

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำสั้นเรื่อง

ยางธรรมชาติมีความสำคัญต่อเศรษฐกิจและสังคมของประเทศ โดยที่ประเทศไทยผลิตและส่งออกยางธรรมชาติมากเป็นอันดับหนึ่งของโลก ทั้งในรูปยางดิบ ผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูป และไม้ยาง ซึ่งทำรายได้เข้าประเทศปีละประมาณ 162,000 ล้านบาท อย่างไรก็ตามประเทศไทยเสียโอกาสในการสร้างรายได้จากยางธรรมชาติถึงปีละเกือบ 100,000 ล้านบาท เนื่องจากการใช้ยางธรรมชาติเพื่อเป็นผลิตภัณฑ์ภายในประเทศมีเพียงประมาณร้อยละ 10 ของปริมาณยางที่ผลิตได้ (เอกสารเผยแพร่งาน “ความรู้เพื่อชีวิต 10 ปี สกว.สัญจรได้”, 2546) ยางแปรรูปเบื้องต้นก็ยังคงผลิตและจำหน่ายในรูปแบบเดิม ๆ ได้มูลค่าไม่สูงเท่าที่ควร ดังนั้นการวิจัยและการพัฒนาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์รูปแบบใหม่ที่มีมูลค่าสูงขึ้นจึงมีความสำคัญ เพราะจะเป็นการเพิ่มมูลค่าในการส่งออกและเพิ่มปริมาณการใช้ยางภายในประเทศ

ยางธรรมชาติก่อนที่จะสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางจะต้องผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ซึ่งเป็นกระบวนการเปลี่ยนรูปของยางดิบให้เป็นยางที่รักษารูปร่างได้ มีความยืดหยุ่น (elasticity) หรือความแข็งตึง (stiffness) โดยให้มีการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางด้วยกำมะถันหรือสารวัลคาไนซ์อื่น ๆ แม้ว่าการวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถันสามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้ความร้อนและความดัน แต่ต้องใช้เวลาการวัลคาไนซ์นาน การเติมสารตัวเร่งในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะทำให้กระบวนการวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้น ปริมาณของสารตัวเร่งและกำมะถันจะเป็นตัวกำหนดปริมาณและชนิดของพันธะเชื่อมโยง (crosslink) ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (crosslink density) จะขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ ระบบการวัลคาไนซ์ ชนิดของสารตัวเร่ง เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ และอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาจลนพลศาสตร์ของการวัลคาไนซ์ (kinetics of vulcanization) ในยางธรรมชาติ เนื่องจากจลนพลศาสตร์เป็นวิชาที่ว่าด้วยอัตราเร็วและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี มีประโยชน์ในแง่ที่ทำให้เข้าใจกลไกของการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ทำให้ทราบถึงปริมาณและชนิดของพันธะเชื่อมโยง ซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของยาง นำไปสู่การควบคุมกระบวนการผลิตให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการได้ การนำความรู้ด้านจลนพลศาสตร์ของการวัลคาไนซ์ยางและสมบัติของยางที่ได้จากแบบจำลอง มาประยุกต์ใช้พัฒนาการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง

ซึ่งตัวอย่างในงานวิจัยนี้ คือ ยางรองคอสสะพาน จะนำมาซึ่งข้อมูลพื้นฐานและต้นแบบการวิจัยการพัฒนาผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติต่อไป

ยางรองคอสสะพานเป็นผลิตภัณฑ์ยางทางวิศวกรรม (Davey and Payne, 1964: Evans, 1983 : Freakley, 1978: Gent, 1992) ใช้เป็นส่วนประกอบที่สำคัญในการรองรับน้ำหนักเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันการเคลื่อนไหวของสะพานขณะที่อยู่บนตอม่อ เนื่องจากการขยายตัวและหดตัวของสะพานเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในแต่ละวัน ยางรองคอสสะพานมีหลายประเภท เช่น roller bridge bearing, rocker bridge bearing elastomeric laminated bearing เป็นต้น วัสดุที่นำมาทำอาจใช้โลหะหรือยาง แต่ที่ทำจากโลหะ มีข้อเสียหลายข้อ เช่น เกิดการกัดกร่อน ต้องมีการบำรุงรักษาป้องกันสนิม การหล่อลื่นต้องทำอย่างสม่ำเสมอ จึงนิยมยางรองคอสสะพานที่ทำมาจากยาง เพราะมีราคาถูกกว่าที่ทำจากโลหะ การบำรุงรักษาน้อย ไม่ต้องมีการหล่อลื่น ไม่เกิดสนิม แต่อาจจะเกิดการเสื่อมสภาพเร็วกว่าประเภทโลหะ (Gobelb, 1974: Lindley, 1962, 1970) ซึ่งอาจแก้ไขข้อด้อยนี้โดยการเติมสารป้องกันการเสื่อม สำหรับยางธรรมชาติที่มีจำหน่ายในปัจจุบันมีหลายประเภท หลายเกรด เช่น ยางแท่ง STR 5L ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพ เป็นต้น แต่ละประเภทมีราคา และคุณภาพที่แตกต่างกัน ดังนั้นการพัฒนาเพื่อให้ได้ยางรองคอสสะพานที่มีคุณภาพดี ราคาเหมาะสม ก่อให้เกิดความเสียหายต่อสะพานและเศรษฐกิจน้อยที่สุด การเบลนด์ (blend) ยางธรรมชาติที่มีคุณภาพและราคาที่แตกต่างกันจะเป็นแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาได้

1.2 การตรวจเอกสาร

วิไลพร และคณะ (2541) ศึกษาการออกแบบยางรองคอสสะพานด้วยคอมพิวเตอร์เบื้องต้น ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การผิดรูปของยางรองคอสสะพานด้วยวิธีไฟไนท์เอลเมนต์ และกำหนดให้ยางคอมปาวด์ที่ศึกษามีพฤติกรรมแบบวัสดุ hyperelastic ซึ่งสามารถใช้สมการพลังงานความเครียดอธิบายการผิดรูปเชิงกล โดยใช้หลักการวิเคราะห์พลังงานความเครียดของ Yeoh ที่ลดรูปสมการพลังงานที่ยู่ยากให้เป็นสมการที่ง่าย เป็นความสัมพันธ์ของความเค้นลดรูป (σ_r) กับ Invariant (I_1) ดังนี้ $\sigma_r = 2C_{10} + 4C_{20}(I_1 - 3) + 6C_{30}(I_1 - 3)^2$ โดย C_{10} , C_{20} และ C_{30} เป็นค่าคงตัวที่ได้จากการทดสอบการผิดรูปตามแนวแรงกดและแรงเฉือน ตามขั้นตอนมาตรฐานอังกฤษ

สาโรช และคณะ (2541) ศึกษาหาอัตราเร็วที่เพิ่มขึ้นในการวัลคาไนซ์ของยางสองชนิด คือ ยางธรรมชาติ และยางอีพีดีเอ็ม โดยนำยางทั้งสองชนิดมาผสมโดยใช้สูตรเดียวกัน หาเวลาการวัลคาไนซ์และระดับการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่อง oscillating disk rheometer (ODR) ที่อุณหภูมิ

ตั้งแต่ 120 – 190 °C พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของยางธรรมชาติและยางอีพดีเอ็มมีค่าใกล้เคียงกัน คือ 19.85 และ 17.91 kcal/mol ตามลำดับ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราในการวัลคาไนซ์ของยางจะสูงขึ้น โดยช่วงเวลาก่อนการวัลคาไนซ์ลดลง และอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติจะสูงกว่ายางอีพดีเอ็ม

Bhowmick (1980) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันในยางธรรมชาติที่ใช้สารตัวเร่งประเภทไดไฮโดมอร์โฟลีน (dithiodimorpholine) โดยใช้เครื่อง oscillating disk rheometer (ODR) ที่อุณหภูมิ 150 และ 180 °C ในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชัน พบว่า การเติมเขม่าดำจะช่วยเพิ่มปริมาณของพันธะ polysulfidic crosslink และเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา โดยพื้นที่ผิวของเขม่าดำจะช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการตัดพันธะกำมะถัน (desulfuration) และการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ไม่ต้องการ และพบว่าปริมาณการเกิด crosslink ที่อุณหภูมิ 180 °C ต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 150 °C

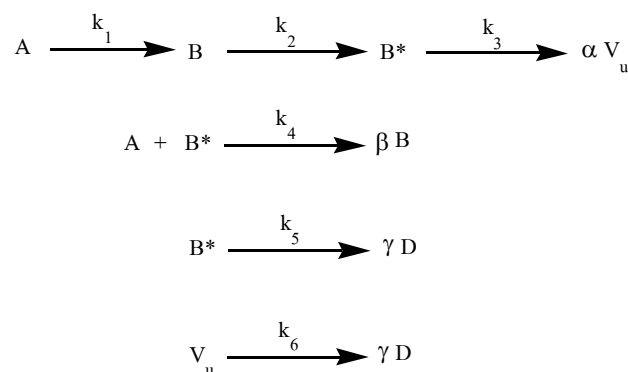
Hsich (1982) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันในยางธรรมชาติที่ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม โดยใช้เครื่อง oscillating disk rheometer (ODR) พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันเท่ากับ 75.3 kcal/mol และพบว่าปริมาณของเขม่าดำไม่ผลต่อค่าพลังงานกระตุ้น แต่การเพิ่มปริมาณเขม่าดำทำให้ระยะเวลาการวัลคาไนซ์ก่อนกำหนด (scorch time) ลดลง

Butler (1992) ศึกษาเชิงปริมาณถึงอิทธิพลของความชื้นและปริมาณน้ำที่มีผลต่อพฤติกรรมของการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติคอมปาวด์ซึ่งใช้ MBS (N-Morpholybenzothiazole-2-sulfenamide) เป็นสารตัวเร่งหลัก ตัวอย่างยางคอมปาวด์จะถูกทำให้มีความชื้นในปริมาณที่แตกต่างกัน จากนั้นจึงหาปริมาณน้ำที่มีอยู่ในตัวอย่าง และทำการทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ พบว่าระยะเวลาการวัลคาไนซ์ก่อนกำหนด (scorch time) ของยางคอมปาวด์มีความสัมพันธ์เป็นส่วนกลับกับปริมาณความชื้นและปริมาณน้ำ จากการศึกษากลไกปฏิกิริยาของน้ำที่มีผลต่อพฤติกรรมของการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ของสารตัวเร่ง MBS จะยับยั้งการชะลอการเริ่มการวัลคาไนซ์ก่อนกำหนด (delay-scorch time) และทำให้เกิด MBT (2-Mercaptobenzothiazole) ขึ้น ซึ่ง MBT มีผลทำให้อัตราการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์เพิ่มขึ้น

Chough และ Chang (1996) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความว่องไวของการวัลคาไนซ์ และโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (NR) ยางบิวตะไดอิน (BR) ยางสไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) และยางเบลนด์ (rubber blend) ของ NR/BR, NR/SBR และ SBR/BR ที่มีอัตราส่วนเป็น 35/65 และ 65/35 ในแต่ละตัวหาสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์ของยางคอมปาวด์สำหรับ

ผลิตยางรถที่ใช้กำมะถันเป็นสารวัลคาไนซ์ โดยใช้รีโอมิเตอร์ (rheometer) ที่อุณหภูมิ 140, 160 และ 180 °C และ differential scanning calorimeter (DSC) ที่อัตราการให้ความร้อน 5, 10, 20 และ 40 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนในการทดสอบ เนื่องจากอนุมูลอิสระของกำมะถัน (sulfur radicals) สามารถทำปฏิกิริยากับ allylic hydrogen ได้ง่ายกว่า hydrogen ตัวอื่น ในโครงสร้างของยาง ดังนั้นอัตราการวัลคาไนซ์ของยางจะขึ้นกับจำนวน allylic hydrogen ซึ่งจำนวน allylic hydrogen ของ NR, BR และ SBR เท่ากับ 7, 4 และ 3.3 ตามลำดับ ดังนั้นอัตราเร็วการวัลคาไนซ์ของ NR > BR > SBR สำหรับค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) จะแปรผกผันกับจำนวน allylic hydrogen คือ ถ้าจำนวน allylic hydrogen มาก ค่าพลังงานกระตุ้นจะต่ำ จึงเป็นการง่ายที่จะทำนายความว่องไวและสถานะของการวัลคาไนซ์โดยเปรียบเทียบกับจำนวน allyl group

Ding และ Leonov (1996) ศึกษาแบบจำลอง (model) ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันของยางธรรมชาติในระบบกำมะถันที่มีสารตัวเร่ง เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นฐานของ Coran ดังนี้



เมื่อ	A	=	สารตัวเร่งหรือสารประกอบเชิงซ้อนของสารตัวเร่งกับ Zn
	B	=	สารพอลิเมอร์ในขั้นก่อนเกิดพันธะเชื่อมโยง
	B*	=	รูปที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสารพอลิเมอร์ในขั้นก่อนเกิดพันธะเชื่อมโยง
	V _u	=	พันธะเชื่อมโยง
	D	=	ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา
	α, β, γ	=	ค่าปรับสมดุลของสมการ

จากการใช้เครื่อง ODR ในการติดตามการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชัน พบว่า k_2 เป็นอัตราเร็วที่ควบคุมการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชันและขึ้นกับอุณหภูมิ

Lin และ Huang (1996) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ เซชันของ siloxane-modified DGEBA epoxy resin ด้วยเทคนิค DSC โดยการหาค่าพลังงานกระตุ้น ด้วยการวัด DSC แบบการให้ความร้อนไม่คงที่ (non-isothermal) แล้วใช้สมมติฐานว่าที่จุดต่ำสุดของพีคการเปลี่ยนแปลงมีค่าเท่ากับศูนย์ กำหนดตามสมการ Arrhenius ด้วยวิธีการดังนี้

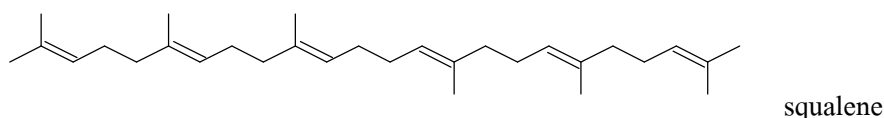
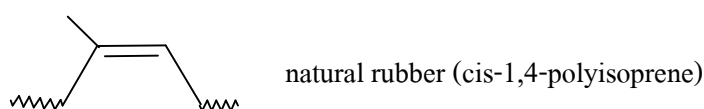
$$\text{สมการของ Ozawa คือ } \ln \beta = \ln A - (E_a R)/T_p \quad (1.1)$$

$$\text{สมการของ Kissinger คือ } -\ln(\beta/T_p^2) = -\ln(AR/E_a) + E_a/RT_p \quad (1.2)$$

เมื่อ	β	=	อัตราการให้ความร้อน ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
	E_a	=	ค่าพลังงานกระตุ้น (J/mol)
	T_p	=	อุณหภูมิที่จุดต่ำสุดของพีค (K)
	R	=	ค่าคงที่ของก๊าสมีค่าเท่ากับ 8.314 (J/mol.K)
	A	=	แฟกเตอร์ของความถี่ (Frequency factor, min^{-1})

Menon และคณะ (1998) ศึกษาผลของการใช้พลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) สองชนิดกับยางธรรมชาติ คือ phosphorylated cashew nut shell liquid (PCNSL) และ 2-ethyl hexyl diphenyl phosphate (Santicizer 141) ที่ระดับความเข้มข้น 10 - 20 phr พบว่าเมื่ออัตราส่วนของ ZnO ต่อ PCNSL เพิ่มขึ้น ทำให้ประสิทธิภาพการเกิดการเชื่อมโยง (crosslink) ต่ำลง เนื่องจากเกิดเป็น complex ขึ้นระหว่างกลุ่ม phosphate ของ ZnO และ PCNSL เป็นผลชักนำให้เกิดวัลคาไนซ์ช้าลง สมบัติด้านความทนต่อแรงดึง การทนไฟ และความต้านทานต่อการสลายตัวทางความร้อนจะดีขึ้น เมื่อใช้ PCNSL เนื่องจาก PCNSL จะเข้ากันได้ดีกับยางธรรมชาติ ต่างจาก Santicizer 141 ที่เข้ากันกับยางธรรมชาติได้ไม่ดี เกิดการบลูม (bloom) ที่ผิว

Rodriguez และคณะ (1999) ใช้แบบจำลองโมเดลกุล (Model Compound Vulcanization, MCV) เพื่อศึกษากระบวนการวัลคาไนซ์และวิเคราะห์ของผสมที่มีเพียงส่วนประกอบของกระบวนการวัลคาไนซ์ (สารตัวเร่ง กำมะถัน และสารกระตุ้น) โดยใช้ squalene แทนยางธรรมชาติ ซึ่งมีโครงสร้างคล้ายกับยางธรรมชาติ ดังแสดงในภาพประกอบ 1.1



ภาพประกอบ 1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติและ squalene

ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ทำภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) ที่อุณหภูมิ 140 °C จากการใช้ HPLC-MS ติดตามการเกิดปฏิกิริยา สามารถตรวจพบสารประกอบที่เกิดระหว่างปฏิกิริยา (intermediate compounds) เรียกว่า active sulfurating agent ทำหน้าที่เคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันไปยังสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon chain) ทำให้เกิดการเชื่อมโยงขึ้น และพบว่าการใช้สารตัวเร่งประเภท sulfenamide ร่วมกับ thiuram จะทำให้จำนวนของ active sulfurating agent เพิ่มขึ้น การเคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันจะดีขึ้น แต่ถ้าในระบบมีซิงค์ออกไซด์ (zinc oxide) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้น ช่วยกระตุ้นการทำงานของสารตัวเร่ง ทำให้การเคลื่อนย้ายโมเลกุลกำมะถันยิ่งดีขึ้น

Sadequ และคณะ (1999) ศึกษาอิทธิพลของสารตัวเร่งและระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ต่อค่า cure index ของยางธรรมชาติ (Standard Malaysian Rubber, SMR L) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ENR 25 โดยใช้เครื่องทดสอบความหนืดของยาง (MV 2000) ที่อุณหภูมิ 100 - 180 °C สารตัวเร่งที่ใช้ในการทดลอง คือ 2-mercaptobenzothiazole (MBT), tetramethylthiuram disulphide (TMTD), zinc dimethyldithiocarbamate (ZDMC), N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide (TBBS) และ diphenylguanidine (DPG) ระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ คือ ระบบกำมะถันปกติ (conventional, CV) ระบบเซมิอีวี (semi-EV) และระบบอีวี (EV) พบว่า cure index และค่าพลังงานกระตุ้นของ SMR L สูงกว่า ENR 25 เนื่องจากการกระตุ้นโดยกลุ่มอีพอกซีไดซ์ซึ่งอยู่ติดกับพันธะคู่ โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สารตัวเร่งที่มีหมู่แทนที่มาก (เช่น TBBS) จะมีแนวโน้มให้ค่า cure index และค่าพลังงานกระตุ้นสูงกว่าสารตัวเร่งที่มีหมู่แทนที่น้อยกว่า

Ploenpit และคณะ (2000) ศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันของยางธรรมชาติที่มี trans-1,4-polyisoprene (TPI) ผสมอยู่ในอัตราส่วน 30, 50 และ 70 % (w/w) มีการวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถันปกติ ระบบเซมิอีวี และระบบอีวี ซึ่งมีอัตราส่วนของกำมะถันต่อสารตัวเร่ง เท่ากับ 1.8:0.9, 1.5:1.5, และ 1.5:3 ตามลำดับโดยใช้เทคนิค DSC ในการศึกษาปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ภายใต้สภาวะสองแบบคือที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันไม่คงที่มีอัตราการให้ความร้อนที่ 5, 10, 15 และ 20 °C/min และคงที่โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิคงที่ที่ 140, 150, 160 และ 170 °C พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันไม่คงที่ตามวิธีการของ Ozawa, Kissinger และ Perkin-Elmer kinetic program มีค่าอยู่ในช่วง 67-92, 60-100 และ 120-1,066 kJ/mol ตามลำดับ และการศึกษาปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชันคงที่ พบว่าการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นโดยระบบ EV มีค่ามากที่สุดรองลงมา คือ ระบบ Semi-EV และ ระบบ CV ตามลำดับ ค่าพลังงาน

กระตุ้นในระบบ Semi-EV มีค่าเปลี่ยนแปลงไม่แน่นอน ส่วนในระบบ CV มีค่าสูงกว่าระบบ EV พลังงานกระตุ้นมีค่าอยู่ในช่วง 65-95 kJ/mol

Poh และคณะ (2000) ศึกษาอิทธิพลของสารแอนติออกซิแดนท์ที่ใช้ต่อค่า cure index ของยางธรรมชาติ (Standard Malaysian Rubber, SMR L) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ENR 25 และ ENR 50 โดยใช้เครื่องทดสอบความหนืดของยาง (MV 2000) ที่อุณหภูมิ 120 - 180°C สารแอนติออกซิแดนท์ที่ใช้ คือ 2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-tertbutylphenol) (AO 2246), poly-2,2,4-trimethyl-1,2'-dihydroquinoline (TMQ) และ *N*-isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine (IPPD) พบว่า AO 2246 ทำให้การวัลคาไนซ์เกิดขึ้นช้าลง จึงทำให้ค่า cure index และพลังงานกระตุ้นสูงกว่า TMQ และ IPPD เนื่องจากผลของการละลายและผลทาง steric (steric effect) ยาง SMR L จะให้ค่า cure index และพลังงานกระตุ้นสูงกว่า ENR เนื่องจากการกระตุ้นของพันธะคู่โดยกลุ่มอีพอกไซด์ในยาง ENR

Buzare และคณะ (2001) ศึกษาผลการบ่มเร่ง (ageing) ของยางธรรมชาติที่มีระบบการวัลคาไนซ์เซชันแบบต่าง ๆ โดยใช้ ¹³C-NMR ตรวจสอบโครงสร้างของการเกิดการเชื่อมโยง พบว่าโครงสร้างของการเชื่อมโยงที่ได้จากการวัลคาไนซ์เซชันระบบเปอร์ออกไซด์และระบบอีวีจะทนต่อการบ่มเร่ง ตรงข้ามกับโครงสร้างของการเชื่อมโยงจากระบบกำมะถันปกติ จะไม่ทนต่อการบ่มเร่ง เนื่องจากเกิดการแตกของพันธะ polysulfidic crosslink

Ehabe และคณะ (2001) เปรียบยางธรรมชาติคอมปาวด์ที่มีระบบการวัลคาไนซ์แบบต่าง ๆ คือ อีวี กำมะถันปกติ เปอร์ออกไซด์ และไดยูรีเทน เพื่อศึกษาอิทธิพลของระบบการวัลคาไนซ์ที่มีผลต่อพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ โดยยางคอมปาวด์จะวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 140 และ 160°C โดยแปรเวลาการวัลคาไนซ์ที่ 50%, 90%, 100% และ 200% ของเวลาการวัลคาไนซ์สูงสุด พบว่ายางธรรมชาติที่มีสารประกอบใกล้เคียงกันจะมีพฤติกรรมและสมบัติการวัลคาไนซ์ที่ต่างกัน ขึ้นกับระบบการวัลคาไนซ์ ระยะเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ ที่อุณหภูมิ 140°C จะเหมาะสำหรับการวัลคาไนซ์เพียงบางระบบเท่านั้น แต่ระบบเปอร์ออกไซด์ (peroxide) จะไม่เหมาะเนื่องจากการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์ไม่ดีพอที่จะทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้ ด้านสมบัติ compression set เมื่อเปรียบเทียบที่ระดับการวัลคาไนซ์เท่ากัน พบว่า ระบบอีวี และระบบเปอร์ออกไซด์จะให้ค่า compression set ต่ำกว่าระบบกำมะถันปกติและระบบยูรีเทน

Lewis และคณะ (2003) ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนยางธรรมชาติต่อยางโบรโมบิวไทล์ เขม่าดำ และสารตัวเร่ง TBBS ที่มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ และสมบัติทางฟิสิกส์ของยาง โดยใช้หลักสถิติ Response Surface Methodology (RSM) ในการออกสูตรยาง พบว่าอัตราส่วนยางธรรมชาติต่อยางโบรโมบิวไทล์ เขม่าดำ และสารตัวเร่ง TBBS มีผลต่อลักษณะการ

วัลคาไนซ์ และสมบัติทางฟิสิกส์ของยางแตกต่างกัน โดยเขม่าดำจะมีอิทธิพลต่อเวลาสกอซ เวลาสุก และสมบัติทางฟิสิกส์มากที่สุด

Lopez-Manchado และคณะ (2003) ศึกษาผลกระทบของการใช้ดินขาว 2 ชนิด คือ unmodified clay และ organoclay ที่มีต่อจลนพลศาสตร์การวัลคาไนซ์เซชันของยางธรรมชาติที่ใช้ในการผลิตยางในรถ ทดสอบพฤติกรรมการวัลคาไนซ์โดยใช้ curemeter ที่อุณหภูมิ 160 - 200 °C และ DSC ที่อุณหภูมิกองที่ ตั้งแต่อุณหภูมิ 160 – 200 °C ภายใต้สภาวะพลวัต (dynamic) ทำให้อัตราการให้ความร้อน 2, 5, 10, 15, 25 และ 50 °C/min พบว่า organoclay จะประพฤติตัวเป็นสารวัลคาไนซ์เร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เซชัน ทำให้เวลาสกอซและเวลาสุกสั้นลง ค่าพลังงานการกระตุ้นของกระบวนการวัลคาไนซ์มีค่าต่ำสุด เกิดการเชื่อมโยงสูง สังเกตได้จากค่าทอร์กที่มีค่าสูงสุด สำหรับ octadecylamine จะทำให้อัตราการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น เนื่องจากผลที่เสริมกันระหว่าง benzothiazyl (สารตัวเร่ง) กับ amine แต่การใช้ unmodified clay จะให้ผลการเปลี่ยนแปลงที่ไม่เด่นชัด

Wang และคณะ (2003) ศึกษาลักษณะเฉพาะของการเปลี่ยนแปลงทอร์กจากวัลคาไมเตอร์ (vulcameter) ระหว่างการวัลคาไนซ์เซชันของยางธรรมชาติและวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของการวัลคาไนซ์เซชัน พบว่าความเร็วของการเปลี่ยนแปลงทอร์กระหว่างการวัลคาไนซ์ประกอบด้วย 2 สภาวะ คือ สภาวะความเร็วเพิ่มและลด กระบวนการวัลคาไนซ์เซชันในสภาวะที่ความเร็วเพิ่มขึ้นสามารถอธิบายโดยใช้ สมการ

$$[\ln(M_H - M_t) - \ln A]^{1/\alpha} = -K_1^{1/\alpha}(t - t_0) \quad (1.3)$$

ซึ่งแตกต่างจากสมการที่เสนอโดย Coran คือ

$$V_{ut} = -(a K_3/K_4) \ln[(K_2 e^{K_1 t} - K_1 e^{K_2 t})/(K_2 - K_1)] \quad (1.4)$$

ค่า $K_1^{1/\alpha}$ ใช้เป็นค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาเพื่อนำไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_1) ตามสมการ Arrhenius กระบวนการวัลคาไนซ์ในสภาวะที่ความเร็วลดลง สามารถอธิบายได้ตามสมการ

$$\ln(M_H - M_t) = \ln B - K_1(t - t_{dis}) \quad (1.5)$$

เมื่อ	M_H	คือ	ค่าทอร์กสูงสุด
	M_t	คือ	ค่าทอร์กที่เวลา (t) ใด ๆ
	A และ B	คือ	ค่าคงที่
	K	คือ	ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา (rate constant)
	t_0 และ t	คือ	เวลาเริ่มต้นและเวลาใด ๆ ตามลำดับ
	V_{ut}	คือ	ความเร็วของการเปลี่ยนค่าทอร์ก

t_{dis} คือ เวลาที่สารตัวเร่งหรืออินเทอร์มีเดียต (intermediates) ทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์

α คือ อันดับปฏิกิริยา (reaction order)

Maridass และคณะ (2004) ใช้หลักสถิติ Response Surface Methodology (RSM) ในการทำนายพารามิเตอร์ คือ อุณหภูมิบิด (barrel) และความเร็วสกรู ของ counter rotating twin screw ที่ใช้ในการดีวัลคาไนซ์ (devulcanization) ของยางธรรมชาติ พบว่าในการดีวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ อุณหภูมิและความเร็วสกรูที่เหมาะสม คือ 219°C และ 20 rpm ตามลำดับ

Wang และคณะ (2004) ศึกษาจลนพลศาสตร์การวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติโดยใช้เครื่องวัลคาไมเตอร์ (vulcameter) ที่อุณหภูมิ $140 - 170^{\circ}\text{C}$ พบว่าค่าคงที่อัตราการวัลคาไนซ์ก่อนและหลัง t_{dis} (เวลาที่สารตัวเร่งหรืออินเทอร์มีเดียต (intermediates) ทำปฏิกิริยาหมดไป) เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของ MBT แต่ค่า t_0 (scoch time) และ t_{dis} ลดลง ค่าพลังงานกระตุ้นของกระบวนการวัลคาไนซ์เซชันก่อนและหลัง t_{dis} ลดลงเมื่อปริมาณ MBT เพิ่มขึ้น

1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.3.1 เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการวัลคาไนซ์ของยางแผ่นดิบและยางแท่งที่ผลิตในประเทศไทย

1.3.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของระบบการวัลคาไนซ์แบบต่าง ๆ ปริมาณและชนิดของสารเคมีที่ใช้ที่มีผลต่อสมบัติการนำไปใช้งานของยาง

1.3.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนเบลนด์ (blend) ของยางธรรมชาติที่มีราคาสูงและต่ำ ปริมาณกำมะถัน และสารตัวเร่ง ที่มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกล โดยใช้หลักสถิติที่เรียกว่า Response Surface Methodology (RSM) ในการออกสูตรยาง

1.3.4 เลือกสูตรที่เหมาะสมจากผลการทดลองที่ใช้หลักสถิติในการออกสูตรยาง เพื่อผลิตยางรองคอสะพานที่ผ่านตามมาตรฐาน มอก. 951-2533

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

1.4.1 ศึกษาอิทธิพลของระบบการวัลคาไนซ์ 3 ระบบ คือ กำมะถันปกติ เซมิอีวี และ อีวี ที่มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางแผ่นรมควัน (RSS No.3) ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางแท่ง STR 5L ยางแท่ง STR 5CV 60 ยางสกิม ยางแท่ง STR 20 ยางแท่ง STR 20CV 60 และยางเครพขาว

1.4.2 ทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางที่ผสมได้ที่อุณหภูมิ 150, 160, 170 และ 180°C ด้วยเครื่อง (moving die rheometer, MDR 2000)

1.4.3 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนเบลนด์ (blend) ของยางธรรมชาติที่มีคุณภาพดีและต่ำ สารตัวเติม และสารตัวเร่งที่มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ และสมบัติเชิงกลของยาง โดยใช้หลักสถิติที่เรียกว่า Response Surface Methodology(RSM) ในการออกสูตรยาง

1.4.4 จากข้อ 1.4.3 เลือกสูตรยางที่เหมาะสมจากกราฟคอนทัวร์มาผลิตยางรองคอสะพานที่ผ่านตามมาตรฐาน มอก. 951-2533

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ทราบถึงอิทธิพลของระบบการวัลคาไนซ์แบบต่าง ๆ ปริมาณและชนิดของสารเคมีที่ใช้ต่อสมบัติการนำไปใช้งานของยาง

1.5.2 ทราบถึงอิทธิพลของอัตราส่วนเบลนด์ (blend) ของยางธรรมชาติที่มีคุณภาพดีและต่ำ ปริมาณกำมะถัน และสารตัวเร่งที่มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ และสมบัติเชิงกลของยาง

1.5.3 เข้าใจกลไกของศาสตร์ของการวัลคาไนซ์ ซึ่งสามารถนำไปควบคุมกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์

1.5.4 เพื่อใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาการผลิตแผ่นยางรองคอสะพานที่มีคุณภาพ