อิทธิพลของระบบการคงรูปด้วยกำมะถันต่อสมบัติของยางอะคริโลไนไตรล์/ไทเทเนียมไดออกไซด์คอมโพสิต

ปิยวดี เลื่องเชื้อง[1], ณรงค์ เชื่องชยะพันธุ์[1],
Mohummad Azwadi Bin Sulaiman[2] และ วรรณรัตน์ เชื่องชยะพันธุ์[1,*]

[1] สาขาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี ตำบลมะขามเตี้ย อำเภอเมือง จังหวัดสุราษฎร์ธานี 84000
[2]Field Electronic Material Faculty of Earth Science Universiti Malaysia Kelantan, Malaysia

*wannarat.p@psu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมยางยางอะคริโลไนไตรล์กับไทเทเนียมไดออกไซด์คอมโพสิต โดยศึกษาอิทธิพลของระบบการคงรูปด้วยกำมะถันต่อสมบัติการคงรูป 3 ระบบ ได้แก่ ระบบการคงรูปแบบปกติ (Conventional Vulcanization; CV) ระบบการคงรูปแบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-EV Vulcanization; semi-EV) และระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (Efficient Vulcanization; EV) ต่อสมบัติเชิงกล เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) และระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของยางอะคริโลไนไตรล์คอมโพสิต โดยทำการผสมด้วยเครื่องบดผสมแบบปิด (Brabender plasticorder) ที่อุณหภูมิการบดผสม 60 ºC เป็นเวลา 12 นาที โดยจะทำการบดผสมยางอะคริโลไนไตรล์เป็นเวลา 2 นาที กำมะถัน 2 นาที สารกระตุ้น 3 นาที หลังจากนั้นเติมสารไทเทเนียมไดออกไซด์ลงไปเป็นเวลา 3 นาที แล้วเติมสารตัวเร่ง เป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบตามเวลาก็นำยางออกจากเครื่องบดผสมแล้วทำการออกยางให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องบดผสมแบบเปิด (Two roll mill) แล้วตั้งยางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมงก่อนนำไปทดสอบสมบัติต่างๆ จากการศึกษาระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน 3 ระบบของยางอะคริโลไนไตรล์คอมโพสิต พบว่าการคงแบบ CV จะให้ความต่างของแรงบิด (M_H-M_L) สูงกว่าการคงรูปด้วยระบบ EV และระบบ Semi-EV อีกทั้งยังให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่ามอดุลัสที่ระยะยืด 100% และ 300% สูงกว่าการคงรูปแบบ Semi-EV และระบบการคงรูปแบบ EV ตามลำดับ แต่ในขณะที่ระบบการคงรูปแบบ Semi-EV ให้สมบัติไดอิเล็กทริกสูงที่สุด

คำสำคัญ: คอมโพสิต ไทเทเนียมไดออกไซด์ เซรามิก วัลคาไนซ์

บทนำ

การเปลี่ยนแปลงเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว และเทคโนโลยีส่วนใหญ่นั้นมีอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เป็นส่วนประกอบในเทคโนโลยีมากมาย เช่น แอคทูเอเตอร์ (actuator) เซ็นเซอร์ (sensor) และตัวเก็บประจุ (capacitor) เป็นต้น ซึ่งองค์ประกอบส่วนใหญ่ของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์คือเซรามิคบริสุทธิ์ เนื่องจากสมบัติของเซรามิคโดยทั่วไปนั้นเป็นวัสดุที่มีอัตราการเปลี่ยนรูปร่างเมื่อได้รับความร้อนต่ำมาก ไม่นำความร้อน ทนต่อการกัดกร่อน และทนทานต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูง แต่อย่างไรก็ได้ตามวัสดุเซรามิคเหล่านี้มีข้อจำกัดในเรื่องความยืดหยุ่นในการใช้งาน เปราะแตกได้ง่าย และการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์จะต้องใช้อุณหภูมิสูง ดังนั้นการปรับปรุงให้เซรามิคมีความเหนียวและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น ทำให้การศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์/เซรามิกคอมโพสิตได้รับความสนใจมากขึ้นในช่วงไม่กี่ปีที่ผ่านมา เพื่อที่ต้องการเตรียมวัสดุใหม่ที่ให้สมบัติเด่น โดยมีค่าไดอิเล็กทริกสูง ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ มีความยืดหยุ่น และสามารถขึ้นรูปได้ง่าย เพื่อที่จะพัฒนาและเพิ่มความหลากหลายในการใช้งานวัสดุเหล่านี้ เช่น พัฒนาไปเป็นวัสดุเซรามิกเมื่อได้รับแรงกดหรือแรงดึงจะเปลี่ยนพลังงานกลให้เป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใส่วัสดุเซรามิกลงในส้นรองเท้า เนื่องจากวันหนึ่งๆ คนเราใช้เวลากับกิจกรรมการเดินมาก ทำให้เสียพลังงานโดยเปล่าประโยชน์ การนำวัสดุเซรามิกใส่ลงในรองเท้า ทุกๆ ครั้งที่เราก้าวเดิน เสมือนหนึ่งเราใส่พลังงานกลลงในวัสดุแล้วเก็บพลังงานไว้แปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ หรือพัฒนาไปเป็นบรรจุภัณฑ์อิเล็กทรอนิกส์

ที่บางเบา โค้งงอได้และมี ราคาถูกทำหน้าที่แบบใหม่ ๆ ที่ฉลาดขึ้น (Moulson และ Herbert, 2003) เช่น มีความสามารถในการตรวจจับ แสดงผลและช่วยโปรโมทสินค้า

ดังนั้นเพื่อเพิ่มความหลากหลายในการใช้งานให้หลากหลายและตอบสนองกับการใช้งานอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในยุคที่เทคโนโลยีล้ำหน้า ในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมและศึกษาสมบัติของยางอะคริโลไนไตรล์/เซรามิกคอมโพสิต เนื่องจากยางอะคริโลไนไตรล์เป็นยางที่มีขั้วและให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเมื่อเทียบกับยางชนิดอื่นๆ สามารถทำให้สารไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถกระจายตัวในเฟสยางได้ดี เนื่องมากจากไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะไททาเนียม ที่ถูกนำมาใช้มากในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ เนื่องจากมีความเสถียรสูง ไม่เป็นพิษ และราคาถูก มีชื่อทางการค้า คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titaniumdioxide; TiO_2)

ในการพัฒนาวัสดุไดอิเล็กทริกให้มีสมบัติความยืดหยุ่น น้ำหนักเบา สามารถขึ้นรูปในแบบต่างๆได้ แต่ยังคงสมบัติไดอิเล็กทริกอยู่ จึงทำการศึกษาวัสดุเซรามิกไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide, TiO_2) กับระบบการวัลคาไนซ์ โดยทำการศึกษาสมบัติการคงรูป สมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และสมบัติไดอิเล็กทริกของคอมโพสิตที่ได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. ขั้นตอนและวิธีดำเนินการวิจัย

1.1 ขั้นตอนการเตรียมยางคอมปาวด์

1 เตรียมยางและสารเคมีตามสูตร

2. นำยางมาทำการบดผสมในเครื่องบดผสมแบบปิด (Internal mixer) เพื่อทำการตัดสายโซ่โมเลกุลของยาง NBR ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ 33% ที่อุณหภูมิ 60ºC โดยใช้ความเร็วของโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที ทำการบดผสมเป็นเวลา 2 นาที

3. เติมสารกำมะถัน (Sulphur) ลงไปทำการบดผสมต่อเป็นเวลา 2 นาที
4. เติมสารกระตุ้นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และกรดสเตียริก (Steric acid) ตามลำดับ ทำการบดผสมต่ออีก 3 นาที
5. เติมสารไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ลงไปและทำการบดผสมต่อเป็นเวลา 3 นาที
6. เติมสารตัวเร่ง (MBTS) แล้วทำการบดผสมต่อเป็นเวลา 2 นาที หลังจากนั้นก็นำยางออกจากเครื่องบดผสมแบบปิด
7. ทำการออกยางเป็นแผ่นที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องบดผสมแบบเปิด (Two roll mill)
8. ตั้งยางคอมปาวด์ทิ้งไว้อย่างน้อย 16 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบสมบัติ

ตารางที่ 1 สูตรยางที่ใช้ศึกษาอิทธิพลของระบบการคงรูปต่อสมบัติยางคอมปาวด์

Ingredients	**Content (phr)**		
	CV	**Semi EV**	**EV**
NBR เกรด 33%	100	100	100
Zinc oxide	5	5	5
Stearic acid	2	2	2
TiO_2	90	90	90
MBTS	0.75	1.5	3
Sulphur	2.5	1.5	0.5

2. การทดสอบยางวัลคาไนซ์และขึ้นรูปยางคอมปาวด์

นำยางคอมปาวด์ที่ตัดเป็นรูปตามแม่พิมพ์ ความหนามากกว่าแม่พิมพ์เล็กน้อย โดยแม่พิมพ์ที่นำมาใส่ยางต้องอุ่นแม่พิมพ์ให้ร้อนก่อน โดยมีการตั้งเวลาเครื่องอัดแม่พิมพ์ยางไฮดรอลิก (Compression molding) แบบร้อนโดยมีแรงอัด 1500 kg/cm^2 จากนั้นนำยางเข้าเครื่องอัด ตั้งเวลา แล้วนำชิ้นงานออกขณะยังอุ่น จากนั้นทำการตัดตกแต่งชิ้นงาน ทำการทดสอบหาลักษณะการคงรูปของยาง

คอมปาวด์ด้วยเครื่องทดสอบเวลาการคงรูปของยาง (Moving die rheometer, MDR) ตามมาตรฐาน ASTM D5289 ที่อุณหภูมิเท่ากับ 160 °C ก็คืออุณหภูมิที่ใช้ในการเชื่อมขวางโมเลกุล เป็นเวลาประมาณ 30 นาที โดยเครื่องจะแสดงค่าแรงบิด (Torque) ที่เปลี่ยนไปตามเวลา ซึ่งเรียกว่า กราฟเชื่อมขวาง (Cure curve)

3. **เครื่องมือวิจัย**

3.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกล การทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดของชิ้นตัวอย่าง ทดสอบโดยใช้เครื่อง UTM (Universal Testing Machine) (รุ่น Tinius Olsen, model 10ST, Salfords, England) และเตรียมชิ้นตัวงานโดยใช้ Die C ตามมาตรฐาน ASTM D412 โดยใช้ความเร็วในการดึง (Crosshead speed) ที่ 500 mm/min แต่ละตัวอย่างดึงซ้ำ 5 ครั้ง และรายงานเป็นค่าเฉลี่ยพร้อมกับค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

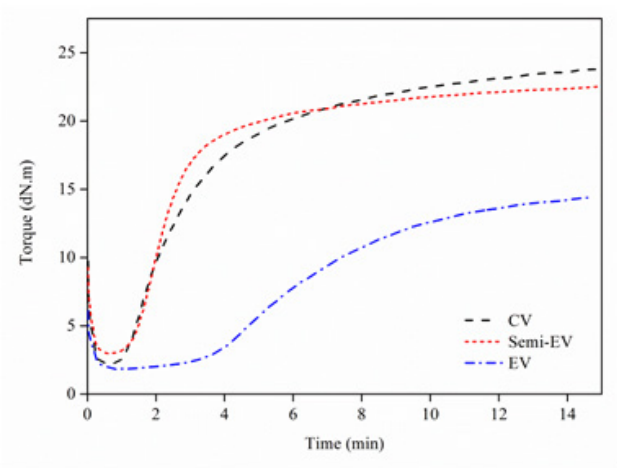
3.2 การทดสอบศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริก

การทดสอบค่าความสามารถในการเก็บประจุ จะทำการวัดชิ้นงานขนาด กว้าง×ยาว×หนา คือ 5×60×3 มิลลิเมตร ที่อุณหภูมิห้อง ที่ย่านความถี่ 75 kHz ถึง 10 MHz โดยเครื่อง LCR Meter

ผลและอภิปรายผล

1. การทดสอบลักษณะการคงรูปด้วยเครื่องวิเคราะห์เวลาสุกของยางคอมปาวด์จากการทดสอบลักษณะการคงรูปของยางคอมปาวด์ที่แสดงในรูปที่ 1 และในตารางที่ 2 พบว่าระบบการคงรูปแบบปกติ (CV) มีระยะเวลาสกอร์ช (t_{s2}) ใกล้เคียงกันกับระบบ Semi-EV แต่เร็วกว่าระบบ EV ในขณะที่ให้ระยะเวลาการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90}) ที่ช้ากว่าระบบการคงรูปแบบ EV และ Semi-EV ตามลำดับ เนื่องจากว่าระบบการคงรูปแบบ CV จะมีปริมาณของสารตัวเร่งน้อยกว่าระบบการคงรูปแบบ EV และ Semi-EV ทำให้การเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของสายโซ่โมเลกุลเกิดได้ช้ากว่าระบบการคงรูปที่มีปริมาณสารตัวเร่งมากกว่า (Sadequl *et al*., 1998)

ค่าความต่างของแรงบิด (M_H-M_L) ระบบการคงรูปแบบ CV มีค่าสูงกว่าระบบการคงรูปแบบ Semi-EV และแบบ EV เนื่องจากการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันระบบ CV จะเกิดการเชื่อมโยงแบบ polysulphidic crosslink โดยมีอะตอมของกำมะถันมากกว่าสองอะตอมต่อหนึ่งการเชื่องโยงทำให้มีค่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงกว่าการคงรูปด้วยระบบ EV และระบบ Semi-EV เกิดการเชื่อมโยงแบบ monosulphidic และ disulphidic crosslink เป็นส่วนใหญ่ (พงษ์ธร, 2548)



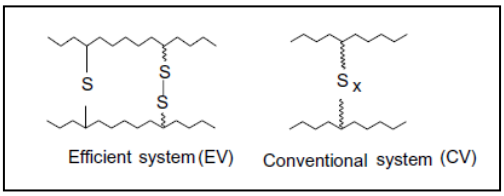
รูปที่ 1 กราฟแสดงลักษณะการคงรูปของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV, Semi-EV และ EV

ตารางที่ 2 สมบัติการคงรูปของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV, Semi-EV และ EV ที่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 90 phr

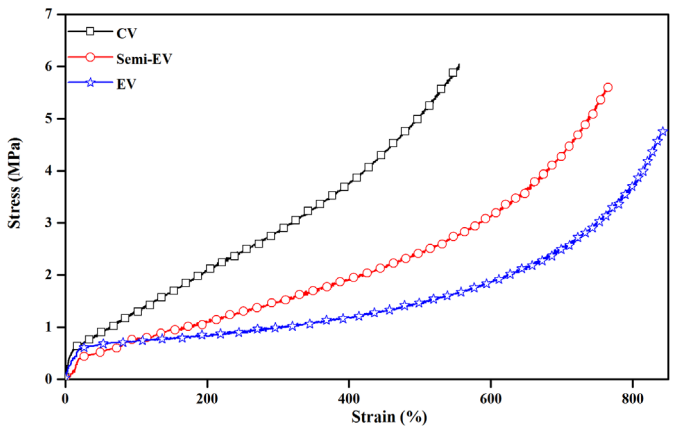
Formulars	t_{s2} (min)	t_{c90} (min)	M_L (dN.m)	M_H (dN.m)	M_H-M_L (dN.m)	CRI (min^{-1})
CV	1.20	10.52	2.20	23.82	21.62	10.73
Semi-EV	1.21	5.30	2.11	19.98	17.87	24.44
EV	4.11	8.10	1.84	14.41	12.57	25.06

2. การทดสอบสมบัติเชิงกล

จากการทดสอบผลของระบบการคงรูปต่อความต้านทานต่อแรงดึงให้กราฟความเค้นและความเครียด ดังแสดงในรูปที่ 2 ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาดและมอดุลัสที่ระยะการยืด 100 และ 300% แสดงในตารางที่ 3 จากผลการทดลองพบว่าค่ามอดุลัสในระบบการคงรูปแบบ CV มีค่าสูงกว่าระบบการคงรูปแบบ Semi-EV และระบบการคงรูปแบบ EV สอดคล้องกับค่า M_H-M_L ที่ได้กล่าวไว้ก่อนหน้า เนื่องจากในการคงรูปแบบ CV ที่มีการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulphidic จึงทำให้มีความหนาแน่นในการเชื่อมโยงสูงกว่าระบบการคงรูปแบบ Semi-EV ที่มีการเชื่อมโยงพันธะแบบ di และ monosulphidic และระบบการคงรูปแบบ EV ที่มีการเชื่อมโยงพันธะแบบ monosulphidic นอกจากนี้ยังพบว่าระบบ CV ให้ค่ามอดุลัสที่ระยะการยืด 100 และ 300% ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่ามอดุลัสสูงสุด ในขณะที่ให้ค่าระยะยืด ณ จุดขาดต่ำที่สุด เป็นผลเนื่องจากความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูง จึงส่งผลให้ยางเกิดการยืดได้น้อย ทำให้ต้องใช้แรงมากในการทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนไหวไถลผ่าน ส่วนการคงรูปแบบ EV จะมีการเชื่อมโยงพันธะแบบ monosulphidic โดยมีพันธะการเชื่อมโยงที่มีกำมะถันในสายโซ่เพียงอะตอมเดียว ทำให้เกิดจุดเชื่อมโยงได้น้อย ทำให้โมเลกุลเคลื่อนไหวออกจากกันได้ง่ายกว่าระบบการคงรูปแบบ CV จึงส่งผลให้มีค่ามอดุลัสที่ต่ำกว่าระบบการคงรูปแบบ CV แต่ให้ระยะยืด ณ จุดขาดสูงกว่า (Pal et al. 1982; พงษ์ธร, 2548; Pimolsiriphol et al. 2007)



รูปที่ 2 แสดงพันธะของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV และ EV (Aprem et al. 2003)



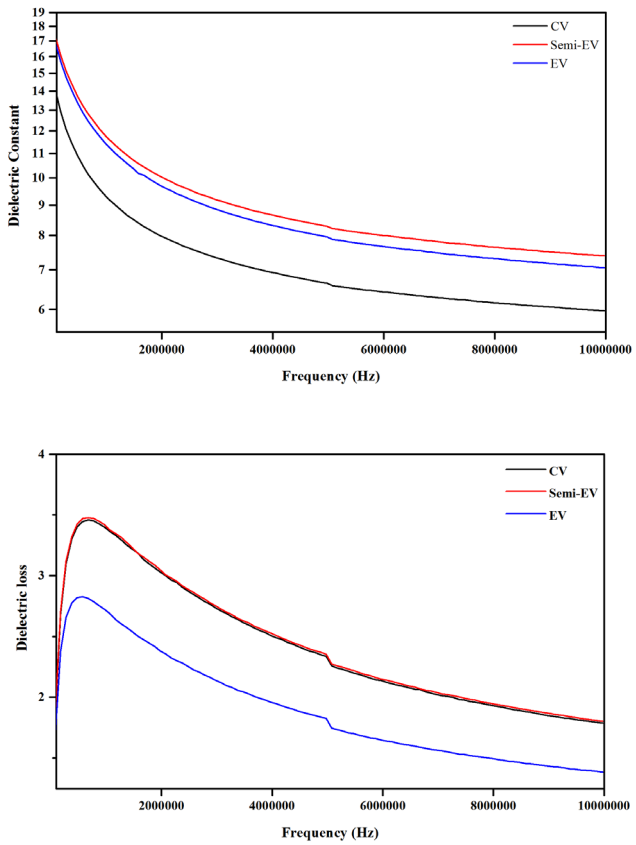
รูปที่ 3 กราฟความเค้น-ความเครียดของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV, Semi-EV และ EV

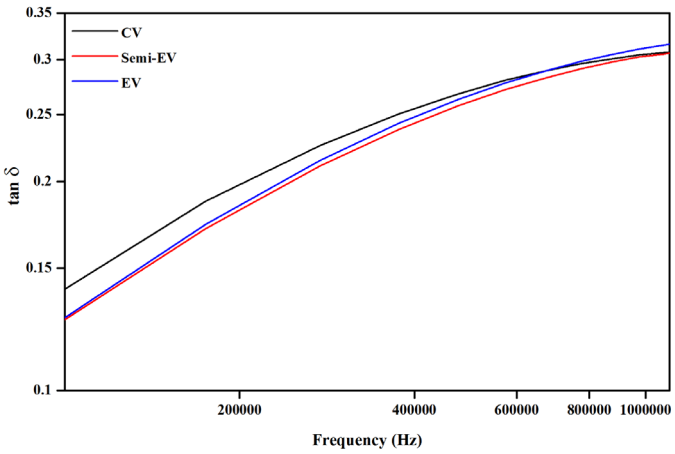
ตารางที่ 3 แสดงค่าที่ได้จากการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV, Semi-EV และ EV ที่ปริมาณไททาเนียมไดออกไซด์ 90 phr

Formulas	Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)	Modulus (MPa) 100% Modulus	200% Modulus	300% Modulus
CV	7.29±0.18	562±29.69	1.44±0.05	2.39±0.07	3.41±0.07
Semi-EV	5.68±0.11	768±20.65	0.89±0.02	1.20±0.06	1.55±0.06
EV	4.76±0.10	842±30.15	0.65±0.03	0.75±0.05	0.88±0.05

3. การทดสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของยางคอมปาวด์

ทำการศึกษาอิทธิพลของระบบการคงรูป ต่อสมบัติสมบัติไดอิเล็กทริก โดยรายงานจากการทดสอบคือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และค่าแทนเดลต้า ดังแสดงรูปที่ 3 พบว่ายางคอมปาวด์ที่ได้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงเนื่องจากความเป็นขั้วสูงทั้งของยางอะคริโลไนไตรล์และไทเทเนียมไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่าระบบการคงรูปแบบ EV และ Semi-EV ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกัน โดยสูงกว่าระบบ CV และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และค่าแทนเดลต้า ต่ำกว่าระบบการคงรูปแบบ CV เป็นผลอันเนื่องมาจากการระบบ CV ให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงซึ่งสอดคล้องกับค่า M_H-M_L และสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ซึ่งปริมาณความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมโยงที่สูงนี้ทำให้โมเลกุลเกิดการขยับได้ยาก และลดการเกิดการจัดเรียงตัวของ dipole ภายในโมเลกุลลง จึงส่งผลค่าไดอิเล็กทริกของระบบ CV มีค่าต่ำที่สุด ในขณะที่ระบบ EV ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำที่สุด อธิบายได้ว่าระบบ EV มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงน้อยที่สุด เนื่องจากค่า M_H-M_L ต่ำที่สุด ทำให้สายโซ่โมเลกุลขยับได้ง่ายเนื่องจากจุดในการเชื่อมโยงน้อย การสูญเสียพลังงานในรูปแบบอื่นเกิดขึ้นได้น้อยค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกจึงมีค่าต่ำ (El-Salam et al. 2006; Tager, 1972)





รูปที่ 3 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก, ค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก และ ค่าแทนเดลต้าของยางที่ใช้ระบบการคงรูปในระบบ CV, Semi-EV และ EV

สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน 3 แบบคือ การคงรูปแบบ CV การคงรูปแบบ Semi-EV และแบบ EV พบว่าการคงรูปแบบ CV ให้ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงและสมบัติเชิงกลสูง แต่ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำกว่าการคงรูปแบบ Semi-EV และแบบ EV

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานีและงบประมาณแผ่นดินของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ และขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยจากโครงการจัดตั้งสถาบันวิจัยและพัฒนานวัตกรรมยางพาราประเภททุนวิจัยองค์ความรู้ขั้นสูง รหัสโครงการ SIT610284S

บรรณานุกรม

Aprem, A.S., Joseph, K., Mathew, T., Altstaedt, V., & Thomas, S. (2003). “Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using1-phenyl-2,4-dithiobiuret/tertiarybutylbenzothiazole sulphenamide”. European Polymer Journal, Vol. 39, 1451–1460.

El-Salam, F. A., El-Salam, M., & Mohamed, M. (2006). Vulcanizing system dependence of the rubbery swelling, dielectric and doppler shift characteristics of IIR/EPDM blends. *Egypt J Solids, 29*, 181-192.

Moulson, A.J., & Herbert, J.M. (2003). Electroceramics. (2nd edition). New York: John Wiley & Sons Inc. 310-311.

Pal, P.K., Bhowmick, A.K., & Rubb, S.K. (1982). Chem. Technol. Vol. 55(23).

Pimolsiriphol, V., Saeoui, P., & Sirisinha, C. (2007). “Relationship among thermal ageing degradation, dynamic properties, cure systems and antioxidants in natural rubber vulcanisates”. Polymer-Plas. Technol. Eng, Vol. 46(2), 113–121.

Sadequl, A., Ishiaku, M., U.S .Ismail, U.S., & Poh, B. T. (1998). “The effect of accelerator/sulphur ratio on the scorch time of epoxidized natural rubber”. European Polymee Journal. Vol. 34(1), 51–57.

Tager, A. (1972). Physical chemistry of polymers: Mir Publishers

พงษ์ธร แซ่อุย. (2548). ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, พิมพ์ครั้งที่ 2 มิถุนายน.