอนุภาคยางปรากฏบนพื้นผิวของพอลิเมอร์ผสม ดังรูปที่ 57 LDPE1/NR blend ที่มีปริมาณยางน้อย (10 wt%) จะมีอนุภาคยางค่อนข้างกลม มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ $1.83 \pm 0.93 \mu\text{m}$ เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้น (30 wt%) อนุภาคยางมีรูปร่างไม่แน่นอน มีทั้งที่เป็นทรงกลม และที่มีลักษณะคล้ายแท่งกระบอก มีขนาดใหญ่ขึ้น และกระจายอย่างทั่วถึงในเฟสของ LDPE1 ค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคยางมีค่าประมาณ $2.15 \pm 0.82 \mu\text{m}$ สังเกตได้ว่าขนาดของอนุภาคยางใน LDPE1/NR blends มีค่าใหญ่กว่าขนาดของอนุภาคยางใน HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends นี่เป็นสาเหตุทำให้สมบัติเชิงกลของ LDPE1 ลดลงมากกว่า HDPE และ LLDPE หลังเติมยางธรรมชาติ นอกจากนี้ ผลการทดลองนี้ยังบ่งบอกว่า LDPE1 มีความเข้ากันกับยางธรรมชาติได้น้อยกว่า HDPE และ LLDPE ทั้งนี้เป็นเพราะพอลิเอทิลีนแต่ละชนิดมีรูปร่างโมเลกุลที่แตกต่างกัน เป็นที่น่าเสียดายว่าไม่สามารถทำการวิเคราะห์หน้าหน้าโมเลกุลของพอลิเอทิลีนแต่ละชนิดได้



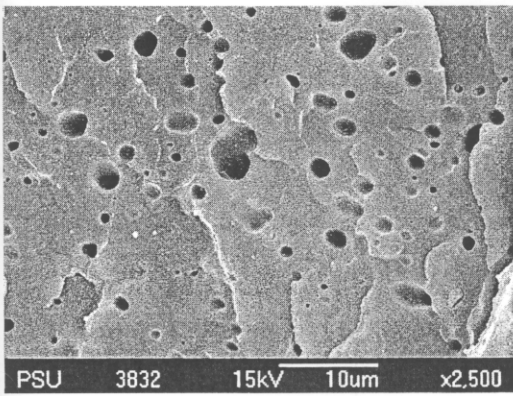
(a)



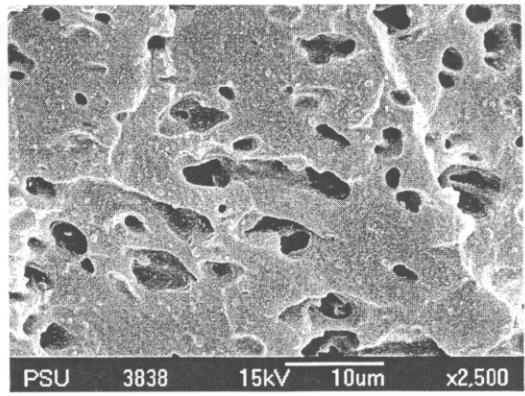
(b)

รูปที่ 56 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE1/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR:

(a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR



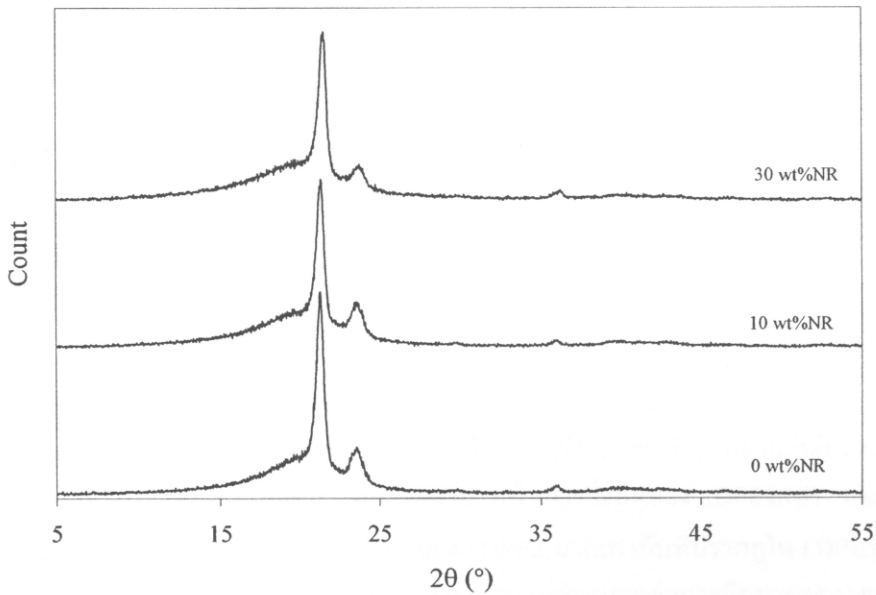
(a)



(b)

รูปที่ 57 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE1/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR

รูปที่ 58 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ LDPE1/NR blends และ LDPE1 พบว่าอย่างธรรมชาติไม่ได้เปลี่ยนแปลงลักษณะการเลี้ยวเบนของ LDPE1 เช่นเดียวกับที่ปรากฏใน HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends ตามที่กล่าวมาแล้ว ระนาบโครงสร้างผลึกของพอลิเมอร์ตระกูลพอลิเอทิลีนยังคงอยู่ในช่วงเดียวกัน ในที่นี้ 2θ ณ $21.3-21.6^\circ$ และ $23.6-23.9^\circ$ เป็นระนาบโครงสร้างผลึกที่ 110 และ 200 โดยผลึกดังกล่าวจะจัดเรียงตัวแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) (Bernal-Lara *et al.*, 2006; Mishra *et al.*, 2008)



รูปที่ 58 XRD patterns ของ LDPE1/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

ตารางที่ 87 แสดงขนาดของผลึกและปริมาณผลึกที่วิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD ของ LDPE1/NR blends ที่มีระยะยัดต่างๆ อิทธิพลของยางธรรมชาติและระยะยัดที่มีต่อขนาดผลึกและปริมาณผลึกของ LDPE1 เป็นไปในทำนองเดียวกันกับ HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends คือ การเติมยางธรรมชาติทำให้มีขนาดผลึกและปริมาณผลึกลดลง เมื่อตั้งยัดมากขึ้นจะทำให้ขนาดผลึกลดลงและปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น คำอธิบายเป็นไปในลักษณะเดียวกันที่ได้บรรยายไว้ในหัวข้อ HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends จึงไม่ขอกล่าวซ้ำซ้อนในที่นี้

เนื่องจากสมบัติความทนต่อแรงดึงและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE1/NR blends มีค่าต่ำมาก จึงไม่ได้ทำการศึกษาการใช้สารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางและการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMTA

ตารางที่ 87 ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LDPE1/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

NR content (wt%)	Extension (%)	Peak angle (2θ)		Crystal size (Å)		Degree of crystallinity (%)
		θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	
0	0	21.26	23.61	14.33	6.35	41
	100	21.34	23.69	13.44	4.91	45
	200	21.41	23.55	9.77	4.15	49
	300	21.56	23.78	8.53	2.77	50
	400	21.61	23.91	4.88	2.45	51
10	0	21.21	23.65	7.42	5.14	32
	100	21.44	23.69	5.51	3.99	31
	200	21.45	23.90	4.47	2.98	33
	300	Specimens broke				
	400					
30	0	21.53	23.63	6.56	4.22	28
	100	21.41	23.73	3.26	4.15	28
	200	21.46	23.69	3.10	2.99	34
	300	Specimens broke				
	400					

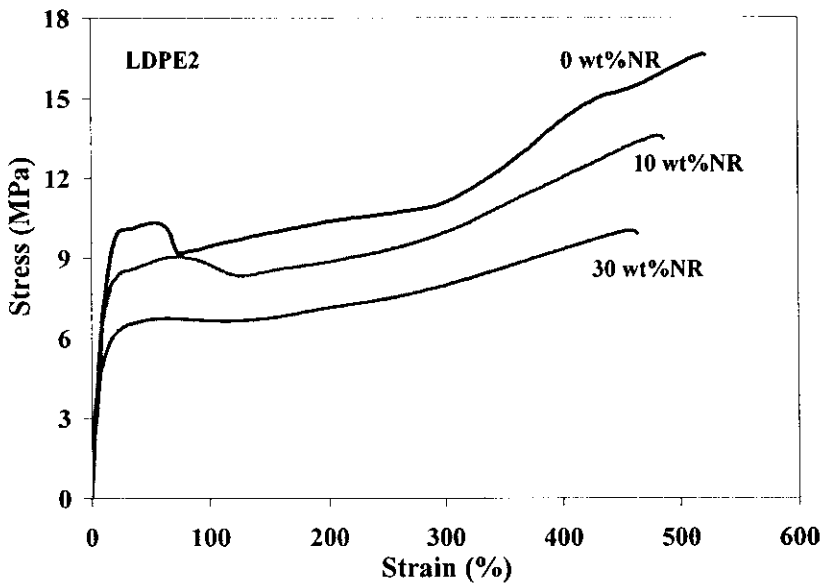
3.4.4 LDPE2/NR blends

LDPE2 มีค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 0.35 g/10min ในขณะที่ LDPE1 มีค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 4.20 g/10min ส่วน HDPE และ LLDPE มีค่าดัชนีการไหลเท่ากับ 5.0 g/10min และ 0.90 g/10min ตามลำดับ ถึงแม้ว่า LDPE2 จะมีค่าดัชนีการไหลใกล้เคียงกับ HDPE แต่การที่มีรูปร่างโมเลกุลต่างกัน และการที่ไม่สามารถตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลได้ จึงทำให้ยากต่อการอธิบายความแตกต่างของสมบัติต่างๆเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนแต่ละชนิด

อิทธิพลของยางธรรมชาติที่มีต่อพฤติกรรมการหดตัวและการดึงยึดของ LDPE2/NR blends ต่างจาก LDPE1/NR blends คือ ยางธรรมชาติไม่ได้ลดค่า ϵ_b ของ LDPE2 มากเท่ากับที่ปรากฏใน LDPE1 แต่อย่างไรก็ตาม LDPE2/NR blends แสดงสมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติที่ผสม (รูปที่ 59 และ ตารางที่ 88) เหมือนกันกับพอลิเมอร์ผสมที่กล่าวมาทั้งหมด ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนมีลักษณะเช่นเดียวกับ LDPE1/NR blends ดังแสดงในตารางที่ 89 เนื่องจากโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นสมบัติความหดตัวด้วยความร้อน ดังนั้น LDPE2/NR blends จึงไม่เหมาะสมที่จะนำไปพัฒนาเป็นพอลิเมอร์หดตัวด้วยความร้อน เช่นเดียวกับ LDPE1/NR blends

การเตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโครงการวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่ามีความจำเป็นที่จะต้องสกัดยางธรรมชาติออกไปในทุกพอลิเมอร์ผสม รูปที่ 60 และ 61 เป็นภาพถ่ายของ LDPE2/NR blends ก่อนและหลังทำการแช่ในเบนซีนเป็นเวลา 2 h หากไม่สกัดเอาเฟสยางธรรมชาติบนผิวหน้าชั้นตัวอย่างออกไป จะมองไม่เห็นหลักฐานการมีอนุภาคยางธรรมชาติ องค์กรความรู้ที่มีความสำคัญต่อการศึกษาคือ

เมอร์ผสมเป็นอย่างสูง เพราะการแปรความหมายจากภาพถ่ายอาจมีความผิดพลาด หากเตรียมตัวอย่างไม่ถูกต้อง เป็นที่ทราบกันดีว่า พอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติจะไม่เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จะมีการแยกเฟสเกิดขึ้น แต่การไม่เห็นร่องรอยของอนุภาคยางก่อนทำการสกัดในพอลิเมอร์ผสม (PE/NR blends) ในโครงการวิจัยนี้อาจเกิดจากพอลิเอทิลีนปกคลุมผิวยางไปจนทั่ว



รูปที่ 59 กราฟความเค้น-ความเครียด ของ LDPE2/NR blends

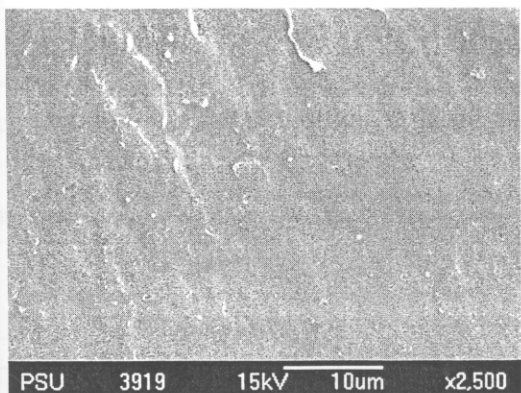
ตารางที่ 88 สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LDPE2/NR blends

NR content (wt%)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Tear strength (N/mm)
0	10.22±0.15	26.86±0.22	18.13±1.07	622±26	89.06±5.74
10	7.70±0.23	6.66±0.89	12.40±0.73	324±31	42.86±4.59
30	5.68±0.10	6.02±0.52	9.23±0.38	325±31	53.15±2.63

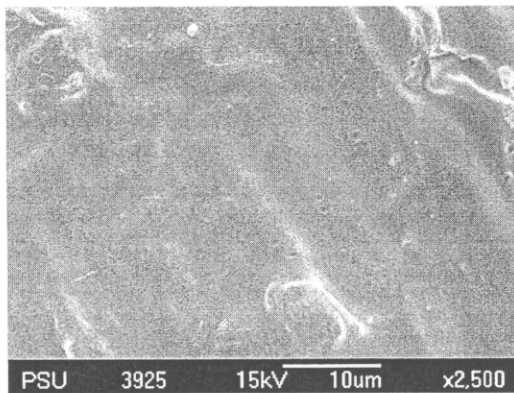
ตารางที่ 89 ความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ LDPE2/NR blends

NR content (wt%)	Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%
0	34	44	Specimens broke
10	51	Specimens broke	
30	Specimens broke		

ลักษณะรูปร่างอนุภาคยางธรรมชาติที่กระจายใน LDPE2 มีลักษณะเหมือนกับที่ปรากฏใน LDPE1 คือ มีทั้งทรงกลม และรีคล้ายรูปไข่ ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและเป็นวงรีมากขึ้นเมื่อมีปริมาณยางเพิ่มขึ้น เป็นเพราะอนุภาคยางเกิดการรวมตัวกันอันเนื่องมาจากปริมาณที่มากขึ้น ค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคยางใน LDPE2/NR blends ที่มีปริมาณยาง 10 wt% และ 30 wt% มีค่าประมาณ $0.82 \pm 0.23 \mu\text{m}$ และ $2.01 \pm 0.84 \mu\text{m}$ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่า HDPE/NR blends และ LLDPE/NR blends แต่มีค่าต่ำกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับ LDPE1/NR blends รูปที่ 62 แสดงแผนภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LDPE2/NR blends

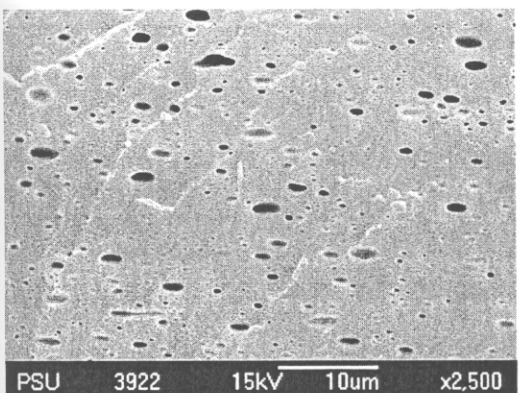


(a)

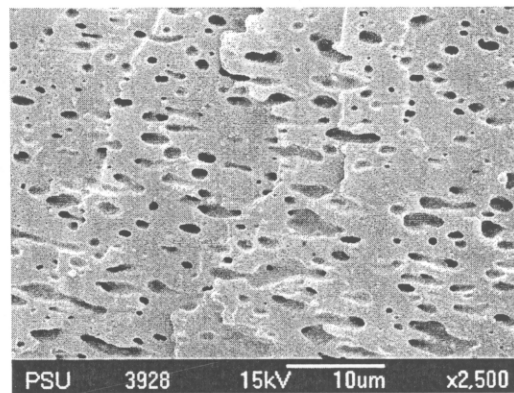


(b)

รูปที่ 60 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE2/NR blends ก่อนทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR .

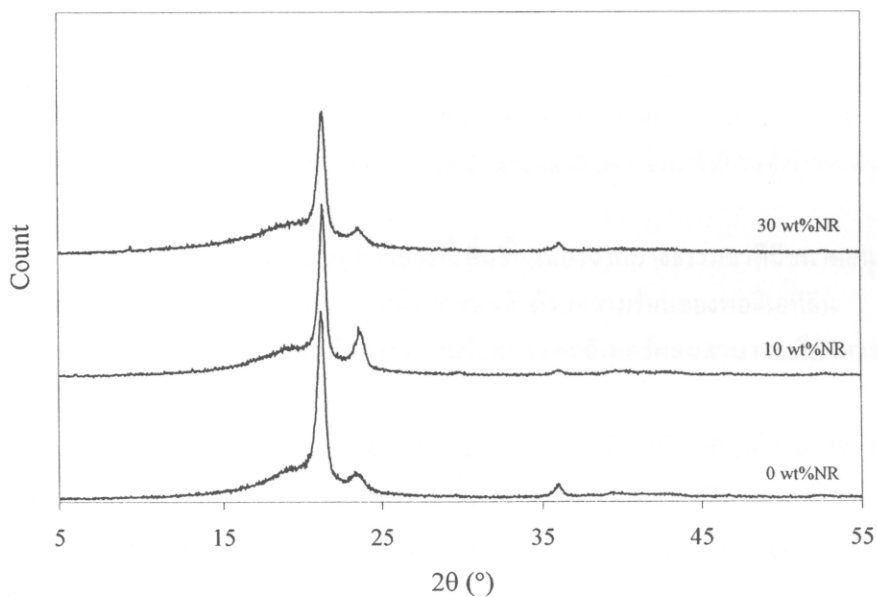


(a)



(b)

รูปที่ 61 SEM micrographs ของ freeze fracture surface ของ LDPE2/NR blends หลังทำการสกัดเฟส NR: (a) 10 wt% NR และ (b) 30 wt% NR



รูปที่ 62 XRD patterns ของ LDPE2/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

ตารางที่ 90 แสดงอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติและการดัดยัดต่อขนาดผลึกและปริมาณผลึกของ LDPE2/NR blends สังเกตได้ว่ายางธรรมชาติและระยะยัดมีอิทธิพลต่อขนาดผลึกและปริมาณผลึกของ LDPE2 เช่นเดียวกับกับพอลิเอทิลีนทั้งสามชนิดที่บรรยายมาแล้ว

ตารางที่ 90 ปริมาณผลึกและขนาดผลึกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของ LDPE2/NR blends ที่ไม่มีการเติมสารเคมี

NR content (wt%)	Extension (%)	Peak angle (2θ)		Crystal size (\AA)		Degree of crystallinity (%)
		θ_1	θ_2	θ_1	θ_2	
0	0	21.26	23.49	14.33	5.99	33
	100	21.26	23.49	11.94	5.39	42
	200	21.34	23.58	5.57	2.85	41
	300	21.32	23.67	5.12	2.66	40
	400	21.38	23.53	2.98	2.25	44
10	0	21.33	23.51	7.93	7.99	31
	100	21.38	23.60	6.72	7.70	30
	200	21.23	23.46	4.57	6.34	32
	300	21.48	23.66	3.31	4.69	40
	400	Specimens broke				
30	0	21.30	23.55	6.33	3.59	20
	100	21.35	23.57	5.36	3.59	34
	200	Specimens broke				
	300					
	400					

3.5 สรุปผลการทดลอง

- ยางธรรมชาติทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดของพอลิเอทิลีนทั้งสี่ชนิดด้อยลง เพราะพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเอทิลีนและยางธรรมชาติมีลักษณะเป็น immiscible blend และ incompatible blend นอกจากนี้ยังไม่มีสารเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) จึงทำให้แรงดึงผิวระหว่างเฟสยังคงมีค่าสูง ส่งผลให้แรงดึงดูระหว่างเฟสต่ำ
- สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมลดลงตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น
- การเติมยางธรรมชาติไม่ได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน
- สมบัติเชิงกลและความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ผสมสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ HDPE/NR ~ LLDPE/NR > LDPE1/NR ~ LDPE2/NR
- ยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นอนุภาคที่มีรูปร่างไม่แน่นอน กระจายไปทั่วพอลิเอทิลีนที่เป็นเฟสต่อเนื่อง รูปร่างและขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเอทิลีนและปริมาณยางธรรมชาติ ขนาดของอนุภาคยางธรรมชาติในพอลิเมอร์ผสมสามารถเรียงตามลำดับชนิดของพอลิเอทิลีนได้ดังนี้ HDPE ~ LLDPE < LDPE1
- ยางธรรมชาติทำให้ปริมาณผลึกที่วัดได้ด้วยเทคนิค XRD ลดลง เนื่องจากพอลิเมอร์ผสมมีส่วนที่เป็นอสัณฐานเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากสัดส่วนของยางธรรมชาติ ปริมาณผลึกจะเพิ่มขึ้นตามระยะการดัดยัดที่เพิ่มขึ้น ยาง

ธรรมชาติทำให้ขนาดผลึกของพอลิเอทิลีนทุกชนิดมีขนาดลดลง และมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติรบกวนกระบวนการเกิดผลึกของพอลิเอทิลีน

7. อิทธิพลของการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีน ขึ้นอยู่กับระบบการเชื่อมขวาง ชนิดของพอลิเอทิลีน และปริมาณยางธรรมชาติ ดังนี้

- การเชื่อมขวางโมเลกุลในยางธรรมชาติทำให้ HDPE/NR blends ทำให้ค่าความเค้น ณ จุดคราก มีค่าลดลง ความเค้น ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนความเครียด ณ จุดขาด มีทั้งการเพิ่มขึ้นและลดลง ระบบ DCP ทำให้ความเครียด ณ จุดขาด มีค่าลดลงอย่างมาก ในขณะที่ระบบ Ph ทำให้ค่านี้นลดลงเช่นกัน แต่ลดน้อยกว่าระบบ DCP ส่วนระบบ S+T ทำให้มีการยืดได้เพิ่มมากขึ้น แต่ระบบ S ทำให้ยืดได้มากขึ้นเฉพาะในตัวอย่างที่มีปริมาณยาง 10 wt% เมื่อปริมาณยางเพิ่มขึ้นเป็น 30 wt% กลับทำให้ความสามารถในการยืดลดลง
- ความต้านทานต่อการฉีกขาดของ LLDPE/NR blends มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ DCP และมีค่าลดลงในระบบอื่นๆ ระบบ DCP ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้นในทุกกรณีและเพิ่มมากกว่าระบบอื่น ในขณะที่เดียวกันก็ทำให้ค่า ϵ_b ลดลงมากกว่าระบบอื่นด้วยเช่นกัน ที่ปริมาณยาง 10 wt% ระบบ Ph ทำให้ค่า σ_y ลดลง แต่ค่า ϵ_b เพิ่มขึ้น ค่าสมบัติทั้งสองมีค่าลดต่ำลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น ส่วนระบบ S และระบบ S+T ทำให้ค่า σ_y เพิ่มขึ้น แต่ค่า ϵ_b ลดลง และค่าสมบัติทั้งสองนี้มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้น การเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติ ทำให้ค่า ϵ_y ลดลงเสมอ โดยเฉพาะในสามระบบแรกที่ไม่ใช่ DCP จะลดลงอย่างมาก ค่า σ_b ลดลงในทุกระบบยกเว้นกรณี 10 wt% NR ในระบบ Ph จะมีค่าเพิ่มขึ้น

8. อิทธิพลของการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของพอลิเอทิลีน ขึ้นอยู่กับระบบการเชื่อมขวาง ชนิดของพอลิเอทิลีน และปริมาณยางธรรมชาติ ดังนี้

- a. การเติมยางธรรมชาติที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลลงใน HDPE ไม่มีผลต่อความสามารถในการหดตัวด้วยความร้อนของ HDPE การเติมสารเชื่อมโยงโมเลกุลในยางธรรมชาติไม่ได้ช่วยเพิ่มความสามารถในการหดตัว แต่ในทางตรงกันข้าม ในบางระบบทำให้ความสามารถด้อยลง
- b. ในกรณีที่มียางปริมาณ 10 wt% ระบบ DCP ใน LLDPE/NR blends ทำให้ค่าการหดตัวต่ำกว่าระบบอื่นๆ และระบบอื่นๆ ให้ค่าการหดตัวใกล้เคียงกัน แต่เมื่อเพิ่มปริมาณยางมากขึ้นเป็น 30 wt% คงเหลือแต่ระบบ S+T เท่านั้นที่ให้ค่าการหดตัว ในขณะที่การใช้ 0.1%DCP ยังคงมีขึ้นทดสอบเพียงขึ้นเดียวที่วัดค่าการหดตัวได้ ส่วนระบบที่เหลือทั้งหมดไม่สามารถให้ค่าการหดตัวได้ เพราะขึ้นทดสอบขาดระหว่างการทดสอบ การเชื่อมขวางโมเลกุลในยางไม่ได้ช่วยให้ความสามารถในการหดตัวดีขึ้น มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยในกรณียาง 10 wt% ที่ระยะยืด 400% ซึ่งค่าความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blends ที่ไม่มีการเชื่อมขวางโมเลกุลยางมีค่าเท่ากับ 74% เมื่อมีฟีนอลรีครีเทนหรือกำมะถัน ทำให้ค่าความสามารถในการหดตัวเพิ่มขึ้นเป็น 76-78% ในทางตรงกันข้าม กรณีที่มียาง 30 wt% การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางทำให้ความสามารถในการหดตัวของ LLDPE/NR blends ลดลง

3.6 เอกสารอ้างอิง

- Bernal-Lara, T.E., Masirek, R., Hiltner, A., Baer, E., Piorkowska, E. and Galeski, A. 2006. Morphology studies of multilayered HDPE/PS system. *Appl. Polym. Sci.* 99, 579-612.
- Datta, S.K., Chaki, T.K., Tikku, V.K. and Pradhan, N.K. 1997. Heat shrinkage of electron beam modified EVA. *Radiat. Phys. Chem.* 50, 399-405.
- Mill, N. (2005). *Plastic microstructure and engineering application*. 3th ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, pp. 77-94.

- Mishra, J.K., Chowdhury, S.R. and Das, C.K. 2000. Heat-shrinkable polymer blends based on grafted low-density polyethylene and polyurethane elastomer. Part I. *Polym. International*. 49, 1615-1623.
- Mishra, J.K., Chowdhury, S.R. and Das, C.K. 2002. Heat shrinkable polymer blends based on grafted low-density polyethylene and carboxylated nitrile rubber. *Reinf. Plast. Compos.* 21, 195-215.
- Mishra, J.K., Chang, Y.W., Lee, B.C. and Ryu, S.H. 2008. Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene-octene copolymer. *Rad. Phy. Chem.* 77, 675-679.
- Patra, P.K., Das, C.K., Pandey, K.N. and Mathur, G.N. 1998. Effect of cure systems on shrinkability of polyolefin – EPDM blends. *Appl. Polym. Sci.* 68, 597-603.
- Rande, A., Nayak, K., Fairbrother, D. and D' Souza, N.A. 2005. Maleated and non-maleated polyethylene-montmorillonite layered silicate blown film: creep, dispersion and crystallinity. *Polym.* 46, 7232-7333.

Output ที่ได้จากโครงการ

1. Varaporn Tanrattanakul and Thongsak Kaewprokob, Effect of different curing systems on heat shrinkability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate/epoxidized natural rubber blends, *J. Appl. Polym. Sci.* (in press).
2. Varaporn Tanrattanakul and Thongsak Kaewprokob, Effect of rubber content on mechanical properties and heat shrinkage of ethylene vinyl acetate copolymer blended with epoxidized natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 1817-1825 (2009).
3. เสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007
4. เสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ the 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Functional Polymers (STEPI 8), University Montpellier II, Montpellier, France, June 9 – 11, 2008
5. เสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ the 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers, โรงแรมอิมพีเรียล ควีนส์ปาร์ค กรุงเทพฯ, 25-28 มิถุนายน 2550
6. บทคัดย่อเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference 2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November 12 – 13, 2007

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

บทความวิชาการ (reprint) เรื่อง

Effect of rubber content on mechanical properties and heat shrinkage of ethylene vinyl acetate copolymer blended with epoxidized natural rubber

Effect of Rubber Content on Mechanical Properties and Heat Shrinkage of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blended with Epoxidized Natural Rubber

Varaporn Tanrattanakul, Thongsak Kaewprakob

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hadyai, Songkla 90112, Thailand

Received 3 November 2008; accepted 6 November 2008

DOI 10.1002/app.29649

Published online 11 February 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Ethylene vinyl acetate (EVA, 18 mol % vinyl acetate) and epoxidized natural rubber (ENR, 50 mol % epoxidation) were blended in an internal mixer and compared to EVA. Dicumyl peroxide (DCP) was used as a curing agent. The blends consisted of 10–50 wt % of ENR and were compared with crosslinked EVA in terms of heat shrinkage, mechanical properties, and degree of crystallinity. It is found that the blends showed a decrease in mechanical properties with increasing ENR content because DCP was not a good vulcanizing agent of ENR. The addition of ENR did not affect heat shrinkability of EVA. The maximum heat shrinkage obtained was 80% for EVA and the blends. ENR did not affect thermal properties of EVA investigated by the differential scanning

calorimetry. The X-ray diffractometry showed discrepancy in degree of crystallinity before and after specimen stretching and after heat shrinking. It is believed that ENR particles decreased molecular orientation of EVA resulting in a decrease in degree of crystallinity but the remained orientation was sufficient for heat shrinking. The blend showed better extrudability than EVA after increasing take-up speed. Therefore, the extruded tube prepared from the blend provided higher heat shrinkage than EVA tube. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 112: 1817–1825, 2009

Key words: blends; rubber; crosslinking; heat shrinkage; ethylene vinyl acetate

INTRODUCTION

Heat shrinkable polymers may be referred to shape-memory polymers.¹ These polymers could remember the previous shape. Once they are activated with enough heat energy, they return to the previous shape or its original dimensions. This phenomenon is also referred as “shape memory”, “memory effect”, and “elastic memory”. Factors involving shape memory include chain entanglement, crosslinking, crystallization, highly oriented amorphous chains, and formation of domain structure. Shape of the products after returning to the previous shape is controlled by many methods, i.e. heating up to glass transition temperature and quenching, melting and recrystallization, or melting and phase separation. A process of returning to the previous shape is a change in only physical structure, but not chemical structure of polymer molecules. Heat shrinkable polymers have been applied to many applications, i.e. toys, containers, sporting goods,

packaging materials, pipe-fitting, electric equipment, encapsulation, tight insulating covers, and joining of pipe.

Heat shrinkability of ethylene vinyl acetate (EVA) copolymer has been reported in the case of pure EVA^{2–4} and polymer blends.^{5,6} EVA was crosslinked by irradiation^{2,3,7,8} or dicumyl peroxide (DCP).^{4,5,9–12} Polyethylene has been used for blending with EVA.^{7–9} There were many blends between EVA and synthetic rubbers for heat shrinkability purpose, including polyacrylic rubber,¹⁰ polyurethane,^{11,12} epichlorohydrin,¹³ chlorosulfonated polyethylene,^{14–16} and carboxylated nitrile rubber.^{5,6} Although there are a few articles reporting on EVA/epoxidized natural rubber (ENR) blend^{17–20}; however, based on our knowledge, there is no publication of heat shrinkability of EVA/ENR blend.

The objective of this study was to study the effect of ENR content on the heat shrinkability of EVA. Correlation of shrinkability with heat shrink conditions and microstructure of the blends was investigated and some mechanical properties of the blends were determined as well.

EXPERIMENTAL

Materials

EVA copolymer (Polene® EVA N8038, 18% vinyl acetate content) was produced by TPI Polene (Thailand)

Correspondence to: V. Tanrattanakul (varaporn.t@psu.ac.th).

Contract grant sponsor: Thailand Research Fund; contract grant number: RMU5080001.

Contract grant sponsor: Commission on Higher Education, Ministry of Education (Thailand), Graduate School of Prince of Songkla University.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 112, 1817–1825 (2009)
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

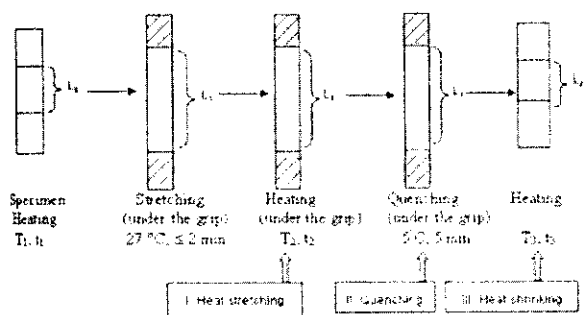


Figure 1 Schematic diagram showing a process of heat shrinking test.

PCL (Bangkok, Thailand; melt index 2.0 g/10 min). ENR (Epoxyrene[®] 50, 50 mol % epoxidation) was produced by Muang Mai Guthrie PCL (Suratthanee, Thailand). DCP was used as a curing agent and supplied by K.S. Mashukit Co. (Bangkok, Thailand).

Blend preparation

The polymer blends were prepared initially by melting the EVA and then the ENR was added until a constant torque was obtained. After that DCP was added. Blending was operated in an internal mixer (Brabender[®] Mixer 350E Duisburg, Germany) at $100\text{ }^\circ\text{C}$ with a rotor speed of 70 rpm. Total time of blending was about 6.50 min. DCP concentration was based on 100 wt % of polymers (EVA and ENR), referred to per hundred (phr). Polymer blends contained 10–50 wt % of ENR. Compression molded specimens were prepared at $160\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min to obtain a 2-mm thick sheet.

Testing

Tensile properties, thermal ageing, and tear resistance were carried out according to ASTM D412 Die C, ASTM D573, and ASTM D624, respectively. Eight specimens were used for every sample. Testing speed was 500 mm/min by using LLOYD[®] LR10K (Fareham, England). Thermal ageing was conducted at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 7 days in a gear oven (Tabai Espec. Corp., GPHH-100, Taipei, Taiwan). Changes in the tensile properties after thermal ageing were calculated based on eq. (1):

$$P = \left[\frac{A - O}{O} \right] \times 100 \quad (1)$$

where P is the percentage change in the property, O is the original value, and A is the value after ageing. Heat shrinkability was tested at various testing conditions. Process of testing method is described in Figure 1 and consisted of three steps: heat stretching, quenching, and heat shrinking. A $5 \times 60\text{ mm}^2$ rec-

tangular specimen was used. The specimens may be heated at temperature T_1 for time t_1 before stretching. Specimens were stretched slowly at room temperature until reaching the required extension (L_1). The stretched specimens were held in the grips and heated at temperature T_2 for time t_2 (heat stretching step) and immersed in ice water at $5\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min (quenching step). The specimens were released from the grips and heated again at temperature T_3 for time t_3 (heat shrinking step). Condition of heat shrink test was indicated as $T_1, t_1 / T_2, t_2 / T_3, t_3$. Heat shrinkability was explained in terms of heat shrinkage and calculated by using eq. (2):

$$\text{Heat shrinkage}(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_2} \times 100 \quad (2)$$

where L_1 is the length after stretching and L_2 is the length after shrinking. The measurement of L_2 is done at ambient temperature. Three specimens were tested for every sample and the average value was reported.

Characterization

Degree of swelling in *p*-xylene was performed at $110\text{ }^\circ\text{C}$ for 9 h and calculated based on eq. (3):

$$\text{Degree of swelling}(\%) = \frac{w_s - w_o}{w_o} \times 100 \quad (3)$$

where w_o and w_s are specimen weights before and after swelling test. Three specimens were used for every sample. Degree of crystallinity was determined by an X-ray diffractometer (XRD; Phillips[®] TW1830, Almelo, Netherlands) and a differential scanning calorimeter (DSC; Perkin-Elmer[®] DSC7, Norwalk, CT). Degree of crystallinity from XRD measurement was calculated from ratio of area of crystalline phase to total area (crystalline and amorphous phases). The area under the crystalline and amorphous fractions were determined in arbitrary units. The ΔH_f of 100%

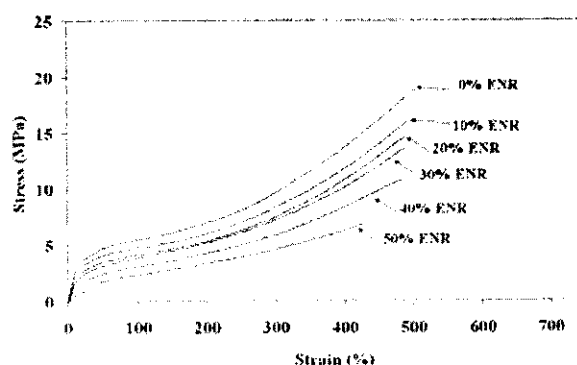


Figure 2 Stress-strain curves of EVA and EVA/ENR blends.

TABLE I
Tensile Properties of EVA and EVA/ENR Blends Containing 0.5 phr of DCP

ENR (wt %)	E^a (MPa)	σ_y^b (MPa)	ϵ_y^c (%)	σ_b^d (MPa)	ϵ_b^e (%)
0 ^f	38.84 ± 1.59	3.62 ± 0.32	9.42 ± 0.81	15.85 ± 1.12	733 ± 38
0	33.31 ± 1.19	3.12 ± 0.07	9.38 ± 0.42	23.14 ± 2.91	634 ± 71
10	25.72 ± 1.03	2.92 ± 0.10	11.38 ± 0.49	16.69 ± 2.30	508 ± 58
20	21.97 ± 1.28	2.41 ± 0.08	10.98 ± 0.68	13.70 ± 1.73	495 ± 84
30	13.33 ± 1.06	2.16 ± 0.09	16.27 ± 1.24	13.64 ± 0.74	492 ± 41
40	8.82 ± 0.97	1.88 ± 0.07	21.58 ± 2.42	10.28 ± 0.95	466 ± 57
50	3.77 ± 0.46	1.82 ± 0.11	48.88 ± 6.05	7.08 ± 0.69	445 ± 68

^a Young's modulus.

^b Yield stress.

^c Yield strain.

^d Stress at break.

^e Elongation at break.

^f Without DCP.

crystallinity of EVA18 was 287.969 J/g.⁵ Dynamic mechanical thermal properties were investigated by Rheometric Scientific[®] DMTA V (Piscataway, NJ) under the tension mode with strain control of 0.01% at 1 Hz and the heating rate was 2°C/min. Freeze fractured surfaces were etched by methyl ethyl ketone at 60°C for 1 h before observation with a scanning electron microscope (JEOL[®] JSM5800LV, Tokyo, Japan).

Extruded tube preparation and heat shrinkage testing

EVA and the 10% ENR-blend containing 0.5 phr of DCP were extruded with the single screw extruder (Brabender[®] Extruder 19/25D, Duisburg, Germany). Take-up speed was varied to obtain different stretching ratios. This extruder is a conventional one and there is no accessory for expanding tube diameter; therefore, heat shrinkage of the tube was determined only on the tube length.

RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical properties and blend morphology

Stress-strain curves and tensile properties of EVA and the blends are displayed in Figure 2 and Table I, respectively. The addition of ENR decreased tensile properties of EVA. This relates to blend morphology and also depends on vulcanized ENR. Although ENR is able to be vulcanized with DCP, but tensile properties of this vulcanizate are much lower than that of vulcanized with sulfur. DCP is not a good vulcanizing agent for natural rubber and its derivatives. The main function of DCP in the prepared blends was as a crosslinking agent of EVA, which was the continuous phase. It is well understood that crystallinity and crosslinking are key factors of heat shrinkability. Crystallinity of EVA18 is not as high as conventional polyethylene and the EVA used in this study yielded 12% of crystallinity. Consequently, crosslinking of EVA was required to obtain higher heat shrinkage. DCP decreased modulus and elongation at break but

TABLE II
Changes in Tensile Properties after Thermal Ageing of EVA and EVA/ENR Blends Containing 0.5 phr of DCP

ENR (wt %)	ΔE^a (%)	$\Delta \sigma_y^b$ (%)	$\Delta \epsilon_y^c$ (%)	$\Delta \sigma_b^d$ (%)	$\Delta \epsilon_b^e$ (%)
0 ^f	19.32	5.39	-12.17	12.71	10.62
0	33.05	16.67	-12.26	-22.30	-3.79
10	22.24	0.00	-18.01	49.43	52.56
20	23.26	6.64	-13.21	34.53	34.34
30	48.01	3.70	-29.69	13.27	20.12
40	70.86	-7.98	-46.66	10.49	10.72
50	78.78	-6.59	-46.71	23.73	28.76

^a Young's modulus.

^b Yield stress.

^c Yield strain.

^d Stress at break.

^e Elongation at break.

^f Without DCP.

TABLE III
Tear Strength and Degree of Swelling of EVA and EVA/ENR Blends Containing 0.5 phr of DCP

ENR (wt %)	Tear strength (kN m ⁻¹)	Degree of swelling ^a (%)
0 ^b	72.41 ± 1.62	Dissolved
0	65.07 ± 3.98	1145
10	58.83 ± 1.63	1426
20	54.57 ± 3.17	1403
30	48.56 ± 2.37	1385
40	40.35 ± 3.56	1498
50	33.45 ± 2.81	1379

^a 9 h.

^b Without DCP.

increased tensile strength of EVA (Table I). Changes in tensile properties after thermal ageing of the blends showed different results as tabulated in Table II. Higher ENR content showed more increase in modulus. Tensile strength and elongation at break of the blends also increased. These phenomena indicate the occurrence of vulcanization during thermal ageing. However, the changes in the two latter properties did not relate to ENR content. The addition of ENR made EVA softer so that tear strength of the blends decreased with increasing ENR content (Table III). Degree of swelling was used to verify the occurrence of crosslinked molecules. It is found that DCP was able to crosslink EVA. EVA without DCP was completely dissolved in hot xylene whereas the crosslinked EVA showed high degree of swelling (Table III). The degree of swelling increased from 1145% (0% ENR) to a maximum of 1498% (40% ENR). The increase in degree of swelling of the blends was due to the addition of ENR. The blend samples became irregular shape after swelling whereas the EVA sample still remained round shape. This may be due to that ENR may not have properly crosslinked by DCP, causing the decrease in tensile properties and high degree of swelling of the blends. To investigate the appropriate swelling time, swelling test of crosslinked

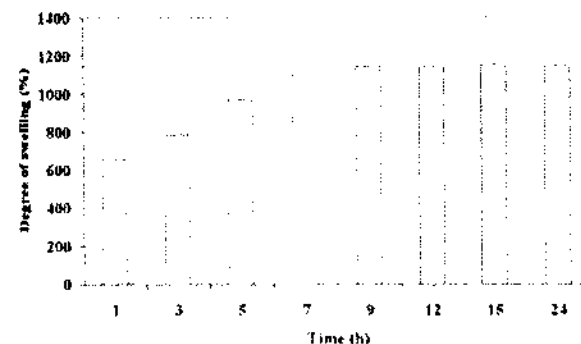


Figure 3 Effect of swelling time on degree of swelling of EVA.

EVA was operated at different swelling times. The result shown in Figure 3 confirms that swelling time at 9 h reached equilibrium of swelling.

Figure 4 represents DMTA spectra of EVA and the 10% ENR-blend, showing storage modulus (E'), loss modulus (E''), and $\tan \delta$. EVA showed lower storage modulus and loss modulus than the blend after sub-zero temperature, particularly below -20°C . The much higher storage modulus of the blend may be due to the rigidity of the glassy state of ENR in the blend. Unfortunately, $\tan \delta$ of EVA was very broad and overlapped with that of ENR. The $\tan \delta$ of the blend in Figure 4(b) shows a peak at -18°C and a shoulder at 5°C similar to that of ENR containing 0.5 phr of DCP as shown in Figure 5. The temperature at maximum $\tan \delta$ of the blends containing 30 and 50% ENR in Figure 5 shifted to the lower temperature than that of pure ENR. These broad peaks remained in the range of transition temperature of ENR. This behavior has been found in EVA15/ENR50 blends reported by Mohamad et al.¹⁸ In this study, the mixing time of ENR sample was only 4 min whereas that of the blends was 6.50 min. It is known that DCP can oxidize natural rubber;

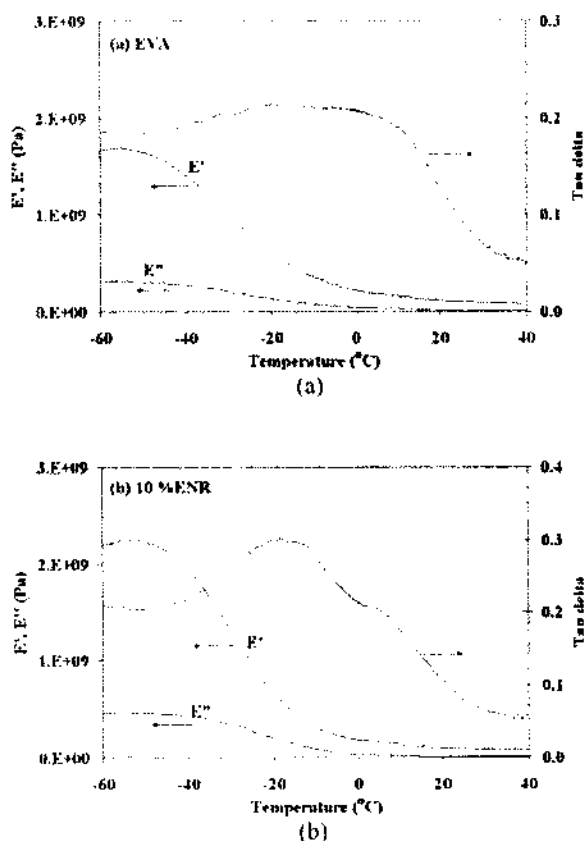


Figure 4 Storage modulus (E'), loss modulus (E''), and $\tan \delta$ of EVA (a) and the 10% ENR-blend (b).

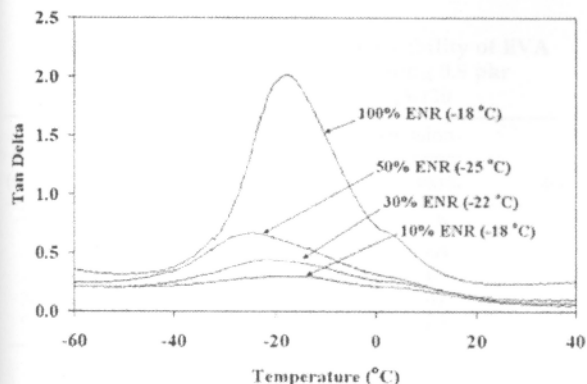


Figure 5 The tan δ of ENR and the blends.

therefore, there was a possibility that ENR was oxidized, leading to decrease T_g . Furthermore, efficiency of crosslinking in each phase in the polymer blends is different in that of the virgin parent polymers. In this study, it seemed that DCP preferred to crosslink EVA more than ENR due to swelling test results. As a result, crosslinking of ENR in the blends may be different from the virgin ENR. Based

on both possibilities, the blends showed lower T_g . However, the 10% ENR-blend showed no change in T_g due to small concentration of ENR.

It was reported the weak dipole-dipole interaction of the epoxy groups with acetate groups of EVA/ENR blends based on FTIR analysis.¹⁷ Moreover, regarding to polarity of EVA and ENR, this blend should be compatible. This assumption was supported by SEM micrographs. Without surface etching, ENR particles were difficult to observe [Fig. 6(a)] and voids of the ENR particles were clearly noticed after surface etching with methyl ethyl ketone [Fig. 6(b-d)]. The particle sizes increased with increasing ENR content. The average particle size of ENR was $<1 \mu\text{m}$ in the blends containing ENR $\leq 30\%$. The 50% ENR-blend showed very large particles resulting to the very low tensile properties of the blend. Similar blend morphology was observed in the uncrosslinked EVA15/ENR50 blends.¹⁸

Heat shrinkability

Heat shrinkage of EVA and the blends at various extensions are revealed in Table IV. Samples were

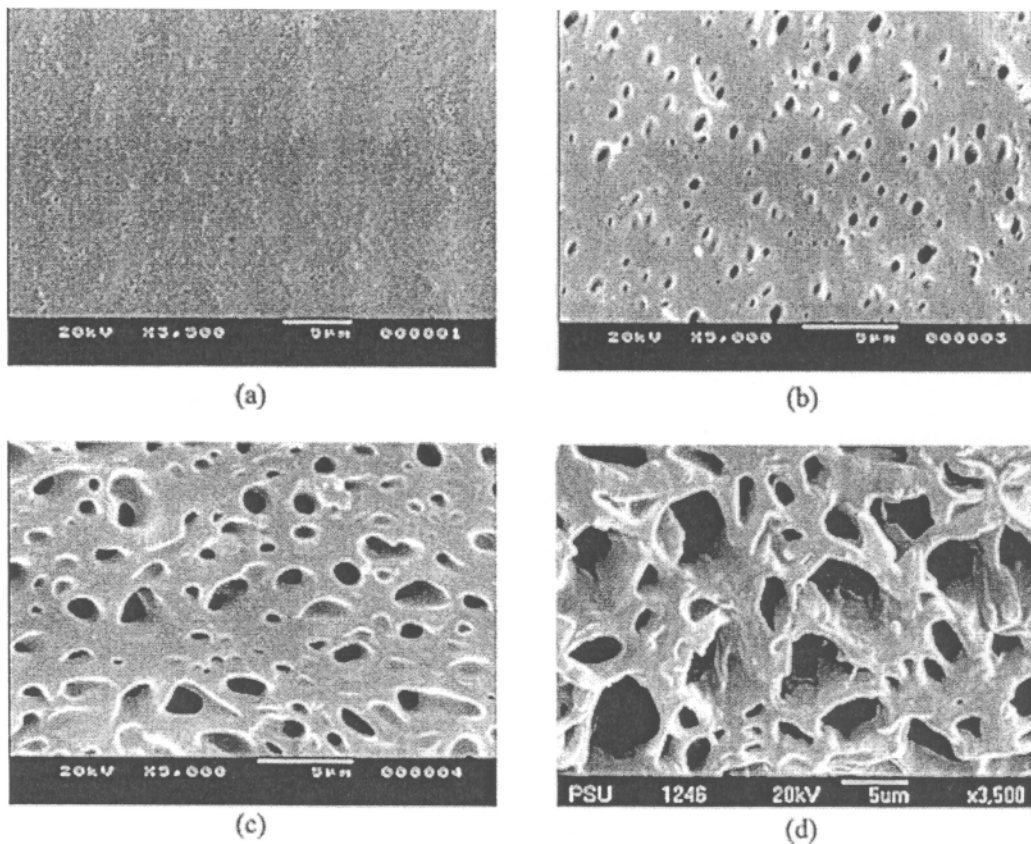


Figure 6 SEM micrographs of freeze-fractured surfaces of the 10% ENR-blend before etching (a) and after etching with methyl ethyl ketone: the 10% ENR-blend (b), the 30% ENR-blend (c), and the 50% ENR-blend (d).

TABLE IV
Effect of Extension on Heat Shrinkability of EVA
and EVA/ENR Blends Containing 0.5 phr
of DCP Tested at 90,5/90,5/120

ENR (wt %)	Heat shrinkage (%) at extension			
	100%	200%	300%	400%
0 ^a	44	46	— ^b	— ^b
0	48	57	68	77
10	49	56	69	74
30	51	58	62	71
50	33	60	68	76

^a Without DCP.

^b Specimens broke during heat stretching.

TABLE VI
Effect of Specimen Heating Temperature (T_1, t_1)
on Heat shrinkability of EVA and the 10%
ENR-Blend Containing 0.5 phr of DCP

$T_1, t_1 / T_2, t_2 / T_3, t_3$	Extension (%)	Heat shrinkage (%)	
		0% ENR	10% ENR
$T_{room}/90,5/120,1$	200	70	70
	300	76	77
	400	80	80
90,5/90,5/120,1	200	57	56
	300	68	69
	400	77	74
100,5 /90,5/120,1	200	67	65
	300	75	74
	400	79	78

heated at 90°C for 5 min before stretching at room temperature. Uncrosslinked EVA showed lowest heat shrinkage and was unable to be stretched to 300–400%. The addition of ENR did not increase heat shrinkability of EVA. All samples exhibited higher heat shrinkage at higher extension due to higher molecular orientation of EVA, resulting in more driving force for returning to original shape after thermal activation. Heat shrinkage of EVA and the blends slightly increased when T_1 was room temperature (Table V). Nonetheless, all samples showed same high heat shrinkability, 80%. It should be remarked that the big particles of ENR, i.e., 5 μm in the 50% ENR-blend, did not hinder shrinkability of EVA when extension was 200% or more. There was an attempt to observe freeze-fractured surface of the stretched samples of the blends but it was unable to prepare such specimens due to high toughness of oriented molecules along the chain direction. The effect of ENR on heat shrinkage of EVA in this study was different from other blends. Polyacrylic rubber,¹⁰ polyurethane,¹¹ chlorosulfonated polyethylene,¹⁴ and carboxylated nitrile rubber⁵ increased heat shrinkage of EVA. The discrepancy should be resulted from better crosslinked in those rubbers than ENR. Furthermore, there was an optimum crosslinking in rubber phase to provide high heat shrinkage of the blend.^{10,11}

Obviously, ENR content did not significantly effect on heat shrinkability of EVA. Regarding to mechanical properties, the lower ENR provided the higher

TABLE V
Heat Shrinkability of EVA and EVA/ENR Blends
Containing 0.5 phr of DCP Tested at
 $T_{room}/90,5/120,1$ and Extension of 400%

ENR (wt %)	Heat Shrinkage (%)
0	80
10	80
20	80
30	80
40	80
50	79

mechanical properties. As a result, the 10% ENR-blend was selected for further studying in comparison with the blends with higher ENR contents. Based on the preliminary study, the condition of $T_2, t_2 / T_1, t_1$ at 90,5/120,1 was the best one. Specimen stretching is the critical process in this study and it was necessary to ensure that there was no internal stress in the specimen. Because the stretching process was carried out at room temperature; therefore, the specimen should have enough flexibility for stretching. The effect of specimen heating before stretching was reinvestigated by increasing temperature to 100°C. It is found that heat shrinkage of EVA and the 10% ENR-blend did not significantly change compared with nonheated specimens and slightly higher compared with T_1 at 90°C (Table VI). Generally speaking, it is not essential to heat specimen before stretching in this study. This is because the melting temperature of EVA and the blends are below 90°C.

It is known that crosslinking is one of the key factors for heat shrinkability. Data described earlier were derived from specimens containing 0.5 phr of DCP and cured at 10 min. So as to guarantee that this curing time was appropriate, two more cure times were tested. No significant differences in heat shrinkage and degree of swelling of EVA containing 0.5 phr of DCP cured at 10, 30, and 60 min (Table VII). Therefore, we selected 10 min as a cure time. Another

TABLE VII
Effect of Cure Time on Heat Shrinkage and
Degree of Swelling of EVA

Cure time (min)	Heat shrinkage (%) ^a	Degree of swelling (%) ^b
10	74	1145
30	73	1095
60	73	1179

^a Testing condition = $T_{room}/90,5/120,1$ and 240% extension.

^b 9 h.

TABLE VIII
Effect of DCP Content on Heat Shrinkage and Degree of Swelling of EVA

DCP (phr)	Heat shrinkage (%) ^a	Degree of swelling (%) ^b
0.5	74	1145
1	73	913
2	Broken	680

^a Testing condition = $T_{room}/90,5/120,1$ and 240% extension.

^b 9 h.

concerned parameter was DCP concentration. Table VIII shows effect of DCP content on heat shrinkage and degree of swelling of EVA. EVA containing 2 phr of DCP was unable to be stretched at 240% extension due to too much crosslinking. Degree of swelling decreased with increasing DCP content but heat shrinkage was similar. This phenomenon was found in the 10% ENR-blend (Table IX). These results imply that numbers of crosslink in the specimens containing low DCP content, 0.3–0.5 phr, were enough for heat shrink performance. Too much crosslinking became a disadvantage of heat shrinkability. Remarkably, degree of swelling of EVA containing 2 phr of DCP and that of the blend containing 1 phr of DCP were similar, but the blend was able to be stretched at 240% extension whereas EVA was unable to do so. This should be attributed from the presence of ENR which increased flexibility of the blend.

Degree of crystallinity

It is well established that heat shrinkability of polymer relates to molecular orientation. This orientation can be characterized in view of degree of crystallinity because orientation-induced crystallization can take place during the process of heat stretching and subsequently quenching. Higher degree of crystallinity indicates higher molecular orientation. By stretching, the linear polymer molecules are oriented in the direction of applied stress and the crystallinity increases due to increase in the extent of molecular packing. Degree of crystallinity can be determined by DSC and

TABLE IX
Effect of DCP Content on Heat Shrinkage and Degree of Swelling of the 10% ENR-Blend

DCP (phr)	Heat shrinkage (%) ^a	Degree of swelling (%) ^b
0.3	80	2237
0.5	80	1426
0.7	80	1079
1	79	673

^a Testing condition = $T_{room}/90,5/120,1$ and 240% extension.

^b 9 h.

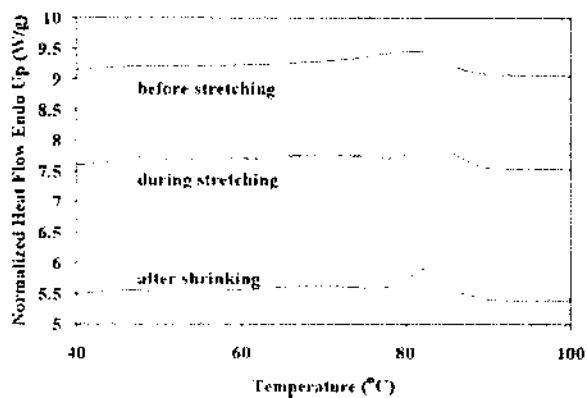


Figure 7 The first heating DSC thermograms of the 10% ENR-blend containing 0.5 phr DCP.

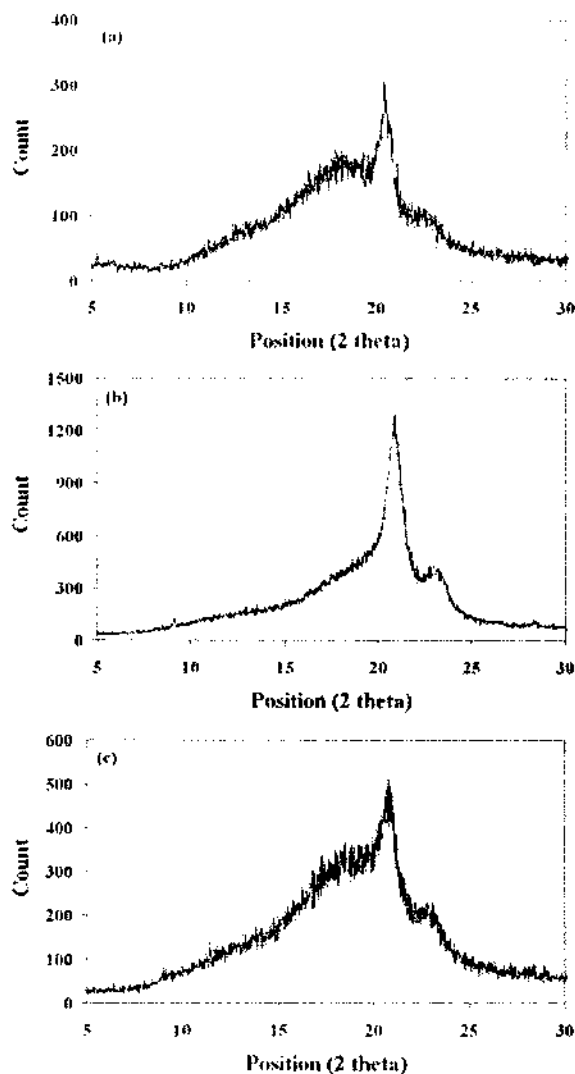


Figure 8 XRD diffraction pattern of the 50% ENR-blend containing 0.5 phr DCP: (a) before stretching, (b) during stretching, and (c) after shrinking.

XRD techniques. For this purpose, the large specimens were prepared because of the limitation in specimen size of XRD measurement. The specimen width of 30 mm was used and the width became 15 mm after stretching. The specimen was heated at 100°C for 5 min before stretching. The set of specimens was characterized in terms of before stretching, during stretching, and after heat shrinking. Extension was performed at 100–400%. DSC thermogram of the first heating scan was recorded. Unfortunately, no difference in degree of crystallinity of the 10% ENR-blend among those three steps (Fig. 7). The degree of crystallinity of all steps was in the range of 11–12% for all extensions. ENR showed no influence in thermal property of EVA. T_m and degree of crystallinity of this blend were similar to that of EVA pellet. Keep in mind that DSC is a technique only for investigation of crystallinity and unable to detect the molecular orientation. DSC results imply that the addition of ENR and the stretching process did not increase crystallinity of EVA.

XRD is one of the powerful techniques to characterize molecular orientation. Based on XRD technique, molecular orientation could be accounted into a part of crystallinity and only the amorphous phase will be in the halo region. It was successful in this study to

differentiate degree of crystallinity of specimens in those three steps by using XRD technique. Figure 8 represents XRD diffraction pattern of the 50% ENR-blend. The increase in signal intensity and sharper peak were observed in the stretched specimen [Fig. 8(b)]. Furthermore, the amorphous halo significantly decreased as well. Degree of crystallinity obtained from XRD technique of EVA and the blends are exhibited in Figure 9. All samples showed highest degree of crystallinity in the stretching step and degree of crystallinity increased with increasing extension. This agrees with theory that higher extension yields higher molecular orientation. It is not unusual that degree of crystallinity after heat shrinking was higher than that of before stretching because this phenomenon was reported earlier.^{3,10,11} Those articles also reported the changes in crystallite size before and after heat shrinking. The smaller crystallite size was found in the stretched samples and the larger size was detected after shrinking. They proposed that the small crystallite size was melted during heat shrinking step. The increase in degree of crystallinity in the stretched samples should arrive from the small crystallite size taking place due to orientation-induced crystallization and the higher degree of crystallinity in the shrunk sample than that of the virgin sample should be due

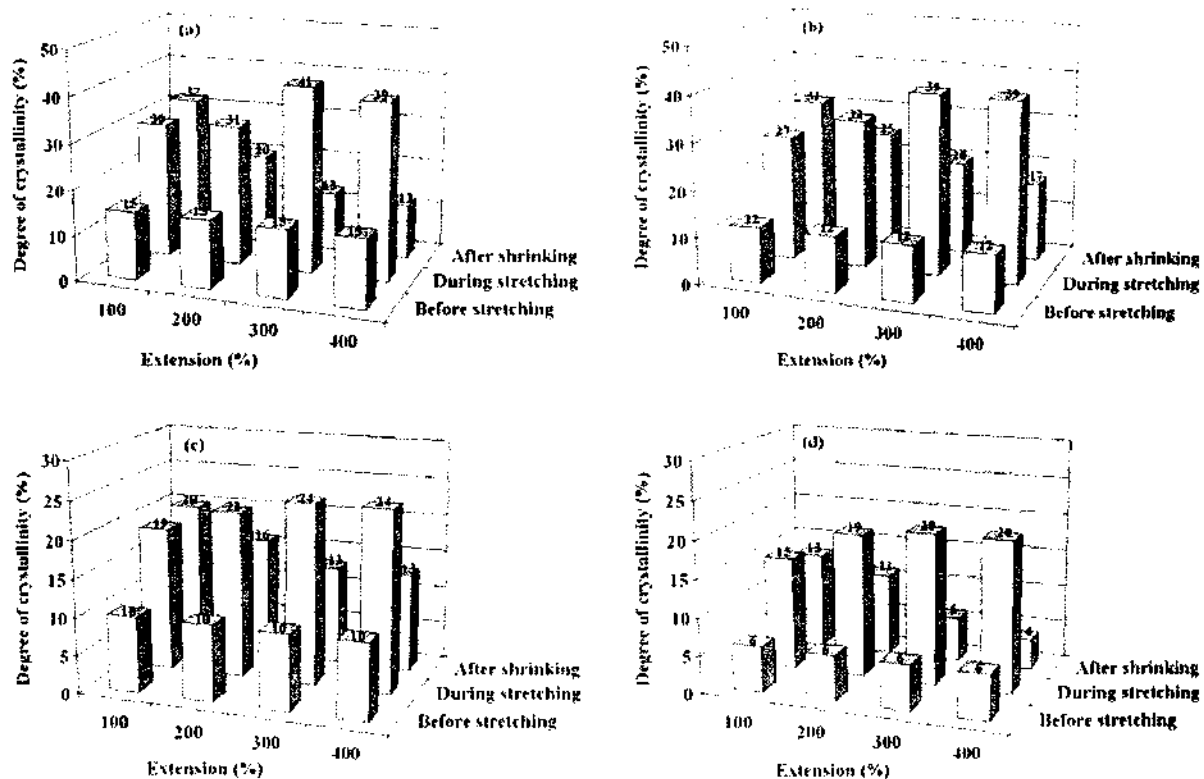


Figure 9 Degree of crystallinity obtained from XRD: (a) EVA, (b) the 10% ENR-blend, (c) the 20% ENR-blend, and (d) the 30% ENR-blend.

TABLE X
Effect of ENR on Extrudability and Heat Shrinkage of EVA Tube

ENR (wt %)	Take-up speed (rpm)	Outer diameter (mm)	Thickness (mm)	Heat shrinkage (%)
0	10	8.18 ± 0.07	0.29 ± 0.02	66 ± 0.7
	12		Extrudate broke during rolling	
10	10	4.60 ± 4.08	0.48 ± 0.03	61 ± 0.1
	12	4.23 ± 0.12	0.45 ± 0.02	65 ± 0.1
	14	3.40 ± 0.12	0.37 ± 0.06	73 ± 0.6
	16		Extrudate broke during rolling	

to the new crystal from stretching process. Unfortunately, it was unable to identify the crystallite size in this study at the present time. As shown in Figure 9, it seems that ENR decreased degree of crystallinity of EVA. Considering the amount of crystallizable phase in the blend, there was only one phase, EVA, responding to crystallization. For that reason, the normalized degree of crystallinity could be applied to the blends. This approach will provide higher values. However, the normalized degree of crystallinity was still lowered than the apparent degree of crystallinity in the blends containing 20 and 30% ENR. The present results reveal that although degree of crystallinity and molecular orientation of the blends decreased with ENR but heat shrinkability did not change. This means that although ENR particles decreased molecular orientation of EVA but the remained molecular orientation was sufficient for heat shrinking. Another aspect of this contradiction may be due to different scaling measurement. XRD determines the microscopic level whereas heat shrinkability determines the macroscopic level.

Heat shrinkage of extruded tube

Even though the above results reflect that ENR did not affect heat shrinkability of EVA and it lowered the mechanical properties of EVA. However, the advantage of ENR appeared in the preparation process of extruded tube. Without ENR, the extruded tube broke when the take-up speed was faster than 10 rpm (Table X). The 10% ENR-blend displayed higher extension resulting in higher heat shrinkability. The presence of ENR also changed extrudate characteristics. The blend showed smaller outer diameter but larger thickness of the EVA tube. These characteristics involved die swell and melt viscosity. Nevertheless, extrudate characterization is beyond the scope of this study.

CONCLUSION

Mechanical properties of the blends decreased with increasing ENR content due to inefficiency crosslinking in ENR phase in the blends. The maximum heat

shrinkage obtained was 80%. Although ENR content showed significant changes in rubber particle size and degree of crystallinity determined from XRD technique, ENR did not affect heat shrinkability of the blends. It is believed that ENR particles decreased molecular orientation of EVA but the remained molecular orientation was sufficient for heat shrink. The blend showed better extrudability than EVA after increasing take-up speed. Therefore, the extruded tube prepared from the blend provided higher heat shrinkage than EVA tube.

References

- Gandhi, M. V.; Thompson, B. S. *Smart Materials and Structures*; Chapman and Hall: New York, 1992.
- Forgács, P.; Dobó, J. *Radiat Phys Chem* 1977, 11, 123.
- Datta, S. K.; Chaki, T. K.; Tikku, V. K.; Pradhan, N. K.; Bhowmick, A. K. *Radiat Phys Chem* 1997, 50, 399.
- Li, F.; Zhu, W.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xu, M. *J Appl Polym Sci* 1999, 71, 1063.
- Chowdhury, S. R.; Mishra, J. K.; Das, C. K. *Polym Degrad Stab* 2000, 70, 199.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2003, 87, 1414.
- Chattopadhyay, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K. *Radiat Phys Chem* 2000, 59, 501.
- Salehi, S. M. A.; Mirjalili, G.; Amrollahi, J. *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 1049.
- Khonakdar, H. A.; Morshedani, J.; Eslami, H.; Shokrollahi, F. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 1389.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2000, 77, 2088.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Polym Advan Technol* 2000, 11, 359.
- Mishra, J. K.; Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Mater Lett* 2001, 49, 112.
- Chowdhury, S. R.; Mishra, J. K.; Das, C. K. *Macromol Mater Eng* 2001, 286, 243.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2000, 78, 707.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Polym Plast Technol Eng* 2001, 40, 23.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Fire Matter* 2001, 25, 199.
- Kannan, S.; Nando, G. B.; Bhowmick, A. K.; Mathew, N. M. *J Elastoplast* 1995, 27, 268.
- Mohamad, Z.; Ismail, H.; Thevy, R. C. *J Appl Polym Sci* 2006, 99, 1504.
- Zurina, M.; Ismail, H.; Ratnam, C. T. *Polym Degrad Stab* 2006, 91, 2723.
- Zurina, M.; Ismail, H.; Ratnam, C. T. *Polym Test* 2008, 27, 480.

ภาคผนวก ข

บทความวิชาการ (accepted manuscript – author proof) เรื่อง

Effect of different curing systems on heat shrinkability and mechanical properties
of ethylene vinyl acetate / epoxidized natural rubber blends

Effect of Different Curing Systems on Heat Shrinkability and Mechanical Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Epoxydized Natural Rubber Blends

Varaporn Tanrattanakul, Thongsak Kaewprakob

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hadyai, Songkla 90112, Thailand

Received 11 February 2009; accepted 11 October 2009

DOI 10.1002/app.31577

Published online 00 Month 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: Ethylene vinyl acetate (EVA)/epoxydized natural rubber (ENR) blends containing 10 and 30 wt % ENR were prepared by using an internal mixer. Five different types of curing systems were employed: dicumyl peroxide (DCP), sulfur (S), phenolic resin (Ph), DCP + S, and DCP + Ph. DCP could crosslink with both EVA and ENR while S and Ph were curing agents for ENR. The DCP system provided the lowest tensile properties and tear strength because of low crosslinking in ENR phase. Addition of sulfur or phenolic resin increased the mechanical properties due to a better vulcanization of the rubber phase. The mechanical properties of the blends decreased with increasing ENR content. The rubber particle size in the blends containing 30% ENR played a more important

role in the mechanical properties than the blends containing 10% ENR. ENR particle size did not affect heat shrinkability of EVA and a well vulcanized rubber phase was not required for high heat shrinkage. Furthermore, heat shrinkage of the blends slightly changed as the ENR content increased for all curing systems. With regard to the mechanical properties and heat shrinkability, the most appropriate curing system was DCP + Ph and in the case the 10 wt % ENR content produced a more favorable blend. © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 000: 000–000, 2009

Key words: blends; shrinkability; ethylene vinyl acetate; epoxydized natural rubber; heat shrink

INTRODUCTION

Ethylene vinyl acetate copolymers (EVA) have been used for many applications due to their vinyl acetate (VA) content. For example, copolymers with a low VA content (<20%) are usually employed as thermoplastics and those with a higher VA content are used as oil-resistance elastomers. Blends of thermoplastic EVA with rubbers have been widely reported, such as EVA with natural rubber (NR),^{1–9} EVA with epoxydized natural rubber (ENR 50, 50 mol % epoxydization),^{10–13} EVA with styrene-butadiene copolymer^{14–16} and EVA with nitrile rubber (NBR).^{17–20} There are many reasons for producing polymer blends, e.g., cost reduction, improvement of certain properties or the generation of new products. It has been reported that the addition of NR to EVA increased the melt elasticity of EVA and those EVA-rich blends provided

an increase in the thermal aging of the blends.⁵ The vulcanizing agents used in those EVA/NR blends were sulfur and dicumyl peroxide (DCP). Compatibility of polymer blends is one of the most important factors controlling the mechanical properties of the blends. The EVA/NR blends are immiscible and incompatible; therefore, compatibilization is required to these blends. Mercaptoacetic acid and sulphydryl groups have been employed to produce the *in situ* EVA-NR graft copolymer.^{3–5} Although the EVA/ENR blend is immiscible, FTIR analysis of this blend showed a weak dipole-dipole interaction of the epoxy groups with acetate groups.¹⁰ This implies that the EVA/ENR blend may be more compatible than the EVA/NR blend. Furthermore, this assumption has been supported by their chemical structures (being polar polymers). The tensile properties of the EVA/ENR blends were improved by using electron beam irradiation with and without a free radical crosslinking agent to crosslink the polymers.^{12,13}

Heat shrinkable polymers may be referred to as shape-memory polymers.²¹ These polymers could remember their previous shapes. Once they are activated with enough heat energy, they return to their previous shape or its original dimensions. This phenomenon is also referred as “shape memory”, “memory effect,” and “elastic memory”. Factors involving shape memory include chain entanglement,

Correspondence to: V. Tanrattanakul (varaporn.t@psu.ac.th).

Contract grant sponsor: Commission on Higher Education, Ministry of Education and Thailand Research Fund; contract grant number: RMU5080001.

Contract grant sponsor: Graduate School of Prince of Songkla University.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 000, 000–000 (2009)
© 2009 Wiley Periodicals, Inc.

crosslinking, crystallization, highly oriented amorphous chains and the formation of a domain structure. The extent of shrinking to the original dimensions can be controlled by many methods, e.g., by heating up to the glass transition temperature and quenching, melting and recrystallization or melting and phase separation. The process of returning to the previous shape requires only a change in physical structure, but not the chemical structure of the polymer molecules. Heat shrinkable polymers have many applications, i.e., toys, containers, sporting goods, packaging materials, pipe-fitting, electric equipment, encapsulation, tight insulating covers, and pipe joints.

Heat shrinkability of EVA has been reported for pure EVA^{22–24} and EVA blended with other polymers, i.e., polyethylene,^{25–27} polyacrylic rubber,²⁸ polyurethane,^{29,30} epichlorohydrin,³¹ chlorosulfonated polyethylene,^{32–34} and carboxylated NBR.^{35,36} EVA was crosslinked by irradiation^{22,23,25,26} and DCP.^{24,27–30,35} Recently, the mechanical properties and heat shrinkability of EVA/ENR blends cured with DCP has been published.³⁷

Although the mechanical properties of EVA/ENR blends have been reported, there have not been any reports on the effects of using different curing systems or different curing agents on the mechanical properties and heat shrinkability of EVA/ENR blends. The goal of the present study was to investigate the effect of different curing systems on the mechanical properties and heat shrinkability of EVA/ENR blends. Five different curing systems with three different curing agents that were classified into either single or binary curing agents have been prepared. The blends used contained 10 and 30 wt % of ENR.

EXPERIMENTAL

Materials

AQ2 Polene[®] EVA N8038 with an 18% VA content was used as received. The melt index was 2.0 g/10 min. The ENR used was Epoxyprene[®]50 containing 50 mol % of epoxidation. DCP, sulfur, and the phenolic resin (SP1045) were used as curing agents. Chemicals used for the rubber compounds included stearic acid, zinc oxide, calcium stearate, *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide and Wingstay[®]L.

Blend preparation

The polymer blends were prepared initially by melting the EVA and then ENR was added until a constant torque was obtained. After that a curing agent and other chemicals were added. Blending was achieved using an internal mixer (Brabender[®] Mixer 350E Duisburg, Germany) at 100°C with a rotor speed of 70 rpm. The total time of blending was approximately 7

TABLE I
Rubber Compounding Formulations

Chemicals	Loading	
	S	Ph
ENR	100	100
Stearic acid	2	2
ZnO	5	5
Calcium stearate	3	3
CBS	1.5	–
Wingstay L	1	1
Sulfur	0.75	–
Phenolic	–	6

S, sulfur; Ph, phenolic resin; ENR, epoxidized natural rubber; CBS, *N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide.

min. The blend was removed immediately after blending in the mixer and passed once through the two-roll mill to obtain a sheet. There were five curing systems applied to make the blends including DCP, sulfur (S), phenolic resin (Ph), DCP mixed with sulfur (DCP + S), and DCP mixed with phenolic resin (DCP + Ph). DCP, S, and Ph were designated as single curing systems while the DCP + S and DCP + Ph were designated as binary curing systems. In the DCP system, only DCP was added and its concentration was based on the total weight of the polymers (EVA and ENR), referred to per hundred (phr). The concentration of sulfur and phenolic resin in the single curing system was based on the weight of ENR. The rubber compounding formulation is listed in Table I. For the binary curing systems, the DCP content was based on the total weight of the polymers while the sulfur and phenolic resin contents were based on the ENR content. Polymer blends consisted of 10 and 30 wt % of ENR. Compression molded specimens were prepared at 160°C for 10 min to obtain a 2-mm thick sheet.

Testing

Tensile properties, tear resistance and thermal aging resistance were carried out according to ASTM D412C, ASTM D624 (right angle) and ASTM D573, respectively. Eight specimens were used for every sample. The tensile properties and tear resistance were tested at 50 mm/min by using a LLOYD[®]LR10K tensile testing machine (Fareham, England, UK). Thermal aging was conducted at 70°C for 7 days in a Geer oven (Tabai Espec., GPHH-100, Taipei, Taiwan). Changes in tensile properties after thermal aging were calculated based on eq. (1).

$$P = \left[\frac{A - O}{O} \right] \times 100, \quad (1)$$

where P is the percentage change in the property, O is the original value and A is the value after aging.

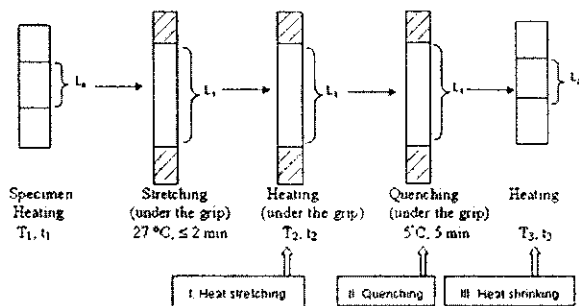


Figure 1 Schematic diagram of the heat shrink test.

etched with methyl ethyl ketone at 80°C for 1 h to dissolve the ENR phase and dried at 60°C for 24 h prior to coating with gold. The morphology of the blends was observed with a scanning electron microscope (JEOL® JSM5800LV, Tokyo, Japan).

RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical properties of the blends

The main purpose of this study was to prepare EVA/ENR blends to be used as heat shrinkable products. It has been established that crystallinity and crosslinking are very important because they provide memory points for heat shrinkable polymers. Therefore, it was necessary to crosslink EVA due to its low crystallinity. DCP is an effective crosslinking agent for EVA. Crosslink density affects the mechanical properties of polymers. As a result, the DCP content should be at an appropriate level based on its mechanical properties and heat shrinkability. In the present work, DCP should not be more than 1 phr because DCP is not a good crosslinking agent for ENR. Although DCP is able to crosslink NR and ENR, too much DCP will cause thermal oxidation of NR and ENR during compounding and compression molding. This was evident from the sticky surface of the samples. Two concentrations of DCP were selected in this study: 0.5 and 1 phr. Figure 2 shows the effect of the DCP content on the tensile

F1 Heat shrinkability was tested with various testing conditions. The process of this testing method is illustrated in Figure 1. The heat shrink test consisted of three steps: (I) heat stretching, (II) quenching, and (III) heat shrinking. Rectangular 5 mm × 60 mm specimens were used. The specimens may be heated at a temperature T_1 for a time t_1 prior to stretching. Specimens were stretched slowly at room temperature until they reached the required extension (L_1). The stretched specimens were held in the grips and heated at the temperature T_2 for the time t_2 in the oven (Step I: heat stretching step) and immersed in ice-water at 5°C for 5 min (Step II: quenching step). The specimens were released from the grips and heated again at the temperature T_3 for the time t_3 (Step III: heat shrinking step). The condition of the heat shrink test was indicated as $T_1, t_1/T_2, t_2/T_3, t_3$. There were two conditions of specimen heating (T_1): heating at 100°C for 5 min and no heating. The values of T_1 and t_1 in the second condition were 27°C (room temperature) and 0 min, respectively. The speed of stretching was approximately 70 mm/min. Heat shrinkability was explained in terms of heat shrinkage and an amnesia rating was calculated based on eqs. (2) and (3), respectively:

$$\text{Heat shrinkage (\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_2} \times 100, \quad (2)$$

$$\text{Amnesia rating (\%)} = \frac{L_2 - L_0}{L_0} \times 100, \quad (3)$$

where L_0 is the original length before stretching, L_1 is the length after stretching and L_2 is the length after shrinking. The measurement of L_2 was done at ambient temperature. Three specimens were tested for every sample and the average value was reported.

Blend morphology analysis

The blended samples were immersed in liquid nitrogen for 2 h. Then, the freeze fractured surfaces were

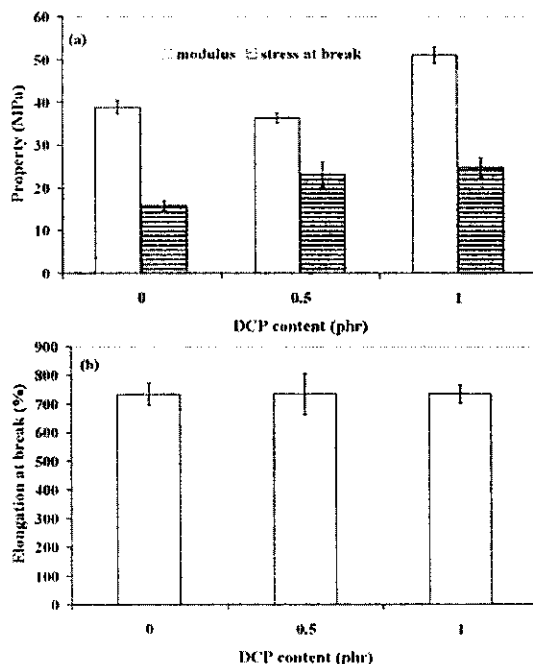


Figure 2 Tensile properties of EVAs containing different DCP contents: (a) Young's modulus and stress at break and (b) elongation at break.

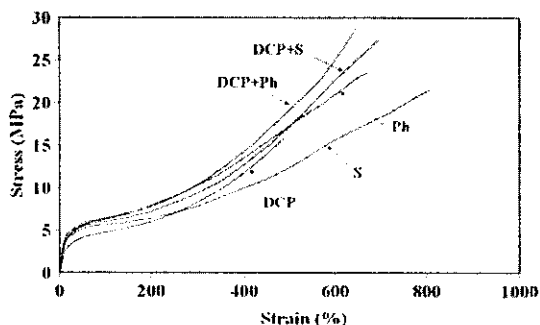


Figure 3 Stress-strain curves of the 10% ENR blends cured with different curing systems.

properties of EVA. The sample containing 1 phr of DCP showed the highest modulus, whereas the tensile strength of the samples containing DCP was similar but certainly higher than the one without DCP. The elongation at break did not change significantly with the DCP content. The degree of crystallinity of EVA determined by differential scanning calorimetry was 12%. After adding DCP and other curing agents, no significant changes in the degree of crystallinity of EVA were detected. Consequently, in the present study, crystallization was not a factor involved in the mechanical properties and heat shrinkability. Generally, crosslinking enhances the modulus and the tensile strength of polymers due to the strong intermolecular bonds. However, little change in the elongation at break was obtained as demonstrated in Figure 2(b). It did indicate that crosslinking played an important role on the modulus and the tensile strength, but not on the elongation at break. The heat shrink test of EVA showed that it was essential to crosslink EVA. Without DCP, low heat shrinkage (64%) was obtained. By adding DCP, the heat shrinkage increased to 74% and 73% for blends containing 0.5 and 1 phr of DCP, respectively. There was no significant difference in the heat shrinkability of EVA due to the different DCP content. This result indicated that optimum crosslinking of EVA had been achieved with regard to heat shrinkage. Furthermore, the blend containing 1 phr of DCP became very sticky after compounding and compression molding. Consequently, 0.5 phr of DCP was selected to crosslink polymers in the present study.

To improve crosslinking of ENR, sulfur and phenolic resins were employed. The sulfur and phenolic resin contents were based on the ENR content as demonstrated in Table I and the DCP concentration used was based on the polymer weight (EVA and ENR). Stress-strain curves and tensile properties of the blends containing different curing systems are illustrated in Figures 3 and 4, respectively. The tensile behavior of the blends did not change with dif-

ferent curing systems and all samples showed ductile fracture. The higher ENR content exhibited lower tensile properties. The system containing only DCP displayed the lowest tensile properties in both blends (10% ENR blend and 30% ENR blend). The Ph system yielded the highest modulus and this was slightly higher than the S and the DCP + S systems. The stress at break of the 10% ENR blend tended to change with different curing systems whereas 30% ENR blend tended to fall in the same range. The effect of different curing systems on the elongation at break of the blends was most pronounced in the 10% ENR blend. The S system showed the highest elongation at break. For the blends containing 30% ENR, elongation at break was not significantly different with different curing systems. As stated earlier, DCP is not a good curing agent of ENR.

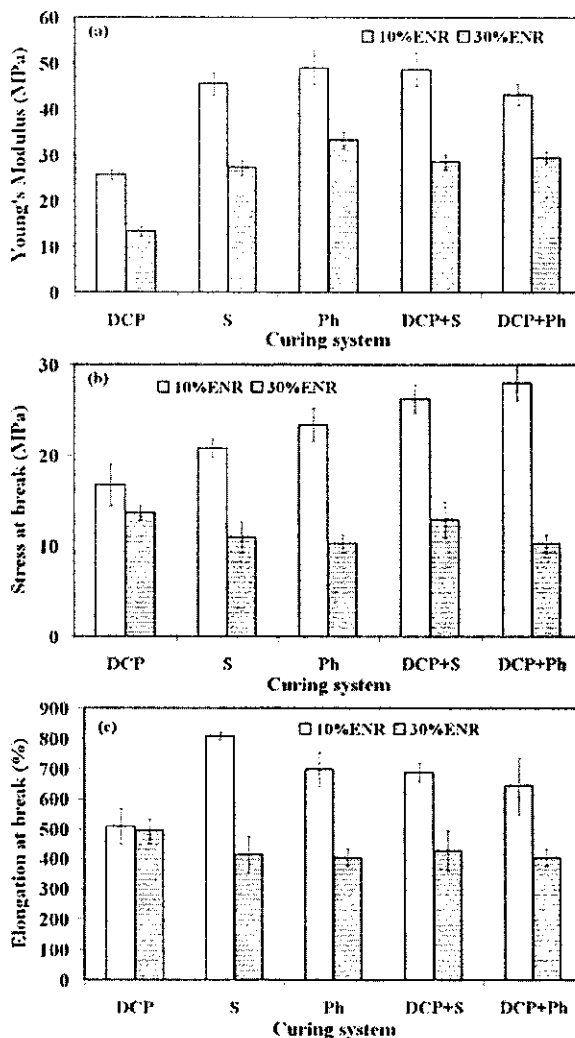


Figure 4 Tensile properties of EVA/ENR blends cured with different curing systems: (a) Young's modulus, (b) stress at break, and (c) elongation at break.

Although the DCP concentration used was sufficient for curing EVA it was very low and not sufficient to vulcanize ENR properly. Based on this preliminary study, ENR containing 0.5 phr of DCP showed very low torque during testing with the moving die rheometer (MDR) and it was unable to be prepared as a normal rubber sheet by compression molding. Hence, the tensile properties of the DCP system were lowest among the blends containing 10% ENR.

There are many parameters that contribute to the mechanical properties and characteristics of polymer blends such as miscibility, blend morphology, interfacial adhesion, size of the dispersed phase, distribution of curing agents, crosslinking, etc. Crosslinking in polymer blends is complex when more than one curing agent is employed or one curing agent can crosslink two polymeric phases. As a result, the distribution of curing agents becomes the important parameter affecting the mechanical properties of the blends. It seemed that crosslinking by DCP was more favorable with EVA than with ENR based on two reasons: the MDR test as stated earlier and the increase in the modulus and the tensile strength as shown in Figure 2(a). The distribution of curing agents in the present blends can be determined indirectly by a standard deviation of the mechanical properties. It was found that the data in Figure 4 and Table II showed small standard deviations. In the case of a poor distribution of curing agents, one may observe large standard deviations in mechanical properties. Furthermore, sulfur and phenolic resin cannot be used as a curing agent for EVA. Therefore, it was expected that a good curative distribution and good crosslinking in each phase would be obtained. Among the three curing agents used, only DCP can crosslink both EVA and ENR. If there was co-crosslinking between EVA and DCP this would increase the interfacial adhesion between EVA and ENR and the mechanical properties of the DCP system should be highest. In contrast, the mechanical properties of the DCP system were not the highest and tended to be the lowest in many samples. This

TABLE II
Tear Strength of the 10% and 30% ENR Blends

Curing system	Tear strength (N/mm)	
	10% ENR blend	30% ENR blend
DCP	58.83 ± 1.63	48.56 ± 2.37
S	66.05 ± 2.48	63.42 ± 2.92
Ph	67.89 ± 3.37	57.28 ± 1.28
DCP + S	73.37 ± 4.82	64.96 ± 2.73
DCP + Ph	72.14 ± 2.87	62.25 ± 2.42

ENR, epoxidized natural rubber; DCP, dicumyl peroxide; S, sulfur; Ph, phenolic resin.

indicated that the interfacial adhesion was not affected by the different curing systems.

Theoretically, deformation occurs more in the weaker polymer than in the stronger one. Deformation in the rubber disperse-phase should be easier than the thermoplastic phase during load applying because of its lower modulus compared with the thermoplastic matrix while both phases received same loading. To increase the modulus and the tensile strength of the thermoplastic/rubber blends, the rubber phase must be improved e.g., by crosslinking. By addition of the sulfur and phenolic resin, better vulcanization in the ENR was obtained leading to an improvement in the tensile properties of the blends. It was not necessary to investigate the optimum vulcanization of all curing agents on the ENR and producing a highly cured ENR was not the objective of the present study because it was not useful for heat shrinkability. Furthermore, it was not required to compare the mechanical properties and heat shrinkability between a crosslinked EVA and crosslinked ENR because crosslinked ENR is unable to be the heat shrinkable polymer. Curing in both the EVA and ENR improved the tensile properties as shown in Figure 4 and the effect on heat shrinkability will be described later. In the case of the 30% ENR blends, another parameter i.e., the rubber particle size must be considered. Figure 5 shows the SEM micrographs of the blends cured with phenolic resin.

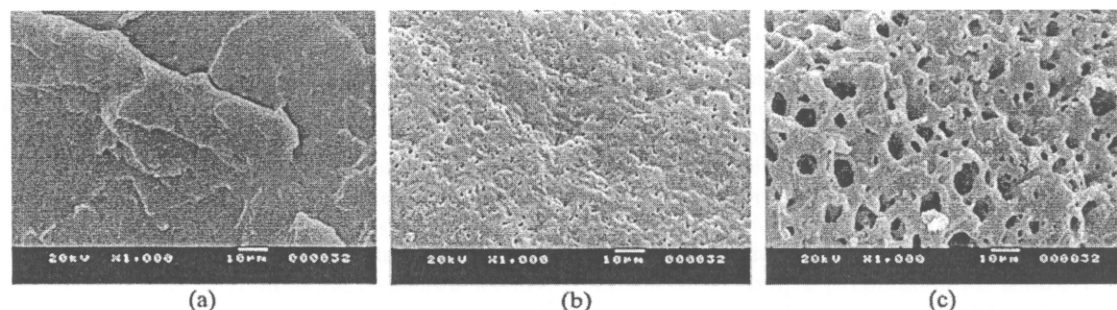


Figure 5 SEM micrographs of the blends cured with phenolic resin: (a) unetched, 10%-ENR blend, (b) etched, 10%-ENR blend, and (c) etched, 30%-ENR blend.

The unetched sample showed a very smooth and non-textured surface. If there was only slight cross-linking in the ENR, solvent etching could be applied to the samples. After etching with MEK, the ENR particles were removed from the fractured surface to produce small holes on the surface. With increased ENR content, the particle size of ENR became much bigger. All different curing systems showed similar blend morphology and similar rubber particle sizes. The average rubber particle size in the blends containing 30% ENR were in the range of 5–10 μm which was an ineffective size for improvement of the mechanical properties. For this reason, the tensile strength and elongation at break showed little effect with the different curing systems. The decrease in tensile properties after increasing the ENR content was attributed to the larger rubber particle size. For the 30% ENR blends, the particle size was the dominant factor in the tensile strength and the elongation at break of all curing systems, the lowest initial modulus in the DCP system resulted from the very low vulcanization in the ENR phase. Although EVA and ENR are immiscible, there was a report by Kannan et al.¹⁰ that mentioned that the EVA/ENR blend showed weak dipole–dipole interactions although no chemical interaction was observed. Furthermore, in the present study, the SEM analysis also demonstrated the compatibility of this blend because no texture was observed in the unetched samples.

The effect of different curing systems on the tear strength and the thermal aging resistance of the blends are shown in Table II and Figure 6, respectively. The DCP system still showed the lowest tear strength in both blends. The curing system containing two curing agents provided higher tear strength in the 10% ENR blend. The higher ENR content exhibited lower tear strength and tensile properties. It is believed that the better vulcanization in the ENR phase governed the tear strength of the 10% ENR blends whereas the rubber particle size played a role on this property of the 30% ENR blends, as was the case with the tensile properties. Changes in tensile properties after thermal aging relate to chain scission and crosslinking in the molecules. The positive values indicated crosslinking and the negative values indicated chain scission. Both of them are undesirable as no change or only a small change in properties is required. The results in Figure 6 show various trends and it is difficult to draw conclusions. However, the DCP system displayed the highest tendency for changes, particularly changes in the modulus, and the phenolic resin system showed the lowest changes. The thermal aging resistance seemed to be independent of the ENR content. In general, the 10% ENR blend showed higher mechanical properties than the 30% ENR blend, and it was necessary

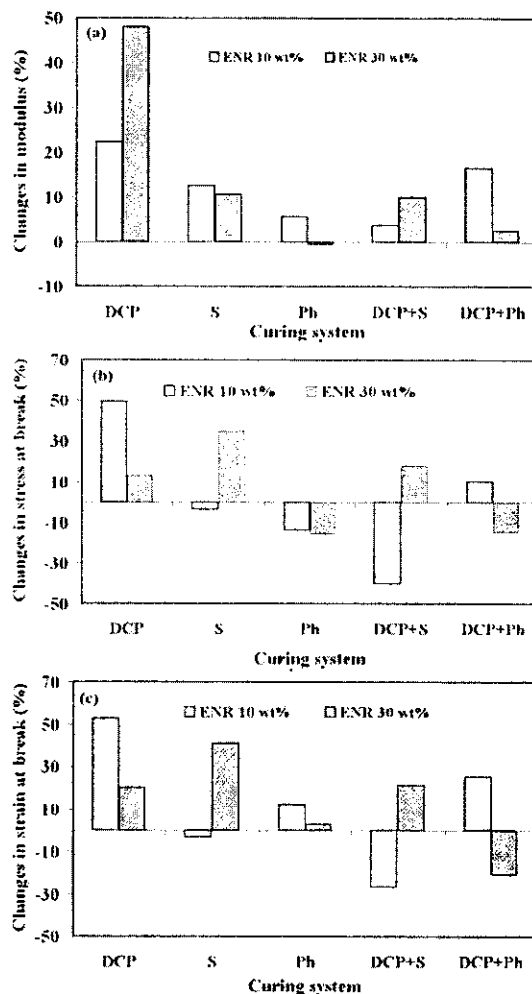


Figure 6 Changes in tensile properties after thermal aging of the 10% and 30%-ENR blends containing different curing systems: (a) changes in modulus, (b) changes in stress at break, and (c) changes in elongation at break.

to vulcanize the ENR phase to improve the mechanical properties. Not only did the curing system have a dominant effect on the mechanical properties of the blends but so did the ENR particle size.

Heat shrinkability of the EVA

Heat shrinkability is a property concerned with changes in the physical performance. Not every polymer is able to show high heat shrinkability. Heat shrinkability depends on molecular architecture, sample preparation, and the heat shrink conditions (application condition). In the present system, the DCP content provided a different molecular architecture. Sample preparation for testing involved the percentage of extension (stretching) as well as the conditions of heat stretching and quenching. The last step in Figure 1 which was heat shrinking

TABLE III
Heat Shrinkage of EVA with and without DCP Stretched at 240%

DCP content (phr)	Testing condition			Heat shrinkage (%)	Amnesia rating (%)
	T_1, t_1	T_2, t_2	T_3, t_3		
0	T_{room}	70, 5	120, 2	64	11
		80, 5		64	16
		90, 5		Broken at step I	Broken at step I
0.5	T_{room}	70, 5	120, 2	70	14
		80, 5		71	14
		90, 5		74	1
		100, 5		74	-2

EVA, ethylene vinyl acetate; DCP, dicumyl peroxide.

T_3 represented the application condition. Table III shows the effect of DCP on the heat shrinkage of EVA under various testing conditions. Without crosslinking, EVA was shrinkable after reheating but its heat shrinkage was lower than EVA containing DCP. By increasing the heat stretching temperature (T_2) to 90°C, the EVA without DCP was unable to proceed. EVA became stronger after crosslinking. The crosslinked EVA could be processed at a higher temperature and heat shrinkage increased slightly with an increase of the heat stretching temperature. The temperature at 90°C was very severe for uncrosslinked EVA because the melting temperature of virgin EVA was 100°C. At 90°C, the molecular movement was high and the molecular flow was more easily achieved in the uncrosslinked molecules than the crosslinked molecules. The heat stretching temperature (T_2) could be separated into two levels: $\leq 80^\circ\text{C}$ and $\geq 90^\circ\text{C}$, and there was little effect on the heat shrinkage at each level. T_2 showed a significant effect on the amnesia rating. The amnesia rating could refer to changes in length after heat shrinking (L_2) compared to the original length before stretching (L_0). A negative value implies that the length after shrinking is shorter than the original length. This reflects the non-equilibrium state of the sample prior to testing. A positive value of the amnesia rating indicates that there was a permanent extension of molecules. After annealing (heat shrinking step, T_3), molecular relaxation took place, resulting in a snapping back of molecules to the equilibrium state. The crosslinked EVA shrank back nearly to the original length when T_2 were 90 and 100°C as shown in Table III. During specimen stretching, molecular orientation was taking place. When the specimen was heated at T_2 , molecular relaxation may occur. Higher temperatures provide more energy for molecular motion leading to more stress relaxation which can be attributed to more chain orientation. This resulted in more driving force to snap back or more heat

shrinkability. The heat shrink test was performed by using three specimens for every sample. It was found that the standard deviation of heat shrinkage and the amnesia rating values of all samples was < 1 . There were many parameters in the testing conditions as illustrated in Figure 1. The optimal testing condition should be applied for testing the blends. T_2 at 90°C was selected although T_2 at 90 and 100°C showed similar heat shrinkage as illustrated in Table III. With regard to saving energy and the melting temperature of EVA, 90°C was a better condition. Figure 7 exhibits the effect of heat stretching time (t_2), heat shrinking temperature (T_3) and heat shrinking time (t_3) on the heat shrinkage of crosslinked EVA. Heat shrinkage increased with increasing t_2 and T_3 . In contrast, t_3 showed little effect on the heat shrinkage. T_3 produced the maximum heat shrinkage at 120°C. Consequently, the selected condition of T_2t_2/T_3t_3 was 90,5/120,1 in further experiments.

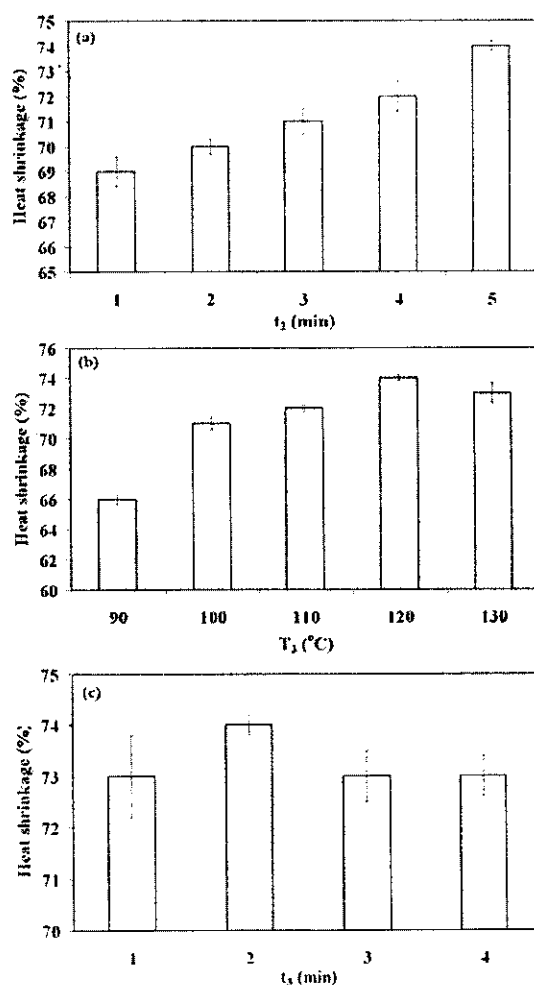


Figure 7 Heat shrinkage of EVA containing 0.5 phr of DCP stretched at 240% tested under various conditions of T_2t_2/T_3t_3 : (a) 90, t_2 /120,2, (b) 90,5/ T_3 ,2, and (c) 90,5/120, t_3 .

TABLE IV
Heat Shrinkage and Amnesia Ratings of the 10% ENR Blends Tested at $T_{\text{room}}/90,5/120,1$

Curing system	Extension					
	200%		300%		400%	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	70	-3	77	-1	80	-2
S			Broken at step I			
Ph						
DCP + S	71	-2	Broken at step I			
DCP + Ph	70	1	75	-1	80	-3

ENR, epoxidized natural rubber; HS, heat shrinkage; AR, amnesia rating; DCP, dicumyl peroxide; S, sulfur; Ph, phenolic resin.

Heat shrinkability of the blends

The heat shrinkage and amnesia rating of the blends containing different curing systems are displayed in Tables IV–VI. The blends without DCP were broken during heat stretching although the extension was low (200%). Keep in mind that the S and Ph systems produced no crosslinking in the EVA matrix. The addition of sulfur or phenolic resin did not increase the heat shrinkage of crosslinked EVA, compared with the DCP system. Furthermore, in some cases the addition of sulfur lowered the heat shrinkability of the blends such as some samples of the DCP + S system in Tables IV and VI were broken during testing. These results were different from those of the mechanical properties. It appeared that the binary curing systems did not improve heat shrinkability but they did increase the mechanical properties of the blends. Fortunately, the DCP + Ph system provided similar heat shrinkage to the DCP system and this binary system also provided better mechanical properties than the DCP system. Therefore, in the present study, the DCP + Ph system was the most suitable curing system for the EVA/ENR blend.

Moreover, the amnesia rating of the DCP + Ph system was lower than that of the DCP system in the 10% ENR blends as shown in Tables IV and V. This substantiated the conclusion, in this study, that the DCP + Ph curing system was the best.

The effect of specimen heating prior to stretching (T_1) is shown in Tables IV and V. Without specimen heating ($T_1 = \text{room temperature, } 27^\circ\text{C}$), the maximum extension was 400%. After heating the specimen at 100°C for 5 min, the specimen could be stretched up to 500% causing higher heat shrinkage. The effect of the ENR content on heat shrinkage could be deduced by comparisons among the Tables III–VI. Without ENR, the heat shrinkage of EVA was 74% at 240% extension. There was little change in heat shrinkage observed at low extension (200–300%) caused by the addition of ENR (Tables IV–VI). However, the addition of ENR increased the extensibility of EVA during heat stretching.³⁷ This was attributed to a higher extension and heat shrinkage suggesting that there was a high interfacial adhesion between EVA and ENR which resulted from the dipole–dipole interaction between EVA and ENR¹⁰ as stated previously. The present study showed that the particle size of ENR had a minimal effect on the heat shrinkability of EVA although some rubber particles were as large as 10 μm . The rubber particles did not hinder the molecular orientation of EVA and crosslinking of the rubber particles was not crucial for an increase in the heat shrinkage of the blends. Another parameter reported in Tables IV–VI was the percentage of extension. Obviously, heat shrinkage increased with increasing extension. A higher extension provided more orientation leading to a greater driving force of retraction or snapping back. In other words, more orientation provided more internal stress or more nonequilibrium in the specimens. Once the molecules received enough heat energy, molecular retraction to the equilibrium state would occur immediately.

TABLE V
Heat Shrinkage and Amnesia Ratings of the 10% ENR Blends Tested at $100,5/90,5/120,1$

Curing system	Extension							
	200%		300%		400%		500%	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	65	9	74	8	78	14	83	5
S			Broken at step I					
Ph								
DCP + S	68	-1	75	4	80	5	84	-1
DCP + Ph	67	2	76	-1	80	2	84	-2

ENR, epoxidized natural rubber; HS, heat shrinkage; AR, amnesia rating; DCP, dicumyl peroxide; S, sulfur; Ph, phenolic resin.

TABLE VI
Heat Shrinkage and Amnesia Ratings of the 30% ENR Blends Tested at 100,5/90,5/120,1

Curing system	Extension							
	200%		300%		400%		500%	
	HS	AR	HS	AR	HS	AR	HS	AR
DCP	69	-12	76	-7	80	-6	83	-3
S	Broken at step I							
Ph	Broken at step I							
DCP + S	68	-7	75	-6	78	1	Broken at step I	
DCP + Ph	65	3	73	9	78	10	81	9

ENR, epoxidized natural rubber; HS, heat shrinkage; AR, amnesia rating; DCP, dicumyl peroxide; S, sulfur; Ph, phenolic resin.

CONCLUSIONS

The effects of different curatives on the mechanical properties and heat shrinkability in EVA/ENR blends were reported. The binary curing systems provided better mechanical properties than the single curing systems and had different effects on the heat shrinkability of the blends. The best curing system in the present study was DCP mixed with phenolic resin. It was essential to crosslink EVA for high heat shrinkage and vulcanized ENR was desired for its high mechanical properties. The rubber content, rubber particle size, and degree of vulcanization of the rubber phase had no significant effects on the heat shrinkability of EVA. The 10% ENR blend was more favorable because the 30% ENR blend consisted of very large ENR particles that lead to lower tensile properties. The effect of the rubber content on the tensile properties produced different results between the blends that contained 10% and those with 30% of ENR. It is believed that the tensile properties of the 10%-ENR blend were controlled by rubber vulcanization, higher vulcanization of the ENR produced higher tensile properties of the blend. On the other hand, the tensile properties of the 30%-ENR blend were controlled by the ENR particle size. This blend composition provided very large sizes of the ENR phase, thus the tensile properties did not change significantly after adding sulfur and phenolic resin.

The authors thank Dr. Brian Hodgson for assistance in English.

References

- Koshy, A. T.; Kuriakose, B.; Thomas, S.; Varghese, S. *Polymer* 1993, 34, 3428.
- Koshy, A. T.; Kuriakose, B.; Thomas, S.; Premalatha, C. K.; Varghese, S. *J Appl Polym Sci* 1993, 49, 901.
- Jansen, P.; Amorim, M.; Gomes, A. S.; Soares, B. G. *J Appl Polym Sci* 1995, 58, 101.
- Jansen, P.; Gomes, A. S.; Soares, B. G. *J Appl Polym Sci* 1996, 61, 591.
- Jansen, P.; Soares, B. G. *Polym Degrad Stab* 1996, 52, 95.
- Bandyopadhyay, G. G.; Bhagawan, S. S.; Ninan, K. N.; Thomas, S. *J Appl Polym Sci* 1999, 72, 165.
- Das, N. C.; Khastgir, D.; Chaki, T. K.; Chakraborty, A. *Composites* 2000, 31, 1069.
- Sujith, A.; Radhakrishnan, C. K.; Unnikrishnan, G.; Thomas, S. *J Appl Polym Sci* 2003, 90, 2691.
- Kim, M. S.; Park, C. C.; Chowdhury, S. R.; Kim, G. H. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 2212.
- Kannan, S.; Nando, G. B.; Bhowmick, A. K.; Mathew, N. M. *J Elastom Plast* 1995, 27, 268.
- Mohamad, Z.; Ismail, H.; Theyy, R. C. *J Appl Polym Sci* 2006, 99, 1504.
- Zurina, M.; Ismail, H.; Ratnam, C. T. *Polym Degrad Stab* 2006, 91, 2723.
- Zurina, M.; Ismail, H.; Ratnam, C. T. *Polym Test* 2008, 27, 480.
- Soares, B. G.; Alves, F. F.; Oliveira, M. G.; Moreira, A. C. F.; Garcia, F. G.; Lopes, M. F. S. *Eur Polym J* 2001, 37, 1577.
- Soares, B. G.; Alves, F. F.; Oliveira, M. G.; Moreira, A. C. F. *J Appl Polym Sci* 2002, 86, 239.
- Radhakrishnan, C. K.; Sujith, A.; Unnikrishnan, G.; Thomas, S. *J Appl Polym Sci* 2004, 94, 827.
- Varghese, H.; Bhagawan, S. S.; Rao, S. S.; Thomas, S. *Eur Polym J* 1995, 31, 957.
- Jansen, P.; Soares, B. G. *J Appl Polym Sci* 2001, 79, 193.
- Jansen, P.; Soares, B. G. *J Appl Polym Sci* 2002, 84, 2335.
- Soares, B. G.; Almeida, M. S. M.; Guimaraes, P. I. C. *Eur Polym J* 2004, 40, 2185.
- Gandhi, M. V.; Thompson, B. S. *Smart Materials and Structures*; Chapman and Hall: London, 1992.
- Forgács, P.; Dobó, J. *Radiat Phys Chem* 1977, 11, 123.
- Datta, S. K.; Chaki, T. K.; Tikku, V. K.; Pradhan, N. K.; Bhowmick, A. K. *Radiat Phys Chem* 1997, 50, 399.
- Li, F.; Zhu, W.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xu, M. *J Appl Polym Sci* 1999, 71, 1063.
- Chattopadhyay, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K. *Radiat Phys Chem* 2000, 59, 501.
- Salehi, S. M. A.; Mirjalili, G.; Amrollahi, J. *J Appl Polym Sci* 2004, 92, 1049.
- Khonakdar, H. A.; Morshedian, J.; Eslami, H.; Shokrollahi, F. *J Appl Polym Sci* 2004, 91, 1389.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2000, 77, 2088.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Polym Adv Technol* 2000, 11, 359.
- Mishra, J. K.; Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Mater Lett* 2001, 49, 112.
- Chowdhury, S. R.; Mishra, J. K.; Das, C. K. *Macromol Mater Eng* 2001, 286, 243.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2000, 78, 707.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Polym Plast Technol Eng* 2001, 40, 23.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *Fire Mater* 2001, 25, 199.
- Chowdhury, S. R.; Mishra, J. K.; Das, C. K. *Polym Degrad Stab* 2000, 70, 199.
- Chowdhury, S. R.; Das, C. K. *J Appl Polym Sci* 2003, 87, 1414.
- Tanrattanakul, V.; Kaewprakorb, T. *J Appl Polym Sci* 2009, 112, 1817.

AQ1: Kindly check whether the short title is OK as given.

AQ2: Kindly provide the locations (city/state if within the US, and city/country if outside the US) for all manufacturer names mentioned in the experimental section.

ภาคผนวก ค

บทความวิชาการ (manuscript) เรื่อง

Comparison on tensile properties and heat shrinkage of
different polyethylenes and natural rubber/polyethylene blends

Comparison on tensile properties and heat shrinkage of different polyethylenes and natural rubber/polyethylene blends

Varaporn Tanrattanakul* and Nuchanard Nakkul

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science
Prince of Songkla University, Hadyai, Songkhla, 90112 Thailand

ABSTRACT

The objective of this study was to compare the effect of dicumyl peroxide (DCP), natural rubber (NR) and curing agents on the tensile properties and heat shrinkability of polyethylene (PE) blended with NR. Three types of polyethylene were used: low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and high density polyethylene (HDPE). Polymer blending was carried out in an internal mixer and specimens were prepared by compression molding. The effect of DCP on the tensile properties of PE depended on the type of PE and the efficiency of crosslinking. It was found that addition of DCP decreased the heat shrinkage of PE. The melting temperature and degree of crystallinity of PE decreased slightly due to DCP. NR decreased the tensile properties of PE owing to immiscibility and the large NR particles in the blends. Addition of NR caused more deterioration in the heat shrinkage of LDPE than that of LLDPE and HDPE. The crystalline thickness of PE in the blends decreased with increasing extension and NR content. Crosslinked NR did not improve the heat shrinkability of the blends and enhancement of the tensile properties of the blends containing curing agent of NR produced different trends.

Keywords: heat shrinkage; crystalline thickness; natural rubber, polyethylene, shape memory

* Corresponding author, Tel: +66-74-288362, Fax: +66-74-446925, e-mail: varaporn.t@psu.ac.th

INTRODUCTION

Heat shrinkable polymers are used in the packaging industry as well as the electronic and cable industries. By applying an external stimulation such as heat, these polymers recover their original dimension or initial permanent shape. Heat shrinkability involves shape-memory effect that is governed by polymer characteristics (morphology and rheological properties) and specimen preparation. Factors involved in shape memory include chain entanglement, crosslinking, crystallization, highly oriented amorphous chains and formation of domain structure. The shape of the products after returning to their original shape is controlled by many methods, i.e. heating up to the glass transition temperature and quenching, melting and recrystallization, or melting and phase separation. The process of returning to the original shape requires a change in physical structure. The polymer network is essential for shape memory. Links in the network structure can be chemical crosslink or physical crosslink such as entanglement and crystallites. These links serve as memory points when molecules revert to their original shape.

Polyethylene (PE) is widely used as a heat shrinkable plastic due to its crystallinity and crosslinkability. The heat shrinkability of crosslinked low density polyethylene (LDPE) was investigated by using different crosslinking methods, i.e. gamma ray irradiation [1], electron beam irradiation [2] and treatment with dicumyl peroxide [3]. The heat shrinkability of LDPE-based blends has also been reported, i.e. LDPE blended with poly(ethylene vinyl acetate) [4,5], LDPE blended with carboxylated nitrile rubber [6,7], LDPE blended with polyurethane (PU) [8], LDPE blended with PU and organoclay [9] and LDPE blended with organoclay [10]. High density polyethylene (HDPE) was crosslinked in order to prepare heat shrinkable polymer. Sources of crosslinking reaction included gamma ray irradiation [1,11] and peroxide [12]. Dicumyl peroxide (DCP) was generally used to crosslink PE [5-8,10]. Mishra et al. [9] reported that entanglement in PU is the main memory point during shrinkage because there is no chemical crosslink in the LDPE/PU blend. Patra et al. [13] studied the effect of curing systems in rubber on the heat shrinkability of PE (LDPE, HDPE and LLDPE) blended with ethylene propylene diene rubber. They employed sulfur and DCP for rubber vulcanization. However, DCP could crosslink PE as well. To the best of our knowledge, there is no report on the heat shrinkability of PE blended with natural rubber (NR). In the present study, LDPE, HDPE and LLDPE were blended with NR. This article focuses on the effect of NR and NR curing systems on the heat shrinkability and tensile properties of the blends. The article also shows the effect of DCP on the tensile properties and heat shrinkability of those polyethylenes.

EXPERIMENTAL

Materials

Three types of PE were used: low density polyethylene (LDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and high density polyethylene (HDPE). HDPE (NCX[®] HF7007) was produced by PTT Chemicals Co., Ltd., Thailand and its melt flow index was 5.00 g/10 min measured at 190°C/21.6 kg. LLDPE (El-Lene[®] 2009F) was produced by Thai Polyethylene Co., Ltd., Thailand and its melt flow index was 0.90 g/10 min at 190°C/2.16 kg. Two grades of LDPE were employed and called LDPE1 and LDPE2: LDPE1 (El-Lene[®] LD1905F was produced by Thai Polyethylene Co., Ltd.) and LDPE2 (Polene[®] D2022 was produced by TPI Polene (Thailand) PCL). The melt flow indices measured at 190°C/2.16 kg of LDPE1 and LDPE2 were 4.20 g/10 min and 0.35 g/10 min, respectively. A constant viscosity grade (STR5 CV60) of natural rubber, was produced by Jana Concentrated Latex Co., Ltd., Thailand. The phenolic resin (SP1045) was produced by Schenectady International Inc. All chemicals listed in Table 1 were commercial grade and used as received.

Sample preparation

PE was mixed with dicumyl peroxide (DCP) in an internal mixer (Brabender® Mixer 350E) with a rotor speed of 60 rpm. HDPE and LLDPE were processed at 150°C while LDPE1 and LDPE2 were processed at 140°C. PE was allowed to melt before adding DCP. The total time of mixing depended on the type of PE, i.e. 4 min, 5 min and 6 min for LDPE, LLDPE and HDPE, respectively. PE was removed immediately from the mixer and passed through a two-roll mill only once to produce a sheet. DCP content was based on 100 wt% of PE and referred to as parts per hundred (pph).

Blending between PE and NR was performed in the internal mixer under a similar rotor speed and temperature described above. NR was masticated by using the two-roll mill prior to blending with PE. Curing agents and other chemicals were added respectively as listed in Table 1. Mixing was terminated when the torque of mixing was constant. The total time of blending depended on type of PE, NR content (10 and 30 wt%) and type of curing system. Without curing agents, blending of PE and NR was accomplished within 4-5 min. The longest processing time was 13 min for blending HDPE with 30 wt% NR and curatives. PE and the blends were compression molded at 170 °C for 9 min to obtain a 1.5-mm thick sheet. Obtaining a high degree of crosslinking in NR was not the aim of the present study. In order to compare effect of DCP to other curing agents, molding time was maintained at 9 min for all curing systems. DCP decomposes more than 95% under this condition.

Testing of tensile properties

Tensile properties were measured by using the LLOYD® LR10K tensile testing machine at a testing speed of 500 mm/min. Dumbbell specimens were die-cut according to ASTM D412 die C. Six specimens were tested for every sample.

Testing of heat shrinkability

Heat shrink testing consisted of 4 steps: heat stretching, annealing, quenching, and heat shrinking. A 5 mm x 60 mm rectangular specimen was used. The specimens were hung in the grips and heated at temperature T_1 for time t_1 in the hot air oven prior to stretching because cold specimens were unable to be stretched. Then, specimens were immediately stretched in the grips with a rate of ~ 40 mm/min at room temperature to obtain the required extension (L_1). The stretched specimens held in the grips were heated at temperature T_2 for time t_2 in order to anneal specimens and immersed in ice-water at 5°C for 5 min. The specimens were then released from the grips and equilibrated at ambient environment for 12 h. Extended length (L_1) of specimens was measured before heating specimens again at temperature T_3 for time t_3 (heat shrinking step). Heat shrinkability was explained in terms of heat shrinkage and calculated by using equation 1:

$$\text{Heat shrinkage (\%)} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (1)$$

where L_1 and L_2 is the length before and after shrinking, respectively. The measurement of L_1 and L_2 was carried out at ambient temperature. Three specimens were tested for every sample and the average value was reported.

The testing condition of each PE as listed in Table 2 was derived from preliminary testing and it was the optimum condition for each PE.

Swelling analysis

The degree of swelling was carried out in p-xylene under different conditions. LDPE1 and LDPE2 were tested at 80°C for 12 h while LLDPE and HDPE were tested at 90°C for 3 h and 110°C for 2 h, respectively. Every uncrosslinked PE was completely dissolved under its own condition. The degree of swelling was determined according to equation 2:

$$\text{Degree of swelling (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

where W_1 and W_2 are the weight before and after testing, respectively.

Thermal analysis

Thermal properties were investigated by using a differential scanning calorimeter (PerkinElmer® DSC7) at a heating rate of 10°C/min from 30 to 180°C. The fusion heat of 100% crystalline PE was 290 J/g [14,15]. The melting temperature and degree of crystallinity were detected by the first heating scan. Samples containing 0 and 1 ph of DCP were used for this analysis.

SEM analysis

The morphology of PE/NR blends was observed by using a scanning electron microscope (JEOL® JSM5800LV). Specimen preparation was performed in liquid nitrogen. Freeze fractured surface was etched by benzene in order to remove NR particles on the fractured surface.

X-ray diffraction analysis

The degree of crystallinity and crystalline thickness of PE before and after heat stretching were determined by using an X-ray diffractometer (Phillips® PW1830) with nickel-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation at 2θ between 3 and 70°. Scherrer's equation was used to calculate the crystalline thickness (L_{hkl}) according to equation 3:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

where θ is the Bragg's angle, β is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak in radians, K is a constant number, and λ is the wavelength of the X-ray (1.542 Å). K was 0.9 according to Albertsson et al. [16] and Ranade et al. [17]. The degree of crystallinity was calculated from the ratio of the area of the crystalline phase to the total area (crystalline and amorphous phases) according to Tanrattanakul and Kaewprakob [18]. The specimen size before stretching was 30 mm (width) x 60 mm (length) and the specimen width after stretching was ~ 1.5-2.0 mm depending on the extension ratio.

RESULTS AND DISCUSSION

Effect of DCP

Stress – strain curves of various PEs are displayed in Fig. 1. All PEs showed strain hardening. LDPE1, LDPE2 and LLDPE produced a broad yield point whereas HDPE provided a sharp yield point. The effect of the DCP content on the tensile properties of all PEs is demonstrated in Fig. 2. The yield stress of LDPE1 increased slightly when the DCP content was 0.05-0.25 pph. With further increases in the DCP content, the yield stress decreased slightly. Only a small increase in yield stress in LDPE2 was obtained after loading the DCP level from 0.05 to 0.5 pph and a slight decrease in yield stress was found when the DCP content was 1 pph. The yield stress of LLDPE and HDPE also increased slightly after adding DCP and the maximum increase was obtained from PE containing 0.25 pph of DCP. Generally speaking in the present study, insignificant change in yield stress due to the DCP content was noticed for all PEs.

The effect of the DCP content on the tensile strength (stress at break) of all PEs produced different results (Fig. 2b). The tensile strength of LDPE1 seemed to be the least sensitive to the DCP content. Without DCP, the tensile strength of LDPE1 was 13.98 MPa. After adding DCP, the maximum tensile strength was 14.41 MPa and the minimum value was 12.61 MPa. Insignificant changes in the tensile strength of LDPE2 after adding DCP was also found except the sample that contained 1 pph of DCP had a very low value. LLDPE displayed a decrease in tensile strength with increasing DCP content. In contrast, the tensile strength of HDPE decreased when the DCP content was 0.05 and 0.1 pph and increased when the DCP content was 0.25-1 pph. It appeared that the DCP content influenced the tensile strength more than the yield stress of all PEs. The effect of the DCP content on the elongation at break of PEs is presented in Fig. 2c. Ductility of all PEs exhibited a similar behavior, elongation at break decreasing with increasing the DCP content. Undoubtedly, crosslinking hindered molecular extension. The segmental length available for stretching was smaller when crosslink density increased. This resulted in a reduction in the elongation at break and this was clearly observed in HDPE that showed no strain hardening due to DCP.

All samples of LLDPE and HDPE containing DCP showed some degree of swelling and this value decreased as the DCP content increased. The degree of swelling of HDPE and LLDPE decreased from 90% to 29% and 110% to 21%, respectively, when the DCP content increased from 0.05 pph to 1 pph. LDPE1 and LDPE2 provided soluble samples after adding DCP. LDPE1 containing 0.05-0.25 pph of DCP dissolved in p-xylene under the testing condition and showed a very high degree of swelling after increasing the DCP content, i.e., 1,959% for 0.5 pph of DCP and 1,219% for 1 pph of DCP. This behavior was also found in LDPE2. It dissolved in p-xylene while it contained 0.05-0.1 pph of DCP. The degree of swelling of LDPE2 decreased from 1,688% to 689% when the DCP content increased from 0.25 pph to 1 pph. Results of the swelling test indicated that crosslinking did not occur in all samples of LDPE1 and LDPE2. Although DCP can act as a crosslinking agent, it may also provide chain scission. High tensile strength of all PEs in the present study involved strain hardening as illustrated in Fig.1. All samples of LDPE1 and LDPE2 containing DCP showed strain hardening; therefore, their tensile strength showed little change. LLDPE containing 0.05-0.25 pph of DCP also displayed strain hardening leading to high tensile strength. Significant changes in the tensile behavior of HDPE due to different DCP contents were observed. Although HDPE containing DCP revealed a yield point, only HDPE containing 0.05 pph of DCP performed cold drawing whereas the rest showed ductile-to-brittle transition behavior where fractures occurred after yielding and no cold drawing was derived. Any higher DCP content

caused failure nearer to the yield point. Consequently, stress at break (tensile strength) was higher in HDPE containing 0.25-1 pph of DCP. It should be noted that elongation at break of HDPE was more sensitive to DCP than LLDPE even though their degree of swelling were in the same range. In contrast to LLDPE, elongation at break of HDPE suddenly dropped after adding DCP. The effect of DCP on the tensile properties was most prominent in HDPE.

The melting temperature (T_m) and degree of crystallinity (X_c) of all PEs with and without DCP determined by DSC are demonstrated in Table 3. It is usual to observe a decrease in T_m and X_c of PE after crosslinking because of greater restriction to crystallization in the crosslinked molecules [12,19,20]. A small reduction in X_c was observed in all samples and a large reduction in T_m was found in LLDPE. It seemed that crystallization was not strongly affected by DCP. A similar result was found by Morshedian et al. [3], and DCP did not play an important role in the tensile properties because the elongation at break decreased significantly but with little decrease in X_c . Unfortunately, it was not possible to investigate the molecular weight of PEs in the present study.

The above results indicated that effect of DCP on the tensile properties depended upon the type of PE or the molecular architecture. A similar effect of the DCP content on heat shrinkability of PEs as displayed in Table 4 as this also was dependent on the type of PE. Heat shrinkage of LDPE1 and LDPE2 changed slightly when the DCP content was 0.05-0.5 pph. Specimens containing 1 pph of DCP cracked during heat stretching. Heat shrinkage of LLDPE and HDPE tended to decrease after loading with DCP and specimen rupture occurred when the DCP content was ≥ 0.5 and ≥ 0.25 pph for LLDPE and HDPE, respectively. Higher crosslinking may lead to specimen rupture during stretching because extensibility of PEs decreased with an increasing DCP content. LLDPE and HDPE showed heat shrinkage in the same range and higher than that of LDPE1 and LDPE2. Heat shrinkage of crosslinked HDPE in the present study was in the same range as reported by Khonakdar et al. [12]. The present observation have indicated that DCP should not be added to PEs because heat shrinkage of PEs deteriorated after adding DCP. This indicated that only the crystalline structure was sufficient to provide heat shrinkability of PE and crosslinking was not required. As a result, further experiments will not use DCP to crosslink PEs. It should be noted that the temperatures used in the heat shrinkability testing of LDPE1 and LDPE2 were lower than the T_m values whereas those used for LLDPE and HDPE were higher than their T_m values. The temperatures used for LLDPE and HDPE were the minimum temperatures that could stretch them.

Effect of NR

It is well known that NR is one of the toughening agents that can improve the impact resistance of plastics. The inferior property of NR toughened plastics was their tensile properties as shown in Table 5. NR decreased the yield stress (σ_y), the tensile strength or stress at break (σ_b), and the elongation at break (ϵ_b) of all PEs. As expected, a higher NR content provided a greater reduction in tensile properties. LLDPE produced the least change in tensile properties among all the PE/NR blends. It was not surprising that lower tensile properties were obtained after blending with NR when the blend morphology was considered. According to Fig. 3a-h, all the blends displayed a phase separation representing to an immiscible blend. Large NR particles were observed in all blends except the 10% NR/HDPE blend and a greater NR content revealed larger particle size. Each blend showed different morphological characteristics. Spherical particles of NR were found in 10% NR/LDPE1 blend more than in other blends (Fig. 3a) and NR/LDPE1 blends showed the largest NR particles. Elongated NR

particles were noticed in NR/LDPE2 blends (Fig. 3c-d) and NR/LLDPE blends (Fig. 3e-f). The 10% NR/HDPE blend revealed very small NR particles (Fig. 3g) indicating the greatest miscibility between these NR/PE blends. The average NR particle size in the blends containing 10% NR was ~ 1.83 and ~ 0.35 μm for NR/LDPE1 and NR/HDPE blend, respectively. The morphology of the 30% NR/HDPE blend looked like a co-continuous phase. Remember that all blends in this section contained no chemicals. Although the NR/HDPE blend seemed to be better than the NR/LLDPE blend due to blend morphology, but tensile properties of both blends decreased in a similar manner.

Heat shrinkage of NR/PE blends are illustrated in Table 6. All blends showed higher shrinkage as extension increased. Effect of NR on the heat shrinkability of NR/LDPE blends was different from that of NR/LLDPE and NR/HDPE blend. 10% NR increased heat shrinkage of LDPE1 and LDPE2. LDPE1 and LDPE2 containing 30% NR were unable to be stretched. Regarding to virgin PE, LDPE1 and LDPE2 could not be stretched to 400% although their elongation at break was higher than 400%, i.e. 967% and 622% for LDPE1 and LDPE2, respectively. The specimens were hot during stretching because they were heated at 100°C for 3 min prior to stretching at room temperature. Intermolecular attraction was low as temperature near T_m owing to higher chain flexibility. This may be attributed to premature failure of LDPE1 and LDPE2 when stretched at extension higher than 300%. Addition of NR also reduced extensibility during stretching, likewise to elongation at break. It was not surprising that NR/LDPE2 blends broke during stretching to 400% because their elongation at break was lower or slightly higher than 400% as shown in Table 5. Elongation at break of NR/LDPE1 blends was higher than 400% but the blends ruptured during stretching to only 300-400%. Furthermore, both blends containing 30% NR were unable to stretch even though extension was as low as 200%. These could be explained in terms of blend morphology and NR characteristics. NR particles were very large so led to high stress concentration. Uncrosslinked NR in the blends became very soft at temperature T_i and the tensile strength of the 30% NR/LDPE blend was low. These resulted in specimen rupture during heat stretching. The 10% NR/LDPE blends also showed very large NR particles that caused premature failure during stretching. For example, its elongation at break was 711% but specimen rupture occurred during stretching lower than 300%. The presence of NR reduced heat shrinkage of LLDPE and HDPE. Higher NR content yielded lower heat shrinkage. Heat shrinkage of LLDPE and HDPE was in the same range but NR/HDPE blends showed somewhat higher heat shrinkage. In contrast, heat shrinkage of poly(ethylene vinyl acetate) blended with polyurethane [21] and carboxylated nitrile rubber [22] increased with increasing elastomer content and the optimum content was 50% and heat shrinkage of the blends decreased when elastomer content $> 50\%$. It is normal to obtain higher heat shrinkage with increasing extension [6,18] because more chain orientation induced more internal stress (residual stress) and less entropy. It appeared that at 300 and 400% extension, 10 and 30% NR caused a slight decrease in heat shrinkage of HDPE although the blends displayed different morphology. Results of heat shrinkability testing also reflected miscibility of these blends. Among the NR/PE blends prepared in this study, the NR/HDPE blends became the best blend in terms of heat shrinkability.

The T_m and X_c of NR/PE blends determined by DSC are listed in Table 3. There were insignificant change in T_m and reduction in X_c . Since NR is amorphous; thus, the crystallizable part in the blends was lower with increasing NR content and attributed to the decrease in X_c with increasing NR content. Changes in X_c in the blends after heat shrinking were not detected by the DSC technique because X_c before and after heat shrinking only changed slightly. According to Morshedian et al. [3], T_m and heat of fusion of LDPE did not change

remarkably after stretching. Hence, the XRD technique was applied in order to identify the effect of NR on the degree of crystallinity and crystallite size at various extensions.

The diffraction pattern of PE showed two characteristic peaks: (110) and (200) at $2\theta = 21$ and 24° and this is similar to the other experimental results [23-25]. No shift in the peak position due to addition of NR was observed, indicating that there were no structural changes in PE in the blends. Crystallite size was determined in terms of crystalline thickness (lamellar thickness) as shown in Fig. 4a-d. All blends and virgin PEs displayed a decrease in crystalline thickness with increasing extension and NR reduced crystalline thickness of all PEs. Since these testing specimens were bigger than those used for the heat shrinkability test; thus, specimen failure during stretching was diminished. Before stretching, crystalline thickness of virgin PEs was in the following order: LDPE1 = LDPE2 > LLDPE > HDPE. At 400% extension, LDPE1 showed the biggest crystalline thickness (4.88 Å) whereas the rest was in the range of 2.9-3.11 Å. It is common that crystallite size is smaller after specimen stretching/drawing [7,8,26]. The existence of NR in PE impeded crystallization process, leading to imperfect crystallites and smaller size. The degree of crystallinity of PEs and blends at different extension were determined from the area under the XRD peaks and are demonstrated in Fig. 5a-d. NR decreased the degree of crystallinity, and this corresponded to the DSC results. However, the values of the degree of crystallinity obtained from DSC are not comparable to those obtained from XRD owing to different measurement being made. The degree of crystallinity increased with increasing specimen extension because of the strain induced crystallization and has been reported in many articles [7,8,21,26]. No change in the crystal structure of PE was supported by no changes in the XRD pattern and no insignificant change in T_m . A smaller crystalline thickness of PE due to the addition of NR may attribute to the reduction of crystallinity.

Effect of rubber curing system

Generally, NR is used in the form of vulcanized rubber because it is a weak thermoplastic when used without vulcanization. In order to improve the properties of the NR/PE blends, 3 different curing systems were applied to crosslink NR: phenolic resin, sulfur, and DCP as listed in Table 1. The sulfur system consisted of 2 formulas: with and without tetramethyl thiuram disulphide (TMTD). All chemicals were based on 100 parts by weight of NR. Thermal oxidation in NR may occur in the DCP system. Crosslinking with sulfur is normally carried out in NR products because of its high tensile strength and elongation at break. Phenolic resin is also applied to NR but is less popular than sulfur. Partial NR crosslinking may take place during blending in the internal mixer and complete crosslinking was performed under compression molding. Due to poor heat shrinkability of NR/LDPE blends, only blends of LLDPE and HDPE were studied in this section. Fig. 6a-c show tensile properties of NR/LLDPE blends with and without curing agents. Phenolic resin caused an insignificant reduction in yield stress and the sulfur system provided little changes in this property. On the other hand, DCP increased the yield stress of the blends. This was because DCP induces carbon-carbon bonding in the crosslinked molecules which is stronger than sulfur-carbon bonds and sulfur-sulfur bonds in the sulfur system. Furthermore, DCP also increased the yield stress of virgin LLDPE as described earlier. Slight increases in tensile strength were observed in the phenolic resin system and a slight decrease in this property appeared in the other curing systems shown in Fig. 6b. In Fig. 6c, the reduction in elongation at break was derived after vulcanization, except the 10% NR/LLDPE blend cured with phenolic resin showing slight increased value. DCP is the curing agent for PE; for that reason, elongation at break of the blends was much lowered. Effect of the

curing system on NR/HDPE blends was different from that on the NR/LLDPE blends as illustrated in Fig. 7a-c. Little changes in yield stress were found in all systems (Fig. 7a). In contrast, the sulfur system had enhanced tensile strength and elongation at break, particularly in the blend containing 10% NR (Fig. 7b). The phenolic resin system showed a slight increase in tensile strength and the DCP system presented lower tensile strength. Both the phenolic resin and the DCP systems decreased the elongation at break of the blends (Fig. 7c). The very low elongation at break of the DCP system agreed with that of the crosslinked HDPE. Crosslinking in NR by sulfur improved the tensile properties of the NR/HDPE blend, but not the NR/LLDPE blend. This probably was due to difference in blend morphology as shown in Fig. 3.

Table 7 reveals the heat shrinkage of the crosslinked NR/LLDPE blends. Heat shrinkage of the blends depended on their NR content, extension and curing system. At 10% NR, the phenolic resin and sulfur systems increased the heat shrinkage slightly at 400% extension and showed slight changes in heat shrinkage at the lower extension. DCP weakened the heat shrinkage of the blends. It was found that a higher NR content presented more deterioration and the sulfur-TMTD system was the most appropriate curing agent for NR/LLDPE blends. The heat shrinkage of NR/HDPE blends is listed in Table 8. Their heat shrinkage also depended on similar parameters to NR/LLDPE blends. At 10% NR, slight changes in heat shrinkage were noticed in the phenolic resin and sulfur systems whereas DCP tended to decrease this property. At 30% NR, the DCP system still resulted in inferior property. The phenolic resin and sulfur systems showed improved property at 200% extension and tended to decrease at higher extensions. Sulfur with TMTD remained the best curing agent in the NR/HDPE blends. According to Mishra et al. [6], addition of DCP enhanced heat shrinkage of LDPE blended with carboxylated nitrile rubber. It was reported that DCP provided higher heat shrinkage of PE/EPDM blends than sulfur but no results of uncrosslinked blends were reported [13]. On the other hand, the present study showed that crosslinked rubber did not improve the heat shrinkage of PE. It appeared that the crystallinity of PE played a major role as memory points in heat shrinkability. The presence of NR decreased crystallinity of the blends. High flexibility of NR with and without crosslinking due to very low glass transition temperature may lead to the stress relaxation during specimen equilibration prior to heat shrinking. Consequently, no improvement in heat shrinkability due to addition of NR was obtained in the present study.

CONCLUSION

The present study showed that the effect of DCP on the tensile properties of PE depended on the type of PE. Efficient crosslinking was observed in LLDPE and HDPE. HDPE was most sensitive to DCP due to the greatest decrease in elongation at break. Crosslinked PEs exhibited a slight reduction in T_m and X_c , except for the T_m of LLDPE as determined by DSC. Addition of DCP lowered the heat shrinkage of all PEs, to indicate that crosslinking was not necessary for heat shrinkability. Addition of NR reduced the tensile properties of all PEs due to large NR particles and the low tensile properties of uncrosslinked NR. Blend morphology of the blends also relied on type of PE. The NR/HDPE blends showed the smallest NR particles at 10% NR and morphology of 30% NR/HDPE blend looked like a co-continuous phase. Remarkable elongated NR particles presented in LLDPE. NR did not affect the T_m of PEs. NR decreased the heat shrinkability of PEs, particularly with LDPE1 and LDPE2. NR did not change the crystal structure of PE but decreased the degree of crystallinity and crystalline thickness of PEs. Improvement in the tensile properties due to crosslinking in NR was dependent on

the types of curing agent and property. The crosslinked NR did not enhance the heat shrinkage of all blends. Sulfur with TMTD (S+T system) seemed to be the best curing agent.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge financial support from Commission on Higher Education, Ministry of Education and Thailand Research Fund (grant no. RMU5080001) and the Graduate School of Prince of Songkla University.

REFERENCES

1. S. Kumar and M.V. Pandya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 823 (1997).
2. H.L. Li, Y. Ujihira, S. Shukushima and K. Ueno, *Polymer*, **41**, 93 (2000).
3. J. Morshedian, H.A. Khonakdar, M. Mehrabzadeh and H. Eslami, *Adv. Polym. Technol.*, **22**, 112 (2003).
4. S. Chattopadhyay, T.K. Chaki and A.K. Bhowmick, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 501 (2000).
5. H.A. Khonakdar, J. Morshedian, H. Eslami and F. Shokrollahi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1389 (2004).
6. J.K. Mishra, S. Raychowdhury and C.K. Das, *Mater. Lett.*, **46**, 212 (2000).
7. J.K. Mishra, S.R. Chowdhury and C.K. Das, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **21**, 195 (2002).
8. J.K. Mishra, S.R. Chowdhury and C.K. Das, *Polym. Int.*, **49**, 1615 (2000).
9. J.K. Mishra, I. Kim and C.S. Ha, *Macromol. Rapid. Commun.*, **25**, 1851 (2004).
10. S. Rezanejad and M. Kokabi, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2856 (2007).
11. P.H. Kang and Y.C. Nho, *J. Korean Nucl. Soc.*, **33**, 184 (2001).
12. H.A. Khonakdar, J. Morshedian, M. Mehrabzadeh, U. Wagenknecht and S.H. Jafari, *Euro. Polym. J.*, **39**, 1729 (2003).
13. P.K. Patra, C.K. Das, K.N. Pandey and G.N. Mathur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 597 (1998).
14. D.S. Li, H. Garmestani, R.G. Alamo and S.R. Kalidindi, *Polymer*, **44**, 5355 (2003).
15. H.S. Kim, S. Kim, H.J. Kim and H.S. Yang, *Thermochim. Acta.*, **451**, 181 (2006).
16. A.C. Albertsson, C. Barenstedt, S. Karisson, and T. Linderg, *Polymer*, **36**, 3075 (1995).
17. A. Ranade, K. Nayak, D. Fairbrother, and N.A. D'Souza, *Polymer*, **46**, 7323 (2005).
18. V. Tanrattanakul and T. Kaewprakob, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1817 (2009).
19. H.A. Khonakdar, S.H. Jafari, U. Wagenknecht and D. Jehnichen, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**, 78 (2006).
20. I. Krupa and A.S. Luyt, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 111 (2000).
21. S.R. Chowdhury and C.K. Das, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 359 (2000).
22. S.R. Chowdhury, J.K. Mishra and C.K. Das, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 199 (2000).
23. T.E. Bernal-Lana, R. Masirek, A. Hiltner, E. Baer, E. Piorkowska, and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 597 (2006).
24. K.A. Moly, H.J. Radusch, R. Androsh, S.S. Bhagawan and S. Thomas, *Euro. Polym. J.*, **41**, 1410 (2005).
25. J. Maity, C. Jacob, C.K. Das, S. Alam and R.P. Singh, *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 125 (2008).
26. S.K. Datta, T.K. Chaki, V.K. Tikku, N.K. Pradhan and A.K. Bhowmick, *Radiat. Phys. Chem.*, **50**, 399 (1997).

Table 1 Formulation of rubber compounding in the blends

Material	Loading content			
	Ph	S+T	S	D
NR	100	100	100	100
Stearic acid	2	2	2	-
ZnO	5	5	5	-
CBS	-	1.5	1.5	-
TMTD	-	1.5	-	-
Wingstay [®] L	1	1	1	-
Phenolic	6	-	-	-
Sulfur	-	0.5	0.5	-
DCP	-	-	-	0.1, 0.5

Table 2 Heat shrink testing condition

PE	T ₁ /T ₂ /T ₃ (°C)	t ₁ /t ₂ /t ₃ (min)
LDPE1	100/100/120	3/1/1
LDPE2	100/100/120	3/1/1
LLDPE	135/135/135	2/1/1
HDPE	150/150/150	3/2/2

Table 3 Effect of DCP and NR content on melting temperature (T_m) and degree of crystallinity (X_c) of PEs determined by DSC

Thermal Property	LDPE1				LDPE2			
	0 pph	1 pph	10%NR	30%NR	0 pph	1 pph	10%NR	30%NR
	DCP	DCP			DCP	DCP		
T _m (°C)	110.0	107.0	109.8	109.5	107.5	106.0	107.3	107.2
X _c (%)	30	29	28	20	32	31	30	23

Table 3 (cont.)

Thermal Property	LLDPE				HDPE			
	0 pph	1 pph	10%NR	30%NR	0 pph	1 pph	10%NR	30%NR
	DCP	DCP			DCP	DCP		
T _m (°C)	122.2	114.2	122.2	122.2	128.7	127.2	127.2	127.5
X _c (%)	31	29	30	24	61	59	56	47

Table 4 Effect of DCP content on heat shrinkage of PEs

DCP (pph)	Heat shrinkage (%) at 200% extension			
	LDPE1	LDPE2	LLDPE	HDPE
0	47.0±0.5	34.1±0.6	69.0±1.4	69.1±1.6
0.05	47.2±0.8	34.4±0.5	66.0±0.3	66.0±0.9
0.1	48.0±1.2	34.7±0.6	66.0±0.3	60.4±1.4
0.25	48.5±1.1	36.0±0.5	60.0±1.0	*
0.5	46.0±0.6	34.2±0.3	*	*
1	*	*	*	*

* all specimens broke during heat stretching

Table 5 Effect of NR content on tensile properties of PEs

NR (wt%)	LDPE1			LDPE2		
	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	8.30±0.33	13.98±0.22	967±7	10.10±0.21	18.13±1.07	622±16
10	6.40±0.32	10.76±0.54	711±54	7.71±0.23	12.40±0.73	469±45
30	4.14±0.21	5.80±0.17	517±27	5.68±0.10	9.23±0.38	325±21

Table 5 (cont.)

NR (wt%)	LLDPE			HDPE		
	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	σ_y (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
0	10.36±0.16	24.83±2.19	1013±70	26.39±0.86	20.18±0.53	833±94
10	9.30±0.21	23.06±1.65	1008±60	19.99±0.67	18.41±2.42	690±11
30	6.94±0.14	17.53±1.10	964±56	12.29±0.22	16.10±1.12	673±41

Table 6 Effect of NR content on heat shrinkage of NR/PE blends

NR (wt%)	Heat shrinkage (%) at various % extension											
	Heat shrinkage (%) at 200% extension											
	LDP E1	LDP E2	LLD PE	HDP E	300	400	200	300	400	200	300	400
0	47.0	57.2	*	34.1	44.5	*	69.0	77.1	80.5	69.1	77.2	80.1
	± 0.5	± 4.1		± 0.6	± 3.3		± 1.4	± 1.1	± 0.3	± 1.6	± 6.6	± 6.6
10	63.4	*	*	50.8	*	*	63.0	72.5	74.5	66.0	76.2	79.1
	± 0.4			± 0.7			± 1.1	± 1.3	± 0.6	± 1.1	± 0.6	± 0.1
30	*	*	*	*	*	*	63.0	68.9	72.3	60.0	75.4	78.1
							± 0.8	± 1.5	± 1.8	± 0.6	± 0.1	± 0.1

* all specimens broke during heat stretching

Table 7 Effect of rubber curing system on tensile properties of NR/LLDPE blends

Curing system	10% NR			30% NR		
	Heat shrinkage (%) at extension			Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%	200%	300%	400%
none	63.0 ± 1.1	72.5 ± 1.3	74.5 ± 0.6	63.0 ± 0.8	68.9 ± 1.5	72.3 ± 1.8
Ph	67.0 ± 1.89	73.3 ± 2.31	78.5 ± 2.21	- ^b		
S+T	63.1 ± 0.53	73.4 ± 1.15	76.0 ± 0.60	75.3 ± 1.39	67.5 ± 4.00	67.7 ± 4.00
S	64.1 ± 0.67	72.3 ± 0.52	78.2 ± 1.07	- ^b		
0.1%DCP	47.2 ^a	65.0 ^a	74.3 ^a	60.3 ^a	69.5 ^a	68.9 ^a
0.5%DCP	51.1 ^a	- ^b	- ^b	- ^b		

^a two specimens broke during heat stretching

^b all specimens broke during heat stretching

Table 8 Effect of rubber curing system on tensile properties of NR/HDPE blends

Curing system	10% NR			30% NR		
	Heat shrinkage (%) at extension			Heat shrinkage (%) at extension		
	200%	300%	400%	200%	300%	400%
none	66.0 ± 1.1	76.2 ± 0.6	79.1 ± 0.1	60.0 ± 0.6	75.4 ± 0.1	78.1 ± 0.1
Ph	67 ± 1.3	77 ± 2.3	78 ± 2.9	72 ± 1.9	72 ± 1.9	82 ^a
S+T	65 ± 2.2	70 ± 4.6	78 ± 2.9	65 ± 2.0	65 ± 2.0	78 ± 1.8
S	67 ± 2.7	72 ± 1.8	78 ± 2.3	70 ± 0.9	70 ± 0.9	81 ^a
0.1%DCP	54 ± 1.3	69 ± 4.0	77 ± 1.3	42 ± 6.6	42 ± 6.6	71 ± 3.5
0.5%DCP	58 ± 0.6	- ^b		60 ± 7.6	60 ± 7.6	- ^b

^a two specimens broke during heat stretching

^b all specimens broke during heat stretching

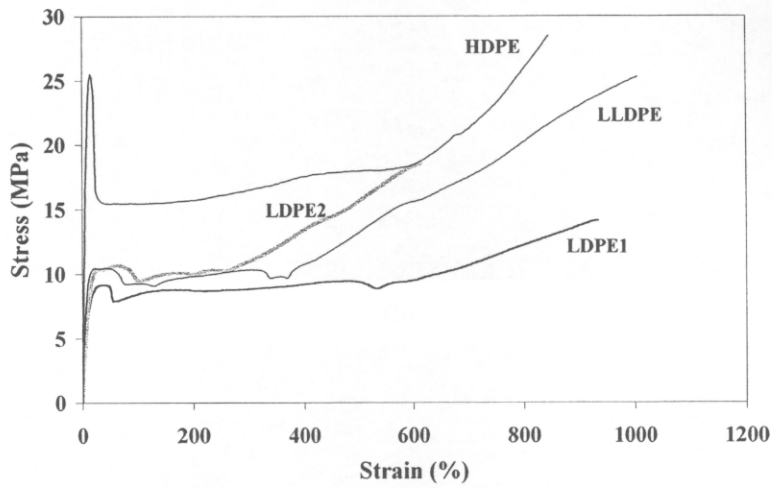


Fig. 1. Stress – strain curves of PEs.

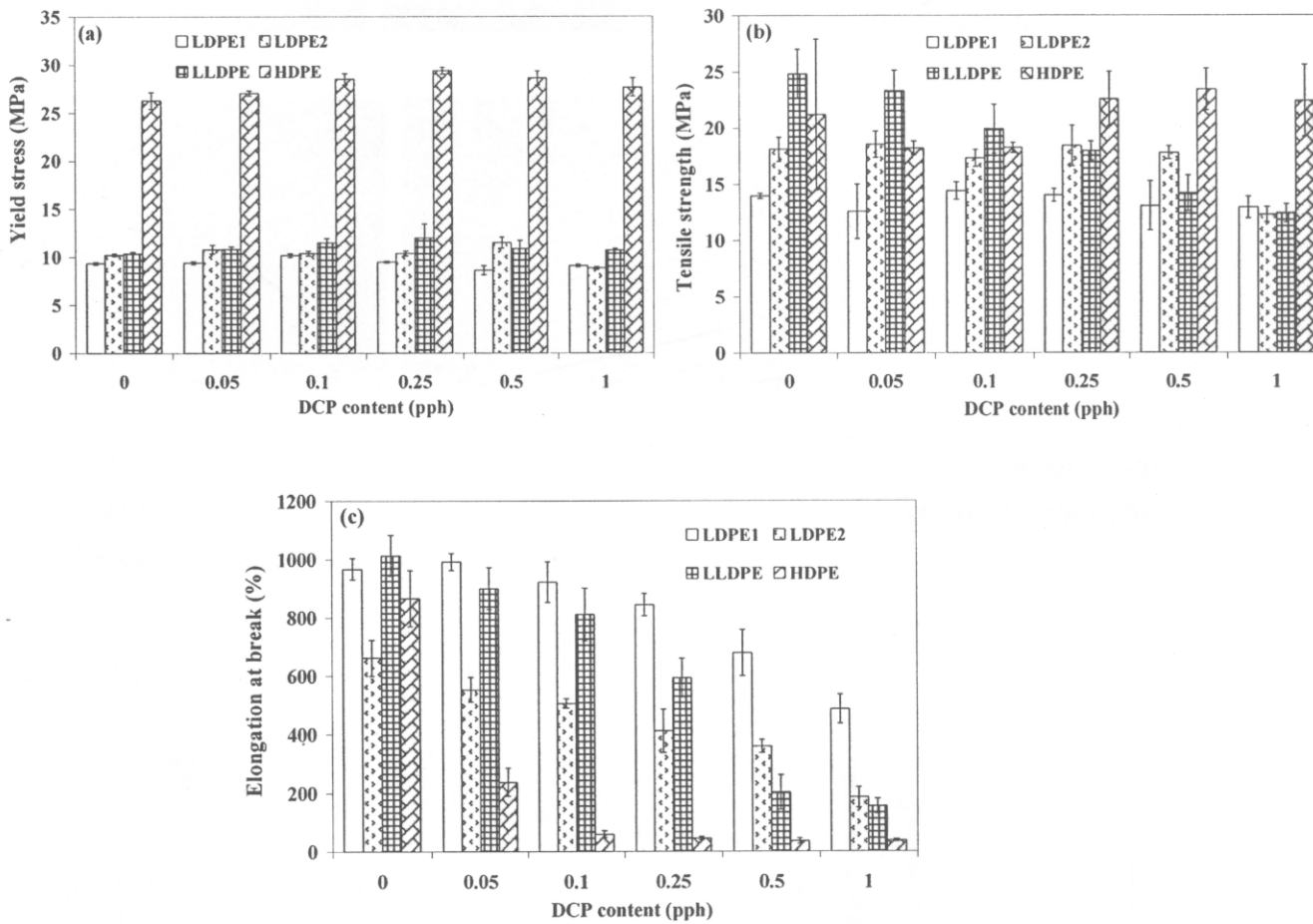


Fig. 2. Effect of DCP content on tensile properties of PEs: (a) yield stress, (b) tensile strength, and (c) elongation at break.

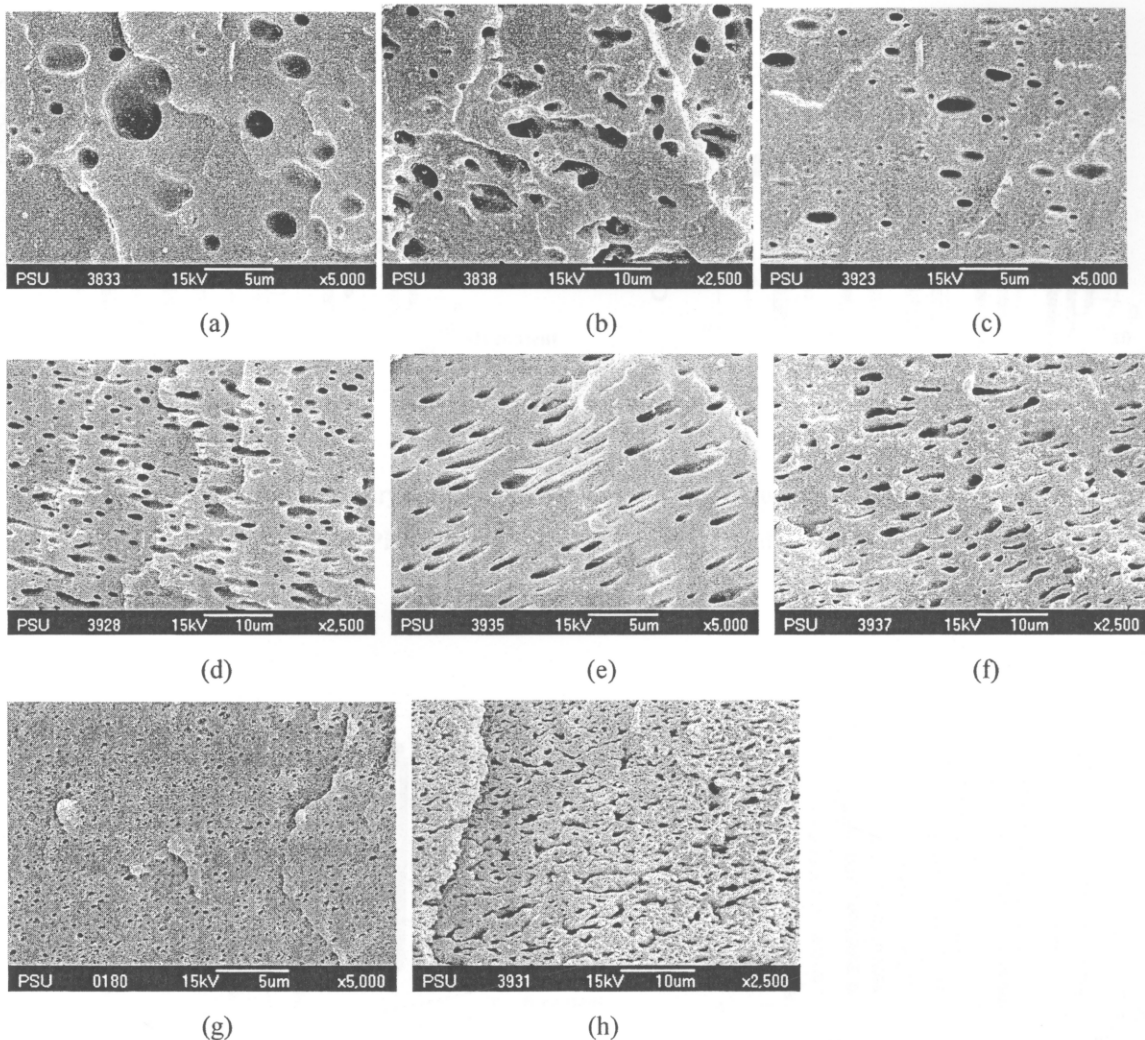


Fig. 3. SEM micrographs of NR/PE blends: (a) 10% NR/LDPE1 blend, (b) 30% NR/LDPE1 blend, (c) 10% NR/LDPE2 blend, (d) 30% NR/LDPE2 blend, (e) 10% NR/LLDPE blend, (f) 30% NR/LLDPE blend, (g) 10% NR/HDPE blend, and (h) 30% NR/HDPE blend.

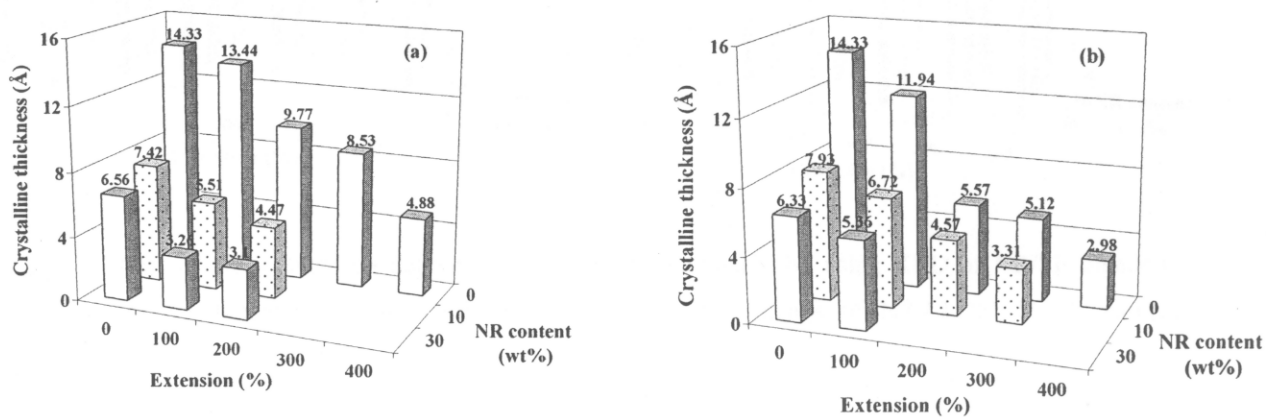


Fig. 4.

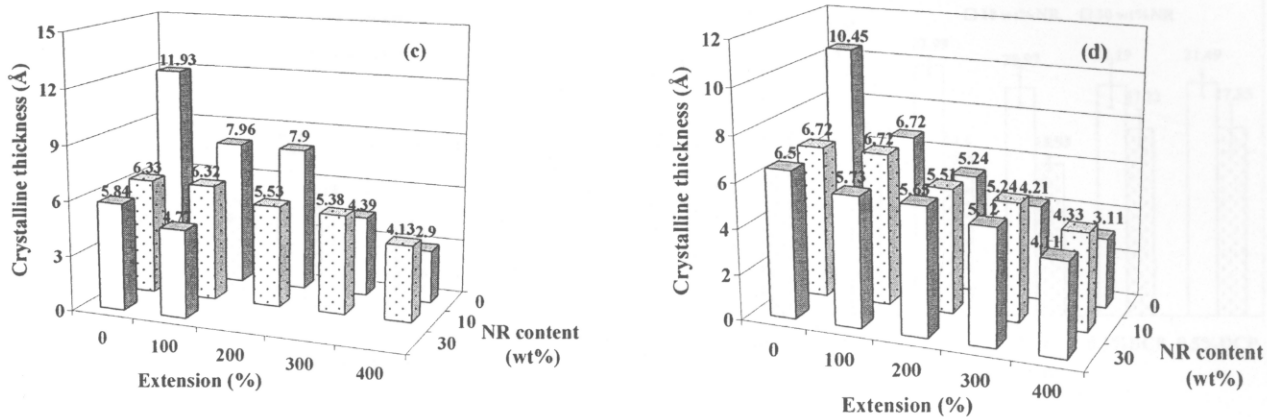


Fig. 4. Effect of NR content on crystalline thickness investigated by using XRD of NR/PE blends at various extensions: (a) NR/LDPE1 blends, (b) NR/LDPE2 blends, (c) NR/LLDPE blends, and (d) NR/HDPE blends.

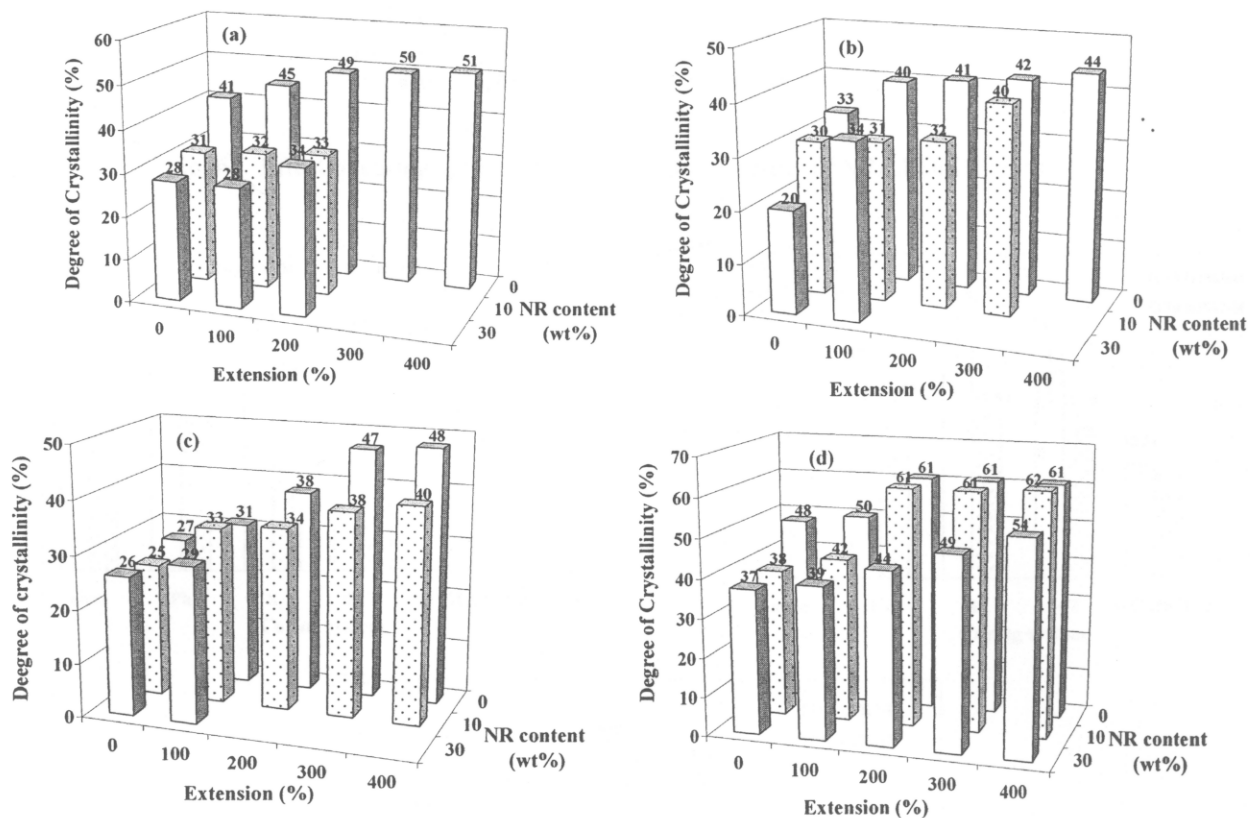


Fig. 5. Effect of NR content on degree of crystallinity investigated by using XRD of NR/PE blends at various extensions: (a) NR/LDPE1 blends, (b) NR/LDPE2 blends, (c) NR/LLDPE blends, and (d) NR/HDPE blends.

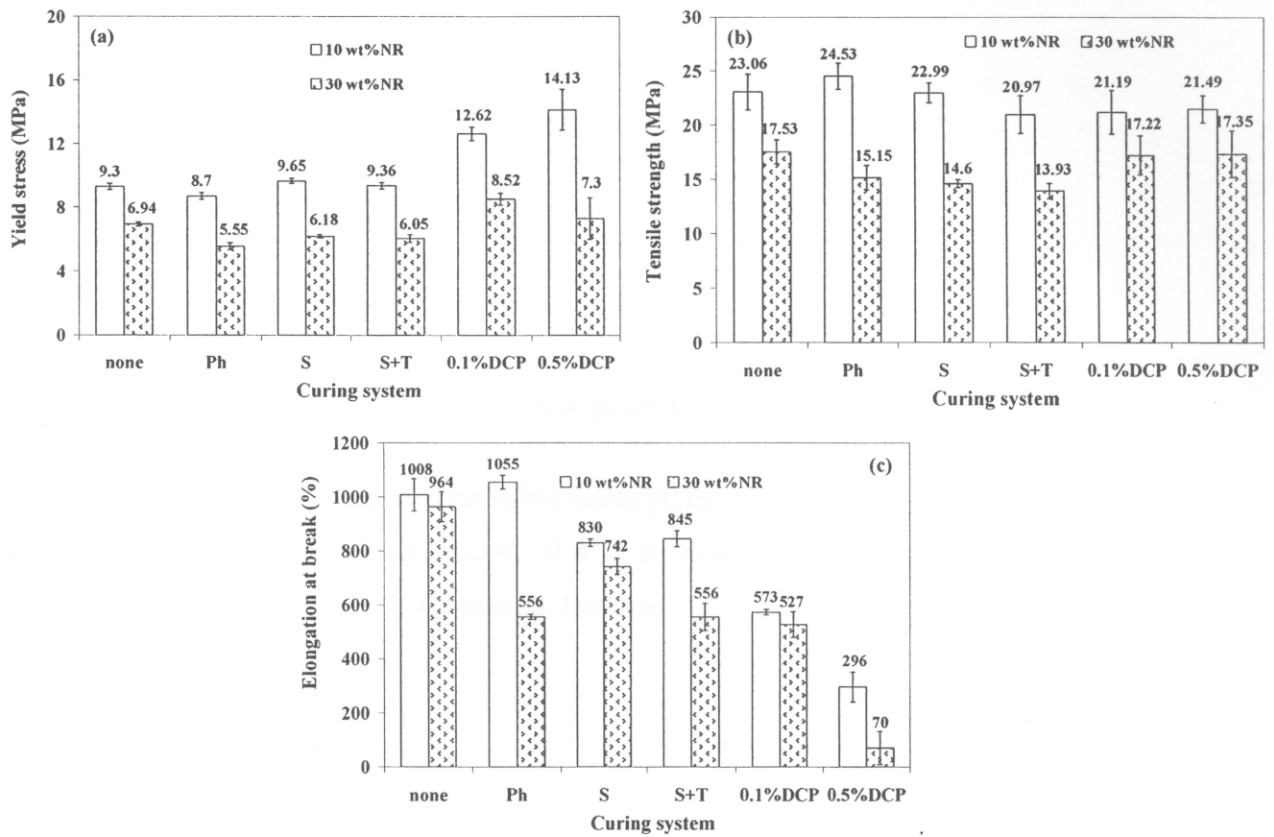


Fig. 6. Effect of curing system of NR on tensile properties of NR/LLDPE blends.

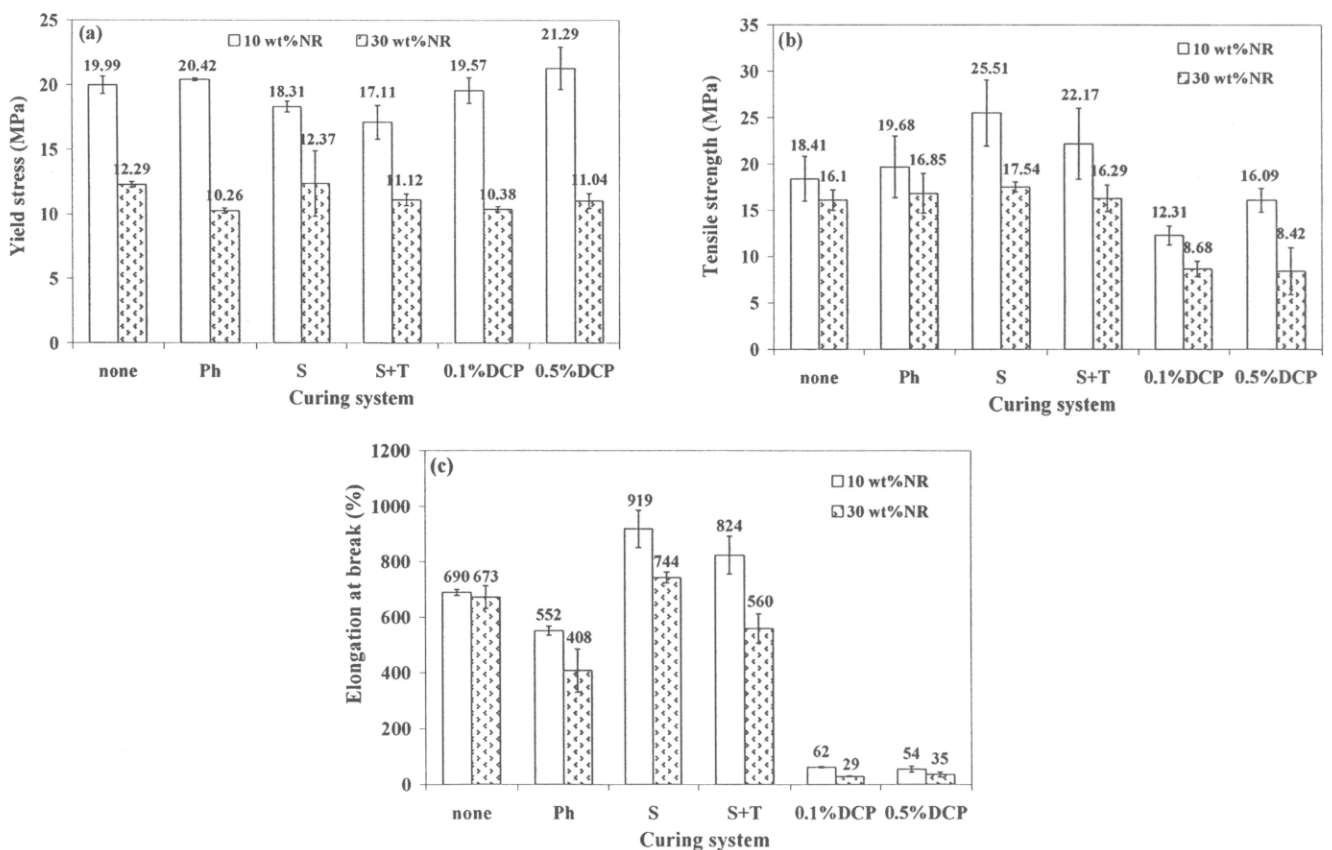


Fig. 7. Effect of curing system of NR on tensile properties of NR/HDPE blends.

ภาคผนวก ง

บทคัดย่อเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference
2007: Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap,
Cambodia, November 12 – 13, 2007.

Mechanical Properties of Poly(Ethylene Vinyl Acetate) Blended with Epoxidized Natural Rubber: Effect of Curing Agents

V. Tanrattanakul*, T. Kaewprakob

Polymer Science Program, Faculty of science, Prince of Songkla University
Hadyai, Songkla 90112 Thailand

(*corresponding author, e-mail: varaporn.t@psu.ac.th)

Abstract

Poly(ethylene vinyl acetate) copolymer (EVA) was blended with epoxidized natural rubber (ENR) by using an internal mixer. Rubber blends contained 10 and 30 wt% of ENR and were cured with various curing agents including sulfur, peroxide and phenolic resin, and the mixture of them. Tensile properties, tear strength, thermal ageing resistance and heat shrinkability were investigated. It is found that ENR decreased properties of EVA although morphology of the rubber blends showed compatibility of the blends.

Keyword: epoxidized natural rubber, rubber blends, mechanical properties, heat shrink.

1. Introduction

NR-based blends are widely used in many applications and widely studied to seek a new polymer blends or rubber blends. In contrast, rubber blends based on ENR has a few report (Kannan et al., 1995; Mohamad et al., 2006; Zurina et. al., 2006). The objective of this study is to investigate mechanical properties and heat shrinkability of EVA/ENR blends.

2. Materials and Method

The EVA contained 18 mol% vinyl acetate and ENR contained 50 mol% epoxidation (ENR50) were used. Curing agent included sulfur, DCP (98%) and phenolic resin (SP1045). All chemicals were commercial grade and used as received. Rubber blends were prepared by using an internal mixer and compressed to obtain a vulcanized sheet. Rubber blends contained ENR 10 and 30 wt%. Curing system was classified into 2 types: 1 curing agent and 2 curing agents. Tensile properties, tear strength and thermal aging resistance were tested according to ASTM D412C, ASTM D624C, ASTM D573 respectively. Heat shrinkability of the blends were reported as percentage of heat shrinkage (HS, %).

3. Results and Discussion

Figure 1a and 1b represent stress-strain curves of the blends containing 10 %ENR and 30 %ENR respectively. Tensile properties of these blends are listed in Table 1. For the blends containing 10 %ENR, DCP provided lowest tensile properties. For the 30 %ENR – blends, DCP still gave the lowest modulus but it provided the longest elongation at break. Changes in tensile properties and tear strength of these blends are illustrated in Table 2 and Figure 2 respectively.

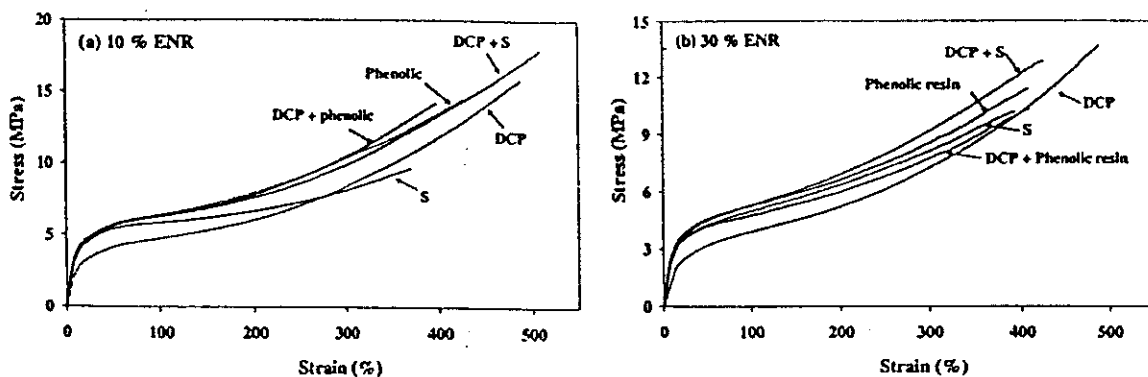


Figure 1. Stress-strain curves of EVA/ENR blends

Table 1. Tensile properties of rubber blends

Curing system	10 %ENR			30 %ENR		
	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)
DCP	25.72	16.69	508	13	13.64	492
S	45.51	20.74	808	27	10.95	414
Phenolic resin	49.07	23.33	697	33	10.27	404
DCP + S	48.63	26.25	688	28	12.85	426
DCP + Phenolic	43.14	27.97	643	29	10.27	404

Table 2. Changes in tensile properties of rubber blends after aging at 70 °C for 7 days

Curing system	10 %ENR			30 %ENR		
	ΔE (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\epsilon_b$ (%)	ΔE (%)	$\Delta\sigma_b$ (%)	$\Delta\epsilon_b$ (%)
DCP	22.24	49.43	52.56	48.01	13.27	20.12
S	12.57	-3.47	-3.22	10.61	34.98	41.06
Phenolic resin	5.62	-13.46	12.20	-0.51	-15.29	2.97
DCP + S	3.72	-39.92	-26.60	10.05	18.13	21.13
DCP + Phenolic	16.57	10.30	25.19	2.58	-14.41	-20.79

It is observed that phenolic resin system showed the lowest changes in tensile properties after thermal aging, which is the favorite system. The higher ENR content the lower tear strength of the blends. All curing systems displayed similar tear strength. Heat shrinkage of the blends is tabulated in Table 3. The samples were stretched at 200 – 500 % prior to heating at a certain condition, then quenched in ice water. The specimens were taken out from the grip and heated again to measure heat shrinkability.

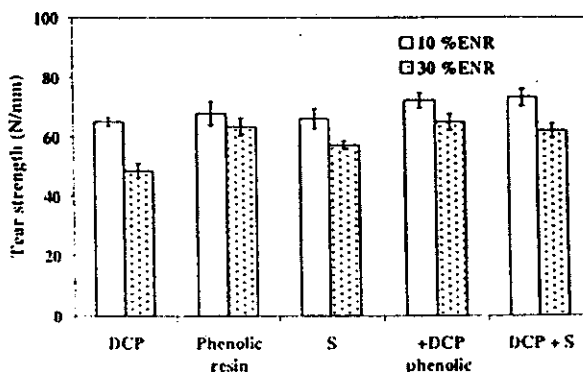


Figure 2. Tear strength of the blends.

Table 3. Heat shrinkage of the blends^a

Curing system	10 %ENR blend			30 %ENR blend		
	300 %	400 %	500 %	300 %	400 %	500 %
DCP	74	78	83	76	80	83
S	55	54	- ^b	74	75	- ^b
Phenolic resin	57	67	- ^b	76	- ^b	- ^b
DCP + S	75	80	84	75	78	- ^b
DCP + Phenolic	76	80	84	73	78	81

^a unit of heat shrinkage = %

^b specimen was broken during stretching

The addition of ENR did not affect heat shrinkability of EVA. As expected, heat shrinkage increased with increasing stretching ratio because of more molecular orientation and more residual stress. Although DCP system earned lowest tensile properties, but it yielded best heat shrinkability. The breaking of specimens during stretching may be due to the particle size of ENR restricting ductility of EVA.

4. Conclusion

Mechanical properties and heat shrinkability of EVA blended with ENR were investigated. It is found that ENR decreased tensile properties and tear strength of EVA for all curing systems. Heat shrinkage of the blends depended on curing system.

Acknowledgements

The authors would like to thank Thailand Research fund (grant number: RMU508001) and the Graduate School, Prince of Songkla University for financial support.

5. References

- Kannan, S., Bando, G.B., Bhowmick, A.K. and Mathew, N.M. (1995). Structure-property relationship of blends of ethylene-co-vinyl acetate and epoxidized natural rubber, *Journal of elastomer and Plastic*, 27, 268-280.
- Muhamad, Z., Isamil, H, and Theyy, C. (2006). Characterization of epoxidized natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend: effect of blend ratio. *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 1504-1515.
- Zurina, M., Isamil, H, and Ratnam, C.T. (2006). Characterization of irradiation-induced crosslink of epoxidized natural rubber/ethylene vinyl acetate (ENR-50/EVA) blend. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 2723-2730.

ภาคผนวก จ

บทคัดย่อเสนอผลงานแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการ the 8th European Technical Symposium on Polyimides & High Performance Funcional Polymers (STEPI 8),
University Montpellier II, Montpellier, France, June 9 – 11, 2008.

Effect of epoxidized natural on heat shrinkability of ethylene-vinyl acetate copolymer

Varaporn Tanrattanakul¹ and Thongsak Kaewprakob

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University,
Hatyai, Songkla 90112, Thailand

Abstract

Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) containing 18 mol% of vinyl acetate was blended with epoxidized natural rubber (ENR) containing 50 mol% of epoxidation. Polymer blends were prepared in an internal mixer at 100 °C with a rotor speed of 70 rpm. Dicumyl peroxide (DCP) was used as a curing agent. Polymer blends consisted of 10 and 30 wt% of ENR. Compression molded specimens were prepared at 160 °C for 10 min. Heat shrinkability testing was carried out at various conditions. Testing parameters included extension (λ), stretching temperature (T_1), stretching time (t_1), shrinking temperature (T_2) and shrinking time (t_2). Tensile properties, tear resistance and thermal ageing resistance of the blends were determined according to ASTM D412C, ASTM D624C and ASTM D573 respectively. It is found that the curing agent was necessary for increasing heat shrinkage of EVA and the blends. Heat shrinkage increased with increasing λ , T_1 and T_2 . The maximum shrinkability obtained was 82 % and 80 % for EVA and EVA/ENR blends respectively. The addition of ENR did not improve shrinkability and slightly decreased mechanical properties of EVA. XRD and DSC were used to characterized changes in degree of crystallinity due to chain orientation. XRD technique showed that degree of crystallinity increased with increasing extension and decreased with addition of ENR, whereas DSC technique did not showed changes in degree of crystallinity.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PHENOL-FORMALDEHYDE RESINS WITH PEROXY GROUPS

Michael Bratyshak*, Marc J.M. Abadie** and Olena Astakhova*

*Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine

mbratyshak@polynet.lviv.ua

**Laboratory of Polymer Science & Advanced Organic Materials-LEMP/MAO-CC021 Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 05, France

abadie@univ-montp2.fr

Abstract

The products on the based on the phenol-formaldehyde resins (PhFRs) are characterized by a series of positive properties and are used in different branches of industry for the producing of variable goods. The presence of reactive hydroxyl groups in PhFRs allows their chemical modification by lowmolecular compounds, with following improvement of their properties.

In this work we have studied the possibility of obtaining PhFRs containing unstable peroxy groups in their structures. If successful, this should allow an extension of the PhFRs application. In particular, we would like to see these materials playing the double role as curing agents and property-modifying additives. To increase the probability of achieving our objectives, we have followed three following routes:

- i) chemical modification of industrial PhFRs with 1,2-epoxy-3-tert-butylperoxypropane;
- ii) chemical modification of polyglycidylphenolformaldehyde resins with hydroperoxides;
- iii) polycondensation of phenols containing the peroxy group with phenol and formaldehyde.

The PhFRs containing peroxy groups have the number-average molecular mass ranged from 380 to 720. Active oxygen content is in the range from 0.9 to 4.5 %. The formation of three-dimensional networks on the bases unsaturated of resins and rubber compounds have been studied.

¹ Corresponding author, Tel +66-89-7354720, Fax +66-74-446925, e-mail: varaporn.t@psu.ac.th

• JUNE 9, 2008
Monday Afternoon

SESSION 1c NEW SYNTHETIC METHODS

Chairman : Prof. Yakov S. Vygodskii

- C9 14:30 - 14:50 S.M. Seyedmohaghegh, M. Amoozadeh, M. Mashhadizadeh
"Electrochemical synthesis and characterization of Au/polyaniline and Ag/polyaniline nanocomposite"
(Iran polymer & Petrochemical Institute, Tehran, Iran - kharizmi university)
- C10 14:50 - 15:10 Varaporn Tanrattanakul and Thongsak Kaewprakob
"Effect of epoxidized natural on heat shrinkability of ethylene-vinyl acetate copolymer" (Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hatyai, Songkla 90112, Thailand)
- C11 15:10 - 15:30 Michael Bratychak, Marc J.M. Abadie and Olena Astakhova
"Synthesis and Properties of Phenol-Formaldehyde Resins with Peroxy Groups"
(Lviv Polytechnic National University, 12, St. Bandera Str., 79013 Lviv, Ukraine - Laboratory of Polymer Science & Advanced Organic Materials-LEMP/MAO-CC021 Place Eugene Bataillon, 34095 Montpellier CEDEX 05, France)

~~15:30 - 16:00 Coffee/Tea/Poster~~

SESSION 2 POLYIMIDES / SILANES

Chairman : Prof. Alexander Rusanov

- C12 16:00 - 16:20 V. Tskhovrebashvili, L. Kemkhadze, G. Tsintskaladze
"Polymerization of the Dimethylcyclosloxanes in the presence of zeolite catalyst"
(I. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0128, Georgia)
- C13 16:20 - 16:40 M. Bruma, M. D. Damaceanu, A. L. Rusanov
"Polyimides Containing Siloxane Groups in the Main Chain"
(Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi, Romania - Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Vavilova str. 28, Moscow 119991, Russia)

- C14 16:40 - 17:00 Xiaolan Zhou, Xiaofei Wang, Yanhong Hu, Liqiang Wan, Farong Huang, Lei Du
"Synthesis and Characterization of New Poly(dimethylsilylene ethynylene-phenyleneethynylene)s with Triazole Units" (School of Material Science and Engineering, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road, Shanghai 200237, P. R. China)
- C15 17:00 - 17:20 O.V. Mukbaniani
"ORGANOSILICON BLOCK COPOLYMERS WITH VARIOUS ARRANGEMENTS OF LADDER FRAGMENTS IN DIMETHYLSILOXANE CHAIN"
(I. Javakhishvili Tbilisi State University, I. Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0128, Georgia)
- C17 17:20 - 17:40 M. D. Damaceanu, R. D. Rusu, M. Bruma
"COMPARATIVE STUDY OF AROMATIC POLYAMIDES CONTAINING OXADIAZOLE AND SILICON IN THE MAIN CHAIN" ("Petru Poni" Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Gr. Ghica Voda 41A, Iasi-700487, ROMANIA)
- C18 17:40-18:00 Jianxiang Huang, Wei Du, Jian Zhang, Farong Huang, Lei Du
"Investigation of a Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified with Acetylene-Functional Benzoxazine" (School of Material Science and Engineering, Key laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, 130 Meilong Road, Shanghai 200237, P. R. China - Changhai Composites Science and Technology Co. Ltd)

ภาคผนวก ฉ

บทคัดย่อเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ the 2nd International Conference on
Advances in Petrochemicals and Polymers, โรงแรมอิมพีเรียล คีวันส์ปาร์ค กรุงเทพฯ, 25-28

มิถุนายน 2550



ICAPP2007 – The 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers

June 25th – 28th, 2007 Bangkok, Thailand.



- Main Page
- Welcome Messages
- Technical Program
- Book of Abstract
- Plenary Speakers
- Keynote Speakers
- Committees
- Sponsors
- Exhibitors
- Author Index
- About Thailand
- About Bangkok
- Chulalongkorn University

To celebrate His Majesty the King's 80th birthday and
 Chulalongkorn University's 90th anniversary.

Following the success of its 1st International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers held in 2003, The Petroleum and Petrochemical College, a graduate school of Chulalongkorn University, the oldest and most prestigious university in Thailand, is pleased to host the 2nd International Conference on Advances in Petrochemicals and Polymers in Bangkok, Thailand, in 2007, which is an important year for both the country and the university. For Thailand, it is an important year as we will be celebrating His Majesty the King's 80th birthday, a highly revered occasion throughout the whole country. It is also the year in which Chulalongkorn University is celebrating its 90th Anniversary. It is therefore befitting that the Petroleum and Petrochemical College is hosting this international event to celebrate these two auspicious occasions.

Organized by
**The Petroleum and Petrochemical College
 Chulalongkorn University**
 In academic partnership with
 The University of Oklahoma, USA
 Case Western Reserve University, USA
 Institut Français du Pétrole (IFP School), France
 Co-organized by
 The National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Polymers
 National Innovation Agency
 National Metal and Materials Technology Center (NSTDA)
 National Nanotechnology Center (NSTDA)
 Polymer Society (Thailand)
 PTT Research and Technology Institute

HEAT SHRINKABLE POLY(ETHYLENE VINYLACETATE) COPOLYMER BLENDED WITH EXPOXIDIZED NATURAL RUBBER

Thongsak Kaewprakob, Varaporn Tanrattanakul*

Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hadyai, Thailand 90112; varaporn.t@psu.ac.th

ABSTRACT

The objective of this study is to determine heat shrinkability of poly(ethylene vinyl acetate), EVA18, and blends of EVA with epoxidized natural rubber, ENR50. Blend composition was in the range of 10 – 50 wt% of ENR. Dicumyl peroxide (DCP) was used as a cross-linking agent. DCP was added in EVA18 by using an internal mixer at 100 °C and rotor speed of 70 rpm for 5 - 6 min. DCP content was in the range of 0.5 – 2 phr. Blends of EVA and ENR were prepared by using the internal mixer with the similar condition as described earlier. All the blends contained 0.5 phr of DCP. Compression molded specimens with 1.8 mm thickness were used. Tensile properties were tested at a speed of 500 mm/min, according to ASTM D412C. It is found that Young's modulus, yield stress, tensile strength and tear strength decreased with increasing ENR content. In contrast, yield strain increased with increasing ENR content and elongation at break seemed to be unchanged. The 5 mm x 60 mm specimens were used for heat shrinkability testing. Testing parameters included extension ratio (λ), stretching temperature (T_1), stretching time (t_1), shrinking temperature (T_2) and shrinking time (t_2). Shrinkability increased with increasing λ , T_1 and T_2 . The maximum shrinkability obtained was 82% and 80 % for EVA and EVA/ENR blends respectively. The addition of ENR did not improve shrinkability and decreased mechanical properties, this may be due to inefficient cross-linking of DCP.

1. INTRODUCTION

Heat shrinkable polymer could be called as shape-memory polymer¹. When the polymer derived enough energy such as heat, the polymer will change its shape to the original one. This means the molecules remembered their original shape, after being activated the molecules moved back to the earlier position. Processes involving shape memory phenomenon include chain entanglement, crosslinking, crystallization and formation of domain structure. Shape memory of the product is controlled by the following processes: heating above T_g and then quenching, melting and re-crystallization, or melting and phase separation. Heat shrinkage or shape recovery is the physical process, but not the chemical process. Some publications reported heat shrinkability of poly(ethylene vinylacetate) and EVA blends such as EVA crosslinked by electron beam² and dicumyl peroxide³, EVA/carboxylated nitrile rubber blend⁴, EVA/chlorosulfonated polyethylene blend⁵, EVA/polyurethane blend⁶, and EVA/polyacrylic rubber blend⁷. Based on our knowledge, there is no report about heat shrinkability of EVA/epoxidized natural rubber blend. The objective of this work was to prepare poly(ethylene vinylacetate) blended with epoxidized natural rubber for heat shrink application.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Materials

Poly(ethylene vinylacetate) copolymer contained 18 mol% vinylacetate (EVA18) and epoxidized natural rubber contained 50 mol% epoxidation (ENR50). Dicumyl peroxide (98%) was supplied by K.S. Machukit Co. All chemicals were commercial grade and used as received.

2.2 Experiment

2.2.1 Sample preparation

EVA was mixed with dicumyl peroxide (DCP) by using an internal mixer at 100°C and rotor speed of 70 rpm for 5 - 6 min, and then pressed at 160 °C to obtain a 1.8 mm-thick sheet. The specimens were cut according to the testing methods. EVA/ENR blends were prepared by using the internal mixer under similar processing condition as EVA and hot pressed at 160 °C to obtain a 1.8 mm-thick sheet. All the blends contained 0.5 phr of DCP. The blend ratios were 10 – 50 wt% of ENR.

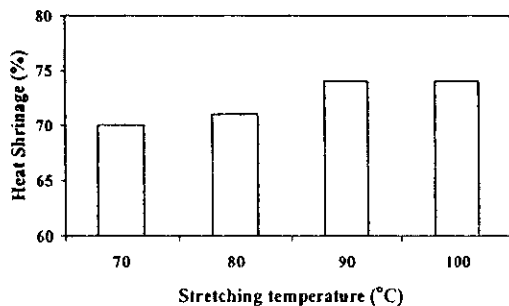


Figure 3 Effect of stretching temperature (T_1) on heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}$.

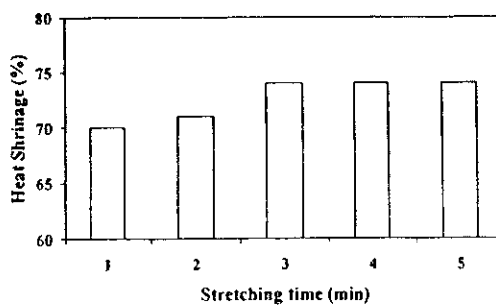


Figure 4 Effect of stretching time (t_1) on heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}$.

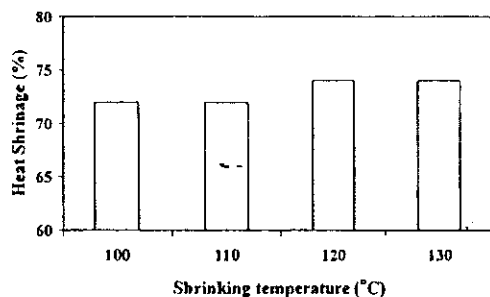


Figure 5 Effect of shrinking temperature (T_2) on heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}$.

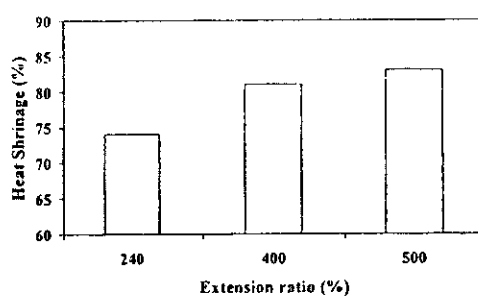


Figure 6 Effect of extension ratio (λ) on heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}$.

3.2 Heat shrinkability of EVA/ENR blends

Heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}/ENR$ blends is shown in Figure 7. Heat shrinkage of all the blends was similar to that of $EVA_{0.5EVA}$ and they were in the range of 80% - 83%. Small amount of ENR content was more efficient than high content and ENR did not increase heat shrinkage of $EVA_{0.5EVA}$. However, $EVA_{0.5DCP}$ without ENR could not be stretched longer than 500%. It was broken during heating at stretching processing (t_1). The blend containing 10 phr of ENR, therefore, was selected to study the effect of extension ratio. Similarly to EVA, the blend showed higher shrinkability with increasing extension ratio as illustrated in Figure 8. Furthermore, DCP content (0.3 - 1 phr) did not affect heat shrinkage of the blend containing 10 phr of ENR. The values were in the range of 81% - 83%.

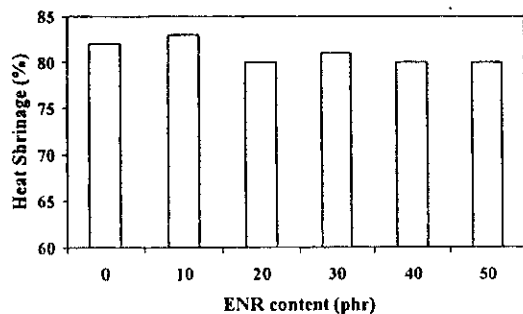


Figure 7 Effect of ENR content on heat shrinkage of $EVA_{0.5DCP}/ENR$ blends. $\lambda = 500\%$.

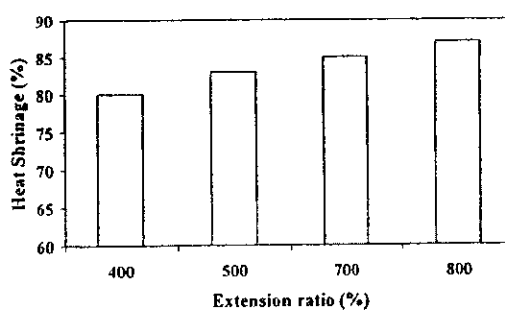


Figure 8 Effect of extension ratio on heat Shrinkage of $EVA_{0.5DCP}$ containing 10 phr of ENR.

2.2.2 Heat shrinkage testing

A 5 mm x 60 mm specimen was cut from the sheet and held in the grips of the home-made extender device. The original length of the specimen was L_0 . The specimen was manually stretched with an approximate speed of 72 mm/min at ambient condition until reached a desired extension ratio. The stretched specimen was heated (stretching temperature; T_1 ; stretching time: t_1) and quenched in ice-water ($\sim 5^\circ\text{C}$) for 5 min. The specimen was taken out from the extender device and placed on the table at ambient condition for overnight. The specimen length was recorded and referred to L_1 . The specimen was heated again (shrinking temperature; T_2 ; shrinking time: t_2). Specimen length was measured after shrinking immediately. The specimen length was recorded again and referred to L_2 . The shrinkage (S) and extension ratio (λ) were defined as

$$S (\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_2} \times 100 \quad \text{and} \quad \lambda = \frac{L_1 - L_0}{L_0}$$

Three samples were tested for each specimen and S was reported in term of an average value.

2.2.3 Mechanical properties testing

Tensile testing and tear resistance were tested according to ASTM D412C and ASTM D624C respectively. Ten samples were tested for every specimen.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Heat shrinkability of EVA

It is well established that linear amorphous polymer is unable to produce the heat shrinkable material¹. Although EVA18 is a semi-crystalline polymer, it needed to be crosslinked for heat shrink application, similarly to other works²⁻⁷ that used crosslinked EVA. Based on a preliminary study, the uncrosslinked EVA did not show heat shrinkage behaviour. Degree of crosslink may affect heat shrinkability of EVA. In this study, the degree of crosslink should be controlled by DCP content and cure time. Figure 1 represents heat shrinkage of EVA containing various DCP content. All specimens were prepared as the following condition: cure time = 10 min, $\lambda = 240\%$, $T_1 = 100^\circ\text{C}$, $t_1 = 5$ min, $T_2 = 120^\circ\text{C}$, and $t_2 = 2$ min. All specimens showed similar heat shrinkage (73% – 74%). EVA containing 0.5 phr of DCP ($\text{EVA}_{0.5\text{DCP}}$) was cured at different time. The specimens were prepared as stated earlier and measured heat shrinkage as shown in Figure 2. Cure time at 10 min seemed to be the best one due to shortest time and high heat shrinkage. Therefore, 10-min curing was applied for the rest of experiment.

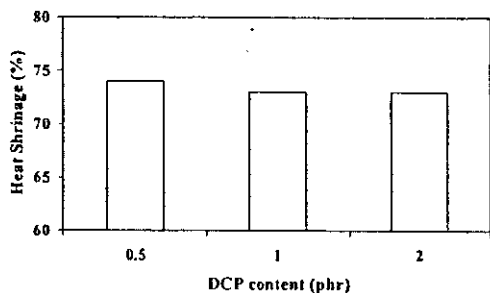


Figure 1 Effect of DCP content on heat shrinkage of crosslinked EVA.

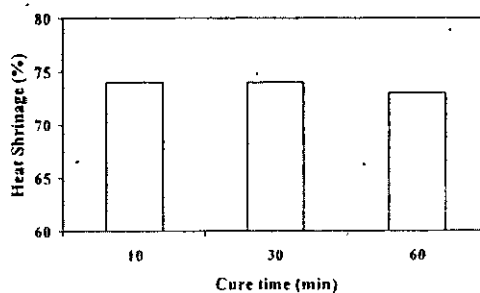


Figure 2 Effect of cure time on heat shrinkage of $\text{EVA}_{0.5\text{DCP}}$.

Effect of stretching temperature (T_1), stretching time (t_1) and stretching temperature (T_1) on $\text{EVA}_{0.5\text{DCP}}$, cured at 10 min and stretched to 240%, show in Figures 3 – 5 respectively. Heat shrinkage tended to increase with increasing T_1 , t_1 , and T_2 . However the values are in the same range: 72% – 74%. Shrinking time of 2 min and 5 min at 120°C showed similar heat shrinkage (74%). Effect of extension ratio on heat shrinkage of EVA represents in Figure 6. Heat shrinkage increased with increasing extension ratio.

3.3 Mechanical properties

Tensile properties and tear strength of EVA and the blends are tabulated in Table 1 respectively. ENR decreased Young's modulus (E), stress at break (σ_b), strain at break (ϵ_b) and tear strength of EVA. The more ENR content the less mechanical properties. This may be due to little crosslink in ENR phase.

Table 1 Tensile properties and tear strength of EVA_{0.5DCP} and the blends containing 0.5 phr of DCP.

EVA/ENR	E (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Tear strength (N/mm)
100/0	30.29±2.75	17.46±2.06	485±54	65.07± 3.98
90/10	25.72±1.03	16.69±2.30	508±58	58.83 ± 1.63
80/20	21.97±1.28	13.70±1.73	495±84	54.57 ± 3.17
70/30	13.33±1.06	13.64±0.74	492±41	48.56 ± 2.37
60/40	8.82±0.97	10.28±0.95	466±57	40.35 ± 3.56
50/50	3.77±0.46	7.08±0.69	445±68	33.45 ± 2.81

4. CONCLUSION

The crosslinked EVA specimens prepared under certain conditions showed shape-memory. It is essential to obtain crosslinked EVA for heat shrink application. In the range of DCP content used, 0.5 phr was enough in order to show heat shrink behaviour. For the good sample preparation condition of EVA_{0.5DCP}, stretching temperature (T_1) should be $\geq 90^\circ\text{C}$, stretching time (t_1) should be ≥ 3 min, shrinking temperature (T_2) should be $\geq 120^\circ\text{C}$, shrinking time (t_2) should be 2 min. ENR did not increase heat shrinkability of the blends and higher ENR content tended to decrease heat shrinkability. Only the blend containing 10 phr of DCP showed slightly higher heat shrinkage than virgin EVA. This blend composition also increased ductility of EVE leading to higher extension ratio. The extension ratio played a major role on heat shrinkage of EVA and the blends. The addition of ENR decreased tensile properties and tear strength of EVA.

Acknowledgement

The authors would like to thank Ministry of Education, Thailand Research Fund and the Graduate School of Prince of Songkla University for financial supporting. The contract grant number is RMU5080001.

References

1. Gandhi, M.V. and Thompson, B.S. (1992). Smart Materials and Structures, Chapman & Hall, New York. P. 122 – 125.
2. Data, S.K., Chaki, T.K., Tikku, V.K., Pradhan, N.K. and Bhowmich, A.K. (1997). *Padiat. Phys. Chem.* **50**, 399.
3. Li, F., Zhu, W., Zhang, X., Zhao, C. and Xu, M. (1999). *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1063.
4. Chowdhury, S.R. and Das, C.K. (2002). *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 1414.
5. Chowdhury, S.R. and Das, C.K. (2002). *Fire Mater.* **25**, 199.
6. Mishra, J.K., Chowdhury, S.R. and Das, C.K. (2001). *Mater. Lett.* **49**, 112.
7. Chowdhury, S.R. and Das, C.K. (2000). *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2088

ภาคผนวก ช

บทคัดย่อเสนอผลงานแบบโปสเตอร์ในงานประชุมวิชาการ International Rubber Conference 2007:
Natural Rubber Industry: R & D Achievements & Challenges, Siem Reap, Cambodia, November
12 – 13, 2007

Heat shrinkability of polyolefins blended with natural rubber

N. Nakkul, V. Tanrattanakul*

Polymer Science Program, Faculty of science, Prince of Songkla University
Hadyai, Songkla 90112 Thailand

(*corresponding author, e-mail: varaporn.t@psu.ac.th)

Abstract

Polyethylene (PE) was blended with natural rubber (NR) in an internal mixer. Three types of PE were used: HDPE, LLDPE and LDPE. The blends contained 10 and 30 wt% of NR without chemicals. Heat shrink test was performed at various stretching ratios. Tensile properties were carried out according to ASTM. All properties of the blends were compared to those of the virgin PE. It is found that NR tended to decrease heat shrinkability of all PE's and heat shrinkability increased with increasing stretching ratio. HDPE and LLDPE showed similar heat shrinkage whereas LDPE provided low values in both the blends and the virgin plastic. NR decreased tensile strength and elongation at break of PE's.

Keyword: natural rubber, polymer blends, polyethylene.

1. Introduction

The ability of stretched polymers to shrink when they are heated is one of the useful properties. This characteristic is applied to many products, i.e. cable industries, packaging industries, heat shrinkable foils and jackets. One of the basic requirements of polymers for this manner is being a crystalline polymer. Polyethylene (PE) family is widely used and commercialized for this application; therefore, a few articles have been published. Li et al. (2000) employed electron irradiation for crosslinking PE prior to testing its heat shrinkability. Mishra et al. (2002) studied heat shrinkability of reactive blends between LDPE and carboxylated nitrile rubber. The objective of this work is to investigate the effect of natural rubber on heat shrinkability of PE.

2. Materials and Method

High density polyethylene (HDPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and low density polyethylene (LDPE) were blended with 10 and 30 wt% of natural rubber (NR), STR5CV60, in the Brabender[®] internal mixer at the rotor speed of 60 rpm for 5 min. The blends containing LDPE were processed at 140 °C while the others were processed at 150 °C. No chemicals and curing agents were added. The blends were sheeted in a two-roll mill immediately after uploading from the mixer. The compression molded specimens were prepared at 170 °C for 7 min to obtain the 1.5 mm-thick sheets. A procedure of heat shrinkability experiment is shown in Figure 1. Due to the crystallinity of the polyolefins, it was necessary to heat the specimens before stretching although they were blended with NR. Although the heated specimens were stretched with in 50 sec, they became cooled as the stretching process was done at ambient environment. Therefore, the stretched samples were heated again for a specific period (t_2) prior to quenching in the ice water. In the last step, the specimens were taken off from the

grips and heat shrinking was carried out at T_1 for t_3 . Temperature and time of each step for each blend are listed in Table 1. Heat shrinkage (HS) was calculated according to equation 1.

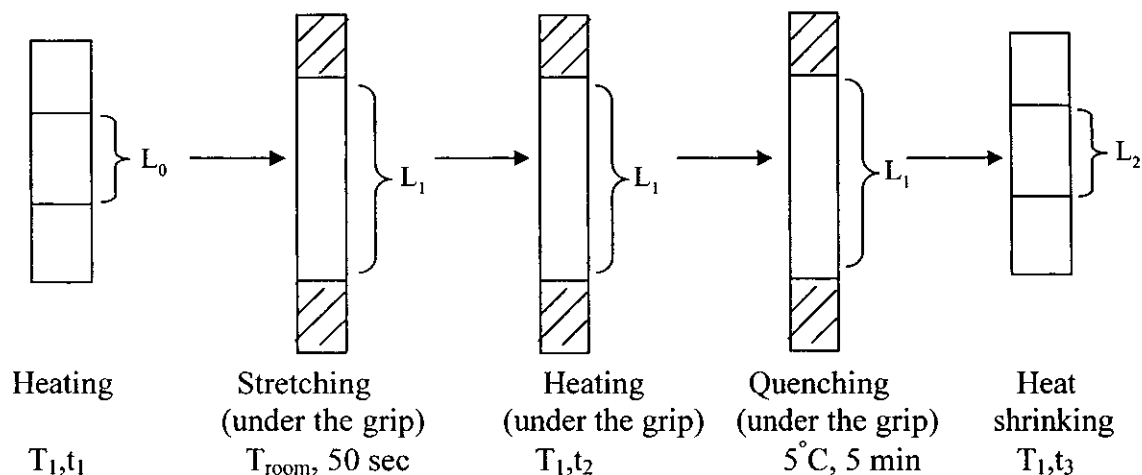


Figure 1. Schematic diagram of heat shrinking experiment

Table 1. Temperature and time for heat shrinking experiment

Polyolefin	$T_1/T_2/T_3$ ($^\circ\text{C}$)	t_1, t_2, t_3 (min)
HDPE	150/150/150	3/2/2
LLDPE	135/135/135	2/1/1
LDPE1	100/100/100	3/1/1

$$HS (\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (1)$$

3. Results and Discussion

Heat shrinkage of virgin PE and polymer blends are listed in Table 2. As stretching ratio increased from 200 % to 400 %, all samples showed an increase in heat shrinkage. LDPE 1 has higher melt index than LDPE 2. LDPE was not suitable for this application. NR decreased heat shrinkage of the blends and also decreased tensile strength and elongation at break of the blends as shown in Figure 2.

Table 2. Heat shrinkage of polymer blends at various stretching ratio

NR (%)	HDPE			LLDPE			LDPE1			LDPE2		
	200 %	300 %	400 %	200 %	300 %	400 %	200 %	300 %	400 %	200 %	300 %	400 %
0	69	77	80	69	77	80	47	57	*	34	44	*
10	66	76	79	63	72	74	63	*	*	51	*	*
30	60	75	78	63	69	72	*	*	*	*	*	*

* specimens broken during stretching.

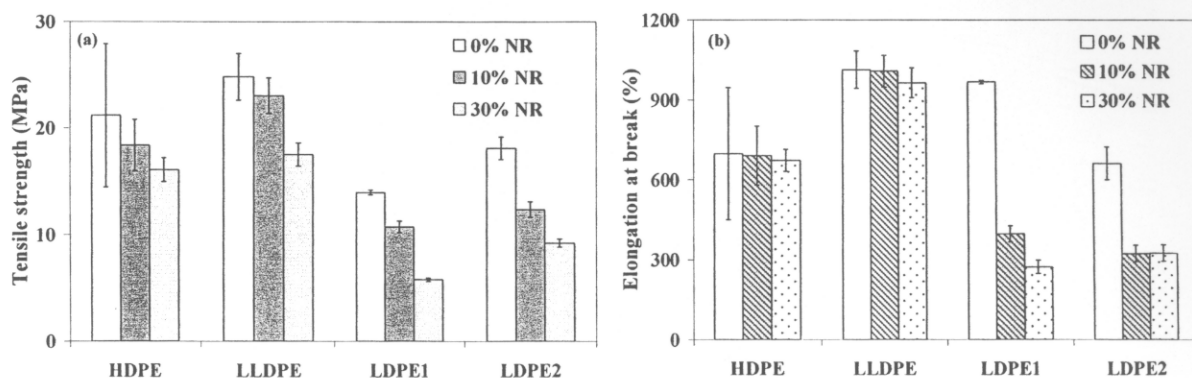


Figure 2. Tensile properties of the blends and virgin PE

4. Conclusions

NR showed deterioration in heat shrinkability and tensile properties of all blends. This is due to the incompatibility between PE and NR. The effect of NR on blend morphology and crystallinity of PE will be investigated in the future work.

Acknowledgements

The authors would like to thank Thailand Research fund (grant number: RMU508001) and the Graduate School, Prince of Songkla University for financial support.

5. References

- Li, H.L., Ujihira, Y., Shukushima, S., and Ueno, K. (2000). Variation of size, numerical concentration and size distribution of free volume of heat shrink polyethylene prepared by electron irradiation cross-linkage with temperature probed by positron annihilation technique, *Polymer*, 41, 93-99.
- Mishra, J.K., Raychowdhury, S., and Das, K. (2002). Heat shrinkability polymer blends based on graft low-density polyethylene and carboxylated nitrile rubber, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21, 198-199.