

บทความวิจัย

ผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติของยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีน (CR) และยางธรรมชาติ (NR) ที่เสริมแรงด้วยซิลิกา

กรรณิกา หัตถะปะนิตย์^{1,2*} ฐานันดร วันทะนะ^{1,2} และ พงษ์ธร แซ่อู๋^{1,2}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์หลักเพื่อศึกษาผลของคลอรีเนตเตดพาราฟิน (chlorinated paraffin) ต่อสมบัติของยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีน (CR) และยางธรรมชาติ (NR) โดยได้เริ่มต้นการศึกษาด้วยการนำยางคลอโรพรีนไปผสมกับยางธรรมชาติในเครื่องผสมระบบปิดที่สัดส่วนการผสมเท่ากับ 75/25 โดยใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรงในปริมาณ 30 phr จากนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟิน โดยคลอรีเนตเตดพาราฟินที่นำมาใช้ในการทดลองมี 2 ชนิด ได้แก่ Cereclor S45 และ Cereclor 48 หลังจากการผสมเคมีจึงนำยางคอมพาวด์ไปทดสอบสมบัติต่างๆ ต่อไป จากการศึกษาพบว่าแม้ว่าการเติมคลอรีเนตเตดพาราฟินจะมีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิต เพราะคลอรีเนตเตดพาราฟินจะทำให้ยางคอมพาวด์มีความเหนียวต่ำลง ซึ่งจะส่งผลทำให้พลังงานที่ใช้ในการผสมลดลงตามไปด้วย แต่เนื่องจากคลอรีเนตเตดพาราฟินมีฤทธิ์ในการหน่วงปฏิกิริยาขวางรูป ดังนั้น ยางคงรูปที่ได้จึงมีสมบัติเชิงกลต่างๆ ต่ำลง เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณการเติมเท่ากันพบว่า Cereclor S45 มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงกระบวนการผลิตสูงกว่า Cereclor 48 ทั้งนี้เนื่องจาก Cereclor S45 มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดที่ต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม ในภาพรวมพบว่า Cereclor 48 ทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่า Cereclor S45 เล็กน้อย (ยกเว้นสมบัติความต้านทานต่อการขีดถู) ยิ่งไปกว่านั้น จากการศึกษาสมบัติความทนทานต่อความร้อนพบว่าทั้งชนิดและปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟินส่งผลต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพันธ์ของยางผสมน้อยมาก อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินก็ส่งผลทำให้ค่า 100% โมดูลัสสัมพันธ์มีแนวโน้มสูงขึ้น

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ, ยางคลอโรพรีน, ยางผสม, ซิลิกา, คลอรีเนตเตดพาราฟิน

¹ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย จ.ปทุมธานี

² ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล จ.นครปฐม

* ผู้เขียนที่ประสานงาน, e-mail: kannikh@mtec.or.th

Influence of Chlorinated Paraffin on Properties of Silica-Filled CR/NR Blend

Kannika Hatthapanit^{1,2*} Thanandon Wantana^{1,2} Pongdhorn Sae-oui^{1,2}

ABSTRACT

This research aims to study the influence of chlorinated paraffin on properties of CR/NR blend. Preparation of the rubber compounds was carried out by blending chloroprene rubber with natural rubber (at the blend ratio of 75/25) in an internal mixer. The amount of reinforcing silica was fixed at 30 phr while the type and content of chlorinated paraffin were varied. Two types of chlorinated paraffin were selected in this study, i.e., Cereclor S45 and Cereclor 48. After mixing, the compounds were taken for property determination. The results reveal that the incorporation of chlorinated paraffin gives rise to the improvement in processability due to the reductions of compound viscosity and, thus, mixing energy. However, due to cure retardation effect, the mechanical properties of the blend vulcanizate are impaired in the presence of chlorinated paraffin. At a given loading, it is found that Cereclor S45 gives better processability than Cereclor 48. This is simply due to its lower molecular weight and viscosity. However, Celeclor 48 gives slightly superior mechanical properties than Cereclor S45, except the abrasion resistance. The results of aging test also reveal that both type and content of chlorinated paraffin do not significantly affect the relative tensile strength of the blend vulcanizate. The relative 100% modulus, on the other hand, tends to increase with increasing chlorinated paraffin content.

Keywords: natural rubber, chloroprene rubber, rubber blend, silica, chlorinated paraffin

¹National Metal and Materials Technology Centre, 114 Thailand Science Park, Pathumthani

²Research and Development Centre for Thai Rubber Industry, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus, Nakornprathom

* Corresponding author, e-mail: kannikh@mtec.or.th

บทนำ

ยางคลอโรพรีน (CR) เป็นยางสังเคราะห์ที่มีสมบัติเด่นหลายประการ ตัวอย่างเช่น มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงโดยไม่จำเป็นต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรง สามารถต้านทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจน โอโซน ความร้อน รวมถึงน้ำมันที่ไม่มีขั้วได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ ยางชนิดนี้ยังมีความทนทานต่อการติดไฟได้ดีอีกด้วย [1] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากยางคลอโรพรีนมีราคาค่อนข้างแพงและยังสูญเสียสมบัติความยืดหยุ่นได้ง่ายเมื่อถูกนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้น การนำเทคโนโลยีอย่างผสมมาประยุกต์ใช้จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเพราะการนำยางที่มีราคาถูกกว่า เช่น ยางธรรมชาติไปผสมกับยางคลอโรพรีนนอกจากจะทำให้ต้นทุนในการผลิตลดลงแล้ว ยังส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติความยืดหยุ่นและสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำดีขึ้นอีกด้วย [2, 3]

แม้ว่ายางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติจะมีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ไว้ในกรณีที่ต้องการนำไปใช้งานในทางวิศวกรรมแล้ว การเติมสารตัวเติมเสริมแรงบางชนิด เช่น เขม่าดำ หรือ ซิลิกา ก็เป็นสิ่งที่ไม่ได้ เพราะการเติมสารตัวเติมเหล่านี้นอกจากจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลต่างๆ ให้ดีขึ้นแล้ว [4, 5] ยังส่งผลทำให้ต้นทุนในการผลิตลดต่ำลงอีกด้วย อย่างไรก็ตาม การเติมสารตัวเติมเสริมแรงลงไปอย่างไรจะส่งผลทำให้ยางมีความหนืดสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ด้วยความยากลำบาก ซึ่งปัญหานี้จะเห็นได้อย่างชัดเจนในกรณีที่มีการใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม เพราะหมู่ไฮดรอกซิล (silanol) ที่อยู่บนพื้นผิวของซิลิกาจะทำให้ซิลิกามีอันตรกิริยาต่อกันสูง (แรงดึงดูดระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาเกิดผ่านพันธะไฮโดรเจน ซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงสูง) ดังนั้น ซิลิกาจึงแตกตัวได้ค่อนข้างยาก ทำให้ต้องใช้พลังงานในกระบวนการผสมและกระบวนการขึ้นรูปค่อนข้างสูง [6, 7] โดยทั่วไปแล้ว การปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตของยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกานั้นสามารถทำได้โดยการเติมสารเคมีบางชนิดที่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาเคมีกับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกาซึ่งจะทำให้ซิลิกาเกิดการแตกตัวได้ง่ายยิ่งขึ้นตัวอย่างที่สำคัญของสารเคมีในกลุ่มนี้ได้แก่ ไกลคอล เอมีน และสารคู่ควาไซเลน เป็นต้น นอกจากนี้ การเติมสารทำให้ยางนิ่ม เช่น น้ำมันอะโรมาติกก็มีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตของยางได้ด้วยเช่นกัน แต่เนื่องจากน้ำมันอะโรมาติกมีลื่นค่อนข้างเข้ม ดังนั้น น้ำมันชนิดนี้จึงไม่เหมาะที่จะใช้เป็นสารทำให้ยางนิ่มสำหรับผลิตภัณฑ์ประเภทที่มีลื่น ซึ่งในกรณีนี้ ผู้ประกอบการจำเป็นต้องเลือกใช้สารทำให้ยางนิ่มสังเคราะห์ชนิดอื่นๆ แทน

เป็นที่ทราบกันดีว่าคลอริเนตเตดพาราฟินเป็นสารประกอบที่นิยมนำมาใช้เป็นสารป้องกันการติดไฟร่วมกับแอนติโมนีออกไซด์ (Sb_2O_3) ในพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ [8, 9] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีโครงสร้างโมเลกุลคล้ายกับยางคลอโรพรีนและมีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูงมาก (มีสภาพเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง) ดังนั้น จึงมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถนำสารประกอบชนิดนี้มาใช้เป็นสารทำให้ยางนิ่มสำหรับยางคลอโรพรีนหรือยางผสมที่มียางคลอโรพรีนเป็นองค์ประกอบหลัก ด้วยเหตุนี้ งานวิจัยนี้จึงมีจุดประสงค์หลักเพื่อศึกษาผลของชนิดและปริมาณของคลอริเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติต่างๆ ของยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติที่ได้รับการเสริมแรงด้วยซิลิกา โดยยางผสมที่เลือกมาใช้ในการศึกษานี้จะมีสัดส่วนการผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติคงที่เท่ากับ 75/25 เพราะจากการศึกษาเบื้องต้นพบว่ายางผสมที่ได้จากสัดส่วนการผสมดังกล่าวมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันและความร้อนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี [2] ส่วนคลอริเนตเตดพาราฟินที่เลือกใช้ในการศึกษานี้มี 2 ชนิด คือ Cereclor S45 และ Cereclor 48

วิธีการทดลอง

วัสดุ

ยางคลอโรพรีน (W-grade, 44-ML1+4@100 °C) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท ดูปองค์ ดาว อีลาสโตเมอร์ จำกัด ยางธรรมชาติ (STR 5L) ผลิตโดยบริษัทยูเนียนริบเบอร์โปรดักส์ จำกัด ซิลิกา (Hisil 255s) ที่ใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงผลิตโดยบริษัทโตกุยาม่าสยามซิลิกา จำกัด คลอริเนตเตด พาราฟินที่ใช้ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ Cereclor S45 และ Cereclor 48 ผลิตโดยบริษัท INEOS เอเชียติค เคมีคอล จำกัด (สมบัติพื้นฐานของคลอริเนตเตดทั้ง 2 ชนิดนี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1) ส่วนสารเคมีชนิดอื่นๆ ที่ใช้เป็นองค์ประกอบในการผสมเคมียาง ได้แก่ บิวทิลเบนโซโทอะโซลซัลฟิโนไมด์ (Santocure-TBBS) ผลิตโดยบริษัท รีไลแอนซ์ เทคโนโลยี (Flexsys) จำกัด เอทิลีน ไธโอยูเรีย (ETU 22S) ผลิตโดยบริษัท คาวาคูชิ จำกัด แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ผลิตโดยบริษัท โคโนชิม่า เคมีคอล จำกัด และสารเคมีอีก 3 ชนิดซึ่งได้รับมาจากบริษัท เคมีมิน คอร์ปอเรชั่น จำกัด ได้แก่ กรดสเตียริก ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และ กำมะถัน (S₈)

ตารางที่ 1 สมบัติพื้นฐานของ Cereclor S45 และ Cereclor 48 (ข้อมูลจากบริษัท INEOS Asiatic Chemical Co., Ltd.)

สมบัติ	Cereclor S45	Cereclor 48
ปริมาณคลอรีน (%w/w)	45	48
ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส (Pa.s)	0.2	28.0
ความหนาแน่นที่ 40 องศาเซลเซียส	1.16	1.24
ความสามารถในการระเหย* (%w/w)	2.8	0.3
ความยาวของสายโซ่คาร์บอน	C ₁₄ - C ₁₇	> C ₂₀

หมายเหตุ: *ทดสอบภายใต้สภาวะมาตรฐานที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์

ได้ดำเนินการออกสูตรเคมียางโดยการปรับเปลี่ยนชนิดและปริมาณของคลอริเนตเตดพาราฟิน จาก 0 ถึง 16 phr ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 2 จากนั้นจึงทำการผสมเคมียางในเครื่องผสมระบบปิด (Haake-Rheomix 3000p) โดยกำหนดให้อุณหภูมิของห้องผสมเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการหมุนของโรเตอร์เท่ากับ 40 rpm ระยะเวลาในการผสมเท่ากับ 12 นาที และใช้ fill factor เท่ากับ 0.7 ในการผสมเคมียางได้ทำการบดยางทั้ง 2 ชนิดรวมกันเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเติมแมกนีเซียมออกไซด์ ร่วมกับกรดสเตียริกและบดผสมต่อเป็นระยะเวลา 2 นาที จึงทำการเติมซิลิกาและคลอริเนตเตดพาราฟิน และบดผสมต่ออีกเป็นระยะเวลา 5 นาที ช่วงสุดท้ายจึงทำการเติมซิงค์ออกไซด์ สารตัวเร่งปฏิกิริยา (TBBS และ ETU) และกำมะถันลงไปพร้อมกันแล้วผสมต่อจนครบระยะเวลา 12 นาที หลังจากนั้น จึงนำยาง

คอมพาวด์ไปรีดบนเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two-roll mill-Collin W100T) เมื่อเตรียมยางคอมพาวด์เรียบร้อยแล้วจึงนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปวัดค่าความหนืดมูนนี่ (ML 1+4@100°C) ตามมาตรฐาน ISO R289 ด้วยเครื่อง Mooney Viscometer (TechPro-ViscTec+) พร้อมทั้งทดสอบลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR, TechPro-RheoTech MD+) ตามมาตรฐาน ISO 6502 โดยบันทึกค่าระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (optimum curing time, t_c90) ค่าระยะเวลาสกอร์ช (scorch time, t_{s2}) ค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, M_L) และค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque, M_H) นอกจากความหนืดมูนนี่และลักษณะการคงรูปแล้ว ยังได้ดำเนินการทดลองเพื่อศึกษาผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่ออันตรกิริยาระหว่างซลิคา-ซลิคา โดยใช้เครื่อง Rubber Process Analyzer (Alpha Technology-RPA 2000) โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิและความถี่ที่เท่ากับ 100 องศาเซลเซียส และ 1.7 Hz ตามลำดับ จากนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนค่าความเครียดของการทดสอบจาก 0.98 ถึง 200% แล้วบันทึกค่าโมดูลัสสะสม (storage modulus, G') ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระดับของความเครียด ซึ่งระดับของอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มก้อนของซลิคาสามารถแสดงได้ด้วยค่าความแตกต่างของค่าโมดูลัสสะสมที่ความเครียดต่ำและความเครียดสูง ($\Delta G'$) [10-11]

ตารางที่ 2 สูตรการผสมเคมียาง

องค์ประกอบ	ปริมาณ (parts per hundred of rubber; phr)				
	1	2	3	4	5
ยางคลอโรพรีน	75	75	75	75	75
ยางธรรมชาติ	25	25	25	25	25
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1	1	1
แมกนีเซียมออกไซด์	4	4	4	4	4
ซลิคา	30	30	30	30	30
คลอรีเนตเตดพาราฟิน*	0	4	8	12	16
บิวทิลเบนโซโทอะโซลซัลฟิनाไมด์	1	1	1	1	1
เอทิลดีโอไอยูเรีย	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
กำมะถัน	2	2	2	2	2

หมายเหตุ: *คลอรีเนตเตดพาราฟิน 2 ชนิด ได้แก่ Cereclor S45 และ Cereclor 48

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป

หลังจากทดสอบสมบัติต่างๆ ของยางคอมพาวด์เรียบร้อยแล้ว จึงนำยางคอมพาวด์ส่วนที่เหลือไปทำการขึ้นรูปและคงรูปโดยใช้แม่พิมพ์แบบกดอัด (Wabash-Genesis G30H15GX) ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (t_c90) ที่วัดได้จากเครื่อง MDR สำหรับขึ้นทดสอบที่มีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร แต่สำหรับขึ้นทดสอบที่มีความหนามากกว่า 2 มิลลิเมตร ได้ทำการชดเชยผลของการถ่ายเทความร้อนในขณะที่ทำการคงรูปโดยทำการเพิ่มเวลาจากระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมอีกประมาณ 5 นาที สำหรับความหนาที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 6 มิลลิเมตร [12] จากนั้นจึงนำยางคงรูปที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ สมบัติแรงดึง (tensile properties) ตามมาตรฐาน ISO 37 ด้วยเครื่อง Instron universal testing machine (4301 series) โดยใช้ขึ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (type C) สมบัติความแข็ง (hardness) ตามมาตรฐาน ISO 868 ด้วยเครื่องวัดความแข็ง Wallace Shore A durometer สมบัติความต้านทานต่อการขัดถูตามมาตรฐาน DIN 53516 ด้วยเครื่อง Zwick Abrasion Tester สมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูง (compression set at elevated temperature) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ISO 815 (method B) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ด้วยเครื่องทดสอบ CEAST 6425/000 และสมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางคงรูป โดยทำการบ่มแรงขึ้นทดสอบในเตาอบ (Elastocon EB10) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำขึ้นทดสอบไปทดสอบสมบัติแรงดึง พร้อมทั้งนำผลการทดสอบที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลการทดสอบก่อนการบ่มแรงและแสดงผลในรูปของสมบัติสัมพัทธ์ (ดูสมการที่ 1 ประกอบ)

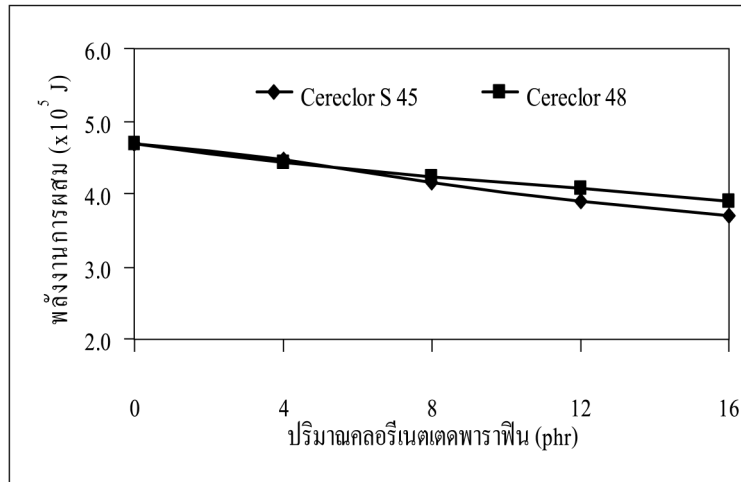
$$\text{สมบัติสัมพัทธ์} = P_a / P_i \quad (1)$$

เมื่อ P_a หมายถึง สมบัติของยางคงรูปหลังการบ่มแรง และ
 P_i หมายถึง สมบัติของยางคงรูปที่ไม่ได้รับการบ่มแรง

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

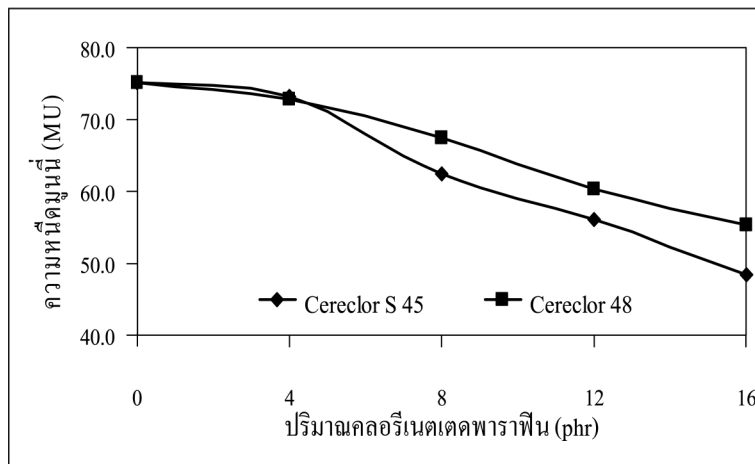
สมบัติทางกระบวนการผลิต

รูปที่ 1 แสดงผลของปริมาณคลอรีนเตตพาราฟินต่อค่าพลังงานที่ใช้ในการผสม จากรูปพบว่าพลังงานที่ใช้ในการผสมมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของคลอรีนเตตพาราฟินที่เติมลงไป ทั้งนี้เนื่องจากคลอรีนเตตพาราฟินมีลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลที่คล้ายกับยางคลอโรพรีนซึ่งเป็นวิภาคต่อเนื่องสำหรับยางผสมคูนี ดังนั้น คลอรีนเตตพาราฟินจึงสามารถผสมเข้ากับยางคลอโรพรีนได้ดี



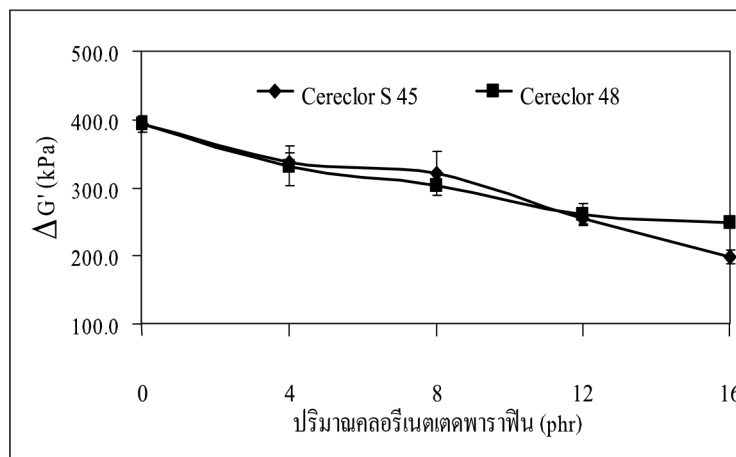
รูปที่ 1 ผลของคลอโรฟิลินต่อค่าพลังงานที่ใช้ในการผสม

นอกจากนี้ การที่คลอโรฟิลินมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจึงอยู่ในสภาพที่เป็นของเหลวซึ่งสามารถแทรกเข้าไประหว่างสายโซ่มอเลกุลของยางได้ ทำให้สายโซ่มอเลกุลของยางเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายยิ่งขึ้น ความหนืดของยางผสมจึงลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของคลอโรฟิลินที่เติมลงไปดังแสดงในรูปที่ 2 ด้วยเหตุนี้ คลอโรฟิลินจึงสามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ของยางผสมที่มียางคลอโรพรีนเป็นวัสดุภาคที่ต่อเนื่องได้เป็นอย่างดี



รูปที่ 2 ผลของคลอโรฟิลินต่อความหนืดของยางคอมพาวด์

นอกจากการลดลงของความหนืดดังกล่าวจะเกิดจากผลของการหล่อลื่น (plasticizing effect) แล้ว ยังคาดว่าน่าจะเกิดจากผลของการแตกตัวที่ดีขึ้นของซิลิกาด้วย ทั้งนี้เพราะในโมเลกุลของคลอรีเนตเตดพาราฟินมีอะตอมของคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เมื่อเติมคลอรีเนตเตดพาราฟินลงไปไปยังยางที่เสริมแรงด้วยซิลิกา คลอรีเนตเตดพาราฟินซึ่งมีสภาพเป็นของเหลวที่มีความเป็นขี้ผึ้งและมีขนาดโมเลกุลที่เล็กจะเข้าไปสัมผัสและโอบล้อม (wet) ซิลิกาได้อย่างรวดเร็ว โดยอะตอมของคลอรีนที่มีอยู่ในคลอรีเนตเตดพาราฟินจะหันเข้าหาหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกาและเกิดอันตรกิริยาต่อกันผ่านพันธะไฮโดรเจน ทำให้บนพื้นผิวของซิลิกามีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างกลุ่มก้อนของซิลิกาจึงมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟิน ดังจะเห็นได้จากการลดลงอย่างต่อเนื่องของ Payne effect ($\Delta G'$) ที่วัดได้จากเครื่อง RPA (รูปที่ 3) เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่า $\Delta G'$ แปรผันโดยตรงกับระดับของอันตรกิริยาระหว่างซิลิกา-ซิลิกา ดังนั้นผลการทดลองในรูปที่ 3 จึงยืนยันได้อย่างชัดเจนว่าการเติมคลอรีเนตเตดพาราฟินลงไปส่งผลทำให้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกา-ซิลิกามีแนวโน้มลดลง ซึ่งการลดลงของอันตรกิริยาดังกล่าวคาดว่าจะจะเป็นผลมาจากการแตกตัวที่ดีขึ้นของซิลิกานั้นเอง เมื่อซิลิกาเกิดการแตกตัวได้ดีขึ้น ยางส่วนที่ไม่สามารถไหลได้ (immobilized rubber) บางส่วนซึ่งเคยถูกจับไว้ในช่องว่างระหว่างกลุ่มก้อน (agglomerate) ของซิลิกาและถือเสมือนเป็นส่วนหนึ่งของซิลิกาที่จะถูกปลดปล่อยออกมาสู่ระบบกลายเป็นยางส่วนที่สามารถไหลได้ (mobilized rubber) ซึ่งการปลดปล่อยยางส่วนที่ไม่สามารถไหลได้ออกมาดังกล่าวจะทำให้ยางคอมพาวด์มีความหนืดต่ำลง



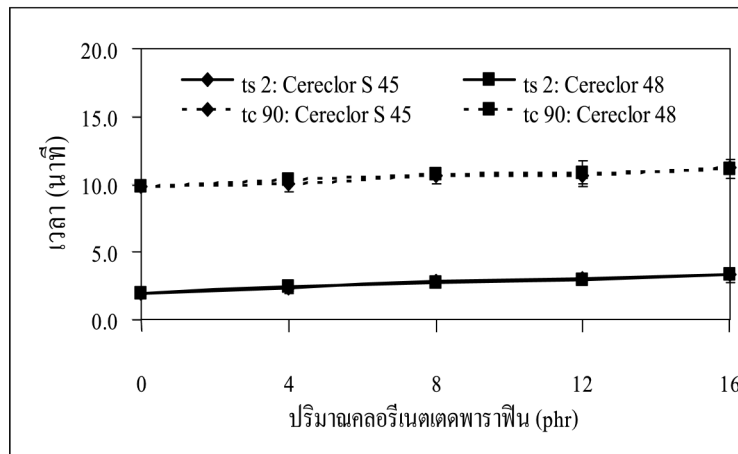
รูปที่ 3 ผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อความแตกต่างของค่าโมดูลัสสะสม ($\Delta G'$)

เมื่อพิจารณาผลของชนิดของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อพฤติกรรมการผสมและความหนืดมูนนี้ของยาง พบว่าที่ปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินเท่ากัน Cereclor S 45 จะทำให้ยางมีค่าพลังงานที่ใช้ในการผสมและความหนืดมูนนี้ต่ำกว่า Cereclor 48 แสดงว่า Cereclor S 45 สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตได้ดีกว่า Cereclor 48 ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการที่ Cereclor S 45 มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจึงสามารถแทรกเข้าไประหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางได้ดีกว่าและยังทำให้ซิลิกาแตกตัวได้ดีกว่าอีกด้วย

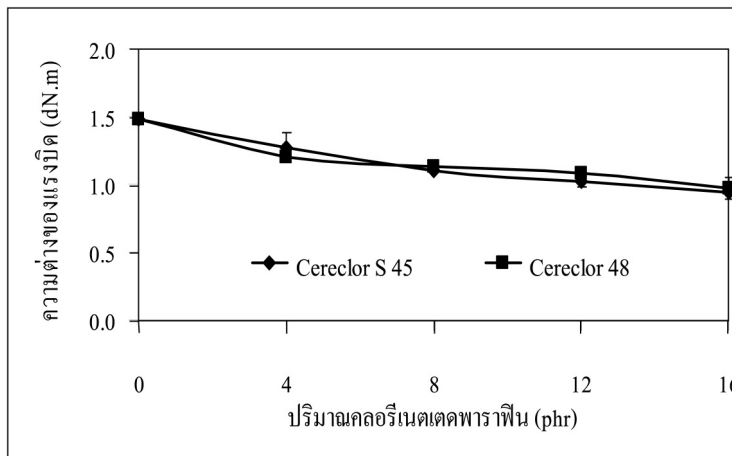
ลักษณะการคงรูป

จากการศึกษาผลของคลอรีเนตเตตพาราฟินต่อลักษณะการคงรูปของยางผสมพบว่าคลอรีเนตเตตพาราฟินทั้ง 2 ชนิดส่งผลต่อลักษณะการคงรูปของยางในลักษณะเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4 กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณของคลอรีเนตเตตพาราฟินจะส่งผลทำให้ทั้งค่าระยะเวลาสกอรัชและค่าระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมมีแนวโน้มสูงขึ้นผลการทดลองบ่งชี้ว่าคลอรีเนตเตตพาราฟินมีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยาของยางเมื่อทำการเปรียบเทียบที่ปริมาณคลอรีเนตเตตพาราฟินเท่ากันพบว่าชนิดของคลอรีเนตเตตพาราฟินไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อระยะเวลาสกอรัชและระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมของยาง

นอกจากคลอรีเนตเตตพาราฟินจะส่งผลทำให้ยางผสมเกิดการคงรูปได้ช้าลงแล้ว ยังส่งผลทำให้ยางผสมมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำลงด้วย ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 5 ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคลอรีเนตเตตพาราฟินและค่าความแตกต่างของแรงบิด ($M_H - M_L$) ที่วัดได้จากเครื่อง MDR จากรูปพบว่า การเพิ่มปริมาณคลอรีเนตเตตพาราฟินทั้ง 2 ชนิดส่งผลให้ค่าผลต่างแรงบิดของยางลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากค่าผลต่างแรงบิดแปรผันโดยตรงกับระดับของการเชื่อมโยง ดังนั้น ผลการทดลองจึงบ่งชี้ว่านอกจากคลอรีเนตเตตพาราฟินจะมีฤทธิ์ในการหน่วงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของยางแล้ว ยังส่งผลทำให้ยางคงรูปที่ได้มีระดับของการเชื่อมโยงที่ต่ำลงอีกด้วย นอกจากนี้ผลการทดลองในรูปที่ 5 ยังบ่งชี้ว่าระดับของการเชื่อมโยงของยางผสมไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของคลอรีเนตเตตพาราฟิน



รูปที่ 4 ผลของคลอรีเนตเตตพาราฟินต่อระยะเวลาสกอรัช ($t_{s,2}$) และระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม ($t_{c,90}$)



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินและค่าความแตกต่างของแรงบิด

สมบัติเชิงกล

ตารางที่ 3 แสดงผลของชนิดและปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางผสม เช่น สมบัติแรงดึง ความแข็ง และการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น จากตารางพบว่าทั้งค่าความแข็งและโมดูลัสของยางมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟิน การลดลงของค่าความแข็งและโมดูลัสดังกล่าวคาดว่าน่าจะเกิดจากหลายสาเหตุ ได้แก่ 1) ผลของความเป็พลาสติกไซเซอร์ (plasticizing effect) ของคลอรีเนตเตดพาราฟิน 2) การแตกตัวที่ดีขึ้นของซิลิกา และ 3) การลดลงของระดับการเชื่อมโยง เนื่องจาก Cereclor S45 สามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ดีกว่า ดังนั้นเมื่อทำการเปรียบเทียบที่ปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินเท่ากัน จึงพบว่า Cereclor S45 ทำให้ยางมีความแข็งและโมดูลัสที่ต่ำกว่า Cereclor 48

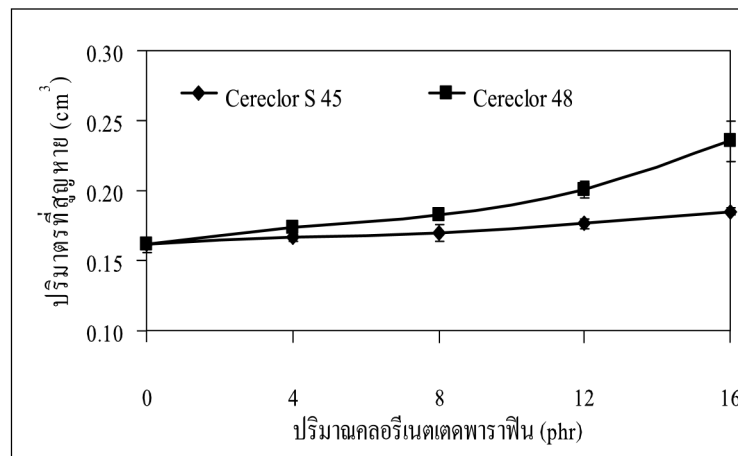
ตารางที่ 3 ผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางผสม

ชนิด	ปริมาณ (phr)	ความทนทานต่อ แรงดึง (MPa)	100% โมดูลัส (MPa)	ความแข็ง (shore A)	การเสียรูป หลังการกดอัด (%)
Cereclor S45	0	24.2 ± 1.2	1.82 ± 0.17	63.2 ± 0.5	30.2 ± 0.5
	4	21.6 ± 0.9	1.36 ± 0.05	61.2 ± 0.7	30.8 ± 1.9
	8	20.4 ± 0.8	1.24 ± 0.03	57.8 ± 0.7	31.4 ± 2.7
	12	20.0 ± 1.0	1.14 ± 0.03	55.3 ± 0.6	31.3 ± 1.1
	16	18.2 ± 0.5	0.99 ± 0.02	52.4 ± 0.5	33.3 ± 2.0
Cereclor 48	0	24.2 ± 1.2	1.82 ± 0.17	63.2 ± 0.5	30.2 ± 0.5
	4	22.5 ± 1.0	1.37 ± 0.07	61.5 ± 0.4	30.6 ± 0.6
	8	21.5 ± 0.5	1.29 ± 0.08	58.4 ± 0.5	30.7 ± 0.3
	12	20.9 ± 0.5	1.17 ± 0.03	56.9 ± 0.8	30.9 ± 0.5
	16	19.3 ± 0.3	1.11 ± 0.01	55.1 ± 1.0	31.8 ± 0.8

เมื่อพิจารณาผลของปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางผสม พบว่าคลอรีเนตเตดพาราฟินทั้ง 2 ชนิดส่งผลต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางเหมือนกัน กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินส่งผลทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางผสมมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ซึ่งการลดลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงดังกล่าวคาดว่าน่าจะเกิดจากผลของความเป็นพลาสติกไฮเซอร์และผลของการลดลงของระดับของการเชื่อมโยงที่มีอิทธิพลเหนือผลของการแตกตัวที่ดีขึ้นของซิลิกานั่นเอง เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าทั้งผลของความเป็นพลาสติกไฮเซอร์และผลของการลดลงของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงนั้นจะส่งผลในทางลบต่อค่าความทนทานต่อแรงดึง ส่วนผลของการแตกตัวที่ดีขึ้นของซิลิกาจะส่งผลทางบวกต่อค่าความทนทานต่อแรงดึง จากผลการทดลองยังพบว่าเมื่อทำการเติมคลอรีเนตเตดพาราฟินลงไปปริมาณที่เท่ากัน Cereclor 48 จะทำให้ยางคงรูปมีสมบัติความทนทานต่อแรงดึงที่สูงกว่า Cereclor S45 เล็กน้อย

เมื่อพิจารณาผลของชนิดและปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัด ที่อุณหภูมิสูง พบว่าการเพิ่มปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินส่งผลทำให้สมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดของยางผสมด้อยลงเล็กน้อย ซึ่งการด้อยลงของสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดดังกล่าวคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการลดลงของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางผสม เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติความยืดหยุ่นและสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดของยางจะแปรผันโดยตรงกับระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง [13] นอกจากนี้ จากการสังเกตยังพบว่ายางคงรูปที่มีการเติม Cereclor S45 จะมีสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดด้อยกว่ายางคงรูปที่มีการเติม Cereclor 48 เล็กน้อย ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากการระเหยออกไปของ Cereclor S45 ในระหว่างที่ทำการทดสอบที่อุณหภูมิสูง (เพราะ Cereclor S45 ระเหยได้ง่ายกว่า Cereclor 48) จึงทำให้ยางมีความยืดหยุ่นด้อยลงและมีความแข็งมากขึ้น ดังนั้น ยางผสมที่มีการเติม Cereclor S45 จึงมีสมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดที่ด้อยกว่า

ผลของชนิดและปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติความต้านทานต่อการขีดของยางผสมได้แสดงไว้ในรูปที่ 6 จากรูปพบว่า ปริมาตรของยางที่สูญเสียไปมีแนวโน้มสูงขึ้นช้าๆ ตามปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟิน แสดงว่าการเพิ่มปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินส่งผลทำให้สมบัติความต้านทานต่อการขีดของยางผสมด้อยลง โดยพบว่าการด้อยลงของสมบัติความต้านทานต่อการขีดจะเห็นเด่นชัดเฉพาะในกรณีที่มีการเติม Cereclor 48 (การเติม Cereclor S45 ทำให้สมบัติความต้านทานต่อการขีดเปลี่ยนแปลงค่อนข้างน้อย) สาเหตุที่การเพิ่มปริมาณของคลอรีเนตเตดพาราฟินส่งผลในทางลบต่อสมบัติความต้านทานต่อการขีดคาดว่าน่าจะเกิดจากการลดลงของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและการลดลงของอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของยาง (intermolecular interaction) ที่เกิดจากผลของความเป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizing effect) ของคลอรีเนตเตดพาราฟินนั่นเอง เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างคลอรีเนตเตดพาราฟินทั้ง 2 ชนิด พบว่า Cereclor S45 ทำให้ยางคงรูปมีสมบัติความต้านทานต่อการขีดสูงกว่า Cereclor 48 เล็กน้อย

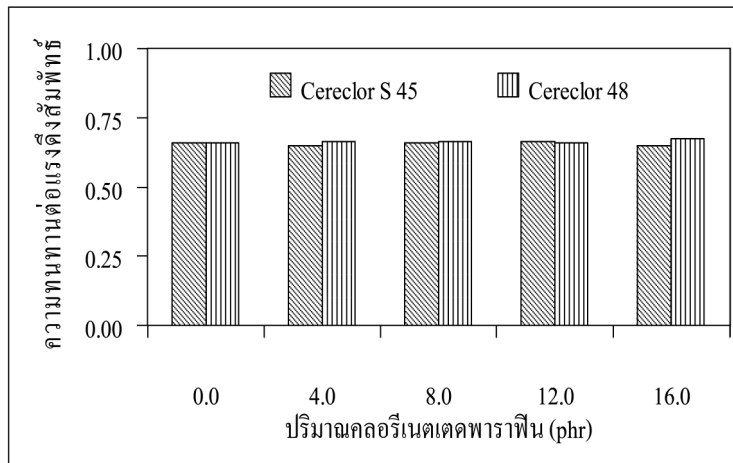


รูปที่ 6 ผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อความต้านทานต่อการขีดของยางผสม

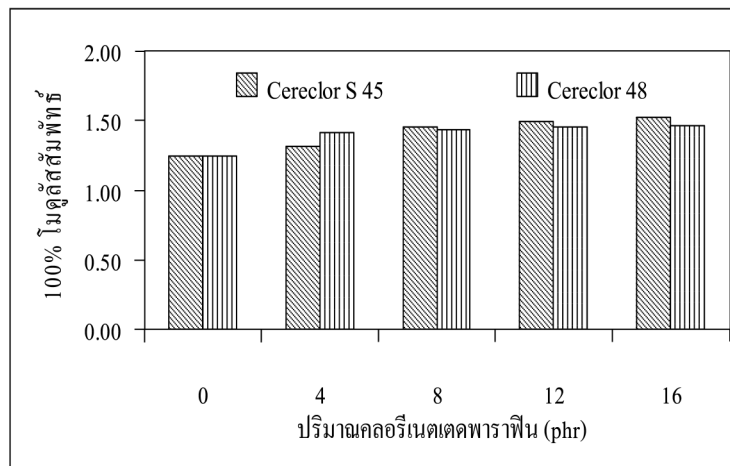
ความทนทานต่อความร้อน

รูปที่ 7 และ 8 แสดงผลของปริมาณคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อสมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางผสมซึ่งแสดงในรูปของค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์และค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์หลังการบ่มแรงที่อุณหภูมิสูง ตามลำดับ ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการบ่มแรงด้วยความร้อนส่งผลทำให้ยางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงด้อยลง ซึ่งสามารถสังเกตได้จากค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ที่ต่ำกว่า 1 การลดลงของค่าความทนทานต่อแรงดึงหลังการบ่มแรงคาดว่าน่าจะเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองบ่งชี้ว่าโมดูลัสของยางกลับมีค่าสูงขึ้นหลังการบ่มแรงด้วยความร้อน ดังเห็นได้จากค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์ที่สูงกว่า 1 ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าโมดูลัสดังกล่าวเป็นผล

มาจากการเกิด post curing ในวิภาคของยางคลอโรพรีนซึ่งเป็นเมทริกซ์นั่นเอง แม้ว่าการบ่มเร่งด้วยความร้อนอาจทำให้วิภาคของยางธรรมชาติเกิดการเสื่อมสภาพจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุล ซึ่งอาจส่งผลทำให้วิภาคของยางธรรมชาติมีค่าโมดูลัสต่ำลง แต่เนื่องจากในยางคู่ผสมนี้มียางธรรมชาติค่อนข้างน้อยและยางธรรมชาติที่มีอยู่ก็เป็นวิภาคที่กระจายตัว ดังนั้น สมบัติของยางผสมส่วนใหญ่จึงถูกควบคุมโดยวิภาคของยางคลอโรพรีนซึ่งเป็นวิภาคหลัก เป็นที่ทราบกันดีว่าเมื่อยางคลอโรพรีนได้รับการบ่มเร่งด้วยความร้อน โมเลกุลของยางชนิดนี้สามารถเกิดการคงรูปต่อไปได้ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “post curing” ซึ่งในกรณีที่ไม่มีการเติมซิลิกาลงไป ปรากฏการณ์ “post curing” ในวิภาคของยางคลอโรพรีนก็จะเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบ คือ ปฏิกิริยาการคงรูประหว่างโมเลกุลของยางด้วยกันเอง (intermolecular crosslink) และปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนภายในโมเลกุลเดียวกัน (intramolecular cyclization) [14] แต่ในกรณีที่มีการเติมซิลิกาเข้าไป ซิลิกานอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรงแล้ว มันยังสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเกิด post curing ได้อีกด้วย เพราะหมู่ไฮดรอกซิลที่มีอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมของคลอรีนในตำแหน่งอัลไลลิกของยางคลอโรพรีนที่อุณหภูมิสูงได้ ซิลิกาจึงทำหน้าที่เสมือนเป็นสะพานเชื่อมโมเลกุลของยาง ทำให้ยางมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้น [15] เนื่องจากผลของ post curing ในวิภาคของยางคลอโรพรีนมีอิทธิพลเหนือผลของการตัดขาดสายโซ่ในวิภาคของยางธรรมชาติ ด้วยเหตุนี้ การบ่มเร่งด้วยความร้อนจึงทำให้ยางผสมมีค่าโมดูลัสสูงขึ้น



รูปที่ 7 ผลของคลอรีเนตเตดพาราฟินต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางผสม



รูปที่ 8 ผลของคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนต่อค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์ของยางผสม

จากผลการทดลองยังพบว่าทั้งชนิดและปริมาณของคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนส่งผลกระทบต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางผสมน้อยมาก อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาถึงผลของปริมาณคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนต่อค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์ กลับพบว่าค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างช้าๆ ตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์น่าจะเกิดจากการระเหยออกไปของคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนในขณะที่ทำการบ่มเร่งด้วยความร้อนนั่นเอง เนื่องจาก Cereclor S45 มีความสามารถในการระเหยที่สูงกว่า Cereclor 48 ดังนั้นเมื่อได้รับความร้อน Cereclor S45 จึงระเหยออกไปจากยางในปริมาณที่สูงกว่า ส่งผลให้ยางที่มี Cereclor S45 มีค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์ที่สูงกว่ายางที่มี Cereclor 48

สรุปผลการทดลอง

แม้ว่าคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนสามารถทำหน้าที่เป็นสารทำให้ยางนิ่มในยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติได้เป็นอย่างดี เพราะพบว่าทั้งค่าพลังงานในการผสมและความหนืดของยางต่างก็มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนที่เติมลงไป แต่เนื่องจากคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนมีฤทธิ์ในการหน่วงปฏิกิริยาของรูป ดังนั้นคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนจึงส่งผลเสียต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยาง เช่น ความทนทานต่อแรงดึง ไรต์สสัมพัทธ์ ความแข็ง ความต้านทานต่อการขีดถู และการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น เมื่อเปรียบเทียบที่ปริมาณเท่ากัน พบว่า Cereclor S45 มีประสิทธิภาพในการปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตสูงกว่า Cereclor 48 อย่างไรก็ตาม ในภาพรวมพบว่า Cereclor 48 ทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่สูงกว่า Cereclor S45 เล็กน้อย (ยกเว้นสมบัติความต้านทานต่อการขีดถู) จากการศึกษาสมบัติความทนทานต่อความร้อนพบว่า การบ่มเร่งด้วยความร้อนส่งผลทำให้ยางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำลงแต่มีค่าไรต์สสัมพัทธ์สูงขึ้นเนื่องจากผลของการเกิด “post curing” ในวัฏภาคของยางคลอโรพรีน แม้ว่าผลการทดลองจะบ่งชี้ว่าทั้งชนิดและปริมาณของคลอรีนเตตราฟลูออโรเอทิลีนไม่ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางผสม แต่กลับพบว่าค่า 100% ไรต์สสัมพัทธ์

ของยางมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างช้าๆ ตามการเพิ่มปริมาณของคลอริเนตเตดพาราฟิน ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า 100% โมดูลัสสัมพันธ์ดังกล่าวคาดว่าจะเกิดจากการระเหยออกไปของคลอริเนตเตดพาราฟินในระหว่างที่ทำการบ่งแรงที่อุณหภูมิสูงนั่นเอง

เอกสารอ้างอิง

1. Nagdi, K. 1993. Rubber as an Engineering Materials. New York. Hanser. Chapter 8.
2. Sae-oui, P., Sirisinha, C., and Hatthapanit, K. 2007. Effect of Blend Ratio on Aging, Oil and Ozone Resistance of Silica-Filled Chloroprene Rubber/Natural Rubber (CR/NR) Blends. *Express Polymer Letters* 1(1): 8-14.
3. Helaly, F. M, and El-Sabbagh, S. H. 2002. Bone Metal Waste and $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ as Reinforcing Filler for NR and CR and their Blends Compared with Conventional White Filler. *Journal of Elastomer and Plastics* 34: 335-348.
4. Barlow, F. W. 1993. Chloroprene Rubber. Rubber Compounding. New York. Marcel Dekker. p. 48-53.
5. Griffin, R. W. 1981. Compounding polychloroprene rubber. U.S. patent 4269746.
6. Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., and Hatthapanit, K. 2007. Influence of Silica Loading on the Mechanical Properties and Resistance to Oil and Thermal Aging of CR/NR Blends. *Journal of Applied Polymer Science* 104: 3478-3483.
7. Wagner, M. P. 1976. Reinforcing Silicas and Silicatess. *Rubber Chemistry and Technology* 49: 704-732.
8. Camino, G., and Costa, L. 1982. Thermal Degradation of Polymer-Fire Retardant Mixtures: Part IV-Mechanism of Fire Retardancy in Polypropylene-Chlorinated Paraffin Mixtures. *Polymer Degradation and Stability* 4(3): 167-171.
9. Kaloustian, J., Arfi, C., Pauli, A. M., and Pastor, J. 1992. Thermal Analysis of Sb_2O_3 -Chlorinated Paraffin Mixtures Used for the Fireproofing of Polystyrene. *Thermochimica Acta* 204(1): 179-186.
10. Aleksey, D. D., and Dorfmann, A. 2002. The Payne Effect for Particle-Reinforced Elastomer. *Polymer Engineering and Science* 42(3): 591-604.
11. Ramier, J., Gauthier, C., Chazeau, L., and Stelandre, G. L. 2007. Payne Effect in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment. *Journal of Polymer Science* 45:286-298.
12. Blow, C. M. 1971. Rubber Technology and Manufacture. London. Butterworth.
13. Hofmann, W. 1976. Vulcanization and Vulcanizing Agents. London. Maclaren and Sons. Chapter 3.

14. Miyata, Y., and Atsumi, M. 1989. Zinc Oxide Crosslinking Reaction of Polychloroprene Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 62:1-32.
15. Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U., and Hatthapanit, K. 2007. Dependence of Mechanical and Aging Properties of Chloroprene Rubber on Silica and Ethylene Thiourea Loadings. *European Polymer Journal* 43: 185-193.

ได้รับบทความวันที่ 3 มีนาคม 2551

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 17 มิถุนายน 2551