

บทที่ 1

บทนำ

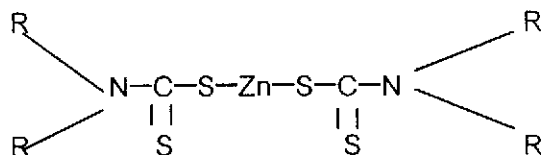
บทนำต้นเรื่อง

น้ำยางธรรมชาติ (Latex) ซึ่งได้จากต้นไม้ที่มีชื่อว่า *Hevea Brasiliensis* ได้นำมาใช้ทางอุตสาหกรรมเป็นจำนวนมากเนื่องจากเป็นของเหลวจึงง่ายต่อกระบวนการผลิต การเก็บรักษา และขนส่งน้ำยางจากโรงงานไปยังส่วนต่าง ๆ เช่น อเมริกาและยุโรป ได้มีการค้นพบและทำเป็นอุตสาหกรรมซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น การทำเป็นน้ำยางชั้น หรือการทำน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ ซึ่งเป็นน้ำยางที่ผู้ใช้นำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์แบบจุ่ม หล่อ เป็นต้น โดยไม่ต้องเติมสารวัลคาไนซ์อีก เพราะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำยางดังกล่าวได้วัลคาไนซ์แล้ว และมีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าพอใจในการนำไปใช้ในจุดประสงค์ต่าง ๆ นอกจากนี้สมบัติทางฟิสิกส์ที่ได้ยังดีกว่าการนำน้ำยางผสมสารเคมีธรรมดาทำการวัลคาไนซ์ทีหลังอีกด้วย ดังนั้นโรงงานของเล่นบอลลูกจึงใช้น้ำยางชนิดนี้เป็นวัตถุดิบ นอกจากนี้อุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์ทางการแพทย์และจุนกมเด็กก็ใช้น้ำยางพรีวัลคาไนซ์เช่นเดียวกัน และยังมีมีการประยุกต์ใช้ในสาขาอื่น ๆ เช่น การทำกาว และใช้เป็นตัวยัดผ้า (textile combinary) เป็นต้น

การผลิตน้ำยางพรีวัลคาไนซ์เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่น้ำยางดิบที่มีส่วนผสมต่าง ๆ เช่น สารตัวเร่งและกำมะถัน จนกระทั่งเกิดองศาของการครอสลิงค์ (degree of crosslinking) การครอสลิงค์ของยางในน้ำยางเป็นผลมาจากปฏิกิริยากับกำมะถัน ตัวให้กำมะถัน (sulphur-doners) เปอร์ออกไซด์ หรือการฉายรังสี เป็นต้น แต่เนื่องจากมีการวิจัยอย่างกว้างขวางในช่วงปลายปี 1970 พบว่าผลิตภัณฑ์ยาง เช่น จุนกมเด็กและหัวดูด มีส่วนประกอบของไนโตรซามีนมากถึง 300 ส่วนต่อพันล้าน (ppb) ซึ่งนำไปสู่ความพยายามอย่างหนักในอุตสาหกรรมยางที่จะขจัดเอาไนโตรซามีนนี้ออกไป ปกติแล้วไนโตรซามีนเป็นสารเคมีที่เกิดขึ้นได้ในสิ่งแวดล้อม ในอาหารพวกหมักดอง กะปิ ปลาร้า กุนเชียง เป็นต้น โดยไนโตรซามีนเกิดจากสารประกอบพวกอะมิโน (amino compound) เช่น ไนไตรท์ (เกิดในสารกัมมันต) ไนเตรท (เกิดจากการหมัก) หรือไนโตรเจนไดออกไซด์ในบรรยากาศ (เกิดจากการสปาร์คของประจุของแสง) (ประสงค์, 2538)

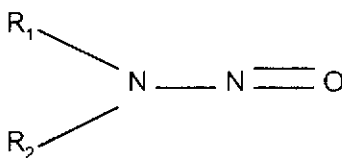
สำหรับในอุตสาหกรรมยางไนโตรซามีนที่ระเหยได้จะเกิดขึ้นในระหว่างการวัลคาไนซ์ของยางที่ใช้ซัลเฟอร์และสารตัวเร่งพวกไดไฮโอคาร์บาเมตซึ่งเป็นสารตัวเร่งที่ใช้ในเทคโนโลยีน้ำยาง

เนื่องจากให้สมบัติทางกายภาพดี เช่น ซิงค์ไดเอทธิลไดไฮโอคาร์บาเมต (Zinc diethyldithiocarbamate, ZDEC) ซึ่งมีโครงสร้างดังภาพประกอบ 1



ภาพประกอบ 1 โครงสร้างของซิงค์ไดเอทธิลไดไฮโอคาร์บาเมต

ซึ่งเป็นสารตัวเร่งที่ใช้มากที่สุดในเทคโนโลยีนี้่อย่าง จากการตรวจไม่พบไนโตรซามีนแต่มีไนโตรเซทเทเบิลไดเอทธิลลามีน (nitrosatable diethylamine) มากถึง 400 ppb เนื่องจากสารตัวเร่งพวกนี้จะสลายตัวให้เอมีนทุติยภูมิ (secondary amine) โครงสร้างทั่ว ๆ ไปของสารประกอบพวกเอ็น-ไนโตรโซ ดังภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 โครงสร้างสารประกอบพวกเอ็น-ไนโตรโซ

เยอรมันเป็นประเทศแรกที่กำหนดระดับของไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยาง มีผลในวันที่ 1 มกราคม 1982 โดยกำหนดขอบเขตระดับของไนโตรซามีนและ ไนโตรเซทเทเบิลในจกนมเด็กและหัวดูด 10 ppb และ 200 ppb ตามลำดับซึ่งเป็นมาตรฐานโลก (Gorton, 1986)

การพรีวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติโดยการให้ความร้อนแก่น้ำยางที่มีส่วนผสมของพวกออกอร์แกนิกเปอร์ออกไซด์ (organic peroxide) ได้มีการศึกษามาเป็นเวลาหลายปีแล้ว อย่างไรก็ตามมีการตีพิมพ์เกี่ยวกับเรื่องนี้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพื่อหลีกเลี่ยงการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวัลคาไนซ์น้ำยางด้วยระบบซัลเฟอร์ปกติ (Conventional Sulphur-Vulcanised) ที่มีปัญหาเรื่องการเกิดไนโตรซามีนซึ่งจะมีผลโดยเฉพาะอย่างยิ่งในผลิตภัณฑ์จำพวกจกนมเด็ก อย่างไรก็ตามระบบนี้โดยทั่วไปจะให้ผลในการสุก (Curing) ช้ากว่า ระบบซัลเฟอร์ - ไดไฮโอคาร์บาเมต (MA'ZAM MD SAID et al., 1990)

การพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีข้อได้เปรียบกว่าการพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบซัลเฟอร์คือ ไม่เกี่ยวกับการใช้สารตัวเร่งซึ่งเป็นตัวที่ก่อให้เกิดสารที่ทำให้เกิดมะเร็งพวกไนโตรซามีน (Carcinogenic nitrosamines) ซึ่งสารตัวเร่งสามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังได้ (allergenic skin reaction) นอกจากนี้การผลิตน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบซัลเฟอร์ในทางการค้าซึ่งเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาน้ำยางกับส่วนผสมที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์และสารตัวเร่งตัวเดียว หรือมากกว่า 1 ตัว โดยปกติจะใช้ซิงค์ไดเอทิลไดโอะไธคาร์บาเมต (Zincdiethyldithiocarbamate, ZDEC) เป็นสารตัวเร่งและ ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวกระตุ้น ในการใช้ซัลเฟอร์เป็นตัววัลคาไนซ์ จะทำให้เกิดซัลเฟอร์อิสระ (free sulphur) ซึ่งเป็นผลทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ใสและเกิดปรากฏการณ์ที่ซัลเฟอร์ซึมออกมาที่ผิวของผลิตภัณฑ์ (bloom) นอกจากนี้ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่ใส่เข้าไปจะทำให้โปตัสเซียมที่ละลายน้ำหรือเกลือโซเดียมจะไม่กระจายแทนที่ซิงค์ที่ละลายน้ำได้ และซิงค์ออกไซด์จะทำให้ความใสของแผ่นฟิล์มและความเสถียรของน้ำยางลดลง ถ้าใช้ที่ 0.2 phr หรือมากกว่านั้นซึ่งความใสของแผ่นฟิล์มมีความสำคัญในการประยุกต์น้ำยางวัลคาไนซ์ไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น ผลิตภัณฑ์พวกจุกนม และถุงยางอนามัย เป็นต้น

นอกจากนี้ในระบบซัลเฟอร์ยังมีปัญหาเรื่องการกระจายตัวของสารเคมีที่ละลายไม่ได้ในส่วนผสมน้ำยาง อาจทำให้น้ำยางเกิดเป็นก้อนขึ้นและจะจับตัวจนหมด ดังนั้นสารเคมีที่จะใส่ลงในน้ำยางจะต้องมีการเตรียมให้ผิวของสารเคมีห่อหุ้มด้วยน้ำเสียก่อน และต้องบดในเครื่องบดเพื่อให้มีอนุภาคเล็กจะได้ไม่ตกตะกอน การทำเช่นนี้ต้องทำกับสารเคมีทุกตัวที่มีลักษณะเป็นผงแห้ง ๆ ในระบบซัลเฟอร์ รวมทั้งสารที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ คือ ซัลเฟอร์เองด้วย ซึ่งปกติสามารถทำให้เข้ากันได้กับน้ำยางโดยใช้เทคนิคการบดหรือตัดให้มีขนาดเล็กลงและต้องให้ได้ขนาดเล็กลงสุด 5 ไมโครเมตรจึงต้องใช้เวลาและพลังงานมากในอุตสาหกรรมน้ำยางที่จะลดขนาดซัลเฟอร์ให้มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมโครเมตรได้ (Robert, 1988)

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาระบบการวัลคาไนซ์น้ำยางระบบใหม่โดยใช้พวกพอลิเอมีนร่วมกับโมโนเมอร์อะโครลิก สาเหตุที่เลือกใช้ระบบนี้เนื่องจากเอมีนสามารถวัลคาไนซ์ยางพอลิอะโครลิกได้ ซึ่งคาดว่าเอมีนน่าจะเกิดการเชื่อมโยงกับอะโครเลตได้เช่นเดียวกัน ดังนั้นพอลิเอมีนที่เลือกใช้ได้แก่ ไตรเอทิลซีนเตตระมีน และเตตระเอทิลซีนเพนตะมีน เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้เป็นสารที่มีความว่องไวมากที่สุดที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางพอลิอะโครลิก (Polyacrylic rubber) (Editorial Board, 1964) โดยสารเคมีดังกล่าวอยู่ในรูปของเหลว ละลายน้ำได้ เพื่อความง่ายสะดวกประหยัดเวลาและพลังงานในการใช้งานเพื่อให้ได้แผ่นฟิล์มที่ใกว่าเพื่อความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมต่อไป

ตรวจเอกสาร

1. การวัลคาไนซ์ยาง

การวัลคาไนซ์ยาง หรือการทำให้ยางคงรูป หมายถึง กระบวนการซึ่งทำให้ได้วัสดุที่มีความยืดหยุ่น (elastic material) อันเนื่องมาจากโครงสร้างของโมเลกุลเกิดการเชื่อมหรือยึดโดยพันธะเคมีระหว่างต่างโมเลกุลกันขึ้น ยางที่คงรูปแล้วเมื่อถูกปล่อยให้เป็นอิสระจากแรงกระทำจะคืนสู่สภาพแรกเริ่ม หรือเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลต่างกันและเป็นผลให้เพิ่มความยืดหยุ่นและลดความเสียหายของยางเมื่อปล่อยยางให้เป็นอิสระจากแรงที่กระทำให้เสียรูป หรืออาจกล่าวว่าเป็นการเพิ่มความพยายามรักษารูปร่างแรกเริ่ม คือ ความยืดหยุ่นเอาไว้ (elasticity) และลดความพยายามรักษารูปร่างที่เปลี่ยนแปลงไปตามแรงกระทำซึ่งอาจเป็นรูปร่างที่ถูกยึดออกหรือถูกกดก็ได้ (วารสารณ์ ขจรไชยกุล, 2530)

การเชื่อมโยงสายโมเลกุลโดยพันธะเคมีที่เกิดขึ้นระหว่างต่างโมเลกุลกันอาจเนื่องมาจากการเชื่อมโดยสายอะตอมของกำมะถัน (di-,poly-sulphidic cross-links) อะตอมเพียง 1 อะตอมของกำมะถัน (mono-sulphidic crosslinks) พันธะคาร์บอน-คาร์บอน พันธะอินทรีย์เรดิ-คัล (polyvalent organic radicles) หรือพันธะโลหะ (polyvalent metal ions)

2. น้ำยางพรีวัลคาไนซ์

2.1 การพรีวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติ หมายถึง การทำให้อนุภาคถูกเชื่อมโยงทางเคมี (chemical crosslinked) ซึ่งเมื่อยางแห้งจะได้แผ่นฟิล์มยางที่เกิดการวัลคาไนซ์โดยไม่ต้องให้ความร้อน วิธีการดังกล่าวให้คำจำกัดความว่า "น้ำยางวัลคาไนซ์แล้ว" หรือชื่อทางสามัญ คือ "น้ำยางพรีวัลคาไนซ์"

2.2 การวัลคาไนซ์ของแผ่นฟิล์มที่ได้จากน้ำยาง (Vulcanization of Latex Film)

ในอุตสาหกรรมที่ได้จากน้ำยางมีการใส่ส่วนผสมลงไปในน้ำยาง เช่น สารคงตัว ซัลเฟอร์ ซิงค์ออกไซด์ สารตัวเร่งหนึ่งตัวหรือมากกว่านั้น และแผ่นฟิล์มยางจะถูกวัลคาไนซ์โดยความร้อน (ปกติที่ 100-140 °C) หรือให้อยู่ในช่วงความร้อนที่ 50-70 °C การคลอสลิงค์จะเกิดขึ้นจนกระทั่งส่วนของน้ำทั้งหมดถูกขจัดออกไปจากยางและยางอยู่ในระยะต่อเนื่อง (continuous phase) ดังนั้นการวัลคาไนซ์เกิดขึ้นเกือบหมดในมวลของยางในระยะนี้ หรือในกรณีที่ 2 เกิดจากการกระทำของสารตัวเร่งและช่วงเวลาของการให้ความร้อนถูกจัดให้มีดีกรีของการวัลคาไนซ์ซึ่งเกิดขึ้นก่อนที่ยางจะตกตะกอน (prevulcanize) การคลอสลิงค์จะเกิดขึ้นภายในอนุภาคยางแต่ละอนุภาคที่อยู่

ในระยาะกระจาย (disperse phase) ของน้ำยาง นอกจากนี้การคลออลสังคังยังเกิดขึ้นในระหว่างกาให้ความร้อนภายหลังซึ่งสันนิษฐานว่าเกิดการรวมของอนุภาคยางเข้าด้วยกัน

2.3 ผลทางโครงสร้างทางฟิสิกส์ในแผ่นฟิล์มน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

การคลออลสังคังที่เกิดขึ้นในการวัลคาไนซ์น้ำยางจะมีประสิทธิภาพมากกว่าในยางก้อนที่ต้องนำมาบด เนื่องจากในน้ำยางมีปลายสายโซ่อิสระที่ช่วยทำให้การวัลคาไนซ์แข็งแรงขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มน้ำยางจะช่วยยึดติกร็องโครงสร้างภายในของเฟลล์น้ำยางซึ่งอนุภาคยางอยู่ใกล้กันใ surface-active interfacial film หรือชั้นที่ประกอบด้วยโปรตีนและฟอสโฟไลปิด ยกเว้นเมื่อมีการเติมสบู่หรือสารคงตัวลงไป ในการระเหยน้ำออก เมื่อแผ่นฟิล์มแห้งโครงสร้างนี้ซึ่งมีโปรตีน (หรือส่วนที่ไม่ใช่ยาง) ปรากฏเป็นร่างแหที่ยึดกันอยู่แผ่กว้างออกไป ซึ่งส่วนนี้จะถูกทำลายอย่างมากเมื่อทำการบดด้วยลูกกลิ้ง (Chapman and Porter, 1988)

3. ส่วนผสมน้ำยางสำหรับการพรีวัลคาไนซ์ (Latex Compounding)

น้ำยางสามารถนำมาใช้ได้โดยตรงกับอุตสาหกรรม หลักของน้ำยางคือต้องเติมส่วนผสมลงไปก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือส่วนประกอบ ช่วงของส่วนผสมที่ใช้ในเทคโนโลยีน้ำยางให้ได้กว้างกว่าในยางที่เป็นของแข็ง

หลักพื้นฐานของการผสม คือ ให้มีจำนวนของสารเติมน้อยสุด เพื่อที่จะให้แบบของกระบวนการและสมบัติผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม โดยทั่วไปส่วนผสมน้ำยางส่วนใหญ่จะประกอบด้วย การเติมสารเคมีดังต่อไปนี้

3.1 สารรักษาสภาพ รวมทั้งสารคงตัว เพื่อให้มีความเสถียรเพียงพอที่จะทำการแปรรูป

3.2 สารวัลคาไนซ์ เพื่อทำให้เกิดการเชื่อมโยงในน้ำยาง

3.3 สารเร่งวัลคาไนซ์

3.4 สารป้องกัน (protective agent) หรือแอนติออกซิแดนซ์ เพื่อให้มีระยะเวลาที่ยาวนานเหมาะสมในการเก็บ

ในการเติมส่วนผสม จะขึ้นกับธรรมชาติของกระบวนการหรือขึ้นอยู่กับกาใช้งานขั้นสุดท้ายด้วย จึงต้องมีการเติมสารเพื่อความเหมาะสมกับงาน เช่น เติมสารเร่งการเป็นเจล (gelling agent) สารทำให้เกิดฟอง (foaming agent) สารเพิ่มความเหนียว (thickener) สีต่าง ๆ (pigment) และสารตัวเติม (filler) เป็นต้น

4. ระบบสารคงตัว

วัสดุที่ใช้เป็นสารคงตัวสำหรับส่วนผสมน้ำยางเป็นสารเคมีที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากถ้าส่วนผสมน้ำยางไม่มีความเสถียรเพียงพอต่อสภาวะการแปรรูป ก็ไม่สามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ปกติน้ำยางธรรมชาติจะมีสารคงตัวในตัวเองอยู่แล้ว คือ โพรตีนและสบู่ แต่มีประสิทธิภาพเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงต้องมีการทำให้ความเสถียรของส่วนผสมเพิ่มขึ้นโดยการเติมสารเคมีลงไป

ในการจุ่มน้ำยางส่วนผสมน้ำยางจะต้องถูกกวนอย่างต่อเนื่องเพื่อยับยั้งการก่อตัวเป็นฟิล์มที่ผิวหน้า การเพิ่มความเสถียรจึงมีความจำเป็นเพื่อที่จะให้ได้ผลผลิตที่มีความเสถียรเพียงพอ ในขณะที่ทำการกวน เช่นเดียวกันอุตสาหกรรมการผลิตฟองน้ำก็มีการเติมสารคงตัวเพื่อให้ส่วนผสมไม่สูญเสียการคงตัวเมื่อทำการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องมือทำฟองน้ำที่มีอัตราเร็วสูง (Gazeley et al., 1988)

สารรักษาสภาพของน้ำยางอาจจะเป็นเบส สารป้องกันการเกิดคอลลอยด์ หรือสารที่ว่องไวที่ผิว (surface-active agent) ตัวอย่างสารที่เป็นเบส เช่น แอมโมเนีย หรือโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น สารป้องกันการคอลลอยด์ เช่น คาเซอีน และสารที่ว่องไวที่ผิว ซึ่งรวมทั้งคาร์บอกซิเลต เช่น โปตัสเซียมโอเลเอต, ซัลโฟเนต ออร์แกนิกซัลเฟต สารคงตัวแบบแคตไอออนิก แบบแอมโฟเทอริก และแบบนอนไอออนิก เป็นต้น (Calvert, 1982)

5. ระบบสารวัลคาไนซ์

สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing Agents) เป็นสารที่ก่อให้เกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลของยางเพื่อการปรับปรุงคุณสมบัติของผลผลิตยางให้ดีขึ้น ชนิดของสารเชื่อมโยงโมเลกุลยางนี้จะแตกต่างกันออกไปในการใช้กับยางแต่ละชนิด อย่างไรก็ตามสามารถแบ่งเป็นพวก ๆ ได้ดังต่อไปนี้

5.1 ซัลเฟอร์และธาตุที่คล้ายซัลเฟอร์ สารที่ใช้เพื่อการวัลคาไนซ์มากที่สุด คือซัลเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากซัลเฟอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยงในโมเลกุลของยางพวกไม่อิ่มตัว (unsaturated rubber) ได้ และนอกจากนี้ธาตุอื่นอีก 2 ตัว ซึ่งอยู่ในหมู่เดียวกับซัลเฟอร์ นั่นคือ ซีลีเนียมและเทลลูเรียมก็สามารถทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้เช่นเดียวกัน

5.2 การวัลคาไนซ์โดยสารอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์ (Nonsulphur Vulcanization) สำหรับสารวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์ แบ่งได้เป็น 3 กลุ่มดังนี้

5.2.1 โลหะออกไซด์ (Metallic Oxides) ยางพวกคาร์บอกซิเลตไนไทรล์ และยางเอสบีอาร์ อาจวัลคาไนซ์ได้โดยปฏิกิริยาของซิงค์ออกไซด์กับคาร์บอกซิเลตกรุปที่อยู่ในสายโมเลกุลยาง รวมทั้งการเกิดซิงค์ซอลท์โดยการเป็นกลางของคาร์บอกซิเลตกรุป

5.2.2 สารพวกที่มีกรุปที่ไวต่อปฏิกิริยา 2 กรุป (Difunctional compounds) สารพวกนี้จะเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลยาง โดยทำปฏิกิริยากับแขนงของสายโมเลกุล เช่น การใช้ฟอกซีเรซินวัลคาไนซ์ยางไนไตรล์ ใช้ไฮโดรควิโนนวัลคาไนซ์ยางบิวไทล์ และใช้ไดเอมีนหรือไดไฮโอวัลคาไนซ์ยางฟลูออรีโร เป็นต้น

5.3.3 สารเปอร์ออกไซด์ สารพวกอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ใช้วัลคาไนซ์ยางได้ทั้งหมดที่มีความอึดตัวและไม่อึดตัวหรือพวกที่ไม่มีกรุปที่ไวต่อปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ สารพวกนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาในสายโมเลกุลยางโดยตรงแต่จะให้อนุมูลอิสระเพื่อการเกิดโครงสร้างการเชื่อมโดยคาร์บอน-คาร์บอน กับสายโมเลกุลข้างเคียง

6. สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์

เหตุผลของการใช้สารเร่งวัลคาไนซ์ก็เพื่อการลดเวลา และ/หรือลดอุณหภูมิของการวัลคาไนซ์ยาง และยังเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติให้กับผลผลิตอีกด้วย ในการลดเวลาการวัลคาไนซ์ยางนั้น โดยปกติจะขึ้นอยู่กับปริมาณและ/หรือชนิดของสารที่ใช้ อย่างไรก็ตามหลักการโดยทั่ว ๆ ไปที่ปฏิบัติกัน สรุปได้ดังนี้

6.1 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เพียงชนิดเดียว (primary accelerators) ให้พอเพียงที่จะวัลคาไนซ์ยางตามเวลาที่ต้องการ

6.2 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งประกอบด้วยชนิดหนึ่งใช้ในปริมาณมาก (primary accelerator) และอีกชนิดหนึ่งใช้ในปริมาณน้อย (secondary accelerator) (10-20% of the total) เพื่อช่วยเสริมและปรับปรุงคุณสมบัติของผลผลิตการใช้ระบบวัลคาไนซ์โดยสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปดังกล่าวนี้จะได้ผลผลิตที่มีคุณสมบัติดีกว่าการใช้ระบบสารใดสารหนึ่งเพียงอย่างเดียว

6.3 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ที่มีปฏิกิริยาช้า (delayed action accelerators) กล่าวคือ สารประเภทนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาขณะกรรมวิธีก่อนการวัลคาไนซ์ ซึ่งเป็นการป้องกันปัญหาการเกิดยางวัลคาไนซ์ก่อนเวลา อย่างไรก็ตามสารดังกล่าวนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เมื่อถึงอุณหภูมิของการวัลคาไนซ์

7. สารเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ (Accelerator Activators)

สารพวกนี้จะช่วยเร่งอัตราการวัลคาไนซ์ยางให้เร็วขึ้นโดยการทำให้สารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา เพื่อจะได้เกิดประสิทธิภาพมากขึ้น เชื่อกันว่าสารเสริมพวกนี้จะเกิดปฏิกิริยาเพื่อการฟอร์มสารที่มีโครงสร้างซับซ้อน (intermediate complexes) กับสารเร่ง

ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ซึ่งสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนดังกล่าวมีประสิทธิภาพต่อการเร่งให้ซัลเฟอร์เกิดความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล ผลที่ได้คือการเร่งอัตราการวัลคาไนซ์อย่างให้เร็วขึ้น การแบ่งกลุ่มสารเสริมสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เป็นดังต่อไปนี้

7.1 สารพวกอนินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโลหะออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) ไฮดรอกไซด์ (hydrated lime) แมกนีเซียมออกไซด์ (magnesium oxide) และ ไฮดรอกไซด์ (hydroxides) เป็นต้น ในบรรดาสารต่าง ๆ เหล่านี้ ซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป และมักใช้ร่วมกับกรดไขมันเพื่อการฟอร์ม rubber-soluble soap ในเนื้อยาง ปริมาณการใช้ซิงค์ออกไซด์ประมาณ 2-5 phr

7.2 กรดอินทรีย์ มักใช้ร่วมกับโลหะออกไซด์สารกลุ่มนี้ได้แก่ สเตียริก (stearic) โอลีอิก (oleic) ลอริก (lauric) ปาล์มมิติก (palmitic) และกรดไมริสติก (myristic acids) เป็นต้น ปริมาณการใช้สารเหล่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ แต่โดยปกติจะใช้ประมาณ 1-3 phr

7.3 สารพวกที่มีฤทธิ์เป็นด่าง (Alkaline substance) สารพวกนี้จะเพิ่ม pH ของยาง และทำให้อัตราการวัลคาไนซ์อย่างเร็วขึ้น โดยปกติในสูตรผสมยางส่วนใหญ่ ถ้ายางผสมมีฤทธิ์เป็นด่าง ยางนั้นจะมีอัตราการวัลคาไนซ์เร็ว ทั้งนี้เพราะกรดมีแนวโน้มที่จะชะลอความว่องไวของสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้ได้แก่ แอมโมเนีย เอมีน เกลือของเอมีนกับกรดอ่อนและยางรีเคลมที่ทำโดยกระบวนการเป็นด่าง (Morton, 1987)

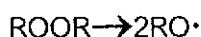
8. การเชื่อมโยงน้ำยางโดยระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide system)

การเชื่อมโยงของน้ำยางโดยการเกิดอนุมูลอิสระจากเปอร์ออกไซด์ และระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์เคยเป็นที่รู้จักมาบ้างแล้ว ถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาเชิงพาณิชย์เพียงเล็กน้อยก็ตาม สิ่งที่น่าสนใจของระบบนี้ คือ เหมาะในการประยุกต์ทำผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ซึ่งพบว่ามีความเป็นพิษต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ต่ำ โดยสูตรทั่วไปจะประกอบด้วย น้ำยาง สารคงตัวและระบบรีดอกซ์ (Redox system) เช่น เตอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (t-Butylhydroperoxide) และเตตระเอทิลีนเพนตามีน (Tetraethylene Pentamine) เป็นต้น (Robert, 1988) โดยสารเคมีแต่ละตัวมีหน้าที่ดังต่อไปนี้

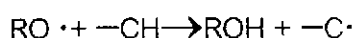
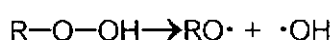
8.1 ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Innitiator)

การทำให้เกิดอนุมูลอิสระจากตัวเริ่มต้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ความร้อน (thermal method) ใช้แสง (photochemical method) และจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox method) เป็นต้น ส่วนการสลายตัวโดยความร้อนเกิดเป็นอนุมูลอิสระนี้ตัวเริ่มต้นต้องมีค่าพลังงานการแตกตัวของ

พันธะ (bond dissociation energy) อยู่ในช่วง 100-170 kJ/mole สารประกอบที่มีค่าพลังงานการแตกตัวมากหรือน้อยกว่านี้จะแตกตัวได้ช้าและเร็วจนเกินไป สารประกอบที่มีค่าพลังงานการแตกตัวอยู่ในช่วงนี้จะต้องมีพันธะ O-O S-S N-O อยู่ในโมเลกุล ในบรรดาสารประกอบเหล่านี้เปอร์ออกไซด์มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางที่สุดโดยใช้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบอนุมูลอิสระ ดังนี้ (Brydson,1978)



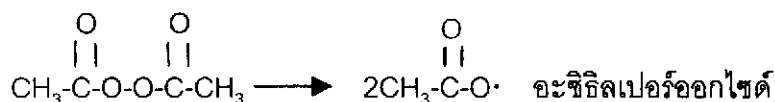
ส่วนในกรณีของสารพวกไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ก็สามารถที่จะเกิดได้เช่นเดียวกัน คือ



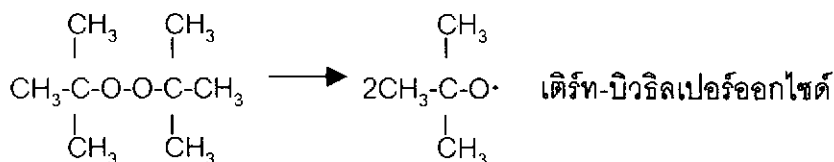
ซึ่งจากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นได้ว่า เมื่อสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์แตกตัว จะให้อนุมูลอิสระซึ่งเป็นตัวไปดึงไฮโดรเจนอะตอมจากยาง ทำให้เกิดยางที่เป็นอนุมูลอิสระขึ้น และยางที่เป็นอนุมูลอิสระจะมารวมกันเกิดการเชื่อมโยง หรือรวมตัวกับสารอื่น เช่น สารตัวเร่ง หรือสารกระตุ้น เป็นต้น

8.1.1 ชนิดของสารประกอบเปอร์ออกไซด์

8.1.1.1 เอซิลเปอร์ออกไซด์ (acyl peroxide) เช่น อะซิซิลเปอร์ออกไซด์ (acetyl peroxide) และเบนโซซิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ตัวอย่างเช่น

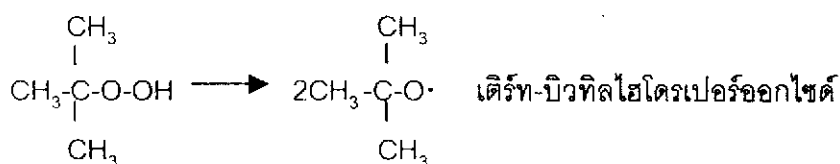


8.1.1.2 อัลคิลเปอร์ออกไซด์ (alkyl peroxide) เช่น คิว มิลเปอร์ออกไซด์ (cumyl peroxide) และเติร์ต-บิวทิลเปอร์ออกไซด์ ตัวอย่างเช่น

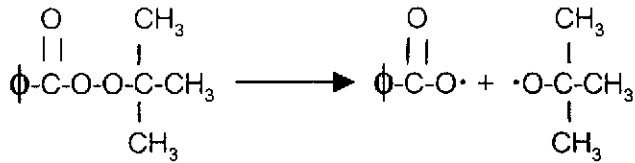


8.1.1.3 ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide) เช่น เติร์ต-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์

(t-butyl hydroperoxide) และคิวมิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumyl hydroperoxide)



8.1.1.4 เปอร์ออกไซด์ (perester) เช่น เตอร์ท-บิวทิลเปอร์เบนโซเอต (t-butyl perbenzoate)



MA'ZAM MD SAID และคณะ (1990) ได้ศึกษาผลการวัลคาไนซ์ของเปอร์ออกไซด์แต่ละชนิด พบว่าเปอร์ออกซีคีตัล (Peroxyketal) และ ไดเตอร์ทบิวทิลเปอร์ออกไซด์ (tBP, di-t-butylperoxide) มีประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์มากที่สุด โดยจะได้รับความเข้มข้นของการครอสลิงค์อย่างต่ำหลังจาก 24 ชม. ของการพรีวัลคาไนซ์ที่ 100 °C และพบว่าเปอร์ออกซีเอสเทอร์มีประสิทธิภาพมากกว่าเตอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่ 100 °C แต่การเลือกใช้ เปอร์ออกไซด์ไม่ได้คำนึงถึงประสิทธิภาพเท่านั้น ต้องคำนึงถึงราคา ความปลอดภัย และความเสถียรของการเก็บรักษา ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีอุณหภูมิที่ใช้งานไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัว (rate of decomposition) เช่น

Azobisisobutyronitrile (AIBN)	ใช้งานที่อุณหภูมิ 50-70 °C
Acyl peroxide	ใช้งานที่อุณหภูมิ 70-90 °C
Benzoyl peroxide	ใช้งานที่อุณหภูมิ 80-95 °C
Dicumyl or di-t-butyl peroxide	ใช้งานที่อุณหภูมิ 120-140 °C

ค่าคงที่ของการสลายตัวของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (k_d) ของสารประกอบพวกนี้จะมีค่าอยู่ในช่วง 10^{-4} - 10^{-9} วินาที⁻¹ ซึ่งค่านี้ขึ้นกับชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้งาน เปอร์ออกไซด์บางตัวและเปอร์ออกซีเอสเทอร์ ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพสูงแต่มีอุณหภูมิต่ำสุดของการสลายตัวต่ำ และสารเหล่านี้มีอันตรายมากและทำให้เกิดกลิ่นในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นเปอร์ออกไซด์ที่เลือกใช้ในงานนี้ คือ เตอร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากมีความเสถียรในการเก็บรักษาดีมีราคาถูกและละลายน้ำได้ดี ซึ่งสามารถล้างออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย (DAVIES and GAZELEY, 1993) และมีอุณหภูมิในการสลายตัวสูง (high self-accelerating decomposition temperature, ($T > 80$ °C)) คือ เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 95 – 105 °C

8.2 ตัวกระตุ้น (Activator)

การสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซีเอสเทอร์ในน้ำยังสามารถกระตุ้นโดยใช้ตัวกระตุ้นที่เหมาะสม ตัวรีดิวซ์และสารเคมีต่าง ๆ ที่เป็นที่ยุ้จักกันในการช่วยให้เปอร์ออกไซด์สลายตัวในน้ำ ในการสุก (cure) ของโพลีเอสเทอร์และในการพอลิเมอไรซ์แบบอิมัลชัน ได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวกระตุ้นที่ได้จากความเข้มข้นของการครอสลิงค์หลังจาก 6 ชม. ของการพรีวัลคาไนซ์ที่ 60 °C โดยใช้ เติร์ทิวิวิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และสารกระตุ้น ได้แก่ ฟลูคโตส เตตระเอทิลีนเพนตะมีน มอลโตส แลคโตส cetechol กรดแอสคอบิก ควิโนนและอีกหลาย ๆ ตัว พบว่าฟลูคโตสมีประสิทธิภาพมากที่สุดที่ใช้สำหรับเป็นตัวกระตุ้นของเติร์ทิวิวิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ซึ่งดีกว่าเตตระเอทิลีนเพนตะมีน มอลโตส แลคโตส cetechol 2 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์มีค่าต่ำกว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันเนื่องจากความเข้มข้นสูงสุดของการครอสลิงค์แบบโพลีซัลไฟดิก (Polysulphidic) จะให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงสุดมากกว่าที่เกิดจากการเชื่อมโยงแบบคาร์บอน-คาร์บอน (MA'ZAM, et al.,1990)

8.2.1 การใช้เอมีนในพอลิเมอไรซ์ (Editorial Board, 1964)

การใช้งานของเอมีนและอนุพันธ์ของเอมีนในพอลิเมอไรซ์สามารถใช้อย่างกว้างขวางใน 4 ระดับหลัก ได้แก่

8.2.1.1 ใช้เป็นส่วนประกอบของโมเลกุลพอลิเมอไรซ์ เช่น เป็นโมโนเมอร์ เป็นตัวเชื่อมโยง chain extender เป็นต้น พอลิเมอไรซ์ที่สามารถคลอสลิงค์ด้วยพอลิฟังก์ชันัลเอมีนมักจะเป็นพอลิเมอไรซ์ที่มีอะตอมของฮาโลเจนในโมเลกุล เช่น ยางพอลิคลอโรพรีน ยางฟลูออโรคาร์บอน ยางพอลิอะคริลิก (Polyacrylic Rubber) สำหรับยางพอลิอะคริลิกต้องมีกลุ่มของฮาโลเจนที่วงไวนิลในปฏิกิริยาเพื่อประโยชน์ในการคลอสลิงค์ เช่น การใช้โคพอลิเมอไรซ์ระหว่างเอทิลอะครีเลตกับ 2-คลอโรเอทิลอะครีเลต ซึ่งใช้ในปริมาณเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สามารถคลอสลิงค์โดยทำปฏิกิริยากับพอลิฟังก์ชันัลเอมีน เช่น ไตรเอทิลีนเตตระมีน เป็นต้น (Blow,1971)

8.2.1.2 ใช้เป็นสารตัวเร่งหรือตัวกระตุ้นในกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน

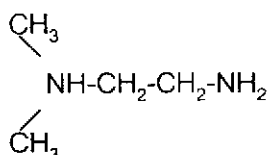
เอมีนเป็นตัวกระตุ้นที่มีความสำคัญสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันชนิดต่าง ๆ โดยที่ในพอลิเมอไรซ์ชนิดต่างกันความสามารถในการกระตุ้นของเอมีนจะไม่เท่ากัน ในการแบ่งชนิดของเอมีนที่ใช้เป็นตัวกระตุ้นนั้น จะพิจารณาตามลักษณะโครงสร้างของเอมีนและเป็นที่ยุ้จักกันคืออยู่แล้วว่าเอมีนมีหน้าที่กระตุ้นอนุมูลอิสระ (free - radical) ของตัวริเริ่มให้มีความว่องไวสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น N,N - dimethylaniline และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ทำ

ให้ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีน (styrene) เกิดขึ้นได้ที่ 0 °C หรือพอลิเอมีน เช่น ไตรเอทิลลีนเตตระมีน (Triethylene tetramine, TETA) อาจใช้เป็นตัวกระตุ้นคิวเมนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumene hydroperoxide) ที่อุณหภูมิต่ำในปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของบิวตะไดเอิน (butadiene) เป็นต้น ตัวอย่างของเอมีนอะลิฟาติกปฐมภูมิ (Primary Aliphatic Amine) เช่น

ไดเอทิลลีนไตรอะมีน (Diethylenetriamine)



ไดเมทิลอะมิโนโพรพิลามีน



ไตรเอทิลลีนไตรอะมีนและไตรเอทิลลีนเตตระมีนเป็นอะลิฟาติกเอมีนที่มีความว่องไวสูง ซึ่งมีไฮโดรเจนอะตอมที่มีความว่องไว 5 และ 6 ตัว ตามลำดับ สารทั้งคู่ใช้ในการสุก (cure) โกลซิดีลอีเธอร์ (glycidyl ether) ที่อุณหภูมิห้อง การวัลคาไนซ์ด้วยระบบเอมีนจะระคายเคืองต่อผิวหนังและคายความร้อนออกมาน้อย (lower exotherm on cure) (Bryson, 1982)

8.2.1.3 ใช้เป็นตัวทำละลาย และอีมีลซิไฟเออร์

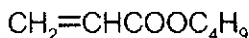
8.2.1.4 เป็นส่วนผสมของส่วนประกอบพอลิเมอร์ รวมทั้งพลาสติกไซเซอร์

แอนติออกซิแดนท์ แอนติไอโซแนนท์ แอนติสแตติก (Antistatic) และไบโอไซด์ (Biocide) เป็นต้น

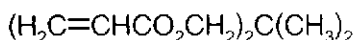
8.3 สารตัวเร่ง (Accelerator)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยให้กระบวนการวัลคาไนซ์ของอีลาสโตเมอร์เกิดเร็วขึ้น อะโครเลตมักจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงร่วมกับเอมีน Makuuchi and Hagiwara (1984) ได้ศึกษาการ วัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยรังสีโดยใช้อะโครเลต 2 ชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ คือ นีโอเพนทิลไกลคอลไดอะโครเลต (A-NPG) และไดเมทิลอะโครเลต (NPG) พบว่าไดเมทิลอะโครเลต (NPG) ละลายเข้ากับอนุภาคน้ำยางได้ดีกว่านีโอเพนทิลไกลคอลไดอะโครเลต (A-NPG) แต่เป็นตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพน้อยในการ วัลคาไนซ์ นอกจากนี้ Aroonvisoot, P. and Makuuchi, K. (1994) ยังได้ศึกษาการใช้อะโครเลต คือ นอร์มัลบิวทิลอะโครเลตเป็นเซนซิไทเซอร์ร่วมกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยรังสีอีกด้วย ดังนั้นในการศึกษานี้จะใช้อะโครเลต 2 ชนิด คือ นีโอเพนทิลไกลคอลไดอะโครเลต (A-NPG) และ

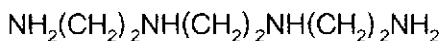
นอร์มัลบิวทิลอะไครเลต (n-BA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับเอมีน 2 ชนิด คือ เตตระเอทิลลีนเพนตะมีน (TEPA) และไตรเอทิลลีนเตตระมีน (TETA) โดยมีสูตรโครงสร้างดังนี้ (Editorial Board, 1964)



นอร์มัลบิวทิลอะไครเลต (n-BA)



นีโอเพนทิลไกลคอลไดอะไครเลต (A-NPG)



ไตรเอทิลลีนเตตระมีน (TETA)



เตตระเอทิลลีนเพนตะมีน (TEPA)

9. การทดสอบคุณสมบัติของยาง

วิธีการทดสอบต่าง ๆ ที่สะดวกในการคำนวณหาองศาของการคลอสลิงค์ (degree of crosslinking) ในส่วนผสมน้ำยางอาจทำได้โดยวิธีคลอโรฟอร์ม นัมเบอร์ การบวมพองในตัวทำละลาย การคำนวณหาค่า PRM (Prevulcanizate relaxed modulus) การวัดสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง เป็นต้น วิธีการทดสอบแบบคลอโรฟอร์มเป็นวิธีที่รวดเร็วดังแต่ยากที่จะเปรียบเทียบระหว่างแต่ละชิ้นตัวอย่าง หรือช่วงการขยายเวลามากเกินไป (over an extended time period)

9.1 สมบัติการบวมพอง (Swelling)

ยางที่ยังไม่คงรูปก็เหมือนกับพอลิเมอร์อื่น ๆ ที่จะบวมหรือพองในตัวทำละลายชนิดใดชนิดหนึ่ง ทั้งนี้เพราะตัวทำละลายจะถูกดูดซึมเข้าไปในยางหรือพอลิเมอร์จนกระทั่งโมเลกุลของยางหรือพอลิเมอร์สูญเสียแรงยึดเหนี่ยวภายใน (inner cohesion) และโมเลกุลก็จะรวมกับตัวทำละลาย

การบวมหรือพองของยางที่วัลคาไนซ์แล้วจะไม่ถูกกระทบกระเทือนจากองศาการคลอสลิงค์ของยาง แต่จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของยางและตัวทำละลาย โดยเมื่อยางวัลคาไนซ์ถูกแช่ในของเหลวจะมีสิ่งต่อไปนี้เกิดขึ้น (Lee, 2534)

1. เกิดการดูดซับของเหลวโดยยางทำให้เกิดการบวมพอง

2. เกิดการสกัดสารที่ละลายได้ออกจากยาง หรืออาจจะ
3. เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างของเหลวและยาง

ปกติการบวมพองจะเกิดจากผลในข้อ 1 และ 2 การบวมพองจะเกิดขึ้นโดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงฟิสิกส์ การบวมพองในตัวทำละลายมีข้อได้เปรียบหลักคือเวลาในการทำให้แผ่นฟิล์มแห้งและการถึงจุดสมดุลของการบวมพอง (Murray, 1982) ซึ่งความสมดุลของการบวมพองของยางวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ธรรมชาติของตัวทำละลายและยาง ซึ่งจะให้ระบบของยาง-ตัวทำละลาย ดังนั้นค่าความสมดุลของการบวมพองจะเป็นตัวชี้วัดความหนาแน่นของการครอสลิงค์ของยางวัลคาไนซ์ ความสมดุลของการบวมพองทำการคำนวณโดยแผ่นฟิล์มยางบาง ๆ ในตัวทำละลายซึ่งปกติจะใช้โพลูอินและวัดการเพิ่มน้ำหนักหรือเส้นผ่าศูนย์กลางที่ภาวะสมดุล (Gorton and Pendle, 1976)

การคำนวณหาอัตราส่วนการบวมตัวหาได้ดังนี้ (Aroonvisoot and Makuuchi, 1994)

$$\text{อัตราการบวมตัว (Q)} = 1 + (d_r/d_s)(W_2/W_1) - d_r/d_s$$

เมื่อ W_1 คือ น้ำหนักของชิ้นยางก่อนแช่ในตัวทำการละลาย

W_2 คือ น้ำหนักของชิ้นยางหลังแช่ในตัวทำการละลาย

d_r คือ ความหนาแน่น ของชิ้นยางทดสอบ เท่ากับ 0.93 g/cm^3

d_s คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย

สำหรับโพลูอินมีค่าเท่ากับ 0.867 g/cm^3

โดยอัตราส่วนการบวมพองมีความหมายดังนี้

ยางนั้นยังไม่วัลคาไนซ์ (Unvulcanized rubber) , $Q \geq 15$

ยางวัลคาไนซ์เล็กน้อย (Lightly vulcanized) , $Q=10-15$

ยางวัลคาไนซ์ปานกลาง (Moderately vulcanized) , $Q=7-10$

ยางวัลคาไนซ์เต็มที่ (Fully vulcanized), $Q \leq 7$

9.2 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงได้สูงสุด (Tensile Strength)

สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงไม่เหมือนกับสมบัติด้านอื่น ๆ คือความต้านทานต่อแรงดึงจะไม่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อองศาของการคลอสลิงค์ของโมเลกุลยางเพิ่มขึ้น แต่สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้นเมื่อองศาของการคลอสลิงค์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งแล้วจากจุดนี้หากยังมีการคลอสลิงค์โมเลกุลยางต่อไปอีกสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงก็จะลดลงแล้วจะกลับสูงขึ้นอีกลักษณะที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากการเกิดความแข็งแรงเพราะกระบวนการเรียงตัวเป็นระเบียบของโมเลกุลยางที่ถูกยึดออก โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะเกิดกับยางธรรมชาติ สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงสามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$T_b = F / A$$

เมื่อ F คือ แรงดึงยางสูงสุดเมื่อยางถูกดึงจนขาด หน่วยเป็น กิโลกรัม, kg

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นยาง หน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร, cm²

หน่วย T_b เป็น กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร (kg/cm²)

ในหน่วย SI เป็นเมกกะปาสคาล (MPa) (1 MPa = 10.197 kg/cm²)

9.3 สมบัติการยืดยางจนขาด (Elongation at Break)

เมื่อให้แรงดึงแก่ยางจะทำให้ความยาวของยางเพิ่มขึ้นจนยางขาด ซึ่งจะพบว่าการยืดยางจนขาดจะยิ่งลดลงเมื่อองศาของการคลอสลิงค์ของโมเลกุลยางเพิ่มขึ้น ทำให้การยืดยางจนขาดของยางมีค่าน้อย แสดงว่ายางมีสมบัติที่ดี ไม่ขาดง่าย โดยผลการคำนวณจะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ของความยาวที่ยางยืดออกจนขาดเมื่อเทียบกับความยาวเดิม หาได้จากสูตร

$$\% E_b = (L - L_0 / L_0) \times 100$$

เมื่อ L คือ ความยาวของแผ่นยางเมื่อถูกดึงจนขาด

L₀ คือ ความยาวของแผ่นยางก่อนถูกดึง

9.4 สมบัติโมดูลัส

โมดูลัส คือ ความเค้นดึงซึ่งใช้ดึงยางที่ความเครียดที่กำหนดให้ มีหน่วยเป็น ปอนด์/นิ้ว² หรือเมกกะปาสคาล ปกติผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติจะมีการระบุความยาวของการดึงยางเสมอ เช่น ระบุว่ายืดยางออก 300% 600% ของความยาวเดิม (วรารภรณ์ ขจรไชยกูล, 2530)

10. การผสมส่วนผสมน้ำยาง (Mixing of compound)

การผสมส่วนผสมน้ำยางธรรมชาติเป็นการกระทำที่ง่าย ใช้เครื่องมือไม่แพงแต่ให้ผลดี เริ่มต้นส่วนผสมถูกเติมลงไปนํายางในขั้นตอนที่ถูกต้อง แต่สิ่งสำคัญมากกว่าขั้นตอนการผสม คือ ดัชนีของการกวน กลไกความเสถียรของการผสมน้ำยางธรรมชาติมีขอบเขตจำกัด การกวนอย่างแรงมีผลในการลดความเสถียรเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องกวนอย่างแรงเพื่อให้ส่วนผสมเป็นเนื้อเดียวกัน การใช้เครื่องกวนที่มีความเร็วสูง หรือมีแรงเฉือนสูงจะทำให้นํายางเสื่อมสมบัติลงได้ ดังนั้นการกวนด้วยความเร็วต่ำก็เพียงพอที่จะให้ศูนย์กลางของเครื่องกวนมีประสิทธิภาพที่จะเคลื่อนผสมได้ ความเร็วสำหรับเครื่องกวนคือ 50-100 รอบ/นาที ในระหว่างการเติมส่วนผสมต่าง ๆ และความเร็ว 20-40 รอบ/นาที ระหว่างกระบวนการบ่ม

11. การบ่ม (Maturation)

การบ่ม เป็นช่วงเวลาที่ใช้สำหรับเก็บรักษานํายางคอมเปาต์หลังจากทำการผสมอย่างสมบูรณ์แล้ว กระบวนการที่เกิดขึ้นในระหว่างนี้ คือ ความสมดุลระหว่างเฟสที่เป็นน้ำกับเฟสระหว่างผิวที่เป็นสารเคมีที่ละลายน้ำในเฟสที่เป็นน้ำและเคลื่อนที่เข้าไปยังอนุภาคของยาง ฟองอากาศที่เกิดขึ้นระหว่างผสมจะเคลื่อนที่ขึ้นไปที่ผิวและดัชนีของการพรีวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นโดยขึ้นกับสภาวะนี้ เวลาที่ต้องการสำหรับการเกิดความสมดุลของผิวยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด ขึ้นอยู่กับปริมาณสารที่ใส่เข้าไปและอุณหภูมิที่ใช้ในการผสม การบ่มเป็นกระบวนการที่มีข้อได้เปรียบแต่ไม่ต้องการสำหรับอุตสาหกรรมทั้งหมดเนื่องจากไม่จำเป็นสำหรับประสิทธิภาพของนํายาง ข้อแนะนำสำหรับนํายางคอมเปาต์ควรบ่มอย่างน้อย 24 ชม.

12. การทำให้แห้ง (Drying)

อุณหภูมิของอากาศหรือการไหลผ่านของอากาศผ่านผิวของผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็วจะช่วยให้ผลิตภัณฑ์แห้งเร็วยิ่งขึ้น ในการขจัดน้ำออกจากผลิตภัณฑ์อุณหภูมิไม่ควรเกิน 100 °C เพื่อป้องกันการเกิดเป็นตุ่มพองเนื่องจากการระเหยอย่างรวดเร็วของน้ำหรือแอมโมเนีย น้ำปริมาณที่เล็กน้อยสุดท้ายสามารถขจัดออกได้อย่างช้า ๆ เนื่องจากมันจะแพร่ผ่านยางแห้ง อย่างไรก็ตามเพื่อความพอใจผลิตภัณฑ์ที่แห้งอย่างสมบูรณ์ควรมีความชื้นน้อยกว่า 2 %

13. การล้างและการดูดซับน้ำ (Leaching and water absorption)

กระบวนการล้างทำกับผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ จุดประสงค์เพื่อต้องการขจัดสารที่ไม่ใช่วางที่ติดอยู่กับแผ่นยางซึ่งละลายน้ำได้และเพื่อให้ผิวหน้าของแผ่นยางไม่เหนียวติดกัน โดยมีผลนัยสำคัญต่อกระบวนการในเรื่องความใส ป้องกันปรากฏการณ์ที่สารเคมีซึมมาที่ผิวของยางระหว่างการเก็บผลิตภัณฑ์ (bloom) และการตกสี ซึ่งมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์และถุงมือช่างไฟฟ้า (Electricians glove) เพราะเมื่อวัสดุที่ชอบน้ำดูดซับความชื้นในบรรยากาศทำให้ความต้านทานไฟฟ้าลดลง ในการล้างแผ่นฟิล์มแห้งชั้นตอนแรกจะมีการดูดซับน้ำเข้าไปยังผิวของแผ่นฟิล์มโดยการเกิดแรงกระทำแบบคาปิลลารี (capillary action) เกิดการละลายของสารที่ละลายน้ำได้และความเข้มข้นเริ่มลดลงเพราะน้ำจำนวนมากที่ผ่านเข้าไปโดยการออสโมซิส การบวมพองของแผ่นฟิล์มโดยน้ำจะต่อต้านกับแรงยึดหยุ่นในยาง การดูดซับยังคงมีต่อไปจนกระทั่งแรงออสโมซิสมีค่าเท่ากับแรงยึดหยุ่นในยาง การล้างเป็นขั้นตอนที่สำคัญมากสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความใสเป็นพิเศษ เช่น หัวนมเด็ก เป็นต้น

14. การอบแห้งและการวัลคาไนซ์

การอบแห้งและการวัลคาไนซ์นิยมใช้ตู้อบอากาศร้อน การอบให้ยางที่เกาะแบบพิมพ์หมาดหรือแห้งบางส่วนใช้อบที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 70-80 °C สำหรับผลิตภัณฑ์ยางหนาการอบแห้งในตอนแรกต้องใช้อุณหภูมิต่ำมิฉะนั้นจะเสี่ยงต่อการเกิดรอยฉุพองพองอยู่ในเนื้อยางเนื่องจากการระเหยน้ำออกจากเนื้อยางเร็วเกินไป

15. การม้วนขอบ (beading)

ผลิตภัณฑ์บางอย่าง เช่น ถุงมือ ถุงยางอนามัย ลูกโป่ง ต้องมีการม้วนขอบที่ด้านปลายเปิดโดยม้วนที่ส่วนริมสุดของยางที่เกาะแบบพิมพ์ขณะยางยังอยู่บนแบบพิมพ์ อาจทำโดยใช้มือม้วนหรือใช้เครื่องจักรโดยลูกกลิ้งหรือแปรงหมุน การม้วนขอบให้กระทำให้ยางแห้งแล้วแต่ยังเกิดการวัลคาไนซ์ไม่สมบูรณ์ แล้วยางจะเหนียวติดเป็นขอบได้เอง

16. การถอดยางจากแบบพิมพ์ (stripping)

ขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการผลิตเป็นการถอดผลิตภัณฑ์ออกจากแม่พิมพ์ ในกรณีทั่วไปมักใช้มือถอด บางกรณีมีการใช้เครื่องมือช่วยถอด เช่น หัวฉีดอัดอากาศ ร่วมกับการใช้ลูกกลิ้งม้วน ในการถอดยางออกจากแม่พิมพ์ต้องมีการพันแป้งเพื่อป้องกันยางติดกันเอง

17. การกระทำต่อผิว (Surface treatment)

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์แล้วจะมีดีกรีของการติดกันเอง (self-tack) และมีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูง ซึ่งปัญหาทั้งสองนี้สามารถแก้ได้โดยวิธีการที่แตกต่างกันดังต่อไปนี้

- ก. การทาแป้ง หรือทาสารหล่อลื่นที่เป็นของเหลว
- ข. การปรับปรุงผิวด้วยสารเคมี
- ค. การใส่สารหล่อลื่นลงไปในส่วนผสมน้ำยาง
- ง. การปรับปรุงผิวด้วยพอลิเมอร์

ในการทาแป้งและสารหล่อลื่นเพื่อลดการติดกัน แป้งทัลคัมใช้กันอย่างกว้างขวางมากที่สุด แต่สารอย่างอื่น เช่น เคลย์ ดินขาว แป้ง และไลโคโปเดียม ก็มีประสิทธิภาพเช่นเดียวกัน (Robert, 1988)

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาหาชนิดและปริมาณที่เหมาะสมของพอลิเอมีนและโมโนเมอร์อะคริลิกที่ใช้ร่วมกันในการวัลคาไนซ์น้ำยาง ซึ่งในการทำวิจัยครั้งนี้ใช้พอลิเอมีน 2 ชนิด คือ ไตรเอทธิลีนเตตระมีน (TETA) และเตตระเอทธิลีนเพนตะมีน (TEPA) และใช้โมโนเมอร์อะคริลิก 2 ชนิด คือ นอร์มัล บิวทิลอะคริเลต (n-BA) และนีโอเพนทิลไกลคอลไดอะคริเลต (A-NPG) และใช้ เติร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (t-BHPO) เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา
2. เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มยางที่ใช้เอมีนแต่ละชนิดร่วมกับอะคริเลต
3. เพื่อศึกษาหาปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์น้ำยางเช่น อุณหภูมิ เวลา ในการล้างแผ่นฟิล์มยาง เป็นต้น
4. ทดลองนำน้ำยางพรีวัลคาไนซ์จากสูตรที่เหมาะสมไปประยุกต์เป็นผลิตภัณฑ์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ระบบการวัลคาไนซ์น้ำยางแบบใหม่โดยใช้เอมีนร่วมกับอะคริเลตตามสัดส่วนที่เหมาะสม
2. ได้ชนิดและปริมาณของเอมีนและอะคริเลตที่เหมาะสมในการพรีวัลคาไนซ์น้ำยางร่วมกับเติร์ท-บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์
3. ได้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ระบบใหม่เพื่อนำไปพัฒนาเป็นอุตสาหกรรมต่อไป