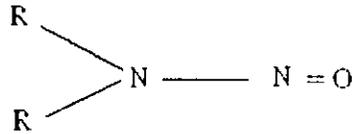




ซึ่งเป็นสารตัวเร่งที่ใช้มากที่สุดและเทคโนโลยีง่าย จากการตรวจไม่พบไนโตรซามีนแต่มีไนโตรเซทเทเบิลไดเอทิลลามีน ( nitrosatable diethylamine ) มากถึง 400 ppb เนื่องจากสารตัวเร่งพวกนี้จะสลายตัวให้ เอมีนทุติยภูมิ ( secondary amine ) โครงสร้างทั่ว ๆ ไป ของสารประกอบพวกเอ็น-ไนโตรโซ ( n- nitroso ) ดังภาพประกอบ 2



ภาพประกอบ 2 โครงสร้างของสารประกอบพวกเอ็น-ไนโตรโซ

เยอรมันเป็นประเทศแรกที่กำหนดระดับของไนโตรซามีนในผลิตภัณฑ์ยาง มีผลในวันที่ 1 มกราคม 1982 โดยกำหนดขอบเขตระดับของไนโตรซามีนและไนโตรเซทเทเบิลในจุกนมเด็ก และหัวคูด 10 ppb และ 200 ppb ตามลำดับ ซึ่งเป็นมาตรฐานโลก (Gorton, 1987)

การพรีวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติโดยการให้ความร้อนแก่น้ำยางที่มีส่วนผสมของพวกออร์แกนิกเปอร์ออกไซด์ ( organic peroxide ) ได้มีการศึกษามาเป็นเวลานานแล้ว อย่างไรก็ตามมีการตีพิมพ์เกี่ยวกับเรื่องนี้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น เพื่อหลีกเลี่ยงการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวัลคาไนซ์น้ำยางด้วยระบบซัลเฟอร์ปกติ ( conventional sulphur-vulcanised ) ที่มีปัญหาเรื่องการเกิดไนโตรซามีน ซึ่งจะมีผลโดยเฉพาะอย่างยิ่งในผลิตภัณฑ์จุกนมเด็ก โดยทั่วไประบบนี้จะให้ผลในการสุก (Curing) ช้ากว่า ระบบซัลเฟอร์-ไดโซโอคาร์บาเมต ( MA'ZAM MD SAID et al.,1990 )

การพรีวัลคาไนซ์ ด้วย ระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์มีข้อได้เปรียบกว่าการพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบซัลเฟอร์ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความโปร่งใสกว่าผลิตภัณฑ์จากน้ำยางวัลคาไนซ์ด้วยระบบซัลเฟอร์ในทางการค้า ซึ่งเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาน้ำยางกับส่วนผสมที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์และสารตัวเร่งซึ่งโดยปกติจะใช้ ซิงค์ไดเอทิลไดโซโอคาร์บาเมตเป็นสารตัวเร่งและ ซิงออกไซด์ ( zinc oxide , ZnO ) เป็นตัวกระตุ้น ( activator ) ในการใช้ซัลเฟอร์เป็นตัววัลคาไนซ์ จะทำให้เกิดซัลเฟอร์อิสระ ( free sulphur ) ซึ่งเป็นผลทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ใส และ เกิดปรากฏการณ์ที่ซัลเฟอร์ซึมออกมาที่ผิวของผลิตภัณฑ์ ( bloom ) นอกจากนี้ ZnO ที่ใส่เข้าไปจะทำให้ไปตัสเซียมที่ละลายน้ำหรือเกลือโซเดียมจะไม่กระจายแทนที่ซิงค์ที่ละลายน้ำได้ และซิงค์ออกไซด์จะทำให้ความใสของแผ่นฟิล์มและความเสถียรของน้ำยางลดลงถ้าใช้ที่ 0.2 phr หรือมากกว่านั้น นอกจากนั้นการพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ไม่จำเป็นต้องใช้สารตัวเร่งซึ่งเป็นตัวที่ก่อให้เกิด

สารที่ทำให้เกิดมะเร็งพวกไนโตรซามีน ( carcinogenic nitrosamines ) ซึ่งสารตัวเร่งสามารถทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนังได้ ( allergic skin reaction )

นอกจากนี้ในระบบซัลเฟอร์ยังมีปัญหาเรื่องการกระจายตัวของสารเคมีที่ละลายไม่ดีในส่วนผสมน้ำยาง อาจทำให้น้ำยางเกิดเป็นก้อนขึ้นและจะจับตัวจนหมด ดังนั้นสารเคมีที่จะใส่ลงในน้ำยางจะต้องมีการเตรียมให้ผิวของสารเคมีห่อหุ้มด้วยน้ำเสียก่อน และ ต้องบดในเครื่องบดเพื่อให้มีอนุภาคเล็กจะได้ไม่ตกตะกอน การทำเช่นนี้ต้องทำกับสารเคมีทุกตัวที่มีลักษณะเป็นผงแห้ง ๆ ในระบบซัลเฟอร์ รวมทั้งสารที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ คือ ซัลเฟอร์ เองด้วย ซึ่งปกติสามารถทำให้เข้ากันได้กับน้ำยางโดยใช้เทคนิคการบดหรือตัดให้มีขนาดเล็กลง และต้องให้ได้ขนาดเล็กลงน้อยกว่า 5 ไมโครเมตร จึงต้องใช้เวลาและพลังงานมากในอุตสาหกรรมน้ำยางที่จะลดขนาดซัลเฟอร์ให้มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมโครเมตรได้ ( Robert, 1988 )

ในงานวิจัยครั้งนี้จะทำการศึกษาระบบการวัลคาไนซ์น้ำยางระบบใหม่โดยใช้พวกน้ำตาลร่วมกับโมโนเมอร์อะคริลิก ( monomer acrylic ) สาเหตุที่เลือกใช้ระบบนี้เนื่องจากการใช้น้ำตาลฟรุคโตส ( fructose ) เป็นตัวกระตุ้น ( activator ) ในการทำพรีวัลคาไนซ์น้ำยางในระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ( MA ZAMMDSAID et al., 1990 ) ( Davies R.Tand Gazeley K.F, 1993 ) แล้วได้ผลดีและขณะเดียวกันก็มีการใช้โมโนเมอร์อะคริลิก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ร่วมกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในการวัลคาไนซ์น้ำยางด้วยรังสีอีกด้วย ( Aroonvisoot , P.and Makuuchi , K. 1994 ) ดังนั้นน้ำตาลที่เลือกใช้ได้แก่ น้ำตาลฟรุคโตส น้ำตาลกลูโคส ( glucose ) และน้ำตาลซูโครส ( sucrose ) เนื่องจากน้ำตาลซูโครสเป็นน้ำตาลไดแซคคาไรด์ ( disaccharide ) ที่เกิดจากน้ำตาลฟรุคโตส และ น้ำตาลกลูโคสซึ่งเป็นน้ำตาลประเภทโมโนแซคคาไรด์ ( monosaccharide ) มาจับกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ ( covalentbond ) ( Donald Vote and Judith G. Vote, 1995 ) ซึ่งสามารถถูกไฮโดรไลต์ ( hydrolyte ) ได้ โดยสารจำพวกกรด หรือโดยเอนไซม์ ( enzyme ) ที่ถูกผลิตจากจุลินทรีย์ ซึ่งสามารถทำได้ในห้องทดลองโดยใช้กรดเจือจาง แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยเอนไซม์ในร่างกาย ( รัชฎา, 2542 ) ซูโครสก็จะเกิดปฏิกิริยาแปรสภาพไปเป็นในรูปของน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตสได้

## ตรวจเอกสาร

๑

### 1. น้ำยางพรีวัลคาไนซ์

น้ำยางพรีวัลคาไนซ์หรือ “น้ำยางสุก” เตรียมขึ้นครั้งแรกที่ประเทศอังกฤษโดย Schidrowitz ในระยะปี ค.ศ. 1914 – 1918 ( บุญธรรม, 1987 ) ตั้งแต่นั้นมาก็ได้ปรับปรุงกระบวนการมาตลอด

โดยน้ำยางจะถูกเตรียม โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดการครอสลิงค์และตัวเร่งที่เหมาะสมลงในน้ำยางที่อุณหภูมิระหว่าง 30 – 80 °C จนกระทั่งเกิดการครอสลิงค์ในยางตามต้องการ

## 2. ผลทางโครงสร้างทางกายภาพในแผ่นฟิล์มน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

การครอสลิงค์ที่เกิดขึ้นในการวัลคาไนซ์น้ำยางจะมีประสิทธิภาพมากกว่าในยางก้อนที่ต้องนำมาบด เนื่องจากในน้ำยางมีปลายสายโซ่อิสระที่ช่วยทำให้การวัลคาไนซ์แข็งแรงขึ้น นอกจากนี้ฟิล์มน้ำยางจะช่วยยึดติดกรีของโครงสร้างภายในของเฟสน้ำยาง ซึ่งอนุภาคยางอยู่ใกล้กันในชั้นที่ประกอบด้วย โพรตีนและฟอสโฟไลปิด ( phospholipid ) ยกเว้นเมื่อมีการเติมสบู่หรือสารคงตัวลงไป เมื่อแผ่นฟิล์มแห้ง โครงสร้างนี้ซึ่งมีโพรตีน ( หรือส่วนที่ไม่ใช่ยาง ) ปรากฏเป็นร่างแหที่ยึดกันอยู่แต่กว้างออกไป ซึ่งส่วนนี้จะถูกทำลายอย่างมากเมื่อทำการบดด้วยลูกกลิ้ง (Chapman and Porter, 1988)

## 3. ส่วนผสมน้ำยางสำหรับการพรีวัลคาไนซ์ ( latex compounding )

น้ำยางสามารถนำมาใช้ได้โดยตรงกับอุตสาหกรรม หลักสำคัญคือต้องเติมส่วนผสมลงไป ในน้ำยางก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือส่วนประกอบ และ ช่วงของส่วนผสม ที่ใช้ในเทคโนโลยีน้ำยางจะกว้างกว่าในยางที่เป็นของแข็ง

หลักพื้นฐานของการผสม คือ ให้มีจำนวนของสารเติมน้อยสุด เพื่อที่จะให้แบบของกระบวนการและสมบัติผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสม โดยทั่วไปส่วนผสมน้ำยางจะประกอบด้วยสารเติมดังต่อไปนี้

3.1 สารรักษาสภาพรวมทั้งสารคงตัว ( stabiliser ) เพื่อให้มีความเสถียรเพียงพอที่จะทำการแปรรูป

3.2 สารวัลคาไนซ์ ( vulcanizing agent ) เพื่อทำให้เกิดการครอสลิงค์ในน้ำยาง

3.3 สารเร่งวัลคาไนซ์

3.4 สารป้องกัน ( protective agent ) หรือแอนติออกซิแดนซ์ ( antioxidant ) เพื่อให้มีระยะเวลาที่ยาวนานเหมาะสมในการเก็บ

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

#### 4. ระบบสารคงตัว

วัสดุที่ใช้เป็นสารคงตัวสำหรับส่วนผสมน้ำยางเป็นสารเคมีที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากถ้าส่วนผสมน้ำยางไม่มีความเสถียรเพียงพอต่อสภาวะการแปรรูป ก็ไม่สามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ปกติน้ำยางธรรมชาติจะมีสารคงตัวในตัวเองอยู่แล้ว คือ โปรตีน และ สบู่ แต่มีประสิทธิภาพเพียงเล็กน้อย ดังนั้นจึงต้องมีการทำให้ความเสถียรของส่วนผสมเพิ่มขึ้นโดยการเติมสารเคมีลงไป

ในการจุ่มน้ำยาง ส่วนผสมน้ำยางจะต้องถูกกวนอย่างต่อเนื่องเพื่อขยับยั้งการก่อตัวเป็นฟิล์มที่ผิวหน้า การเพิ่มความเสถียรจึงมีความจำเป็นเพื่อที่จะให้ได้ผลผลิตที่มีความเสถียรเพียงพอในขณะที่ทำการกวนเช่นเดียวกันอุตสาหกรรมการผลิตฟองน้ำก็มีการเติมสารคงตัวเพื่อให้น้ำยางผสมไม่สูญเสียการคงตัวเมื่อทำการกวนอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องมือทำฟองน้ำที่มีอัตราเร็วสูง (Gazeley et al., 1988 )

สารรักษาสภาพของน้ำยางอาจจะเป็น เบส สารป้องกันการเกิดคอลลอยด์ ( colloid ) หรือ สารที่ว่องไวที่ผิว ( surface-active agent ) ตัวอย่างสารที่เป็นเบส เช่น แอมโมเนีย ( ammonia ) หรือ โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น สารป้องกันการเกิดคอลลอยด์ และ สารที่ว่องไวที่ผิว ซึ่งรวมทั้ง คาร์บอกซิเลต ( carboxylate ) เช่น โปตัสเซียมโอเลอเตต ( potassium oleate ) ซัลโฟเนต ( sulphonate ) ออร์แกนิกซัลเฟต ( organic sulphate ) สารคงตัวแบบแคตไอออนิก ( cationic stabiliser ) สารคงตัวแบบแอมโฟเทอริก ( amphoteric stabiliser ) และสารคงตัวแบบนอนไอออนิก ( non-ionic stabiliser ) เป็นต้น ( Calvert, 1982 )

#### 5. ระบบสารวัลคาไนซ์

สารวัลคาไนซ์ เป็นสารที่ก่อให้เกิดการครอสลิงก์โมเลกุลของยางเพื่อการปรับปรุงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางให้ดีขึ้น ชนิดของสารครอสลิงก์โมเลกุลยางนี้จะแตกต่างกันออกไปในการใช้กับยางแต่ละชนิด อย่างไรก็ตามสามารถแบ่งเป็นพวก ๆ ได้ดังต่อไปนี้

5.1 ซัลเฟอร์และธาตุที่คล้ายซัลเฟอร์ สารที่ใช้เพื่อการวัลคาไนซ์มากที่สุด คือ ซัลเฟอร์ ทั้งนี้เนื่องจากซัลเฟอร์สามารถเกิดปฏิกิริยาการครอสลิงก์โมเลกุลของยางพวกไม่อิ่มตัว ( unsaturated rubber ) ได้ และนอกจากนี้ ธาตุอื่นอีก 2 ตัว ซึ่งอยู่ในหมู่เดียวกับซัลเฟอร์ นั่นคือ ซีลีเนียม ( selenium ) และ เทลลูเรียม ( tellurium ) ก็สามารุทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้เช่นเดียวกัน

5.2 การวัลคาไนซ์โดยสารอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์ ( nonsulphur vulcanization ) สำหรับสารวัลคาไนซ์ที่ไม่ใช่ซัลเฟอร์ แบ่งได้เป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

5.2.1 โลหะออกไซด์ ( metallic oxides ) ยางพวกคาร์บอกซิเลตไนไตรล์ ( carboxylate nitrites ) และยางเอสบีอาร์ ( SBR ) อาจวัลคาไนซ์ได้โดยปฏิกิริยาของซิงค์ออกไซด์กับหมู่

คาร์บอกซิเลต ( carboxylate ) ที่อยู่ในสายโมเลกุลยาง รวมทั้งการเกิดซิงค์ซอลท์ ( zinc salt ) โดยการเป็นกลางของหมู่คาร์บอกซิเลต

5.2.2 สารพวกที่มีหมู่ที่ไวต่อปฏิกิริยา 2 หมู่ (difunctional compounds) สารพวกนี้จะเกิดการครอสลิงค์โมเลกุลยาง โดยทำปฏิกิริยากับแขนงของสายโมเลกุล เช่น การใช้อีพอกซีเรซิน ( epoxy resin ) วัลคาไนซ์ยางไนไตรล์ ( nitriles ) ใช้ไฮโดรควิโนน ( hydroquinones ) วัลคาไนซ์ยางบิวไทล์ ( butyl ) และใช้ไดเอมีน ( diamine ) หรือไดไธโอ ( dithio ) วัลคาไนซ์ยางฟลูออโรโร เป็นต้น

5.2.3 สารเปอร์ออกไซด์ สารพวกอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ใช้วัลคาไนซ์ยางได้ทั้งพวกที่มีความอึดตัวและไม่อึดตัวหรือพวกที่ไม่มีหมู่ที่ไวต่อปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ สารพวกนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาในสายโมเลกุลยางโดยตรงแต่จะให้อนุมูลอิสระเพื่อการเกิดโครงสร้างการครอสลิงค์โดยคาร์บอนคาร์บอน กับสายโมเลกุลข้างเคียง

## 6. สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์

เหตุผลของการใช้สารเร่งวัลคาไนซ์ก็เพื่อการลดเวลา และ / หรือ ลดอุณหภูมิของการวัลคาไนซ์ยาง และยังเป็น การปรับปรุงคุณสมบัติให้กับผลผลิตอีกด้วย ในการลดเวลาการวัลคาไนซ์ยางนั้น โดยปกติจะขึ้นอยู่กับปริมาณและ / หรือ ชนิดของสารที่ใช้ อย่างไรก็ตามหลักการโดยทั่ว ๆ ไปที่ปฏิบัติกัน สรุปได้ดังนี้

6.1 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เพียงชนิดเดียว ( primary accelerators ) ให้พอเพียงที่จะวัลคาไนซ์ยางตามเวลาที่ต้องการ

6.2 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ซึ่งประกอบด้วยชนิดหนึ่งใช้ในปริมาณมาก และอีกชนิดหนึ่งใช้ในปริมาณน้อย ( 10-20 % of the total ) เพื่อช่วยเสริมและปรับปรุงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ การใช้ระบบวัลคาไนซ์โดยสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปดังกล่าวนี้ จะได้ผลผลิตที่มีคุณสมบัติดีกว่าการใช้ระบบสารใดสารหนึ่งเพียงอย่างเดียว

6.3 ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ที่มีปฏิกิริยาช้า ( delayed action accelerators ) กล่าวคือ สารประเภทนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาขณะกรรมวิธีก่อนการวัลคาไนซ์ ซึ่งเป็นการป้องกันปัญหาการเกิดยางวัลคาไนซ์ก่อนเวลา อย่างไรก็ตามสารดังกล่าวนี้ทำให้เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เมื่อถึงอุณหภูมิของการวัลคาไนซ์

## 7. สารเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์

สารพวกนี้จะช่วยเร่งอัตราการวัลคาไนซ์อย่างให้เร็วขึ้น โดยการทำให้สารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา เพื่อจะได้เกิดประสิทธิภาพมากขึ้น เชื่อกันว่าสารเสริมพวกนี้จะเกิดปฏิกิริยาเพื่อการเกิดรูปเป็นสารที่มีโครงสร้างซับซ้อน ( intermediate complexes ) กับสารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ ซึ่งสารที่มีโครงสร้างซับซ้อนดังกล่าวมีประสิทธิภาพต่อการเร่งให้ซัลเฟอร์เกิดความว่องไวต่อปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล ผลที่ได้คือการเร่งอัตราการวัลคาไนซ์อย่างให้เร็วขึ้น การแบ่งกลุ่มสารเสริมสารเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เป็นดังต่อไปนี้

7.1 สารพวกอนินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นโลหะออกไซด์ ได้แก่ ZnO ไฮเดรทไลม์ ( hydrated lime ) แมกนีเซียมออกไซด์ ( magnesium oxide ) และไฮดรอกไซด์ ( hydroxides ) เป็นต้น ในบรรดาสารต่าง ๆ เหล่านี้ ZnO เป็นสารที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป และมักใช้ร่วมกับกรดไขมันเพื่อการจัดรูปในเนื้อยางปริมาณการใช้ ZnO ประมาณ 2-5 phr

7.2 กรดอินทรีย์มักใช้ร่วมกับโลหะออกไซด์สารกลุ่มนี้ ได้แก่ กรดสเตียริก ( stearic acids ) กรดโอเลอิก ( oleic acids ) กรดลอริก ( lauric acids ) กรดปาล์มมิติก ( palmitic acids ) และกรดไมริสติก ( myristic acids ) เป็นต้น ปริมาณการใช้สารเหล่านี้ขึ้นอยู่กับชนิดของการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ แต่โดยปกติจะใช้ประมาณ 1-3 phr

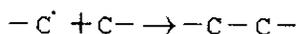
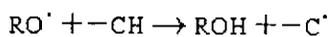
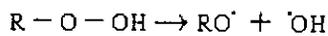
7.3 สารพวกที่มีฤทธิ์เป็นด่าง ( alkaline substance ) สารพวกนี้จะเพิ่ม pH ของยาง และทำให้อัตราการวัลคาไนซ์อย่างเร็วขึ้น โดยปกติในสูตรผสมยางส่วนใหญ่ ถ้ายางผสมมีฤทธิ์เป็นด่าง ยางนั้นจะมีอัตราการวัลคาไนซ์เร็ว ทั้งนี้เพราะกรดมีแนวโน้มที่จะชะลอความว่องไวของสารเร่งปฏิกิริยา วัลคาไนซ์ ตัวอย่างสารในกลุ่มนี้ ได้แก่ แอมโมเนีย เอมีน เกลือของเอมีนกับกรดอ่อน และยาง รีเคลมที่ทำโดยกระบวนการเป็นด่าง ( Morton, 1987 )

## 8. การครอสลิงค์น้ำยางโดยระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ( hydroperoxide system )

การเชื่อมโยงของน้ำยางโดยการเกิดอนุมูลอิสระจากเปอร์ออกไซด์ และระบบไฮโดรเปอร์ออกไซด์เคยเป็นที่รู้จักมาบ้างแล้ว ถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาเชิงพาณิชย์เพียงเล็กน้อยก็ตาม สิ่งที่น่าสนใจของระบบนี้ คือ เหมาะในการประยุกต์ทำผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ ซึ่งพบว่ามีความเป็นพิษต่อเนื้อเยื่อมนุษย์ต่ำ โดยสูตรทั่วไปจะประกอบด้วย น้ำยาง สารคงตัวและระบบรีดอกซ์ ( redox system ) เช่น เทอริวรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ( t-Butylhydroperoxide , t-BHPO ) และเตตระเอทิลีนเพนตะมีน ( tetrathylene pentamine ) เป็นต้น ( Robert, 1988 ) โดยสารเคมีแต่ละตัวมีหน้าที่ดังต่อไปนี้

### 8.1 ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (ininitiator)

การทำให้เกิดอนุมูลอิสระจากตัวเริ่มต้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น ใช้ความร้อน (thermal method) ใช้แสง (photochemical method) และจากปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox method) เป็นต้น ส่วนการสลายตัวโดยความร้อนเกิดเป็นอนุมูลอิสระนี้เริ่มต้นต้องมีค่าพลังงานการแตกตัวของพันธะ (bond dissociation energy) อยู่ในช่วง 100-170 kJ/mole สารประกอบที่มีค่าพลังงานการแตกตัวมากหรือน้อยกว่านี้ จะแตกตัวได้ช้าและเร็วจนเกินไป สารประกอบที่มีค่าพลังงานการแตกตัวอยู่ในช่วงนี้จะต้องมีพันธะ O-O S-S N-O อยู่ในโมเลกุล ในบรรดาสารประกอบเหล่านี้เปอร์ออกไซด์มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางที่สุด โดยใช้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์ (polymerize) แบบอนุมูลอิสระ ดังนี้ (Brydson, 1978)  $ROOR \rightarrow 2RO\cdot$  ส่วนในกรณีของสารพวกไฮโดรเปอร์ออกไซด์ก็สามารถที่จะเกิดได้เช่นเดียวกันคือ



ซึ่งจากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นได้ว่า เมื่อสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์แตกตัว จะให้อนุมูลอิสระซึ่งเป็นตัวไปดึงไฮโดรเจนอะตอมจากยาง ทำให้เกิดยางที่เป็นอนุมูลอิสระขึ้น และยางที่เป็นอนุมูลอิสระจะมารวมกันเกิดการครอสลิงค์ หรือรวมตัวกับสารอื่น เช่น สารตัวเร่ง หรือสารกระตุ้น เป็นต้น

#### 8.1.1 ชนิดของสารประกอบเปอร์ออกไซด์

8.1.1.1 เอซิลเปอร์ออกไซด์ (acyl peroxide) เช่น อะซิซิลเปอร์ออกไซด์ (acetyl peroxide) และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide)

8.1.1.2 อัลคิลเปอร์ออกไซด์ (alkyl peroxide) เช่น คิวมิลเปอร์ออกไซด์ (cumyl peroxide)

8.1.1.3 ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (hydroperoxide) เช่น เทอริวรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และ คิวมิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (cumyl hydroperoxide)

8.1.1.4 เปอร์เอสเทอร์ (perester) เช่น เทอริวรีบิวทิล เปอร์เบนโซเอต (t-butyl perbenzoate) MA'ZAM MD SAID และคณะ (1990) ได้ศึกษาผลการวัลคาไนซ์ของเปอร์

ออกไซด์แต่ละชนิด พบว่าเปอร์ออกซีคีตัล ( peroxyketal ) และไดเทอริวีร์บิวทิลเปอร์ออกไซด์ ( di-t-butylperoxide , tBP) มีประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ที่ดีที่สุด โดยจะให้ความเข้มข้นของการครอสลิงค์อย่างต่ำหลังจาก 24 ชม. ของการวัลคาไนซ์ที่ 100°C และพบว่าเปอร์ออกซีเอสเทอร์ ( peroxyester ) มีประสิทธิภาพมากกว่าเทอริวีร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่ 100°C แต่การเลือกใช้เปอร์ออกไซด์ไม่ได้คำนึงถึงประสิทธิภาพเท่านั้น 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<sup>-1</sup> ซึ่งค่านี้ขึ้นกับชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและอุณหภูมิที่ใช้งาน เปอร์ออกไซด์บางตัวและ เปอร์ออกซีเอสเทอร์ ถึงแม้จะมีประสิทธิภาพสูงแต่มีอุณหภูมิของการสลายตัวต่ำ และสารเหล่านี้มีอันตรายมากและทำให้เกิดกลิ่นในผลิตภัณฑ์ ดังนั้นเปอร์ออกไซด์ที่เลือกใช้งานนี้ คือ เทอริวีร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากมีความเสถียรในการเก็บรักษาดี มีราคาถูกและละลายน้ำได้ดี ซึ่งสามารถล้างออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ( DAVIES and GAZELEY, 1993 ) และมีอุณหภูมิในการสลายตัวสูง ( high self-accelerating decomposition temperature,  $T > 80^\circ\text{C}$  ) คือ เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ 95-105 °C

## 8.2 ตัวกระตุ้น

การสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเปอร์ออกซีเอสเทอร์ในน้ำยังสามารถกระตุ้นโดยใช้ตัวกระตุ้นที่เหมาะสม ตัวรีดิวซ์และสารเคมีต่าง ๆ ที่เป็นที่รู้จักกันในการช่วยให้เปอร์ออกไซด์สลายตัวในน้ำ ในการสุก ( cure ) ของโพลีเอสเทอร์ และในการพอลิเมอไรซ์แบบอิมัลชัน ได้มีการศึกษาประสิทธิภาพของตัวกระตุ้นที่ได้จากความเข้มข้นของการครอสลิงค์หลังจาก 6 ชม. ของการวัลคาไนซ์ที่ 60°C โดยใช้เทอริวีร์บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และสารกระตุ้น ได้แก่ ฟรุคโตส ( fructose ) เตตระเอทิลีนเพนตะมีน ( tetra ethylene pentamine ) มอลโตส ( maltose ) แลคโตส ( lactose ) กรดแอสคอร์บิก ( ascorbic acids ) ควิโนน ( quinone ) และอีกหลาย ๆ ตัว พบว่า ฟรุคโตส มีประสิทธิภาพมากที่สุดที่ใช้สำหรับเป็นตัวกระตุ้นของเทอริวีร์บิวทิลไฮโดร

เปอร์ออกไซด์ซึ่งคิดว่าจะระเหยที่อุณหภูมิประมาณ 2 เท่า นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์ มีค่าต่ำกว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน เนื่องจาก ความเข้มข้นสูงสุดของการครอสลิงค์แบบโพลีซัลฟิดิก ( polysulphidic ) จะให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงสุดมากกว่าที่เกิดจากการเชื่อมโยงแบบ คาร์บอน-คาร์บอน ( MA'ZAM, et al., 1990 )

### 8.3 สารตัวเร่ง

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวช่วยให้กระบวนการวัลคาไนซ์ของอีลาสโตเมอร์ ( elastomer ) เกิดเร็วขึ้น แต่ เป็นตัวเร่ง ที่มีประสิทธิภาพน้อยในการวัลคาไนซ์ Aroonvisoot, P. and Makuuchi, K. (1994) ยังได้ศึกษาการใช้เอคริลเลต คือ นอร์มัลบิวทิลอะคริลเลต ( n-butyl acrylate, n-BA ) เป็นสารไวปฏิกิริยา ( sensitizer ) ร่วมกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ในการวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติ ด้วยรังสีอีกด้วย

## 9. การทดสอบคุณสมบัติของยาง

วิธีการทดสอบต่างๆที่สะดวกในการคำนวณหาองศาของการครอสลิงค์ ในส่วนผสมน้ำยาง อาจทำได้โดยวิธีคลอโรฟอร์มนัมเบอร์ ( chloroform number ) การบวมพอง ( swelling ) ในตัวทำละลาย การคำนวณหาค่า PRM ( prevulcanizate relaxed modulus ) เป็นต้น ถึงแม้ว่าวิธีการทดสอบแบบคลอโรฟอร์มนัมเบอร์จะเป็นวิธีที่รวดเร็ว แต่ยากที่จะเปรียบเทียบระหว่างแต่ละชิ้นตัวอย่าง งานวิจัยนี้จึงใช้วิธีการหาสมบัติการบวมพองในตัวทำละลาย

### 9.1 สมบัติการบวมพอง

ยางที่ยังไม่คงรูปก็เหมือนกับพอลิเมอร์อื่น ๆ ที่จะบวมหรือพองในตัวทำละลายชนิดใดชนิดหนึ่ง ทั้งนี้เพราะตัวทำละลายจะถูกดูดซึมเข้าไปในยางหรือพอลิเมอร์จนกระทั่งโมเลกุลของยางหรือพอลิเมอร์สูญเสียแรงยึดเหนี่ยวภายใน ( inner cohesion ) และ โมเลกุลก็จะรวมกับตัวทำละลาย

การบวม หรือพองของยางที่วัลคาไนซ์แล้ว จะไม่ถูกกระทบกระเทือนจากองศาการครอสลิงค์ของยาง แต่จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างทางเคมีของยางและตัวทำละลาย โดยเมื่อยางวัลคาไนซ์ถูกแช่ในของเหลวจะมีสิ่งต่อไปนี้เกิดขึ้น ( Lee , 2534 )

1. เกิดการดูดซับของเหลวโดยยางทำให้เกิดการบวมพอง
2. เกิดการสกัดสารที่ละลายได้ออกจากยาง หรืออาจจะ
3. เกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างของเหลวและยาง

ปกติการบวมพองจะเกิดจากผลในข้อ 1 และ 2 การบวมพองจะเกิดขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพ การบวมพองในตัวทำละลายมีข้อได้เปรียบหลักคือ เวลาในการทำให้แผ่นฟิล์มแห้งและการถึงจุดสมดุลของการบวมพอง (Murry, 1982) ซึ่งความสมดุลของการบวมพองของยางวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการครอสลิงค์ ธรรมชาติของตัวทำละลายและยาง ซึ่งจะให้ระบบของยาง-ตัวทำละลาย ดังนั้นค่าความสมดุลของการบวมพองจะเป็นตัวชี้วัดความหนาแน่นของการครอสลิงค์ของยางวัลคาไนซ์ ความสมดุลของการบวมพองทำการคำนวณโดยแผ่นฟิล์มบางๆ ในตัวทำละลายซึ่งปกติจะใช้โทลูอีนและวัดการเพิ่มน้ำหนักหรือเส้นผ่าศูนย์กลางที่สภาวะสมดุล (Gorton and Pendle, 1976)

การคำนวณหาอัตราส่วนการบวมตัวหาได้ดังนี้ (Aroonvisoot and Makuuchi, 1994)

$$\begin{aligned} \text{อัตราการบวมตัว (Q)} &= 1 + (d_1/d_2)(W_2/W_1) - d_1/d_2 \\ \text{เมื่อ } W_1 &= \text{น้ำหนักของชิ้นยางก่อนแช่ในตัวทำละลาย} \\ W_2 &= \text{น้ำหนักของชิ้นยางหลังแช่ในตัวทำละลาย} \\ d_1 &= \text{ความหนาแน่นของชิ้นยางทดสอบ} \\ d_2 &= \text{ความหนาแน่นของตัวทำละลาย} \\ &\text{สำหรับ โทลูอีน เท่ากับ } 0.867 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

โดยอัตราส่วนการบวมพองมีความหมายดังนี้

ยางนั้นยังไม่วัลคาไนซ์ ( unvulcanized rubber )	$Q \geq 15$
ยางวัลคาไนซ์เล็กน้อย ( lightly vulcanized rubber )	$Q = 10-15$
ยางวัลคาไนซ์ปานกลาง ( moderately vulcanized rubber )	$Q = 7-10$
ยางวัลคาไนซ์เต็มที่ ( fully vulcanized rubber )	$Q \leq 7$

## 9.2 สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงได้สูงสุด ( Tensile strength )

สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงไม่เหมือนกับสมบัติด้านอื่น ๆ คือ ความต้านทานต่อแรงดึงจะไม่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อองศาของการครอสลิงค์ของโมเลกุลยางเพิ่มขึ้น แต่สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงจะเพิ่มขึ้น เมื่อองศาของการครอสลิงค์เพิ่มขึ้นจนถึงจุดหนึ่งแล้ว จากจุดนี้ หากยังมีการครอสลิงค์โมเลกุลยางต่อไปอีก สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ก็จะลดลง แล้วจะกลับสูงขึ้นอีก ลักษณะที่เป็นเช่นนี้ อาจเนื่องมาจาก การเกิดความแข็งแรง เพราะกระบวนการเรียงตัวเป็นระเบียบ

ของโมเลกุลยางที่ถูกบีบออก โดยเฉพาะอย่างยิ่งจะเกิดกับยางธรรมชาติ สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงสามารถหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$T_b = F/A$$

เมื่อ F คือ แรงดึงสูงสุดเมื่อยางถูกดึงจนขาดหน่วยเป็น กิโลกรัม, kg

A คือ พื้นที่หน้าตัดของแผ่นยาง หน่วยเป็น ตารางเซนติเมตร,  $\text{cm}^2$

หน่วย  $T_b$  เป็น กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ( $\text{kg/cm}^2$ )

ในหน่วย SI เป็นเมกะปาสคาล (MPa) ( $1\text{MPa} = 10.197 \text{kg/cm}^2$ )

### 9.3 สมบัติการยืดยางจนขาด (Elongation at Break)

เมื่อให้แรงดึงแก่ยางจะทำให้ความยาวของยางเพิ่มขึ้นจนยางขาด โดยผลการคำนวณจะออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ของความยาวที่ยางยืดออกจนขาด เมื่อเทียบกับความยาวเดิม หาได้จากสูตร

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

เมื่อ L คือ ความยาวของแผ่นยางเมื่อถูกดึงจนขาด

$L_0$  คือ ความยาวของแผ่นยางก่อนถูกดึง

### 9.4 สมบัติโมดูลัส (Modulus)

โมดูลัส คือ ความเค้นดึงซึ่งใช้ดึงยางที่ความเครียดที่กำหนดให้ มีหน่วยเป็น ปอนด์/นิ้ว<sup>2</sup> หรือเมกะปาสคาล ปกติจะมีการระบุความยาวของการดึงยางเสมอ เช่น ระบุว่ายืดยางออก 300% ของความยาวเดิม เป็นต้น สำหรับผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติที่ต้องการค่าโมดูลัสสูง เช่น จำพวกจุกนม เป็นต้น (วารกรณ์, 2530)

## 10. การผสมส่วนผสมน้ำยาง (mixing of compound)

การผสมส่วนผสมน้ำยางเป็นการกระทำที่ง่าย ใช้เครื่องมือไม่แพงแต่ให้ผลดี เริ่มต้นส่วนผสมถูกเติมลงในน้ำยางในขั้นตอนที่ถูกต้อง แต่สิ่งที่สำคัญมากกว่าขั้นตอนการผสม คือ ดิกรีของการกวน กลไกความเสถียรของการผสมน้ำยางธรรมชาติมีขอบเขตจำกัด การกวนอย่างแรงมีผลในการลดความเสถียรเป็นอย่างมาก ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องกวนอย่างแรงเพื่อให้ส่วนผสมเป็นเนื้อเดียวกัน การใช้เครื่องกวนที่มีความเร็วสูงหรือมีแรงเฉือนสูงจะทำให้ส่วนผสมผสมได้ดี ดังนั้นการกวนด้วยความเร็วต่ำก็เพียงพอที่จะทำให้ศูนย์กลางของเครื่องกวนมีประสิทธิภาพที่จะเคลื่อนผสมได้ ความเร็วสำหรับเครื่องกวนคือ 50 – 100 รอบ/นาที ในระหว่างการเติมส่วนผสมต่างๆ และความเร็ว 20 – 40 รอบ/นาที ในระหว่างกระบวนการบ่ม

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ระบบการวัดค่าไนซ์น้ำแบบใหม่โดยมีน้ำตาลร่วมกับนอร์มัลบิวริลอะโครเลตตามสัดส่วนที่เหมาะสม
2. ปริมาณของน้ำตาลและนอร์มัลบิวริลอะโครเลตที่เหมาะสมในการพรีวัลคาไนซ์น้ำอย่างร่วมกับเทอริวีบิวริลไฮโดรเปอร์ออกไซด์
3. ทราบปัจจัยและสภาวะที่เหมาะสมในการวัลคาไนซ์น้ำอย่างด้วยน้ำตาลซูโครสร่วมนอร์มัลบิวริลอะโครเลต