



การศึกษาพันธะเชื่อมโยงและการเสื่อมสภาพของฟิล์มยางโดยเทคนิคการวัด
การดูดกลืนรังสีเอกซ์

**A Study of Cross-linking Bonding and Degradation of Rubber Film by
Using X-ray Absorption Spectroscopy**

รัฐพงษ์ หนูหมาด

Rattapong Numard

วิทยานิพนธ์นี้สำหรับการศึกษาดำเนินการตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

**A Thesis Submitted in Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Science in Polymer Science and Technology**

Prince of Songkla University

2552

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์ การศึกษาพันธะเชื่อมโยงและการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางโดยเทคนิคการวัด
การดูดกลืนรังสีเอกซ์
ผู้เขียน นายรัฐพงษ์ หนูหมาด
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....
(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ
(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

.....
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประยูร ส่งสิริฤทธิกุล)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประยูร ส่งสิริฤทธิกุล)

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เจริญ นาคะสรรค์)

.....กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เจริญ นาคะสรรค์)

.....กรรมการ
(ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้
สำหรับการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และ
เทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	การศึกษาพันธะเชื่อมโยงและการเสื่อมสภาพของฟิล์มยางโดยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์
ผู้เขียน	นายรัฐพงษ์ หนูหมาด
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์
ปีการศึกษา	2552

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษารูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลของพันธะกำมะถันและการเสื่อมสภาพในยางธรรมชาติ โดยศึกษาถึงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงของฟิล์มยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการวัดการบวมตัว พบว่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้นเมื่อผสมกำมะถันและสารตัวเร่งในปริมาณที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลไม่เพียงแต่ปรับปรุงสมบัติทางกายภาพเท่านั้น แต่ยังช่วยปรับปรุงสมบัติทางด้านสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มยางได้ด้วย จากการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและค่ามอดูลัสของฟิล์มยาง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความหนาแน่นของการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับที่เพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (T_g) ซึ่งโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลและพันธะการเสื่อมสภาพของฟิล์มยางสามารถศึกษาได้โดยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) ซึ่งพบว่าจะเกิดรูปแบบของการเชื่อมโยงโมเลกุลแบบโมโน เมื่อใช้สารตัวเร่ง CBS และ MBTS ซึ่งจะเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ 2472.3 eV ในขณะที่สารตัวเร่ง TMTD และ ZDEC จะส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลแบบได และโพลี ซึ่งจะเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ 2472 eV และ 2471 eV ตามลำดับ จากการศึกษาสารโอลิฟินน้ำหนักโมเลกุลต่ำ คือ สารสควอลีน ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกับยางธรรมชาติและสามารถที่จะศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างของการเชื่อมโยงโมเลกุลของกำมะถันได้โดยตรงและสามารถศึกษากลไกการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยการศึกษา model compound vulcanization (MCV) ซึ่งพบว่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ MCV จะเกิดการย้ายตำแหน่งพลังงานจาก 2473 eV สำหรับการเชื่อมโยงพันธะแบบโมโน ไปยังพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ต่ำกว่าสำหรับการเชื่อมโยงพันธะแบบโพลี ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้

จากการศึกษาการเสื่อมสภาพของพันธะเชื่อมโยงซึ่งสามารถศึกษาได้โดยการบ่มเร่งด้วยโอโซนและสามารถติดตามการเสื่อมสภาพของพันธะได้โดยเทคนิค XANES และจากการศึกษาพบว่าการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ พบว่าสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากโอโซนได้

Thesis A Study of Cross-linking Bonding and Degradation of Rubber Film
by Using X-ray Absorption Spectroscopy

Author Mr. Rattapong Numard

Major Program Polymer Science and Technology

Academic Year 2008

ABSTRACT

In this work, the sulfur cross-linking formation and degradation in natural rubber (NR) film was studied. The cross-linking density of NR films was measured by using swelling method and found that the cross-linking density was increased with increasing the sulfur and accelerators concentrations. The increasing of cross-linking density is not only to improve the physical properties but also the friction coefficient of the NR film. The tensile strength and modulus of NR films were increased with increasing the cross-linking density as well as the increasing of glass transition temperature (T_g). The cross-linking structure and degradation were studied by X-ray absorption near edge structure spectroscopy (XANES). The formation of mono-sulfidic linkage was found in the NR film which is used CBS and MBTS as the accelerators obtained the S K-edge absorption from XANES spectra at 2473 eV while the TMTD and ZDEC lead to di- and poly sulfidic cross-linking show the absorption peaks at 2472 and 2471 eV, respectively. The low molecular weight olefin, squalene which is structurally related to the natural rubber, allowing a straighter analysis of sulfur cross-link structure and elucidation of the mechanism were used as model compound vulcanization (MCV). The absorption peaks of MCV were shifted from 2473 eV for mono-sulfidic linkage to lower energy for the polysulfide linkages correlated with previous results. The degradation of cross-linking was studied by using the ozone attack and investigated by XANES. The blending of natural rubber latex (NRL) with acrylonitrile butadiene rubber (NBR) found that the ozone resistance is improved.

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(6)
รายการตาราง	(8)
รายการรูป	(9)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(12)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ	4
2.2 ยางสังเคราะห์ (Synthetic Rubber, SR)	7
2.3 ยางไนไตรล์ (Acrylonitrie Butadiene Rubber, NBR)	8
2.4 การเสื่อมสภาพของยาง (Degradation)	10
2.5 สารเคมีสำหรับยาง (Rubber Additives)	12
2.6 เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพันธะเชื่อมโยง	19
2.7 การตรวจสอบเอกสาร	23
3 วิธีการวิจัย	31
3.1 สารเคมี	31
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	32
3.3 วิธีดำเนินการวิจัย	34
3.3.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยาง (MCV)	34
3.3.2 การศึกษาผลของปริมาณกำมะถันต่อการเชื่อมโยงพันธะ	37
3.3.3 การศึกษาพันธะเชื่อมโยงของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์	40
3.3.4 การศึกษาพันธะการเสื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	41
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	43
4.1 ผลการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยาง	43
4.2 ผลการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคต่างๆ เปรียบเทียบกับการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	49

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.3 ผลการศึกษาการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติผสม ยางไนไตรล์	51
4.4 ผลการศึกษาพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการ วัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	55
5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	65
5.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยาง ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	65
5.2 การศึกษาผลของปริมาณของกำมะถันที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์	65
5.3 การศึกษาการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติ ผสมกับยางไนไตรล์	66
5.4 การศึกษาพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัด การดูดกลืนรังสีเอกซ์	66
บรรณานุกรม	67
ภาคผนวก	75
ก	76
ข	80
ประวัติผู้เขียน	86

รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ (Blackley, 1900)	5
2.2	ระบบการวัลคาไนซ์ ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งที่ใช้	15
2.3	ปริมาณพันธะการเชื่อมโยงแบบต่าง ๆ ของระบบการวัลคาไนซ์ ที่ใช้กำมะถันและสมบัติของยางธรรมชาติที่ได้	15
3.1	สูตรการเตรียมยางธรรมชาติเพื่อทำการเปรียบเทียบกับ MCV	34
3.2	สูตรการเตรียม Model Compound Vulcanization (MCV) (Dishovsky, 2004)	35
3.3	สูตรการเตรียมยางธรรมชาติผสมสารเคมี	37
3.4	สูตรการเตรียมยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์	41
3.5	สูตรการเตรียมยางธรรมชาติ ยางไนไตรล์ และยางผสม	42
4.1	สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่ทำการแปรปริมาณกำมะถัน	49
4.2	เปอร์เซ็นต์การบวมตัวและสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของยางวัลคาไนซ์	50
4.3	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (Tg) ของยางธรรมชาติที่แปรปริมาณกำมะถัน	50

รายการรูป

รูปที่		หน้า
2.1	สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (Blackley, 1996)	4
2.2	แบบจำลองอนุภาคเม็ดยางในน้ำยาง (วิรัช, 2549)	5
2.3	ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกำมะถัน	13
2.4	อิทธิพลของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงต่อสมบัติยางวัลคาไนซ์	15
2.5	ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันซึ่งมีสารตัวเร่งและสารกระตุ้นร่วมด้วย (Choi, 2006)	18
2.6	ตัวอย่างสเปกตรัมของโครงสร้าง EXAFS	23
3.1	ขั้นตอนทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับการทดสอบความทนต่อแรงดึง	38
4.1	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่เติมสารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ	44
4.2	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่เติมกำมะถันและสารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ	44
4.3	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่เติมกำมะถัน สารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ และสารกระตุ้น ZnO 1.0 phr	45
4.4	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene	47
4.5	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene ที่ทำการแปรชนิดของสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์	47
4.6	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene ที่มีกำมะถันและสารตัวเร่ง TMTD ในการวัลคาไนซ์	48
4.7	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติที่มีปริมาณกำมะถัน 1.0, 3.0 และ 5.0 phr	51
4.8	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR ที่แปรปริมาณของกำมะถัน	52
4.9	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR:NR(25:75) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน	53
4.10	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR:NR(50:50) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน	53
4.11	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR:NR(75:25) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน	54
4.12	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานเพื่อทำเป็นกราฟมาตรฐานของ Dioctenylmonosulfide, Dimethylsulfoxide, Dimethylsulfone และ Zinc sulfate (Modrow et al., 2000)	55

รายการรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.13	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของไอโซน 25 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	57
4.14	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของไอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	57
4.15	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของไอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	58
4.16	Oxidative processes on sulfur crosslinks	58
4.17	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(75:25) ความเข้มข้นของไอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	59
4.18	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(75:25) ความเข้มข้นของไอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	59
4.19	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(50:50) ความเข้มข้นของไอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	60
4.20	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(50:50) ความเข้มข้นของไอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	61
4.21	ภาพ AFM NR:NBR(50:50) ที่ไม่ทำการบ่มเร่ง (A,B) และหลังจากทำการบ่มเร่งด้วยไอโซน 75 ppm เวลา 24 h (C,D)	61
4.22	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(25:75) ความเข้มข้นของไอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	62
4.23	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(25:75) ความเข้มข้นของไอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	63
4.24	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(0:100) ความเข้มข้นของไอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	63
4.25	สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(0:100) ความเข้มข้นของไอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h	64

รายการรูป (ต่อ)

รูป	หน้า
ภาคผนวก ก 1 โครงสร้างของสารสควอลีน	76
ภาคผนวก ก 2 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของกำมะถัน	76
ภาพผนวก ก 3 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวเร่ง TMTD	77
ภาพผนวก ก 4 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวเร่ง CBS	77
ภาพผนวก ก 5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติ	78
ภาพผนวก ก 6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางไนไตรล์	78
ภาพผนวก ก 7 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางที่ระเหยยึดต่าง	79

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
AFM	atomic force microscope	กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม
CBS	N-Cyclohexyl-2benzothiazole-sulfenamide	ไซโลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนามาไมด์
cm	centimeter	เซนติเมตร
DMTA	dynamic mechanical thermal analysis	เครื่องวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์
E	modulus	มอดูลัส
E'	storage modulus	ค่ามอดูลัสสะสม
E''	loss modulus	ค่ามอดูลัสสูญเสีย
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure spectroscopy	
Hz	hertz	เฮิรตซ์
MBTS	2,2-Dithiodibenzothiazole	ไดไธโอไดเบนโซไทอะโซล
ml	milliliter	มิลลิลิตร
mm	millimeter	มิลลิเมตร
mm/min	millimeter per minute	มิลลิเมตรต่อนาที
NR	natural rubber	ยางธรรมชาติ
NBR	acrylonitrile butadiene rubber	ยางไนไตรล์
phr	parts per hundred of rubber	ส่วนในร้อยของยาง
pphm	parts per hundred million	ส่วนในร้อยล้าน
SR	synthetic rubber	ยางสังเคราะห์
SBR	styrene butadiene rubber	ยางเอสบีอาร์
XSBR	carboxylate styrene butadiene rubber	ยางเอกซ์เอสบีอาร์
TMTD	tetramethyl thiuram disulfide	เตตระเมทิลไทยูรัมไดซัลไฟด์
S	sulfur	ซัลเฟอร์
tan δ	loss tangent	ค่าแทนเจนต์สูญเสีย

สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

Tg	glass transition temperature	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว
Tm	melt temperature	อุณหภูมิหลอมเหลว
XAS	X-ray absorption spectroscopy	เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์
XANES	X-ray absorption near edge structure spectroscopy	เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสี
ZDEC	zinc diethyl dithiocarbamate	ซิงค์ไดเอทิลไดไธโอคาร์บาริเมท
ZnO	zinc oxide	ซิงค์ออกไซด์
μm	micrometer	ไมโครเมตร

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

เป็นที่ทราบกันดีว่าประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกยางธรรมชาติได้มากเป็นอันดับหนึ่งของโลก แต่กลับเป็นประเทศที่ต้องนำเข้าไม่เพียงแต่ผลิตภัณฑ์ยางที่มีมูลค่าเพิ่ม ยังรวมถึงเทคโนโลยีการแปรรูป และยิ่งพบว่ายางธรรมชาตินั้นเป็นวัตถุดิบสำคัญที่สามารถนำมาตัดแปลงและใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เนื่องจากยางธรรมชาติมีคุณสมบัติเด่นทางกายภาพมากมาย เช่น มีความยืดหยุ่นสูง ทนต่อการหักงอและต้านทานความล้าได้ดี และน้ำยางธรรมชาตินั้นเป็นวัตถุดิบที่มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นฟิล์มบาง เช่น อุตสาหกรรมผลิตถุงมือยาง ถุงยางอนามัย อุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เตรียมขึ้นได้นั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการตรวจสอบคุณภาพของผลิตภัณฑ์เพื่อการประกันคุณภาพ โดยเฉพาะความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ฟิล์มบางที่ผลิตได้และปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อความแข็งแรงของฟิล์มบาง คือ พันธะเชื่อมโยงของฟิล์มบางนั่นเอง แต่จากรายงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมานั้นพบว่าได้มีการศึกษาพันธะเชื่อมโยงโดยการใช้วิธีต่างๆ ซึ่งพบว่าเป็นวิธีพื้นฐานที่ใช้ในการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะ ทำให้ผลการทดลองที่ได้ยังให้ผลที่ไม่ค่อยชัดเจนมากนัก และการศึกษาที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีความไม่อิมิตัวในโมเลกุลสูงจึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ยางสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เป็นผลให้ฟิล์มบางเกิดการเสื่อมสภาพได้ ปัจจุบันนี้การนำเครื่องมือหรือเทคนิคใหม่ๆ มาใช้ในการพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมยางพารานั้นถือว่าเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นนอกจากจะเป็นการพัฒนางานวิจัยแล้ว ยังสามารถพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ๆ และยังสามารถส่งผลให้อุตสาหกรรมยางพารา เกิดการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เทคนิคทางด้านสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคหนึ่งซึ่งเข้ามามีบทบาทในงานวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์แต่ในงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนั้นยังคงมีอยู่ไม่มากนัก นั่นคือเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy , XAS) (วันทนา, 2550) ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 เทคนิคย่อยคือ X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XENES) และ (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) เป็นเทคนิคที่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างในระดับอะตอม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่ศึกษาด้วยเทคนิคทางด้านสเปกโทรสโกปี X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES) และจะทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากเทคนิคต่างๆ เพื่อให้เข้าใจถึงการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลของยางมากยิ่งขึ้น เพื่อใช้ในการปรับปรุงพัฒนาสูตรน้ำยางและเทคโนโลยีการแปรรูปน้ำยางให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพดีและมีความสม่ำเสมอเพื่อเป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัยต่อเนื่องและเพื่อการพัฒนาคุณภาพของผลิตภัณฑ์ยางพาราต่อไปในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของโมเลกุลยางต่อลักษณะการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)
2. เพื่อศึกษาเปรียบเทียบเทคนิคที่ใช้ศึกษาพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยาง
3. เพื่อประยุกต์การใช้แสงซินโครตรอนในงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เตรียมสูตรยางผสมสารเคมี ทำการคงรูปร่างด้วยการวัลคาไนซ์
2. ศึกษาสูตรยางผสมสารเคมีที่มีผลต่อสมบัติทางกล
3. ศึกษาการขึ้นรูปน้ำยางธรรมชาติโดยกระบวนการปาดฟิล์ม (Casting)
4. ศึกษาผลของปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลยางต่อสมบัติทางกล
5. ศึกษาพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลของยางโดยใช้เทคนิค Swelling methods, Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) และ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)
6. ศึกษาการพันธะการเสื่อมสภาพของโมเลกุลของยางโดยใช้เทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)
7. ศึกษาการเชื่อมโยงพันธะด้วย Model Compound Vulcanization(MCV)
8. วิเคราะห์และสรุปผลการวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของโมเลกุลต่อสมบัติทางกล
2. ได้แบบจำลองที่ใช้อธิบายการเชื่อมโยงพันธะโมเลกุลในยาง
3. เกิดองค์ความรู้เกี่ยวกับความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรในการดัดกลืนโปรตอนต่อโครงสร้างการเชื่อมโยงพันธะโมเลกุลในยาง

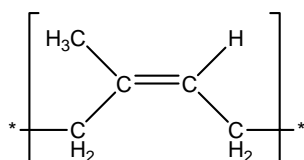
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติ

2.1.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นหลายประการที่วัสดุอื่นไม่สามารถเทียบเคียงได้ โดยเฉพาะสมบัติความยืดหยุ่น (elasticity) คือ เมื่อให้แรงดึงยางจะสามารถยืดตัวได้หลายเท่าของความยาวเดิม และเมื่อปล่อยแรงออกยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและความยาวเดิม นอกจากนี้ยางยังมีสมบัติเด่นอื่นๆ อีกมากมาย เช่น มีความเหนียว (toughness) และความทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูง สามารถป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี มีความสามารถในการยึดติดกับวัสดุอื่นได้ เช่น โลหะและสิ่งทอ (พงษ์ธร, 2548) ทำให้สามารถนำยางไปใช้ในงานวิศวกรรมได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น ยางธรรมชาติส่วนใหญ่เป็นยางที่ได้มาจากต้นยาง ชนิด *Hevea Brazilliensis* มีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-polyisoprene ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อถูกยืดก็จะเกิดผลึก (crystallize) การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไป ยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความทนทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง

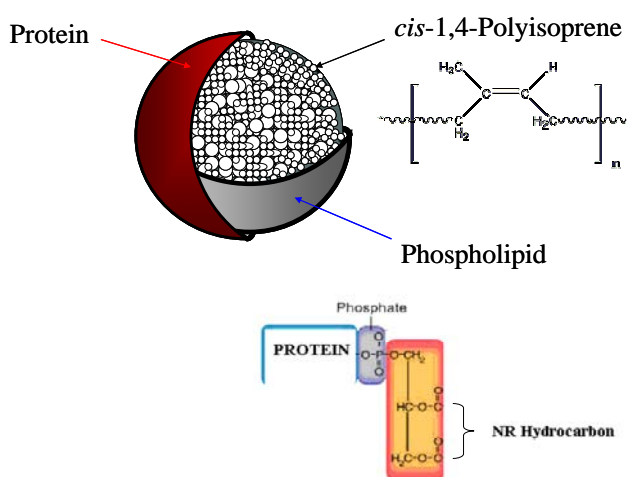


รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (Blackley, 1996)

น้ำยางธรรมชาติ ขณะสดจะมีสีขาวหรือขาวออกเหลือง มีความหนืดประมาณ 12–15 centipoise (น้ำบริสุทธิ์มีความหนืด 1 centipoise) มีความหนาแน่นประมาณ 0.975 ถึง 0.980 g/cm³ มีความเป็นกรด-เบส (pH) ที่ 6.5 ถึง 7.0 นอกจากนี้มีส่วนประกอบของสารต่างๆ ในปริมาณที่ไม่คงที่อย่างกว้างขวาง โดยขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาล และวิธีการกรีดยาง เป็นต้น น้ำยางธรรมชาติเป็นสารแขวนลอยชนิดหนึ่งประกอบด้วยสารที่มีน้ำเป็นตัวกลาง นอกจากนี้ในส่วนที่เป็นของเหลวยังมีส่วนที่ไม่ใช่อยู่ออยู่ในรูปของสารแขวนลอยและสารละลายดังตารางที่ 2.1 และมีส่วนประกอบของอนุภาคเม็ดยางในน้ำยางดังแสดงในรูปที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ (Blackley, 1996)

องค์ประกอบ	ปริมาณ
ปริมาณของแข็งทั้งหมด	22-48 %
ปริมาณเนื้อยาง	20-45 %
สารจำพวกโปรตีน	1.5 %
สารจำพวกเรซิน	2.0 %
คาร์โบไฮเดรต	1.0 %
สารอินทรีย์	0.5 %
น้ำ	45-60 %



รูปที่ 2.2 แบบจำลองอนุภาคเม็ดยางในน้ำยาง (วิรัช, 2549)

สมบัติโดยทั่วไปของยางธรรมชาติ (พงษ์ธร, 2548)

จากโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติต่าง ๆ ดังนี้

- ยางธรรมชาติมีโครงสร้างหลักที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ทำให้ยางไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่าง ๆ แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี

- มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงสามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซนได้ง่าย ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ยางสามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้

- ความยืดหยุ่น (elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถเคลื่อนไหวหยุกไปมาได้ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นไว้ได้อาจจะใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก

- การเหนียวติดกัน (tack) ยางธรรมชาติ (ในสภาพยางไม่คงรูป) มีสมบัติที่ดีเยี่ยมในด้านความเหนียวติดกันซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น

- ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงจึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อถูกดึงยืดซึ่งผลึกที่เกิดขึ้นจะช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมากโดยที่ไม่ต้องใช้สารตัวเติมเสริมความแข็งแรงเข้าช่วย (ประมาณ 20 MPa) แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและมีความยืดหยุ่นสูงมากจึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย เป็นต้น

- ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) สูง ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางกระเป๋าน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

- สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่น (elasticity) สูง ในขณะที่มีความร้อนภายใน (heat build-up) ที่เกิดขณะใช้งานต่ำ และมีสมบัติการเหนียวติดกัน (tack) ที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

- ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ยางธรรมชาติมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูงแต่ด้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย

- ความเป็นฉนวนไฟฟ้า (insulation) ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมากโดยค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูงถึง 10^{15} หรือ 10^{16} ohm.cm

- การเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน โอโซน และแสงแดด (aging properties) เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนโดยมีแสงแดดหรือความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นยางธรรมชาติจึงสามารถที่จะเกิดการออกซิไดซ์ได้ง่ายนอกจากนี้ยางธรรมชาติยังไม่ทนต่อโอโซนเพราะเมื่อยางถูกยึดและได้รับโอโซนนานๆ ก็จะทำให้ยางนั้นเกิดรอยแตกจำนวนมากที่บริเวณผิวในทิศตั้งฉากกับการดึงยึดของยาง

- อุณหภูมิการใช้งาน (service temperature) ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 55°C ถึง 70°C อย่างไรก็ตามหากเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำเป็นระยะเวลานานยางอาจเกิดการตกผลึกทำให้แข็งขึ้นและสูญเสียความยืดหยุ่นไป แต่เมื่ออุณหภูมิการใช้งานสูงเกินไปสมบัติเชิงกลต่างๆ ก็จะน้อยลงเนื่องจากความร้อนทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพแม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่ที่เหมาะสมสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลัก คือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซนโดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด (สารในกลุ่มของ antidegradants) เพื่อยืดอายุการใช้งาน

2.2 ยางสังเคราะห์ (Synthetics Rubber, SR) (พงษ์ธร, 2548)

ยางสังเคราะห์ได้มีการผลิตมานานแล้ว ตั้งแต่ ค.ศ. 1940 ซึ่งสาเหตุที่ทำให้มีการผลิตยางสังเคราะห์ขึ้นในอดีตเนื่องจากการขาดแคลนยางธรรมชาติที่ใช้ในการผลิตอาวุธยุทโธปกรณ์และปัญหาในการขนส่งจากแหล่งผลิตในสมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 ยางธรรมชาติถือว่าเป็นยุทธปัจจัยเกิดการขาดแคลนและเนื่องจากประเทศในแถบยุโรปและอเมริกาไม่มียางธรรมชาติ จึงทำให้มีการคิดค้นผลิตยางสังเคราะห์ขึ้นมาจากผลผลิตของการกลั่นน้ำมัน ผลการค้นคว้ามดังกล่าว จึงได้ยางสังเคราะห์ขึ้นมาซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ ในปัจจุบันเราใช้น้ำมันปิโตรเลียมในการสังเคราะห์ยางมาจนถึงปัจจุบันได้มีการพัฒนาการผลิตยางสังเคราะห์เพื่อให้ได้ยางที่มีคุณสมบัติตามต้องการในการใช้งานที่สภาวะต่างๆ เช่น ที่สภาวะทนต่อน้ำมัน ทนความร้อน ทนความเย็น เป็นต้น การใช้งานยางสังเคราะห์จะแบ่งตามการใช้งานออกเป็น 2 ประเภท คือ ยางสำหรับงานทั่วไป (commodity rubbers) เช่น IR (Isoprene rubber) BR (Butadiene rubber) และยางสำหรับงานสภาวะพิเศษ (specialty rubbers) เช่น การใช้งานในสภาวะอากาศร้อนจัด หนาวจัด หรือ สภาวะที่มีการสัมผัสกับน้ำมัน ได้แก่ Silicone, Acrylate rubber เป็นต้น

การผลิตยางสังเคราะห์สามารถผลิตโดยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ซึ่งการพอลิเมอไรเซชัน คือ ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ (polymer) จาก

มอนอเมอร์ (monomer) โดยพอลิเมอร์ในที่นี้ คือ ยางสังเคราะห์ที่ต้องการผลิต ในส่วนของมอนอเมอร์ คือ สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยานั้นเอง (พงษ์ธร, 2548)

2.3 ยางไนไตรล์ (Acrylonitrile Butadiene Rubber, NBR) (พงษ์ธร, 2548)

ยาง NBR เป็นโคพอลิเมอร์ของอะไครโลไนไตรล์ (acrylonitrile monomer) และ บิวตะไดอีน (butadiene monomer) ซึ่งประกอบด้วยอะไครโลไนไตรล์ ตั้งแต่ 18 ถึง 51% จากโครงสร้างของโมเลกุลจะเห็นว่าในส่วนของอะไครโลไนไตรล์จะมีหมู่ฟังก์ชัน -CN อยู่ทำให้โมเลกุลของยางชนิดนี้มีความเป็นขั้วสูงจึงมีสมบัติเด่น คือ ความทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่าง ๆ ได้ดี ในขณะที่ส่วนของบิวตะไดอีนที่มีอยู่ในโมเลกุลจะเป็นส่วนที่ทำให้ความยืดหยุ่นและตำแหน่งที่โมเลกุลจะเกิดการเชื่อมโยงในปฏิกิริยาการคงรูป สมบัติของยาง NBR จะแปรผันโดยตรงตามสัดส่วนของอะไครโลไนไตรล์ที่มีอยู่ในโมเลกุลโดยทั่วไป เมื่อปริมาณของอะไครโลไนไตรล์สูงขึ้นจะทำให้สมบัติของยาง NBR เปลี่ยนไปดังนี้

- ความทนทานต่อน้ำมันปิโตรเลียมและตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนสูงขึ้น
- การกระด้างกระดองต่ำลง
- Compression set ต่ำ
- อัตราการซึมผ่านของก๊าซลดลง
- สมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำด้อยลง
- ความทนทานต่อความร้อนและโอโซนสูงขึ้น
- ความต้านทานต่อการขูดถูสูงขึ้น
- ความแข็งและความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น
- ความหนาแน่นสูงขึ้น

นอกจากนี้สมบัติต่างๆ ดังกล่าวข้างต้นแล้ว ปริมาณอะไครโลไนไตรล์ยังส่งผลโดยตรงต่อค่าอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะแก้ว (glass transition temperature, T_g) อีกด้วย โดย T_g ของยาง NBR จะอยู่ในช่วง -35°C ถึง 0°C

2.3.1 สมบัติทั่วไปของยางไนไตรล์ (พงษ์ธร, 2548)

ความยืดหยุ่น (elasticity) ยาง NBR มีค่าความยืดหยุ่นด้อยกว่ายางธรรมชาติ และยาง SBR เนื่องจากความยืดหยุ่นของยางจะลดลงเมื่อมีปริมาณของอะไครโลไนไตรล์สูงขึ้น ดังนั้นถ้าต้องการยาง NBR ที่มีความยืดหยุ่นสูงก็ควรเลือกใช้ยางเกรดที่มีปริมาณอะไครโลไนไตรล์ที่ต่ำ ๆ และในระหว่างที่ทำการผสมสารเคมีควรใช้สารที่ทำให้ยางนิ่มในกลุ่มของอีเทอร์หรือเอสเทอร์หรือไซเซมาตาเกรดที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ ๆ เช่น N770 เป็นต้น นอกจากปริมาณของอะไครโลไนไตรล์แล้ว ค่าความยืดหยุ่นของยางชนิดนี้ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิ

สูงขึ้น ยาง NBR ที่มีปริมาณอะโครโลไนไตรล์สูงจะมีความแข็งแรงลดลงอย่างรวดเร็วและมีสมบัติการกระด้างกระตอนสูงขึ้น

ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากยาง NBR ไม่สามารถตกผลึกได้เมื่อถูกดึงยืด (เช่นเดียวกับยาง SBR) ดังนั้น จึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำ จำเป็นต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย

ความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ยาง NBR มีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูง หากมีการออกสูตรการผสมสารเคมีที่ดีและมีการใช้สารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย ยางครูปที่¹ได้จะมีค่าความต้านทานต่อการขัดถูสูงกว่ายางธรรมชาติและยาง SBR ที่มีสูตรการผสมสารเคมีที่เหมือนกันประมาณ 30% และ 15% ตามลำดับ

ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (ageing properties) ยาง NBR มีความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติและยาง SBR (ดีกว่ายาง CR เล็กน้อย) โดยทั่วไป ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนจะขึ้นอยู่กับสูตรการผสมสารเคมี เช่น การใช้ระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (โดยใช้ TMTD และสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้กำมะถันออกมาในระหว่างกระบวนการคงรูป) หรือการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์หรือการใช้ซิลิกาควบคู่กับการใช้สารประกอบไซเลน (silane coupling agent) หรือการใช้เซมาดำเกรดที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ (เกรดที่ไม่เสริมแรง) ก็ล้วนมีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนทั้งสิ้น นอกจากนี้ การใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพเช่น TMQ ร่วมกับ MBI ก็จะทำให้ยางมีความทนทานต่อความร้อนที่เพิ่มสูงขึ้นไปอีก

ความทนทานต่อน้ำมันและสารเคมี (oil and chemical resistance) เนื่องจากยาง NBR เป็นยางที่มีขั้วสูงจึงทนต่อน้ำมัน (ทั้งน้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ และน้ำมันเชื้อเพลิง) น้ำ และตัวทำละลายไม่มีขั้วอื่นๆ ได้ดี แต่ยางไม่ทนต่อกรดแก่และของเหลวที่มีขั้ว เช่น คีโตน เอสเทอร์ ตัวทำละลายที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบและตัวทำละลายที่มีวงแหวนไฮโรคาร์บอนมากๆ เช่น เบนซีน โทลูอิน และ ไซลีน เป็นต้น อย่างไรก็ตาม วัสดุระดับความทนทานต่อน้ำมันและสารเคมีของยาง NBR นอกจากจะขึ้นอยู่กับปริมาณอะโครโลไนไตรล์ที่มีอยู่ในโมเลกุลแล้ว ยังขึ้นอยู่กับสูตรการผสมสารเคมีกับยางอีกด้วย โดยเฉพาะปริมาณของสารตัวเติมที่มีอยู่ในโมเลกุลและปริมาณของสารที่ทำให้ยางนิ่ม รวมไปถึงความหนาแน่นของการเชื่อมโยงอีกด้วย

การหักงอที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) เนื่องจากยาง NBR มีอุณหภูมิจากเปลี่ยนสถานะแก้วค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับยางชนิดอื่นๆ ดังนั้นยางชนิดนี้จึงมีข้อจำกัดทางด้านการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำเพราะยางจะสูญเสียสมบัติการหักงอหรือสูญเสียความยืดหยุ่นได้หากนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำมากๆ การเติมสารทำให้ยางนิ่มในกลุ่มของเอสเทอร์ (ester based plasticizer) จะช่วยปรับปรุงสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำของยาง NBR แต่สารชนิดนี้จะทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติความทนทานต่อความร้อนด้อยลงไป ความเป็นฉนวน

(Insulation) ยาง NBR เนื่องจากมีความเป็นขั้วที่สูงจึงมีความเป็นฉนวนค่อนข้างต่ำ แต่เราก็ยังเพียงพอสำหรับการผลิตปลอกหุ้มสายเคเบิลในกรณีที่ต้องการความทนทานต่อน้ำมัน อย่างไรก็ตาม การเติมสารตัวเติมบางชนิด เช่น คาร์บอนเกรดนำไฟฟ้า (conductive carbon) ลงไปในปริมาณที่มากเพียงพอก็สามารถที่จะทำให้ยาง NBR เป็นยางที่นำไฟฟ้าได้

อัตราการซึมผ่านของก๊าซต่ำ (gas permeability) โดยทั่วไปยาง NBR มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซต่ำมาก โดยเฉพาะเกรดที่มีปริมาณอะโครโลไนไตรล์สูงๆ จะมีอัตราการซึมผ่านของก๊าซใกล้เคียงกับบางบิวไทล์โดยทั่วไป อัตราการซึมผ่านของก๊าซนอกจากจะขึ้นกับเกรดของยางแล้วยังขึ้นกับปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมในยาง รวมถึงความหนาแน่นของการเชื่อมโยง เป็นต้น

อุณหภูมิการใช้งาน (service temperature) ยาง NBR มีช่วงอุณหภูมิการใช้งานตั้งแต่ประมาณ -40°C (ขึ้นอยู่กับปริมาณของอะโครโลไนไตรล์) ถึง 100°C สำหรับยางที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงอย่างต่อเนื่องหรืออาจจะสูงถึง 120°C สำหรับยางที่ไม่ได้ถูกใช้งานที่อุณหภูมิสูงอย่างต่อเนื่อง

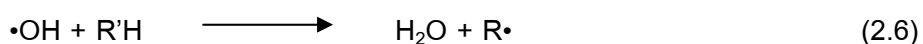
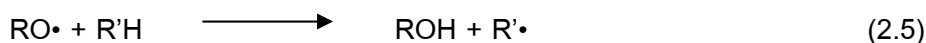
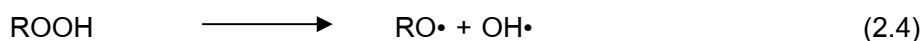
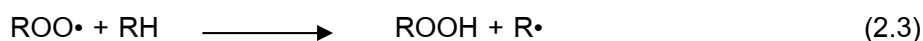
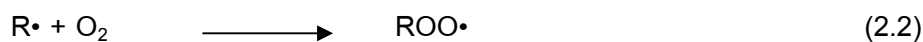
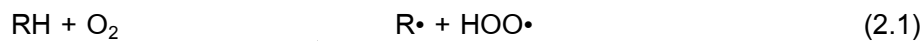
2.4 การเสื่อมสภาพของยาง (Degradation)

การเสื่อมสภาพของยางสามารถที่จะเกิดได้จากปัจจัยต่างๆ ได้หลายสาเหตุๆ หลักที่สำคัญก็คือ เกิดจากปัจจัยภายในตัวของยางเอง เนื่องจากยางมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลจะทำให้ยางสามารถเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย โดยเฉพาะในสภาวะการใช้งานที่ต้องสัมผัสกับแสงแดด ออกซิเจน โอโซน ความร้อน หรือการมีโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพอาจสังเกตเห็นได้จากการแข็งตัว การอ่อนตัว รวมถึงการล้าตัวและการขยายตัวของรอยแตก โดยทั่วไปการเสื่อมสภาพจะเกิดได้เร็วยิ่งขึ้นที่อุณหภูมิสูงหรือในภาวะที่มีการปนเปื้อนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชัน เช่น โลหะทองแดง แมงกานีส เป็นต้น

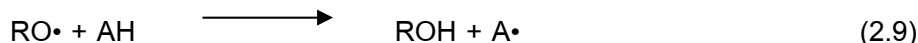
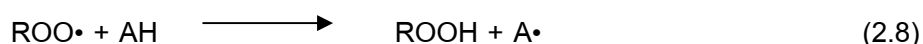
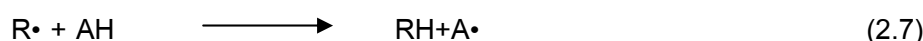
กลไกการเสื่อมสภาพของยาง

1. การเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน

ยางคงรูปที่มีพันธะคู่หลงเหลืออยู่ภายในโมเลกุลสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นจะเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ (free radical) ผลิตภัณฑ์ชนิดแรกที่เกิดระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, ROOH) ซึ่งจะแตกตัวต่อไปให้อนุมูลอิสระที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไป ดังแสดงในสมการ



การหยุดปฏิกิริยาถูกโซ่ดังกล่าวสามารถทำได้โดยการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปเพื่อทำการจับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นหรือเพื่อให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นแตกตัวต่อไปเป็นส่วนที่ไม่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของยางดังแสดงในสมการต่อไปนี้



อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน การเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจนไม่เพียงเกิดที่ผิวยางเท่านั้นแต่ยังสามารถเกิดได้ทั่วทั้งก้อนของยาง โดยทั่วไปการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจนอาจทำให้ยางอ่อนลง (เพราะโมเลกุลของยางถูกตัดขาด) หรืออาจทำให้ยางแข็งขึ้น (โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงมากขึ้น) ก็ได้ การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นแบบใดนั้นก็ขึ้นอยู่กับชนิดของยาง ตัวอย่าง เช่น ยางธรรมชาติ IR และ IIR จะอ่อนลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในทางตรงข้าม ยางคงรูปของ SBR, NBR, CR และ EPDM จะแข็งและเปราะมากขึ้นเมื่อถูกออกซิไดซ์เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา cyclization

2. การเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อน (heat ageing)

ความร้อนเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ เช่น ทำให้ยางเกิดการสลายตัวเชิงความร้อนของการเชื่อมโยงและการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของยางที่ว่องไวต่อความชื้นซึ่งจะทำให้ยางอ่อนตัว และความร้อนยังทำให้ยางสามารถเกิดการเชื่อมโยงต่อไปได้ (ทั้งภายในและระหว่างโมเลกุล) ส่งผลให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้นการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนเพียงอย่างเดียว สามารถทำได้โดยดำเนินการทดสอบในสภาวะที่ไร้ออกซิเจน เช่น ทดสอบภายใต้สุญญากาศหรือภายใต้ก๊าซเฉื่อย

อย่างไรก็ตามในการใช้งานจริงนั้น ยางต้องสัมผัสกับออกซิเจนและความร้อน ซึ่งความร้อนนั้นจะเป็นตัวเร่งให้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับยางได้เร็วยิ่งขึ้น ทำให้ยางเสื่อมสภาพได้เร็วกว่าการทดสอบภายใต้สภาวะที่มีการทดสอบเพียงอย่างเดียว ด้วยเหตุนี้การทดสอบสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนของยางจึงนิยมทำภายใต้สภาวะบรรยากาศปรกติหรือภายใต้ ออกซิเจน ดังนั้นผลการทดสอบที่ได้นั้นจึงเป็นผลอันเนื่องมาจากทั้งความร้อนและออกซิเจน

3. การเสื่อมสภาพเนื่องจากโอโซน (Ozone aging)

ยางคงรูปที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลเมื่อใช้งานในสภาวะที่ถูกยึดออกภายใต้สภาพอากาศทั่วไป จะเกิดรอยแตกขึ้นอย่างช้าๆ ในทิศทางที่ตั้งฉากกับความเค้นและรอยแตกนี้จะขยายตัวอย่างช้าๆ จนกระทั่งยางเกิดการเสียรูป สาเหตุที่ทำให้เกิดการเสียรูป คือ โอโซน ปัจจัยสำคัญที่ทำให้ยางเกิดการเสียสภาพอันเนื่องมาจากโอโซน ได้แก่ อุณหภูมิและความชื้นในอากาศ เนื่องจากโอโซนจะเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่ กลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็น ดังนี้ คือ เมื่อโอโซนเข้าทำปฏิกิริยากับยางที่ตรงตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นโอโซนไนด์ (ozonide) โอโซนไนด์ที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียรและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้เกิดการแตกตัว (พงษ์ธร, 2548) หลักการเบื้องต้นสำหรับการทดสอบ คือ นำชิ้นทดสอบที่ได้รับความเครียด (มีการยึดตัว) ไปสัมผัสกับอากาศที่มีปริมาณของโอโซนในปริมาณที่สูงและปรับสภาวะต่างๆ ตามมาตรฐานที่กำหนด จากนั้นก็สังเกตดูรอยแตกที่เกิดขึ้น (เป็นรอยแตกขนาดเล็กที่เกิดขึ้นในทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศทางของความเครียด) ความเข้มข้นของโอโซนที่ใช้ในการทดสอบนั้นจะมีความเข้มข้นที่สูงกว่าระดับความเข้มข้นปรกติที่พบในธรรมชาติ ปัจจัยที่มีผลต่อการทดสอบ ได้แก่ ความเข้มข้นของโอโซน ระดับของความเครียด อุณหภูมิ และระดับการบดของสารเคมีในยาง

2.5 สารเคมีสำหรับยาง (Rubber Additives) (พงษ์ธร, 2548)

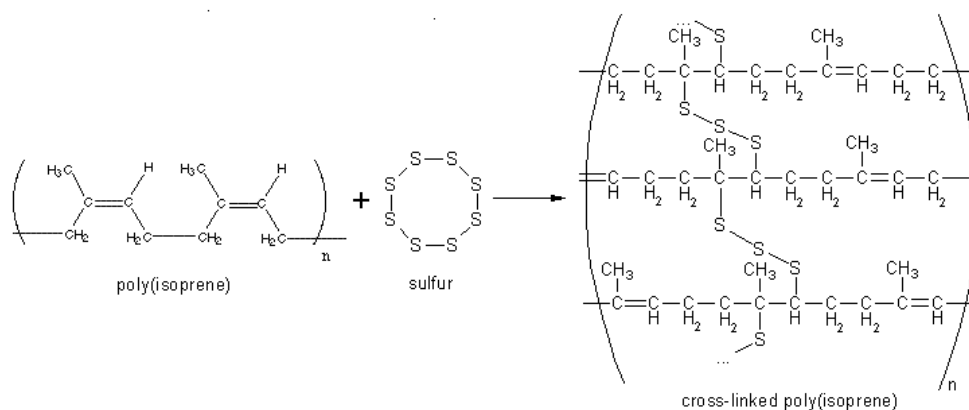
2.5.1 สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanizing agent)

ซึ่งเป็นสารที่ก่อให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางตรงตำแหน่งที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.3

กำมะถัน เมื่อนำกำมะถันใส่เข้าไปในยางแล้วนำมาให้ความร้อนจะเกิดการวัลคาไนซ์ขึ้นซึ่งจะทำให้ยางมีสมบัติที่ดีขึ้น คือ เมื่อร้อนไม่เหลว เมื่อเย็นไม่แข็ง ไม่มีกลิ่น ไม่เหนียว ไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น เพราะกำมะถันทำให้โมเลกุลของยางมาเชื่อมต่อกัน ซึ่งการเชื่อมต่อกันระหว่างโมเลกุลนี้เรียกว่าการ crosslink การเกิดการเชื่อมโยงในยางจะทำให้โมเลกุลของยางใหญ่ขึ้น ดังนั้นการหลอมเมื่อถูกความร้อนหรือแข็งเมื่อเย็นจึงเป็นไปได้ยาก รวมทั้งการ

ละลายในตัวทำละลายก็เป็นไปได้ยากเช่นกัน จะเป็นเพียงแค่การบวมตัวเท่านั้น การใช้กำมะถันในยางถ้ายังมีปริมาณเพิ่มขึ้นการเชื่อมโยงก็จะมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ และสมบัติของยาง เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความแข็ง (hardness) โมดูลัส (modulus) ระยะยืดก่อนขาด (elongation at break) และความกระด้างตัว (resilience) ของยางก็เปลี่ยนแปลงไปตามการเชื่อมโยงด้วย ในการทำให้ยางเกิดการเชื่อมโยงสามารถทำได้โดยการใช้ กำมะถัน สารตัวเร่ง และสารกระตุ้น

สารที่ให้กำมะถัน (sulfur donor) นอกจากกำมะถันจะใช้เป็นสารวัลคาไนซ์โดยตรงแล้ว สารที่สลายให้กำมะถันที่อุณหภูมิของการวัลคาไนซ์ ก็สามารถที่จะใช้เป็นสารที่วัลคาไนซ์ยางได้ ตัวอย่าง เช่น di-pentamethylene thiuramtetrasulphide, di-morpholyl, benzothiazyl-2-N-dithiomorpholide และ thioplasts เป็นต้น สารให้กำมะถันเมื่อถูกนำมาใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ ขณะเกิดการวัลคาไนซ์จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล คือ เกิดการเชื่อมโยงแบบ disulfide (หรือเป็นแบบ monosulfide) ในขณะที่ถ้าใช้กำมะถันแบบธรรมดาจะทำให้เกิดการเชื่อมโยง ชนิด polysulfide ซึ่งจะทำให้ยางมีความทนทานต่อความร้อนและมี compression set ที่ดีกว่า การวัลคาไนซ์แบบ di-monosulfide แต่ยางที่มีการเชื่อมโยงแบบ polysulfide จะมีสมบัติต้านทานต่อการสึกหรอ และต้านทานต่อการหักงอดีกว่า ดังนั้นการที่จะแก้ไขเพื่อให้ได้ยางที่มีสมบัติที่ดีโดยตลอด จึงควรที่ใช้สารให้กำมะถันพร้อมๆ กับการใช้กำมะถันอย่างเดียว



รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยกำมะถัน

การวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ระบบ ดังนี้

1. ระบบกำมะถันปกติ (Conventional vulcanization system, CV)

เป็นระบบที่มีราคาถูกที่สุด แต่ในพันธะเชื่อมโยงจะมีกำมะถันอยู่หลายอะตอม เรียกการเชื่อมโยงแบบนี้ว่า polysulfidic crosslink การเชื่อมโยงแบบนี้ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง สมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาดและสมบัติความต้านทานต่อการล้า และมีสมบัติในการต้านทานต่อการเกิดผลึกที่อุณหภูมิต่ำดีมาก แต่สมบัติการเกิดรีเวอร์ชัน(reversion) ไม่ดี เช่น สมบัติของยางลดลง เมื่ออบอุณหภูมิที่สูงเกินไป หรือยางถูกออกซิไดซ์ ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพ ส่วนสมบัติความต้านทานต่อความร้อน ความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพ และสมบัติการยุบตัวเนื่องจากแรงอัด (compression set) ของยางธรรมชาติจะดีกว่าระบบอื่นๆ การเกิด crosslink ระหว่างโมเลกุลของยางด้วยกำมะถันและจำนวนอะตอมของกำมะถันที่ใช้ในการ crosslink หนึ่งครั้งนั้นจะแตกต่างกัน ถ้าใช้กำมะถันหนึ่งอะตอมต่อหนึ่ง crosslink จะเรียกว่า monosulfidic crosslink ถ้าใช้กำมะถัน 2 อะตอมต่อหนึ่ง crosslink จะเรียกว่า disulfidic crosslink ถ้าใช้กำมะถันมากกว่าหนึ่งอะตอมต่อการ crosslink นั้น จะเรียกว่า polysulfidic crosslink

2. ระบบประสิทธิภาพ (Efficiency vulcanized system, EV)

เป็นระบบที่มีการปรับปรุงให้มีการใช้กำมะถันอย่างมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น โดยการเพิ่มสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันให้สูงขึ้น หรือใช้ระบบสารให้กำมะถัน (sulfur donor) โดยแต่ละพันธะเชื่อมโยงที่เกิดจะมีกำมะถันอยู่เพียงหนึ่งอะตอมซึ่งส่วนใหญ่ประมาณร้อยละ 90 เป็น monosulfidic crosslink หรืออาจเป็นการเชื่อมโยงแบบสองอะตอม disulfidic crosslink สารที่ให้กำมะถันที่นิยมนำมาใช้ ได้แก่ TMTD, TMTM, MBTS, MBT, CBS เป็นต้น ยางคอมปานด์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีกว่าระบบกำมะถันปกติ แต่ยางมีความต้านทานต่อการเกิด reversion ได้ดี มีความต้านทานต่อความร้อนดี มีความต้านทานต่อการเสื่อมเมื่อถูกออกซิไดซ์ และสมบัติการยุบตัวเนื่องจากแรงอัดที่ดี

3. ระบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-efficiency vulcanized system, semi-EV)

เป็นระบบที่ใช้ปริมาณของกำมะถันและสารตัวเร่งอยู่ในปริมาณที่อยู่กึ่งกลางระหว่างการใช้กำมะถันและสารตัวเร่งในระบบกำมะถันปกติและระบบประสิทธิภาพ ทำให้ยางคอมปานด์มีสมบัติเชิงกลและความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพอยู่ระหว่างทั้งสองระบบนี้

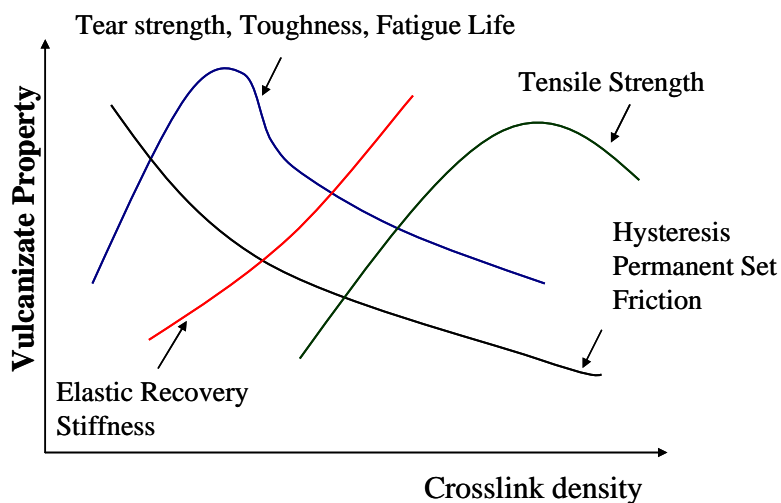
ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติทั้ง 3 ระบบสามารถสรุปได้ดังตารางตารางที่ 2.2 ปริมาณพันธะการเชื่อมโยงแบบต่างๆของระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและสมบัติบางประการของยางธรรมชาติที่ได้ แสดงในตารางที่ 2.3 และอิทธิพลของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงต่อสมบัติยางวัลคาไนซ์นั้นสามารถแสดงได้ดังรูปที่

ตารางที่ 2.2 ระบบการวัลคาไนซ์ ปริมาณกำมะถันและสารตัวเร่งที่ใช้ (พงษ์ธร, 2546)

ระบบการวัลคาไนซ์	กำมะถัน	สารตัวเร่ง	อัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถัน
1. ระบบปกติ	2.0-3.5	0.4-1.2	0.1-0.6
2. ระบบเคมีอีวี	1.0-1.7	1.2-2.5	0.7-2.5
3. ระบบอีวี	0.3-0.8	2.5-6.0	2.5-2.0

ตารางที่ 2.3 ปริมาณพันธะการเชื่อมโยงแบบต่างๆของระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้กำมะถันและสมบัติของยางธรรมชาติที่ได้ (Morton, 1987:1996)

Cure Systems, Conventional versus Efficient Vulcanization			
	Conventional	Semi-EV	EV
Poly & Di-sulfidic, %	95	50	20
Mono-sulfidic, %	5	50	80
Cyclic sulfide concentration	High	Medium	Low
Compression set, 22 hr at 70 °C, %	30	20	10



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงต่อสมบัติยางวัลคาไนซ์

2.5.2 สารตัวเร่ง (Accelerators)

เป็นสารเคมีที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยงให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงให้เร็วขึ้น ทำให้เวลาเชื่อมโยงเร็วขึ้น การเชื่อมโยงมีประสิทธิภาพมากขึ้นและใช้กัมมันต์ในปริมาณที่น้อยลง ได้แก่ สารเร่งการเกิดปฏิกิริยาให้เกิดช้า ปานกลาง หรือเร็ว เช่น กัวนีนิน (Guanidine), ไธอาโซล (Thiazole), ซัลฟีนามิด (Sulphenamide), ไธยูราม (Thiuram)

สารเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมโยงสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มๆ ได้เป็น 6 กลุ่มดังนี้
 กลุ่ม ไดไธโอคาร์บาเมต (Dithiocarbamate) แบ่งออกเป็น 3 กลุ่มย่อย คือ
 กลุ่มเกลือแอมโมเนียม (ammonium salt) กลุ่มเกลือโซเดียม (sodium salt) และกลุ่มเกลือซิงค์ (zinc salt) สารตัวเร่งกลุ่มนี้จัดอยู่ในพวกสารตัวเร่งที่มีความเร็วในการวัลคาไนซ์สูง จะเร่งให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วมาก โดยกลุ่มเกลือซิงค์มีการใช้งานในทางการค้ามากที่สุด และสารตัวเร่งกลุ่มนี้มักใช้เป็นสารตัวเร่งสำหรับน้ำยาง อุณหภูมิที่ใช้งานในการวัลคาไนซ์ไม่เกิน 125°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะโปร่งใส ขาว หรือมีสีสนิมใส ตัวอย่างสารกลุ่มนี้ได้แก่ ZDPC, ZDEC, ZDBC, ZDMC เป็นต้น

กลุ่ม แซนเทท (Zanthate) เป็นสารตัวเร่งที่วัลคาไนซ์ยางได้เร็วมาก (เร็วกว่ากลุ่มเกลือแอมโมเนียมของไดไธโอคาร์บาเมต) ส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำยาง ไม่นิยมใช้กับยางแห้ง อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ประมาณ 80 ถึง 110°C เพื่อให้ได้การวัลคาไนซ์แบบพลาโต (plateau curve) ตัวอย่างสารกลุ่มนี้ได้แก่ SIX, ZIX, ZBX

กลุ่มซัลฟีนามิด (Sulphenamide) เป็นสารตัวเร่งที่ delay action หรือให้เวลาสักอานานกว่าไธอาโซล เพราะเมื่อได้รับความร้อน ซัลฟีนามิดจะแตกตัวให้ MBT และเบสออกมา โดยที่ MBT จะทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ และเบสเป็นตัวกระตุ้นให้สารตัวเร่งทำงานเร็วขึ้น มอดูลัสสูงขึ้น สารกลุ่มนี้ได้แก่ CBS, TBBS, DCBS, Vulcavit AZ เป็นต้น การใช้ซัลฟีนามิดร่วมกับไดไธโอคาร์บาเมตหรือไธยูราม จะทำให้วัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้น และจำเป็นต้องมีซิงค์ออกไซด์ อย่างน้อย 3.0 phr และกรดไขมันร่วมด้วยเพื่อให้ประสิทธิภาพสูงสุด ซัลฟีนามิดเป็นสารตัวเร่งที่ทำให้ยางมีค่ามอดูลัสสูงมากและมีสมบัติเชิงกลที่ดี รวมทั้งการวัลคาไนซ์แบบพลาโต แต่ซัลฟีนามิดจะเกิดการแตกสลายได้ง่าย เมื่ออยู่ใกล้ความชื้นหรือไอน้ำซึ่งจะทำให้ยางเกิดการสกอซได้ง่ายขึ้นและวัลคาไนซ์ได้ช้าลง

กลุ่มไธอะโซล (Thiazole) เป็นสารตัวเร่งที่มีความเร็วในการวัลคาไนซ์ปานกลาง ถ้าใช้ไธอาโซลเป็นสารตัวเร่งเพียงอย่างเดียวล้วนๆ ยางที่ได้จะมีความปลอดภัยในการผลิตมากกว่าใช้สารตัวเร่งที่มีความเร็วสูงอื่นๆ ตัวอย่าง สารกลุ่มไธอาโซล ได้แก่ MBTS, MBT, ZMBT, เป็นต้น (โดย MBTS และ MBT ช่วยให้นิ่มลงในขณะที่ทำการบดผสมด้วย ส่วน ZMBT มีความเร็วในการวัลคาไนซ์มากกว่า MBTS จึงนิยมใช้กับน้ำยาง) ยางที่ใช้ในสารกลุ่มนี้สามารถวัลคาไนซ์ได้ทุกรูปแบบของการวัลคาไนซ์ โดยเฉพาะเครื่องอัด ถ้าใช้สารกลุ่มนี้ร่วมกับ

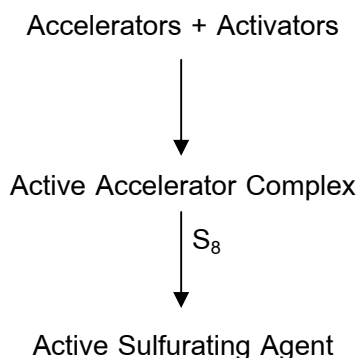
สารตัวเร่งกลุ่มอื่น เช่น ไดโซโอคาร์บาเมทและไธยูแรม จะทำให้การวัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้น การใช้ไฮโอไซลจำเป็นต้องมีซิงค์ออกไซด์และกรดไขมันร่วมด้วย

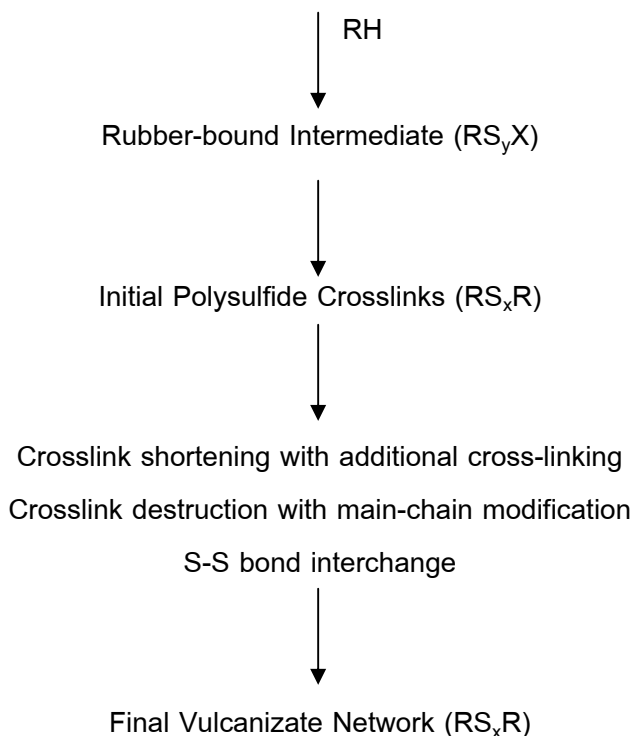
กลุ่มกัวนินิดีน เป็นสารตัวเร่งที่วัลคาไนซ์ได้ช้า มักใช้เป็นสารตัวเร่งเสริม เหมาะที่จะใช้กับยางหนา เพราะต้องใช้เวลาในการวัลคาไนซ์ที่นาน สารกลุ่มนี้ เช่น DPG, DOTG, ออกตะโททิลไบกัวนินิดีน (o-totyl biguanidine) เป็นต้น

กลุ่มไธยูแรม(Thiuram) จัดเป็นสารตัวเร่งที่มีความเร็วสูงเป็นพิเศษ ยางจะสก๊อชและวัลคาไนซ์ช้ากว่ากลุ่มไดโซโอคาร์บาเมท สารกลุ่มนี้สามารถใช้ได้หลายรูปแบบ เช่น ใช้เป็นสารตัวเร่งด้วยตัวเองตามลำพัง โดยไม่ต้องมีกำมะถันก็สามารถวัลคาไนซ์ยางได้เช่นกันที่เรียกว่า thiuram vulcanization แต่อย่างที่ได้อาจมีค่ามอดูลัสต่ำ หรือใช้ปนกับกำมะถันในปริมาณเล็กน้อย ได้ยางที่มีสมบัติการยุบตัวเนื่องจากแรงอัดต่ำและทนความร้อน หรือใช้เป็นสารตัวเร่งเสริมเพื่อกระตุ้นสารตัวเร่งอื่น เช่น ใช้คู่กับไฮโอไซลและซัลฟิโนไมด์ เป็นต้น ตัวอย่างสารตัวเร่งกลุ่มนี้ คือ TMTD, TMTM, TETD, DPTS เป็นต้น และสารกลุ่มนี้จำเป็นต้องใช้ซิงค์ออกไซด์กระตุ้นการทำงาน แต่ไม่จำเป็นต้องมีกรดไขมันได้ อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ประมาณ 125 ถึง 135°C มักใช้กับผลิตภัณฑ์ที่โปร่งใส มีสีขาว หรือสีต่างๆ และใช้กับวัสดุทางการแพทย์

2.5.3 สารกระตุ้น (Activator)

คือสารที่ช่วยเสริมให้สารตัวเร่งทำงานได้อย่างมีประสิทธิภาพสูงขึ้น อาจเป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ สารอนินทรีย์เป็นสารกระตุ้นที่สำคัญ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นพวกโลหะออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ แคดเมียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ ส่วนสารกระตุ้นที่เป็นสารอินทรีย์ที่สำคัญ คือ กรดไขมัน เช่น กรดสเตียริก กรดลอริก กรดปาล์มิติก เป็นต้น สารกระตุ้นมีบทบาทสำคัญ คือ เมื่อใส่เข้าไปในยางในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะทำให้ยางมีค่ามอดูลัสสูงขึ้น และในบางครั้งถ้าไม่มีสารกระตุ้น จะไม่มีการวัลคาไนซ์เกิดขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องใช้สารกระตุ้น เพื่อทำให้ยางวัลคาไนซ์ได้อย่างสมบูรณ์ โดยปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจะมีกระบวนการในการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.5





รูปที่ 2.5 ลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันซึ่งมีสารตัวเร่งและสารกระตุ้นร่วมด้วย (Choi, 2006)

เมื่อ R = rubber chain
 H = allylic proton
 X = accelerator residue

2.5.4 สารป้องกันยางเสื่อมสภาพ (Protective agent)

ช่วงอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยาง สามารถเกิดการเสื่อมสภาพขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งสาเหตุของการเสื่อมสภาพของยางเกิดจากการที่โมเลกุลของยางถูกทำให้เปลี่ยนแปลงโดยออกซิเจนและโอโซน การเสื่อมสภาพเกิดช้ามากถ้าไม่มีตัวเร่ง เช่น แสง ความร้อน ความไม่บริสุทธิ์ของโลหะ ล้วนเป็นตัวเร่งตามธรรมชาติที่ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ช่วงของการอบยาง (ageing) ผิวหน้าของผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนแปลง หรือเกิดการเปลี่ยนแปลงในทุกระดับของผลิตภัณฑ์ เช่น เกิดรอยแตกที่ผิว ผิวแข็งและสูญเสียความแข็งแรง ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง เพื่อเป็นการป้องกันยางเสื่อมสภาพ เพิ่มความทนทาน ของยางให้ดีขึ้นไปจากเดิม จึงจำเป็นต้องมีสารป้องกันยางเสื่อมสภาพ โดยใช้สารแอนติออกซิแดนท์ หรือสารแอนติโอโซนแนนท์ ซึ่งสารทั้งสองชนิดทำให้อายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางยาวนาน

2.5.5 สารอื่นๆ

ได้แก่ สารหน่วง (retarder) ใช้เพื่อช่วยให้เวลาสก็อชยาวขึ้น แต่เวลาในการวัลคาไนซ์อย่างยังคงเท่าเดิม ในกรณีการขึ้นรูปที่ต้องการให้ยางไหลได้เต็มเบ้าก่อนเกิดการวัลคาไนซ์ สารลดการติดไฟ (flame retarder) เพื่อให้ยางเกิดการติดไฟได้ช้าลงหรือเพื่อไม่ให้ยางติดไฟลุกไหม้เอง และควรดับเมื่อเอาเปลวไฟออก สารที่ทำให้เกิดฟอง (foaming agent) เพื่อใช้ในกรณีที่ต้องการใช้ยางเป็นฟอง สารแต่งสี (pigment) เพื่อให้ยางมีสีสน

2.6 เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาพันธะเชื่อมโยง

2.6.1 การศึกษาสมบัติทางกล (Mechanical properties)

สามารถทำได้โดยการนำเอาชิ้นตัวอย่างที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้วนั้นไปตัดเป็นชิ้นงานรูป dumbbell ตามมาตรฐาน ASTM D-412 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบแรงดึง (Tensile tester) โดย กำหนดสภาวะของเครื่องทดสอบตามมาตรฐาน สมบัติการดึงยาง (tensile properties) เช่น ค่าความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ค่าโมดูลัส (modulus) และค่าความยืดสูงสุด (elongation at break)

2.6.2 การศึกษาสมบัติการบวมพองในตัวทำละลาย

การศึกษาพันธะเชื่อมโยงของยางด้วยวิธีการบวมตัว (swelling test) โดยการนำยางวัลคาไนซ์มาแช่ในตัวทำละลาย ตัวทำละลายจะค่อยๆ แพร่เข้าไปในเนื้อยาง ตัวทำละลายที่แทรกเข้าไปจะทำให้เนื้อยางวัลคาไนซ์แยกออกมาจนกระทั่งเกิดความเครียดในยางสูงพอที่จะทำให้ป้องกันไม่ให้เนื้อยางพองต่อไปอีก ในภาวะที่จุดนี้ถือเป็นจุดสมดุล

การหาโครงสร้างร่างแหของยางวัลคาไนซ์ด้วยวิธี swelling methods สามารถทำได้โดยการแช่ตัวอย่างฟิล์มยางที่มีขนาดความหนาประมาณ 0.2 mm. หนัก 0.8 g ทำการแช่ในเบนซีน 80 ml. แล้ววางทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องและวางทิ้งไว้ในที่มีดเป็นเวลา 7 วัน และสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$Q = 100 \times \left(\frac{W_s - W_u}{W_u} \right) \quad (2.10)$$

Swelling ratio (Q)

W_s = น้ำหนักของตัวอย่างหลังแช่เบนซีน

W_u = น้ำหนักของตัวอย่างก่อนแช่เบนซีน

2.6.3 สมบัติเชิงพลวัต (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA)

การทดสอบสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic test) เป็นการทดสอบที่ความเค้น-ความเครียดแบบมีคาบ (Cyclic Stress Strain) เพื่อวัดสมบัติเชิงพลวัตของยางวัลคาไนซ์ การทดสอบเชิงพลวัตไม่ใช่การทดสอบหักงอ เพราะการทดสอบหักงอต้องการวัดการเกิดและการขยายตัวของรอยแตก (crack initiation and crack growth) และวัฏอายุความล้า (fatigue life) ซึ่งเป็นสมบัติสุดท้าย

การทดสอบเชิงพลวัตเป็นการทดสอบแบบไม่ทำลาย (Non destructive test) ในขณะที่ทำการทดสอบการหักงอเป็นการทดสอบแบบทำลาย (Destructive Test) สมบัติเชิงพลวัตเป็นสมบัติที่สำคัญต่อการออกแบบผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ในทางวิศวกรรม เช่น ยางสปริง (rubber spring) หรือยางกันกระเทือน (rubber dampers) การทดสอบสมบัติเชิงพลวัตเป็นการที่ทำให้ยางตัวอย่างถูกกระทำด้วยความเค้น/ความเครียดที่แปรค่าอย่างรวดเร็ว ขึ้นลงและต่อเนื่องเป็นคลื่น แบ่งได้เป็น 3 ลักษณะคือ

- ความเค้น/ความเครียด แบบต่อเนื่องและแอมพลิจูดคงที่
- ความเค้น/ความเครียด แบบต่อเนื่องแต่แอมพลิจูดลดลงตามเวลา
- ความเค้น/ความเครียด แบบครึ่งคลื่นทยอยไปเป็นลำดับ

ยางวัลคาไนซ์ซึ่งเป็นวัสดุโพลีเมอร์สังเคราะห์ ทำให้สมบัติพลวัตประกอบด้วยองค์ประกอบ 2 ส่วนคือ

1. สมบัติที่สะสมไว้ได้ (storage property) เป็นสมบัติเชิงพลวัตส่วนใหญ่ของยาง แสดงความสามารถเก็บพลังงานที่กระทำจากภายนอกไว้โดยการเปลี่ยนรูปในช่วงยืดหยุ่น และคืนพลังงานกลับสู่รูปร่างเดิมได้ทันทีที่หยุดแรงกระทำ สมบัติดังกล่าวนี้คือ ความยืดหยุ่นของยาง (rubber elasticity) หรือความเป็นสปริงของยาง

2. สมบัติสูญเสีย (loss property) ซึ่งเป็นสมบัติเชิงพลวัตส่วนน้อย แสดงขนาดการสูญเสียพลังงานโดยการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างถาวร เนื่องจากการไหลหรือการลื่นไหลของโมเลกุล สมบัติแห่งการไหลได้ดังกล่าว คือ ความหนืด (viscosity) หรือการหน่วง (damping)

ดังนั้น เมื่อนำยางวัลคาไนซ์มารับแรง (รับโหลด หรือ ความเครียด) จึงไม่ทันเกิดขึ้นหรือเกิดการล่าช้า (Time lag) เช่น ถึงค่าศูนย์หรือค่าสูงสุดต่ำสุดไม่พร้อมกัน วัดขนาดด้วยค่า มุมต่าง (phase difference, δ) หรือ มุมสูญเสีย (loss angle) ซึ่งเกิดขึ้นในทุกรอบของการรับแรง ผลคือ เกิดการสูญเสียพลังงานขึ้นในเนื้อยางในรูปความร้อนในทุกรอบของการแกว่งการสั่น หรือการกระทำที่ยางถูกกระทำซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นกับผลิตภัณฑ์ยางทุกชนิดเมื่อใช้ในงานพลวัต

มอดูลัสเชิงซ้อนมีความสัมพันธ์กับมอดูลัสสะสมและมอดูลัสสูญเสีย ดังแสดงสมการ

$$E^* = E' + iE'' \quad (2.11)$$

สำหรับ Young's Modulus

$$\text{และ } G^* = G' + iG'' \quad (2.12)$$

สำหรับ Shear Modulus

$$\text{และ } E^* = [(E')^2 + (iE'')^2]^{1/2} \quad (2.13)$$

$$G^* = [(G')^2 + (iG'')^2]^{1/2} \quad (2.14)$$

อัตราส่วนระหว่างมอดูลัสทั้งสองเรียกว่า แทนเจนต์สูญเสีย (loss tangent) ดังสมการ

$$\text{Tan } \delta = E'' / E' \quad (2.15)$$

2.6.4 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

เป็นเทคนิคทางด้านสเปกโทรสโกปีที่มีความสำคัญยิ่งต่องานวิเคราะห์โครงสร้างในระดับอะตอม ซึ่งอาศัยการศึกษาข้อมูลในสเปกตรัมที่เรียกว่า X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (XAFS) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างสองส่วนคือ X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES) และ Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) การศึกษาสเปกตรัม XANES และ EXAFS จากการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างจะทำให้ทราบข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสภาพแวดล้อมโดยรอบของอะตอมที่ดูดกลืนรังสี สถานะเคมีของอะตอม (chemical state) สถานะออกซิเดชัน (oxidation state) และจำนวนอะตอมที่อยู่บริเวณใกล้เคียง (coordination number) (วันทนา, 2550)

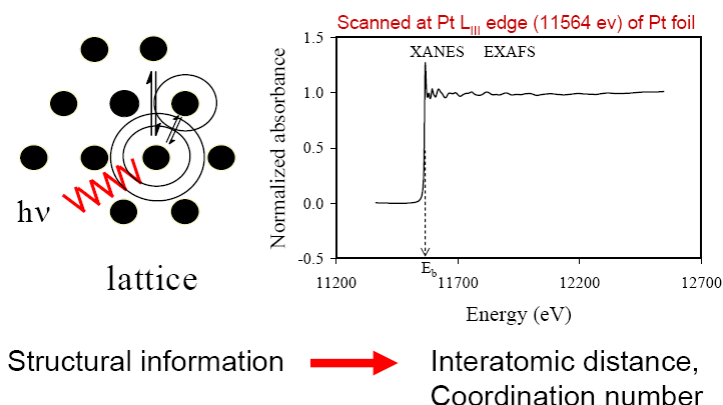
เทคนิคการทดลอง X-ray absorption Spectroscopy (XAS) คือการทดลองและการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมในสารตัวอย่างที่เป็นฟังก์ชันของพลังงานโฟตอนหรือพลังงานรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์ที่ใช้สำหรับการทดลองต้องมีความยาวคลื่นเดียวที่สามารถปรับค่าได้และมีพลังงานโฟตอนอยู่ในช่วงพลังงานการดูดกลืนของอะตอมหรือใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอม การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอมเกิดจากการสลายตัวของโฟตอนโดยที่พลังงานโฟตอนหนึ่งตัวจะถูกนำไปใช้ในการเปลี่ยนแปลงสถานะพลังงานอิเล็กตรอนหนึ่งตัวในอะตอม เนื่องจากพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์ที่มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในชั้น K,L หรือ M ซึ่งเป็นพลังงานระดับลึกในอะตอม ดังนั้นเมื่ออิเล็กตรอนถูกกระตุ้น อิเล็กตรอนในชั้น K,L หรือ M จึงสามารถกระโดดไปยังสถานะพลังงานที่สูงกว่า คือพลังงานชั้นวาเลนซ์ เมื่ออิเล็กตรอนย้ายไปอยู่ชั้นวาเลนซ์จึงเกิดสถานะว่างในชั้นพลังงานระดับลึก ข้อมูลสำคัญที่ได้จาก EXAFS ได้แก่ ชนิดของอะตอมที่อยู่ข้างเคียงอะตอมที่ดูดกลืนรังสี

เอ็กซ์ จำนวนเฉลี่ยของอะตอมข้างเคียงอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (coordination number, N) และความยาวพันธะเฉลี่ยระหว่างอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอ็กซ์กับอะตอมข้างเคียง (interatomic distance)

โครงสร้างของ XANES เป็นสัญญาณการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการย้ายสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกไปยังสถานะพลังงานที่ว่างอยู่ในอะตอม ซึ่งสถานะพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นอาจประกอบด้วยพลังงานสถานะเดี่ยว เช่น พลังงานในชั้นวาเลนซ์ สถานะพลังงาน Rydberg และสถานะพลังงานที่ต่อเนื่อง โครงสร้างของ XANES มีความสัมพันธ์กับโครงสร้างพลังงานของอะตอมและความหนาแน่นของสถานะพลังงานที่ว่างในระบบที่พิจารณา เช่น อะตอมของโลหะ อะตอมในโมเลกุล เป็นต้น รูปร่างของโครงสร้าง XANES จึงมีความเฉพาะเจาะจงกับสภาพแวดล้อมทางเคมีของอะตอม สามารถใช้วิเคราะห์หัชชนิดของเคมีของอะตอม (fingerprinting) และแยกแยะองค์ประกอบเคมีในสารตัวอย่างได้ (Principle Component Analysis) สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.6 นอกจากนี้โครงสร้าง XANES ยังมีส่วนประกอบของสัญญาณการกระเจิงของโฟโตอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ เนื่องจากโฟโตอิเล็กตรอนนี้ สามารถประพฤติตัวเป็นคลื่นทำให้เกิดการกระเจิงอะตอมที่อยู่รอบข้างได้ การกระเจิงที่เกิดขึ้นในบริเวณของโครงสร้าง XANES จะเป็นการกระเจิงแบบซ้อน (multiple scattering) และมีความรุนแรงเพราะเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่มีความยาวคลื่นใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างอะตอมหรือความยาวพันธะ การกระเจิงแบบซ้อนยังขึ้นกับมุมระหว่างอะตอมตัวกระเจิงด้วยกัน ทำให้โครงสร้าง XANES มีประโยชน์ในการศึกษาความสัมพันธ์ของโมเลกุล โครงสร้าง EXAFS อยู่ถัดจาก XANES มีลักษณะเป็นรูปคลื่นที่ขนาดลดลงตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น โครงสร้าง EXAFS เกิดจากการแทรกสอดของโฟโตอิเล็กตรอนที่ประพฤติตัวแบบคลื่น โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์จะถูกกระเจิงโดยอะตอมรอบข้างทำให้สะท้อนกลับมาแทรกสอดกับตัวเองได้ ขนาดของการกระเจิง (scattering amplitude) มีค่าการเปลี่ยนแปลงตามพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมและแบบหักล้างสลับกันดังปรากฏให้เห็นเป็นคลื่นในสเปกตรัม EXAFS โครงสร้าง EXAFS

$$X(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2.16)$$

โดยที่ $\mu(E)$ คือ สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างและ $\mu_0(E)$ คือการดูดกลืนพื้นฐานของอะตอมอิสระ (Atomic background absorption)



รูปที่ 2.6 ตัวอย่างสเปกตรัมของโครงสร้าง EXAFS

จากรายงานการวิจัยและผลงานทางวิชาการที่มีการเผยแพร่พบว่ามีการศึกษาการใช้เทคนิค XANES ศึกษาโครงสร้างการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลของยางที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันด้วยกำมะถันซึ่งสามารถที่จะแสดงให้เห็นถึงสถานะออกซิเดชันของกำมะถันที่เกิดการเชื่อมโยงในโมเลกุลยางและยังสามารถแยกแยะโครงสร้างการดูดกลืนของพันธะเชื่อมโยงที่แตกต่างกัน อันเนื่องมาจากการใช้ระบบวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกัน (Pattanasiriwisawa, 2008) ซึ่งพบว่าพันธะเชื่อมโยงแบบ sulfidic crosslink นั้นสามารถเกิดการดูดกลืนพลังงานในช่วงพลังงานที่ต่างกันโดยพบว่าพลังงานการดูดกลืนจะลดลงเมื่อพันธะการเชื่อมโยงมีจำนวนของกำมะถันที่เกิดการเชื่อมโยงมากขึ้น และยังมีการศึกษาโครงสร้างของคลอรีนที่เกิดการเชื่อมพันธะโมเลกุลยางหลังจากการทำคลอรีเนชัน (Klysuban, 2007)

2.7 การตรวจสอบเอกสาร

2.7.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยาง

จตุพร (2547) ได้ศึกษาตรวจสอบและควบคุมการกระจายตัวของพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอะคริลิกโดยศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ในการผสมที่มีผลต่อการกระจายตัวของพันธะข้ามและศึกษาสมบัติเชิงกล สมบัติความต้านทานต่อความร้อนและน้ำมันของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอะคริลิก โดยนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการทดสอบสมบัติต่างๆ และตรวจสอบโครงสร้างสัญญาณวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) และทำการศึกษาพันธะเชื่อมโยงในยางแต่ละเฟสด้วย swollen state H^1 -NMR และศึกษาการกระจายตัวของสารตัวเติมหรือสารเสริมแรงด้วยเทคนิค dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)

न्हทึทึทึ (2548) ได้ศึกษาการเตรียมยางผสมของน้ำยางธรรมชาติ และน้ำยางคลอโรพรีนในอัตราส่วนร้อยละโดยน้ำหนัก ได้แก่ 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 และ 0:100 พบว่ามีความเข้ากันได้เป็นอย่างดีเมื่ออยู่ในรูปลาเทกซ์และฟิล์มบาง ซึ่งสามารถยืนยันได้จากภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มบางด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราด (SEM) พบว่ามีการแยกเฟสในระดับซึบไมครอน เมื่อระเหยให้แห้งแล้วทำการบดผสมกับสารเคมีแล้วทำการคงรูปจากนั้นนำไปทดสอบสมบัติทางกายภาพ พบว่า ค่าการบวมพองในน้ำมัน ค่าความต้านทานต่อแรงกด แปรผันตามสัดส่วนของยางคลอโรพรีน และค่าการต้านทานต่อแรงดึง แปรผกผันกับสัดส่วนของยางคลอโรพรีน

ประมวล และคณะ (2547) ได้ศึกษาปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและเปอร์ออกไซด์ในอนุภาคยางธรรมชาติ โดยได้ศึกษาสัณฐานวิทยา (morphology) ของลักษณะการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลภายในอนุภาคยาง พบว่าจากการวัด %swelling ratio ของแผ่นยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นที่ได้ทำการพรีวัลคาไนซ์แล้ว พบว่ามีค่าลดลงอย่างมากในช่วงแรก และคงที่เมื่อเวลานานขึ้น การบ่มและการใช้ sodium dodecyl sulphate (SDS) ในระบบกำมะถันมีผลทำให้ %swelling ratio ของยางลดลง แต่ไม่พบผลของการเติม SDS ในระบบเปอร์ออกไซด์เมื่อใช้กระบวนการ phase transfer/bulk polymerization เตรียมตัวอย่าง และใช้ transmission electron microscopy (TEM) ศึกษา morphology ของอนุภาคยางพบว่าการเชื่อมโยงอย่างสม่ำเสมอในทุกอนุภาคยางของที่ทำกรพรีวัลคาไนซ์และพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการพรีวัลคาไนซ์นานขึ้นจะทำให้ crosslink density ของอนุภาคยางจะเพิ่มขึ้น

Boochathum และคณะ (2001) ได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ trans-1,4-polyisoprene (TPI) โดยใช้เทคนิค Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA) พบว่าตำแหน่งของพีค $\tan \delta$ ของยางทั้งสองชนิดในกราฟ DMTA จะมีค่าใกล้เคียงกันโดยจะอยู่ที่ประมาณ -45°C พบว่า TPI จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลได้ดีกว่ายางธรรมชาติ แต่เมื่อเพิ่มสัดส่วนยางธรรมชาติลงไปให้มากขึ้นพบว่าขนาดของพีค $\tan \delta$ จะไม่เปลี่ยนแปลงตามสัดส่วนของการผสมอย่างเป็นเส้นตรง นอกจากนี้ยังพบว่าที่สัดส่วนของผสมคงที่ สภาวะของการวัลคาไนซ์ (เช่น แบบ CV หรือแบบ EV) มีผลต่อขนาดความสูงของพีค $\tan \delta$ ของพอลิเมอร์ผสมดังกล่าวด้วย

Hoffmann และคณะ (1992) ได้ศึกษาวิธีการหาความหนาแน่นของการเชื่อมโยงทางเคมีของยางด้วยเทคนิคทาง NMR spectroscopy (^{13}C NMR MAS spectroscopy and ^1H NMR transversal relaxation) คือ ยางวัลคาไนซ์ที่มีการเติมสาร carbon black ลงไป พบว่าให้ผลที่สอดคล้องกัน และการเติม carbon black ลงไปนั้นจะไปลดความหนาแน่นของการเชื่อมโยงลงเมื่อปริมาณสารตัวเติมเพิ่มขึ้น ซึ่งอิทธิพลของสารตัวเติมนั้นจะมีความชัดเจนมากขึ้นเมื่อกำมะถันเพิ่มขึ้น

Lewan และคณะ (1996) ได้ศึกษาการกระจายตัวของพันธะข้ามในพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าเมื่อใช้ N-cyclohexyl benzothiazole-2-sulphenamide (CBS) เป็นสารตัวเร่งจะทำให้ปริมาณของพันธะเชื่อมโยงในเฟสของยางธรรมชาติสูงกว่าเฟสยางไนไตรล์และมีปริมาณของพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางธรรมชาติที่สูงกว่าเฟสยางไนไตรล์เมื่อเติม tetramethylthiuram monosulphide (TMTM) ลงไปเป็นสารเร่งทุติยภูมิพบว่าเฟสของยางไนไตรล์จะมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น แต่ถ้าใช้ N,N'-dictadecyl N,N'-diisopropylthiuram disulphide (ODIP) เป็นสารเร่งทุติยภูมิพบว่าปริมาณของพันธะข้ามในเฟสของยางธรรมชาติจะยิ่งสูงมากขึ้นกว่าเดิมและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์หรือทำการเปลี่ยนชนิดของยางไนไตรล์ให้มีปริมาณของอะครีโลไนไตรล์ในโมเลกุลมากขึ้นพบว่าปริมาณพันธะข้ามในเฟสของยางธรรมชาติลดลงอย่างมากและจากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบธรรมดาและกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (SEM) พบว่า ZnO ชอบที่จะอยู่ในเฟสของยางธรรมชาติมากกว่าในเฟสของยางไนไตรล์

Salgueiroa และคณะ (2007) ได้ศึกษาทดลองในส่วนของ positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) ,differential scanning calorimeter (DSC) และ small angle X-ray scattering (SAXS) ศึกษาข้อดีของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของ free volume ของ copolymer ของยาง SBR และยางธรรมชาติ พบว่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในส่วน of copolymer ของยาง SBR ที่เติมกำมะถันและอุณหภูมิที่แตกต่างกันนั้นสามารถที่จะศึกษาได้ด้วยเทคนิค SANS ในการหา cross-linking ในยางธรรมชาติและสามารถศึกษาความแตกต่างของ SBR/NR blends ด้วยเทคนิค PALS และ DSC

2.7.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาการเชื่อมสภาพพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยาง

Abad และคณะ (2006) ได้ศึกษาสมบัติของสารต้านทานต่อการเกิดการออกซิเดชันและกรดอะมิโนบางชนิดที่ไม่ละลายน้ำที่มีผลต่อการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยรังสี (RVNRL) ซึ่งประกอบไปด้วย cystine, tyrosine, asparagine phenyl alanine และ alanine จากผลการทดลองทั้งหมดพบว่า amino acids จะให้สมบัติในการต้านทานการเชื่อมสภาพของยาง RVNRL ที่ดีกว่า และการรวมสารเหล่านี้เข้าด้วยกันเพื่อปรับปรุงสมบัติทางด้านการต้านทานต่อการเชื่อมสภาพในยาง RVNRL และจากการศึกษาผลของ Keratin จากขนไก่ต่อสมบัติการต้านทานต่อการเชื่อมสภาพของ RVNRL และเมื่อทำการสกัด keratin ด้วยวิธีการที่แตกต่างกัน พบว่าจะมีผลต่อ RVNRL ด้วย การลดลงของ keratin กับ sodium bisulfite จะทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารต้านทานการออกซิเดชันได้ อย่างไรก็ตาม การสกัด keratin กับสารละลายพวก alkaline ก็อาจทำให้เกิดสมบัติทางด้าน pro-oxidant ในยาง RVNRL ได้

Anachkov และคณะ (2000) ได้ศึกษาปฏิกิริยาของโอโซนของ 1,4-*cis*-polyisoprene (E-IR) และ 1,4-*trans*-polyisoprene (Z-IR) ในสารละลาย CCl_4 ด้วยเทคนิค IR-spectroscopy และ $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาผลิตภัณฑ์จากการเกิดozonolysis ของยางทั้งสองชนิด โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นคือ ozonides, ketones, และ aldehydes จากผลของ NMR spectrum นั้นจะแสดงให้เห็นถึงสัดส่วนของ ozonide:ketone:aldehyde เท่ากับ 40:37:23 และ 42:39:19 ของ E-IR และ Z-IR ตามลำดับ และยังพบว่าบางส่วนนั้นเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันพิเศษและหมู่ epoxide เท่ากับ 8 และ 7% ของ E-IR และ Z-IR ตามลำดับ และจากการศึกษาด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) พบว่า enthalpy ของการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนของ ozonide และกลไกต่างๆ นั้นสามารถที่จะอธิบายได้ด้วยการแยกวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันต่างๆ

Buzar และคณะ (2001) ได้ศึกษาผลของการบ่มเร่งยางวัลคาไนซ์ด้วย high resolution solid state $^{13}\text{C-NMR}$ ของ vulcanization chemistry รูปแบบของโครงสร้างและผลของ thermal oxidative aging ของยางธรรมชาติที่เติมและไม่เติม carbon-black ลงไป โดยทำการวัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์, ระบบประสิทธิภาพ(EV) และระบบกำมะถันปกติ(CV) ซึ่งการจัดเรียงตัวของ cis-trans และโครงสร้างของ sulfide ต่างๆ นั้นสามารถที่ศึกษาได้ด้วย ค่า chemical shift ของกราฟ extra NMR lines ซึ่งสังเกตได้จากการวัลคาไนซ์ต่างๆ ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงจลนศาสตร์ของการเกิดการเชื่อมโยงและการทำลาย polysulfidic crosslinks จะแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนในขั้นตอนการเสื่อมในระบบกำมะถันปกติ (CV) ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เติมและไม่เติม carbon-black ในขณะที่ไม่พบในระบบเปอร์ออกไซด์และระบบประสิทธิภาพ

Gwaily และคณะ (2003) ได้ศึกษาอิทธิพลของ thermal aging ต่อพันธะการเชื่อมโยงของ Boron carbide/natural rubber composites โดยทำการศึกษาที่ปริมาณของการผสมที่แตกต่างกันที่เตรียมเหมือนกับวัสดุ thermal neutron radiation shielding และได้ทำการศึกษา degree of swelling (Q) และ อัตราการซึมผ่าน (penetration rate (P)) และค่าสัมประสิทธิ์การกระเจิงเฉลี่ย (average diffusion coefficient(D_{av})) โดยการใช้สมการ flory-rehner

Modrow และคณะ (2000) ได้ศึกษาการเกิดออกซิเดชันของโครงสร้างการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยกำมะถันของยาง SBR ในระหว่างการทำการ ageing ด้วยความร้อนด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสี X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ซึ่งได้ทำการศึกษานิตของการเชื่อมโยงและความหนาแน่น สารตัวเติม และผลของสารป้องกันการเสื่อมสภาพ จากการศึกษาพบว่ากลไกการเกิดการเสื่อมสภาพนั้นจะมีอิทธิพลมาจากปัจจัยหลายอย่าง เช่น ระยะเวลาในการบ่มเร่ง และพบว่าสารป้องกันการเสื่อมสภาพจะช่วยลดความเร็วในการเกิดการเสื่อมสภาพและไม่พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของ

ลักษณะของพันธะการเชื่อมโยง โดยสารตัวเร่งและสารเชื่อมโยงที่ใช้ในการศึกษาคือ S₈/TBBS และพบว่าการเติม carbon black ลงไปสามารถช่วยเพิ่มสมบัติการต้านทานการเสื่อมสภาพได้เพิ่มขึ้น

Sulekha และคณะ (1999) ได้ศึกษาการเกิดการยึดติดกันทางเคมีของ Paraphenylene diamine ของ chlorinated polyisobutylene น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยทำการศึกษาพันธะของ para-phenylene diamine ด้วยเทคนิค VPO, ¹H-NMR, IR และ TGA ซึ่งประสิทธิภาพและความคงทนของพันธะระหว่างพอลิเมอร์กับ paraphenylene diamine โดยศึกษาเปรียบเทียบกับสารป้องกันการเสื่อมสภาพที่เป็นสารประกอบพวกเอมีนแบบดั้งเดิมที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ ซึ่งจากการศึกษาอย่างวัลคาไนซ์พบว่า Paraphenylene diamine สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการบ่มเร่งด้วยความร้อนและโอโซนเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่เติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพด้วยสารพวกเอมีนแบบเดิม และเมื่อใช้ในสถานะที่เป็นของเหลวพบว่าการเชื่อมพันธะระหว่าง polymer กับ paraphenylene diamine จะช่วยลดปริมาณของ plasticiser ในสูตรยางได้ด้วย

Stephen และคณะ (2006) ได้ศึกษาความเสถียรทางความร้อนของยางธรรมชาติและยาง XSBR และส่วนผสมของทั้งสองด้วยเทคนิค thermo gravimetric คุณลักษณะของการบ่มเร่งน้ำยางที่ผสมกันจะศึกษาโดยใช้ hot air oven thermal ageing เป็นเวลา 7 วัน ที่อุณหภูมิ 70 °C โดยได้ศึกษาสมบัติทางกลของการเสื่อมสภาพด้วยความร้อนของน้ำยางผสมและสมบัติหลังจากการบ่มเร่งของยางแต่ละชนิด สามารถที่จะตรวจสอบได้ด้วยสารอ้างอิงชนิดพิเศษกับอัตราส่วนการผสมและเทคนิคการวัลคาไนซ์ เมื่อปริมาณ XSBR เพิ่มขึ้นจะทำให้ความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย ระหว่างการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและรังสีพบว่าการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีนั้น จะให้ค่าเสถียรทางความร้อนสูงกว่าเนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงระหว่าง carbon-carbon จากกราฟ DTG จะใช้ในการหาความแตกต่างของสถานะที่เกิดการเสื่อมสภาพและพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นสำหรับการเกิดการเสื่อมสภาพนั้นสามารถที่จะหาได้ด้วย Coatse Redfern plot พบว่าสมบัติของตัวอย่างที่เกิดการ ageing นั้นลดลง เนื่องจากการลดลงของสายโซ่ อย่างไรก็ตามค่ามอดูลัสของ XSBR และ NR/XSBR blends นั้นเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดการก่อรูปจากการ crosslink ขณะที่ ageing

2.7.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาโครงสร้างกัมมะถันด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์

Flemmig (2001) ได้ศึกษาสถานะที่ถูกกระตุ้นในตำแหน่งของ X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) ของ 2-mercaptobenzooxazole และ 2-mercaptobenzothiazole และ sulfur-bridged dimeric ที่เหมือนกันตรงตำแหน่ง sulfur 1s-ionization threshold การเกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนนั้นสามารถที่จะทำการศึกษาคำนวณจากการใช้ทฤษฎี density functional theory จากผลทางทฤษฎีที่ได้มาจาก planar monomers และ bent dimers พบว่าให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกับผลการทดลอง ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ได้จากสเปกตรัมนั้นเกิดจากตำแหน่งของพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนของกัมมะถันที่ $1s \pi^*$ และ σ^* resonances ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ orbitals ของ C=S และ -C-Sx-C-(x=1,2) ของโมเลกุล ผลการศึกษาสามารถที่จะอธิบายได้ในลักษณะของ antibonding π^* และ σ^* interactions ของ responsive σ^* orbitals ของ monomeric unit

Pattanasiriwisawa และคณะ (2008) ได้ศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) สามารถใช้เป็นเทคนิคในการศึกษา local environment ของอะตอมกัมมะถันในโครงสร้างการเชื่อมโยงด้วยกัมมะถันที่เกิดขึ้นจากการวัลคาไนซ์ โดยได้ทำการศึกษาชนิดของสารตัวเร่งที่แตกต่างกันในระบบกัมมะถันปกติ ระบบกึ่งประสิทธิภาพ และระบบประสิทธิภาพ จากผลการศึกษาพบว่า XANES สามารถที่จะศึกษา local geometry และ electronic environment ของ sulfur K-shell ที่สภาวะต่างๆ ของยางที่เกิดการเชื่อมโยงและที่ไม่เกิดการเชื่อมโยงได้ และยังพบว่า XANES สามารถที่จะใช้เป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถใช้ในการแยกลักษณะของการเชื่อมโยง โดยจะให้ลักษณะของสเปกตรัมและสถานะทางออกซิเดชันที่ต่าง

Robert และคณะ (2005) ได้ศึกษาเพื่อแยกแยะและวิเคราะห์ชนิดของ S-nitroso compounds ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ X-ray absorption spectroscopy (XAS) ที่ชั้น K-edge (2.4–2.6 keV) ซึ่งอยู่ในสารพวก nitric oxide-based cell signaling ซึ่งจากลักษณะของสเปกตรัมสามารถบอกความแตกต่างของ S-nitroso ของ cysteine ส่วนที่เหลือจาก sulfhydryl และเมื่อทำการเปรียบเทียบสเปกตรัมของ sulfur K-edge ของ thiolate, thiol, thioether และสารประกอบ S-nitroso thiolate จะแสดงให้เห็นถึงความว่องไวต่อการตอบสนองต่อพลังงานที่ได้รับที่ตรงตำแหน่งพลังของการดูดกลืนและลักษณะความเข้มข้นของพลังงาน XAS pre-edge นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนรอบอะตอมของกัมมะถันที่เกิดการดูดกลืนพลังงาน ซึ่งจากการทำการทดลองซ้ำแล้วพบว่าสามารถที่จะทำการ setting เพื่อที่จะทำการขยายช่วงของการศึกษาให้กว้างขึ้นเพื่อการศึกษาในระดับของ S-nitroso thiol ในตัวอย่างทางชีวภาพ

2.7.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษา Model Compound Vulcanization

Borroas และคณะ(2000) ได้ศึกษาด้วยการใช้เทคนิค TOF-SIMS เพื่อศึกษาพื้นผิวของ carbon black ในระหว่างปฏิกิริยา squalene vulcanization จากการทดลองพบว่า เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์สำหรับการติดตามกลไกการเกิดการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและพบว่า ผลที่ได้นั้นมีความสอดคล้องกับผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค HPLC และ GPC และจากการทดลองยังพบว่าสารที่ไม่เกิดการวัลคาไนซ์ (intermediate compounds) จะถูกดูดซับบนพื้นผิวของ carbon black

Choi และคณะ (2006) ได้ศึกษาปฏิกิริยาของสาร hydrocarbon โดยที่ปฏิกิริยา radical จะเกิดผ่านตำแหน่ง allylic radicals ผลของ MCV และโครงสร้างการเชื่อมโยงของ vulcanizates นั้นสามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาหลักของ accelerated sulfur vulcanization จากการศึกษางานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมาพบว่ามีการศึกษาในส่วนของกลไกการเกิดปฏิกิริยาหลักๆ และโครงสร้างการเชื่อมโยงของ accelerated sulfur vulcanization จากการพิจารณาถึงปฏิกิริยา radical ปฏิกิริยาของ allylic radicals และผลของ MCV พบว่า accelerated sulfur vulcanization ของยางธรรมชาติจะเกิดโครงสร้างหลักแบบ Pa cross-link ซึ่งส่วนใหญ่่นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาร่วมกันได้อย่างสมบูรณ์

Rodriguez และคณะ (1999) ได้ศึกษาแบบจำลองโมเลกุล (Model Compound Vulcanization; MCV) เพื่อศึกษากระบวนการวัลคาไนซ์และวิเคราะห์ของผสมที่มีเพียงส่วนประกอบของกระบวนการวัลคาไนซ์ เช่น สารตัวเร่ง กำมะถัน และสารกระตุ้น โดยใช้ squalene แทนยางธรรมชาติ ซึ่งมีโครงสร้างเหมือนกับยางธรรมชาติ ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ทำภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 140°C จากการ ใช้ HPLC-MS ติดตามการเกิดปฏิกิริยา สามารถตรวจสอบพบสารประกอบที่เกิดระหว่างปฏิกิริยา (intermediate compound) เรียกว่า active sulfuring agent ทำหน้าที่เคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันไปยังสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ทำให้เกิดการเชื่อมโยงขึ้น และพบว่าการใช้สารตัวเร่งประเภท sulfenamide ร่วมกับ thiuram จะทำให้จำนวนของ active sulfuring agent เพิ่มขึ้น การเคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันจะดีขึ้น แต่ถ้าในระบบมี zinc oxide ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น ช่วยกระตุ้นการทำงานของสารตัวเร่งทำให้การเคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันยิ่งดีเพิ่มขึ้นไปอีก

Nieuwenhuizen และคณะ (2000) ได้ศึกษาถึงภูมิหลังและการใช้งานของ ModelCompound Vulcanization (MCV) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาการวัลคาไนซ์ด้วยระบบต่างๆ เช่น กำมะถัน เปอร์ออกไซด์และเทคนิคอื่นๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่างของตัว MCV เอง ตัวอย่างเช่น ชนิดของ model compound สภาวะต่างๆ ในการทดลอง ลักษณะของ MCV ซึ่งล้วนเป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อผลการศึกษา MCV นอกจากนี้ผลที่ได้มีความ

สอดคล้องกับผลจากเทคนิค chromatographic และ spectroscopic เพื่อใช้ในการศึกษา MCV เช่น เทคนิค HPLC, GC, NMR และ IR spectroscopy ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษา MCV นั้นจะอธิบายได้ทั้งในทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ และจากการศึกษาพบว่าการศึกษา MCV นั้นเป็นเทคนิคหนึ่งที่สามารถใช้ในการศึกษา vulcanization chemistry ได้

Vidal-Escales และคณะ (2004) ได้ศึกษาเทคนิคการวิเคราะห์แบบใหม่

เพื่อที่จะแยก squalene ในส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาหลังจากเกิดการวัลคาไนซ์ โดยการใช้เทคนิค reverse phase liquid chromatography โดยที่พบว่ามี การแยกระหว่างส่วนที่เกิดปฏิกิริยาและไม่เกิดปฏิกิริยาอย่างชัดเจน และการใช้ light scattering detector คู่กับ HPLC แทนการใช้ UV detector แบบเดิม ทำให้สามารถที่จะศึกษาได้ในเชิงลึกมากยิ่งขึ้น ซึ่งจะทำให้เห็นถึงความแตกต่างของพันธะการเชื่อมโยงโมเลกุลของ squalene ที่เกิดการเชื่อมโยงและความยาวสายโซ่ต่างๆ ซึ่งในส่วนของการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างนั้นสามารถที่จะศึกษาได้ด้วยเทคนิค mass spectrometry ผลการศึกษาพบว่าการใช้เทคนิคนี้สามารถที่จะช่วยให้เข้าใจถึงโครงสร้างการเกิดการเชื่อมโยงภายในโมเลกุลของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันมากยิ่งขึ้น

บทที่ 3

วิธีการวิจัย

3.1 สารเคมี

วัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

3.1.1 น้ำยางข้น (High Ammonia Concentrated Latex, HA) ชนิดแอมโมเนียสูง ปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60% ผลิตโดยบริษัท ฉลอง อุตสาหกรรมน้ำยางข้น จ.สงขลา

3.1.2 น้ำยางไนไตรล์ (NBR latex, Heat sensitive cross-linked) ซึ่งมีปริมาณของเนื้อยางประมาณ 46% ผลิตโดยบริษัท Synthomer Co.,Ltd. ประเทศเยอรมัน

3.1.3 กำมะถัน (sulfur, S₈) ทำหน้าที่เป็น เป็นสารวัลคาไนซ์ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีเหลือง จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.4 ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide, ZnO) ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีขาวขุ่น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.5 ไดเบนโซไทอะซิล ไดซัลไฟด์ (Dibenzothiazyl disulphide, MBTS) ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีขาวขุ่น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.6 ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟิनाไมด์ (N-Cyclohexy-2-benzothizyl sulfenamide, CBS) C₁₃H₁₆S₂ ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีน้ำตาลขุ่น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.7 เตตระเมทิลไทูรัมไดซัลไฟด์ (Tetramethyl Thiuram Disulfide, TMTD) สูตรโครงสร้างทางเคมี C₆H₁₂N₂S₄ ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีขาวขุ่น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.8 ซิงค์ไดเอทิลไดไธโอคาร์บามेट (Zinc Diethyl Dithiocarbamate, ZDEC) สูตรโครงสร้างทางเคมี C₁₀H₂₀N₂S₄Zn ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิสชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีขาวขุ่นจัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.9 วิงสเตย์แอล (Wingstay™ L) ใช้เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพอยู่ในรูปสารละลายดิสเพิซชัน 50% มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีน้ำตาลขุ่น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.10 วัลคาน็อกซ์ ซีพีแอล (Vulcanox CPL) มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีเทา ทำหน้าที่เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพ อยู่ในรูปสารละลายดิสเพิซชัน 50% ผลิตโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.11 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) ใช้เป็นสารปรับสภาพความเป็นกรด-ด่าง มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวละลายน้ำได้ มีสูตรทางเคมี KOH ทำหน้าที่เป็นสารรักษาสภาพน้ำยาง เตรียมให้อยู่ในรูปสารละลายเข้มข้น 10 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ผลิตโดยบริษัท Merck

3.1.12 โพแทสเซียมโอเลเอท (Potassium Oleate, $C_{18}H_{33}KO_2$) ทำหน้าที่เป็นสารรักษาสภาพน้ำยาง เตรียมอยู่ในรูปสารละลายอิมัลชัน 10% โดยปริมาตร มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่น ผลิตโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd

3.1.13 เบนซีน (benzene) มีสูตรทางเคมี C_6H_6 ใช้สำหรับละลายยางเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลแบบวัดความหนืด เป็นตัวทำละลายใช้สำหรับทดสอบการบวมตัว จัดจำหน่ายโดย บริษัท Merck

3.1.14 อะซิโตน (Acetone) ใช้เป็นสารจับตัวยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล จัดจำหน่ายโดย บริษัท อินโนเวชั่น จำกัด

3.1.16 สารสควอลีน Squalene (2,6,10,15,19,23-hexamethyl-2,6,10,14,18,20-tetracosahexaene) สูตรโครงสร้างทางเคมี ($C_{30}H_{50}$) ใช้เป็นแบบจำลองโมเลกุลยางธรรมชาติ (Model Compound Vulcanization, MCV) จัดจำหน่ายโดย บริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

3.2.1 แผ่นกระจกสำหรับเตรียมฟิล์มบาง

3.2.2 บีกเกอร์ขนาดต่างๆ

3.2.3 ขวดวัดปริมาตรขนาดต่างๆ

3.2.4 กระจกตวงขนาดต่างๆ

3.2.5 แผ่นพลาสติกใส

3.2.6 มีดปาดฟิล์ม (casting knife)

- 3.2.7 ชุดกวนผสมสารเคมีกับน้ำยาง ผลิตโดยบริษัท MERIT TECH Co., Ltd
- 3.2.8 ไบพัดกวนน้ำยางผสมสารเคมี ชนิด 4 ไบพัด
- 3.2.9 หม้อปฏิกรณ์ 5 คอ
- 3.2.10 ขวด Vial ขนาด 10 ml
- 3.2.11 ไมโครมิเตอร์
- 3.2.12 ตู้ดูดความชื้น
- 3.2.13 ซ้อนตักสาร
- 3.2.14 แมกเนติก สเตอร์เลอร์ (Magnetic stirrer)
- 3.2.15 แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar)
- 3.2.16 Ubbelohde viscometer
- 3.2.17 อุปกรณ์พื้นฐานอื่นๆ เช่น มีดคัตเตอร์ กรรไกร ถังเก็บตัวอย่าง โถดูดความชื้น นาฬิกาจับเวลา เป็นต้น
- 3.2.18 เครื่องตัดชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ตามมาตรฐาน ASTM D412 แบบ Die C
- 3.2.19 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง(Universal Tensile Testing Machine (Lloyd UK))
- 3.2.20 เครื่องวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์ (Dynamic mechanical thermal analyzer, DMTA) รุ่น DMTA V ผลิตโดย บริษัท Rheometric Scientific Co., Ltd.
- 3.2.21 เครื่องวิเคราะห์พื้นผิวในระดับอะตอม (Atomic Force Microscope; AFM)เป็นของบริษัท SEIKO Instrument Model : SPI4000
- 3.2.22 เครื่องวัดความหนา ความละเอียด 0.01 mm รุ่น SM-112 ผลิตโดย บริษัท TeclockTM
- 3.2.23 ตู้อบไอโซน ผลิตโดยบริษัท Toyoseiki รุ่น PPHM-S
- 3.2.24 เครื่องชั่งแบบละเอียด 2 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท Mettler (Analytical balance)
- 3.2.25 เครื่องชั่งแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท Mettler (Analytical balance)
- 3.2.26 เครื่องวัดความหนืดชนิด Ubbelohde Viscometer
- 3.2.27 เครื่อง X-ray absorption spectroscopy (XAS)
- 3.2.28 โปรแกรมการวิเคราะห์ IFEFIT version 1.2.11

3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะและพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy, XANES) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองเป็น 4 ส่วน คือ ส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาการเชื่อมโยงด้วยแบบจำลองการเชื่อมโยงโมเลกุลยาง (Model Compound Vulcanization, MCV) ส่วนที่ 2 เป็นการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลยาง ส่วนที่ 3 กล่าวถึงการเชื่อมโยงพันธะในส่วนของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ และส่วนที่ 4 กล่าวถึงการศึกษานพันธะการเชื่อมสภาพของโมเลกุลยาง ซึ่งมีรายละเอียดของการศึกษาดังต่อไปนี้

3.3.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยาง (MCV)

3.3.1.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลยางเพื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาในส่วนของแบบจำลองโมเลกุลยาง (Model Compound Vulcanization, MCV)

1. เตรียมยางธรรมชาติผสมสารเคมี ที่ต้องการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงเพื่อเปรียบเทียบกับ Model Compound Vulcanization (MVC) ตามสูตรของสารผสมสารเคมีดังตารางที่ 3.1 ทำการกวนน้ำยางผสมสารเคมีเป็นระยะเวลา 24 h ด้วยเครื่องปั่นกวน และตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 h เพื่อให้ได้ความหนืดที่เหมาะสม

2. ทำการเทปาด (casting) บนแผ่นกระจกแล้วตั้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้องแล้วทำการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นระยะเวลา 5 min จากนั้นนำฟิล์มยางที่ได้ไปทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) เพื่อเปรียบเทียบกับ MCV ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES)

ตารางที่ 3.1 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติเพื่อทำการเปรียบเทียบกับ MCV

Sample	Description
RN 01	NR
RN 02	NR + sulfur 1.0 phr
RN 03	NR + MBTS 1.0 phr
RN 04	NR + sulfur 1.0 phr +MBTS 1.0 phr
RN 05	NR + sulfur 1.0 phr +MBTS 1.0 phr+ ZnO 1.0 phr
RN 06	NR + CBS 1.0 phr

RN 07	NR + sulfur 1.0 phr + CBS 1.0 phr
RN 08	NR + sulfur 1.0 phr + CBS 1.0 phr+ ZnO 1.0 phr
RN 09	NR + TMTD 1.0 phr
RN 10	NR + sulfur 1.0 phr +TMTD 1.0 phr
RN 11	NR + sulfur 1.0 phr +TMTD 1.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 12	NR + ZDEC 1.0 phr
RN 13	NR + sulfur 1.0 phr ZDEC 1.0 phr
RN 14	NR + sulfur 1.0 phr ZDEC 1.0 phr + ZnO 1.0 phr

3.3.1.2 การเตรียมแบบจำลองโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ (Model Compound Vulcanization, MCV)

การศึกษาในส่วนของ MCV โดยการผสม squalene กับสารเคมีแล้วทำการวัลคาไนซ์ ซึ่งขั้นตอนของการเตรียมนั้น สามารถทำได้ดังต่อไปนี้

1. เตรียม squalene และสารเคมีที่ต้องการศึกษา Model Compound Vulcanization (MCV) ตามสูตรของสารผสมสารเคมีดังตารางที่ 3.2 ทำการเตรียม reactor โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 140°C เมื่อได้อุณหภูมิตามต้องการแล้วก็ทำการตั้งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เป็นเวลา 24 h

2. เมื่อ MCV เกิดปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้วก็นำ reactor ออกมาตั้งไว้ที่อุณหภูมิห้องนำ MCV ไปทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดรังสีเอกซ์ (XANES)

ตารางที่ 3.2 สูตรการเตรียม Model Compound Vulcanization (MCV) (Dishovsky, 2004)

Sample	Description
RN 15	Squalene
RN 16	Squalene+ ZDEC 1.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 17	Squalene+ ZDEC 3.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 18	Squalene+ TMTD 1.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 19	Squalene+ TMTD 3.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 20	Squalene+ CBS 1.0 phr + ZnO 1.0 phr

RN 21	Squalene+ CBS 3.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 22	Squalene+ Sulfur 1.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 23	Squalene+ Sulfur 2.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 24	Squalene+ Sulfur 3.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 25	Squalene+ Sulfur 1.0 phr +TMTD 1.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 26	Squalene+ Sulfur 1.0 phr +TMTD 2.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 27	Squalene+ Sulfur 1.0 phr +TMTD 3.0 phr + ZnO 1.0 phr
RN 28	Squalene+ MBTS 1.0 phr + ZnO 1.0 phr

3.3.1.3. การศึกษาพันธะการเชื่อมโยงแบบจำลองโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ (MCV) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในส่วนนี้นั้นแบ่งการศึกษาออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนที่ 1 นั้นจะเป็นการศึกษาในส่วนของการนำยางธรรมชาติผสมสารเคมีโดยสูตรการเตรียมนั้น ก็จะมีส่วนผสมที่มีความใกล้เคียงการส่วนของการศึกษา Model Compound Vulcanization, MCV ซึ่งในส่วนนี้นั้นตัวอย่างที่เตรียมได้นั้นจะอยู่ในรูปของฟิล์มบาง ซึ่งสามารถทำได้โดยเตรียมชิ้นงานขนาด 15 mm x 26 mm ตามสูตรต่างๆ ที่ต้องการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) โดยที่ขนาดของตัวอย่างนั้น ควรจะเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาอยู่ในช่วง 0.15 mm ถึง 0.20 mm โดยที่สภาวะในการทดลองนั้นจะอยู่ในช่วงพลังงานใกล้เคียงขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) ของ S-K edge absorption โดยใช้ FeSO_4 เป็นสาร standard ในการ calibrate เพื่อหาตำแหน่งเฉพาะของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของกำมะถันโดยใช้ Transmission-mode ที่ช่วงพลังงาน 2450, 2465, 2485 และ 2520 eV Step 0.2, 0.1 และ 0.2 eV

สำหรับในส่วนที่ 2 เป็นการเตรียมตัวอย่าง สำหรับศึกษาการเชื่อมโยงโมเลกุลของแบบจำลองของยางธรรมชาติที่ทำการวัลคาไนซ์ (MCV) ซึ่งในการศึกษาส่วนนี้นั้นจะมีความแตกต่างจากส่วนอื่นๆ เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้ในการศึกษานั้นเป็นของเหลว และความเข้มข้นของสารที่จะศึกษานั้นไม่มากนักจึงไม่สามารถที่จะศึกษาได้ด้วย Transmission mode ดังนั้นจึงได้ทำการเปลี่ยน mode โดยจะใช้ Fluorescence mode โดยที่จะใช้ผ้าขาวสะอาดเป็นตัวกลางในการศึกษาโดยจะใช้เข็มฉีดยาหรือหลอดหยด หยด MCV บนผ้าขาวสะอาด ประมาณ 5 หยด หลังจากนั้นก็ทำการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) โดยที่สภาวะในการทดลองนั้นจะอยู่ในช่วงพลังงานของ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) ที่ช่วงพลังงาน 2450, 2465, 2485 และ 2520 eV Step 0.2, 0.1 และ 0.2 eV

3.3.2 การศึกษาผลของปริมาณกำมะถันต่อการเชื่อมโยงพันธะ

3.3.2.1 การเตรียมยางธรรมชาติผสมสารเคมี เพื่อศึกษาผลของปริมาณของกำมะถันที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ

การเตรียมน้ำยางคอมปาวด์สามารถทำได้โดยเตรียมน้ำยางธรรมชาติผสมสารเคมีตามตารางที่ 3.3 ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

1. ทำการเตรียมน้ำยาง สารเคมีซึ่งอยู่ในรูปของสารแขวนลอย 50% (50% dispersion) เตรียมน้ำยางผสมสารเคมีตามสูตรที่ได้เตรียมไว้ก่อนด้วยเครื่องกวนน้ำยางเป็นเวลา 24 h แล้วตั้งบ่มไว้อีก 24 h เพื่อให้น้ำยางมีความหนืดที่เหมาะสม
2. ทำการเตรียมแผ่นฟิล์มยางจากน้ำยางที่เตรียมไว้แล้วด้วยวิธีการปาด (Casting) หลังจากนั้นก็ปล่อยให้ฟิล์มยางแห้งที่อุณหภูมิห้อง ทำการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 10 min
3. นำฟิล์มยางที่เตรียมได้ไปทำการศึกษาและวิเคราะห์ในขั้นต่อไป

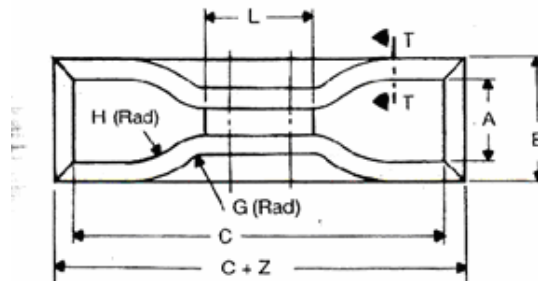
ตารางที่ 3.3 สูตรการเตรียมน้ำยางธรรมชาติผสมสารเคมี

Composition	Part per hundred of rubber (phr)				
	RN 29	RN 30	RN 31	RN 32	RN 33
High ammonia NR latex (60% by wt.)	100	100	100	100	100
KOH 10% solution	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
K'oleate 10% solution	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Sulfur 50% dispersion	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Zinc oxide 50% dispersion	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZBDC 50% dispersion	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vulcanox CPL50% dispersion	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

3.3.2.2 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะด้วยเทคนิคต่าง ๆ

3.3.2.2.1 การทดสอบสมบัติความทนต่อแรงดึง

1. นำชิ้นตัวอย่างที่ขึ้นรูปแล้วตัดเป็นชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ ตามมาตรฐาน ASTM D412 เพื่อทดสอบความทนต่อแรงดึง ซึ่งใช้เครื่องตัดชิ้นทดสอบแบบ Die C ดังรูปที่ 3.1 วัดความหนาของชิ้นทดสอบ 3 ตำแหน่งในช่วงระยะ L หาค่าเฉลี่ยของความหนาที่วัดได้ และวัดความกว้างในช่วงความยาวนี้



รูปที่ 3.1 ชิ้นทดสอบรูปดัมเบลล์ (Die C) สำหรับการทดสอบความทนต่อแรงดึง

2. นำชิ้นทดสอบไปทดสอบความทนต่อแรงดึง โดยใช้ความเร็วในการทดสอบ 500 mm/min ตัวอย่างหนึ่งสูตรจะใช้ชิ้นทดสอบ 8 ชิ้น รายงานค่ามอดุลัส (modulus, E) ค่าความเค้น ณ จุดขาด (stress at break, σ_b) หรือค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าระยะยืด ณ จุดขาด (elongation at break, ϵ_b) ตามสูตรในการคำนวณ ดังนี้

$$\sigma_b = \frac{F}{A} \quad (3.1)$$

เมื่อ σ_b คือ ค่าความทนต่อแรงดึง (MPa)

F คือ แรงที่ใช้ในการดึงจนชิ้นทดสอบขาด (N)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นทดสอบ (mm^2)

ค่าเปอร์เซ็นต์การยืด ณ จุดขาด ทำการทดสอบเหมือนการทดสอบความทนต่อแรงดึง ค่าที่ได้จะวัดโดยการอ่านระยะที่ชิ้นทดสอบสามารถยืดตัวได้จนขาด รายงานผลเป็นเปอร์เซ็นต์ความสามารถในการยืดตัว ดังสมการต่อไปนี้

$$\epsilon_b = \left[\frac{L - L_0}{L_0} \right] \times 100 \quad (3.2)$$

เมื่อ ϵ_b คือ ค่าระยะยืด ณ จุดขาด มีหน่วยเป็น %

L คือ ระยะที่ชิ้นทดสอบยืดจนขาด มีหน่วยเป็น mm

L_0 คือ ระยะกำหนดก่อนทำการทดสอบ มีหน่วยเป็น mm

3.3.2.2 การทดสอบสมบัติการบวมตัว

1. ทำการทดสอบการบวมตัวของตัวอย่างตามมาตรฐาน ASTM D 471-98^E โดยตัดชิ้นทดสอบเป็นแผ่นกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8.0 mm หนาประมาณ 2.0 mm และชั่งน้ำหนักของชิ้นทดสอบ แล้วยกชิ้นทดสอบไปแช่ในเบนซีน และชั่งน้ำหนักของชิ้นทดสอบเมื่อถึงจุดสมดุล คือ เป็นเวลา 7 วัน ในห้องมืด คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของชิ้นทดสอบตามสมการคำนวณ ดังนี้

$$Q = \left[\frac{W_s - W_o}{W_o} \right] \times 100 \quad (3.3)$$

เมื่อ Q คือ ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก มีหน่วยเป็น %
 W_o คือ น้ำหนักก่อนแช่ในตัวอย่างละลาย มีหน่วยเป็น g
 W_s คือ น้ำหนักหลังแช่ในตัวอย่างละลาย มีหน่วยเป็น g

3.3.2.3 การทดสอบความต้านทานความเสียหายของฟิล์มยาง

1. ตัดชิ้นทดสอบเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า ขนาด 1.0 นิ้ว X 2.5 นิ้ว
 2. ทำการวัดความต้านทานต่อแรงเสียหายของฟิล์มยาง ด้วยเครื่อง Rubber friction testing ตัวอย่างหนึ่งสูตรจะใช้ชิ้นทดสอบ 6 ชิ้น บันทึกสัมประสิทธิ์ความเสียหาย แล้วหาค่าเฉลี่ยโดยมีสภาวะของเครื่องในการทดสอบดังต่อไปนี้

Sliding Speed (mm/s)	: 0.25
Test Temp (°C)	: 25
Initial Delay (S)	: 2
Test Cycles (stroke/2)	: 3
Fast data Length (mm.)	: 2
Stroke Length (mm.)	: 5
Load (N)	: 2

3.3.2.4 การวิเคราะห์ทางกลศาสตร์ความร้อนเชิงพลศาสตร์

ตัดชิ้นตัวอย่างให้มีความกว้าง 10 mm ยาว 25 mm และหนา 0.2 mm ทำการทดสอบแบบ dual cantilever mode ใช้ความถี่เท่ากับ 1 Hz เปอร์เซ็นต์การยึด (strain control) เท่ากับ 0.01% ช่วงอุณหภูมิการทดสอบตั้งแต่ -100°C ถึง +50°C และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 2°C/min

3.3.2.3 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

ทำการเตรียมชิ้นงานขนาด 15 mm x 26 mm ตามสูตรต่างๆ ที่ต้องการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) โดยที่ขนาดของตัวอย่างนั้น ควรจะเป็นฟิล์มบางที่มีความหนาอยู่ในช่วง 0.15-0.20 mm โดยที่สภาวะในการทดลองนั้นจะอยู่ในช่วงพลังงานใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) ของ S-K edge absorption โดยใช้ FeSO_4 เป็นสาร standard ในการ calibrate เพื่อหาดำแหน่งเฉพาะของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของกำมะถันโดยใช้ Transmission-mode ที่ช่วงพลังงาน 2450, 2465, 2485 และ 2520 eV Step 0.2, 0.1 และ 0.2 eV

3.3.3 การศึกษาพันธะเชื่อมโยงของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์

3.3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์

เตรียมน้ำยางคอมพาวด์สามารถทำได้โดยเตรียมน้ำยางธรรมชาติ น้ำยางไนไตรล์ และผสมสารเคมีตามตารางที่ 3.4 ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

1. ทำการเตรียมน้ำยางผสมสารเคมีซึ่งอยู่ในรูปของสารแขวนลอย 50% (50% dispersion) แล้วทำการกวนด้วยเครื่องกวนน้ำยางเป็นเวลา 24 h แล้วตั้งบ่มไว้อีก 24 h เพื่อให้ น้ำยางมีความหนืดที่เหมาะสม
2. ทำการเตรียมแผ่นฟิล์มยางจากน้ำยางที่เตรียมไว้แล้วด้วยวิธีการปาด (Casting) หลังจากนั้นก็ปล่อยให้ฟิล์มยางแห้งที่อุณหภูมิห้อง ทำการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 5 min นำฟิล์มยางที่เตรียมได้ไปทำการศึกษาและวิเคราะห์

ตารางที่ 3.4 สูตรการเตรียมยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์

Compositions	Part per hundred of rubber (phr)			
	RN 34	RN 35	RN 36	RN 37
High ammonia NR latex (60% by wt.)	0	57	50	25
NBR latex (46% by wt.)	100	25	50	75
KOH 10%	0.5	0.5	0.5	0.5
K'oleate 10%	0.25	0.25	0.25	0.25
Sulphur 50%	0.5-7	0.5-7	0.5-7	0.5-7
Zinc oxide 50%	0.5	0.5	0.5	0.5
ZBDC 50%	1.0	1.0	1.0	1.0
Vulcanox CPL50%	0.75	0.75	0.75	0.75

3.3.3.2 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ตามวิธีการทดลองในหัวข้อ 3.3.2.3

3.3.4 การศึกษาพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

3.3.4.1 การเตรียมสูตรยาง

เตรียมน้ำยางคอมปาวด์โดยเตรียมจากน้ำยางธรรมชาติผสมน้ำยางไนไตรล์และสารเคมีตามตารางที่ 3.5 ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังนี้

1. เตรียมน้ำยางธรรมชาติ น้ำยางไนไตรล์ ผสมสารเคมีซึ่งอยู่ในรูปของสารแขวนลอย 50% (50% dispersion) กวนด้วยเครื่องกวนน้ำยางเป็นเวลา 24 h แล้วตั้งบ่มไว้อีก 24 h เพื่อให้น้ำยางมีความหนืดที่เหมาะสม หลังจากนั้นเตรียมแผ่นฟิล์มยางจากน้ำยางที่เตรียมไว้แล้วด้วยวิธีการปาด (Casting) หลังจากนั้นก็ปล่อยให้ฟิล์มยางแห้งที่อุณหภูมิห้องทำการวัดคาบอินซ์ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 10 min

2. ตัดชิ้นทดสอบตามขนาดที่ต้องการ นำชิ้นทดสอบเข้าตู้อบโอโซนที่มีความเข้มข้นโอโซน 0, 25, 50, และ 75 ppm อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 0, 7, 16 และ 24 h เมื่อครบตามเวลาที่กำหนดแล้ว จึงนำชิ้นทดสอบออกจากตู้อบโอโซน นำฟิล์มยางที่เตรียมได้ไปทำการศึกษาและวิเคราะห์

ตารางที่ 3.5 แสดงสูตรการเตรียมยางธรรมชาติ ยางไนไตรล์ และยางผสม

Compositions	Part per hundred of rubber (phr)				
	RN 38	RN 39	RN 40	RN 41	RN 42
High ammonia NR latex (60% by wt.)	100	57	50	25	0
NBR latex (46% by wt.)	0	25	50	75	100
KOH 10% solution	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
K'oleate 10% solution	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
Sulfur 50% dispersion	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Zinc oxide 50% dispersion	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ZBDC 50% dispersion	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vulcanox CPL50% dispersion	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75

3.3.4.2 การศึกษาพันธะการเสื่อมสภาพต่อการบ่มเร่งด้วยโอโซนด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (ozone ageing properties testing) ตามวิธีการทดลองในหัวข้อ 3.3.2.3

3.3.4.3 การทดสอบพันธะการเสื่อมสภาพต่อการบ่มเร่งด้วยโอโซนด้วยเทคนิค AFM ในรูปแบบ Dynamic Force Microscope (DFM)

ใช้ Scan Area 10x10 μm ค่าความถี่ 0.1 Hz และมีรายละเอียดของหัวอ่านดังต่อไปนี้

Tip model	: NSG 01
Cantilever length (L \pm 5 μm .)	: 130
Cantilever Width (W \pm 5 μm .)	: 35
Cantilever Thickness (μm .)	: 1.7 – 2.3
Resonance Frequency (kHz)	: 115-190
Force constant (N/m)	: 2.5-10

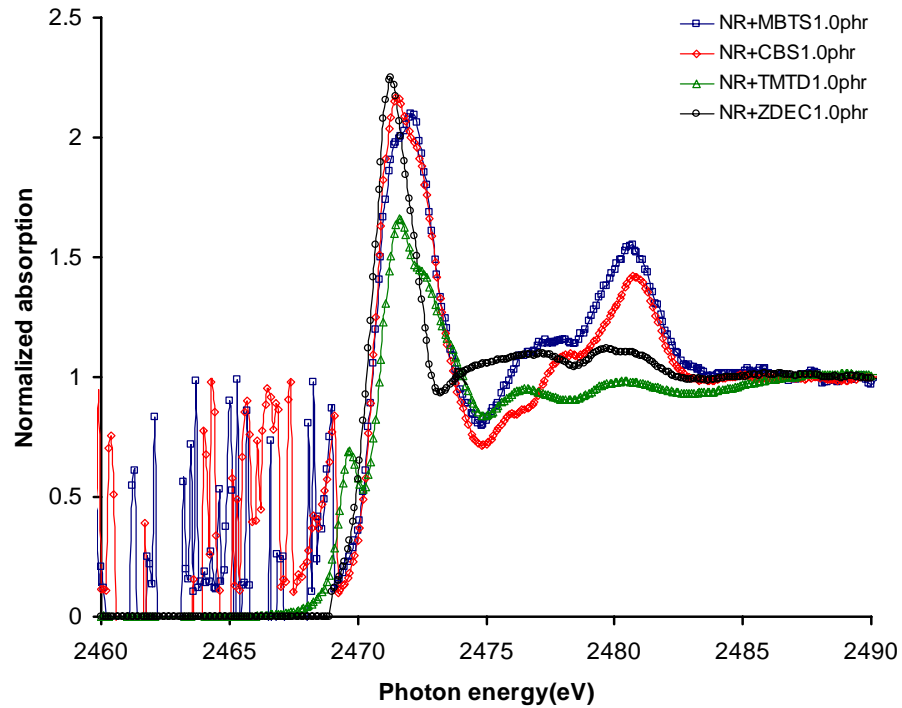
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

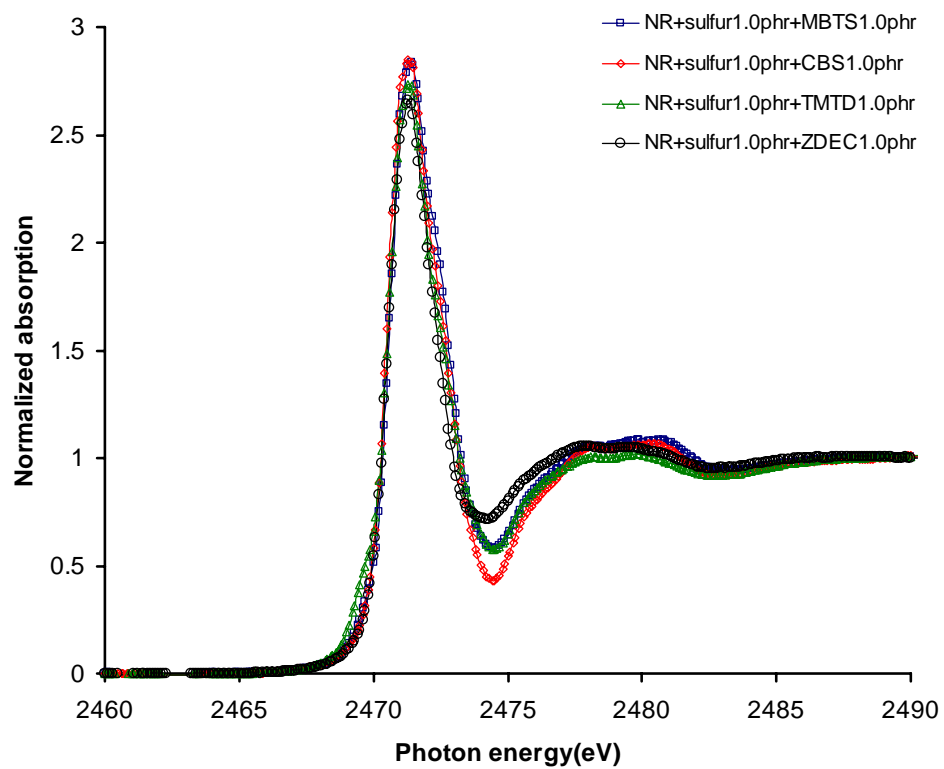
4.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยาง

4.1.1 ผลการศึกษาพันธะการเชื่อมโยงแบบจำลองโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ (Model Compound Vulcanization, MCV) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

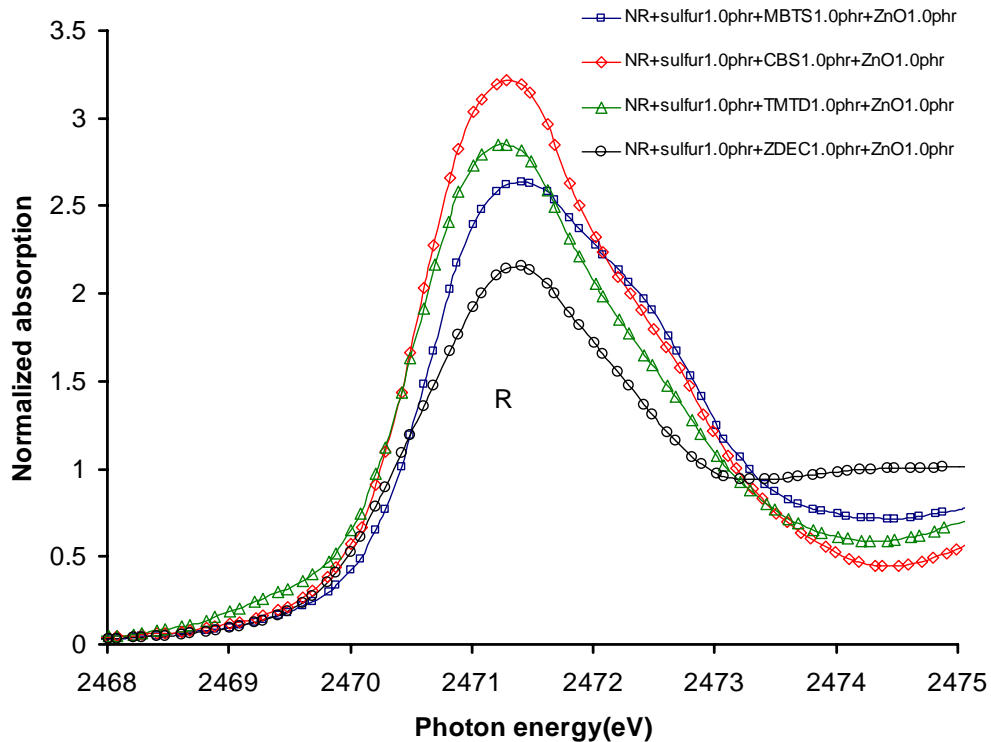
การศึกษานั้นได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่หนึ่งนั้นจะทำการศึกษาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติที่ผสมสารเคมี ในส่วนที่สองเป็นการศึกษา MCV ซึ่งเป็นการศึกษาการผสม squalene กับสารเคมีแล้วทำการวัลคาไนซ์ ซึ่งให้ผลการศึกษาดังต่อไปนี้ คือ ยางธรรมชาติที่ผสมกับสารตัวเร่งชนิดต่างๆ นั้นพบว่าให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ ซึ่งลักษณะของสเปกตรัมที่ได้นั้นให้ลักษณะที่แตกต่างกันออกไปเหมือนกับการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวเร่งเพียงอย่างเดียว ดังในรูปที่ 4.1 และเมื่อทำการเติมกำมะถันลงไป 1.0 phr พบว่าลักษณะของการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีลักษณะของสเปกตรัมที่คล้ายกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งการให้ลักษณะของการดูดกลืนพลังงานแบบนี้ อาจเกิดจากการที่เติมกำมะถันลงไปแต่ยังเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงที่ไม่สมบูรณ์เนื่องจากระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ที่ใช้ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้โมเลกุลของยางนั้นเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลที่สมบูรณ์ได้ และเมื่อทำการเติมสารตัวกระตุ้นการวัลคาไนซ์ ZnO 1.0 phr พบว่าเกิดสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันออกไป ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งสามารถที่จะทำการแยกลักษณะของการเชื่อมโยงออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้ คือ กลุ่มที่ 1 เป็นลักษณะของการเชื่อมโยงของในส่วนของสารตัวเร่ง MBTS และ CBS ซึ่งเกิดจากการตอบสนองของ σ^* (S—C) resonance โดยเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.7±0.2eV กลุ่มที่ 2 เป็นการเชื่อมโยงในส่วนของสารตัวเร่ง TMTD ซึ่งเกิดจากการตอบสนองของ σ^* (S—S) resonance ซึ่งจะเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.2±0.2eV ถึง 2472.4±0.2eV ซึ่งการศึกษา σ^* resonance ได้มีรายงานการศึกษาเอาไว้โดย Hitchcock et al.(1986), Sze et al. (1988) และ George and Gorbaty (1989) และกลุ่มที่ 3 นั้นก็จะเป็นในส่วนของสารตัวเร่ง ZDEC ซึ่งจะเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.2±0.2eV



รูปที่ 4.1 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่เติมสารตัวเร่งชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.2 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติที่เติมกำมะถันและสารตัวเร่งชนิดต่างๆ



รูปที่ 4.3 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของของยางธรรมชาติที่เติมกำมะถัน สารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ และสารกระตุ้น ZnO 1.0 phr

เมื่อทำการแยกสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างที่ทำการวัลคาไนซ์ด้วยสารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ ก็จะทำให้ผลการศึกษาดังนี้

สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ NR + Sulfur 1.0 phr + CBS 1.0 phr + ZnO 1.0 phr นั้นจะให้ตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2471.3 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และยังพบว่าเกิดตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2472.7 ± 0.2 eV ซึ่งพบว่าเป็นการเชื่อมโยงแบบ monosulfide

สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ NR + Sulfur 1.0 phr + MBTS 1.0 phr + ZnO 1.0 phr นั้นจะให้ตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2471.4 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และยังพบว่าเกิดตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2472.8 ± 0.2 eV ซึ่งพบว่าเป็นการเชื่อมโยงแบบ monosulfide

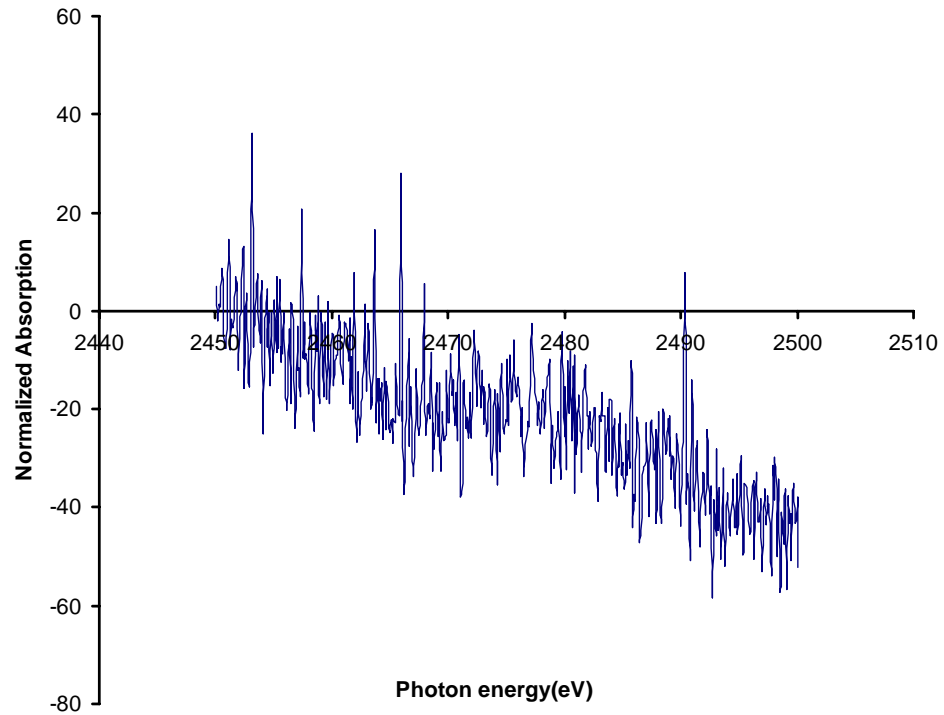
สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ NR + Sulfur 1.0 phr + TMTD 1.0 phr + ZnO 1.0 phr นั้นจะให้ตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2471.3 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และยังพบว่าเกิด

ตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2472.9 ± 0.2 eV ซึ่งพบว่าเป็นการเชื่อมโยงแบบ monosulfide

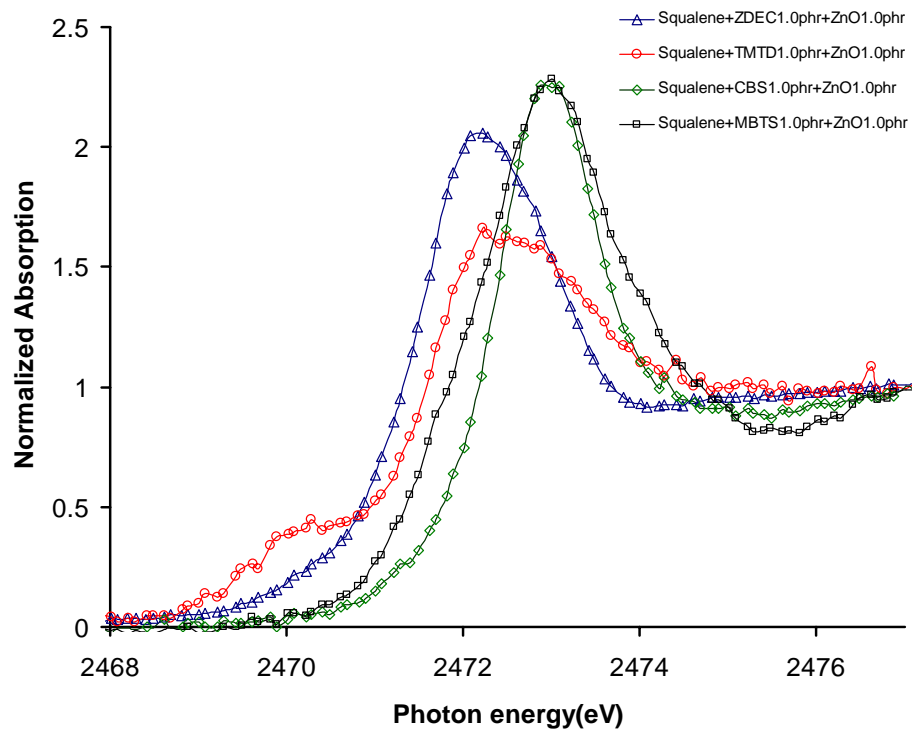
และสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ NR + Sulfur 1.0 phr + ZDEC 1.0 phr + ZnO 1.0 phr นั้นจะให้ตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ 2471.4 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide

4.1.2 ผลการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ หรือ Model Compound Vulcanization (MCV) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

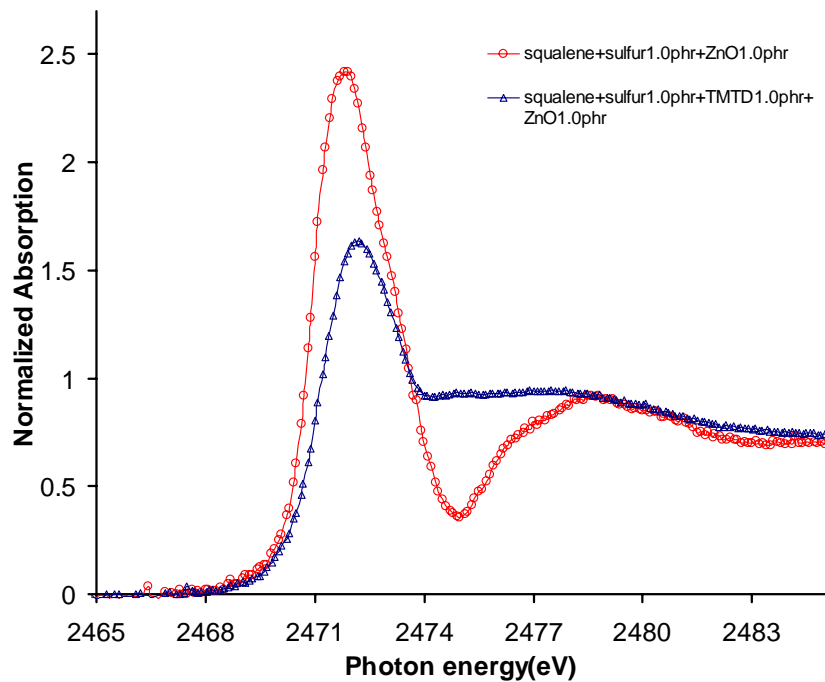
จากการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการใช้สาร squalene ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างโมเลกุลเหมือนกับโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็น model compound ซึ่งจากการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) พบว่า squalene เพียงอย่างเดียวนั้นจะไม่เกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์เนื่องจากยังไม่เกิดการวัลคาไนซ์ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.4 และเมื่อทำการวัลคาไนซ์ด้วยสารตัวเร่งชนิดต่าง ๆ นั้นพบว่าจะให้ลักษณะของสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันตามชนิดของสารตัวเร่งที่แตกต่างกัน เนื่องจากโครงสร้างของกำมะถันที่อยู่ในสารตัวเร่งที่แตกต่างกัน จากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ได้ สามารถแยกการเกิดการเชื่อมโยงพันธะภายในโมเลกุลของ squalene ได้ 3 ลักษณะตามชนิดของสารตัวเร่งดังนี้ คือ กลุ่มที่ 1 คือ กลุ่มของสารตัวเร่ง CBS และ MBTS กลุ่มที่ 2 คือกลุ่มของสารตัวเร่ง TMTD และกลุ่มที่ 3 คือ กลุ่มของสารตัวเร่ง ZDEC ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.5 และเมื่อทำการศึกษาหลังจากทำการวัลคาไนซ์ squalene ด้วยกำมะถัน 1.0 phr และสารตัวเร่ง TMTD 1.0 phr ก็พบว่าโครงสร้างการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลของ squalene นั้นจะเกิดการเชื่อมโยงพันธะลักษณะที่แตกต่างกัน ซึ่งสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของตัวอย่างซึ่งสามารถได้แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.4 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene ที่ทำการแปรชนิดของสารตัวเร่งในการวัลคาไนซ์



รูปที่ 4.6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของ squalene ที่มีกำมะถันและสารตัวเร่ง TMTD ในการวัลคาไนซ์

และจากการศึกษา Model Compound Vulcanization, MCV และทำการแยกสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อใช้สารตัวเร่ง MBTS และ CBS นั้นจะให้การเชื่อมโยงพันธะแบบ monosulfide ซึ่งจะเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงพลังงานการดูดกลืนที่ตำแหน่งพลังงาน 2473.0 ± 0.2 eV ซึ่งในส่วนของ การดูดกลืนรังสีที่ตำแหน่งพลังงานนี้นั้นเกิดการตำหน่ง $\sigma^*(C-S)$ resonance (Hitchcock et al.,1986), (Sze et al.,1988) และ (George and Gorbaty 1989) ในโครงสร้างโมเลกุลของสารตัวเร่งที่ไปเร่งการเกิดการเชื่อมโยงของกำมะถัน และในส่วนของ การศึกษาที่ใช้สารตัวเร่ง TMTD นั้นจะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.6 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นพันธะการเชื่อมโยงแบบ monosulfide โดยเกิดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง $\sigma^*(S-S)$ resonance (Hitchcock et al.,1986), (Sze et al.,1988) และ (George and Gorbaty 1989)

และเมื่อทำการแยกสเปกตรัมของ squalene ที่ทำการเติมสารตัวเร่ง ZDEC นั้น พบว่าจะให้การดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.3 ± 0.2 eV และจะเกิดการเชื่อมโยงพันธะแบบ disulfide เมื่อทำการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของ squalene ด้วยกำมะถันนั้น พบว่าจะทำให้เกิดการดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของพลังงานการดูดกลืนของพันธะการเชื่อมโยงแบบ polysulfide และเมื่อเพิ่มสารตัวเร่ง TMTD 1.0 phr เพิ่มลงไปพบว่าจะเกิดการเชื่อมโยงเป็นแบบ disulfide ซึ่งจะเกิดตำแหน่งของการดูดกลืนพลังงานที่ 2472.3 ± 0.2 eV

4.2 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคต่าง ๆ เปรียบเทียบกับการวัดการดุดกลืนรังสีเอกซ์

4.2.1 สมบัติทางกายภาพ

จากการทดลองทำการวัดค่าความต้านทานแรงดึงของยางธรรมชาติที่ทำการผสมสารเคมีดังตารางที่ 3.3 โดยที่ทำการแปรปริมาณของสารเชื่อมโยงที่ปริมาณต่าง ๆ คือที่ 1.0 , 3.0 และ 5.0 phr และใช้ zinc diethyldithiocarbamate (ZDEC) เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมโยง จากการทดลองพบว่าที่ 500% modulus มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้นในส่วนของคุณค่า tensile strength พบว่าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน ในขณะที่ %Elongation มีค่าที่ลดลงเมื่อปริมาณของกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งเป็นผลมาจากการที่กำมะถันเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงในโมเลกุลของยางทำให้ปริมาณของการเชื่อมโยงเพิ่มสูงขึ้น

ตารางที่ 4.1 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของยางธรรมชาติที่ทำการแปรปริมาณกำมะถัน

Properties	RN 01	RN 03	RN 05
500%modulus(MPa)	19.80±1.26	28.20±1.19	30.10±1.15
Tensile Strength(MPa)	1.56±0.15	3.02±0.20	5.56±0.23
%Elongation at break	1146.6±25.77	932.6±25.11	837.1±25.58

จากการศึกษาสมบัติการบวมตัวของยางธรรมชาติและสมบัติความต้านทานต่อแรงเสียดทาน ในส่วนของสมบัติการบวมตัวพบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้ฟิล์มยางนั้นมีความต้านทานต่อตัวทำลายละลายเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าเปอร์เซ็นต์การบวมพองขึ้นอยู่กับปริมาณของการเชื่อมโยงโมเลกุล (นิตยา, 2546) ดังตารางที่ 4.2 สามารถอธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของการเชื่อมโยงเพิ่มมากขึ้นทำให้เกิดพันธะการเชื่อมโยงมากขึ้นส่งผลให้ยางที่ได้นั้นมีความต้านทานต่อตัวทำลายที่ดีขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณของการเชื่อมโยงเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้โมเลกุลของสารละลายเข้าทำลายพันธะที่เกิดการเชื่อมโยงได้ยากขึ้น

จากการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อแรงเสียดทานของฟิล์มยางนั้นพบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเสียดทานลดลง ดังตารางที่ 4.2 เนื่องจากยางธรรมชาติมีความไม่อิ่มตัวในโมเลกุลค่อนข้างสูงจึงส่งผลให้ยางมีความเหนียวติดกันที่ดีและส่งผลให้มีความเสียดทานที่สูง ดังนั้นเมื่อนำยางธรรมชาติไปทำการวัลคาไนซ์เพื่อทำการ

ปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้ดีขึ้น เช่น สมบัติทางกล สมบัติความต้านทานต่อการละลายของตัวทำละลาย ดังนั้นเมื่อปริมาณของการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้นจะทำให้พันธะคู่ในโมเลกุลของยางนั้นลดลงส่งผลให้มีความเสียดทานที่ลดลงนั่นเอง

ตารางที่ 4.2 ปริมาณเปอร์เซ็นต์การบวมตัวและค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มยางวัลคาไนซ์

Formula	Swelling ratio	Friction coefficient
RN 01	389.08±34.45	1.174±0.009
RN 02	360.70±48.78	1.169±0.017
RN 03	342.54±39.10	1.165±0.042
RN 04	296.00±54.25	1.045±0.032
RN 05	122.12±27.95	0.876±0.019

และจากการศึกษาสมบัติพลวัตเชิงกลพบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (Glass transition temperature, T_g) พบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้ T_g ของยางที่วัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นซึ่งสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.3 พบว่าอุณหภูมิของยางที่วัลคาไนซ์เมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงมากขึ้นดังนั้นจึงส่งผลให้ค่า T_g มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นนั่นเอง

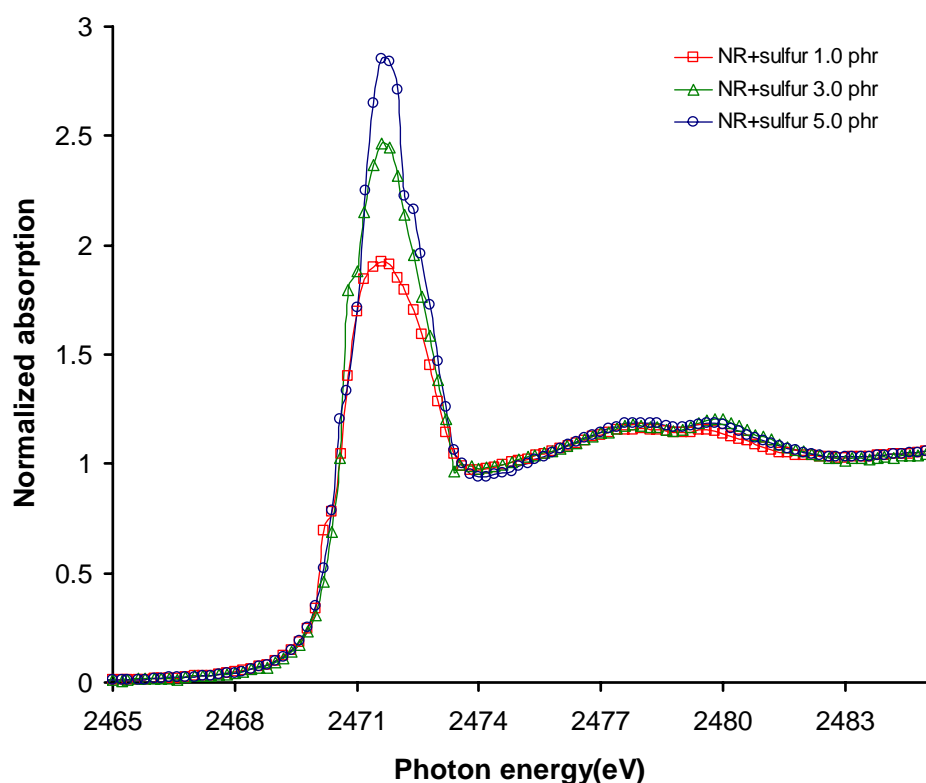
ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติที่แปรปริมาณกำมะถัน

Formula	Glass transition temperature (T_g) °C
RN 01	-50.3
RN 03	-51.7
RN 05	-45.1

4.2.2 ผลการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

จากการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลของยางพบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนพลังงานในช่วง S K-edge absorption เพิ่มขึ้นเมื่อ

ปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่าเป็นตำแหน่งของการเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2742.0 ± 0.2 eV ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ของกำมะถันเพียงอย่างเดียว นั้นพบว่าให้ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์อยู่ในช่วงของพลังงาน 2471.0 ± 0.2 ถึง 2472.2 ± 0.2 eV จึงทำให้ทราบว่าพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลเป็นพันธะแบบ polysulfide ซึ่งเป็นตำแหน่งเดียวกันกับการศึกษาในส่วนของแบบจำลองโมเลกุลยาง (MCV)

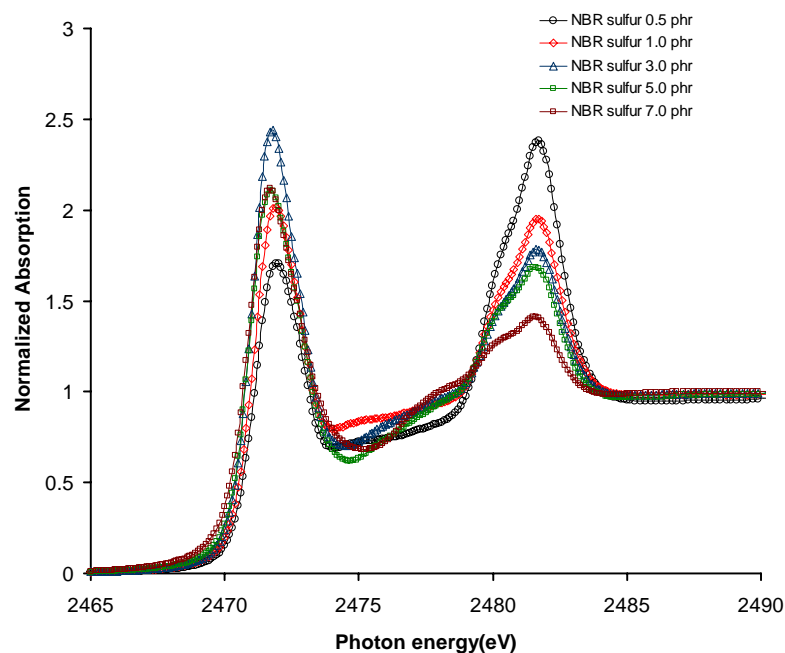


รูปที่ 4.7 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติที่มีปริมาณกำมะถัน 1.0, 3.0 และ 5.0 phr

4.3 ผลการศึกษาการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์

จากการศึกษาผลของชนิดของยางที่มีโครงสร้างแตกต่างกันระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ โดยทำการเตรียมเป็นฟิล์มบาง และทำการแปรปริมาณกำมะถันที่ 0.5 ถึง 7.0 phr และทำการศึกษด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) พบว่าเกิดการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV โดยการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งของพลังงานนี้จะเกิดขึ้นทั้งเฟสในของยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ และจากการศึกษาพบว่าพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในตำแหน่งพลังงานนี้เป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide ซึ่งในส่วนของการศึกษายางไนไตรล์พบว่า

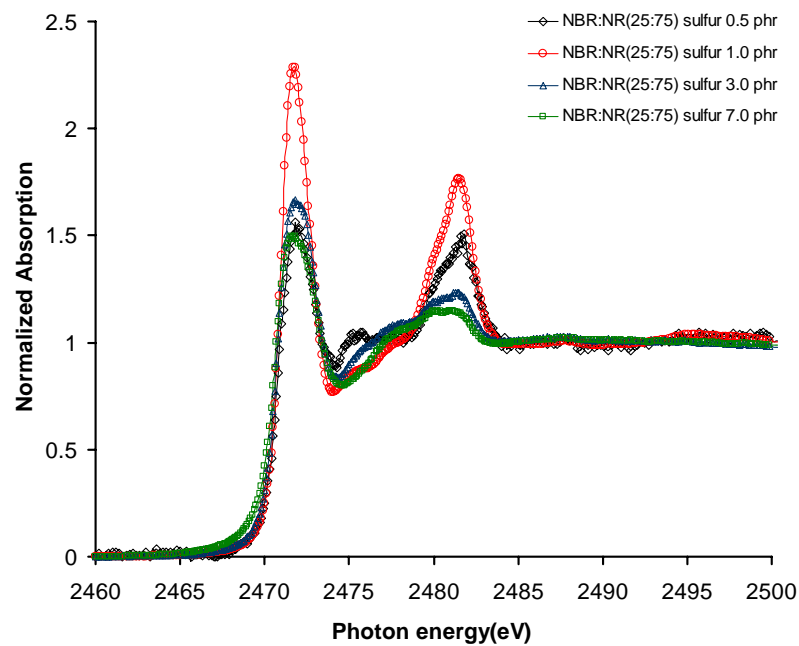
จะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ 2 ตำแหน่งดังรูปที่ 4.8 คือ ที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ และ $2481.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ โดยพบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ จะมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้นและพบว่าเป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide (Modrow et al., 2000) ในขณะที่ตำแหน่งพลังงาน $2482.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ ซึ่งเป็นตำแหน่งของพันธะการเชื่อมโยงแบบ sulfate (SO_4^{2-}) ซึ่งในส่วนของพันธะการเชื่อมโยงพันธะแบบนี้จะมีอยู่โดยทั่วไปในยางสังเคราะห์ชนิดต่างๆ เช่น ยาง SBR (Modrow et al., 2000) และ ยาง XSBR เป็นต้น และจะพบว่าตำแหน่งของการเกิดการเชื่อมโยงพันธะแบบ sulfate นั้นจะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ลดลงเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นในส่วนของพันธะ polysulfide เพิ่มขึ้นนั่นเอง



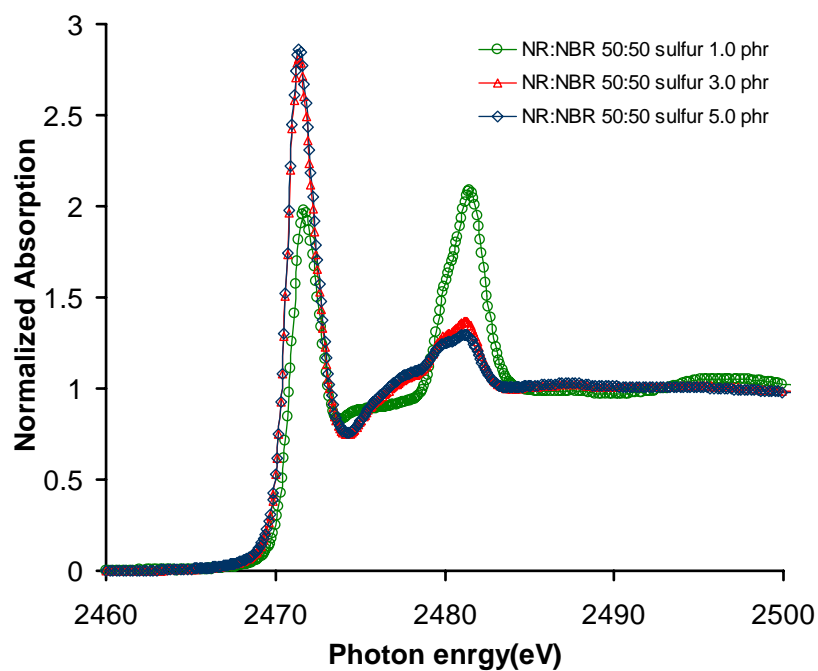
รูปที่ 4.8 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR ที่แปรปริมาณของกำมะถัน

เมื่อทำการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่า ตำแหน่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของพันธะกำมะถันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของยางนั้นจะสามารถเกิดได้ 2 ตำแหน่ง เช่นเดียวกับกับการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางไนไตรล์เพียงอย่างเดียว ดังรูปที่ 4.9, 4.10 และ 4.11 คือ ที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ และ $2482.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ เมื่อสัดส่วนของการผสมของยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์เพิ่มขึ้นเป็น (75:25), (50:50) และ (25:75) พบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บ่งบอกถึงการเกิดพันธะเชื่อมโยงของกำมะถันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลยางที่เป็นการเชื่อมโยงแบบ polysulfide ซึ่งสามารถเกิดได้ทั้งในเฟสของยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ในขณะที่ตำแหน่งพลังงาน $2481.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ นั้นจะเป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ sulfate (SO_4^{2-}) ซึ่งเป็นตำแหน่งการดูดกลืน

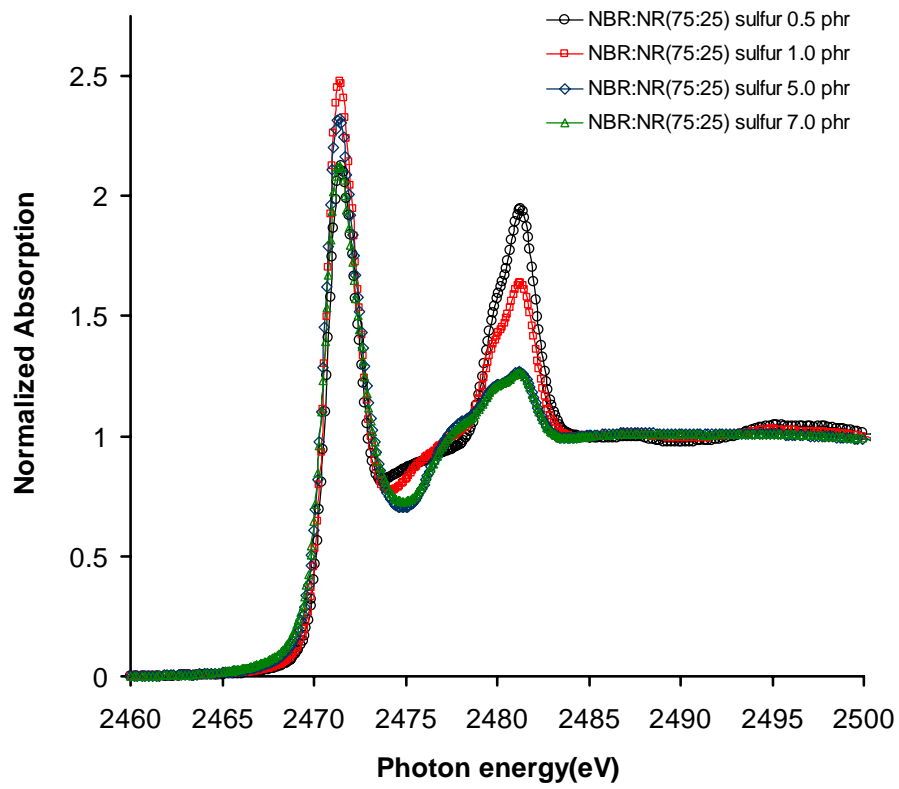
รังสีเอกซ์เฉพาะของยางไนไตรล์ ซึ่งพบว่าความสามารถในการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน $2481.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ นั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของยางไนไตรล์นั้นเพิ่มขึ้นและเมื่อทำการเพิ่มปริมาณกำมะถันขึ้นพบว่าการดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งการดูดกลืนพลังงานดังกล่าวนั้นลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าจะไปเพิ่มส่วนที่เป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide มากขึ้นทำให้ที่ตำแหน่งพลังงานการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ เพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.9 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR:NR(25:75) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน

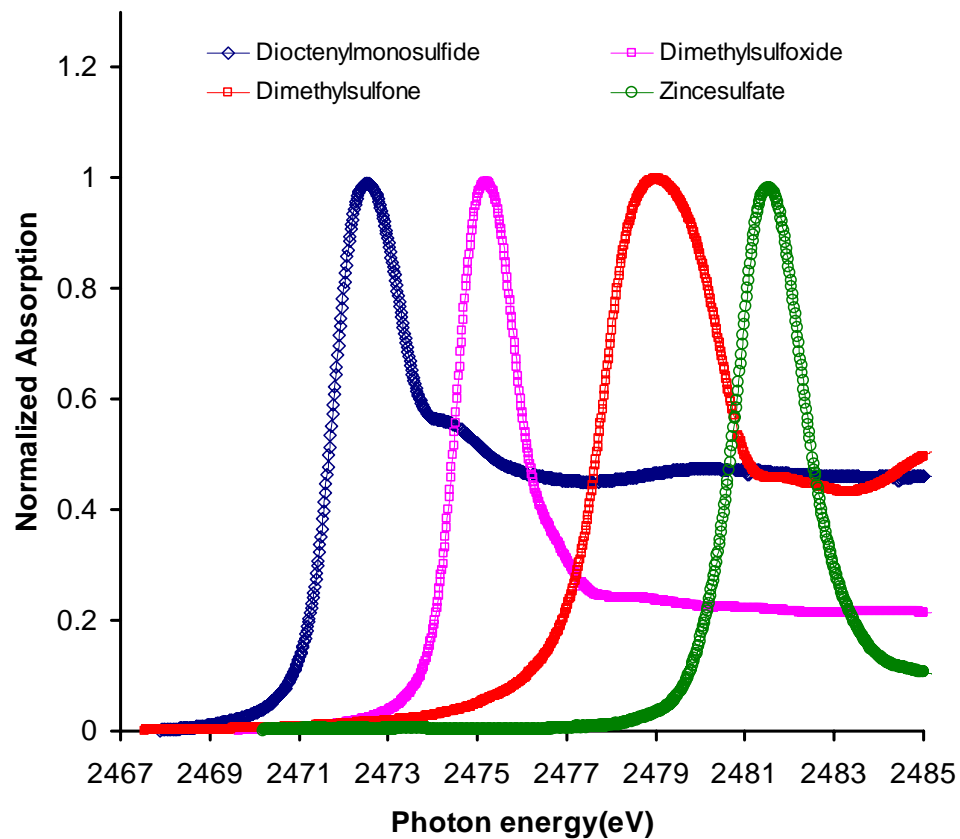


รูปที่ 4.10 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NBR:NR(50:50) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน



รูปที่ 4.11 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของของยาง NBR:NR(75:25) ที่แปรปริมาณของกำมะถัน

4.4 ผลการศึกษาพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์



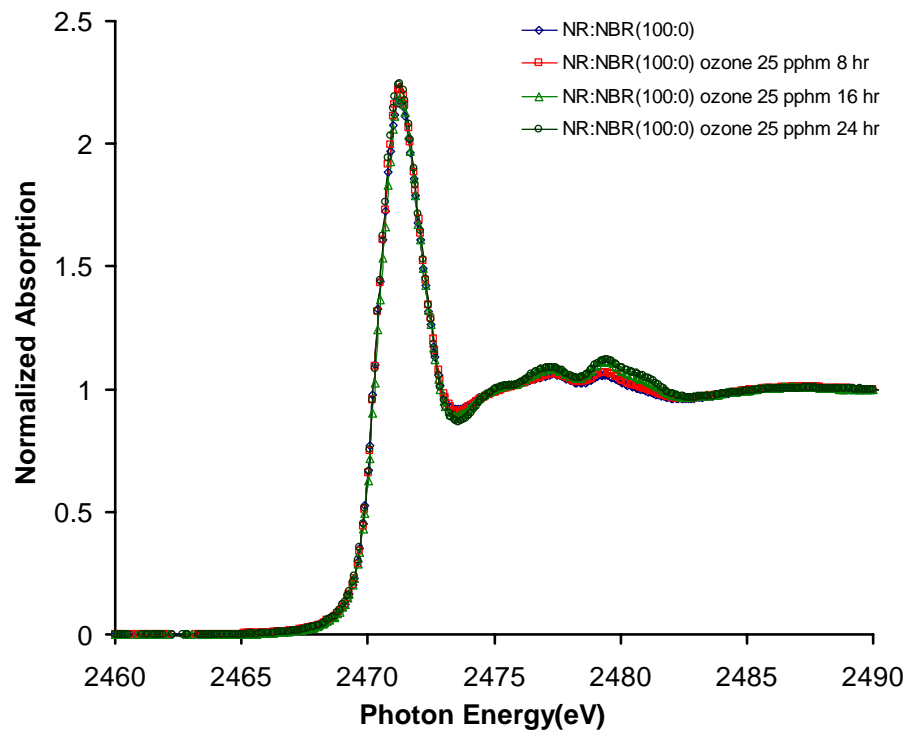
รูปที่ 4.12 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานเพื่อทำเป็นกราฟมาตรฐานของ Diocetylmonosulfide, Dimethylsulfoxide, Dimethylsulfone และ Zinc sulfate (Modrow et al., 2000)

จากการศึกษาของ Modrow และคณะ 2000 ถึงการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานแต่ละชนิด โดยตำแหน่งการดูดกลืนพลังงานของสารแต่ละชนิดจะแสดงสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่พลังงานต่างกัน เนื่องจากโครงสร้างที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งเป็นสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารมาตรฐานเพื่อทำเป็นกราฟมาตรฐานของ Diocetylmonosulfide, Dimethylsulfoxide, Dimethylsulfone และ Zinc sulfate เมื่อทำการแยกสเปกตรัมพบว่า Diocetylmonosulfide จะให้สเปกตรัมที่มีโครงสร้างของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นพันธะแบบ monosulfide ซึ่งเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.6 ± 0.2 eV ในขณะที่ Dimethylsulfoxide จะให้สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่มีโครงสร้างของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นพันธะแบบ R-S-O-R (SO) ที่ตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 eV และ Dimethylsulfone จะให้สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่มีโครงสร้างของการดูดกลืนรังสีเอกซ์

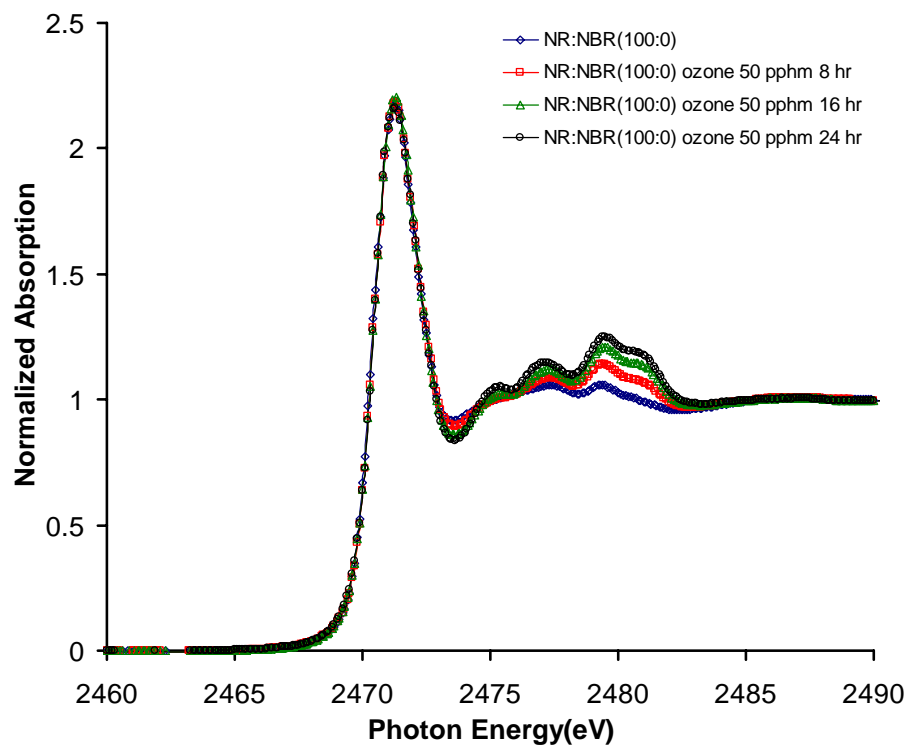
เป็นพันธะแบบ R-O=S=O-R (SO_2) ที่ตำแหน่งพลังงาน 2479.1 ± 0.2 eV และ Zincsulfate นั้นจะให้สเปกตรัมที่มีค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่มีโครงสร้างของการดูดกลืนรังสีเอกซ์เป็นพันธะแบบ R-O₂=S=O-R (SO_3^-), R-O₂=S=O₂-R (SO_4^{2-}) ที่ตำแหน่งพลังงาน 2481.5 ± 0.2 eV

จากการศึกษาพันธะการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติที่ทำการขึ้นรูปเป็นแบบฟิล์มบางและทำการบ่มเร่งด้วยโอโซนที่ความเข้มข้นโอโซน 0, 25, 50 และ 75 ppm และระยะเวลาในการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 ชั่วโมง ให้ผลการศึกษาดังนี้ (Hormes and Modrow, 2001) พบว่าที่ทุกๆ ความเข้มข้นของโอโซนจะเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งของการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อได้รับโอโซนและระยะเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาที่ความเข้มข้นโอโซน 25 ppm พบว่าจะไม่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพมากนัก ดังรูปที่ 4.13 พบว่าตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.5 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ sulfoxide, sulfone และ sulfate ตามลำดับ นั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก แต่ก็มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความเข้มข้นโอโซน 50 ppm พบว่าทำให้เกิดการเสื่อมสภาพได้เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.14 ซึ่งพบว่าตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.4 ± 0.2 eV นั้นมีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างการเกิด sulfoxide, sulfone และ sulfate ในโมเลกุลเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับที่ความเข้มข้นโอโซน 75 ppm พบว่าทำให้เกิดการเสื่อมสภาพเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.15 พบว่าตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.4 ± 0.2 eV นั้นมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดมากยิ่งขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับที่ความเข้มข้นโอโซน 25 และ 50 ppm ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะของโครงสร้างการเกิด sulfoxide, sulfone และ sulfate ในโมเลกุลเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.16

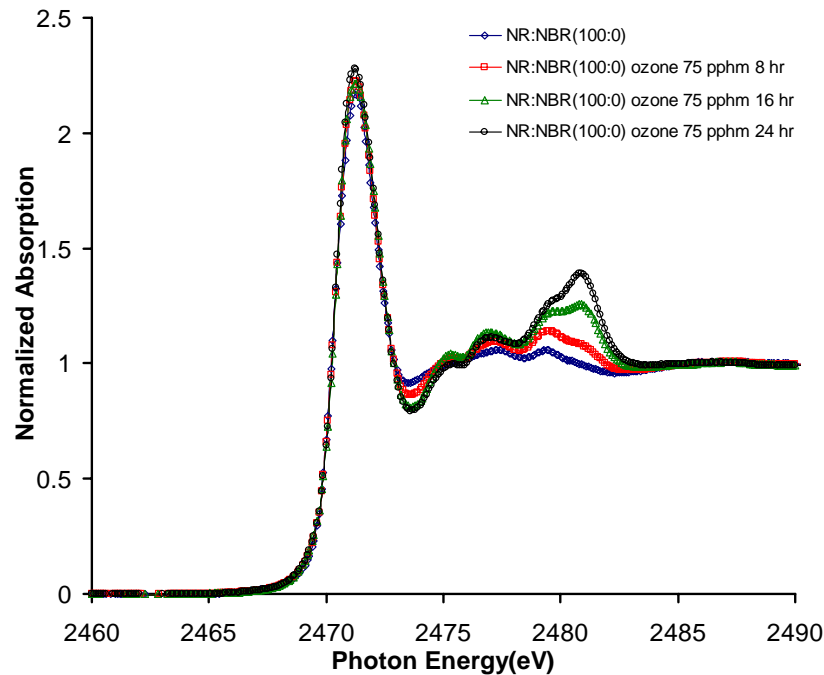
และจากการศึกษาการเสื่อมสภาพด้วยโอโซนของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ พบว่าสเปกตรัมที่ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนถึงโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงที่มีลักษณะที่เปลี่ยนไปเนื่องจากเกิด sulfoxide, sulfone และ sulfate เพิ่มขึ้นเมื่อฟิล์มยางได้รับการบ่มเร่งด้วยโอโซนมากขึ้น ซึ่งเกิดจากการที่โมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ในโมเลกุลที่สูงดังนั้นเมื่อได้รับโอโซนเพิ่มขึ้นจึงทำให้โครงสร้างการเชื่อมโยงเปลี่ยนไปทำให้มีสมบัติทางกายภาพด้อยลง (พงษ์ธร, 2548)



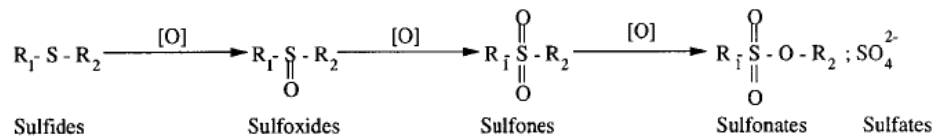
รูปที่ 4.13 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของโอโซน 25 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h



รูปที่ 4.14 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของโอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

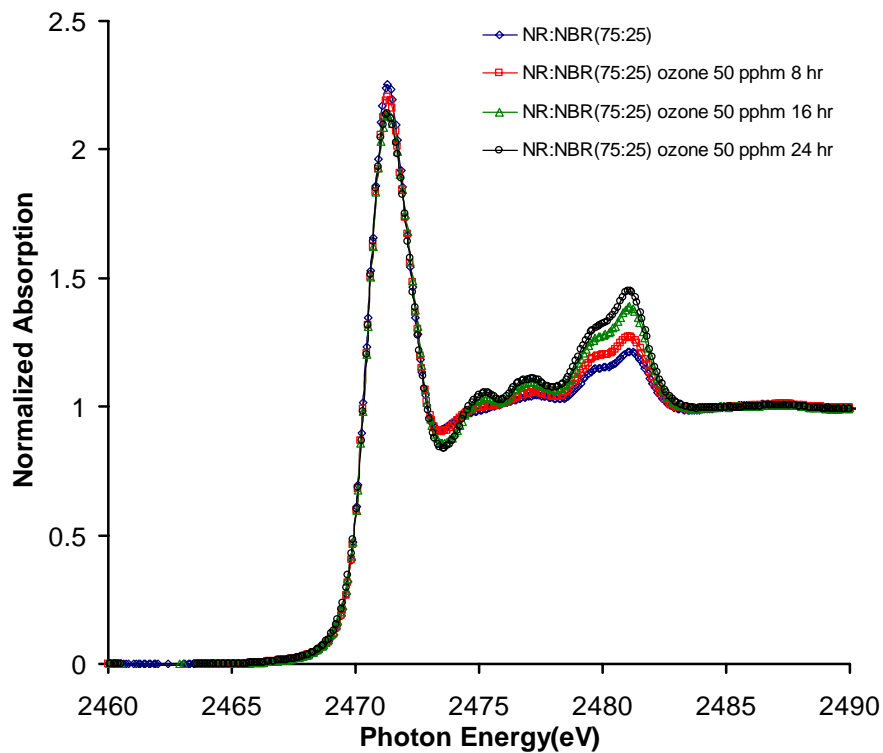


รูปที่ 4.15 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(100:0) ความเข้มข้นของโอโซน 75 pphm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

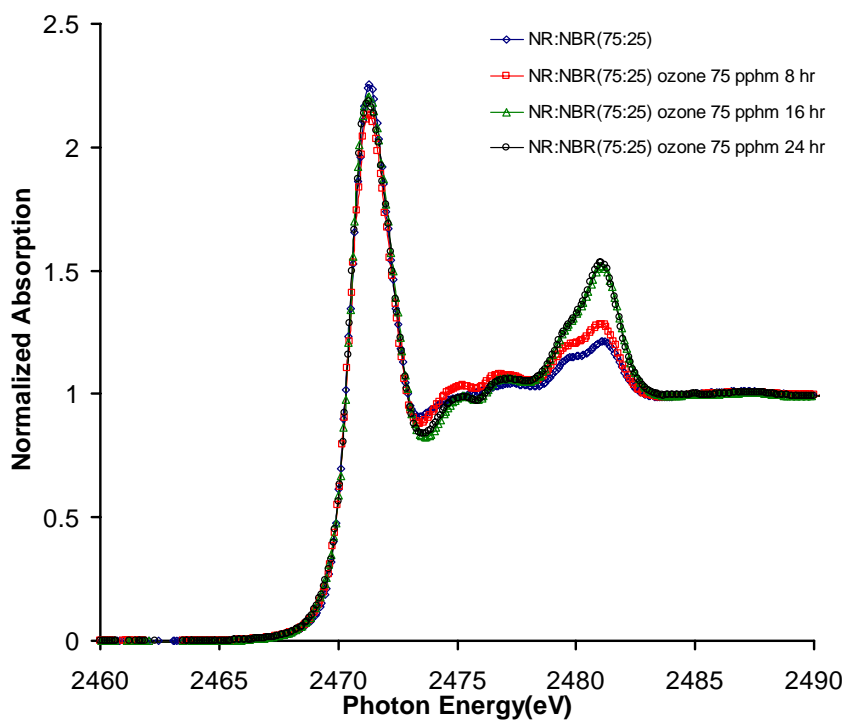


รูปที่ 4.16 Oxidative processes on sulfur crosslinks

จากการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ 75:25 ที่ทำการแปรปริมาณของความเข้มข้นของโอโซนและระยะเวลาในการบ่มเร่งด้วยโอโซนให้ผลการศึกษาดังนี้ (Hormes and Modrow, 2001) พบว่าเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงานนี้มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของโอโซนเพิ่มขึ้นและระยะเวลาในการบ่มเร่งนานขึ้น และที่ความเข้มข้นโอโซน 50 pphm ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.5 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ sulfoxide, sulfone และ sulfate เพิ่มขึ้น เมื่อระยะเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดการเสื่อมสภาพในโครงสร้างโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น และที่ความเข้มข้นโอโซน 75 pphm ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ให้ผลเช่นเดียวกันกับที่ความเข้มข้นโอโซน 50 pphm

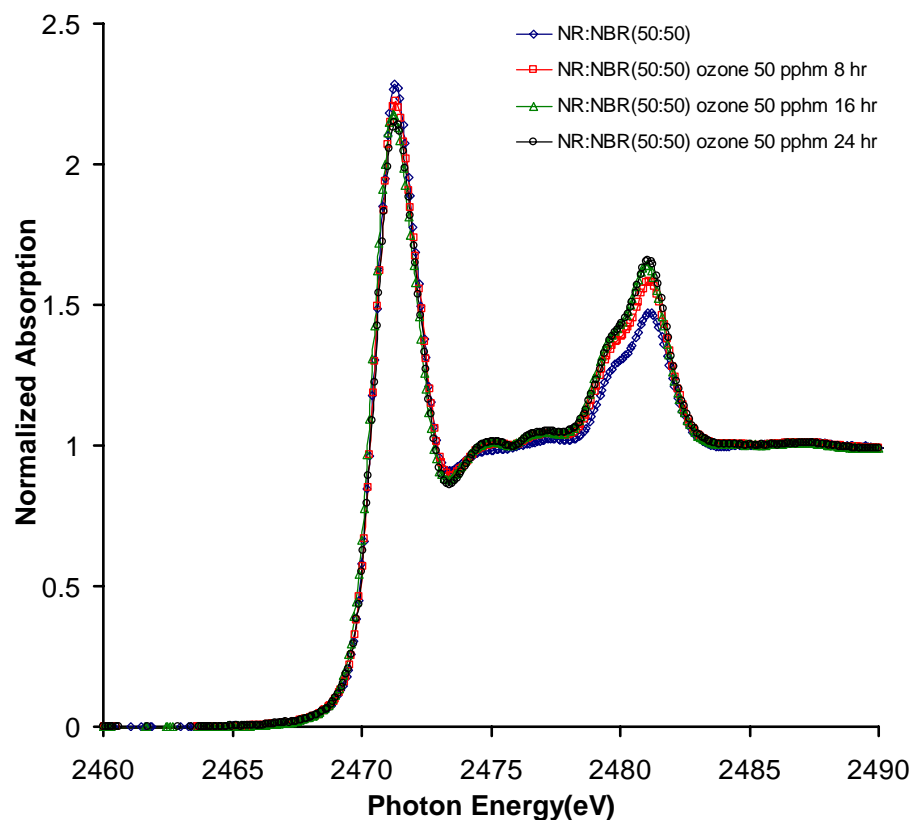


รูปที่ 4.17 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(75:25) ความเข้มข้นของโอโซน 50 ppm ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

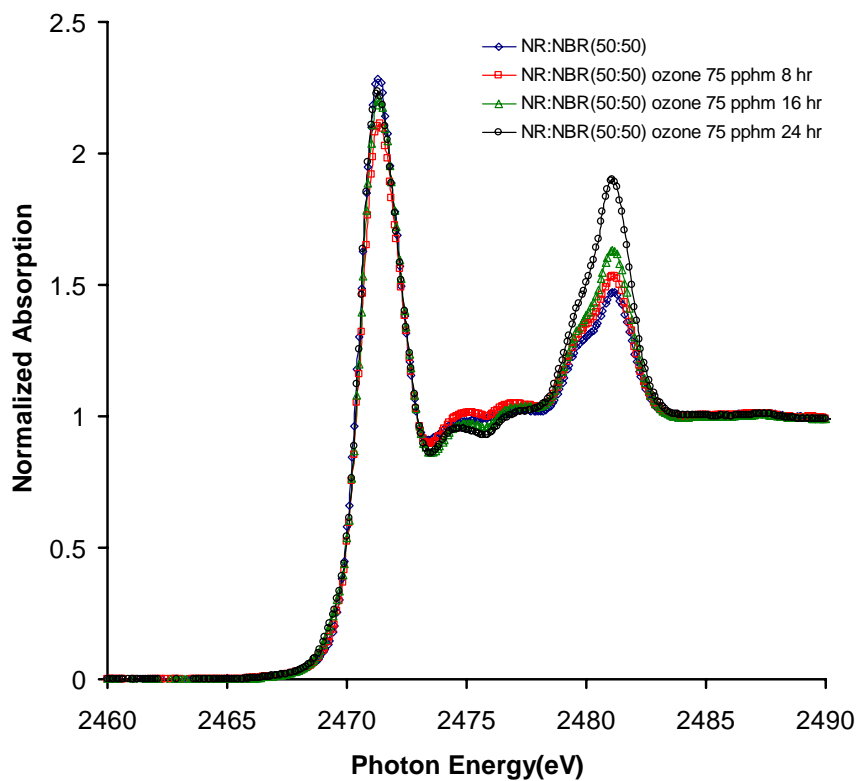


รูปที่ 4.18 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(75:25) ความเข้มข้นของโอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

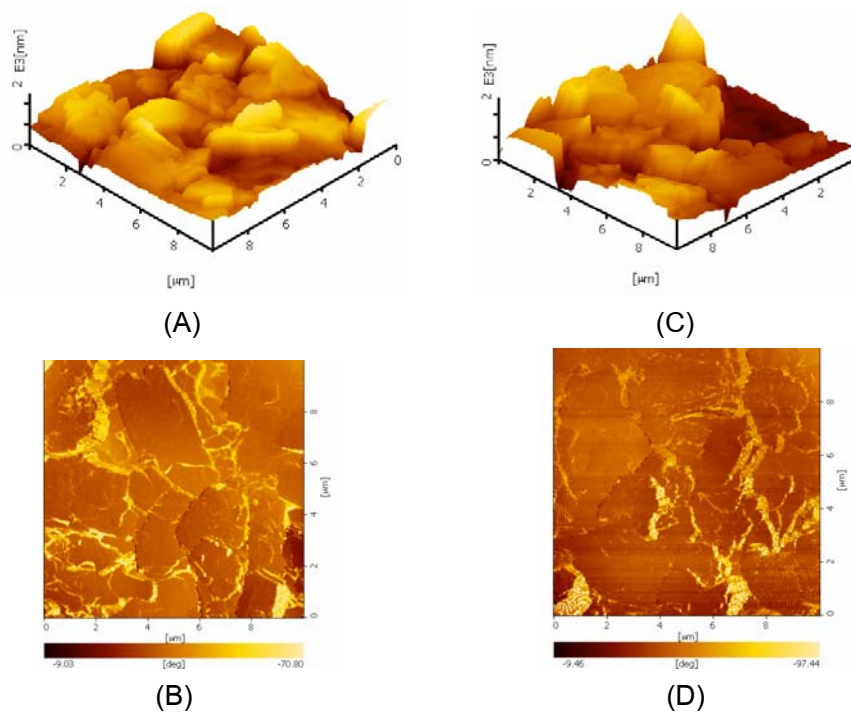
จากการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ 50:50 ที่ทำการแปรปริมาณของความเข้มข้นของโอโซนและระยะเวลาในการบ่มเร่งด้วยโอโซนให้ผลการศึกษาดังนี้ (Hormes and Modrow, 2001) พบว่าเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นตำแหน่งการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide และการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงานนี้มีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อความเข้มข้นของโอโซนเพิ่มขึ้นและระยะเวลาในการบ่มเร่งนานขึ้น และที่ความเข้มข้นโอโซน 50 pphm ดังแสดงในรูปที่ 4.19 พบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.5 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ sulfoxide, sulfone และ sulfate เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดการเสื่อมสภาพในโครงสร้างโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น และที่ความเข้มข้นโอโซน 75 pphm ดังแสดงในรูปที่ 4.20 พบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน 2475.2 ± 0.2 , 2479.1 ± 0.2 และ 2481.5 ± 0.2 eV เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับที่ความเข้มข้นโอโซน 50 pphm และให้ผลการศึกษาที่ใกล้เคียงกันกับที่สัดส่วนการผสมของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ที่ 75:25 และจากการศึกษาด้วยเครื่อง AFM พบว่าเมื่อฟิล์มยางได้รับการบ่มเร่งด้วยโอโซนเพิ่มขึ้นจะทำให้ผิวหน้าเกิดรอยแตกทำให้มีความขรุขระเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ทำการบ่มเร่งด้วยโอโซน ซึ่งแสดงให้เห็นได้ดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.19 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(50:50) ความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

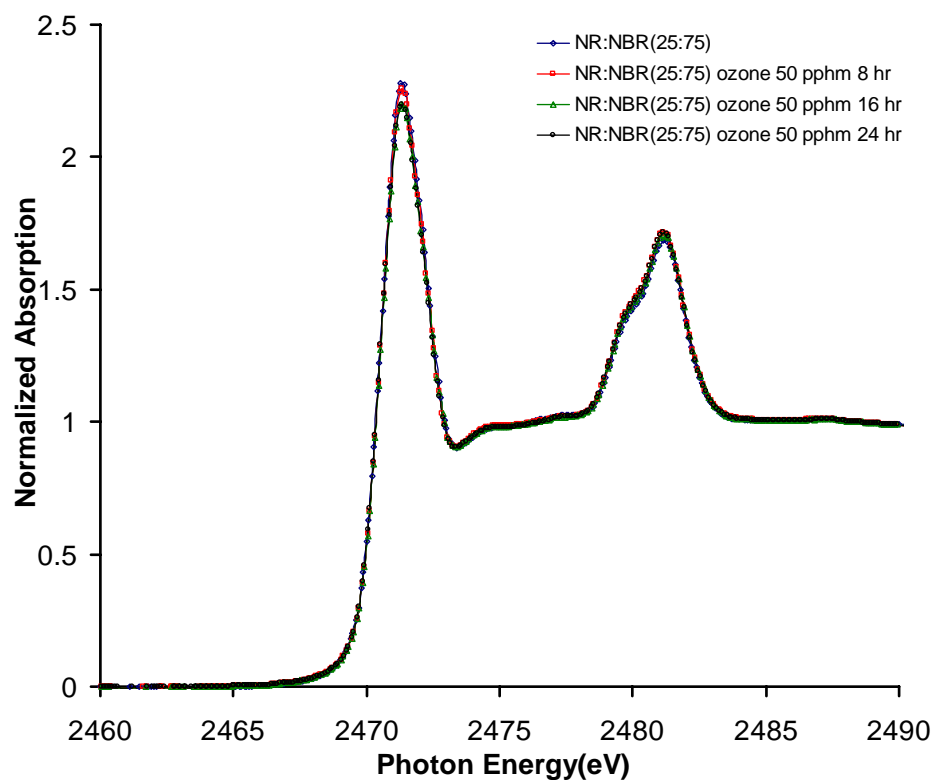


รูปที่ 4.20 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(50:50) ความเข้มข้นของโอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

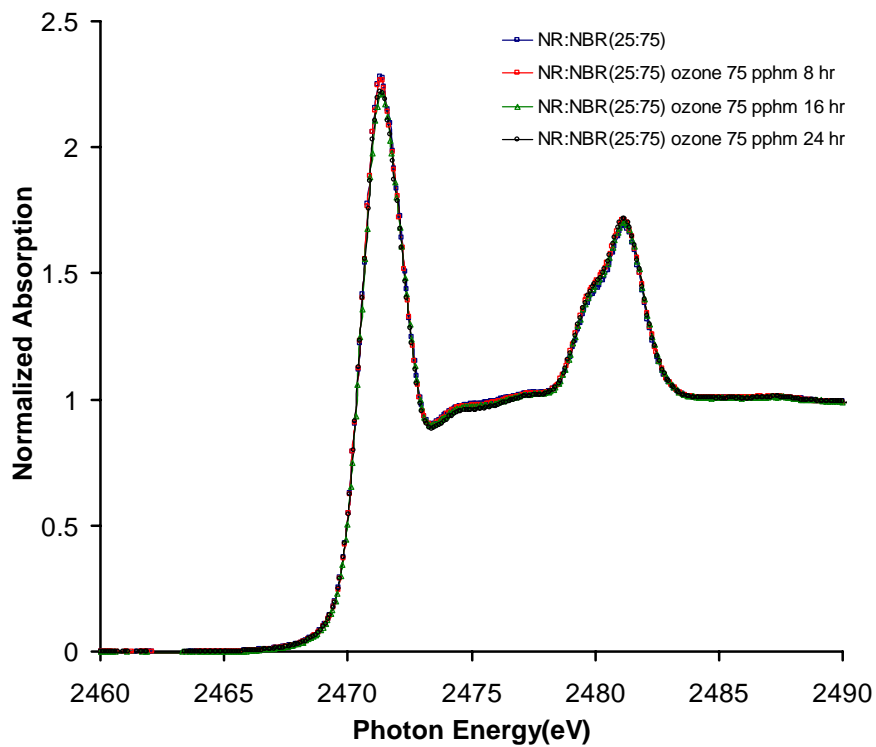


รูปที่ 4.21 ภาพ AFM NR:NBR(50:50) ที่ไม่ทำการบ่มเร่ง (A,B) และหลังจากทำการบ่มเร่งด้วย โอโซน 75 ppm เวลา 24 h (C,D)

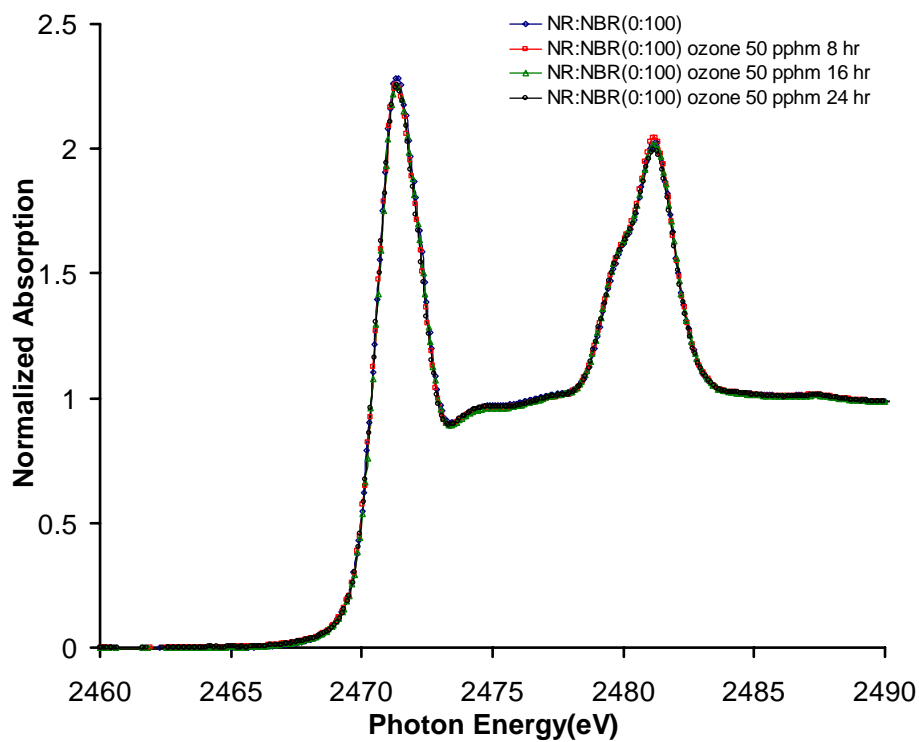
จากการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ 25:75 และที่ยางไนไตรล์เพียงอย่างเดียว ทำการแปรปริมาณของความเข้มข้นของโอโซน 50 และ 75 pphm และระยะเวลาในการบ่มเร่งด้วยโอโซน 0, 8, 16 และ 24 ชั่วโมง ให้ผลการศึกษาดังนี้ พบว่าเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ 2 ตำแหน่ง คือ ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นโครงสร้างพันธะแบบ polysulfide ซึ่งจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์พบว่า มีแนวโน้มที่จะลดลงเล็กน้อยเมื่อความเข้มข้นของโอโซนและระยะเวลาในการบ่มเร่งเพิ่มขึ้น และเมื่อทำการศึกษาที่ความเข้มข้นโอโซน 50 pphm ดังรูปที่ 4.22 และ 24 พบว่าที่ตำแหน่งพลังงาน 2481.4 ± 0.2 eV ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบ sulfate นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเท่านั้นแม้ว่าระยะเวลาในการบ่มเร่งนั้นจะเพิ่มขึ้นก็ตาม ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมยางไนไตรล์ลงไป ในยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นนั้นจะช่วยเพิ่มความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพด้วยโอโซนได้ซึ่งผลที่ได้จะมีความสอดคล้องกันกับงานวิจัยของ Hormes และ Modrow (2001) และยังให้ผลการศึกษาที่สอดคล้องกันกับที่ความเข้มข้นโอโซน 75 pphm ดังรูปที่ 4.23 และ 25



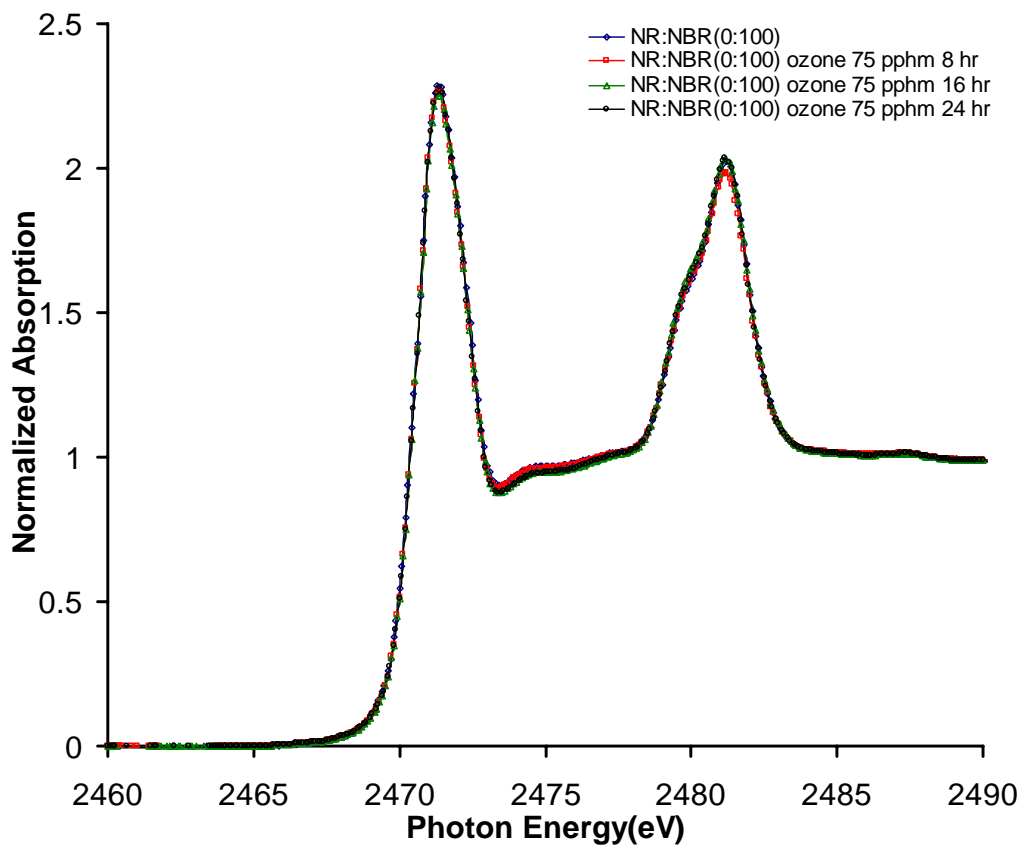
รูปที่ 4.22 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(25:75) ความเข้มข้นของโอโซน 50 pphm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h



รูปที่ 4.23 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(25:75) ความเข้มข้นของโอโซน 75 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h



รูปที่ 4.24 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(0:100) ความเข้มข้นของโอโซน 50 ppm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h



รูปที่ 4.25 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยาง NR:NBR(0:100) ความเข้มข้นของโอโซน 75 pphm ที่ระยะเวลาของการบ่มเร่ง 0, 8, 16 และ 24 h

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 การศึกษาการเชื่อมโยงพันธะของแบบจำลองโมเลกุลยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

จากการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในส่วนของยางธรรมชาติที่ทำการแปรชนิดของสารตัวเร่ง พบว่าเมื่อใช้สารตัวเร่งต่างชนิดกันจะให้สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ต่างกัน และสามารถทำการเปรียบเทียบผลกับแบบจำลองโมเลกุลยางวัลคาไนซ์ (Model Compound Vulcanization, MCV) ได้ และจากการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) ทำให้ทราบถึงตำแหน่งของการดูดกลืนพลังงานของพันธะการเชื่อมโยงชนิดต่างๆ ได้ดังนี้ คือ พันธะ monosulfide จะเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ 2472.6 ± 0.2 eV - 2473.6 ± 0.2 eV พันธะ disulfide จะเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ 2472.2 ± 0.2 eV - 2472.4 ± 0.2 eV และพันธะ polysulfide จะเกิดการดูดกลืนพลังงานที่ 2471.0 ± 0.2 eV - 2472.1 ± 0.2 eV

5.2 การศึกษาผลของปริมาณของกำมะถันที่มีผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

จากการศึกษาถึงผลของปริมาณของกำมะถันที่มีผลต่อการเชื่อมโยงพันธะของโมเลกุลยางจากสมบัติทางกายภาพพบว่า 500% modulus และค่า tensile strength เพิ่มขึ้นเมื่อกำมะถันเพิ่มขึ้นในขณะที่ระยะยืดก่อนขาดนั้นมีค่าที่ลดลง และจากสมบัติการบวมตัวของยางธรรมชาติพบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้ฟิล์มยางนั้นมีความต้านทานต่อตัวทำลายละลายที่ดีขึ้นและสมบัติความต้านทานต่อแรงเสียดทานของฟิล์มยางนั้นพบว่าเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเสียดทานลดลง และจากศึกษาสมบัติพลวัตเชิงกลพบว่าค่า Tg เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาการเชื่อมโยงพันธะในโมเลกุลของยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ที่ช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) พบว่าการเกิดเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide ที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0 ± 0.2 eV ซึ่งความสูงของการดูดกลืนรังสีเอกซ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของกำมะถันเพิ่มขึ้น

5.3 การศึกษาการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์

จากการศึกษาผลของชนิดของยางที่มีโครงสร้างแตกต่างกันระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XAS) ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) พบว่าเกิดการเชื่อมโยงพันธะที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ โดยการดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งของพลังงานนี้จะเกิดขึ้นทั้งในเฟสของยางธรรมชาติและยางไนไตรล์ และพบว่าพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในที่ตำแหน่งพลังงานนี้เป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide ซึ่งในส่วนของยางไนไตรล์พบว่าจะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ 2 ตำแหน่ง คือที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ และ $2481.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ และพบว่าเป็นการเชื่อมโยงพันธะแบบ polysulfide ซึ่งจะลดลงเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์ที่สัดส่วนต่างๆ พบว่าตำแหน่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของพันธะกำมะถันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของยางนั้นจะสามารถเกิดได้ 2 ตำแหน่ง เช่นเดียวกันกับการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางไนไตรล์เพียงอย่างเดียว เมื่อสัดส่วนของการผสมของยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์เพิ่มขึ้นเป็น (75:25), (50:50) และ (25:75) พบว่าที่การดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งพลังงาน $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ เพิ่มขึ้นในขณะที่ตำแหน่งพลังงาน $2481.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ ลดลง และปริมาณของ sulfate ยังขึ้นกับปริมาณของยางไนไตรล์ด้วย

5.4 การศึกษาพันธะการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์

จากการศึกษาการเชื่อมสภาพของฟิล์มยางพบว่า ในส่วนของยางธรรมชาติเมื่อทำการบ่มแรงด้วยโอโซน 25, 50 และ 75 pphm เป็นเวลา 0, 8, 16 และ 24 ชั่วโมงพบว่ายางธรรมชาติจะเกิดการเชื่อมสภาพเมื่อได้รับการบ่มแรงด้วยโอโซนที่ความเข้มข้นและระยะเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากสเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งผลการทดลองที่ได้ยังให้ผลการศึกษาที่สอดคล้องกันกับที่สัดส่วนการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ที่ (NR:NBR, 75:25) และ (NR:NBR, 50:50) ในขณะที่สัดส่วนการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ที่ (NR:NBR, 25:75) (NR:NBR, 0:100) พบว่าเมื่อความเข้มข้นโอโซนและระยะเวลาในการบ่มแรงเพิ่มขึ้น จะมีการเปลี่ยนแปลงของสเปกตรัมเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของยางไนไตรล์เพิ่มขึ้น สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการเชื่อมสภาพอันเนื่องมาจากโอโซนได้

บรรณานุกรม

- จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2547. การตรวจสอบและการควบคุมการกระจายตัวของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลและสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางอะคริลิก. รายงานวิจัย. คณะพลังงานและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- นิตยา รัตนโสม และคณะ. 2546. ผลของปริมาณโครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติบริสุทธิ์และยางสังเคราะห์โพลีไอโซพรีนที่วัลคาไนซ์. รายงานวิจัย. ภาควิชาเคมีคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- บุญธรรม นิธิอุทัย และ พรพรรณ นิธิอุทัย. 2534. สารเคมีสำหรับยางและเทคนิคการออกสูตร. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์. 2547. การศึกษาปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์และเปอร์ออกไซด์ในอนุภาคยางธรรมชาติ. รายงานวิจัย. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- พงษ์ธร แซ่ฮุย. 2548. สารเคมีสำหรับยาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). กรุงเทพมหานคร.
- พงษ์ธร แซ่ฮุย. 2548. ยาง ชนิด สมบัติและการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). กรุงเทพมหานคร.
- นันทินา มูลประสิทธิ์. 2548. การศึกษายางผสมระหว่างน้ำยางธรรมชาติกับน้ำยางคลอโรพรีนในรูปแบบลาเทกซ์. รายงานวิจัย. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล.
- วันทนา คล้ายสุบรรณ. 2550. เทคนิคการทดลอง X-ray Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการแสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 2. ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ. สมบูรณ์การพิมพ์. กรุงเทพมหานคร.

วันวิสา พัฒนศิริวิศ., จารุวรรณ ศิริเทพทวี., อรสา ภัทรไพบูลย์ชัย และ วันทนา คล้ายสุบรรณ.
การศึกษาโครงสร้างซัลเฟอร์ในยางพาราโดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีใกล้ขอบของการ
ดูดกลืนรังสีเอกซ์. 33rd Congress on Science and Technology of Thailand.

วิรัช ทวีปรีดา. 2549. เอกสารประกอบการสอนรายวิชา 342-322.

ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ. 2549. การใช้ประโยชน์จากแสง
ซินโครตรอน. พิมพ์ครั้งที่ 1. ศูนย์ปฏิบัติการวิจัยเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน
แห่งชาติ. สมบูรณ์การพิมพ์. กรุงเทพมหานคร.

อารียา มาลากาญจน์. 2548. การศึกษาจลนศาสตร์ของการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติคอมปาวด์.
วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

“ASTM D 412-98 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastics
Elastomers-Tension” Annual Book of ASTM Standards. Section9: 444-57.

“ASTM D 471-98 Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids” Annual
Book of ASTM Standards.

Abad L.V., Rellve L.S., Aranilla C.T., Aliganga A.K., San Diego C.M., Rosa dela A.M.
2006. Characterization of Irradiation-Induced Crosslink of Epoxidised Natural
Rubber/Ethylene Vinyl Acetate (ENR-50/EVA) Blend. Polym. Degrad. Stab. 91,
2723-2730.

Abi, S.A., Kuruvilla, J., Thomas, M., Volker, A. and Sabu, T. 2003. Studies on
Accelerated Sulphur Vulcanization of Natural Rubber Using 1-phenyl-2, 4-
Dithiobiuret/tertiary Butyl Benzothiazole Sulphenamide. Eur. Polym. J. 39, 1451-
1460.

Agarwal, K., Setua, D.K. and Sekhar, K. 2005. Scanning Electron Microscopy Study on
the Influence of Temperature on Tear Strength and Failure Mechanism of
Natural Rubber Vulcanizates. Polym. Test. 24, 781-789.

- Aji, P. M., Packirisamy, S. and Sabu T. 2001. Studies on the Thermal Stability of Natural Rubber/Polystyrene Interpenetrating Polymer Networks: Thermogravimetric Analysis. *Polym. Degrad. Stab.* 72, 423–439.
- Abd El-Salam, F., Abd El-Salam, M.H. and Mohamed, M.I., 2006. Vulcanizing System Dependence of the Rubbery Swelling, Dielectric and Doppler Shift Characteristics of IIR/EPDM Blends. *Egypt. J. Solids.*, 29(1), 181-192.
- Blackley, D.C. 1996. *Polymer Lattice: Science and Technology: V.2; type of lattice*, 2nd ed; Chapman and Hall. London.
- Buzare, J.Y., Silly, G., Emery, J., Boccaccio, G. and Rouault, E. 2001. Aging Effects on Vulcanized Natural Rubber Studied by High Resolution Solid State ¹³C-NMR. *Eur. Polym. J.* 37, 85-91.
- Boochathum, P. and Prajudtake, W. 2001. Vulcanization of Cis- and Trans-polyisoprene and Their Blends: Cure Characteristics and Crosslink Distribution. *Eur. Polym. J.* 37, 417-427.
- Boochathum, P. and Chiewnawin, S. 2001. Vulcanization of Cis- and Trans-Polyisoprene and Their Blends: Crystallization Characteristics and Properties. *Eur. Polym. J.* 37, 429-434.
- Buzare, J. Y., Silly, G. Emery, J., Boccaccio, G. and Rouault, E. 2001. Aging Effects on Vulcanized Natural Rubber Studied by High Resolution Solid State ¹³C-NMR. *Eur. Polym. J.* 37, 85-91.
- Chauvistre, R., Hormes, J., Bruck, D., Sommer, K. and Engels, H. W. 1992. K edge Absorption Spectra of Sulphur in Vapour, Molecular and Polymerized Solid Phases *Kauts. Gum. Kunst.* 45, 808–813.

- Chauvistre, R., Hormes, J., Hartmann, E., Etzenbach, N., Hosch, R. & Hahn, J. 1997. Quantitative Speciation of Sulfur in Bacterial Sulfur Globules: X-ray Absorption Spectroscopy Reveals at Least Three Different Species of Sulfur. *Chem. Phys.* 223, 293–302.
- Choi S.S. 1999. Correlation of Crosslink Density with Pyrolysis Pattern of Natural Rubber Vulcanizates with Efficient Vulcanizing Cure System. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 52,105–112.
- Enabe, E.E. and Farid, S.A. 2001. Chemical Kinetics of Vulcanisation and Compression Set. *Eur. Polym. J.* 37, 329- 334.
- Farideh J. 2005. Sulfur Speciation in Intact Leaves by XANES Spectroscopy. *Bachuys Publishers, Leiden*, 53-57.
- Flemming, B., Modrow, H., Hallmeier K.H., Hormes, J., Reinhold, J., and Szargan, R. 2001. Soft X-ray Spectroscopy and Spectromicroscopy Studies of Organic Molecules in the Environment. *Chem. Phys.* 270, 405-413.
- Gwaily, S.E. Badawy, M.M. Hassan, H.H. and Madani, M. 2003. Influence of Electron Beam Irradiation and Step-Crosslinking Process on Solvent Penetration and Thermal Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *Polym Test.* 22, 3-7.
- Gros, M., Borrós, S., Amabilino, D.B., Veciana, J. and Folch, I. 2000. Characterization of the Vulcanization Products of Squalene by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-Of-Flight Mass Spectrometry: Model Studies on the Vulcanization of Natural Rubber *J. Mass.Spectro.* 36(3), 294-300.
- Hitchcock, A. P., Horsley, J. A. and Stohr, J. 1986. *J. Chem. Phys.* 85, 4835-4848.
- Hormes, J. and Modrow, M. 2001. Soft X-ray Microscopy to 25 nm with Applications to Biology and Magnetic Materials. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 467-468, 1179-1191.

- Ikeda, Y., Yasuda, Y., Makino, S., Yamamoto, S., Tosaka, M., Senoo, K. and Kohjiya, S. 2007. Strain-Induced Crystallization of Peroxide-Crosslinked Natural Rubber. *Polym.* 48(5), 1171-1175.
- Ismail, H. and Leong, H.C. 2001. Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber/Chloroprene Rubber and Epoxidized Natural Rubber/Chloroprene Rubber Blends. *Polym. Test.* 20, 509-516.
- Jean, M.C., Laurent, C., Laurent G., Yves, B. and Catherine, G. 2007. Molecular Weight Between Physical Entanglements in Natural Rubber: A Critical Parameter During Strain-Induced Crystallization. *Polym.* 48, 1042-1046.
- Klysuban, W., Thanawan, S., Thamasirinunt, P., Radabutra, S., and Sombunchoo, P. 2007. Determination of chlorine content in chlorinated, vulcanized natural rubber by XANES. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* 58, 2242-244.
- Kumar, S. C. and Verney, V. 2004. Ageing of Elastomers: A Molecular Approach Based on Rheological Characterization. *Polym. Degrad. Stab.* 85, 751-757.
- Li, H. and Ruckenstein, E. 1995. Ab Cross-Linked Polymer Latexes via Concentrated Emulsion Polymerization. *Polym.* 36(11), 2281-2287.
- Lynn C. Y. 1989. Effect of Crosslink Type on the Fracture of Natural Rubber Vulcanizates. *International J. Fracture.* 39, 103-110.
- Lewan, M.V. Crosslink Density Distribution in NR/nitrile Rubber Blend. PhD Thesis. Loughborough University of Technology. 1996.
- Lin, W., Bian, M., Yang, G. and Chen, Q. 2004. Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber as Studied by High-Resolution Solid-State ^{13}C NMR Spectroscopy. *Polym.* 45, 4939-4943.

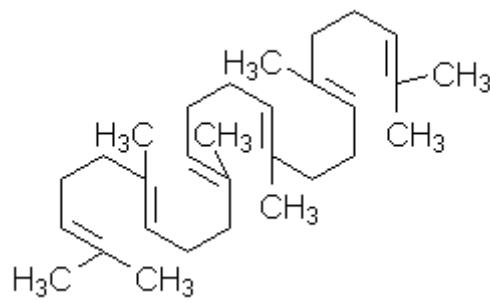
- Lytle, F.W., Laan, G. V. D., Gregor, R. B., Larson, E. M., Violet, C. E. & Wong, J. 1990. Determination of the Valence of Pr, Gd, and Ho in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by X-ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. B.* 41, 8955–8963.
- Magnus, S., Farideh, J., Emilliana, D., Yvonne, F., Ulrik, G., Mark, J. and Murielle, S. 2005 “Sulfur in the Timbers of Henry VIII’s Warship Mary Rose: Synchrotrons Illuminate Conservation Concerns”. *Science Highlight*.
- Modrow, H., Zimmer, R., Visel, F. and Hormes, J. 2000. Monitoring Thermal Oxidation of Sulfur Crosslinks in SBR- Elastomers using Sulfur K-edge XANES: A feasibility study. *Kauts. Gum. Kunst.* 53, 328-337.
- Porter, M., Skinner, T.D. and Wheelans, M.A. 1967. Structural Characterization of Vulcanizates. Part viii. The N-Cyclohexylbenzothiazole-2-Sulfenamide-Accelerated Sulfur Vulcanization of Natural Rubber at 140-180°C And of Synthetic cis-1,4-Polyisoprene at 140°C. *J. Appl. Polym. Sci.* 11, 2271.
- Pankaj Y. Patil, 2005. Mechanistic Investigation of Rubber-Brass Adhesion: Effect of Formulation Ingredients. Ph.D. thesis, In the Department of Chemical and Material Engineering of the College of Engineering, Cincinnati, USA.
- Pattanasiriwisawa, W., Siritapetawee, J., Patarapaiboolchai, O., and Klysubun, W. 2008. Structural Analysis of Sulfur in Natural Rubber Using X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy. *J. Synchrotron Rad.* 15, 510–513.
- Ranimol Stephen 2006. Thermal Degradation and Ageing Behavior of Microcomposites of Natural Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* 91, 1717- 1725.
- Ravel, B. and Newville, M. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT. *J. Synchrotron Rad.* 12, 537–541.

- Sugawara, K., Enda, Y., Sugawara, T., and Shirai, M. 2001. XANES Analysis of Sulfur form Change During Pyrolysis of Coals. *J.Synchrotron Rad.* 8, 955-957.
- Sadequl, A.M., Ishiaku U.S., and Poh, B.T. 1999. Cure Index and Activation Energy of ENR 25 Compared with SMR L in Various Vulcanization Systems. *Eur. Polym. J.* 35, 711-719.
- Salgueiro, W., Somozaa, A., Marzocca, A.J., Consolati, G. and Quasso, F. 2007. Evolution of the Crosslink Structure in the Elastomers NR and SBR .*Rad. Phys. Chem.* 76, 142–145.
- Sang-Keol Lee, 2006. The Surface Modification of Clay Particles by RF Plasma Technique, Ph.D. thesis, In the Department of Chemical and Material Engineering Of the College of Engineering, Cincinnati, USA.
- Sirisinha, C., Baulek-Limcharoen, S., and Thunyarittikorn, J. 2001. Relationships among Blending Conditions, Size of Dispersed Phase and Oil Resistance in Natural Rubber and Nitrile Rubber Blends *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 1232-1237.
- Thanawan, S., Radabutra, S. and Amornsakchai, T. 2009. Chlorination and Characterization of Natural Rubber and Its Adhesion to Nitrile Rubber. *European Polymer Journal*. Accepted for Publication in *Eur. Polym. J.*
- Travas-Sejdic, J., Jelencic, J., Bravar, M. and Frbe, Z. 1996. Characterization of the Natural Rubber Vulcanizates Obtained by Different Accelerators. *Eur. Polym. J.* 32, 1395-1401.
- Toki, S., Sics, I., Ran, S., Liu, L., Hsiao, B. S., Murakami, S., Senoo, K. and Kohjiya, S. 2002. New Insights into Structural Development in Natural Rubber during Uniaxial Deformation by In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Macro.* 35, 6578–6584.

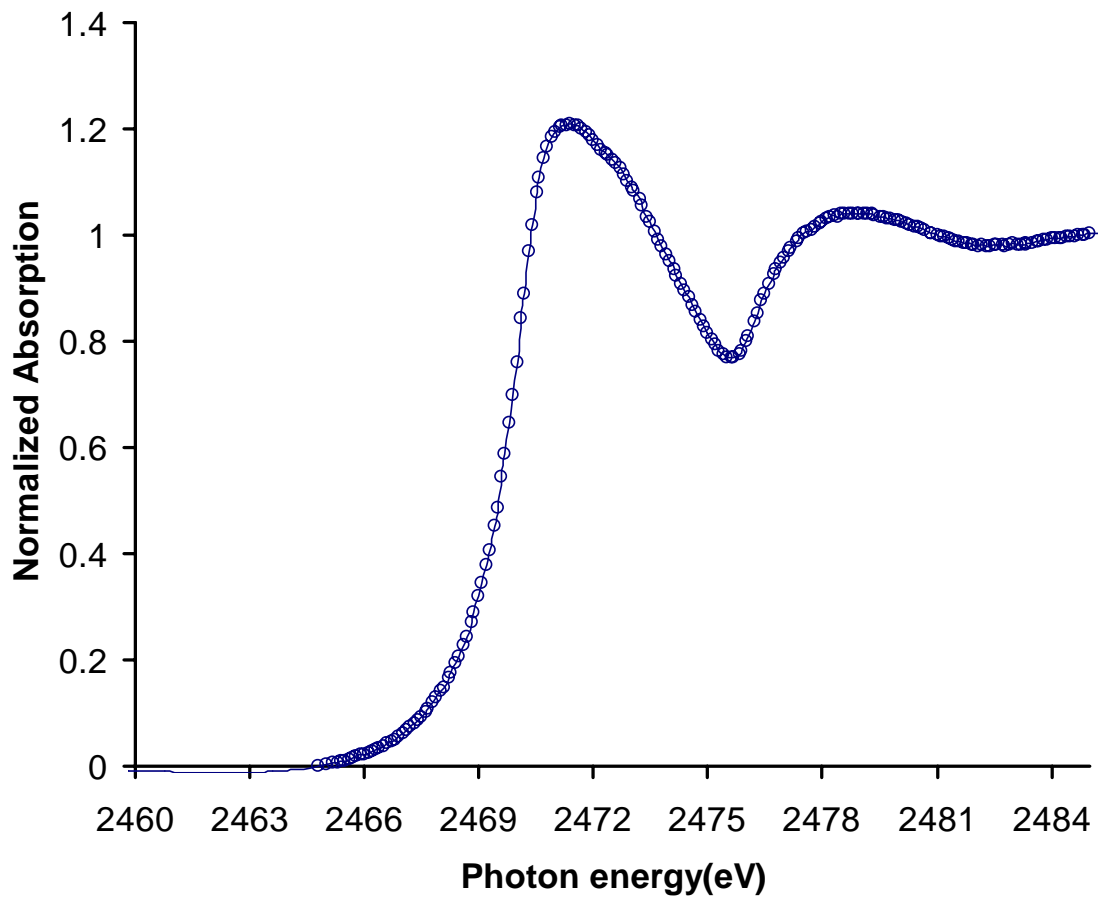
- Tosaka, M., Murakami, S., Poompradub, S., Kohjiya, S., Ikeda, Y., Toki, S., Sics, I. and Hsiao, B. S. 2004. Orientation and Crystallization of Natural Rubber Network as Revealed by WAXD using Synchrotron Radiation. *Macro.* 37, 3299–3309.
- Vidal, E. and Borros, S. 2004. New Methodology to Follow the Evolution of Squalene by-Products During Model Compound Vulcanization Studies. *Talanta.* 62, 539–547.
- Versloot, P., Haasnoot, J.G., Nieuwenhuizen, P.J., Reedijk, J., Duin, M.V. and Put, J. 1997. Sulfur Vulcanization of Simple Model Olefins Part V: Double Bond Isomerization During Accelerated Sulfur Vulcanization as Studied by Model Olefins. *Rubber Chem. Technol.* 71, 750
- Wonmun C. 2006. The Main Mechanism and Cross-Linking Structure for Accelerated Sulfur Vulcanization. *e-Journal of Soft Materials.* 2, 47–55.

ภาคผนวก

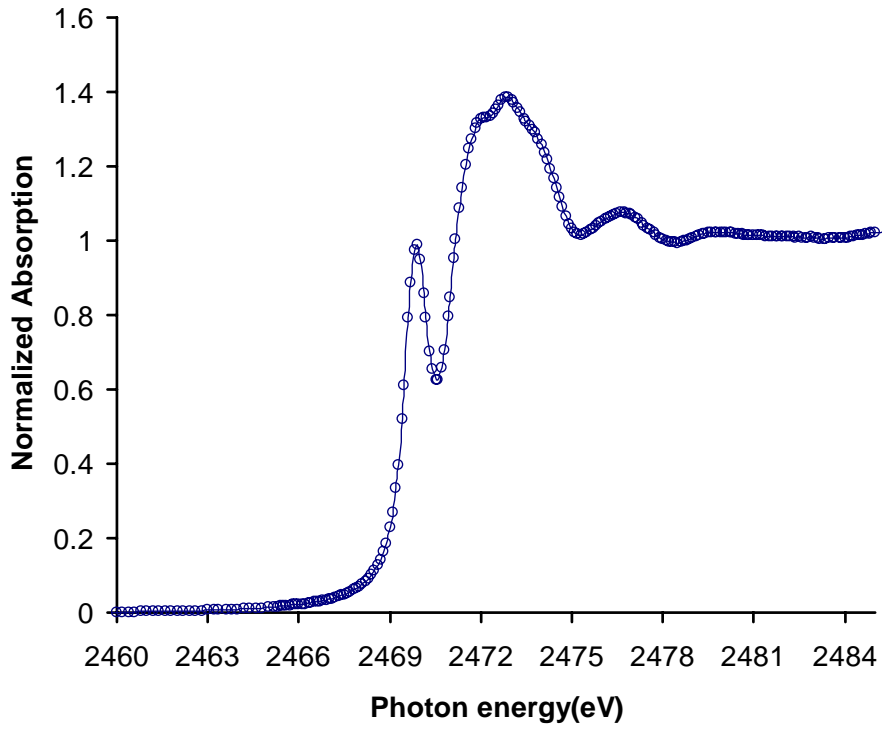
ภาคผนวก ก



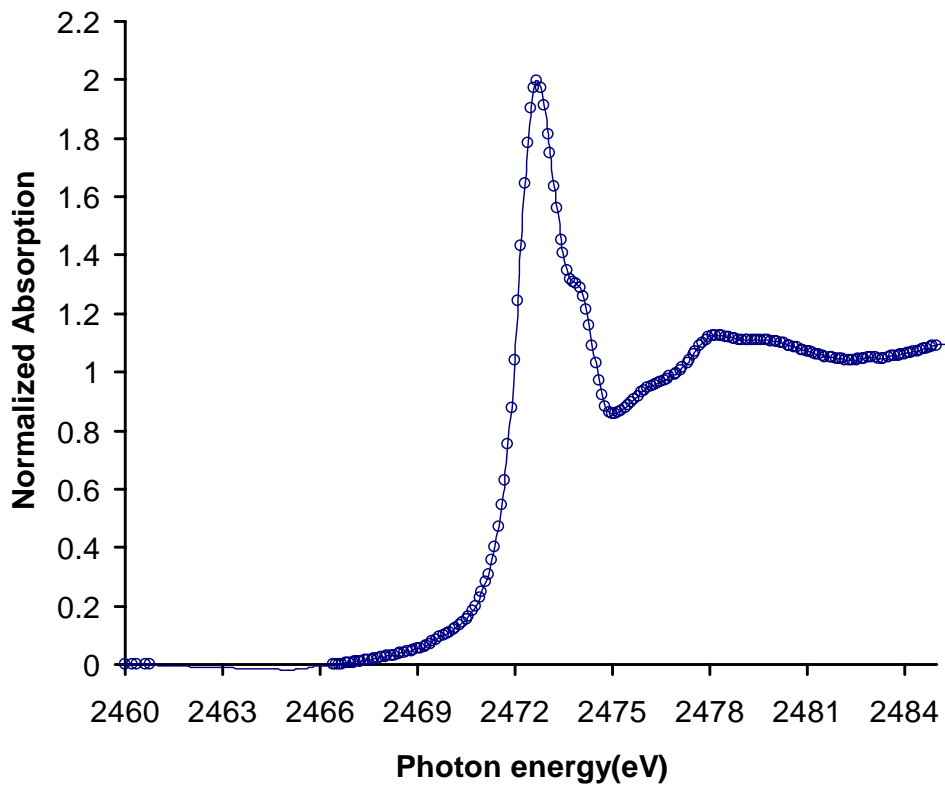
รูปภาคผนวก ก 1 โครงสร้างของสารสควอลีน



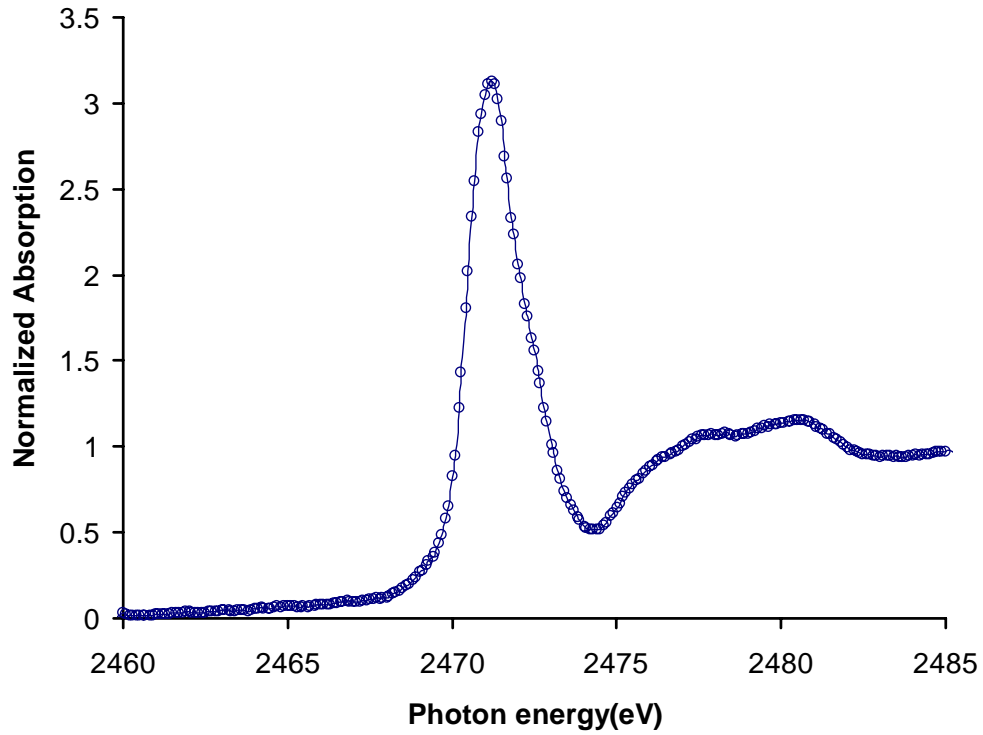
รูปภาคผนวก ก 2 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของกำมะถัน



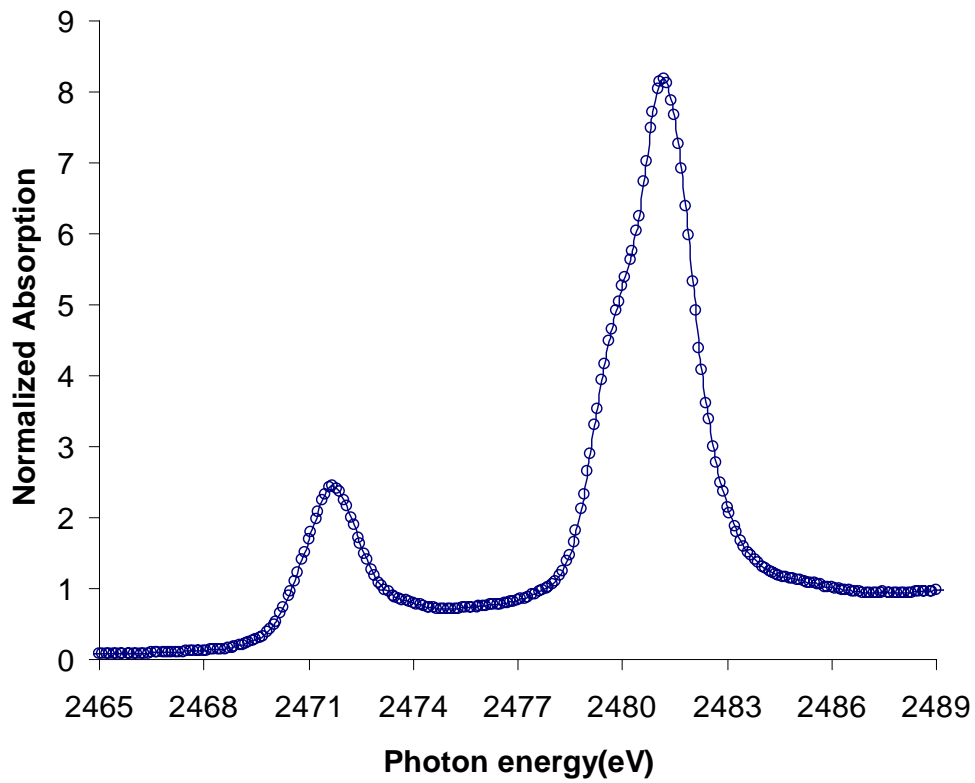
รูปภาคผนวก ก 3 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวเร่ง TMTD



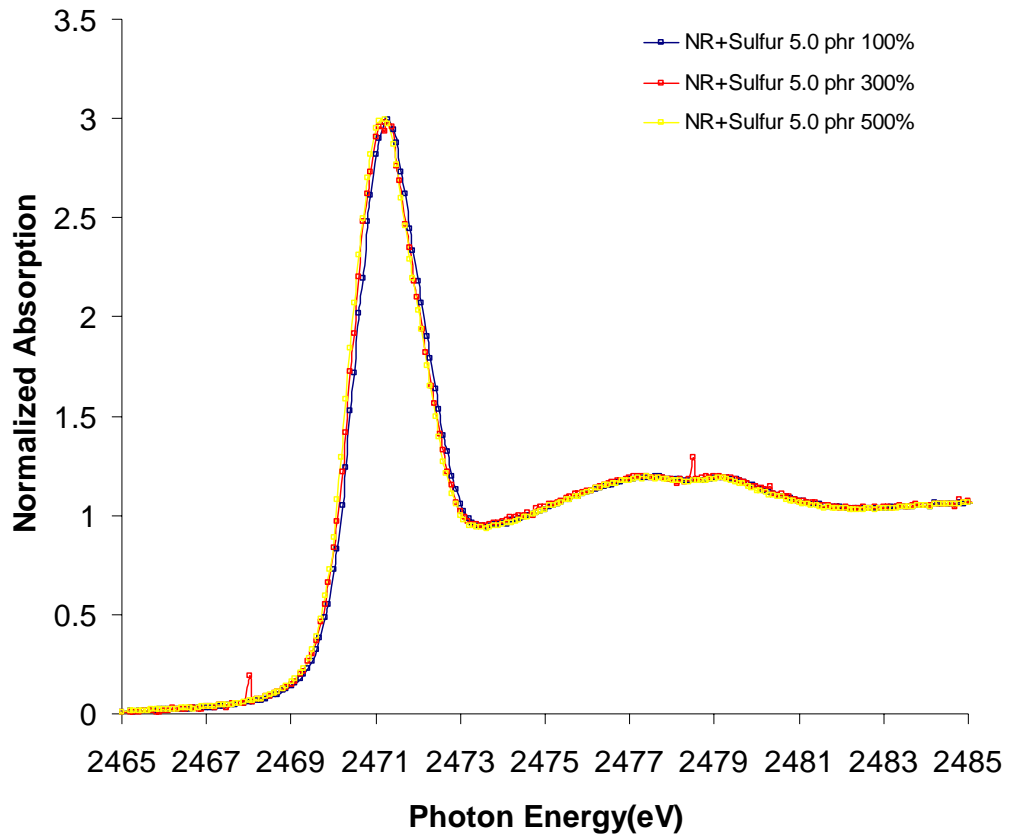
รูปภาคผนวก ก 4 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของสารตัวเร่ง CBS



รูปภาคผนวก ก 5 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติ



รูปภาคผนวก ก 6 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางไนไตรล์



รูปภาคผนวก ก 7 สเปกตรัมการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางที่ระยะยัดต่างๆ

ภาคผนวก ข

การศึกษาพันธะกำมะถันในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์

A STUDY OF SULFUR CROSS-LINKING IN NATURAL AND SYNTHETIC RUBBER

รัฐพงษ์ หนูหมาด (Rattapong Nu-Mard) *

ดร.วิรัช ทวีปรีดา (Wirach Taweepreda) *,**

รศ.ดร.เจริญ นาคะสรรค์ (Charoen Nakason) **

ผศ.ดร.ประยูร ตังสิริฤทธิกุล(Prayoon Songsiriritthigul) ***

บทคัดย่อ

ประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกยางธรรมชาติในรูปของวัตถุดิบได้มากที่สุดในโลก แต่กลับต้องนำเข้าไม่เพียงแต่ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติยังรวมถึงเทคโนโลยีการผลิต เนื่องจากการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติที่มีการควบคุมชนิดและความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงมีข้อจำกัดจากงานวิจัยและพัฒนาที่ไม่ต่อเนื่อง และมีไม่เพียงพอ ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จากยางธรรมชาติมีสมบัติที่ไม่สม่ำเสมอ ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาถึงโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงในยางธรรมชาติ และยางสังเคราะห์ จากการศึกษาพันธะกำมะถันที่เชื่อมโยงโมเลกุลของยางโดยเทคนิค X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) จะพบว่าพันธะกำมะถันในยางธรรมชาติจะถูกดูดกลืนในช่วงพลังงาน 2472.0 eV มีลักษณะที่แตกต่างจากพันธะกำมะถันในยางไนไตรล์ซึ่งจะถูกดูดกลืนในช่วงพลังงาน 2482.0 eV ด้วย ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง และระยะห่างระหว่างพันธะในยางไนไตรล์เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับสมบัติความคงทนต่อตัวทำละลาย และความแข็งแรงที่เพิ่มขึ้น

ABSTRACT

Thailand is the world's largest producer and exporter of natural rubber. On the other hand, Thailand has to import not only the value added natural rubber products but also the rubber processing technology because of the sustainable research in rubber technology is not enough. The major technology is the controlling cross-linking type and density is limited in research and development and affect to product properties irregularly. In this research, the structure of cross-linking in natural and synthetic rubber was investigated using the X-ray Absorption Spectroscopy (XAS). The structure of sulfur X-link in natural rubber exhibit absorption photon energy at 2472.0 eV and different from the acrylonitrile butadiene rubber (NBR), especially at 2482.0 eV. Density of the linkage and distance between the sulfur X-link are increased with increasing of NBR content which correlated with the solvent resistant improvement and the increasing of tensile properties.

คำสำคัญ : ฟิล์มยางผสม พันธะเชื่อมโยง การดูดกลืนรังสีเอกซ์

Key Words : Rubber blend film, Cross-linking bonding, X-ray absorption spectroscopy

* มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี โพลีเมอร์ สาขาวิทยาศาสตร์โพลีเมอร์ และสถานวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

** สถานวิจัยความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยียางพารา คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*** สาขาวิชาฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีและสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน อ.เมือง จ.นครราชสีมา

บทนำ

ยางธรรมชาตินับได้ว่าเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย โดยประเทศไทยสามารถผลิตและส่งออกยางธรรมชาติได้มากเป็นอันดับหนึ่งของโลก ซึ่งยางธรรมชาติจะถูกใช้เป็นตัวเติมที่สำคัญในอุตสาหกรรมต่างๆ ทั้งในรูปของยางแข็งและน้ำยางข้นสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์ที่เป็นฟิล์มบาง เช่นถุงมือยาง และถุงยางอนามัย จะใช้น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบหลักโดยผ่านกระบวนการจุ่มแบบ ถึงแม้ว่าประเทศไทยจะสามารถผลิตและส่งออกน้ำยางข้นได้มากที่สุดก็ตาม แต่ประเทศไทยกลับต้องนำเข้าถุงมือยางจากประเทศมาเลเซียมากเป็นอันดับหนึ่งภายในปี พ.ศ. 2544 (กรมเศรษฐกิจการพาณิชย์, 2545) เพราะความต้องการถุงมือยางเพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับถุงยางอนามัย เนื่องจากอุตสาหกรรมส่วนใหญ่มักเป็นธุรกิจครอบครัว จำกัดอยู่ในวงแคบ ประกอบกับการค้นคว้าวิจัยเพื่อพัฒนาสูตรผสมสารเคมี และเทคโนโลยีการผลิตใหม่ๆ ยังมีไม่เพียงพอส่งผลให้ มาตรฐานของผลิตภัณฑ์ไม่สม่ำเสมอ และมีต้นทุนการผลิตสูง สมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางถือว่าเป็นสิ่งสำคัญเนื่องจากเป็นตัวควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ ซึ่งนอกจากจะสามารถปรับปรุงได้โดยการออกแบบสูตรผสมสารเคมีในน้ำยางธรรมชาติที่ทำให้ได้ลักษณะการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยพันธะกำมะถันที่แตกต่างกันแล้ว (พรพรรณ นิธิอุทัย, 2548) การปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของฟิล์มบางโดยการผสมน้ำยางสังเคราะห์ยังเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้รับการนิยมนำมาใช้เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความเหมาะสมกับลักษณะการใช้งาน เช่นการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์จะช่วยเพิ่มความสามารถในการต้านทานต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วต่างๆ ได้เป็นอย่างดี เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางไนไตรล์จะมีหมู่ฟังก์ชัน -CN อยู่ทำให้โมเลกุลของยางมีความเป็นขั้วสูง (พงษ์ธร แซ่ฮุย, 2548) การผสมยางธรรมชาติเข้ากับยางไนไตรล์จะส่งผลต่อลักษณะการเชื่อมโยงโมเลกุลโดยพันธะกำมะถัน เช่น ความ

PMO30-2

หนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้น (Crosslink Density) และความแข็งแรงของพันธะเชื่อมโยง โดยที่ปริมาณพันธะเชื่อมโยงภายในจะบ่งบอกถึงสมบัติทางฟิสิกส์ของยางนั้นๆ โดยแสดงออกมาในรูปของความเหนียว ความแข็งแรง และความยืดหยุ่น การศึกษาพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลในยางมีหลายวิธี เช่นการศึกษาการบวมพองของยางในตัวทำละลาย (swelling) การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางความร้อนของยางและการศึกษาโดยใช้เทคนิค swollen solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy เป็นต้น แต่จากรายงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการศึกษาพันธะเชื่อมโยงดังกล่าวมานั้นเป็นการศึกษาที่ให้ผลการทดลองที่ไม่ชัดเจนและมีความยุ่งยากซับซ้อนของการเตรียมตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาโครงสร้างพันธะเชื่อมโยงในโมเลกุลยาง ด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy) ซึ่งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพและให้ความแม่นยำสูงต่องานวิเคราะห์โครงสร้างในระดับอะตอม การศึกษาการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในช่วงใกล้ขอบการดูดกลืนนั้นจะทำให้ทราบถึงตำแหน่งที่เกิดพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยางแบบต่างๆ (Pattanasiriwisawa et al, 2008) การศึกษาให้เข้าใจถึงโครงสร้างพันธะเชื่อมโยงในโมเลกุลยางนอกจากทำให้เกิดองค์ความรู้ใหม่ ยังสามารถที่จะนำองค์ความรู้ที่ได้ไปใช้ประโยชน์ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติต่อไป

วิธีการดำเนินงาน

ทำการเตรียมน้ำยางธรรมชาติและน้ำยางธรรมชาติผสมน้ำยางไนไตรล์แล้วทำการผสมสารเคมีดังตารางที่ 1 โดยการบ่มผสมน้ำยางเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการบ่มน้ำยางคอมพาวด์เป็นเวลา 2 วันเพื่อให้ได้ระดับกาลัดคาไซน์ 2-3 หลังจากนั้น ทำการเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางจากยางธรรมชาติและยางเบลนด์ โดยฟิล์มบางจะถูกขึ้นรูปโดยเทคนิคการเทปาด (Casting) บนแผ่นกระจก หลังจากทำการอบที่อุณหภูมิ

120°C แล้ว แผ่นฟิล์มบางจะถูกดึงออกจากแผ่นกระจก ก่อนนำไปทดสอบสมบัติทางฟิสิกส์ และปริมาณพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในยาง โดยการศึกษาค่าความแข็งแรง และการพองบวมตัวของฟิล์มยางในตัวทำละลายเช่น เบนซีน ตามลำดับ และทำการศึกษาโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยางโดยเทคนิค Extended X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES)

ตารางที่ 1 สูตรยางที่ใช้ในการศึกษา

สารเคมี	น้ำหนักแห้ง (phr)		
	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3
น้ำยางชั้น ¹ 60 %DRC	100	75	50
น้ำยางไนไตรล์ ² 44.6 %DRC	0	25	50
สารละลาย KOH 10%by wt	0.25	0.25	0.25
สารละลาย K laurate 10%by wt	0.25	0.25	0.25
50 % Sulfur Dispersion	1.0-5.0	1.0-5.0	1.0-5.0
50 % ZBDC Dispersion	1.0	1.0	1.0
50 % Wing-Stay L Dispersion	0.75	0.75	0.75
50 % ZnO Dispersion	0.5	0.5	0.5

¹ได้จากบริษัททองอุตสาหกรรมน้ำยางชั้น จ.สงขลา

²ได้จากบริษัท SYNTOMER ประเทศเยอรมัน

ผลการทดลองและวิจารณ์

ฟิล์มบางที่เตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติมีขนาดความหนาประมาณ 0.2 มิลลิเมตร มีลักษณะใส สีออกเหลือง มีค่าความแข็งแรง (Tensile Strength) เพิ่มขึ้นตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของกำมะถันแต่ความสามารถต่อการดึงยืด (Elongation) ลดลง การผสมยางไนไตรล์ในยางธรรมชาติจะมีผลทำให้ความแข็งแรงและความสามารถต่อการดึงยืดของฟิล์มบางลดลง และการเพิ่มปริมาณกำมะถัน

PMO30-3

จะมีผลต่อความแข็งแรงและความสามารถในการดึงยืดของฟิล์มยางเช่นเดียวกันกับยางธรรมชาติ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงสมบัติเชิงกลของฟิล์มยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ที่สัดส่วน 75:25

นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณกำมะถันยังมีผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มยางจะลดลงจาก 1.2 เป็น 0.9 เมื่อเพิ่มปริมาณกำมะถันจาก 1 เป็น 5 phr เป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณพันธะเชื่อมโยงซึ่งจะทำลายพันธะคู่บนสายโซ่โมเลกุลของยางก่อนที่จะเกิดเป็นพันธะ

Properties	Sulfur Content (phr)		
	1	3	5
300% Modulus, MPa	1.044±0.016	1.760±0.025	2.308±0.046
Tensile strength, MPa	14.26±0.26	16.78±0.25	20.24±0.34
% Elongation	1014.4±19.46	903.74±8.41	743.62±5.64

กำมะถันโยงสองสายโซ่โมเลกุลเข้าด้วยกัน โดยทั่วไปยางธรรมชาติจะมีปริมาณพันธะคู่ที่สูงกว่าในยางไนไตรล์ ความแข็งแรงของพันธะคู่ในยางธรรมชาติจะต่ำกว่าเนื่องจากหมู่ฟังก์ชัน $-CH_3$ ซึ่งเป็นหมู่ที่ให้อิเล็กทรอนิกส์ เป็นผลให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดพันธะเชื่อมโยงได้สูงกว่าในยางไนไตรล์ การเพิ่มปริมาณยางไนไตรล์ในยางธรรมชาติจึงมีผลต่อลักษณะการเชื่อมโยงโมเลกุลในยาง และสมบัติเชิงฟิสิกส์ของฟิล์มบาง

การหาปริมาณพันธะเชื่อมโยงโดยวิธีการบวมพองในเบนซีน พบว่าปริมาณพันธะเชื่อมโยงจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณกำมะถัน ดังแสดงในตารางที่ 3

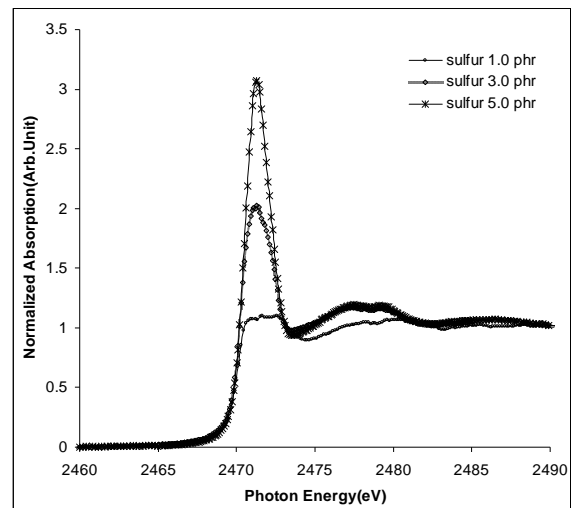
ตารางที่ 3 ตารางแสดงปริมาณพันธะเชื่อมโยงในฟิล์ม
 ยาง ซึ่งหาโดยเทคนิค Swelling

Sulfur content (phr)	Q	1/Q
1	389.08±34.45	0.00257±0.029
2	360.70±48.78	0.00277±0.020
3	342.54±39.10	0.00291±0.025
4	296.00±54.25	0.00337±0.018
5	122.12±27.95	0.00856±0.035

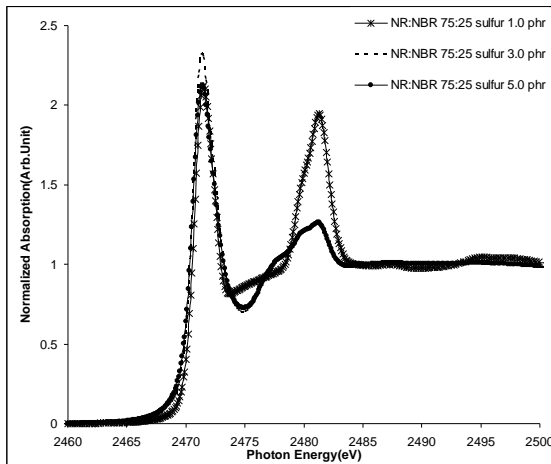
อย่างไรก็ตามการหาปริมาณพันธะเชื่อมโยงโดยการศึกษาการบวมพองไม่สามารถให้รายละเอียดถึงโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงได้ เนื่องจากพันธะเชื่อมโยงยังสามารถถูกแบ่งได้ตามจำนวนกำมะถันที่มาเชื่อมต่อกัน มีผลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของผลิตภัณฑ์ยางยางที่มีพันธะเชื่อมต่อบนแบบ monosulfidic จะมีความแข็งแรงที่สูงกว่าพันธะที่เชื่อมต่อกันแบบ polysulfidic ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาลักษณะและโครงสร้างการเชื่อมโยงพันธะโดยใช้เทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Spectroscopy) ที่ช่วงพลังงานใกล้เคียงขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption near edge structure spectroscopy) จากการทดลองพบว่า ในส่วนของยางธรรมชาติเพียงอย่างเดียว นั้นค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่เพิ่มขึ้นซึ่งจะพบตำแหน่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของพันธะกำมะถันที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0±0.2 eV ซึ่งแสดงถึงปริมาณของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของยางนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 1 และจากการศึกษาในส่วนของยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์พบว่า ตำแหน่งการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของพันธะกำมะถันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลของยางนั้นจะสามารถเกิดได้ 2 ตำแหน่ง ดังรูปที่ 2 และรูปที่ 3 คือที่ตำแหน่งพลังงาน 2472.0±0.2eV และ 2482.0±0.2 eV ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่ตำแหน่ง 2472.0±0.2 eV เป็นตำแหน่งที่บ่งบอกถึงการเกิดพันธะเชื่อมโยงของ

PMO30-4

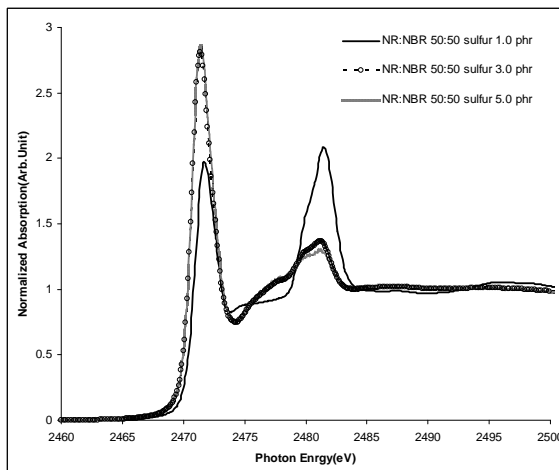
กำมะถันที่เกิดขึ้นในโมเลกุลยางผสมของยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ซึ่งพบว่าจะมีค่าการดูดกลืนพลังงานที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ตำแหน่งพลังงาน 2482.0 eV นั้นจะเป็นส่วนของพันธะการเชื่อมโยงที่น่าจะเกิดขึ้นในตำแหน่งของยางไนไตรล์ เนื่องจากเมื่อทำการทดลองในส่วนของการไนไตรล์เพียงอย่างเดียว ก็พบว่าเกิดการดูดกลืนรังสีเอกซ์ตรงตำแหน่งพลังงานนี้ด้วย และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณกำมะถันขึ้นก็จะส่งผลให้ค่าการดูดกลืนพลังงานที่ตำแหน่งการดูดกลืนพลังงานดังกล่าวนั้นลดลง ทำให้เกิดพันธะที่ตำแหน่ง 2472.0±0.2 eV เพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าการเกิดพันธะเชื่อมโยงจะสามารถเกิดได้ในส่วนของยางธรรมชาติมากกว่ายางไนไตรล์



รูปที่ 1 สเปกตรัมแสดงค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของฟิล์มยางธรรมชาติ



รูปที่ 2 สเปกตรัมแสดงค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ที่สัดส่วน 75:25



รูปที่ 3 สเปกตรัมแสดงค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์ที่สัดส่วน 50:50

สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาผลของชนิดของยางที่มีโครงสร้างแตกต่างกันระหว่างยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ โดยทำการเตรียมเป็นฟิล์มบาง เมื่อทำการแปรปริมาณกำมะถันที่ 1.0 – 5.0 phr พบว่า ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของฟิล์มยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่าในฟิล์มยางที่มีการผสมยางไนไตรล์และค่าความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณกำมะถันมีค่าเพิ่มขึ้นและค่าระเหยยึดก่อนขาดนั้นลดลง เช่นเดียวกับการลดลงของค่าสัมประ

สิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มยางเนื่องจากการหายไปของพันธะคู่บนโมเลกุลกลาง จากการเกิดพันธะเชื่อมโยงโดยกำมะถัน และเมื่อทำการทดสอบหาปริมาณพันธะเชื่อมโยงของยาง (Crosslink density) ด้วยเทคนิค swelling ใน benzene พบว่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของกำมะถันในโมเลกุลของยางเพิ่มขึ้น และจากการศึกษาด้วยเทคนิคการวัดการดูดกลืนรังสีเอกซ์นั้นพบว่าที่ตำแหน่ง $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ ในส่วนของยางธรรมชาติจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณกำมะถันที่เพิ่มขึ้นในส่วนของยางธรรมชาติผสมยางไนไตรล์จะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ 2 ตำแหน่ง คือ $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ และ $2482.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ โดยพบว่าที่ตำแหน่ง $2472.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ จะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ใกล้เคียงกัน ในขณะที่ตำแหน่ง $2482.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ นั้นจะให้ค่าการดูดกลืนรังสีเอกซ์ลดลงเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะการเชื่อมเพิ่มขึ้นในส่วนของยางธรรมชาตินั่นเอง

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จังหวัดนครราชสีมา ที่สนับสนุนทุนวิจัยระดับบัณฑิตศึกษา (สัญญาเลขที่ 2550/03 รหัสผู้รับทุน GS-50-M03 และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัย สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ และสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยียางพารา ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.สงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี ที่ให้การสนับสนุนสถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย

เอกสารอ้างอิง

นิตยา รัตนโสมและคณะ. 2546. ผลของปริมาณ

โครงสร้างร่างแหต่อสมบัติเชิงกลของยาง
ธรรมชาติบริสุทธิ์และยางสังเคราะห์ไอโซพ
รีนที่วัลคาไนซ์.

พรพรรณ นิธิอุทัย. 2528. สารเคมีสำหรับยาง. คณะ

วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
วิทยาเขตปัตตานี.

พงษ์ธร แซ่อูย. 2548. ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน.

พิมพ์ครั้งที่ 2. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ
แห่งชาติ (เอ็มเทค) หน้า 25-29.

PMO30-6

วันทนา คล้ายสุบรรณ. 2550. เทคนิคการทดลอง X-ray

Absorption Spectroscopy ณ ห้องปฏิบัติการ
แสงสยาม. พิมพ์ครั้งที่ 2. ศูนย์ปฏิบัติการวิจัย
เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอนแห่งชาติ.

Roberts, A.D., Brackley, C.A., Rubber Chemistry and
Technology (1990), 63, 772.

Pattanasiriwisawa, W., Siritapetawee, J.,
Patarapaiboolchaic, O., Klysubuna, W.,
Journal of Synchrotron Radiation (2008), 15,
510-513.

Klysubun, W., Thanawan, S., Thamasirianunt, P.,
Radabutra, S., Sombunchoo, P., Nuclear
Instruments and Methods in Physics
Research Section A: (2007), 582(1), 242-
244.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นายรัฐพงษ์ หนูหมาด	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5010220189	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิทยาศาสตร์บัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2550

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

รับทุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ปีการศึกษา 2550 สัญญาเลขที่ 2550/03 รหัสผู้รับทุน GS-50-M03

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Rattapong Nu-mard., Wirach Taweepreda., Charoen Nakason and Prayoon

Songsirittikul. 2009. "A Study of Sulfur Cross-Linking in Natural and Synthetic Rubber." The 12nd National Graduate Research Conference. Co-organized by CGAU and Khon Khen University. 12-13 February 2009. Khon Khen, Thailand. p 267-272.