

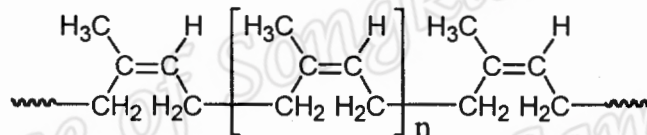
## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

##### 2.1.1 โครงสร้างทางเคมี

ยางธรรมชาติที่ได้จากยางพาราหรือเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) เป็นพอลิเมอร์ที่มีไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 94 โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบที่เหลือเป็นโปรตีน ไขมัน และเกลืออนินทรีย์อื่นๆ (เช่น ซีลีเนียม และอนุมูลของโลหะ เป็นต้น) มีหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันเป็น ไอโซพรีน ( $C_5H_8$ ) มาต่อกันเป็นโมเลกุลยาวเรียกว่า พอลิไอโซพรีน ( $C_5H_8$ )<sub>n</sub> โดย n มีค่าตั้งแต่ 5,000-15,000 ยางธรรมชาติประกอบด้วยโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000-3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 (ชัยวัฒน์, 2526) โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นไอโซเมอร์ชนิด *cis*-Isomer ดังนั้นจึงมักจะเรียกกยางธรรมชาติว่า *cis*-1,4-Polyisoprene ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (ชัยวัฒน์, 2526)

โครงสร้างหลักที่มีผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติ คือ

1. การมีองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนน้ำมัน แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี
2. มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันได้ดี แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกับออกซิเจนและโอโซน จึงเป็นสาเหตุการเสื่อมของยางธรรมชาติ
3. มีสายโซ่โมเลกุลที่เคลื่อนไหวหักงอไปมาและยืดหยุ่นได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพความยืดหยุ่น (Elasticity) ได้ดี และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้
4. โครงสร้างโมเลกุลที่สม่ำเสมอทำให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อยืด จึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง และทำให้มีค่าความแข็งแรงขณะไม่วัลคาไนซ์ (Green strength) สูง และความเหนียวติดกัน (Tack) ดี
5. มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องนำยางไปบดเพื่อให้โมเลกุลเล็กลงก่อนนำไปใช้งาน

## 2.1.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

### 2.1.2.1 ความแข็ง (Hardness)

ยางธรรมชาติสามารถวัลคาไนซ์ให้มีความแข็งต่าง ๆ กันได้ ตั้งแต่นุ่มมาก (เช่น 30-50 IRHD) ไปจนถึงความแข็งของยางอีโอบีไนต์ (มากกว่า 98 IRHD) การปรับความแข็งของยางทำได้โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณสารตัวเติมหรือการเปลี่ยนปริมาณกำมะถัน โดยช่วงของการใช้กำมะถันปริมาณ 10-20 phr จะให้ยางที่มีความแข็งคล้ายหนัง (Leather like) เหมาะสำหรับงานกระเบื้องยางปูพื้นและยางลูกกลิ้ง แต่ความแข็งแรงต่ำและเสื่อมสภาพได้ง่าย การใช้กำมะถันปริมาณ 30-50 phr ทำให้ได้ยางอีโอบีไนต์

### 2.1.2.2 ความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength)

ยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลที่สม่ำเสมอ ทำให้สามารถดกผลึกได้เมื่อดึง ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง ยางธรรมชาติที่ไม่มีสารตัวเติม (Gum vulcanizate) สามารถคอมปาวด์ให้มีความแข็งแรงสูงถึงประมาณ 30 MPa ซึ่งสมบัตินี้ทำให้ยางธรรมชาติมีความเหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์ที่มีความบาง นุ่ม และแข็งแรงได้ เช่น การทำถุงมือผ่าตัด ลูกโป่ง ถุงยางอนามัย สายยางยืด และยางรัด เป็นต้น

เนื่องจากยางธรรมชาติมีความแข็งแรงในตัวเองสูง จึงทำให้สามารถใช้สารตัวเติมราคาถูก เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตและดินขาว สำหรับในผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการความแข็งแรงเป็นสมบัติหลัก เช่น ยางรองพื้นรถ ยางปูพื้น และยางรองขาเก้าอี้ ซึ่งจากการที่ยางธรรมชาติสามารถใช้สารตัวเติมราคาถูกได้ ทำให้ยางธรรมชาติได้เปรียบกว่ายางชนิดอื่น ๆ ในด้านต้นทุนการผลิต การใช้สารตัวเติมชนิดเสริมแรงที่มีราคาแพง เช่น เขม่าดำ และซิลิกา จะใช้ต่อเมื่อต้องการความแข็งแรงสูงเท่านั้น เช่น ทำดอกยางรถยนต์ พื้นและสันรองเท้าคุณภาพสูง ยางหุ้มสายพานลำเลียงที่ใช้ลำเลียงสารที่ทำให้ยางมีความสึกหรอสูง เช่น แร่ โลหะ หรือกรวด เป็นต้น

### 2.1.2.3 ความสามารถในการยืดจนขาด (Elongation at break)

ยางธรรมชาติที่ไม่ผสมสารตัวเติมสามารถยืดได้สูงถึงประมาณ 1000 % ความสามารถในการยืดของยางธรรมชาติลดลงตามการเพิ่มปริมาณของสารตัวเติม และตามระดับของพันธะวัลคาไนซ์ การมีสมบัติด้านการยืดสูงทำให้สามารถใช้ยางธรรมชาติในการทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความยืดสูง เช่น เส้นยางยืด ยางรัดของและลูกโป่ง เป็นต้น

### 2.1.2.4 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance)

ยางธรรมชาติมีความสามารถในการดกผลึกได้ดีขณะถูกดึง จึงทำให้มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางสังเคราะห์อื่น ๆ ยกเว้นยางพอลิยูรีเทนที่เชื่อมโยงพันธะด้วยไอโซไซยาเนตและความต้านทานต่อการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพร่วมด้วย

### 2.1.2.5 การใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature flexibility)

คุณสมบัติเด่นอีกอย่างหนึ่งของยางธรรมชาติ คือ การที่มีความสามารถในการยืดหยุ่นได้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (Glass transition temperature,  $T_g$ ) มีค่าประมาณ  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังนั้นทำให้มีความเป็นยางได้ แม้อุณหภูมิต่ำเหนือกว่ายางชนิดอื่น ๆ ยกเว้น ยางบิวทาไดอิน และยางซิลิโคน เท่านั้น การใช้งานยางที่อุณหภูมิต่ำจะใช้ได้ในเวลาสั้น ๆ แต่ถ้าเป็นเวลานาน เช่น มากกว่า 1-2 วัน โมเลกุลยางจะเรียงตัวกันเกิดผลึกได้ โดยอัตราการเกิดผลึกมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิต่ำ  $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$  (พรพรรณ, 2540) นอกจากนั้นการผสมน้ำมันลงในยางธรรมชาติ จะทำให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม

### 2.1.2.6 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (Aging resistance)

พันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาในโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้อย่างรวดเร็วเมื่อใช้กัมมะถันเป็นสารวัลคาไนซ์ แต่พันธะคู่ก็เป็นจุดอ่อนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน ทำให้เกิดพันธะที่มีพลังงานพันธะต่ำ (C-O และ O-O) ทำให้เกิดการขาดของโมเลกุลได้ง่าย ทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ดังนั้นยางธรรมชาติจึงไม่เหมาะกับงานหลายชนิดที่ต้องการความต้านทานต่อการเสื่อมสภาพ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูงและมีโอโซนอยู่ด้วยเพื่อให้ได้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่มีความต้านทานต่อการเสื่อมดีขึ้นจึงผสมสารต้านออกซิเดชันและสารตัวเร่งประเภทโซอาโซลให้เกิดการวัลคาไนซ์โดยใช้ระยะเวลาสั้นที่อุณหภูมิต่ำไม่สูงเกินไป

### 2.1.2.7 ความทนทานต่อความร้อน (Heat resistance)

การใช้งานของยางธรรมชาติค่อนข้างจำกัดการใช้งานในสภาวะที่รุนแรงที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของยาง ยางธรรมชาติจึงไม่เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลานาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นยางบาง ซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก และจะไม่ใช้ยางธรรมชาติในกรณีที่ต้องยืดยางในบรรยากาศที่มีโอโซนอยู่ด้วย แต่ถ้าจำเป็นต้องใช้จะมีการผสมสารต้านออกซิเดชันและสารต้านโอโซน ซึ่งใช้เป็นสารช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพ การทำให้ยางธรรมชาติทนทานต่อความร้อนดีขึ้นจะต้องทำทั้ง 3 วิธีพร้อม ๆ กันคือ ระบบและวิธีวัลคาไนซ์ ระบบสารตัวเติม และระบบสารต้านออกซิเดชัน โดยระบบการวัลคาไนซ์แบบอีวี เปอร์ออกไซด์ หรือยูรีเทน จะให้ความทนทานต่อความร้อนดีขึ้น รวมทั้งควรทำการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำลง และให้ยางสุกน้อยลง

## 2.2 การดัดแปลงทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติ

### (Chemical modification of natural rubber molecules)

ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์เป็นยางที่มีความแข็งแรงเชิงกล (Mechanical strength) สูง มีสมบัติเด่นทางด้านการกระด้างตัว (Resilience) ความยืดหยุ่น (Elasticity) มีความต้านทานต่อการสึกหรอ (Abrasion resistance) ดีมาก นอกจากนี้ยังมีความต้านทานที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature resistance) และมีสมบัติพลวัตเชิงกล (Dynamic mechanical properties) ที่ดี ดังนั้นจึงมีการนำยางธรรมชาติไปใช้งานกันอย่างกว้างขวางในงานทางด้านต่าง ๆ เช่น ยางรถยนต์ และงานที่ต้องการ



ความยืดหยุ่น (Rubber springs) แต่ยางธรรมชาติมีสมบัติด้วยหลายประการ เช่น สมบัติหลังการบ่มเร่ง (Ageing properties) สมบัติการลื่นไถล (Wet grip properties) และความต้านทานต่อลมฟ้าอากาศ (Weathering resistance) จึงมีความพยายามในการดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติเพื่อแก้ไขข้อด้อยเหล่านี้ โดยทำการดัดแปลงโมเลกุลทั้งในสภาวะน้ำยาง (Latex state) สภาวะสารละลาย (Solution state) และในสภาวะหลอม (Molten state) การดัดแปลงทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทหลัก คือ (Gelling and Porter, 1988)

### 2.2.1 การดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติโดยการจัดเรียงพันธะเคมีใหม่

#### (Modification by bond rearrangement)

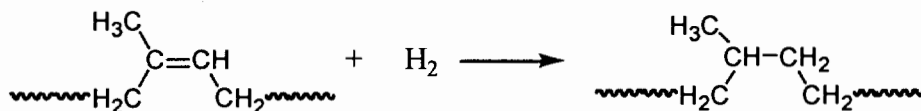
เป็นการดัดแปลงทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติโดยการจัดเรียงพันธะที่ตำแหน่งพันธะคู่ใหม่ ซึ่งวิธีการนี้จะไม่มีอะตอมใหม่บนโมเลกุลยาง เช่น การเชื่อมโยงโมเลกุลที่ตำแหน่งคาร์บอน-คาร์บอน (Carbon-carbon crosslinking) ปฏิิกิริยาไซโคลเซชัน (Cyclization) การเปลี่ยนไอโซเมอร์ซิส-ทรานส์ (*cis, trans*-Isomerization) และปฏิิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (Depolymerization) การดัดแปลงทางเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติโดยวิธีการนี้ได้ผลิตภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ ที่สำคัญมีดังนี้คือ

#### (1) ยางธรรมชาติเหลว (Liquid natural rubber, LNR)

ยางธรรมชาติเหลว คือ ยางธรรมชาติที่ถูกดีพอลิเมอร์ไรซ์ กล่าวคือ ทำให้โมเลกุลยางเกิดการขาดตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือ กระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีความหนืดต่ำ สามารถไหลได้ที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิต่ำกว่า  $100^{\circ}\text{C}$  ซึ่งจะประกอบด้วยสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลสั้น ๆ เช่น มีน้ำหนักโมเลกุล ( $M_w$ ) น้อยกว่า  $10^5$

#### (2) ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนท (Hydrogenated natural rubber, HNR)

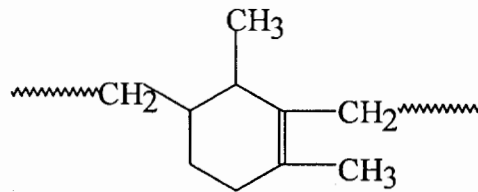
ปฏิิกิริยาไฮโดรจิเนชันใช้ในการปรับปรุงโครงสร้างยางธรรมชาติทำให้ได้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนทที่มีสมบัติทนต่อแสงและความร้อนได้ดีขึ้น เนื่องจากได้ยางธรรมชาติที่โมเลกุลมีความอึดตัวสูงขึ้น ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนทเป็นโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบสลับของเอทิลีนกับโพรพิลีนดังนี้



ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนทเป็นยางที่มีความเป็นผลึกสูงมาก และมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันสูงกว่ายางธรรมชาติเล็กน้อย จากการศึกษาที่ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนทเป็นยางที่มีความเสถียรต่อความร้อน จึงมักนำไปใช้งานที่ต้องการสมบัติเชิงความร้อนที่ดี เช่น การใช้งานเกี่ยวกับการสั่นสะเทือน (Vibration isolator) ที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น

### (3) ยางไซโคลส์ (Cyclized rubber)

ยางไซโคลส์เป็นอนุพันธ์ยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลยางให้มีส่วนพันธะที่ไม่อิ่มตัวลดลง โดยการทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่เป็นวงแหวน ทำให้ยางมีความแข็งแรงมากกว่าปกติ ยางไซโคลส์มีลักษณะเป็นผง หรือเรซิน สีน้ำตาลอ่อนมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีความแข็งแรงมากกว่ายางธรรมชาติทั่วไป เหมาะสำหรับทำกาวหรือใช้ผสมกับยางอื่นเพื่อเพิ่มความแข็งแรง มีความทนทานต่อการกัด ด่าง และตัวทำละลายอินทรีย์สูง ยางไซโคลส์มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 22



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของยางไซโคลส์ (Hashim *et al.*, 2002)

#### 2.2.2 การดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติโดยเพิ่มหมู่เคมีบนโมเลกุล

##### (Attachment of new chemical groups)

การดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการเพิ่มหมู่เคมีบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ โดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) หรือปฏิกิริยาการแทนที่ (Substitution reaction) โดยปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะเกิดที่ตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติได้อนุพันธ์ยางธรรมชาติที่สำคัญมีดังนี้

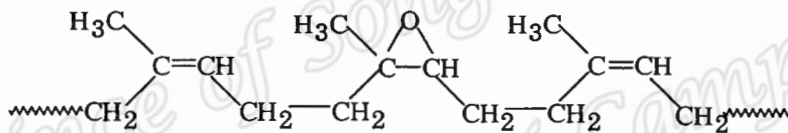
##### (1) ยางธรรมชาติคลอรีเนท (Chlorinated natural rubber, CNR)

การเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนท ทำได้โดยการผ่านแก๊สคลอรีนลงในสารละลายของยางธรรมชาติโดยมีคลอโรฟอร์มหรือคาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 50-100 °C ผ่านแก๊สคลอรีนอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบประมาณ 65% ในระหว่างผ่านแก๊สคลอรีนจะเกิดแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยาถูกปล่อยออกมา หลังจากยุติการผ่านแก๊สคลอรีนแล้ว นำสารละลายที่ได้ไปทำการกลั่นแบบรีฟลักซ์ จนกระทั่งไม่พบไฮโดรเจนคลอไรด์ถูกปล่อยออกมาอีก แล้วนำไปเติมเมทานอลเพื่อจับตัวยางคลอรีเนทฟิล์มของยางคลอรีเนทมีสมบัติสามารถป้องกันการซึมผ่าน (Impermeable) ของน้ำได้เป็นอย่างดี รวมทั้งสารละลายกรดและเบสอินทรีย์ด้วย ยางคลอรีเนทจึงใช้ประโยชน์เป็นตัวเคลือบผิวป้องกันการผุกร่อนได้เป็นอย่างดี

## (2) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นยางธรรมชาติที่ปรับสภาพโครงสร้างโดยใช้สารประเภทกรดเปอร์ออกซี (Peroxy acid) โดยยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้จะมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติมีความเป็นขั้วเกิดขึ้น สามารถทนต่อน้ำมันได้เช่นเดียวกับยางไนไตรล์ และทนทานต่อโอโซนและการซึมผ่านของอากาศได้ดีใกล้เคียงกับยางบิวทิล เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีพันธะคู่ในโครงสร้างน้อยลง และการมีวงแหวนอีพอกไซด์เกิดขึ้นแทนที่พันธะคู่จึงทำให้โมเลกุลเคลื่อนไหวและยึดหยุ่นได้มากขึ้น

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันสามารถเตรียมได้ทั้งในสภาวะสารละลายและสภาวะน้ำยาง แต่ในเชิงการค้ามักจะทำในรูปแบบน้ำยาง โดยใช้วิธีการเตรียมกรดเปอร์ฟอร์มิกในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* Performic epoxidation) โดยควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ น้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้จะต้องนำมาทำให้มีความเสถียรต่อกรดเสียก่อน โดยการเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรที่ไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60-70 °C นำน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้มาปรับสภาพให้เป็นกลาง หลังจากนั้นจับตัวด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำแล้วอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40 °C ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Hashim *et al.*, 2002)

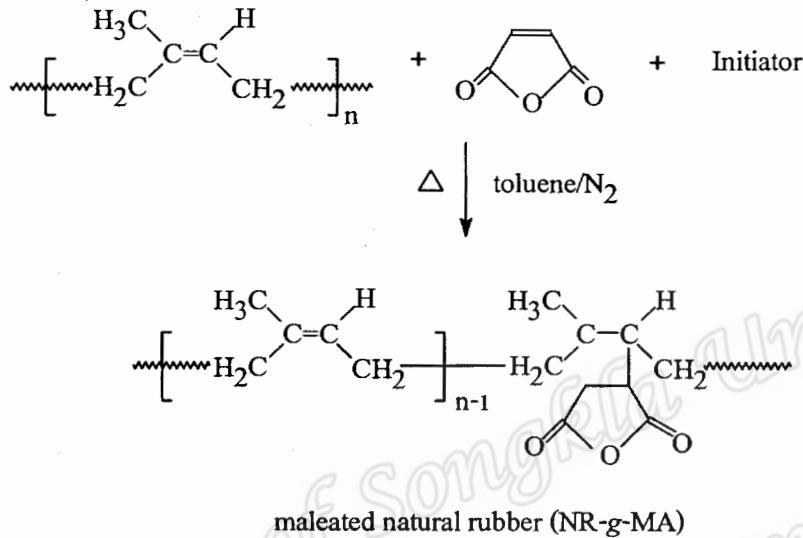
### 2.2.3 การดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาการเกาะติด (Modification by grafting reaction)

การดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยวิธีการนี้เริ่มทำตั้งแต่ในช่วงปี 1930-1939 โดยเป็นการทำปฏิกิริยาการเกาะติดโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติในสภาวะสารละลาย ยางแห้ง และสภาวะน้ำยาง แต่วิธีการทำปฏิกิริยาการเกาะติด (Grafting reaction) โคพอลิเมอร์ในสภาวะน้ำยางเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด มีรายงานการศึกษาวิธีการเตรียม การสังเคราะห์ และสมบัติของการเกาะติดโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรล์ เมทิลเมทาคริเลท เมทิลไวนิลอีทิลดีน สไตรีน คาโพรแลกโตน และพอลิเอทิลีนที่ใช้ระบบตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาต่าง ๆ อย่างไรก็ตาม Hammer *et al.* (1957) (อ้างโดย Hashim *et al.*, 2002) พบว่าเมทิลเมทาคริเลทและสไตรีนเป็นมอนอเมอร์ที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาการเกาะติดโคพอลิเมอร์กับยางธรรมชาติเพื่อให้ได้ระดับการเกาะติดในปริมาณสูง

การวิจัยศึกษาการทำปฏิกิริยาการเกาะติดโคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติในสภาวะสารละลาย เช่น การวิจัยของ Nakason *et al.* (2004) ศึกษาการเตรียมการเกาะติดโคพอลิเมอร์ระหว่างมาลิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติ (STR 5L) ในสภาวะสารละลายโดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย



จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีพบพีดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1780-1784\text{ cm}^{-1}$  และ  $1854\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการสั่นแบบยืดแบบสมมาตร (Symmetric stretching vibration) และไม่สมมาตร (Asymmetric stretching vibration) ของหมู่คาร์บอนิลในวงแหวนซักซินิกแอนไฮไดรด์ (Succinic anhydride ring) ตามลำดับ ซึ่งเป็นการพิสูจน์ว่ามีการเกาะติดของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ รูปแบบปฏิกิริยาการเกาะติดของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ แสดงดังรูปที่ 2.4



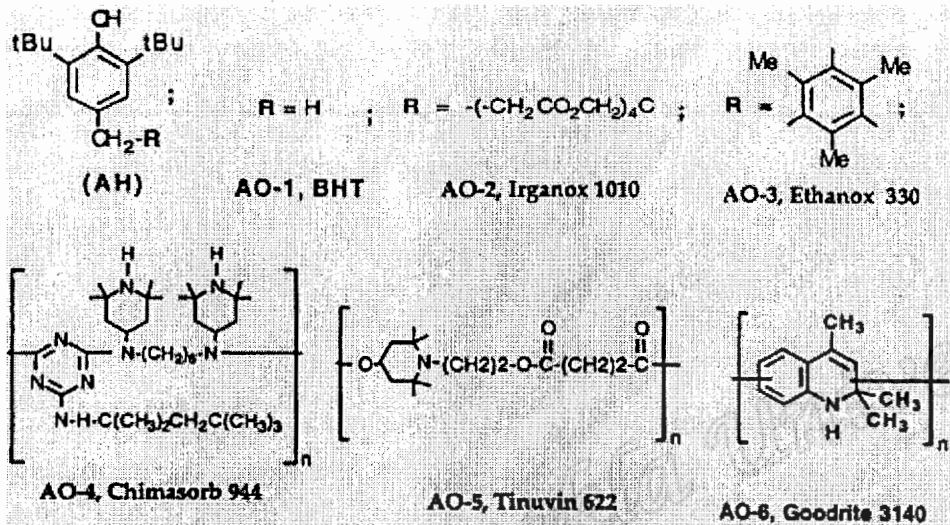
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกาะติดของมาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติ

(Nakason et al., 2004)

### 2.3 การตัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาการเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชัน

พอลิเมอร์ทางอุตสาหกรรมโดยปกติจะผลิตและแปรรูปที่อุณหภูมิสูงนั้นจะง่ายต่อการเกิดออกซิเดชันตลอดช่วงอายุการใช้งาน จึงมีการใช้สารต้านออกซิเดชันเพื่อยับยั้งการเกิดออกซิเดชันในพอลิเมอร์ซึ่งเป็นการป้องกันการสูญเสียสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ ซึ่งทำให้อายุการใช้งานของชิ้นงานสั้นลง งานวิจัยของ Al-Malaika (1999) ตระหนักทางด้านสิ่งแวดล้อม สุขภาพและด้านความปลอดภัยเป็นแรงกระตุ้นที่สำคัญในการดำเนินการวิจัยเกี่ยวกับการปรับปรุงระบบด้านความปลอดภัยและประสิทธิภาพของสารต้านออกซิเดชันในการใช้งานกับพอลิเมอร์จึงได้มีการคิดค้นวิธีการตัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาการเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชัน พบว่าสารต้านออกซิเดชันสามารถคงอยู่ในพอลิเมอร์ได้ดีขึ้นโดยที่ประสิทธิภาพของสารต้านออกซิเดชันไม่ได้ลดลง การเอาชนะปัญหาของการสูญเสียสารต้านออกซิเดชันทางกายภาพซึ่งปกติจะพบปัญหานี้เมื่อใช้สารต้านออกซิเดชันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ เช่น BHT (AO1) ซึ่งได้มีการพัฒนาโดยการผลิตสารต้านออกซิเดชันให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นและได้มีจำหน่ายด้วยได้แก่ Irganox 1010 (AO2) Ethanox 330

(AO3) แต่ก็ยังพบว่ายังมีการหายไปของสารต้านออกซิเดชันจากเนื้อพอลิเมอร์ซึ่งเกิดขึ้นจากการชะออกภายใต้สภาวะการใช้งานพอลิเมอร์ที่รุนแรง ปัญหาที่เกิดขึ้นนี้จึงนำไปสู่การพัฒนา รูปแบบการค้า โดยการใช้สารต้านออกซิเดชัน ทำเป็นโอลิโกเมอร์หรือสารต้านออกซิเดชันที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้นอีก เช่น HALS oligomeric photostabilizers Tinuvin 622 (AO4) และ Chimassorb 944 (AO5) สูตรโครงสร้างของสารต้านออกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ตัวอย่างสูตรโครงสร้างของสารต้านออกซิเดชัน (Al-Malaika, 1999)

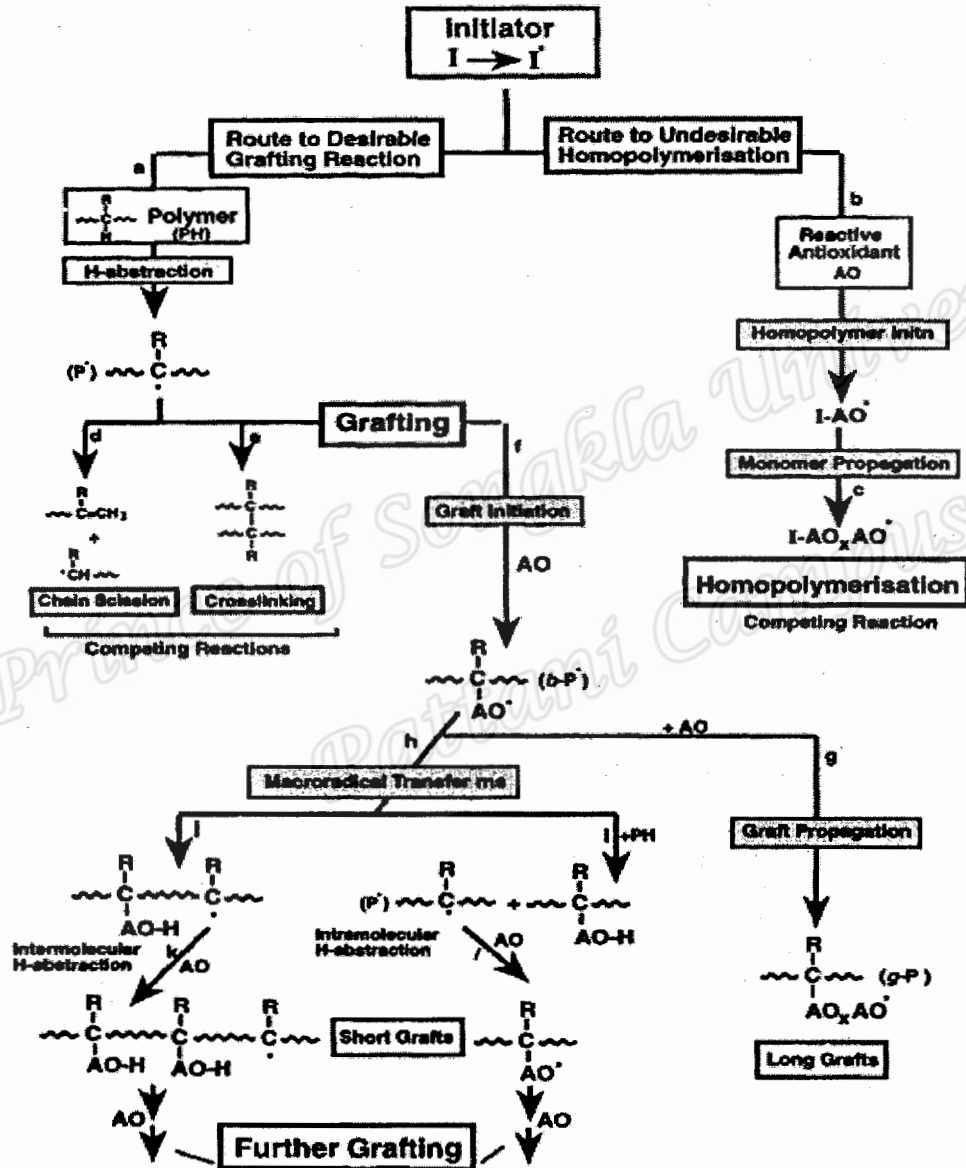
แนวทางที่เป็นทางเลือกเพื่อการผลิตสารต้านออกซิเดชัน ซึ่งไม่มีการสูญเสียทางกายภาพระหว่างการแปรรูปและสภาวะในการใช้งานซึ่งเป็นการนำสารต้านออกซิเดชันที่สามารถมาทำให้เป็นส่วนประกอบในโซ่พอลิเมอร์โดยการดัดแปลงโมเลกุลอย่างธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาการเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันเป็นอีกแนวทาง ซึ่งเป็นการสร้างพันธะทางเคมีระหว่างสารต้านออกซิเดชันกับพอลิเมอร์ ซึ่งสารต้านออกซิเดชันสามารถหลุดจากพอลิเมอร์ได้โดยทำลายพันธะทางเคมีเท่านั้นซึ่งเป็นวิธีการแก้ปัญหาที่ดีในเรื่องความคงอยู่ถาวรของสารต้านออกซิเดชันในพอลิเมอร์ ถึงแม้ว่าแนวทางการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์นี้จะประสบความสำเร็จและได้เป็นใช้ประโยชน์ได้แต่มันยังไม่ได้พัฒนาต่อไปเพื่อจำหน่ายทางการค้าอย่างเหมาะสม เนื่องจากราคาที่สูงในส่วนของการสังเคราะห์และการผลิตวัสดุที่มีความเป็นพิเศษเพื่อประยุกต์ใช้งานที่เฉพาะเจาะจง อีกนัยหนึ่ง การเกาะติดของสารต้านออกซิเดชันลงบนพอลิเมอร์มีความยืดหยุ่นและมีแนวทางที่หลากหลายมากกว่า 2 แนวทาง อย่างไรก็ตามข้อได้เปรียบในเรื่องความทนทานของสารต้านออกซิเดชันในพอลิเมอร์ กรณีทั้ง 2 กระบวนการสร้างพันธะทางเคมี (ปฏิกิริยาเป้าหมาย) ของสารต้านออกซิเดชันไปบนสายโซ่พอลิเมอร์ดำเนินต่อไปโดยการควบคุมให้มีการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ เช่น การลดการเกิดปฏิกิริยาการแข่งขันกับปฏิกิริยาการเกาะติดที่ไม่ต้องการจึงจำเป็นอย่างยิ่ง

ปฏิกิริยาเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันทำโดยการใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวริเริ่ม ปฏิกิริยาเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชัน ส่วนใหญ่ได้ถูกใช้เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้พอลิเมอร์



ปฏิกิริยาเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันกระบวนการของการเกาะติดสารต้านออกซิเดชันโดยใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวริเริ่มบนพอลิเมอร์เพื่อทำให้พอลิเมอร์มีความเสถียรจะมีความซับซ้อนกว่ากระบวนการของการผสมสารต้านการออกซิเดชันกับพอลิเมอร์ซึ่งวิธีนี้ใช้กับพอลิเมอร์ทั่วไป ปฏิกิริยาการเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันมีส่วนประกอบด้วยอย่างน้อย 3 ชนิด คือ พอลิเมอร์ ตัวริเริ่ม (เปอร์ออกไซด์) และมอนอเมอร์ที่ว่องไว (ในกรณีนี้ คือ สารต้านการออกซิเดชันที่ว่องไว) รูปที่ 2.6 แสดงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการเกาะติดสารต้านการออกซิเดชันบนพอลิเมอร์

การออกซิเดชันบนพอลิเมอร์



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการเกาะติดสารต้านการออกซิเดชันบนพอลิเมอร์ (Al-Malaika, 1999)

การสลายตัวของตัวริเริ่ม (I) เพื่อทำให้เกิดอนุมูลอิสระ (I•) ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่แข่งขันกัน 2 แบบ: ปฏิกิริยาแรกนำไปสู่การเกิดอนุมูลขนาดใหญ่ (Macroradicals) โดยเกิดการดึงไฮโดรเจนจากสาย

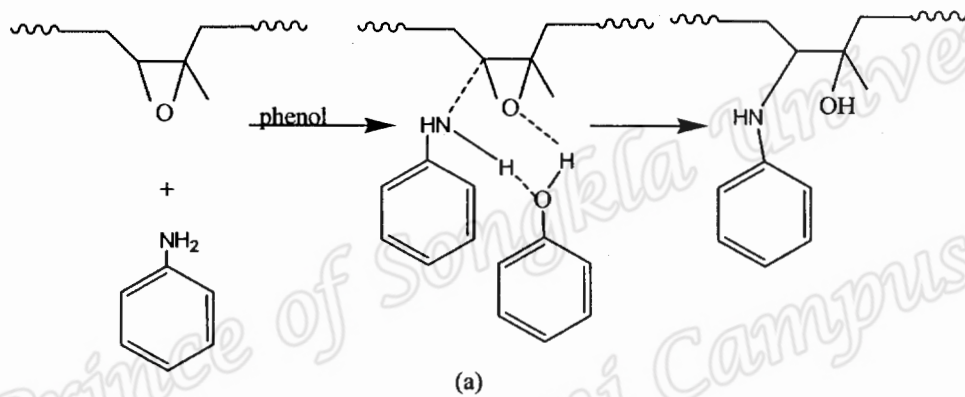
โซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้ คือ ปฏิกริยาการเกาะติดตามเป้าหมายที่เราต้องการ (ปฏิกริยา a) และปฏิกริยาที่ 2 นำไปสู่ปฏิกริยาไม่ต้องการ คือ การเกิดปฏิกริยาโซ่โมพอลิเมอร์ไรซ์ของมอนอเมอร์ สารต้านการออกซิเดชันที่ว่องไว (ปฏิกริยา b) การเกิดปฏิกริยาโซ่โมพอลิเมอร์ไรซ์ของสารต้านการออกซิเดชันที่ว่องไวเป็นผลเสียต่อปฏิกริยาการเกาะติดตามเป้าหมายที่เราต้องการ ทำให้ประสิทธิภาพการเกาะ ติดต่ำกว่าแบบแรก และสูญเสียความสามารถของสารต้านการออกซิเดชัน ที่เป็นเช่นนั้นเพราะโซ่โมพอลิเมอร์แสดงสมบัติที่ด้อยกว่าการเกาะติดโดยตรงและก็ยังง่ายต่อการสูญหายจากพอลิเมอร์เมื่อพอลิเมอร์สัมผัสกับตัวทำละลาย เรื่องนี้มันสำคัญเพราะฉะนั้นเพื่อลดหรือขจัดปฏิกริยาที่เราไม่ต้องการเพื่อให้เกิดปฏิกริยาการเกาะติดสารต้านการออกซิเดชันบนพอลิเมอร์ที่สูงสุด

กระบวนการที่แข่งขันไม่ต้องการอื่นๆที่เกิดขึ้นจากอนุภาคนขนาดใหญ่พอลิเมอร์ ( $P^*$ ) ที่เกิดจากกระบวนการเกาะติดแบบการใช้ข้อมูลที่อิสระนอกจากปฏิกริยาการเกาะติดแล้วอนุภาคนเหล่านี้สามารถเกิดปฏิกริยาการตัดสายโซ่ (Chain scission) (ปฏิกริยา d) หรือ เกิดการเชื่อมโยงของสายโซ่ (Crosslinking) (ปฏิกริยา e) ซึ่งผลที่เกิดจากปฏิกริยาทั้ง 2 จะทำให้สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป สิ่งที่พิจารณาการเกาะติดของสารต้านการออกซิเดชัน คือ ความซับซ้อนของธรรมชาติทางกายภาพ (Physical nature) โครงสร้างทางเคมี (Chemical structure) ความว่องไวของส่วนประกอบแต่ละตัวในระบบ และยังขึ้นอยู่กับปฏิกริยาและสภาวะของปฏิกริยาในกระบวนการที่ใช้ ยกตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาการเกาะติด (รูปที่ 2.6) จะเกิดได้ถ้าเกิดปฏิกริยาการถ่ายเทไฮโดรเจนในปฏิกริยา a และปฏิกริยา f คือ ปฏิกริยาการเริ่มการเกาะติด สำหรับปฏิกริยาการเกาะติด อนุภาคลอิสระของพอลิเมอร์และสารต้านออกซิเดชัน สามารถเกิดปฏิกริยาการเกาะติด ได้ 2 แบบ คือ เกิดเป็นอนุภาคลอิสระขนาดใหญ่ อนุภาคลอิสระนี้สามารถเกิดปฏิกริยาการเกาะติด โดยการดึงไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่นหรือจากภายในโมเลกุลเองเกิดการเกาะติดแบบ Short grafts (ปฏิกริยา h) ส่วนแบบที่ 2 อนุภาคลอิสระของพอลิเมอร์และสารต้านออกซิเดชัน ทำปฏิกริยากับสารต้านออกซิเดชันต่อไปเรื่อยๆ เกิดการเกาะติดแบบ Long grafts (ปฏิกริยา g) (Al-Malaika, 1999)

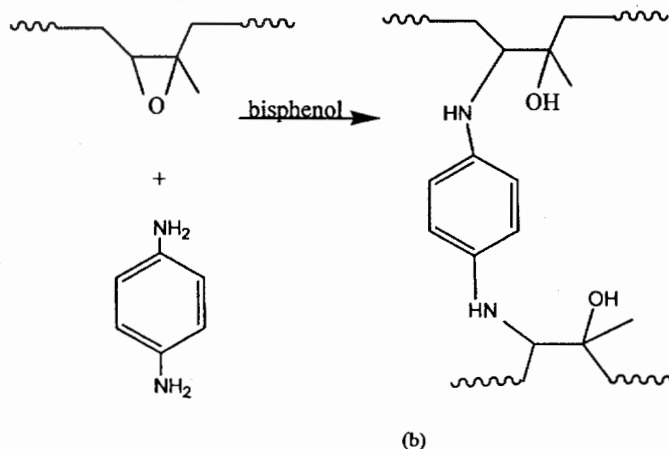
พิสุทธิณี (2547) ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติจับตัวกับ 4-Aminodiphenylamine เพื่อใช้แทนสารต้านออกซิเดชันแทนการออกสูตรยางปกติ เริ่มแรกเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง โดยใช้ Teric N-30 เป็นสารทำให้น้ำยางเสถียร โดยใช้ กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  จากนั้นศึกษาปฏิกริยาระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ กับ 4-Aminodiphenylamine ในรูปแขวนลอย และวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FT-IR ผลการทดลองพบการปรากฏของแถบการดูดกลืนแสงที่  $870\text{ cm}^{-1}$  และ  $1596\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสัมพันธ์กับหมู่อีพอกไซด์และหมู่เอมีนปฐมภูมิในยางธรรมชาติอีพอกไซด์และยางธรรมชาติเกาะติดกับสารต้านออกซิเดชัน

4-Aminodiphenylamine ตามลำดับ

Hashim and Kohjiya (1994) ศึกษาการเกาะติดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับ *p*-Phenylenediamine โดยใช้ Bisphenol A เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเป็นปฏิกิริยาลำดับที่ 1 โดยสัมพันธ์กับเอมีนและมีพลังงานกระตุ้น 67.5 kJ/mol ยางวัลคาไนซ์ที่ได้ให้ค่า Tensile strength 12.5-16.0 MPa ยางที่วัลคาไนซ์โดยใช้เอมีนมีความแข็งแรงมากกว่าใช้กำมะถันที่อุณหภูมิห้อง สอดคล้องกับ  $T_g$  ที่มีค่าสูง การวิเคราะห์ความเค้น-ความเครียด สามารถบ่งบอกได้ว่า ค่า  $T_g$  ที่สูงของยางที่วัลคาไนซ์โดยใช้เอมีนเป็นผลจากการเกิดการเชื่อมโยงของเอมีนและผลจากพันธะไฮโดรเจนของ Bisphenol A กลไกเริ่มจากฟีนอลทำให้พันธะ C-O ของหมู่อีพอกไซด์ มีพลังงานต่ำลง ทำให้พันธะอ่อนลง ขณะเดียวกัน หมู่เอมีนของอะนิลีนเริ่มสร้างพันธะกับ C ที่เกิดพันธะกับ O เมื่อพันธะ C-O แตกออก โดยที่ C จะสร้างพันธะกับ N ของหมู่เอมีนของอะนิลีน ส่วน O จะสร้างพันธะกับไฮโดรเจน เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล รูปที่ 2.7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ อะนิลีน และ *p*-Phenylenediamine



(a) ปฏิกิริยาการกราฟต์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับอะนิลีนที่มี Phenol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

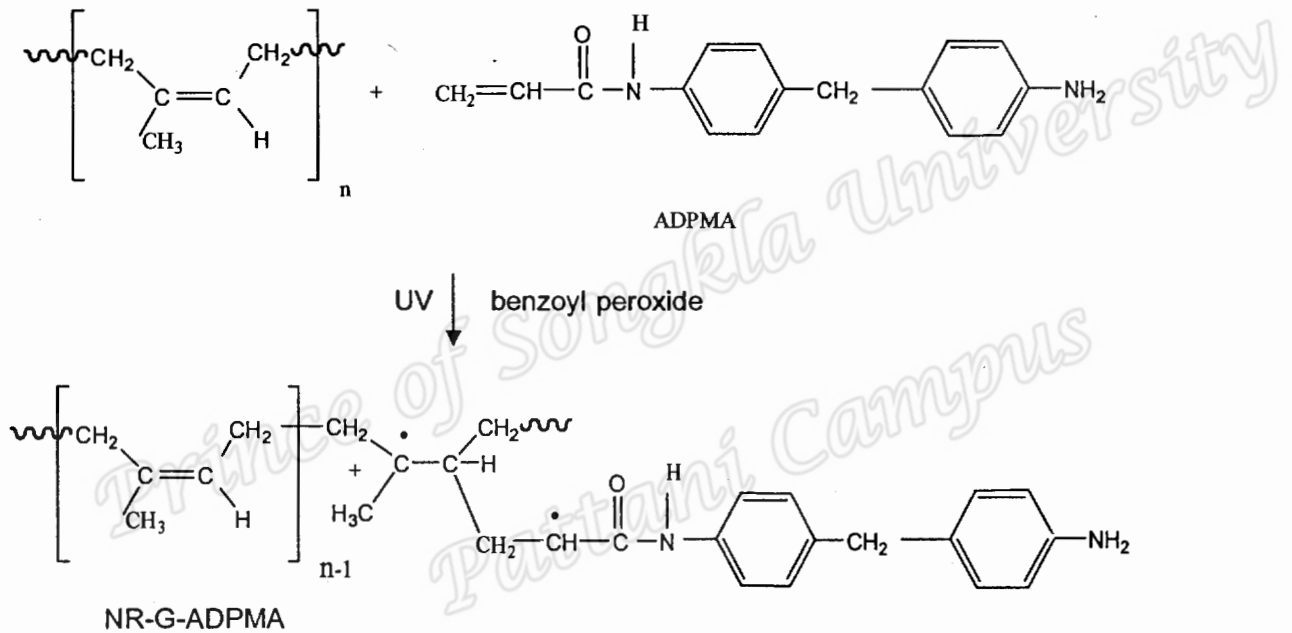


(b) ปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับอะนิลีนที่มี Bisphenol A เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ อะนิลีน และ *p*-Phenylenediamine



El-Wakil (2005) ดัดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาเกาะติดสารด้านออกซิเดชัน โดยเตรียมยางธรรมชาติการเกาะติด *N*-(4-Aminodiphenyl methane) (ADPMA) ซึ่งเป็นสารด้านออกซิเดชัน โดย *N*-(4-Aminodiphenyl methane) (ADPMA) สังเคราะห์จากปฏิกิริยาของ 4,4-Diaminodiphenyl methane กับ Acryloyl chloride เมื่อมี Triethyl amine ร่วมอยู่ด้วย กลไกการเกิดปฏิกิริยายางธรรมชาติการเกาะติด *N*-(4-Aminodiphenyl methane) (ADPMA) โดยการเกาะติด ADPMA กับ ยางธรรมชาติ จะใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารริเริ่มอนุมูลอิสระร่วมกับรังสียูวี (รูปที่ 2.8) การทดสอบสมบัติของยางที่ได้ด้วยเทคนิค IR ทำการศึกษาผลของการบ่มเร่งต่อสมบัติเชิงกล และสมบัติการบวมพอง พบว่า สารด้านออกซิเดชันที่เตรียมได้ทำให้คุณสมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ NBR และความคงทนของสารดีขึ้น



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเตรียมยางธรรมชาติการเกาะติด *N*-(4-Aminodiphenyl methane) (ADPMA)

(El-Wakil, 2005)

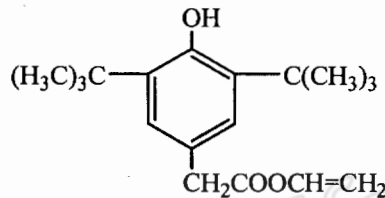
Sulekha *et al.* (1999) ศึกษาการใช้ *p*-Phenylenediamine เกาะติดกับ Chlorinated polyisobutylene ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พอลิเมอร์ที่เกาะติดกับ *p*-Phenylenediamine สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องมือ VPO (Vapor Phase Osmometry),  $^1\text{H-NMR}$ , IR และ TGA เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของพอลิเมอร์ที่เกาะติดกับ *p*-Phenylenediamine กับสารด้านออกซิเดชันชนิดเอมีนที่ใช้กันทั่วไปในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ พบว่ายางวัลคาไนซ์มีความทนทานต่อการสลายตัวและทนต่อโอโซนดีขึ้นกว่าวิธีทั่วไป

Sulekha *et al.* (2001) ศึกษาการใช้ *p*-Phenylenediamine เกาะติดกับ Chlorinated paraffin wax ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พอลิเมอร์ที่เกาะติดกับ *p*-Phenylenediamine สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องมือ VPO (Vapor Phase Osmometry),  $^1\text{H-NMR}$ , IR และ TGA เปรียบเทียบประสิทธิภาพของ

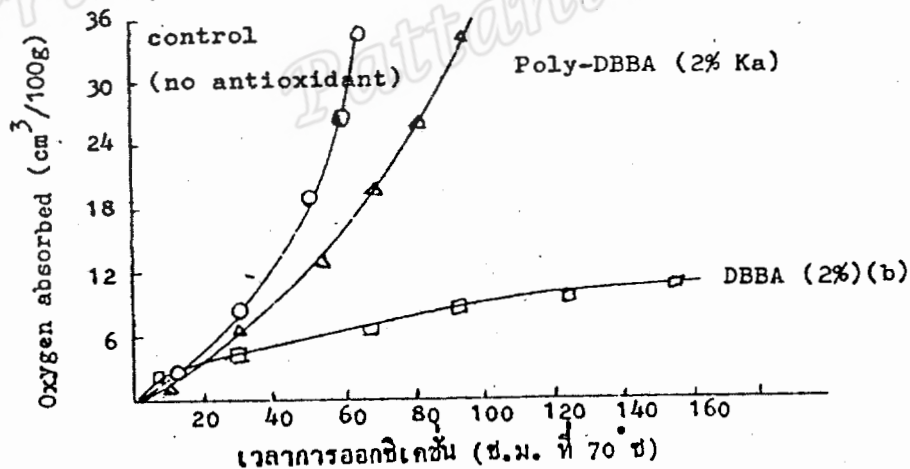
พอลิเมอร์ที่เกาะติดกับ *p*-Phenylenediamine ซึ่งเป็นสารต้านออกซิเดชันกับสารต้านออกซิเดชันชนิดเอมีนที่ใช้กันทั่วไปในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ พบว่าสารที่วัลคาไนซ์แล้วมีความทนทานต่อการสลายตัวได้ดีกว่า

Sulekha *et al.* (2004) ศึกษาการเตรียม *p*-Phenylenediamine ซึ่งเป็นสารต้านออกซิเดชันตัวใหม่ เปรียบเทียบประสิทธิภาพของโอลิโกเมอร์ที่เกาะติดกับ *p*-Phenylenediamine กับสารต้านออกซิเดชันชนิดเอมีนที่ใช้กันทั่วไปในอีลาสโตเมอร์ ตัวอย่างเช่น ยางธรรมชาติ/ยางสไตรีนบิวทาไดอีน และ ยางธรรมชาติ/ยางพอลิบิวทาไดอีน พบว่าโอลิโกเมอร์ที่เกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันมีความทนทานต่อการสลายและโอโซนเมื่อเปรียบเทียบกับสารที่เกาะติดกับสารต้านออกซิเดชันทั่วไป

นอกจากนั้นวิธีการเกาะติดสารต้านออกซิเดชันเข้าไปในยางในขณะเป็นน้ำยางก็มีการทำบ้างแล้ว โดยการใช้สารต้านออกซิเดชันที่มีหมู่ไวโนลอยู่ เช่น 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxy benzylacrylate ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้



สารเคมีนี้สามารถนำไปต่อกับโมเลกุลยางได้โดยใช้ระบบ Redox-initiating ผลปรากฏว่าการใช้วิธีการเกาะติดสารต้านการออกซิเดชันนี้ให้ผลดีกว่าการใส่สารต้านการออกซิเดชันเข้าไปตรงๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 อย่างไรก็ตามยังไม่มีมีการทำการค้าเลยในปัจจุบัน (พรพรรณ, 2528)



รูปที่ 2.9 เปรียบเทียบความเสถียรของยางวัลคาไนซ์ภายหลังจากที่ใช้ตัวทำละลายสกัดยางแล้ว (a) เติม Poly-DBBA เข้าไปในน้ำยาง (b) เติม DBBA เข้าไปเกาะติดกับน้ำยาง (พรพรรณ, 2528)

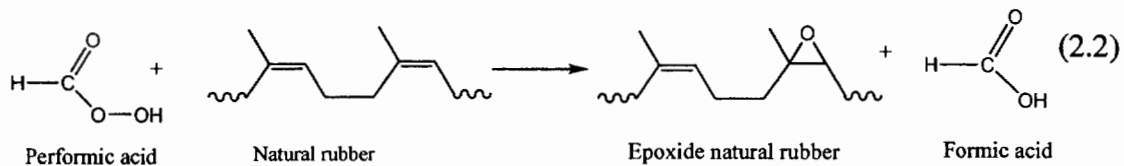
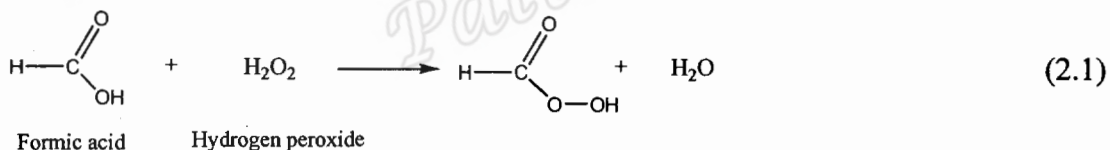
## 2.4 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติที่มีการปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติด้วยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่ตำแหน่งพันธะคู่ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีวงแหวนอีพอกไซด์ (Epoxide ring) กระจายอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ เรียกผลผลิตชนิดนี้ว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR) เพื่อให้ได้อุณหภูมิของยางธรรมชาติที่มีสมบัติที่ดีขึ้นและสามารถใช้งานได้กว้างขวางมากขึ้นเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติเดิม

### 2.4.1 ลักษณะทางเคมีของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

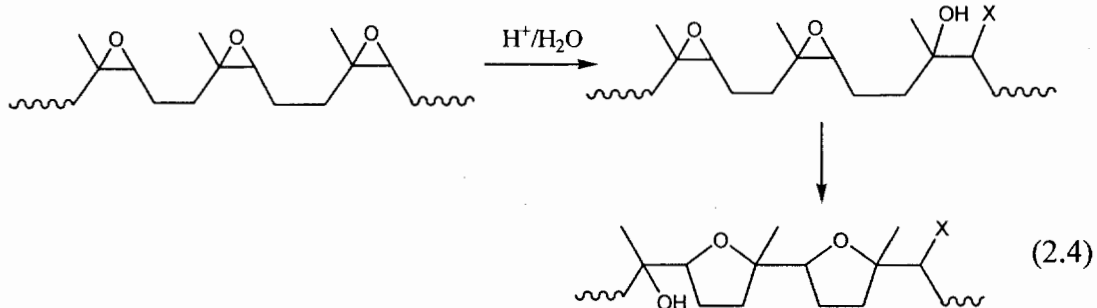
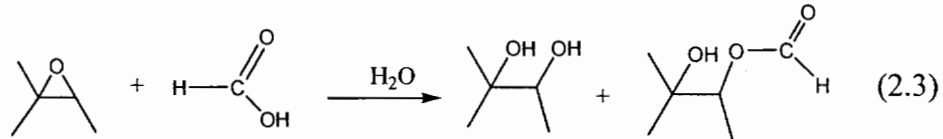
ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติและยางพอลิไดอินอื่นๆ สามารถทำในสภาวะที่เป็นน้ำยาง โดยทั่วไปจะใช้กรดเปอร์ออกซิดิกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิก (Gelling, 1983) ซึ่งอาจจะเตรียมเปอร์ออกซิดก่อน หรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์ออกซิดในขณะการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (in-situ) ก็ได้ การเกิดเปอร์ออกซิดในขณะทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันแสดงดังรูปที่ 2.10 อัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่นิยมอยู่ในช่วง 0.2-2.5 (Baker and Gelling, 1987)

ในกรณีที่ใช้กรดอะซิดิกจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เช่น กรดซัลฟูริกหรือซัลโฟนิก เพื่อช่วยให้เกิดเป็นเปอร์ออกซิด ในลักษณะเดียวกับสมการ (2.1) ส่วนการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ดังสมการ (2.2) จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่จะต้องควบคุมสภาวะของปฏิกิริยาอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงอีพอกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 คือ แบบแรกเป็นการแตกของหมู่อีพอกไซด์อย่างง่าย ซึ่งจะได้ไกลคอล (Glycol) และไฮดรอกซีเอสเทอร์ (Hydroxyester) ดังสมการ (2.3) สำหรับพอลิเมอร์ที่มีหมู่อีพอกไซด์อยู่ติดกันเมื่อเกิดการเปิดวงอีพอกไซด์จะได้ไซคลิกอีเทอร์ (Cyclic ether) เป็นผลิตภัณฑ์หลัก แสดงดังสมการ (2.4)



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้กรดเปอร์ฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Baker and gelling, 1987)





รูปที่ 2.11 ปฏิกริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ (Baker and Gelling, 1987)

#### 2.4.2 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxydized natural rubber, ENR) เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติ โดยใช้วิธีการเกิดกรดเปอร์ฟอร์มิกในขณะที่ทำปฏิกริยาอีพอกซิเดชัน (Hydrogen peroxide/formic acid *in-situ*) แสดงดังปฏิกริยาในรูปที่ 2.10 โดยควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกริยาเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ น้ำยางธรรมชาติที่นำมาใช้จะต้องนำมาทำให้มีความเสถียรต่อกรดเสียก่อน โดยการเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรที่ไม่มีประจุ (Non-ionic surfactant) จากนั้นนำมาทำปฏิกริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60-70 °C นำน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้มาปรับสภาพให้เป็นกลางหลังจากนั้นทำให้จับตัวด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำ แล้วอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40 °C

#### 2.4.3 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์

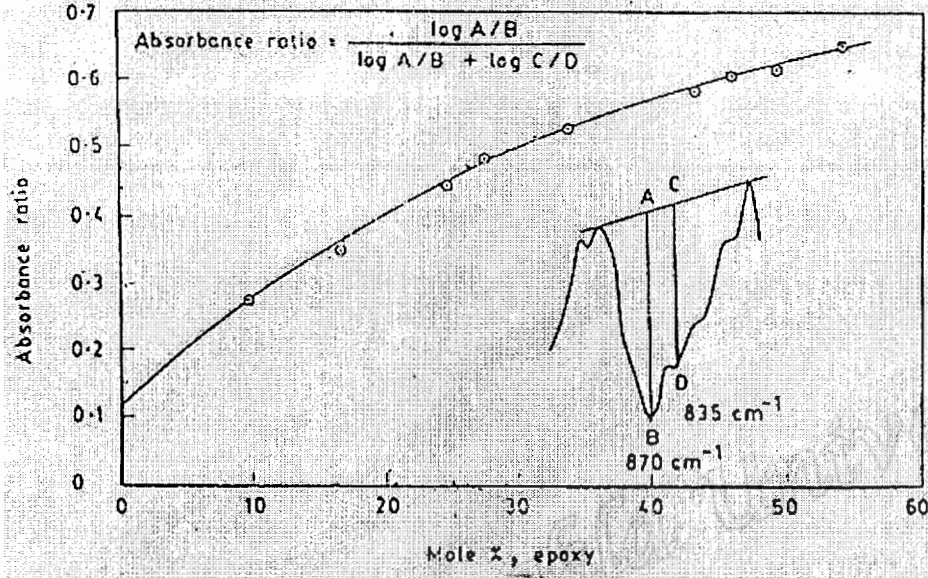
##### 2.4.3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Davey and Loadman, 1984)

เตรียมยางตัวอย่างให้อยู่ในรูปของสารละลายโดยใช้คลอโรฟอร์ม ( $\text{CHCl}_3$ ) เป็นตัวทำละลาย แล้วนำไปเคลือบลงบนแผ่นผลึกโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) จากนั้นนำไปอบเพื่อไล่ตัวทำละลายออกไป วิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะแตกต่างไปจากสเปกตรัมของยางธรรมชาติ กล่าวคือปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่อีพอกไซด์ที่ 870 และ 1240  $\text{cm}^{-1}$  เพิ่มขึ้นมา นอกจากนี้อาจปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่อื่นๆ อันเนื่องมาจากการเปิดวงแหวนของหมู่อีพอกไซด์ เช่น แถบการดูดกลืนของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ที่ 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  หมู่ฟูแรน (Furan group) ที่ 1065  $\text{cm}^{-1}$  และหมู่อีเทอร์ (Ether group) ที่ 1800-1650  $\text{cm}^{-1}$

คำนวณค่าอัตราการดูดกลืน (Absorbance ratio, Ar) เพื่อเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานโมลเปอร์เซ็นต์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Davey and Loadman, 1984)

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}} \quad (2.5)$$

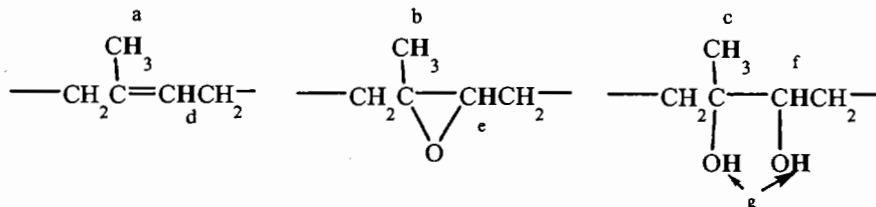
โดยที่  $a_{870}$  เป็นแถบการดูดกลืนอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $870 \text{ cm}^{-1}$   
 $a_{835}$  เป็นแถบการดูดกลืนอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $835 \text{ cm}^{-1}$

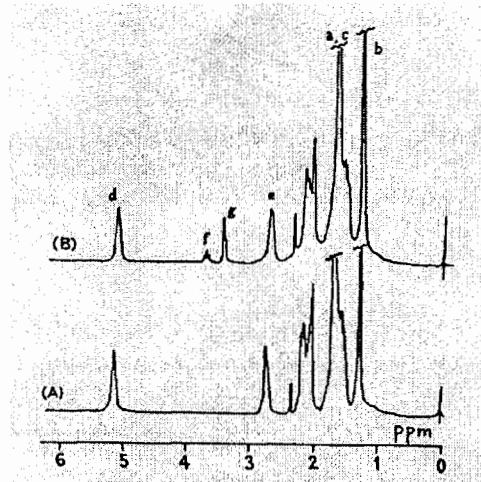


รูปที่ 2.12 กราฟมาตรฐานเปอร์เซ็นต์โมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์  
 จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR (Davey and Loadman, 1984)

#### 2.4.3.2 การวิเคราะห์หาหมู่ไอพอกไซด์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีชนิดโปรตอน ( $^1\text{H-NMR}$ )

นำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ผ่านการขจัดสารปนเปื้อน ละลายในดิวเทอเรทคลอโรฟอร์ม (Deuterated chloroform,  $\text{CDCl}_3$ ) โดยความเข้มข้นของสารละลายที่ได้จะต้องไม่เกิน  $0.01\% \text{ w/v}$  ซึ่งตำแหน่ง Chemical shift ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะอยู่ที่ตำแหน่ง  $2.70 \text{ ppm}$  นอกจากนี้ยังปรากฏตำแหน่ง Chemical shift ของหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ที่ตำแหน่ง  $3.7 \text{ ppm}$  และไอโซพรีน (Isoprene unit) ที่ตำแหน่ง chemical shift  $5.1 \text{ ppm}$  แสดงดังรูปที่ 2.13 และสามารถคำนวณค่าโมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่ไอพอกไซด์ได้จากสมการที่ 2.6 (Gan and Hamid, 1997)





รูปที่ 2.13 (A)  $^1\text{H-NMR}$  ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ และ (B)  $^1\text{H-NMR}$  ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ถูกไฮโดรไลซ์ไปบางส่วน (Gan and Hamid, 1997)

$$\text{mol\% Epoxide} = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.14}} \times 100 \quad 2.6$$

โดยที่  $A_{2.70}$  คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง chemical shift 2.70 ppm  
 $A_{5.10}$  คือ พื้นที่ใต้พีคที่ตำแหน่ง chemical shift 5.10 ppm

#### 2.4.4 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซด์

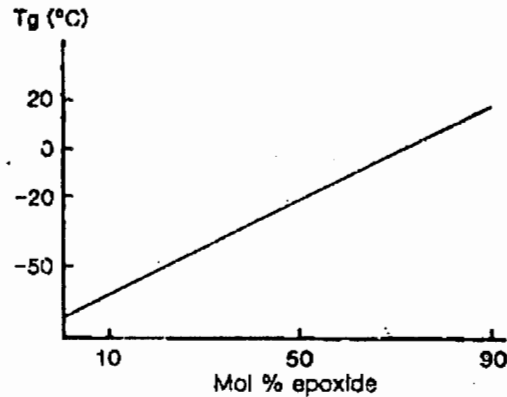
##### 2.4.4.1 ความเหนียวและความสามารถในการละลาย

ยาง ENR-25 และ ENR-50 มีค่าความเหนียวอยู่ในช่วง 75-90 หน่วย ดังนั้นจึง จำเป็นที่จะต้องทำการบดก่อน (Pre-mastication) ก่อนที่จะนำไปผสมกับสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะมีสภาพความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ส่วนความสามารถในการละลายของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะขึ้นอยู่กับระดับของการเกิดอีพอกซิเดชันและชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถละลายได้ง่ายขึ้นหากมีการบดมาก่อน ตัวทำละลายที่เหมาะสมได้แก่ โทลูอีน คลอโรฟอร์มและเตตราไฮโดรฟิวแรน (THF)

##### 2.4.4.2 ค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชัน (Glass Transition Temperature, $T_g$ )

การเกิดหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1 เปอร์เซ็นต์โมลบนโมเลกุลของยางธรรมชาติ จะทำให้ค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพิ่มขึ้นประมาณ  $0.93^\circ\text{C}$  (Gelling and Porter, 1988) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งพบว่า ยาง ENR-25 มีค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันประมาณ  $-47^\circ\text{C}$  และยาง ENR-50 มีค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันประมาณ  $-22^\circ\text{C}$





รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเมื่อเพิ่มระดับหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุล (Gelling and Porter, 1988)

## 2.4.5 การคอมปาวด์และการวัลคาไนซ์ (Compounding and Vulcanization)

### 2.4.5.1 การบดยาง

ก่อนการผสมสารเคมีจะต้องบดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ให้ نرم เสียก่อน โดยเฉพาะในกรณีที่จะต้องผสมยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นที่มีความหนืดน้อยกว่า การบดยางธรรมชาติอีพอกไซด์ อาจจะใช้เครื่องบดผสมยางสองลูกกลิ้งหรือเครื่องบดผสมยางแบบใดก็ได้

### 2.4.5.2 การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยระบบกำมะถัน

การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยระบบกำมะถัน สามารถเลือกใช้ได้ทั้งระบบวัลคาไนซ์ปกติ (Conventional vulcanization system, CV) ระบบวัลคาไนซ์ที่มีประสิทธิภาพ (Efficiency vulcanization system, EV) และระบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-efficiency vulcanization system, Semi-EV) โดยในระบบซีวี จะใช้กำมะถันปริมาณ 2-3.5 phr และสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิनाไมด์ 0.5 phr ซึ่งจะให้สมบัติด้านการบ่มเร็วกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ตัดแปลงโครงสร้างทางเคมี เมื่อเทียบกับระบบเซมิอีวีและระบบอีวี พบว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบเซมิอีวี (ใช้ปริมาณกำมะถัน 1.0-2.0 phr) และระบบอีวี (ใช้ปริมาณกำมะถัน 0.3-1.0 phr) มีความเหมาะสมที่จะใช้กับยางธรรมชาติอีพอกไซด์มากกว่า เนื่องจากมีการใช้กำมะถันปริมาณน้อยและใช้สารตัวเร่งมาก ทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงแบบโมโนซัลไฟด์ได้มากกว่า นอกจากนั้นการเลือกใช้สารที่มีความเป็นต่างก็มีผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยเช่นกัน

## 2.4.6 สมบัติเชิงฟิสิกส์ (Physical properties)

### 2.4.6.1 การเกิดผลึกเมื่อยืด (Strain induce crystallization)

การศึกษายางธรรมชาติอีพอกไซด์วัลคาไนซ์ที่ไม่มีสารตัวเติมด้วย X-ray diffraction (Davies et al., 1983 อ้างโดย Gelling and Porter, 1988) พบว่ายางชนิดนี้สามารถเกิดการเกิดผลึกได้เมื่อยืด และจะเห็นการเกิดผลึกได้อย่างชัดเจน ซึ่งพบว่าปริมาณการเกิดผลึกของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในขณะยืดออก 400 % ระดับการตกผลึกในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ 25 และ 50

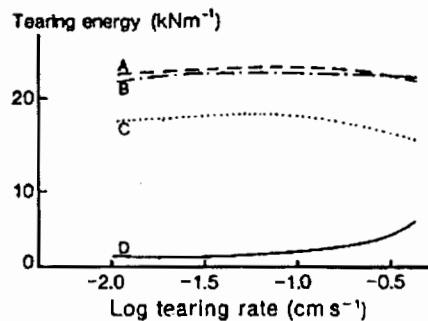
โมลเปอร์เซ็นต์ จะใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ แต่จะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อระดับปริมาณหมู่ไอพอกไซด์ในโมเลกุลยางเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณการเกิดผลึก (Crystallinity) ของยางธรรมชาติไอพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซด์ระดับต่างๆ ที่ระดับการยืดของยาง 400 % (Davies *et al.*, 1983 อ้างโดย Gelling and Porter, 1988)

Rubber	Crystallinity (%)
NR	11
ENR-25	11
ENR-50	10
ENR-75	4
ENR-95	2

#### 2.4.6.2 สมบัติความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางวัลคาไนซ์ที่ไม่มีสารตัวเติม

ยางธรรมชาติไอพอกไซด์สามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึงให้ยืดออกทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง แต่เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ สมบัติเหล่านี้ของยางธรรมชาติไอพอกไซด์จะมีค่าต่ำกว่า นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติไอพอกไซด์กับยางเอสบีอาร์ (Styrene-butadiene rubber, SBR) และยางธรรมชาติ ดังแสดงในรูปที่ 2.15 จะเห็นว่าทุกช่วงของอัตราการฉีกขาด (Tearing rate) ยางธรรมชาติไอพอกไซด์มีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง เมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ไม่สามารถตกผลึกได้ เช่น ยางเอสบีอาร์ แต่มีค่าต่ำกว่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังพบว่ายางธรรมชาติไอพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซด์เพิ่มขึ้นจะมีความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง

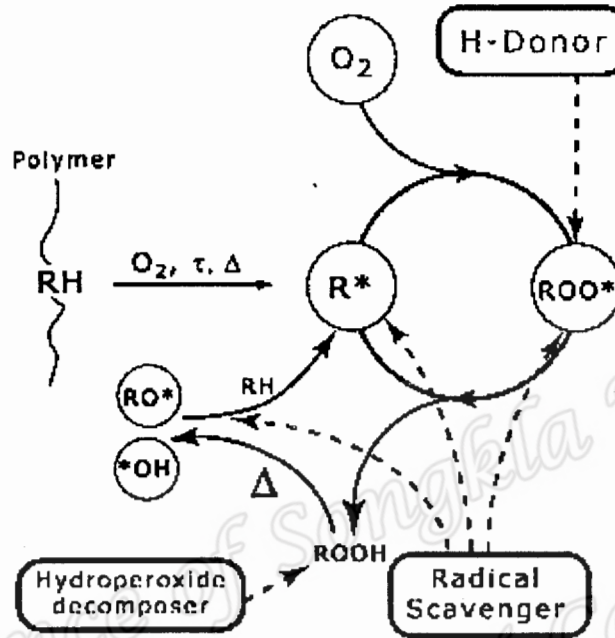


รูปที่ 2.15 เปรียบเทียบพลังงานการฉีกขาดระหว่างยางธรรมชาติ (A) กับยาง ENR-25 (B), ENR-50 (C) และ SBR (D) (Gelling and Porter, 1988)

## 2.5 การเสื่อมสภาพของยาง (Rubber degradation)

### 2.5.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลยาง

กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลยางเป็นกลไกแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ (Free-radical chain mechanism) ซึ่งอาศัยอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา การเกิดอนุมูลอิสระในระยะเริ่มต้นของปฏิกิริยา มีสาเหตุจากปัจจัยหลายประการ เช่น ความร้อน รังสี การฉีกขาดเชิงกล (Mechanical shearing) เป็นต้น กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลยางแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของโมเลกุลยาง

(<http://www.specialchem4adhesives.com/tc/antioxidants/index.aspx?id=degradation>)

โดยทั่วไปเมื่อโมเลกุลยาง ได้รับอิทธิพลจากปัจจัยต่าง ๆ ข้างต้น จะทำให้โมเลกุลเกิดการขาดออก แล้วเกิดอนุมูลอิสระ 2 ตัว (ปฏิกิริยาที่ 2.7) หรือ เกิดการหลุดของโมเลกุลไฮโดรเจนเกิดอนุมูลอิสระ 1 ตัว (ปฏิกิริยาที่ 2.8)

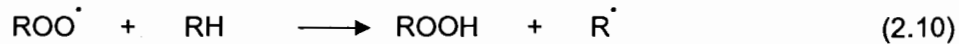


ขั้นตอนนี้เรียกว่าขั้นตอนการเริ่มต้น (Initiation) ของปฏิกิริยาออกซิเดชัน อนุมูลอิสระ (R') ที่เกิดขึ้น มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศมาก จึงเกิดการรวมตัวกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว แล้วเกิดเป็นอนุมูลอิสระเปอร์ออกซี (Peroxy radical) ดังปฏิกิริยาที่ 2.9

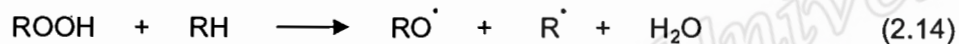




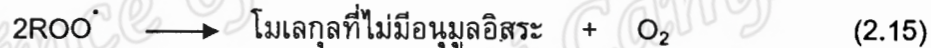
อนุมูลอิสระเปอร์ออกซีที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจนโมเลกุลอย่างได้ผลิตภัณฑ์คือ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) และอนุมูลอิสระตัวใหม่ ดังปฏิกิริยาที่ 2.10 อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อดังปฏิกิริยา 2.9 เรียกว่าขั้นตอนนี้ว่าเป็นการแผ่ขยายของปฏิกิริยา (Propagation)



ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไม่เสถียร เนื่องจากมีพันธะ O-O ซึ่งสามารถเกิดการแตกออกได้ง่าย ดังนั้นจึงมักจะเกิดการสลายตัว ดังปฏิกิริยาที่ 2.12-2.14



ทำให้เกิดอนุมูลอิสระชนิดใหม่อีกสองชนิด คือ  $RO^{\cdot}$  และ  $\cdot OH$  ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาจะสิ้นสุด (Termination) ได้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้



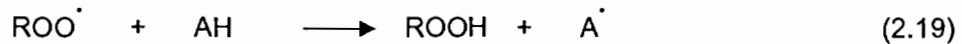
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา 2.16 และ 2.17 ทำให้เกิดโมเลกุลยาวขึ้น แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดกับโมเลกุลมากกว่า 2 โมเลกุลจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุล

ผลของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังในปฏิกิริยา 2.7-2.17 ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพอย่างรุนแรง เช่น ทำให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) กว้างขึ้น มักจะพบออกซิเจนปริมาณสูงเป็นองค์ประกอบในโมเลกุลอย่าง ซึ่งออกซิเจนดังกล่าวมักจะอยู่ในรูป หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) หมู่คาร์บอนิล (-C=O) หมู่เอสเทอร์ (-COOR) และ หมู่กรด (-COOH)

การป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในยางทำได้โดยใช้สารต้านออกซิเดชันซึ่งแบ่งสารเคมีพวกนี้ออกเป็น 2 กลุ่ม คือ (เจริญ, 2545)

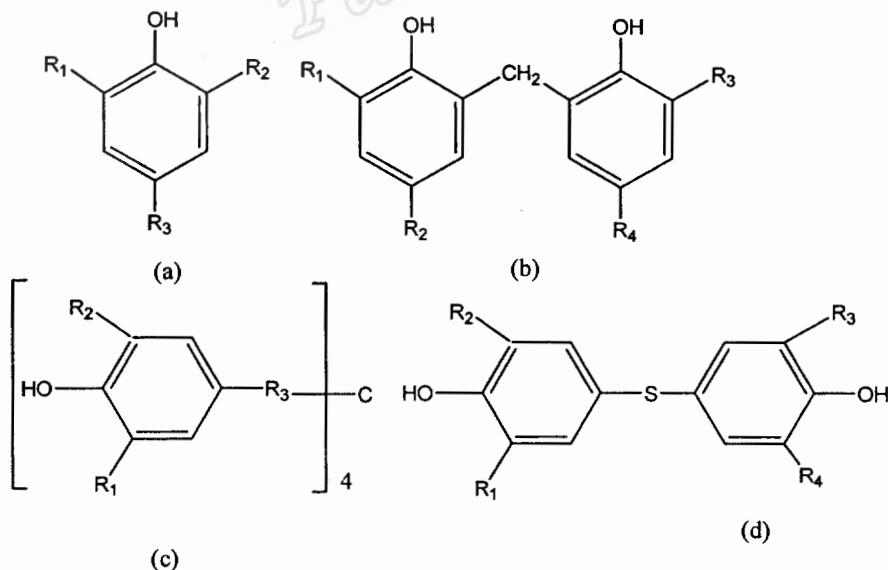
1. สารต้านออกซิเดชันปฐมภูมิ (Primary antioxidants) หรือ สารกลืนอนุมูลอิสระ (Radical scavenger)

สารเคมีกลุ่มนี้จะทำหน้าที่ต่อต้านการเกิดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยการยับยั้งการแผ่ขยายปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระ ตัวอย่างสารเติมแต่งชนิดนี้ เช่น ฟีนอลที่มีหมู่เกาะกะ (Hindered phenol) และสารประกอบอะโรมาติกเอมีน (Secondary arylamines) เป็นต้น สารต้านออกซิเดชันชนิดนี้มีความสามารถในการให้ไฮโดรเจนแก่อนุมูลอิสระสูงมาก จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างรวดเร็ว ดังปฏิกิริยาที่ 2.19



ได้ผลิตภัณฑ์ คือ อนุมูลอิสระของสารต้านออกซิเดชัน(A<sup>·</sup>) กับ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมาก เนื่องจากการเกิดเรโซแนนซ์ จึงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเคมีต่อได้ ถึงแม้ว่าไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นยังคงแตกตัวต่อดังปฏิกิริยา 2.13-2.15 จึงมักจะมีการเติมสารต้านออกซิเดชันชนิดทุติยภูมิ (Secondary antioxidants) เพื่อทำหน้าที่ในการกำจัดไฮโดรเปอร์ออกไซด์ เพื่อให้การหยุดยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นไปอย่างสมบูรณ์

สารต้านออกซิเดชันในกลุ่มฟีนอลที่มีหมู่เกาะกะ (Hindered phenols) ใช้กันมากในการต่อต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเทอร์โมพลาสติก สารเคมีชนิดนี้สามารถแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มย่อย คือ Simple phenols, Bisphenolics, Polyphenolics และ Thiophenolics ซึ่งแสดงลักษณะโครงสร้างทั่วไป ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ฟีนอลชนิดต่างๆที่ใช้เป็นสารต้านออกซิเดชัน: (a) Simple phenols, (b) Bisphenolics, (c) Polyphenolics และ (d) Thiophenolics

สารในกลุ่มฟีนอลที่นิยมใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันมากตัวหนึ่ง คือ BHT ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่ม Simple phenols นิยมใช้กับ พอลิโอลิฟินส์ พอลิเมอร์ในกลุ่มไวนิล และอีลาสโตเมอร์ สารเคมีชนิดนี้มีข้อเสีย คือ ระเหยง่าย ดังนั้นเมื่อต้องการแปรรูปพลาสติกที่อุณหภูมิสูงหรือนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง มักจะใช้สารเคมีในกลุ่มพอลิฟีนอลิกซึ่งมีจุดหลอมเหลวสูง เช่น Bisphenolics หรือ Polyphenolics ผสมกับ BHT

สารประกอบอะโรมาติกเอมีน (Secondary arylamines) เป็นสารต้านออกซิเดชันปฐมภูมิ ทำหน้าที่ในการยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันในทำนองเดียวกับสารประกอบฟีนอล แต่เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่สูงกว่า นอกจากนี้สารประกอบประเภทนี้ยังทำหน้าที่ย่อยสลายเปอร์ออกไซด์ในเวลาเดียวกันด้วย

สารประกอบเอมีนเป็นสารต้านออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าสารประกอบฟีนอลเนื่องจากทำหน้าที่ยับยั้งปฏิกิริยาลูกโซ่และสลายเปอร์ออกไซด์ในเวลาเดียวกัน แต่มีขอบเขตของการใช้งานเนื่องจากมักจะทำให้พอลิเมอร์เปลี่ยนสี ดังนั้นจึงใช้กับพอลิเมอร์ที่การเปลี่ยนสีเป็นที่ยอมรับ ซึ่งมักจะใช้สารประกอบเอมีนกับพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างและใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม

## 2 สารต้านออกซิเดชันทุติยภูมิ (Secondary antioxidants)

สารเคมีในกลุ่มนี้ คือ สารประกอบของกำมะถัน (ส่วนใหญ่จะเป็น ไฮโอเอสเทอร์ และเอสเทอร์ของกรดไฮโอไดโพรไพโอนิก) และ สารประกอบของฟอสฟอรัส (เช่น ฟอสไฟท์) เป็นต้น สารต้านออกซิเดชันในกลุ่มนี้จะทำหน้าที่โดยการทำปฏิกิริยากับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีอนุมูลอิสระ ตัวอย่างของปฏิกิริยาเคมีของฟอสไฟท์กับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์คือฟอสเฟตกับแอลกอฮอล์



ดังนั้นสารต้านออกซิเดชันทุติยภูมิทำหน้าที่ป้องกันการเกิดอนุมูลอิสระ จากการสลายตัวของไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีที่ 2.13-2.15 จึงมักจะเรียกสารเคมีในกลุ่มนี้ว่าสารเสถียรป้องกัน (Preventive stabiliser) ซึ่งจะป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในเทอร์โมพลาสติกโดยทั่วไปมักจะใช้สารต้านออกซิเดชันชนิดนี้ร่วมกับสารต้านออกซิเดชันปฐมภูมิ และมักจะเรียก สารเคมีในกลุ่มนี้ว่าสารเสริมประสิทธิภาพ (Synergist)

### 2.5.2 การป้องกันการเสื่อมสภาพของยาง

ยางเป็นสารอินทรีย์ที่เสื่อมสลายได้เมื่อดังทั้งไว้หรือขณะใช้งาน การเสื่อมสลายของยางนี้เรียกว่า Degradation ขบวนการเสื่อมสลายของยางสามารถแบ่งย่อยออกเป็น 6 แบบ คือ(พรพรรณ, 2528)

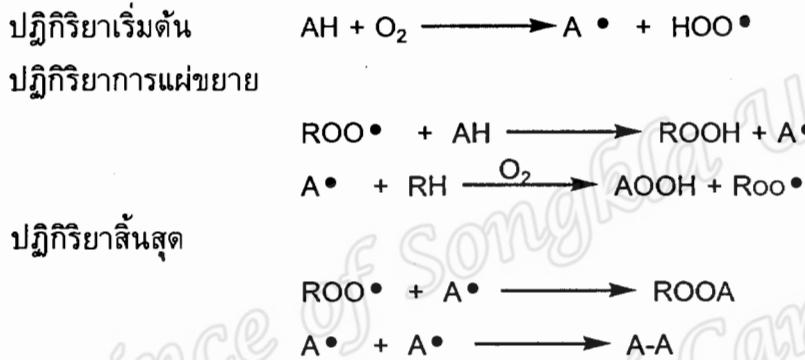
1. เสื่อมสลายเนื่องจากตั้งทิ้งไว้นาน
2. ถูกออกซิไดส์เนื่องจากการกระตุ้นของสารตัวเร่งโลหะ



3. เสื่อมสลายเนื่องจากความร้อน
4. เสื่อมสลายเนื่องจากแสง
5. เสื่อมสลายเนื่องจากการหักงอไปมา
6. เกิดรอยแตกเนื่องจากบรรยากาศ

เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของยาง จำเป็นต้องมีการเติมสารด้านการเสื่อมอันจะเกิดจาก ออกซิเจนและโอโซน ได้แก่ สารต้านออกซิเดชัน สารแอนตี้โอโซนแนนท์

การลดการเกิด Autoxidation ของยางให้เหลือน้อยที่สุด สามารถทำได้โดยการทำลายไม่ให้เกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ โดยใส่สารเคมีเข้าไปรบกวนปฏิกิริยาหลักในขั้นตอนการแผ่ขยายของสายโซ่ (Propagation) ที่เรียกว่า Chain breaking antioxidants ซึ่งมีหน้าที่หลัก คือ การทำให้อนุมูลอิสระหมดไป นั่นคือ ปฏิกิริยาลูกโซ่ในการออกซิเดชันยุติไปด้วย กลไกการทำงานของ Chain breaking antioxidants (AH) แสดงดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 กลไกการทำงานของ Chain breaking antioxidants (AH)

## 2.6 สารต้านออกซิเดชัน (Antioxidant)

### การแบ่งชนิดของสารต้านออกซิเดชัน

สารต้านออกซิเดชัน แบ่งตามสูตรทางเคมีเป็นสองชนิด คือ(พรพรรณ, 2528)

#### 2.6.1 สารประกอบเอมีนและอนุพันธ์

#### 2.6.2 สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์

ข้อมูลทางเทคนิคที่สำคัญที่บ่งชี้แตกต่างระหว่างสารต้านออกซิเดชัน สองชนิดแรก คือ สารประกอบเอมีนและอนุพันธ์ของมันเป็นพวกอะโรมาติกเอมีน จะทำให้ยางมีสีคล้ำและดกสี (Stain) ส่วนสารประกอบฟีนอลเป็นแบบไม่ดกสี (Non-staining) ไม่เปลี่ยนสีของยาง ดังนั้นจึงมีการเลือกชนิด สารต้านออกซิเดชันตามสีของยางด้วย ซึ่งแต่ก่อนเป็นที่รู้กันว่าสารต้านออกซิเดชันที่มาจากเอมีน จะมีประสิทธิภาพสูงกว่าสารต้านออกซิเดชันที่มาจากฟีนอล แต่ปัจจุบันมีการพัฒนาสารต้านออกซิเดชัน ประเภทฟีนอลมากขึ้น เช่น การค้นพบฟีนอลิกซัลไฟด์และแอลเคน ทำให้ข้อแตกต่างของประสิทธิภาพ ระหว่างสารต้านออกซิเดชัน ทั้งสองชนิดลดลง

### 2.6.1 สารประกอบเอมีนและอนุพันธ์ แบ่งออกเป็น 3 ชนิดคือ

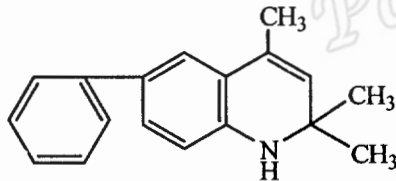
- ก. Ketone-amine condensates
- ข. Aldehyde-amine condensates
- ค. Secondary aromatic amines

#### ก. Ketone-amine condensates

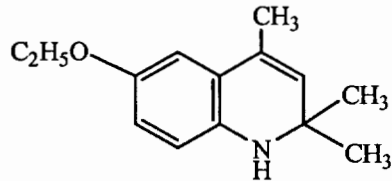
สารต้านออกซิเดชัน ชนิดนี้ได้จากปฏิกิริยาระหว่างคีโตนและเอมีน คีโตนที่ใช้ คือ อะซีโตน และเอมีนที่ใช้ได้แก่ อะนิลีน ไดฟีนิลเอมีน และ *p*-Substituted aniline เป็นต้น สารต้านออกซิเดชัน ชนิด คีโตน-เอมีน เป็นสารต้านออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพดีมาก มีความต้านทานความร้อนสูงโดยเฉพาะในยางที่มีสารตัวเติมอยู่ มีสมบัติการตกสีปานกลาง แต่ความต้านทานต่อการหักงอของยางมีบ้างแต่ไม่เท่ากับสารต้านออกซิเดชันที่ต้านทานต่อการหักงอโดยตรง เช่น *p,p'*-Dimethoxy diphenylamine โดยทั่วไปผลผลิตที่ได้จากการควบแน่นของอะนิลีนมีสมบัติต้านทานต่อความร้อนและความต้านทานต่อการหักงอดีกว่าผลผลิตที่ได้จากการควบแน่นด้วยไดฟีนิลเอมีน สารต้านออกซิเดชันตัวนี้มีสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชันที่ดี กระจายในยางได้ง่าย ไม่ตกสี ไม่ Bloom ที่ผิว และมีความต้านทานต่อการสลายตัว

ปริมาณที่ใช้ในยาง ตั้งแต่ 0.5-5 ส่วนต่อยางร้อยละ โดยไม่เกิดการ Bloom การใช้สารนี้กับยางทั่วไปไม่ค่อยมีผลในการ Scorch และเวลาในการ Cure แต่ถ้าใช้กับยางคลอโรพรีนแล้วจะทำให้ยางเกิดการ Scorch ได้ง่าย

สารตัวที่สองเป็นสาร *p*-Substituted aniline เช่น สารประกอบ *p*-Aminodiphenyl หรือ *p*-Phenetidine ทำปฏิกิริยาควบแน่นกับอะซีโตน จะได้สารประกอบที่มีสูตรโครงสร้างดังนี้คือ



6-Phenyl-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline  
เช่น Santoflex B ของ Monsanto



6-Ethoxy-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline  
เช่น Santoflex AW ของ Monsanto

การใช้สาร *p*-Substituted aniline แทนอะนิลีน มาควบแน่นกับอะซีโตน ทำให้ได้สารต้านออกซิเดชันที่มีสมบัติต้านทานต่อการหักงอดีขึ้น และมีสมบัติเป็นแอนตี้โอโซแนนท์ด้วย ลักษณะเด่นของสารต้านออกซิเดชันประเภทนี้คือ ผสมเข้ากับยางได้ดี มีสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชัน แอนตี้โอโซแนนท์ที่ดี และมีความต้านทานต่อการหักงอด้วย เนื่องจากมันทำให้ยางเปลี่ยนสีได้ง่าย รวมทั้งตกสีด้วย ดังนั้นสารต้านออกซิเดชันนี้จึงไม่ใช้กับยางสีหรือให้สัมผัสกับสารเคลือบหรือชกเงาที่มีสีอ่อน

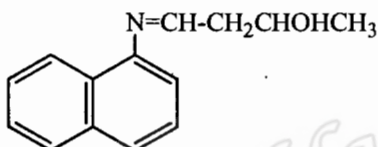
ปริมาณการใช้กับยางตั้งแต่ 0.5-3 ส่วนต่อยางร้อยละ และถ้าใช้ปนกับสารต้านออกซิเดชันพวก IPPD (*N*-Isopropyl-*N'*-phenylene diamine) จะให้ผลดีเยี่ยมในการป้องกันโอโซน

### ข. Aldehyde-amine condensates

เป็นสารต้านออกซิเดชันพวกแรกที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง ในระยะเริ่มแรกเอมีนที่ใช้ได้แก่ อะนิลีน โทลูอิดีน และแนพทิลเอมีน อัลดีไฮด์ที่ใช้ได้แก่ ฟอรัลดีไฮด์ อะซีตัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) และอัลดอล (Aldol) เป็นต้น

สารต้านออกซิเดชันที่สำคัญที่สุดในกลุ่มนี้ได้แก่ สารที่ได้จากการรวมตัวระหว่างอัลดอลกับ  $\alpha$  หรือ  $\beta$ -Naphthylamine ซึ่งมีประสิทธิภาพในการทนทานต่อความร้อนดีมาก และแม้จะใช้ปริมาณมากก็ไม่ก่อให้เกิดปัญหาการ Bloom ที่ผิวด้วย

ตัวอย่างสารต้านออกซิเดชัน ในทางการค้าได้แก่ Aldol- $\alpha$ -naphthylamine สูตรทางเคมี



ชื่อทางการค้า Agerite resin ของ Vanderbilt  
Antioxygene RA ของ Uniroyal  
Vulcafor BA ของ Vulnax

ลักษณะเป็นของเหลวสีส้มแดง ใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันสำหรับยางคลอโรพรีน เป็นสารตัวเร่งความเร็วสูงสุดปานกลางสำหรับยางนีโอพรีน ดับบลิว และใช้เป็นตัวกระตุ้นสารตัวเร่งพวกไฮโอโซล ไทยูเรม และกัวนิติน

กล่าวโดยสรุป สารต้านออกซิเดชันกลุ่มนี้มีสมบัติดังนี้

อายุการเก็บ	:	พอใช้จนถึงดี
การทนความร้อน	:	ดี
ความต้านทานต่อการหักงอ	:	เร็ว จนถึงพอใช้
การตกสี	:	เร็วจนถึงปานกลาง
ความต้านทานต่อทองแดงและมันганиส	:	เร็ว

### ค. Secondary aromatic amines

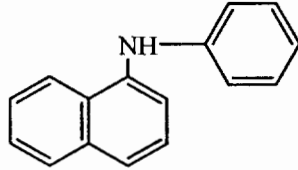
เป็นสารต้านออกซิเดชันที่สำคัญที่สุดในอุตสาหกรรมยาง แบ่งตามสูตรโครงสร้างได้ 3 แบบ คือ

1. Phenyl naphthylamine
2. Diphenylamine derivatives
3. *p*-Phenylene diamine derivatives



### 1) Phenyl naphthylamine

สารเคมีในกลุ่มนี้เป็นสารต้านออกซิเดชันที่สำคัญ เช่น Phenyl- $\alpha$ -naphthylamine ชื่อย่อ PAN สูตรทางเคมี



ชื่อทางการค้า Vulkanox PAN ของ Bayer

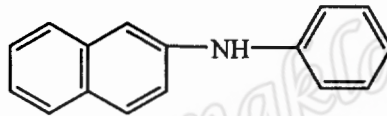
Neozone A ของ Du Pont

Antigene PA ของ Sumitomo

ลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อนจนถึงสีน้ำตาล จุดหลอมเหลว  $50^{\circ}\text{C}$  ความถ่วงจำเพาะ 1.21

สารอีกตัวหนึ่งคือ Phenyl- $\beta$ -naphthylamine ชื่อย่อ PBN

สูตรทางเคมี



ชื่อทางการค้า Antigene D ของ Sumitomo

Vulkanox PBN ของ Bayer

Neozone D ของ Du Pont

Permanax D ของ Valnax

PBN ของ Monsanto

ลักษณะเป็นผงสีขาว-เทา จุดหลอมเหลว  $105^{\circ}\text{C}$  ความถ่วงจำเพาะ 1.23 PAN และ PBN เป็นสารต้านออกซิเดชันที่เก่าแก่มาก และใช้กันมากในอุตสาหกรรมยาง เนื่องจากเป็นสารต้านออกซิเดชันที่ดีและมีสมบัติต้านทานต่อรอยแตกเนื่องจากการหักงอของยางด้วย แต่เมื่อเปรียบเทียบกับ PAN และ PBN กับสารต้านออกซิเดชัน ชนิด Acetone-diphenylamine condensates แล้ว สมบัติทางด้านทนความร้อนของ PAN และ PBN ไม่ดีเท่า และเมื่อเปรียบเทียบสมบัติระหว่าง PAN และ PBN PBN จะมีสมบัติเหนือกว่า PAN เล็กน้อย แต่ PBN จะ Bloom ง่ายกว่า PAN เมื่อมีความเข้มข้นเกินร้อยละ 1.5 ในเนื้อยาง ในขณะที่ PAN จะยังไม่ Bloom แม้ความเข้มข้นถึงร้อยละห้าในเนื้อยาง

กล่าวโดยสรุป PAN และ PBN จะมีสมบัติดังนี้

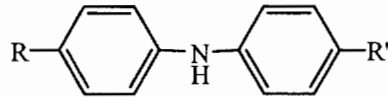
อายุการเก็บ	:	ดี
การทนความร้อน	:	ดี
ความต้านทานต่อการหักงอ	:	ดี
การตกสี	:	เลว

ความต้านทานต่อทองแดงและมังกานีส : พอใช้

การใช้งานมักใช้ร่วมกับแอนติโอโซนแทนที่ในการทำยางรถบรรทุกและยางรถโดยสาร ปริมาณการใช้ตั้งแต่ 1-1.5 ส่วนต่อยางร้อยละ

## 2) Diphenylamine derivatives

สารเคมีในกลุ่มนี้มีสูตรโครงสร้างดังนี้

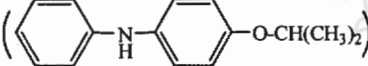


R, R' อาจเป็น Alkyl, Alkoxy, Alkenoxy

ปกติ R, R' มักเป็นตัวเดียวกัน ยกเว้นกรณีที่เป็น Monosubstituted compound R, R' ตัวใดตัวหนึ่งจะเป็นไฮโดรเจนอะตอม

ไดฟีนิลเอมีนเป็นสารต้านออกซิเดชันที่มีประโยชน์แต่ไม่นิยมใช้ เพราะอนุพันธ์ของมันมีสมบัติเหนือกว่า การเติมอนุมูล Alkoxy หรือ Alkenoxy เข้าไปยังตำแหน่ง *para* แล้วจะให้ความสามารถในการต้านทานต่อการแตกเนื่องจากการหักงอสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น 4,4'-Dimethoxy diphenylamine กับ *p*-Isopropoxy diphenylamine จะเป็นทั้งสารต้านออกซิเดชันที่ดีและเป็นตัวต้านทานต่อการหักงอที่ดีด้วย ในกรณีที่ R เป็นอัลคิล เช่น Octyl หรือ Heptyl จะพบว่าความต้านทานต่อการหักงอลดลงไป แต่สมบัติในการดกสีดีขึ้น ตัวอย่างทางการค้าดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างทางการค้าของสารต้านออกซิเดชัน

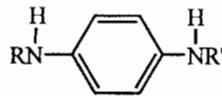
สูตรทางเคมี	ชื่อทางการค้า	บริษัทที่ผลิต
-Isopropyldiphenylamine 	Agerite ISO	Vanderbilt
-Octylated diphenylamine	Agerite Stalite Cyanox 8 Antox N Vulkanox OCD Octamine	Vanderbilt  Cyanamid Du Pont Bayer Rubber
-Diphenylamine-diisobutylene reaction product	Octamine Vulkanox DDA	regerating Uniroyal
-Diphenylamine derivatives	Thermoflex	Bayer Du Pont

กล่าวโดยสรุป สารต้านออกซิเดชันในกลุ่มนี้จะมีสมบัติดังนี้

อายุการเก็บ	:	ปานกลางจนถึงดี
การทนความร้อน	:	ปานกลาง
ความต้านทานต่อการหักงอ	:	พอใช้จนถึงดี
การตกสี	:	เลวจนถึงพอใช้
ความต้านทานต่อทองแดงและมังกานีส	:	เลว

### 3) *para*-Phenylene diamine derivatives

สารเคมีในกลุ่มนี้มีสูตรดังนี้



R, R' อาจเป็น alkyl, aryl, หรือ Cycloalkyl

สารเคมีตัวแรกในกลุ่มนี้คือ *N,N'*-Diphenyl-*p*-phenylene diamine ชื่อย่อคือ DPPD

สูตรทางเคมี



ชื่อทางการค้า	Agerite DPPD	ของ	Vanderbilt
	DPPD	ของ	Monsanto
	Antioxidant DPPD	ของ	Anchor
	Permanax DPPD	ของ	Vulnox
	Antigene P	ของ	Sumitomo
	Antage DP	ของ	Kawaguchi

DPPD เป็นสารต้านออกซิเดชันที่ดีมากและมีสมบัติเป็นตัวป้องกันการแตกเนื่องจากการหักงอได้ดีด้วย แต่เนื่องจาก DPPD ละลายในยางได้ไม่ดี โอกาสที่จะเกิดการ Bloom มีมาก โดยเฉพาะถ้าใช้ในปริมาณเกิน 0.35 ส่วนต่อยางร้อยละ ดังนั้นการใช้ DPPD ในยางจึงมีข้อกำหนดไม่ให้เกินปริมาณ 0.35 ส่วน และใช้ร่วมกับสารต้านออกซิเดชันอื่นๆ

ตัวอย่างการใช้ DPPD เช่น การใช้ในส่วนดอกยางรถยนต์โดยสารและแก้มยาง ยางสายพาน ยางท่อ และอุปกรณ์อื่นๆ ที่มีการหักงอไปมา ปริมาณการใช้แนะนำดังแสดงในตารางที่ 2.3



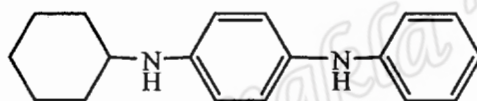
ตารางที่ 2.3 ปริมาณการใช้สารต้านออกซิเดชันในผลิตภัณฑ์ต่างๆ

ชนิดของผลิตภัณฑ์	DPPD(phr)	PBN (phr)	Santoflex LW (phr)
สายพาน	0.3	1.0	-
ยางท่อ	0.3	1.0	-
อุปกรณ์ยางเครื่องกล	0.3	1.0	-
ยางรถยนต์	0.3	-	1.5

ข้อเสียของ DPPD ที่เห็นได้ชัดคือการที่ DPPD Bloom ได้ง่าย รวมทั้งตกสีอย่างมากด้วย ทำให้ไม่สามารถใช้ในปริมาณมาก ดังนั้นจึงมีการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่คล้ายกัน คือ

ทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (เติมไฮโดรเจน) ที่ฟินิลกรุปด้านหนึ่งของ DPPD จะได้ *N*-Cyclohexyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine ชื่อย่อว่า CPPD

สูตรทางเคมี



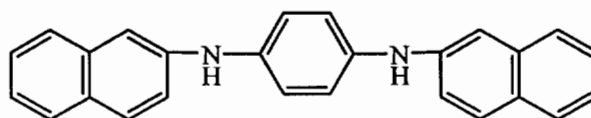
ชื่อทางการค้า Flexone GH ของ Uniroyal  
 Antiozonant CP ของ Anchor  
 Anto<sup>3</sup> 'E' ของ Pennwalt  
 UOP 36 ของ Universal Oil

จากการปรับปรุงสูตรทางเคมีดังกล่าวทำให้สามารถละลายในยางได้มากขึ้นจนถึง 1.5-2 ส่วนต่ออย่างร้อยละ โดยที่สมบัติต้านทานต่อความหึงอและตกสียังเหมือนเดิม

สารต้านออกซิเดชันที่คล้ายๆกันคือ *N,N'*-*di*- $\beta$ -Naphthyl-*p*-phenylenediamine ซึ่งใช้

$\beta$ -Naphthyl แทน Phenyl group

สูตรทางเคมี

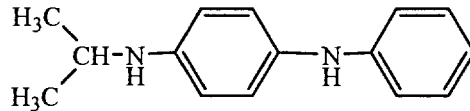


ชื่อทางการค้า Agerite White ของ Vanderbilt  
 Antigene F ของ Sumitomo  
 Permanax Cl ของ ICI  
 Santowhite Cl ของ Monsanto

สารประกอบดังกล่าวจะมีสมบัติในการดกสีดีขึ้น และใช้ได้ปริมาณถึง 2 ส่วนต่อยางร้อยละ โดยไม่ bloom แต่มีข้อเสียคือความทนทานต่อการหักงอลดลงไป

สารต้านออกซิเดชันอีกตัวคือ *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*p*-phenylenediamine ซึ่งใช้ Isopropyl group แทน Phenyl group ชื่อย่อคือ IPPD

สูตรทางเคมี



ชื่อทางการค้า	Antigene 3C	ของ	Sumitomo
	Vulkanox 4010NA	ของ	Bayer
	Permanax IPPD	ของ	Vulnax
	Antage 3C	ของ	Kawaguchi
	Santoflex IP	ของ	Monsanto

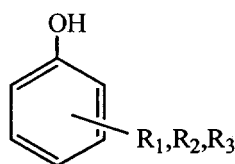
IPPD เป็นสารต้านออกซิเดชันที่มีประสิทธิภาพสูงสุดเท่าที่พบมา เนื่องจากมันมีสมบัติดีรวมๆ ไป สามารถป้องกันการออกซิไดส์ ป้องกันโอโซน ป้องกันการแตกเนื่องจากการหักงอไปมา (Anti-flexcracking) และป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากโลหะอีกด้วย IPPD ถือว่าเป็นสารมาตรฐานเปรียบเทียบสำหรับสารต้านโอโซน แต่ยังมีข้อเสียบ้างเหมือนกันคือมีการดกสีมาก กระตุ้นในการวัลคาไนซ์ ระคายต่อผิวหนัง ระเหยได้ง่าย รวมทั้งถูกชะล้างออกได้ด้วยน้ำ ดังนั้นจึงยังต้องมีการปรับปรุงอีกต่อไป

Perera (1990) ศึกษาปฏิกิริยาการเกาะติดของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับเอมีน 3 ชนิด ได้แก่ 4-Amino-*para*-phenyl diamine (pAA), *meta*-Nitro-aniline (mNA) และ *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*para*-phenyl diamine (IPPD) พบว่าการเกาะติดมีประสิทธิภาพเมื่อน้ำยางมีสภาพเป็นกลางก่อนการเติมเอมีน พบว่า 4-Amino-*para*-phenyl diamine (pAA) มีความสามารถในการเกาะติดกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า *meta*-Nitro-aniline (mNA) ในขณะที่ *N*-Isopropyl-*N'*-phenyl-*para*-phenyl diamine (IPPD) เกิดปฏิกิริยาน้อยที่สุด จากการนำยางที่ได้ไปคอมปาวด์และทดสอบสมบัติ พบว่า ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เกาะติดกับเอมีนที่วัลคาไนซ์แล้วจะทนทานต่อการสลายได้ดีกว่ายางที่วัลคาไนซ์โดยใช้สารต้านทานการออกซิเดชันที่ใช้กันทั่วไป

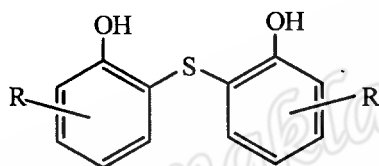
## 2.6.2 สารประกอบฟีนอลและอนุพันธ์

สารต้านออกซิเดชันไม่ดกสีหรือดกสีน้อยมากทำให้ใช้กันอย่างสืได้ตามปกติ สารประกอบฟีนอลหรือแทนทอลธรรมชาติไม่อาจใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันได้ เพราะหมู่ไฮดรอกซิลจากฟีนอลมีฤทธิ์เป็นกรด ทำให้อย่างวัลคาไนซ์ช้า เพื่อป้องกันผลเช่นนี้จึงต้องใช้เบสหรือสารอื่นเข้าไปทำปฏิกิริยากับฟีนอล เพื่อลดความเป็นกรดของฟีนอลลง แบ่งเป็นชนิดต่างๆ ดังนี้

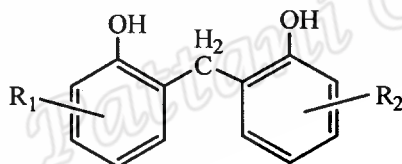
### 1. Substituted phenol



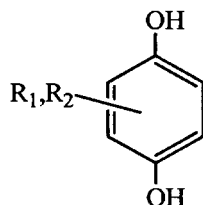
### 2. Phenolic sulphides



### 3. Phenol-aldehyde condensate



### 4. Hydroquinone derivatives



## 2.6.3 ผลสรุปประสิทธิภาพของสารต้านออกซิเดชัน

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น สรุปผลของสารต้านออกซิเดชันที่มีผลต่อสมบัติความต้านทานต่อการเสื่อมของยางดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ประสิทธิภาพของสารต้านออกซิเดชัน ต่อความต้านทานต่อการเสื่อมของยาง

ชนิดของสารต้านออกซิเดชัน	ชนิดของการเสื่อม					
	ตามธรรมชาติ	ความร้อน	หักงอ	โอโซน*	ดกสี	โลหะหนัก
Ketone-amine condensate	4	4-6	1-5	1	1-2	2
Aldehyde-amine condensate	2-4	4	1-2	1	1-3	1
Phenyl-naphthalamine	4	4	4	1	1	2
Diphenylamine derivatives	3-4	3	2-5	2-5	1-3	1
p-phenylenediamine derivative	4	4	1-4	3-5	1-2	4-5
Substituted phenol	2-3	1-3	1-2	1	5-6	1
Phenolic sulphides	3-4	3	1-2	1	3-5	2
Phenol/Aldehyde condensate	4	4	2-3	1	4-5	2-3

หมายเหตุ 1 = เลว 2 = พอใช้  
3 = ปานกลาง 4 = ดี  
5 = ดีมาก \* ข้อมูลเพิ่มเติมจากหนังสือ

#### 2.6.4 สารต้านออกซิเดชันชนิดถาวร

สารต้านออกซิเดชันนั้นเมื่อใส่เข้าไปในยางจะมีโอกาสซึมออกมาที่ผิวยางและมีการสูญเสียไปเนื่องจากการชะล้างได้ ดังนั้นเมื่อใช้ยางไปนานๆ สารต้านออกซิเดชันในยางก็จะมีปริมาณลดลง จนไม่อาจป้องกันยางจากการถูกออกซิไดส์ได้อีก ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางที่มีปัญหาเช่นนี้ได้แก่ ถุงมือยางที่ใช้ในการซักผ้า ยางยึดที่ใส่ในเสื้อผ้า หรือ ยางรถยนต์ที่ต้องวิ่งผ่านน้ำหรือฝนเป็นต้น นอกจากการสูญเสียเนื่องจากการชะล้างออกไปดังกล่าวแล้ว บางครั้งสารต้านออกซิเดชันอาจสูญเสียจากยางโดยการระเหยออกไปที่อุณหภูมิสูง หรือถูกสกัดด้วยผงซักฟอกหรือไอน้ำ เป็นต้น การสูญเสียดังกล่าวนี้ทำให้บางครั้งจำเป็นต้องใส่สารต้านออกซิเดชันให้มากเกินไป เพื่อชดเชยการสูญเสียของสารต้านออกซิเดชันดังกล่าว ทำให้เป็นการสิ้นเปลืองและยิ่งกว่านั้น การระเหยของสารต้านออกซิเดชันอาจก่ออันตรายให้แก่คนงานที่ผสมยางอีกด้วย ดังนั้นจึงมีผู้พยายามคิดที่จะทำให้ออกซิเดชันติดอยู่กับยางนานที่สุด วิธีการดังกล่าวที่ใช้กันมีอยู่ 2 วิธีใหญ่ๆ คือ (พรพรรณ, 2528)

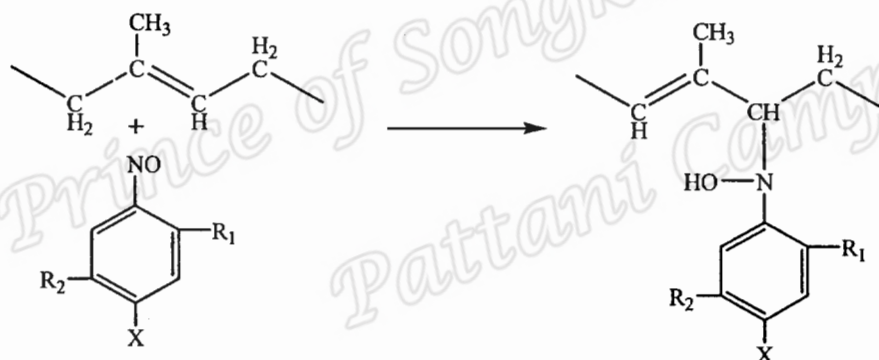


### 2.6.4.1 เลือหรือสังเคราะห์สารต้านออกซิเดชันที่มีโมเลกุลใหญ่

ตัวอย่างของสารต้านออกซิเดชันที่มีความต้านทานสูงต่อการระเหยและสกัดโดยสารละลาย ได้แก่ *N,N'*-di- $\beta$ -naphthyl-*p*-phenylenediamine และถ้าจะให้ดีควรเลือกสารต้านออกซิเดชันที่ค่อนข้างเป็นพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การนำอะซีโตนมาควบแน่นกับอะนิลีน หรือ ไดฟีนิลอะมีน ซึ่งจะให้สารพอลิเมอร์โมเลกุลเล็ก ซึ่งหลายปีมาแล้วใช้เป็นสารต้านออกซิเดชันที่ทนความร้อน สารต้านออกซิเดชันที่ทำในรูปพอลิเมอร์ได้มีการเสนอขึ้นมาเหมือนกัน เช่นการใช้ไฮโดรควิโนนทำปฏิกิริยากับ ไดอะมิโน อะโรมาติกเอมีน เป็นต้น ในกรณีที่ไม้อาจหาสารต้านออกซิเดชันที่เป็นพอลิเมอร์ได้ ควรเลือกใช้สารต้านออกซิเดชันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

### 2.6.4.2 สารต้านออกซิเดชันที่มีโมเลกุลเกาะกับยาง

การใช้สารต้านออกซิเดชันที่มีโมเลกุลใหญ่ จะช่วยให้สารต้านออกซิเดชันอยู่กับยางได้นานขึ้น แต่ไม่ได้อยู่แบบถาวรจริงการที่จะทำให้สารต้านออกซิเดชันอยู่กับยางแบบถาวร จำเป็นต้องยึดโมเลกุลของสารต้านออกซิเดชันกับโมเลกุลของยาง งานที่เป็นที่รู้จักกันดีเกี่ยวกับเรื่องนี้เป็นงานของทีม MRPRA (Malaysian Rubber Product's Research Association) ซึ่งทำโดยนำสารสารต้านออกซิเดชัน ที่มี Carbon-Nitroso อยู่แล้ว นำไปทำปฏิกิริยากับยางที่มีโมเลกุลไม่อิ่มตัว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังนี้



โดยทั่วไป ถ้า X เป็น  $\text{-NH-}$    
 ถ้า X เป็น  $\text{-OH}$

,  $R_1$  และ  $R_2$  จะเป็น H   
 ,  $R_1$  และ  $R_2$  จะเป็น H หรืออัลคิล

ตัวอย่างเช่นถ้าใช้ *p*-Nitroso-diphenylamine (NDPA) ทำปฏิกิริยากับยางก็จะได้สารประกอบ *N*-Phenyl-*N'*-substituted-*p*-phenylenediamine ซึ่ง *N'*-Substituted นี้คือส่วนของยาง ผลที่ได้คือมีความสามารถในการป้องกันความร้อนเทียบเท่ากับ IPPD และมีความต้านทานต่อการถูกสกัดด้วยตัวทำละลายได้เป็นอย่างดี แต่พบว่ายางที่ได้ไม่มีสมบัติในการต้านทานต่อการหักงอและต่อไอโซน เนื่องจากสารต้านออกซิเดชันไม่อาจเคลื่อนที่ออกมาที่ผิวยางได้ (พรพรรณ, 2528)