

Travas-Sejdic, *et al.*, (1996) รายงานการศึกษาลักษณะของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ใช้สารตัวเร่งแตกต่างกัน สารตัวเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมน้ำยางในปัจจุบันคือ ZDEC แต่เนื่องจากสารตัวเร่ง ZDEC มีข้อเสียเนื่องจากเป็นสารก่อมะเร็ง (Carcinogenic Nitrosamines) ไม่สามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางประเภทได้ จึงได้มีความพยายามทดลองเพื่อหาสารเคมีที่เหมาะสมมาใช้แทนสาร ZDEC จึงศึกษาโดยใช้สารตัวเร่ง 4 ชนิดคือ Zinc diethyl dithiocarbamate (ZDEC), Zinc mercaptobenzothiazole (ZMBT), Diphenylguanidine (DPG) และ ZMBT+DPG มาเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มโดยใช้กระบวนการ Sulphur Vulcanization โดยการแปรชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งในน้ำยางคอมพาวด์ แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้นำมาทดสอบความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงและลักษณะการกระจายของชนิดของการเชื่อมโยง สมบัติเชิงกลและความทนทานต่อความร้อนและโอโซน พบว่าการใช้สารตัวเร่ง ZMBT+DPG จะให้สมบัติที่ดีเหมือนกับการใช้สารตัวเร่ง ZDEC สามารถนำสารตัวเร่งชนิดนี้มาใช้ในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ได้เนื่องจากเป็นอันตรายต่อสุขภาพน้อยกว่าสารตัวเร่ง ZDEC

2.3.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ (Vulcanization Activator)

สารกระตุ้นคือสารที่ช่วยเสริมให้สารตัวเร่งทำงานมีประสิทธิภาพสูงขึ้น สารที่นิยมใช้เป็นตัวกระตุ้นปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ คือ ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งส่งผลให้สมบัติทางด้านความต้านทานต่อแรงดึงและโมดูลัสสูงขึ้น

Mausser (1987) รายงานการศึกษาผลกระทบของปริมาณซิงค์ออกไซด์ต่อความต้านทานต่อแรงดึง โดยเตรียมแผ่นฟิล์มจากน้ำยางธรรมชาติ ใช้ปริมาณกำมะถัน 1 pphr ใช้สารตัวเร่ง Zinc di-n-Butyldithiocarbamate 1 pphr และแปรปริมาณซิงค์ออกไซด์ พบว่าปริมาณของซิงค์ออกไซด์มีผลต่ออัตราการวัลคาไนซ์เพียงเล็กน้อย ใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ 93 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 – 25 นาที จะได้แผ่นฟิล์มที่มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงเหมาะสมที่สุด เมื่อเพิ่มปริมาณซิงค์ออกไซด์ทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้น เช่น ใช้ซิงค์ออกไซด์ 0.5 pphr : 27 MPa, 3 pphr : 34 MPa, 6 pphr : 37 MPa ซิงค์ออกไซด์ไม่จัดเป็นสารตัวเติม (Reinforce Filler) เนื่องจากใช้ในปริมาณที่น้อยมาก และสารตัวเติมที่ใช้ในน้ำยางจะไม่ส่งผลให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น ซิงค์ออกไซด์จะเป็นตัวป้องกันไม่ให้เกิด Over Vulcanization ในกรณีที่ต้องการผลิตภัณฑ์ยางโปร่งใส ปริมาณซิงค์ออกไซด์ต้องลดลงเหลือต่ำเพียง 0.5 ส่วนต่อเนื้อยาง 100 ส่วน แต่ถ้าต้องการสมบัติโมดูลัสสูงและความทนทานต่อการเกิด Over Vulcanization ดี ควรใช้ซิงค์ออกไซด์สูงถึง 2.5 ส่วนต่อเนื้อยาง 100 ส่วน นอกจากนี้พบว่าการใช้ซิงค์ออกไซด์ในน้ำยางที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนียจะทำให้เกิดปัญหาการเกิดเป็นคริม

ซึ่งไปลดความเสถียรของคอลลอยด์ เรียกว่าเกิด Zinc Oxide Thickening เพื่อลดปัญหาเหล่านี้ อาจใช้พวกซิงค์สเตียเรตและซิงค์คาร์บอเนตแทนซิงค์ออกไซด์ได้ อาจจะประสบปัญหาความยุ่งยาก ในการกระจายในน้ำยาง แต่จะไม่เกิดปัญหาการเกิดลักษณะครีมแข็ง นอกจากนี้ซิงค์คาร์บอเนตชนิด อนุภาคละเอียด จะทำให้ได้ยางที่มีลักษณะโปร่งใสดีกว่าเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์ธรรมดาในปริมาณที่ เท่ากัน

2.3.4 สารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชัน (Antioxidant)

ในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับน้ำยางอาจไม่จำเป็นต้องใช้สารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันใน สูตรการผสม ทั้งนี้เนื่องจากพอลิเมอร์ที่อยู่ในสภาพน้ำยางมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพได้ดี และพอลิเมอร์ในสภาพน้ำยางไม่ผ่านกระบวนการบดเนื้อสายโซ่โมเลกุล หรือผ่านการสัมผัสกับ ออxygen สูงขณะทำการผลิตเช่นเดียวกับกรณีของยางแห้ง ซึ่งต้องผ่านกระบวนการบดเนื้อก่อน เนื่องจากในน้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยสารที่ไม่ใช่ยางในน้ำยาง ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการ ออกซิเดชันได้ และสารตัวเร่งบางชนิดยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารต้านปฏิกิริยาการออกซิเด ชันได้ด้วย เช่น สารตัวเร่งประเภทไดไทโอคาร์บาเมต โดยเฉพาะ ซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บา เมต (ZDEC) นอกจากนี้มีสารซิงค์ - 2 - เมอร์แคปโตอิมิดาโซเลท (Zinc - 2 - Mercaptoimidazolate) ที่สามารถต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันได้ด้วย แต่อย่างไรก็ตามการผสม สารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันลงในน้ำยางจะให้ผลดีในแง่ที่ทำให้ผลผลิตมีคุณภาพสูง โดยนิยม เติมลงในน้ำยางอยู่ในช่วงประมาณ 0.5 - 2 phr

สารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่ใช้กับงานน้ำยางแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. อนุพันธ์ของพวกเอมีน (Amine Derivatives) เป็นสารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่ดี กว่าสารอนุพันธ์ของพวกฟีนอลิก อันเนื่องมาจากผลของความร่อน ออกซิเจน แสง และโลหะบาง ชนิด แต่การใช้สารประเภทนี้จะมีปัญหาด้านการเกิดการเปลี่ยนสีของผลิตภัณฑ์เมื่อมีอายุการใช้ งานนาน ๆ พบว่าสารฟีนิล - เบตา - เนพทิลเอมีน (Phenyl - 2 - Naphthylamine, PBN) เป็นสาร ต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพดี แต่การใช้สาร PBN กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอใน น้ำยางทำได้ยาก เนื่องจากเป็นสารเรซิน ทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อใช้ไปเป็นระยะเวลา นาน ๆ นอกจากนี้พบว่าสารเอ็น เอ็น - ไค - เบตา - เนพทิล - พารา - ฟีนิลีน ไดเอมีน (N,N' - di - 2 - naphthyl - p - phenylenediamine, DBNPPD) เป็นสารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่มีประ สิทธิภาพดีในน้ำยางพวกไดอิน มีความสามารถในการต้านทานต่อปฏิกิริยาของโลหะต่าง ๆ ได้ดี รักษาสีเดิมของผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่าสาร PBN และสามารถกระจายในน้ำยางได้ง่ายกว่า

2. อนุพันธ์ของพวกฟีนอลิก (Phenolic Derivative) ข้อดีของสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันชนิดนี้คือไม่เปลี่ยนสีเมื่อได้รับความร้อน ตัวอย่างสารพวกนี้ได้แก่ 2,2' - methylene - bis - (4 - methyl - 6- tert - butylphenol) มีประสิทธิภาพปานกลาง ไม่ติดสี ใช้ได้ในน้ำยาธรรมชาติ และน้ำยาสังเคราะห์ นิยมใช้ในน้ำยาสังเคราะห์โพลีคลอโรพรีนในปริมาณ 2 phr 2,2' - methylene - bis - (4 - ethyl - 6 - tert - butylphenol) และ 4,4' - butylidene - bis - (6 - tert - butyl - m - cresol) สาร 2 ชนิดนี้มีลักษณะคล้ายกับสารชนิดแรก Hydroquinone monobenzylether ซึ่งเป็นสารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชันได้ดี เกิดการเปลี่ยนสีบ้างเล็กน้อยเมื่อใช้งานไปนาน ๆ โดยเฉพาะเมื่อสัมผัสกับแสงแดด Phenolic sulphide เช่น di-o-cresol monosulphide และ 4,4' - thiobis(6 - tert - butyl - m - cresol) จะมีประสิทธิภาพปานกลางในการต้านทานต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการเสื่อมสภาพจากความร้อน และยังมีคุณสมบัติไม่เปลี่ยนสี

Bravar, *et al.*, (1980) รายงานการศึกษาการใช้สารป้องกันการออกซิเดชันในคอมเปาต์น้ำยาธรรมชาติ โดยใช้สารป้องกันการเสื่อม 2 ชนิดคือ Amine anti-oxidant และ Phenolic anti-oxidant ทำการเตรียมแผ่นฟิล์มโดยกระบวนการจุ่มแบบพิมพ์หนาประมาณ 0.2 มิลลิเมตร วัลคาไนซ์ที่ 100°C เป็นเวลา 20 นาที แล้วนำแผ่นฟิล์มที่ได้ซึ่งมีส่วนประกอบของ Anti-oxidant แต่ละชนิด คือ Amine Anti-oxidant จะใช้สาร Polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline และ Phenolic Anti-oxidant จะใช้สาร 4,4'-butylidene bis 6-tert-butyl-m-cresol นำมาให้ความร้อนด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง หรือผ่านการ Sterilization ด้วยไอน้ำ เป็นเวลา 1 หรือ 2 ชั่วโมง พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สาร Phenolic anti-oxidant เพิ่มขึ้นจนถึง 1.6 phr ส่วนการใช้สาร Amine anti-oxidant ความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของสาร Amine anti-oxidant เพิ่มขึ้นจนถึง 1.2 phr ค่าความต้านทานต่อแรงดึงจะลดลงในกรณีที่ทำให้ความร้อนด้วยไอน้ำมากที่สุด การใช้ Amine anti-oxidant จะมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มสูงกว่าการใช้ Phenolic anti-oxidant ค่าโมดูลัส 100% และ 300% ของแผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการบ่มแรงจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เนื่องจากยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น พบว่าการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนจะมีค่าโมดูลัสต่ำกว่าการผ่านกระบวนการให้ความร้อนด้วยไอน้ำ นอกจากนี้พบว่าทำให้ความร้อนด้วยไอน้ำ 2 ชั่วโมงจะทำให้ค่าโมดูลัสมีแนวโน้มลดลง ส่วนการทดสอบระยะยืดจนขาดของแผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการบ่มแรงจะพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นโดยเรียงลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ ให้ความร้อนด้วยอากาศร้อน ให้ความร้อนด้วยไอน้ำ 1 ชั่วโมง และให้ความร้อนด้วยไอน้ำ 2 ชั่วโมง สีของแผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการบ่มแรงจะพบว่าการใช้ Amine anti-oxidant ทำให้สีของแผ่นฟิล์มเปลี่ยนแปลง

มาก โดยเรียงลำดับการให้ความร้อนในการบ่มเร่งที่ทำให้สีของแผ่นฟิล์มเปลี่ยนแปลงจากน้อยไปมากดังนี้ ให้ความร้อนด้วยอากาศร้อน < ให้ความร้อนด้วยไอน้ำ 1 ชั่วโมง < และให้ความร้อนด้วยไอน้ำ 2 ชั่วโมง ส่วนการใช้สาร Phenolic anti-oxidant จะมีประสิทธิภาพในการป้องกันการเปลี่ยนสีของแผ่นฟิล์มได้ดีกว่าการใช้ Amine anti-oxidant

Kurian, *et al.*, (2000) รายงานการศึกษาผลกระทบของระบบวัลคาไนซ์และ Antioxidant ต่อการเปลี่ยนสีและการเสื่อมสภาพของน้ำยางธรรมชาติภายใต้รังสี UV โดยการศึกษาผลกระทบของการใช้สารตัวเร่งร่วมกันและสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Antioxidant) ของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติภายใต้รังสี UV เตรียมแผ่นฟิล์มโดยการใช้ระบบการวัลคาไนซ์กัมมะถันแบบปกติและแบบอีวี ใช้สารตัวเร่ง 4 ชนิด คือ Zinc diethyl dithiocarbamate (ZDEC), Zinc dibutyl dithiocarbamate (ZDBC), Zinc Mercaptobenzothiazole (ZMBT) และ Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD) ใช้สารต้านปฏิกิริยาการออกซิเดชัน 4 ชนิด คือ Wingstay-L (Reaction products of butylated *p*-cresol and dicyclopentadiene), Crystol EPR 3400 (Tris-nonylated phenyl phosphite), SP (Styrenated phenol) และ HS (Polymerized 1,2-dihydro 2,2,4-trimethyl quinoline) นำแผ่นฟิล์มที่ได้มาให้แสง UV และทำการทดสอบลักษณะภายนอกและสมบัติทางกายภาพ พบว่าการใช้สารตัวเร่ง ZDBC+ZDEC และ ZDBC+ZMBT จะมีความทนทานต่อแสง UV มากกว่าการใช้สารตัวเร่ง ZDEC+ZMBT การใช้สาร Antioxidant Wingstay – L และ SP+HS จะทำให้สมบัติทางกายภาพภายหลังการถูกแสง UV เปลี่ยนแปลงน้อย และการใช้ Crystol EPR 3400 จะมีประสิทธิภาพในการลดการเปลี่ยนสีของชิ้นตัวอย่างมากที่สุด สีเปลี่ยนแปลงน้อยมาก

2.4 กระบวนการเตรียมน้ำยางคอมปาวด์พรีวัลคาไนซ์ด้วยกัมมะถัน (Sulphur Prevulcanized Compound)

Blackley (1997b: 446-450) ได้บรรยายถึงการเตรียมน้ำยางคอมปาวด์พรีวัลคาไนซ์ด้วยกัมมะถันว่าเป็นการเตรียมโดยการให้โมเลกุลยางที่อยู่ในอนุภาคยางเข้าทำปฏิกิริยากับกัมมะถันภายใต้อิทธิพลสารตัวเร่งอินทรีย์ (Organic Accelerator) หนึ่งหรือสองชนิด และอาจจะใช้สารกระตุ้นอนินทรีย์ (Inorganic Activator) ร่วมในการเตรียมด้วย ซึ่งสารเคมีเหล่านี้จะเกิดปฏิกิริยากันภายใน Aqueous phase ของน้ำยาง ปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมน้ำยางคอมปาวด์พรีวัลคาไนซ์ด้วยกัมมะถัน สามารถเตรียมได้หลายแบบขึ้นกับสมบัติที่ต้องการ อาจจะมีการเปลี่ยนแปลงส่วนประกอบต่าง ๆ เช่น ขนาดอนุภาคของกัมมะถันคิสเฟอร์ชัน และขนาดอนุภาคของสารตัวเร่งคิสเฟอร์ชัน ที่ใช้ในการผสมที่ไม่สามารถละลายน้ำได้ เป็นต้น

Gorton (1979) รายงานการศึกษาผลกระทบของวิธีการเตรียมนี้ยางคอมปอนด์พรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์อยู่ในช่วง 40 – 80 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการ Crosslink จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ ซึ่งวัดจากค่า Modulus และได้ศึกษาปริมาณของสารวัลคาไนซ์ โดยการควบคุมให้อัตราส่วนระหว่างสารตัวเร่งและกำมะถัน ให้มีปริมาณคงที่ รวมทั้งปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ให้มีปริมาณคงที่ พบว่าเมื่อปริมาณของ กำมะถัน / สารตัวเร่ง เพิ่มขึ้น ค่า Modulus ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย แต่ค่าระยะยืดจนขาด (Elongation at Break) จะลดลง ในขณะที่ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) จะมีแนวโน้มลดลง เมื่อใช้เวลาในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์นาน ๆ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาธรรมชาติของสารตัวเร่ง Dithiocarbamate พบว่า Zinc di-n-butylthiocarbamate (ZDBC) จะทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วที่อุณหภูมิในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ต่ำกว่า Zinc diethylthiocarbamate (ZDEC) และ ZDBC จะให้ค่า Tensile strength สูงกว่าการใช้ ZDEC

ปริมาณของสาร Inorganic Zinc Compound ที่สามารถละลายได้อย่างจำกัด เมื่อใช้อุณหภูมิในกระบวนการ Pre-vulcanization สูง ๆ มีผลทำให้เกิด ZnO – Thickening ได้ ซึ่งมีผลไปลดความเสถียรของน้ำยาง และถ้าต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสีใส ก็ต้องลดปริมาณสาร Inorganic Zinc Compound ที่สามารถละลายได้อย่างจำกัด Merrill (1980) quoted in Blackley (1997b: 454-469) ได้ทำการศึกษถึงผลกระทบของ ZnO ต่อปฏิกิริยาของ Sulphur – Pre-vulcanization พบว่าเมื่อปริมาณ Free Accelerator เป็นศูนย์ ปฏิกิริยาการ Crosslink จะหยุดลง การเพิ่มปริมาณ ZnO ลงไปในคอมปอนด์จะเป็นตัวหน่วงไม่ให้ Free Accelerator ลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากสามารถแตกตัวมาได้ก็อีกจาก ZnO ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับคอมปอนด์ที่ไม่มี ZnO จะเห็นว่า Free Accelerator จะลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์

Gorton and Pendle (1981a) ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของขนาดอนุภาคของดีสเพอร์ชันสารเคมีในน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูงที่มีผลต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มยางวัลคาไนซ์ พบว่าในช่วงขนาดอนุภาคที่ทำการศึกษา ตั้งแต่ 1.5 –13 ไมครอน ขนาดอนุภาคของดีสเพอร์ชันกำมะถันและสารตัวเร่ง ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 100-120 องศาเซลเซียส และมีผลค่อนข้างน้อยต่อสมบัติของทางฟิสิกส์ของแผ่นฟิล์มที่ได้ นอกจากนี้ยังรายงานว่าถ้ามีการใช้สารป้องกันการเสื่อมอย่างเพียงพอ ขนาดอนุภาคของดีสเพอร์ชันสารป้องกันการเสื่อม มีผลค่อนข้างน้อยต่อสมบัติด้านความทนทานต่อการบ่มเร่งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าจะไม่มีผลกระทบต่อการทำปฏิกิริยาในบริเวณระหว่างพื้นที่ผิวของ Sulphur หรือ Accelerator และ ใน Aqueous phase ของน้ำยาง

2.5 วิธีการทดสอบระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์

การทดสอบระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์สามารถแบ่งการทดสอบได้เป็น 4 วิธีดังต่อไปนี้ (Blackley, 1997b: 450-454)

1. การทดสอบค่าคลอโรฟอร์ม (Chloroform – Coagulation Test) เป็นการทดสอบโดยการนำน้ำยางมาควนกับคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะทำการกำหนดอัตราส่วนที่ใช้ และค่าคลอโรฟอร์มที่ได้จะดูจากลักษณะการจับตัวเป็นก้อนของตัวอย่างหลังการควน จะเป็นค่าระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

2. การทดสอบสมดุลของการบวมพอง (Equilibrium – Swelling Test) ระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์จะดูจากการขยายตัวของแผ่นฟิล์มจนเกิดสมดุลของการบวมพองของน้ำยาง ซึ่งจะแช่ในตัวทำละลายที่เหมาะสม ภายใต้สภาวะที่ทำการควบคุมตลอดการทดลอง

3. การทดสอบค่า Relaxed – Modulus Test (MR100) เป็นการทดสอบระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ โดยทำการทดสอบค่า Relaxed – Modulus ที่ระยะยืด 100% ของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยาง

4. การทดสอบ Pre-vulcanized Relaxed – Modulus (PRM) Test เป็นการทดสอบระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ โดยทำการทดสอบค่า Relaxed – Modulus ที่ระยะยืด 100% ภายหลังจากยืด 1 นาที ของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยาง

2.6 ผลกระทบของกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันต่อสมบัติของน้ำยางธรรมชาติ และฟิล์มยางธรรมชาติ

ลักษณะของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจากน้ำยางธรรมชาติจะมีลักษณะเป็นสีเหลืองอ่อน ซึ่งจะเหมือนกับลักษณะของฟิล์มยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ ความหนาแน่นของอนุภาคน้ำยางจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลขึ้นในระหว่างกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ ซึ่งจะมีลักษณะเช่นเดียวกับความหนาแน่นของยางธรรมชาติโพลีไอโซพรีนแห้งที่ไม่วัลคาไนซ์ (Dry Unvulcanized Polyisoprene) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (Gum Rubber Vulcanized) ซึ่งจะมีค่าความหนาแน่น 0.913 และ 0.970 Mg.m^{-3} ตามลำดับ

Gorton (1979) ได้รายงานผลกระทบของกำมะถันพรีวัลคาไนซ์ต่อค่าคลอโรฟอร์ม และสมบัติของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติที่เตรียมคอมเปาต์จากน้ำยางธรรมชาติขึ้น ซึ่งรักษาภาพด้วยแอมโมเนีย ระบบการวัลคาไนซ์จะใช้เฉพาะกำมะถันและซิงค์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต ไม่มีซิงค์คอมเปาต์อื่น ๆ ผสมอยู่ สรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. การวัดระดับการวัลคาไนซ์ทั้ง 4 วิธีในการทดลองคือ Chloroform Number อัตราการบวมพองในโทลูอิน Relaxed modulus at 100% extension และ PRM test พบว่าในกระบวนการวัลคาไนซ์จะเกิดรีเวอร์ชัน (Reversion) เช่น เมื่อระยะเวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น จะทำให้ระดับการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดแล้วจะลดลง การทดสอบทั้ง 4 วิธีนี้สามารถยืนยันได้ว่าระดับการวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น

2. ความสัมพันธ์ในผลการตรวจวัดระดับการวัลคาไนซ์ของการทดสอบทั้ง 4 วิธีนี้ค่อนข้างกว้างไม่สัมพันธ์กัน การทดสอบค่าคลอโรฟอร์มพบว่าสามารถทำการทดสอบได้รวดเร็วที่สุดแต่ค่าที่ได้ในช่วงหลังจากทำการวัลคาไนซ์ที่ 3.30 ชั่วโมง อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จะมีค่าไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนการทดสอบอีก 3 วิธีจะพบว่าระดับการวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น การทดสอบสมมูลการบวมพองในตัวทำละลายที่เหมาะสม ซึ่งในการทดลองครั้งนี้จะใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลาย พบว่าการบวมพองจะลดลงเมื่อระยะเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเป็นวิธีที่ดีที่สุดในการทดสอบระดับการวัลคาไนซ์มากกว่าการทดสอบโมดูลัส

3. ผลการทดสอบ Free Sulphur พบว่าปริมาณกำมะถันครั้งแรกจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ในช่วงแรกของกระบวนการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นความเข้มข้นของ Free Sulphur จะลดลงอย่างช้า ๆ เมื่อระยะเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น

4. ค่าความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile Strength) ของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางวัลคาไนซ์จะลดลงเมื่อเพิ่มระยะเวลาการวัลคาไนซ์ แต่ในการทดลองครั้งนี้ไม่ทำการศึกษาสมบัติของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางไม่วัลคาไนซ์ (Unvulcanized Natural Rubber Latex) ซึ่งคาดว่าจะมีค่าน้อยกว่าค่าที่ได้จากการใช้ Sulphur Prevulcanization และได้มีรายงานการศึกษาโดย Merrill, (1980) Quoted in Blackley, (1997b: 454-459) ซึ่งทำการศึกษาผลกระทบของเวลาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึง ของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติ พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางไม่วัลคาไนซ์ จะมีค่าประมาณ 5 MPa การลดลงของค่าความต้านทานต่อแรงดึงเมื่อระยะเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลของการลดความสามารถของอนุภาคยางในน้ำยาง ในการเคลื่อนที่มาชนกัน (Coalesce) และเกิดการเชื่อมประสาน (Integrate) เป็นแผ่นฟิล์มที่สมบูรณ์ แต่ความเข้มข้นของการเชื่อมโยงในอนุภาคจะเพิ่มขึ้น

5. ค่าระยะยืดจนขาด (Extension at Break) จะลดลงเมื่อระยะเวลาการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น

นอกจากนี้ Gorton (1979) รายงานว่ากระบวนการ Leaching ในน้ำจะทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น ซึ่งได้ทำการทดลอง Leaching แผ่นฟิล์มที่อุณหภูมิ 20°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มที่ไม่ผ่านกระบวนการ Leaching 17.8 MPa เมื่อผ่านกระบวนการ Leaching จะเพิ่มเป็น 35.0 MPa สาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มเมื่อผ่านกระบวนการ Leaching เนื่องจากการกำจัดสารที่ไม่ใช่ยางซึ่งอยู่ระหว่างอนุภาคยางในแผ่นฟิล์มออกไป ทำให้ความสามารถในการรวมตัวกันของอนุภาคยางเพิ่มขึ้น และยิ่งพบอีกว่ากระบวนการ Leaching จะส่งผลให้ค่าโมดูลัสที่เตรียมแผ่นฟิล์มจากน้ำยางพรีวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นเช่นกัน แต่กระบวนการ Leaching จะมีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อระยะยืดจนขาดของแผ่นฟิล์ม นอกจากนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของการให้ความร้อน (30 นาทีที่อุณหภูมิ 100°C) และผ่านกระบวนการ Leaching ในน้ำ แล้วตามด้วยการให้ความร้อนอีกครั้ง ต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ พบว่าการให้ความร้อนทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้น แต่จะน้อยกว่าแผ่นฟิล์มที่ผ่านกระบวนการ Leaching ด้วยน้ำ เมื่อนำแผ่นฟิล์มมาผ่านกระบวนการให้ความร้อน และกระบวนการ Leaching จะมีผลต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มเหมือนกับที่แผ่นฟิล์มผ่านกระบวนการ Leaching เพียงอย่างเดียว ดังนั้นจากการทดลองนี้แสดงให้เห็นได้ว่าการเตรียมแผ่นฟิล์มให้มีสมบัติที่ดีทางด้านความต้านทานต่อแรงดึงและโมดูลัส ต้องมีการกำจัดสารที่ไม่ใช่ยางที่อยู่ระหว่างอนุภาคของน้ำยางออก เพื่อเพิ่มความสามารถในการเคลื่อนที่ของโมเลกุลยาง

Merrill (1980) Quoted in Blackley (1997b: 454-459) รายงานการศึกษาผลกระทบการ Leaching ของแผ่นฟิล์มต่อค่าความต้านทานต่อแรงดึงพบว่าถ้าทำการ Leaching ในอะซีโตนจะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นมากกว่าการ Leaching ในน้ำ ซึ่งในคอมเปาต์น้ำยางประกอบด้วยกำมะถันและ Zinc diethyldithiocarbamate เท่านั้น และทำการศึกษาผลกระทบของเวลาพรีวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ต่อความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติ พบว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อผ่านจุดที่ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดแล้วค่าความต้านทานต่อแรงดึงจะเริ่มลดลงเมื่อระยะเวลาในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น

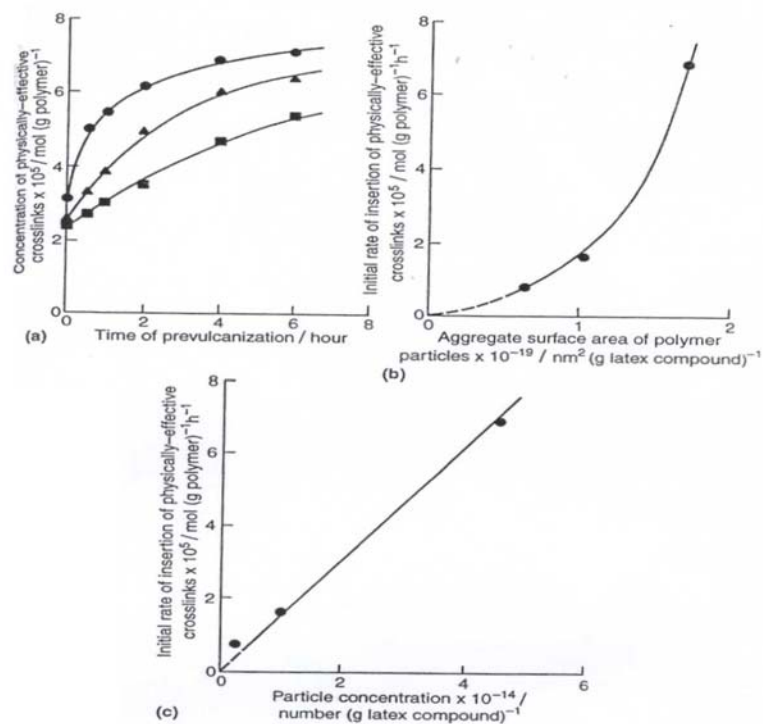
Loh (1982) Quoted in Blackley (1997b: 454-459) รายงานการศึกษาที่สนับสนุนความใสของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากการผสมของน้ำยางธรรมชาติ กำมะถัน และ Zinc dialkyldithiocarbamate หลังจาการแปรระยะเวลาการให้ความร้อนของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ แล้วตั้งทิ้งไว้แห้งที่อุณหภูมิห้อง ในการทดลองครั้งนี้เกี่ยวข้องกับ Mechanism ของ Sulphur – Prevulcanization ในการเกิดปฏิกิริยาในน้ำยางธรรมชาติ พบว่าเมื่อนำน้ำยางมาผสมกับกำมะถัน

เพียงอย่างเดียว และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C แผ่นฟิล์มจะใสหลังจากให้ความร้อน 30 นาที แสดงว่าจะเกิดการเคลื่อนย้ายอนุภาคกำมะถันไปสู่อนุภาคยางอย่างรวดเร็ว และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 70°C แผ่นฟิล์มจะใสภายใน 5 นาที ส่วนแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากการผสมน้ำยางกับสารตัวเร่ง Zinc di-n-butylthiocarbamate จะมีลักษณะที่ขุ่นกว่า เมื่อให้ความร้อนที่ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที แผ่นฟิล์มจะทึบแสง หลังให้ความร้อนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แผ่นฟิล์มทึบแสงแต่จะเริ่มใสเมื่อให้ความร้อนมากกว่า 5 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดการเคลื่อนย้ายของอนุภาคสารตัวเร่งไปสู่อนุภาคยาง เกิดขึ้นช้ากว่าการเคลื่อนที่ของอนุภาคกำมะถันไปสู่อนุภาคยาง นอกจากนี้ยังพบว่ากำมะถันจะเป็นตัวช่วยให้การเคลื่อนย้ายของอนุภาคสารตัวเร่งเข้าสู่อนุภาคยางได้เร็วขึ้น และได้มีการศึกษาเพื่อยืนยันว่าในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์โดยกำมะถัน จะเกิดการเชื่อมโยงแบบ Polysulphidic มากกว่า ซึ่งได้ทำการทดลองโดยการเตรียมแผ่นฟิล์มจากน้ำยางกำมะถันพรีวัลคาไนซ์ โดยไม่ผ่านกระบวนการอื่น ๆ อีกที่เป็นสาเหตุให้เกิดการเปลี่ยนแปลงธรรมชาติหรือความเข้มของพันธะเชื่อมโยงในยาง นำแผ่นฟิล์มมาทำการเคลือบ (Treated) ด้วยสารเคมีคือ 2 - Mercaptopropane และ Piperidine ใน Heptane ซึ่งสารเคมีเหล่านี้จะเข้าไปทำลาย Polysulphidic crosslink และนำไปเคลือบด้วย n - hexylmercaptan ใน Piperidine ซึ่งจะไปทำลาย Disulphidic crosslink ความเข้มข้นของปริมาณการเชื่อมโยงก่อนและหลังการเคลือบ จะถูกตรวจวัดโดยใช้วิธี Swelling อัตราส่วนของ Monosulphidic Crosslink จะมีค่าน้อยเกือบเป็นศูนย์ ปริมาณของกำมะถันที่เชื่อมต่อกับยางในแผ่นฟิล์มที่มีการวัลคาไนซ์อย่างดี จะมีปริมาณกำมะถัน 10 อะตอม ในแต่ละ Crosslink สำหรับแผ่นฟิล์มที่เตรียมจาก Sulphur - Pre Vulcanization โดยใช้สาร Sulphurless Vulcanizing System เช่น Thiuram คาดว่าการ Crosslink ที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบ Disulphidic และ Monosulphidic มากกว่า

2.7 ผลกระทบของการแปรขนาดอนุภาคของน้ำยาง

Siswanto (1985) Quoted in Blackley (1997b: 474-477) ได้ทำการศึกษาผลกระทบของขนาดอนุภาคน้ำยางต่ออัตราพรีวัลคาไนซ์ โดยการเตรียม Polyisoprene จากกระบวนการ Emulsion Polymerization ที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันดังนี้ 110 นาโนเมตร, 183 นาโนเมตร และ 297 นาโนเมตร นำน้ำยางคอมเปาต์มาทำการพรีวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ผลการทดลองที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของพันธะเชื่อมโยงทางกายภาพ (Concentration of physically - effective crosslink) กับระยะเวลาในกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ แสดงผลดังรูปที่ 2.5(a) พบว่าอัตราการพรีวัลคาไนซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคน้ำยางลดลง และคาดว่าอัตราการ Crosslink ทางกายภาพตอนเริ่มต้น (Initial rate of insertion of physically -

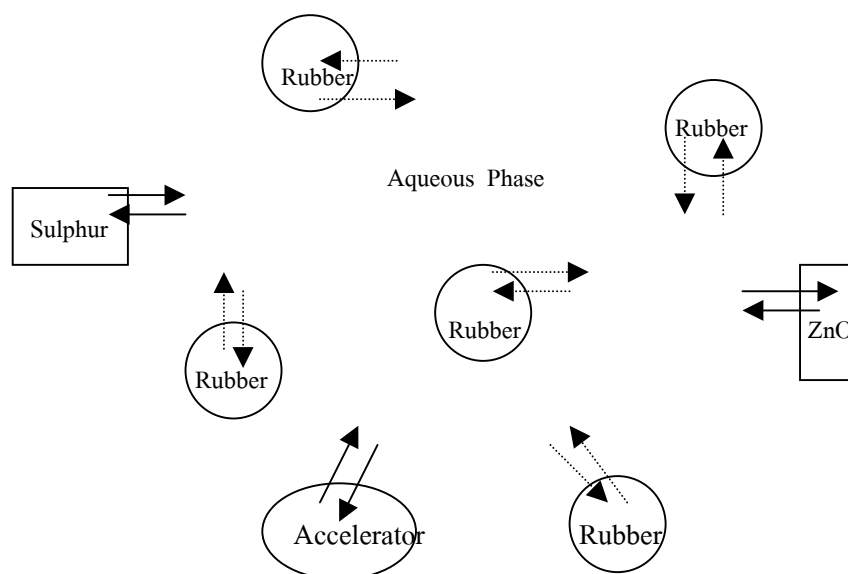
effective crosslinks) จะแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของอนุภาคน้ำยางที่มารวมตัวกัน (Aggregate surface area) ในปฏิกิริยา แต่ปรากฏว่าเมื่อนำพื้นที่ผิวของอนุภาคยางในน้ำยางที่มารวมตัวกัน มาเขียนกราฟกับอัตราการ Crosslink ทางกายภาพตอนเริ่มต้น ผลที่ได้จะไม่แปรผันตรงกัน แสดงผลดังรูปที่ 2.5(b) แต่เมื่อนำผลของอัตราการ Crosslink ทางกายภาพตอนเริ่มต้น มาเขียนกราฟกับความเข้มข้นของอนุภาคน้ำยาง (Concentration of latex particle) ในปฏิกิริยา ผลที่ได้จะแปรผันตรงกัน แสดงผลดังรูปที่ 2.5(c)



รูปที่ 2.5 จลศาสตร์ของการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลในโพลีไอโซพรีน ขณะทำการพรีวัลคาไนซ์ น้ำยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีนด้วยกำมะถันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เตรียมไอโซพรีนจากกระบวนการ Emulsion polymerization แสดงถึงผลกระทบของขนาดอนุภาคของน้ำยาง Formulation (part by mass) polyisoprene 100, sulphur 1, zinc diethyldithiocarbamate 1. Latices stabilized with sufficient potassium laurate to cover *ca.* 50% of particle surface. Significance of point: ● 110-nm latex; ▲ 183-nm latex; ■ 297-nm latex. (b) Variation of initial rate of crosslink insertion with aggregate surface area of latex particle in reaction system. Formulation and reaction condition as for (a). (c) Variation of initial rate of crosslink insertion with number of latex particles in reaction system. Formulation and reaction condition as for (a). (Siswantoro, 1985)

2.8 จลศาสตร์ (Kinetics) และกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Mechanism) ของกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันของน้ำยางธรรมชาติ

สารวัลคาไนซ์ถูกทำให้แขวนลอยอยู่ในส่วนของ Aqueous phase ของน้ำยาง ซึ่งสามารถละลายได้บางส่วนรวมทั้งอนุภาคยางด้วย สารวัลคาไนซ์จะถูกดูดซับ (Absorbed) เข้าไปในอนุภาคยางโดยผ่านทาง Aqueous phase และจะไม่สัมผัสกันโดยตรงระหว่างอนุภาคยางและอนุภาคสารวัลคาไนซ์ จะมีลักษณะอยู่ในรูปของ Rubber – Soluble ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ระบบของปฏิกิริยาในกระบวนการ Sulphur – Prevulcanization

(Sulphur – Prevulcanization Reaction System) (Blackley, 1997b: 470)

Van Gils (1977) รายงานการศึกษาถึงผลของความสามารถในการละลายของกำมะถันใน Aqueous phase ของน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย ซึ่งกำมะถันไม่สามารถละลายได้ในสารละลายเจือจางแอมโมเนีย ความสามารถในการละลายของกำมะถันใน Aqueous phase ของน้ำยางเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดกระบวนการกำมะถันพรีวัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้น

Loh (1982) Quoted in Blackley (1997b:479) รายงานผลการศึกษาพบว่า Zinc di-n-butylthiocarbamate สามารถละลายได้ใน Aqueous phase ของน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย ซึ่งสามารถละลายได้มากกว่าละลายในน้ำหรือในสารละลายแอมโมเนียเจือจาง pH 10.2 ซึ่งส่งผลให้เกิดกระบวนการกำมะถันพรีวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้น

Porter, *et al.*, (1992) รายงานผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่ากำมะถันและสารตัวเร่ง Zinc dialkyldithiocarbamate สามารถละลายได้อย่างอิสระในน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย ซึ่งจะมีผลต่อกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ในน้ำยาง ทำการทดลองโดยการให้ความร้อนน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย โดยไม่มีส่วนประกอบของสารเคมีชนิดอื่น ที่อุณหภูมิ 70°C ในภาชนะที่เคลือบด้วยกำมะถัน แล้วนำน้ำยางที่ได้ออกมาผสมกับสารตัวเร่ง Zinc diethyldithiocarbamate แล้วนำไปให้ความร้อนอีกครั้ง ในกรวยแยกที่อุณหภูมิ 70°C พบว่าน้ำยางคอมเปาต์ที่ได้เป็นน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ แต่ระดับการวัลคาไนซ์จะถูกจำกัดโดยขึ้นอยู่กับปริมาณของกำมะถันซึ่งสามารถละลายได้ในตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา และได้ทดลองเพิ่มเติมโดยการให้ความร้อนน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนียโดยไม่มีส่วนประกอบของสารอื่น ในภาชนะที่เคลือบด้วยสารตัวเร่ง Zinc diethyldithiocarbamate ที่อุณหภูมิ 70°C หลังจากนั้นเทน้ำยางออกมาแล้วนำมาผสมกับกำมะถัน นำไปให้ความร้อนอีกครั้งซึ่งบรรจุในกรวยแยก น้ำยางคอมเปาต์ที่ได้จะเป็นน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ แต่ระดับการวัลคาไนซ์จะไม่ถูกจำกัดโดยสารตัวเร่งที่ละลายในตอนเริ่มปฏิกิริยา เนื่องจากสารตัวเร่งสามารถแตกตัวให้ Zinc ได้อย่างต่อเนื่องซึ่งจะถูกนำไปใช้ในปฏิกิริยาของกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าในน้ำยาง ซึ่งประกอบด้วย Aliphatic amine (diethylamine) เมื่อนำภาชนะที่บรรจุสารกำมะถันหรือสารตัวเร่งเคลือบอยู่ที่ผิวมาให้ความร้อน พบว่าสามารถเกิดกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ได้ แสดงให้เห็นว่าเอมีนทำให้กำมะถันสามารถละลายได้ในน้ำยาง โดยการไปกระตุ้นให้ไปเปิดวงแหวนของ Cyclo - octasulphur และการละลายของ Zinc dialkyldithiocarbamate โดยการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับ Zinc และมีการทดลองที่สนับสนุนอีกการทดลองคือการนำน้ำยางธรรมชาติที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนียไปทำการให้ความร้อนในภาชนะที่บรรจุสารกำมะถันหรือสารตัวเร่งเคลือบอยู่ที่ผิว แล้วนำน้ำยางคอมเปาต์ทั้งสองชนิดมาให้ความร้อน หลังจากนั้นนำมาผสมกัน แล้วนำมาให้ความร้อนอีกครั้ง จะเกิดเป็นน้ำยางพรีวัลคาไนซ์เช่นเดียวกัน ซึ่งระดับการวัลคาไนซ์จะขึ้นอยู่กับปริมาณของกำมะถันที่สามารถละลายได้ในตอนให้ความร้อนครั้งแรกในภาชนะที่บรรจุสารกำมะถันที่เคลือบอยู่ที่ผิว

2.9 การเกิดฟิล์ม (Film Formation) (Gazeley, *et al.*, 1990:79-80)

กระบวนการเกิดฟิล์มเป็นกระบวนการที่รวมตั้งแต่กระบวนการที่อนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นส่วนแขวนลอย (Dispersed phase) ในน้ำยาง สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระมาสัมผัสกันแล้วทำให้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อีก ในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ในทางอุตสาหกรรมของน้ำยางธรรมชาติ เช่นในกระบวนการจุ่มแบบพิมพ์ การเริ่มต้นสัมผัสกันระหว่างอนุภาคพอลิเมอร์จะเกิดเป็นเจล (Gelation) ซึ่งกระบวนการเกิดเจลเป็นปัจจัยสำคัญในกระบวนการเกิดฟิล์มซึ่งจะต่อไปสู่กระบวนการทำให้แห้ง การเกิดเจลเป็นผลเนื่องมาจากการระเหยของแอมโมเนียในขั้นตอนแรกของกระบวนการทำให้แห้งส่งผลให้ pH ลดลง ในการป้องกันการลดลงของ pH สามารถแก้ไขได้โดยการกำหนดค่าแอลคาไลต์ (Alkali) หรือเติมสารเพิ่มความเสถียรของ pH (pH – Insensitive Stabilizer) ในกระบวนการเกิดฟิล์มมีข้อสันนิษฐานในการรวมกันของอนุภาคพอลิเมอร์แบ่งเป็น 2 ข้อคือ

1. เป็นการรวมกลไกการสัมผัสกันของอนุภาคพอลิเมอร์โดยการระเหยของน้ำ แล้วตามด้วยการหลอมเข้าด้วยกันของอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งทดลองโดยใช้ของไหลหนืด (Viscous Flow) ภายใต้อิทธิพลของความตึงผิว (Surface Tension) และ การลดพลังงานผิว (Surface Energy) ซึ่งเป็นไปตามสมการของ Frenkel ดังนี้

$$\theta^2 = 3\gamma t / 2\pi\eta r \quad (2.1)$$

กำหนดให้

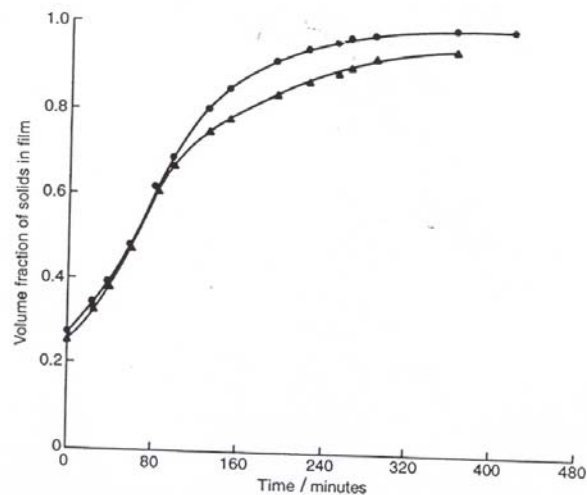
θ	:	มุมสัมผัสครึ่งหนึ่ง (Half angle of contact)
γ	:	ความตึงผิว (Surface tension)
t	:	เวลา (Time)
η	:	ความหนืดของพอลิเมอร์ (Viscosity of polymer)
r	:	รัศมีของอนุภาค (Radius of the particle)

ซึ่งจากสมการของ Frenkel จะใช้สำหรับของไหลหนืดของอนุภาคทรงกลม 2 อนุภาค พบว่าถ้ามุมสัมผัสเพิ่มขึ้นแสดงว่าอนุภาคพอลิเมอร์สามารถรวมตัวกันได้มากขึ้น เมื่อความหนืดของพอลิเมอร์ต่ำ และถ้าอนุภาคของพอลิเมอร์มีรัศมีน้อยลง ทำให้ความสามารถในการรวมตัวกันก็จะเกิดเร็วขึ้น

2. เป็นผลเนื่องจากแรง Capillary Force ซึ่งทำการศึกษาโดย Brown (1956) Quoted in Natural rubber science and technology (1990: 80) พบว่า Capillary Force ที่เกิดขึ้นในขณะที่ฟิล์มบางส่วนแห้ง ที่บริเวณผิวจะเกิดการเปลี่ยนรูปขึ้นหลังจากเมื่ออนุภาคเริ่มมาสัมผัสกัน แล้วเมื่อทำให้แห้งจะเกิดเป็นฟิล์ม ซึ่งเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่น้ำระเหยออกไปจะทำให้ Capillary Force ที่เกิดขึ้นหายไป ระดับการรวมตัวกันของอนุภาคขึ้นกับการยินยอมให้เกิดการเปลี่ยนรูปโดยสมบัติทางด้านวิสโคอีลาสติกส์ (Viscoelastic Properties) ของอนุภาคพอลิเมอร์

2.10 จลศาสตร์ของการอบแห้งแผ่นฟิล์มจากน้ำยาง

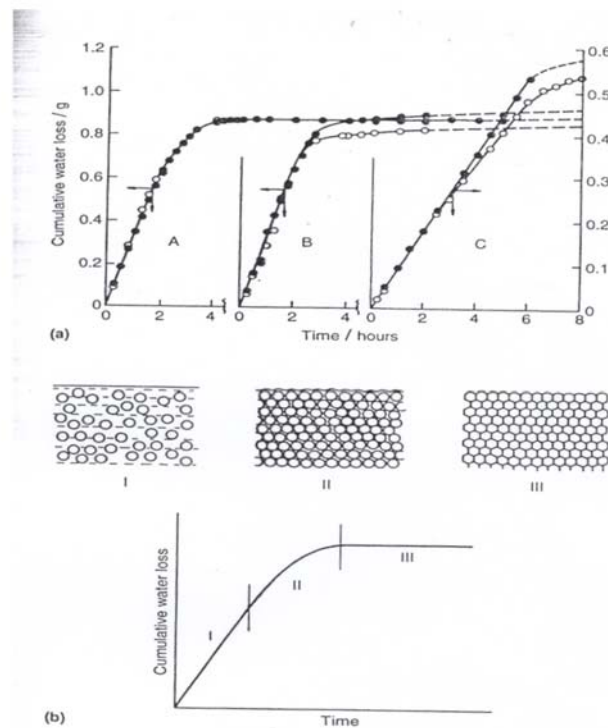
Sheetz (1965) Quoted in Blackley (1997c: 179-182) ได้ทดลองแปรระยะเวลาในการอบแห้งของแผ่นฟิล์มต่อสัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ในแผ่นฟิล์ม ซึ่งทำการเตรียมน้ำยาง 2 ชนิดคือ 33/67 m/m Methyl methacrylate / Ethyl acrylate copolymer latex และ 70/30 m/m Vinylidene chloride / n-butyl acrylate copolymer latex ซึ่งใช้สัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์เริ่มต้น (Initial Volume Fractions of Dispersed Polymer) 0.252 และ 0.278 ตามลำดับ เตรียมจากกระบวนการ Emulsion Polymerization มีขนาดอนุภาค 160 นาโนเมตร และ 150 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยใช้เกลือโซเดียมของ 2 - Sulphoethyl methacrylate เป็นโคมอนอเมอร์ที่ทำหน้าที่เป็นสารรักษาความเสถียร (Comonomeric Colloid Stabilizer) แต่สารเหล่านี้จะถูกกำจัดออกก่อนที่จะนำแผ่นฟิล์มไปทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 24 °C มีความชื้นสัมพัทธ์ 24% นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาในการอบแห้งและสัดส่วนโดยปริมาตรของแข็งในแผ่นฟิล์ม (Volume Fraction of Solids in Film) แสดงดังรูปที่ 2.7 ลักษณะกราฟที่ได้จะเป็น Sigmoidal shape ในช่วงแรกของการอบแห้งอัตราการแห้งจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการอบ และจะเพิ่มจนถึงจุดสูงสุดแล้วค่าที่ได้จะลดลงและไม่เปลี่ยนแปลงในช่วงสุดท้ายของการอบ ในช่วงแรกกราฟของน้ำยางทั้ง 2 ชนิดจะมีแนวโน้มที่ค่อนข้างจะใกล้เคียงกันมาก แต่หลังจากสัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.69 พบว่าน้ำยางที่เตรียมจาก 33/67 m/m Methyl methacrylate / Ethyl acrylate copolymer latex จะแห้งได้เร็วกว่าน้ำยางที่เตรียมจาก 70/30 m/m Vinylidene chloride / n-butyl acrylate copolymer latex ความแตกต่างของอัตราการแห้งของน้ำยางทั้ง 2 ชนิดนี้ในช่วงหลัง เนื่องจากความแตกต่างของอัตราการแพร่ (Diffusion) ของน้ำออกจากโคพอลิเมอร์ จึงนิยมใช้กระบวนการแพร่เป็นปัจจัยที่สำคัญในการหาอัตราการแห้งของแผ่นฟิล์ม



รูปที่ 2.7 การสูญเสียจากแผ่นฟิล์มน้ำยางขณะทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 24 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 24% เตรียมแผ่นฟิล์มจาก 33/67 m/m Methyl methacrylate / Ethyl acrylate copolymer latex (point ●) and a 70/30 m/m Vinylidene chloride / n-butyl acrylate copolymer latex (point ▲) (Sheetz, 1965)

Vanderhoff *et al.*, (1973) Quoted in Blackley (1997c: 179-182) ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับจลศาสตร์การอบแห้งของแผ่นฟิล์ม โดยใช้น้ำยาง 3 ชนิดคือ 70/30 m/m Vinylidene chloride / n-butyl acrylate copolymer latex, 33/67 m/m Methyl methacrylate / Ethyl acrylate copolymer latex และ 67/33 m/m Styrene / Butadiene copolymer latex ทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 22 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 50% นำผลการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างระยะเวลาการอบและสัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ในแผ่นฟิล์ม กราฟที่ได้จะมีลักษณะเช่นเดียวกับการทดลองของ Sheetz (1965) ซึ่งมีลักษณะเป็น Sigmoidal Shape แต่กราฟที่ได้แบบนี้ทำให้การอธิบายและวิเคราะห์ความสัมพันธ์ของกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Mechanism) ได้ยาก จึงนำมาเขียนกราฟใหม่โดยเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักรวมของน้ำที่หายไป (Cumulative Mass Water Lost) จากแผ่นฟิล์มและระยะเวลาในการอบแห้ง แสดงดังรูป 2.8 จะพบว่าในกระบวนการอบแห้งจะแบ่งเป็น 3 ช่วงคือ ช่วงเริ่มต้น (Initial) ช่วงระหว่างกลาง (Intermediate) และช่วงสุดท้าย (Final) ในช่วง Initial Stage อัตราการหายไปของน้ำจากแผ่นฟิล์มจะคงที่ เป็นการระเหยน้ำจากแผ่นฟิล์มที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบอยู่ภายใน ซึ่งในช่วงนี้จะสิ้นสุดจนกระทั่งมีค่าสัดส่วนโดยปริมาตรของพอลิเมอร์ในแผ่นฟิล์มอบแห้งอยู่ในช่วง

0.6 – 0.75 ในช่วงนี้อุณหภูมิจะเคลื่อนที่แบบ Brownian Motion ส่วนในช่วง Intermediate Stage อัตราการหายไปของน้ำจากแผ่นฟิล์มจะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วง 5 – 10 % ของช่วง Initial stage Vanderhoff *et al.*, (1973) ได้ตั้งสมมติฐานว่าในช่วงนี้จะเริ่มต้นตั้งแต่เมื่ออนุภาคเริ่มมาสัมผัสกัน และจะสิ้นสุดเมื่อเริ่มต้นเป็นแผ่นฟิล์มที่ต่อเนื่อง อัตราการระเหยของน้ำจะลดลงในช่วงนี้ เนื่องจากพื้นที่ระหว่าง Aqueous phase และอากาศจะลดลง และในช่วงสุดท้ายอัตราการหายไปของน้ำจากแผ่นฟิล์มมีปริมาณเล็กน้อย และลดลงอย่างช้า ๆ เมื่อกระบวนการอบแห้งดำเนินต่อไปจนเสร็จสมบูรณ์ เชื่อว่าในขั้นตอนนี้ น้ำที่อยู่ในแผ่นฟิล์มจะหายไปโดยกระบวนการแพร่ (Diffusion) โครงสร้างของแผ่นฟิล์มน้ำยางอบแห้งทั้ง 3 ช่วง แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 (a) แปรน้ำหนักรวมของน้ำที่หายไปกับเวลาในการอบแผ่นฟิล์มที่เตรียมจาก 70/30 m/m Vinylidene chloride / n-butyl acrylate copolymer latex, 33/67 m/m Methyl methacrylate / Ethyl acrylate copolymer latex and 67/33 m/m Styrene / Butadiene copolymer latex (b) แสดงโครงสร้างของแผ่นฟิล์มน้ำยางในขณะที่ทำการอบแห้ง ซึ่งแบ่งเป็น 3 ช่วง ร่วมกับแผนภาพแสดงน้ำหนักรวมของน้ำที่หายไป แบ่งเป็น 3 ช่วงในขณะที่ทำการอบแห้ง (Vanderhoff, *et al.*, 1973)

2.11 โครงสร้างของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (Blackley, 1997b: 485-491)

ทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายความแข็งแรงและการรวมตัวกันเป็นแผ่นฟิล์ม (Strength and Coherence) ที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์ ประกอบด้วย 3 ทฤษฎีดังต่อไปนี้

1. The Primary-Valence-Bond Theory

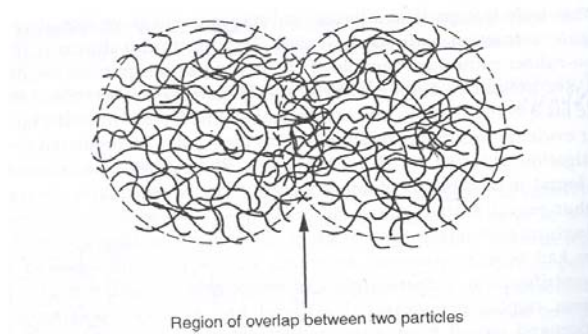
เป็นทฤษฎีที่ใช้ในการอธิบายความแข็งแรงของแผ่นฟิล์ม เนื่องมาจากการเกิด Primary Valence Bonds ระหว่างโมเลกุลของยาง (Rubber Macromolecule) ในอนุภาคที่ต่อเนื่องกัน แต่ทฤษฎีนี้ไม่เป็นที่ยอมรับเนื่องจากการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลระหว่างอนุภาคในช่วงการทำให้แห้ง ไม่มีผลต่อการเกิดแผ่นฟิล์มที่แข็งแรงของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

2. The 'Bonding – Adhesive' Theory

เป็นทฤษฎีที่กล่าวถึงความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มเป็นผลเนื่องมาจาก สารที่ไม่ใช่ยางในน้ำยางจะมีอิทธิพลต่อการเกิดพันธะระหว่างอนุภาค เนื่องจากสารที่ไม่ใช่ยางจะทำหน้าที่เป็นสารยึดติด (Adhesive) อนุภาคยางที่ไม่วัลคาไนซ์ให้เกิดขึ้นเป็นแผ่นฟิล์ม ทฤษฎีนี้ไม่เป็นที่น่าเชื่อถือเนื่องจากจะเกิดการกลับเฟส (Phase Inversion) เมื่อทำให้แผ่นฟิล์มแห้ง สารที่ไม่ใช่ยางที่กระจายอยู่ในช่องว่างเล็ก ๆ ของส่วนที่เป็นเฟสยางอย่างต่อเนื่อง จะถูกกำจัดออกไปมากกว่าที่จะถูกทำให้เกิดการกระจายตัวไปบนพื้นผิวของอนุภาค เนื่องจากผลของการยึดติด (Adhesive Effect)

3. The Secondary – valence - Bond Theory

เป็นทฤษฎีที่ยอมรับกันโดยทั่วไปเกี่ยวกับความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มจากน้ำยางธรรมชาติ เนื่องจากการเกิด Secondary Valence Bonds ซึ่งเกิดระหว่างส่วนของแมคโครโมเลกุลยางบริเวณผิวที่มีอนุภาคต่อเนื่องกัน พันธะนี้จะเกิดขึ้นเมื่อทำแผ่นฟิล์มให้แห้งผิวของอนุภาคที่อยู่ต่อเนื่องกันจะเข้ามาใกล้ชิดกันมากขึ้น และจะเกิดบริเวณที่ซ้อนทับกันระหว่างผิวของอนุภาค 2 อนุภาค ซึ่งจะแสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ลักษณะการซ้อนทับกันของอนุภาคที่ต่อเนื่องกัน 2 อนุภาค ในแผ่นฟิล์มซึ่งเตรียมจาก น้ำยางธรรมชาติกำมะถันพรีวัลคาไนซ์ (Sulphur Prevulcanized Natural Rubber Latex) (Blackley, 1997b: 490)

ทฤษฎีนี้จะใช้อธิบายเกี่ยวกับลักษณะของ Tensile Stress – Strain ของแผ่นยางที่เตรียมจาก น้ำยางพรีวัลคาไนซ์ ในการดึงแผ่นยางตอนเริ่มต้นจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลยางที่ ซ้อนทับกันระหว่างอนุภาค ในขั้นตอนนี้โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระโดยไม่ขึ้นแก่กัน ดังนั้นสมบัติ Stress – Strain จะเหมือนกับยางที่ยังไม่วัลคาไนซ์ เมื่อยืดต่อไปอีกจนถึงระยะที่ โมเลกุลในส่วนที่ซ้อนทับกันไม่สามารถเคลื่อนไหวได้เป็นอิสระต่อกัน เนื่องจากการยึดของพันธะ เชื่อมโยง (Crosslink) ดังนั้นการยืดต่อไปจะต้องเอาชนะแรง Secondary Valence Bonds ที่อยู่ ระหว่างโมเลกุลที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเห็นว่าจะมีลักษณะเหมือนรูปกราฟโดยทั่วไปของ Tensile Stress – Strain เมื่อมีตัวทำลายมาสัมผัสกับยาง อนุภาคจะพองขึ้น ระยะห่างระหว่าง โมเลกุลของยางก็จะมากขึ้น ทำให้แรง Secondary Valence อ่อนลง แต่อย่างไรก็ตามทฤษฎีนี้ก็ยังมีข้อแย้งเกี่ยวกับถ้าไม่มีแรง Covalence Bonds ระหว่างอนุภาคยาง ในที่สุดการพองตัวของยางจะ ทำให้เกิดการสลายตัวของแผ่นยาง กลายเป็นอนุภาคเม็ดยางแต่ละเม็ดตามลักษณะที่มาจากน้ำยาง เดิม แต่ความเป็นจริงจะไม่พบในลักษณะเช่นนี้