

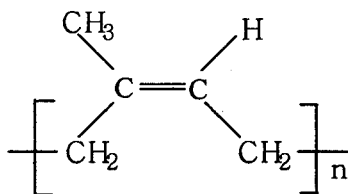
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

2.1.1 โครงสร้างทางเคมี

ยางธรรมชาติที่ได้จากยางพาราหรือพืชเขตร้อน (Hevea brasiliensis) เป็นพอลิเมอร์ที่มีไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักร้อยละ 94 โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบที่เหลือเป็น โปรตีน ไขมัน และเกลือ อนินทรีย์อื่นๆ มีหน่วยที่ซ้ำๆ กันเป็นไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นโมเลกุลยาว เรียกว่า พอลิไอโซพรีน (C_5H_8)_n โดย n มีค่าตั้งแต่ 5,000-15,000 ยางธรรมชาติประกอบด้วยโมเลกุลที่มีน้ำหนักตั้งแต่ 50,000-3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 (ชัยวัฒน์, 2526) โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นไอโซเมอร์ชนิด *cis*-isomer มากกว่า 99.99% (Hofmann, 1989) และมี *trans*-isomer ปริมาณน้อยมาก ดังนั้นจึงมักจะเรียกยางธรรมชาติว่า *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งมีโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (ชัยวัฒน์, 2526)

ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะ 0.934 ที่ 20 °C และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อยางถูกยืดหรือยืดตัวลง มีดรรชนีหักเหของแสง เท่ากับ 1.5215-1.5238 ที่ 20 °C (Holfman, 1989)

โครงสร้างหลักที่มีผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติ คือ

1. การมีองค์ประกอบที่เป็นคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนน้ำมันปิโตรเลียมหรือน้ำมันพืช แต่เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี
2. มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันได้ดี แต่ทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซนได้ง่าย จึงเป็นสาเหตุของการเสื่อมของยางธรรมชาติ

3. มีสายโซ่โมเลกุลที่เคลื่อนไหวหยุกไปมาและยืดหยุ่นได้ ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่น (elasticity) ได้ดี และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้
4. มีโครงสร้างโมเลกุลที่สม่ำเสมอทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้เมื่อยืด จึงมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง และทำให้มีค่าความแข็งแรงขณะไม่วัลคาไนซ์ (green strength) สูง และความเหนียวติดกัน (tack) ดี
5. มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ทำให้ยางมีความหนืดสูงเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จึงต้องนำยางไปบดเพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลก่อนการแปรรูป

2.1.2 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

2.1.2.1 ความแข็ง (Hardness)

ยางธรรมชาติสามารถวัลคาไนซ์ให้มีความแข็งต่างๆ กันได้มาก ตั้งแต่นุ่มมาก (ความแข็ง 30-50 IRHD) ไปจนถึงความแข็งสูงมาก คือ ยางอีโบนินด์ (มากกว่า 98 IRHD) การปรับความแข็งของยางทำได้โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณของสารตัวเติมหรือโดยการเปลี่ยนปริมาณกำมะถัน โดยช่วงของการใช้กำมะถันปริมาณ 10-20 phr จะให้ยางที่มีความแข็งคล้ายหนัง (leather like) สำหรับงานกระเบื้องยางปูพื้นและยางลูกกลิ้ง แต่จะมีความแข็งแรงต่ำและเสื่อมสภาพได้ง่าย การใช้กำมะถันปริมาณ 30-50 phr ทำให้ได้ยางอีโบนินด์

2.1.2.2 ความต้านทานแรงดึง (Tensile strength)

ยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลที่สม่ำเสมอ ทำให้สามารถตกผลึกได้เมื่อยืด (strain induced crystallization) ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงและมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง ยางธรรมชาติแม้ไม่มีสารตัวเติมยังมีความแข็งแรงสูงถึงประมาณ 30 MPa ซึ่งสมบัตินี้ทำให้ยางธรรมชาติมีความเหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์ที่มีความบาง นุ่ม และแข็งแรงได้ เช่น การทำถุงมือผ่าตัด ลูกโป่ง ถุงยางอนามัย สายยางยืด และยางรัด เป็นต้น

เนื่องจากยางธรรมชาติมีความแข็งแรงในตัวเองสูง จึงทำให้สามารถใช้สารตัวเติมราคาถูก เช่น แคลเซียมคาร์บอเนตและดินขาว เป็นต้น สำหรับในผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการความแข็งแรงเป็นสมบัติหลัก เช่น ยางรองพื้นรถ ยางปูพื้น และยางรองขาเก้าอี้ เป็นต้น ซึ่งจากการที่ยางธรรมชาติสามารถใช้สารตัวเติมราคาถูกได้ ทำให้ยางธรรมชาติได้เปรียบกว่ายางชนิดอื่นๆ ในด้านต้นทุนการผลิต การใช้สารตัวเติมชนิดเสริมประสิทธิภาพที่มีราคาแพง คือ เชม่าดำ และซิลิกา จะใช้ต่อเมื่อต้องการความแข็งแรงสูงเท่านั้น เช่น ดอกยางรถยนต์ พื้นและเส้นรองเท้าคุณภาพสูง ยางหุ้มสายพานลำเลียงที่ใช้ลำเลียงสารที่ทำให้ยางสึกหรอสูง เช่น แร่ โลหะ หรือกรวด เป็นต้น

2.1.2.3 ความสามารถในการยืด (Elongation at break)

ยางธรรมชาติที่ไม่ใส่สารตัวเติมจะสามารถยืดได้ถึงประมาณ 1000% ความสามารถในการยืดของยางธรรมชาติจะลดลงตามการเพิ่มปริมาณของสารตัวเติม และตามปริมาณของพันธะเชื่อมโยง (crosslink density) การมีสมบัติด้านการยืดสูงทำให้สามารถใช้ยางธรรมชาติในการทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความยืดสูง เช่น เส้นยางยืด ยางรัดของและลูกโป่ง เป็นต้น

2.1.2.4 ความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear strength)

ยางธรรมชาติมีความสามารถในการตกผลึกได้ดีในขณะถูกดึง จึงทำให้มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางสังเคราะห์อื่นๆ ยกเว้นยางโพลียูรีเทนที่เชื่อมโยงพันธะด้วยไฮโซไซยานเนต และความต้านทานต่อการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้นเมื่อใส่สารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพร่วมด้วย

2.1.2.5 ความสามารถในการกระด้างตัวและฮิสเทอรีซิส (Elastic rebound and Hysteresis)

ยางธรรมชาติมีความกระด้างตัวสูงกว่ายางอื่นๆ ยกเว้นยางบิวทาไดอินเท่านั้น การกระด้างตัวของยางธรรมชาติสูงถึงปริมาณร้อยละ 70 เมื่อไม่มีสารตัวเติมอยู่ด้วย และความกระด้างตัวจะลดลงตามปริมาณสารตัวเติมที่เพิ่มขึ้น ยางธรรมชาติจะสะสมพลังงานไว้ในโมเลกุลเมื่อได้รับแรงกระทำค่อนข้างต่ำ จึงทำให้ความร้อนสะสมในยางธรรมชาติน้อยกว่ายางอื่นๆ ดังนั้นจึงเหมาะสมในการใช้ทำคอกยางรถบรรทุก ซึ่งมีความหนามาก การถ่ายเทความร้อนเกิดได้ยาก ซึ่งต้องเลือกใช้ยางที่สะสมความร้อนต่ำ การทำให้การกระด้างตัวสูงและฮิสเทอรีซิสของยางธรรมชาติมีค่าต่ำ สามารถทำได้โดยการผสมสารตัวเติม ดังนั้นจึงทำให้สามารถเตรียมผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติให้มีสมบัติความกระด้างตัวต่างๆ กันได้

2.1.2.6 ความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (Low temperature flexibility)

คุณสมบัติเด่นอีกอย่างหนึ่งของยางธรรมชาติ คือ การที่มีความสามารถในการหักงอไปมาได้แม้อุณหภูมิต่ำ โดยอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature, Tg) มีค่าประมาณ -72°C ดังนั้นจึงรักษาความเป็นยางได้ แม้อุณหภูมิต่ำเหนือกว่ายางชนิดอื่นๆ ยกเว้นยางบิวทาไดอิน และยางซิลิโคน เท่านั้น อย่างไรก็ตามการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำจะใช้ได้ในช่วงสั้นๆ แต่ถ้าเป็นเวลานาน เช่น มากกว่า 1-2 วัน โมเลกุลของยางจะเรียงตัวกันเกิดผลึกขึ้น โดยอัตราการตกผลึกมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิต่ำ -26°C (พรพรรณ, 2540) นอกจากนั้นการใส่น้ำมันลงในยางธรรมชาติ จะทำให้สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม

2.1.2.7 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (Aging resistance)

พันธะคู่ที่ว่องไวในโมเลกุลยางธรรมชาติ จะทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ได้อย่างรวดเร็วเมื่อใช้กำมะถันเป็นสารวัลคาไนซ์ แต่พันธะคู่ก็เป็นจุดอ่อนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน ทำให้เกิดพันธะที่มีพลังงานต่ำ (C-O และ O-O) ทำให้เกิดการขาดของสายโซ่โมเลกุล

ได้ง่าย จึงทำให้สมบัติเชิงกลของยางด้อยลง ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงไม่เหมาะกับงานที่ต้องการความต้านทานต่อการเสื่อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูงและมีโอโซนอยู่ด้วย การทำให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการเสื่อมดีขึ้นจำเป็นที่จะต้องใส่สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (แอนตี้ออกซิแดนท์) และใช้สารตัวเร่งประเภทไทอาโซล โดยทำให้เกิดการวัลคาไนซ์โดยใช้ระยะเวลาสั้นที่อุณหภูมิไม่สูงเกินไป อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะใส่สารป้องกันการเสื่อมสภาพ ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติก็ยังด้อยกว่ายางสังเคราะห์บางชนิด

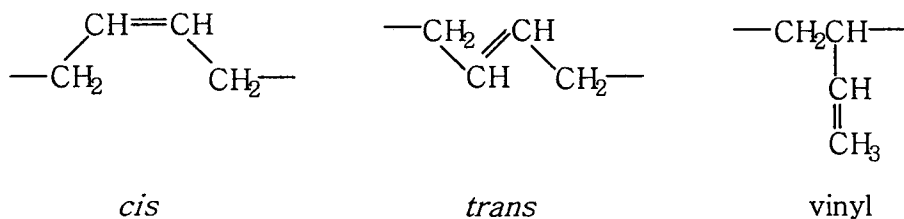
2.1.2.8 ความทนทานต่อความร้อน (Heat resistance)

การใช้งานของยางธรรมชาติในสภาวะที่รุนแรงมีผลต่อการเสื่อมสภาพของยางธรรมชาติไม่เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 70°C เป็นระยะเวลานาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้าเป็นยางบาง ซึ่งมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก และจะไม่ใช้ยางธรรมชาติในกรณีที่ต้องยึดภายในบรรยากาศที่มีโอโซนอยู่ด้วย แต่ถ้าจำเป็นต้องใช้จะมีการผสมสารแอนตี้ออกซิแดนท์และแอนตี้โอโซนเนท์เป็นสารช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพ การทำให้ยางธรรมชาติทนทานต่อความร้อนดีขึ้น อาจจะต้องทำทั้ง 3 วิธีพร้อมๆ กันคือ ระบบและวิธีการวัลคาไนซ์ ระบบสารตัวเติม และระบบแอนตี้ออกซิแดนท์ โดยระบบการวัลคาไนซ์แบบอีวี เปอร้ออกไซค์ หรือยูรีเทน จะให้ความทนทานต่อความร้อนดีขึ้น

2.2 ยางบิวทาไดอิน (Butadiene Rubber, BR)

2.2.1 โครงสร้างทางเคมี

ยางบิวทาไดอินเป็นพอลิเมอร์ของบิวทาไดอิน (butadiene) ที่มีการจัดเรียงต่อกันหลายแบบ เช่น แบบ *cis*-1,4 แบบ *trans*-1,4 หรือแบบไวเนล (vinyl-1,2) ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวริเริ่ม (initiator) ที่ใช้ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ยางบิวทาไดอินที่ใช้ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ผลิตจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยมีไททาเนียม (Ti) โคบอลต์ (Co) หรือนิกเกิล (Ni) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะทำให้โมเลกุลของยางมีการเชื่อมต่อเกิดเป็นโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 มากกว่า 92% โดยทั่วไปยางบิวทาไดอินในเชิงการค้าจะมีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 250,000 ถึง 300,000 หรือมีค่าความหนืดมูนิ ML (1+4)100 $^{\circ}\text{C}$ อยู่ในช่วง 35 ถึง 55 สูตรโครงสร้างของยางบิวทาไดอิน ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของยางบิวทาไดอิน

2.2.2 ประเภทของยางบิวทาไดอิน

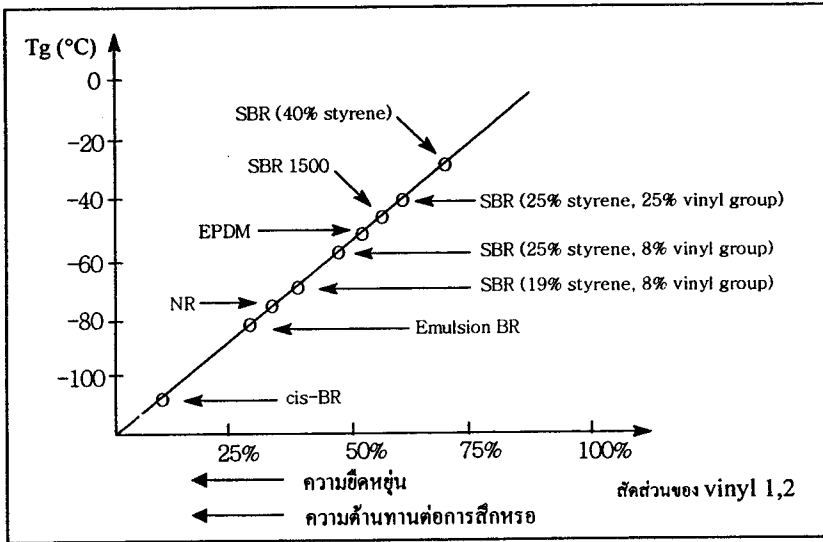
2.2.2.1 ชนิดปริมาณไอโซเมอร์ที่เป็นซิสสูง (High *cis*-BR) ประกอบด้วยซิส ประมาณ 97% และในขบวนการพอลิเมอไรเซชัน ใช้ระบบ Ziegler-Natta catalyst เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ระบบนี้ประกอบด้วย โคบอลท์และเกลือของนิกเกิลหรือสารประกอบอินทรีย์ของธาตุนั้น หรือ Alkylated Aluminium Halide ได้แก่ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$

2.2.2.2 ชนิดปริมาณไอโซเมอร์ที่เป็นซิสต่ำ (Low *cis*-BR) ประกอบด้วยซิสประมาณ 36% และในขบวนการพอลิเมอไรเซชันใช้ Alkyl lithium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างของยางบิวทาไดอิน (Bahary *et al.*, 1967)

Catalyst system	<i>cis</i> (%)	<i>trans</i> (%)	vinyl(%)
Nickle-based	98	1	1
Cobalt-based	97	2	1
Titanium-based	92	4	4
Butyl lithium	36	54	10
Emulsion (Redox system)	9	72	18
Alfin	2	76	22

ยางบิวทาไดอินเกรดที่มีโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 สูงจะมีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ต่ำ บางที่มีโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 100% เพียงอย่างเดียวจะมีอุณหภูมิคล้ายแก้วต่ำกว่า -100°C บางเกรดที่ใช้กันทั่วไปส่วนใหญ่มีโครงสร้างแบบ *cis*-1,4 ประมาณ 96% มีอุณหภูมิคล้ายแก้วต่ำกว่า -90°C ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วจะเพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้นตามการเพิ่มปริมาณของโครงสร้างแบบไวนิลในโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของไวนิลและอุณหภูมิคล้ายแก้ว (พงษ์ธร, 2547)

ยางบิวทาไดอีนเกรดที่มีโครงสร้างแบบซิส (*cis*-1,4) อย่างเดียวจะมีอุณหภูมิของการหลอม (melting point temperature) เท่ากับ $+1^{\circ}\text{C}$ และยางเกรดนี้ไม่สามารถเกิดผลึกได้เมื่อถูกขีดการเกิดผลึกของยางจะขึ้นอยู่กับปริมาณของไวนิลที่มีอยู่ในโมเลกุล ดังรูปที่ 2.3 จะเห็นว่ายางบิวทาไดอีนเกรดที่มีโครงสร้างแบบซิสอย่างเดียวนั้นจะมีค่าความต้านทานต่อการสึกหรอสูงสุดแต่จะมีสมบัติการยึดเกาะบนพื้นผิวเปียก (wet traction) ที่แย่มาก เมื่อปริมาณของไวนิลสูงขึ้น ความต้านทานต่อการสึกหรอของยางจะลดลงในขณะที่สมบัติการยึดเกาะบนพื้นผิวเปียกของยางจะดีขึ้น

2.2.3 สมบัติทั่วไปของยางบิวทาไดอีน (Butadiene Rubber, BR)

2.2.3.1 ความยืดหยุ่น (elasticity) โดยทั่วไป มีความยืดหยุ่นสูงมากและมีสมบัติการกระเด็งตัวสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางชนิดอื่นๆ

2.2.3.2 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ยางบิวทาไดอีนไม่สามารถดกผลึกเมื่อได้รับแรงดึง ดังนั้น ยางชนิดนี้จึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงต่ำ (ต่ำกว่ายางธรรมชาติและยางเอสปีอาร์) จำเป็นต้องเติมสารตัวเสริมแรงเพื่อปรับปรุงสมบัติดังกล่าว

2.2.3.3 ความต้านทานต่อการสึกหรอ (abrasion resistance) ยางบิวทาไดอีนมีความต้านทานต่อการสึกหรอสูงมาก จึงนิยมนำยางชนิดนี้ไปผสมกับยางชนิดอื่น ๆ เพื่อให้ยางผสมมีความต้านทานต่อการสึกหรอสูงขึ้น

2.2.3.4 การยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) เนื่องจากยางบิวทาไดอีนมีอุณหภูมิล้ายแก้วต่ำมาก (-100°C) ดังนั้นยางชนิดนี้จึงมีสมบัติความต้านทานต่อการหักงอที่อุณหภูมิต่ำดีมาก รองจากยางซิลิโคน

2.2.3.5 สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ยางบิวทาไดอีนมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี กล่าวคือ ยางชนิดนี้จะทำให้เกิดความร้อนสะสมขณะใช้งานต่ำ

2.2.3.6 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (aging properties) จากโครงสร้างทางเคมีจะเห็นได้ว่ายางบิวทาไดอีนมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ดังนั้นยางบิวทาไดอีนจึงเสื่อมสภาพได้เร็วในสภาวะที่มีออกซิเจน โอโซนหรือแสงแดดเช่นเดียวกับยางที่ไม่อิมิตัวชนิดอื่นๆ เช่น ยางธรรมชาติหรือยางเอสปีอาร์ เป็นต้น ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ เพื่อให้ยางชนิดดังกล่าวมีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น

2.2.3.7 ความทนทานต่อของเหลวและสารเคมี (liquid and chemical resistance) เนื่องจาก ยางบิวทาไดอีนเป็นยางที่มีขั้ว ดังนั้นยางชนิดนี้จึงไม่ทนต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วอื่นๆ โดยภาพรวมแล้วมีความทนทานต่อสารเคมีและตัวทำละลายต่าง ๆ ใกล้เคียงกับยางเอสปีอาร์

2.2.3.8 อุณหภูมิของการใช้งาน (service temperature) เนื่องจากยางบิวทาไดอีนมีอุณหภูมิล้ายแก้ว (T_g) ต่ำมาก รองจากยางซิลิโคน ยางบางเกรดอาจมีค่าอุณหภูมิล้ายแก้วต่ำมากถึง -112°C ดังนั้น ยางชนิดนี้จึงสามารถรักษาสมบัติความยืดหยุ่นหรือสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำได้ดี อุณหภูมิของการใช้งานของยางชนิดนี้จึงอยู่ในช่วง -70°C ถึง 75°C

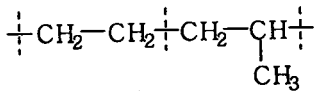
2.3 ยางเอทรีลีนโพรพิลีนไดอีน (Ethylene-Propylene Diene Rubber, EDPM)

2.3.1 โครงสร้างทางเคมี

ในระยะแรกการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันระหว่างมอนอเมอร์ของเอทรีลีนกับโพรพิลีนจะได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐานและมีสมบัติเป็นยางเรียกว่า ยางอีพีอาร์หรืออีพีเอ็ม (Ethylene Propylene Rubber, EPR) มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.4 เนื่องจากในโมเลกุลของยางชนิดนี้ไม่มีส่วนที่ไม่อิมิตัว กล่าวคือ ไม่มีพันธะคู่ ดังนั้นยางชนิดนี้จึงมีสมบัติเด่นในด้านความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากแสงแดด ออกซิเจน ความร้อน โอโซนและสารเคมี อย่างไรก็ตาม ข้อเสียหลักของยางชนิดนี้คือ ไม่สามารถใช้กำมะถันในการคงรูปได้ (เพราะไม่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล) การทำให้ยางคงรูปจึงต้องใช้เปอร์ออกไซด์เท่านั้น ปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนายางชนิดใหม่โดยการเติมมอนอเมอร์ตัวที่สามคือไดอีนลงไปเล็กน้อยในระหว่างการผลิตปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ทำให้ยางที่ได้มีส่วนที่ไม่อิมิตัว

อยู่ในสายโซ่โมเลกุลยางจึงสามารถคงรูปไว้ด้วยกำมะถันและเรียกยางชนิดนี้ว่า “ยางอีพิตีเอ็ม”
(Ethylene Propylene Diene (monomer) Rubber, EPDM)

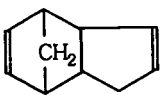
เนื่องจากไดอินที่เติมลงไปไม่ได้ไปแทรกอยู่ที่สายโซ่หลักของโมเลกุล แต่จะเกาะอยู่กับสายโซ่หลักเป็นลักษณะกิ่งก้านสาขา ด้วยเหตุนี้แม้ว่าตำแหน่งพันธะคู่จะเกิดการแตกตัวอันเนื่องมาจากปัจจัยต่าง ๆ เช่น แสงแดด ออกซิเจน โอโซน ฯลฯ แต่สายโซ่หลักก็ยังคงเหมือนเดิมหรือได้รับผลกระทบน้อยมาก ด้วยเหตุนี้ยางอีพิตีเอ็มจึงมีสมบัติเด่นในด้านการทนทานต่อความร้อน แสงแดด ออกซิเจน และโอโซนได้เป็นอย่างดี



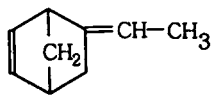
Ethylene unit Propylene unit

รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้าง EPM

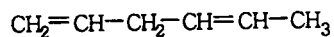
ยางอีพิตีเอ็มมีหลายเกรด แต่ละเกรดแตกต่างกันที่สัดส่วนของเอทิลีนและโพรพิลีน รวมถึงปริมาณของไดอิน โดยทั่วไปยางชนิดนี้จะมีเอทิลีนอยู่ในช่วง 45-85% โมล (หรือ 40-80% โดยน้ำหนัก) แต่เกรดที่มีขายกันโดยทั่วไปจะมีปริมาณเอทิลีนอยู่ประมาณ 50-70% โมลและมีปริมาณของไดอินอยู่ในช่วง 3-11% โดยน้ำหนัก แม้ว่าไดอินที่ใช้กันอย่างกว้างขวางจะมีอยู่ 3 ชนิด คือ dicyclopentadiene (DCPD), ethylidene norbornene (ENB) และ *trans*-1,4-hexadiene (1,4 HD) ดังรูปที่ 2.5 แต่ชนิดที่ใช้กันมากที่สุด ได้แก่ ENB เนื่องจากจะทำให้โมเลกุลของยางว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน หรือปฏิกิริยาขวางรูปด้วยกำมะถันสูงสุด แม้ว่าการใช้ 1,4 HD จะทำให้เกิดปฏิกิริยาขวางรูปได้ช้ากว่า ENB แต่สมบัติบางประการของยางจะดีกว่า คือ ความทนทานต่อความร้อน รวมถึงการบดผสมและการขึ้นรูปยางก็จะทำได้ง่ายกว่า เนื่องจากโมเลกุลของยางมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง (linear molecules) ส่วนการใช้ DCPD จะทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาขวางรูปได้ช้าที่สุด



Dicyclopentadiene



Ethylidene norbornene



1,4-Hexadiene

รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างของไดอินที่มีอยู่ในยางอีพิตีเอ็ม

นอกจากจะมีการแบ่งเกรดตามชนิดและปริมาณของไดอินและสัดส่วนของเอทรีลีนและ โพรพิลีนแล้ว ยังมีการแบ่งเกรดยางอีพีดีเอ็มตามความหนืดอีกด้วย โดยทั่วไปสามารถแบ่งยางตามค่าความหนืดมูนนี้ได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

1. ยางเกรดที่มีความหนืดต่ำถึงปานกลาง (low-medium viscosity) โดยมีค่าความหนืด ML (1+4) 100 °C อยู่ในช่วง 25 ถึง 60
2. ยางเกรดที่มีความหนืดปานกลางถึงสูง (medium-high viscosity) โดยมีค่าความหนืด ML (1+4) 125 °C อยู่ในช่วง 60 ถึง 100
3. ยางเกรดที่มีความหนืดสูงมาก (very high viscosity) โดยมีค่าความหนืด ML (1+4) 125 °C อยู่ในช่วง 100 ถึง 200

ยางอีพีดีเอ็มเกรดที่มีความหนืดต่ำแม้ว่าจะสามารถนำไปแปรรูปได้ง่าย แต่ยางจะมีความสามารถในการรับสารตัวเติมได้ในปริมาณปานกลางเท่านั้น จึงเหมาะกับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูง ส่วนยางอีพีดีเอ็มเกรดที่มีความหนืดสูงจะมีความสามารถในการรับสารตัวเติมและน้ำมันได้ในปริมาณมาก จึงเหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีราคาถูกลง

2.3.3 สมบัติทั่วไป

2.3.3.1 ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) เนื่องจากการจัดเรียงของมอนอเมอร์ในสายโซ่โพลิเมอร์เป็นแบบสุ่ม (Random) ทำให้ได้พอลิเมอร์อสัณฐาน ยางชนิดนี้จึงไม่สามารถตกผลึกได้ส่งผลให้ยางมีค่าความทนทานต่อแรงดึงค่อนข้างต่ำและต้องอาศัยการเติมสารตัวเติมเสริมแรงเข้าช่วย โดยค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางที่ใส่สารตัวเติมชนิดเสริมแรงจะสูงหรือต่ำมากน้อยเพียงไรก็ขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของสารตัวเติมที่ใช้

2.3.3.2 ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) เมื่อได้รับการเสริมแรงด้วยสารตัวเติมที่เหมาะสม จะมีค่าความทนทานต่อการฉีกขาดสูง

2.3.3.3 การเสียรูปเนื่องจากการกด (Compression set) ยางอีพีดีเอ็มมีค่าต่ำมาก โดยเฉพาะในยางเกรดที่มี ENB ในปริมาณที่สูงและได้รับการคงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์หรืออาจคงรูปด้วยระบบกำมะถันที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูง แต่การเสียรูปเนื่องจากการกดของยางที่คงรูปด้วยระบบกำมะถันจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น

2.3.3.4 สมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ยางอีพีดีเอ็มมีสมบัติเชิงพลวัตที่ดีมากและมีความต้านทานต่อการล้าตัวสูง โดยเฉพาะในยางอีพีดีเอ็มที่ได้รับการคงรูปด้วยระบบกำมะถันซึ่งจะมีสมบัติเชิงพลวัตใกล้เคียงกับยางเอสปีอาร์

2.3.3.5 ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ (aging properties) เนื่องจากเป็นยางที่มีปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลน้อยมาก ดังนั้นยางชนิดนี้จึงทนต่อการเสื่อมสภาพอากาศ ออกซิเจน โอโซน แสงแดด และความร้อนได้เป็นอย่างดี (ดีกว่ายางเอสปีอาร์ และยางไนไตรล์ แต่ด้อยกว่ายางซิลิโคน) นอกจากนี้ยังทนต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากสารเคมี กรด และด่างได้ดีอีกด้วย ความทนทานต่อการเสื่อมสภาพดังกล่าวขึ้นอยู่กับปริมาณของไคอินที่มีอยู่ในโมเลกุล ยางอีพียีเอ็มเกรดที่มีปริมาณไคอินต่ำจะมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพสูง (จึงไม่จำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ) แต่ในยางเกรดที่มีไคอินค่อนข้างสูง อาจจำเป็นต้องเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจนและแสงแดดลงไปด้วย อย่างไรก็ตาม ยางชนิดนี้ทุกเกรดมีความทนทานต่อโอโซนดีมาก จึงไม่จำเป็นต้องเติมสารป้องกันโอโซน (antiozonant) ลงไป ส่วนระบบการคงรูปก็มิผลกระทบต่อความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนและโอโซนของยาง เพราะยางที่คงรูปด้วยระบบเปอร์ออกไซด์จะมีความทนทานต่อความร้อนและโอโซนสูงกว่ายางที่คงรูปด้วยระบบกำมะถัน

2.3.3.6 ความทนทานต่อน้ำมันและสารเคมี (oil and chemical resistance) จากลักษณะโครงสร้างโมเลกุล จะเห็นว่ายางอีพียีเอ็มและยางอีพียีเอ็มเป็นยางไม่มีขั้ว ดังนั้นยางจึงไม่ทนต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว (เช่นเดียวกับยางธรรมชาติและยางเอสปีอาร์) แต่จะทนต่อตัวทำละลายที่มีขั้วได้ดี ยางชนิดนี้จึงทนต่อกรด ด่าง น้ำ แอลกอฮอล์ น้ำมันไฮดรอลิก และตัวทำละลายที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบได้เป็นอย่างดี มีความทนทานต่อน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ได้ปานกลาง แต่ไม่ทนต่อตัวทำละลายที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ กรดอินทรีย์เข้มข้น ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนสายโซ่ตรง (aliphatic hydrocarbon solvents) และตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวน (aromatic hydrocarbon solvents) เป็นต้น

2.3.3.7 ความเป็นฉนวน (insulation) ยางชนิดนี้มีค่าความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูงมาก ดังนั้นยางจึงมีความเป็นฉนวนสูงและยังสามารถรักษาสมบัติความเป็นฉนวนได้ดีแม้ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ยางชนิดนี้ยังดูดซึมน้ำได้น้อยมาก จึงเหมาะสำหรับใช้ในการผลิตยางหุ้มสายเคเบิลในกรณีที่สายเคเบิลนั้นต้องสัมผัสกับน้ำ เมื่อเปรียบเทียบกับยางอีพียีเอ็มกับยางอีพียีเอ็ม พบว่ายางอีพียีเอ็มมีความเป็นฉนวนสูงกว่ายางอีพียีเอ็มเล็กน้อย

2.3.3.8 การยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature flexibility) ยางอีพียีเอ็มมีสมบัติด้านการหักงอที่อุณหภูมิต่ำใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ

2.3.3.9 อุณหภูมิของการใช้งาน (service temperature) ยางอีพียีเอ็มที่ได้รับการคงรูปด้วยกำมะถันจะมีอุณหภูมิสูงสุดในการใช้งานต่ำกว่ายางที่ได้รับการคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ โดยทั่วไปยางอีพียีเอ็มสามารถนำไปใช้งานได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -40°C ถึง 150°C ปรกติยาง

จะทนต่ออุณหภูมิที่ 165 °C ได้นาน 1 เดือน หรือที่ 125 °C ได้นาน 1 ปี และที่ 100 °C ได้นาน 5 ปี ทั้งนี้ สมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่น ๆ ด้วย เช่น การเลือกใช้ชนิดของสารป้องกันการเสื่อมสภาพ และปริมาณของไดอินในยาง เป็นต้น

2.4 พอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blends)

พอลิเมอร์เบลนด์ เป็นเทคโนโลยีที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์โดยให้มีความสามารถในการใช้งานและการแปรรูปกว้างขึ้น การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ทำโดยการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีที่ต่างกันตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาผสมกัน เพื่อปรับปรุงสมบัติ ซึ่งไม่สามารถได้จากพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว ดังนั้นการเบลนด์จะเป็นการพัฒนาปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์โดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ ซึ่งมีความซับซ้อนมากกว่า สมบัติที่ได้รับจากการเบลนด์ เช่น ความง่ายในการแปรรูป (processability) การทนต่อความร้อนและสภาวะอากาศ ทนทานต่อการกระแทกและการดึง เป็นต้น

การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ จะพิจารณาความเข้ากันได้ (compatibility) ของการผสมเป็นหลัก กล่าวคือ พอลิเมอร์ที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการผสมแล้วเข้ากันได้ดี จะให้สมบัติที่ดีตามไปด้วย ส่วนการผสมพอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ หรือเข้ากันได้ไม่ดี จะเกิดผลเสียต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ เนื่องจากจะเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์แต่ละชนิดอย่างชัดเจน การแยกเฟสจะทำให้แต่ละเฟสมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันต่ำ จึงทำให้พอลิเมอร์ที่ได้เกิดการแตกหัก (crack) ได้ง่าย สมบัติเชิงกลแย่ง

2.4.1 การเตรียมยางเบลนด์

ยางเบลนด์ หมายถึง ยางที่มากจากการนำยางสองชนิดขึ้นไปมาผสมรวมกัน เพื่อให้ได้สมบัติตามความต้องการ ตัวอย่างเช่น การใช้ยางธรรมชาติผสมกับยางไนไตรล์ ยางธรรมชาติผสมกับยางเอสปีอาร์ และยางธรรมชาติกับยางบิวทาไดอิน เป็นต้น การเตรียมยางเบลนด์สามารถทำได้ 3 วิธี ดังนี้

2.4.1.1 การผสมในรูปของน้ำยาง (Latex blending)

การทำผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในรูปของน้ำยาง การผสมยางต้องใช้ในรูปของน้ำยางด้วย เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพเนื่องจากของผสมสามารถเข้ากันได้ในลักษณะที่ทั่วถึงกัน แต่การผสมในรูปน้ำยาง จะต้องศึกษาถึงปริมาณและชนิดสบู่ที่ใช้ด้วย มิฉะนั้นแล้ว อาจผสมแล้วเกิดการเป็นก้อน หรือหนืดขึ้นจากเดิม เป็นต้น ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้ผสมในรูปของน้ำยาง คือ ฟองน้ำยาง และเส้นยางยืด เป็นต้น

2.4.1.2 การผสมในรูปของสารละลาย (Solution blending)

ถ้านำยางสองชนิดมาละลายในตัวทำละลายแยกกัน นำมาควนผสมเข้าด้วยกัน แล้วจึงค่อยแยกยางออกจากตัวทำละลาย จะได้อย่างผสม แต่ในทางปฏิบัติจริง อาจเกิดการแยกชั้นระหว่างสารละลายทั้งสองได้ เช่น ในกรณีสารละลายของยางธรรมชาติ กับสารละลายยางเอสบีอาร์ เมื่อนำมาผสมกันควนอย่างแรงก็จะแตกกระจายเข้ากัน แต่เมื่อตั้งทิ้งไว้จะแยกออกจากกันอย่างรวดเร็ว และถ้านำของผสมมาระเหยแยกเอาตัวทำละลายออกไป จะพบว่าได้อย่างผสมกันอย่างหยาบ โดยเป็นยางเอสบีอาร์ที่ล้อมรอบด้วยยางธรรมชาติ

2.4.1.3 การผสมทางกล (Mechanical blending)

ถ้ามียางสองชนิดที่ไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันได้ การผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันก็อาจทำได้และให้สมบัติที่น่าสนใจ การผสมดังกล่าวนั้นจะต้องใช้พลังงานกล รวมทั้งยางจะต้องมีความหนืดสูงด้วย การผสมที่ต้องใช้พลังงานเฉือนสูงจะต้องทำในเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้ง หรือเครื่องผสมยางแบบปิด หรือเครื่องเอกซ์ทรูด เป็นต้น ในการผสมนั้นจะต้องผสมยางที่มีความหนืดเท่าๆ กัน จึงจะทำให้เข้ากันได้ดี ดังนั้นการที่จะผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์ จำเป็นที่จะต้องบดยางธรรมชาติให้ نرم เท่ากับยางสังเคราะห์เสียก่อน

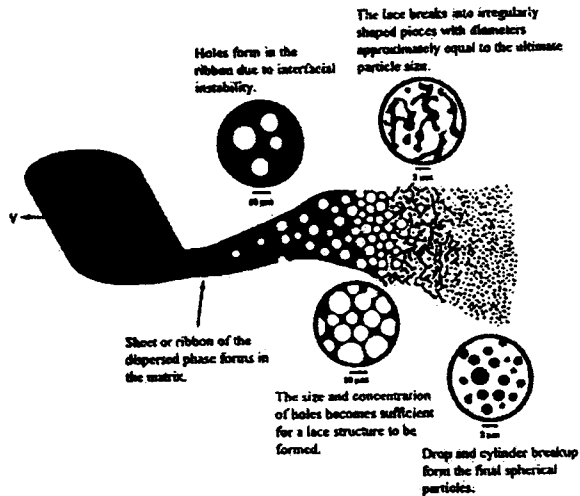
เมื่อยางทั้งสองชนิดมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ต่างกันมาผสมกัน ต้องเตรียมยางในรูปของมาสเตอร์แบทช์ (Masterbatch) เสียก่อน นั่นคือ ยางแต่ละชนิดจะต้องใส่สารเคมีวัลคาไนซ์ และสารตัวเติมให้ครบเสียก่อน แล้วจึงค่อยนำทั้งสองส่วนมาผสมกันภายหลัง เทคนิคนี้เป็นที่ยอมรับกันทั่วไป แต่ก็มีข้อบกพร่อง คือ การผสมกันระหว่างยางคลอโรพรีนกับยางไนไตรล์ พบว่า ถ้านำยางทั้งสองผสมกันก่อนแล้วจึงค่อยใส่สารเคมีภายหลัง จะให้ผลดีกว่า

2.4.2 ความเข้ากันได้ของยางเบลนด์

ในการเบลนด์ยางนั้น จะต้องคำนึงถึงความเข้ากันได้ของยางทั้งสองชนิดที่นำมาเบลนด์กัน โดยทั่วไปแล้ว ความเข้ากันได้ของยางเบลนด์นั้นขึ้นอยู่กับปัจจัย 3 อย่าง คือ (Coran, 1988)

2.4.2.1 ความเข้ากันได้ทางความหนืด

การบดผสมที่ต้องใช้พลังงานเฉือนสูงบนเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้ง หรือเครื่องผสมแบบปิด ขนาดของเฟสที่กระจายตัว (dispersed phase) จะขึ้นอยู่กับความสมดุลระหว่างการขาดของหยด (Drop break up) กับกระบวนการรวมตัวเป็นก้อน (coalescence process) ซึ่งถูกควบคุมโดยชนิดและปริมาณความเค้นที่ได้รับ แรงดึงผิวระหว่างเฟส และพฤติกรรมการไหลของยาง ดังรูปที่



รูปที่ 2.6 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ (Mangaraj, 2002)

การเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ส่งผลให้อนุภาคมีความเสถียรเพิ่มขึ้น และทำให้ขนาดของเฟสกระจายเล็กลง ในกรณีของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีจำนวนโมลเท่ากัน ถ้าพอลิเมอร์มีความหนืดต่างกัน พอลิเมอร์ที่มีความหนืดต่ำกว่าจะไปหุ้มพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงกว่า การกระจายตัวของยางจะดีเมื่อเฟสยางทั้งสองมีความหนืดใกล้เคียงกัน ส่งผลให้ได้สัณฐานวิทยาเป็นแบบต่อเนื่อง (co-continuous morphology) ในทางตรงกันข้าม ถ้าพอลิเมอร์ที่น้อยกว่ามีความหนืดสูง ทำให้ไม่สามารถกระจายตัวเป็นเฟสกระจายที่มีอนุภาคขนาดเล็กได้ ซึ่ง Mangaraj *et al.* (2002) พบว่า เมื่อผสมพลาสติกไซเซออร์ก่อนทำการผสม ทำให้พอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงสามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น

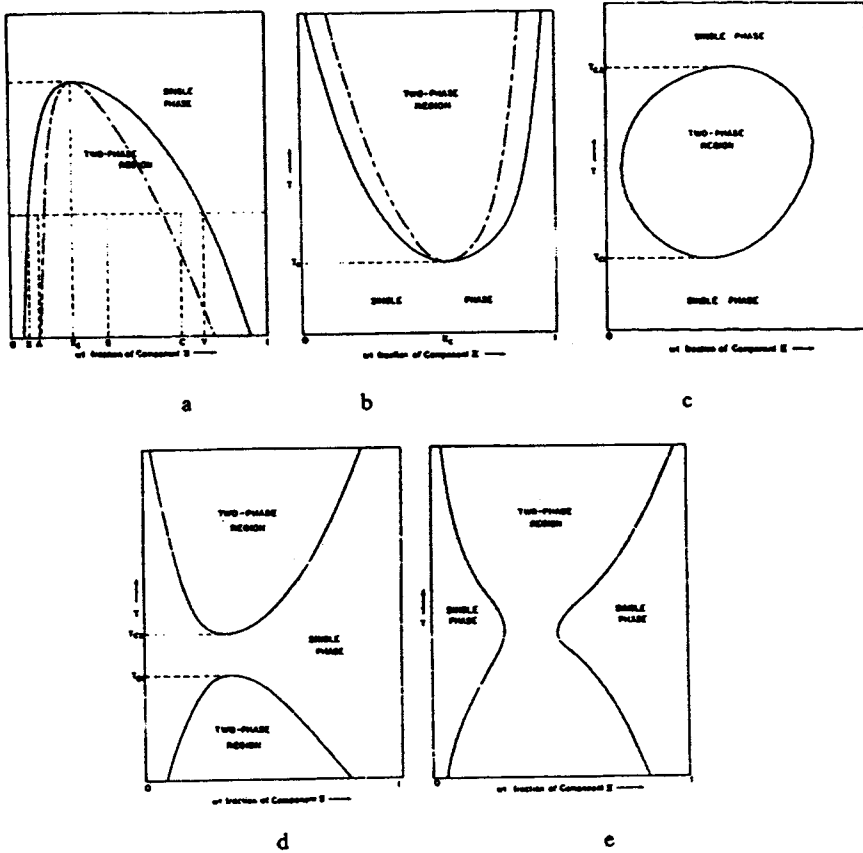
ในกรณีที่ยางมีความหนืดสูง ก่อนทำการผสมต้องทำการบดขย้างหรือลดความหนืดของยาง โดยการตัดโมเลกุลยางด้วยกระบวนการเชิงกล กล่าวคือ อาศัยแรงเฉือนจากเครื่องบดขย้างสองลูกกลิ้ง หรือเครื่องบดผสมแบบปิด แต่บางครั้งอาจลดน้ำหนักโมเลกุลของยางได้โดยการใช้เปปไตเซอร์ (peptizer) ซึ่งไปช่วยทำให้โมเลกุลยางที่ถูกตัดขาดไปแล้วไม่สามารถกลับเข้าไปทำปฏิกิริยาการรวมตัวกันใหม่ นอกจากนี้ในขั้นตอนของการผสม ความเข้ากันได้สามารถปรับปรุงได้โดยการปรับอัตราส่วนของน้ำมันหรือสารตัวเติม เนื่องจากการผสมยางนั้นจะต้องผสมยางที่มีความหนืดเท่าๆ กัน จึงจะทำให้การผสมเข้ากันได้ดีขึ้น

2.4.2.2 ความเข้ากันได้ทางเทอร์โมไดนามิกส์

การพิจารณาความเข้ากันของการผสมมักจะพิจารณาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์เป็นอันดับแรก กล่าวคือ พอลิเมอร์ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปจะเกิดการผสมเข้ากันได้ ก็ต่อเมื่อค่าพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibb's free energy, ΔG_m) ของการผสมมีค่าเป็นลบ ทั้งนี้เป็นผลเนื่องจากผลลัพธ์ของค่าเอนโทรปี (Entropy, ΔS_m) และเอนทัลปี (Enthalpy, ΔH_m) ของการผสม ค่าเอนโทรปีของการผสมของสารโมเลกุลขนาดเล็กจะมีค่าสูงพอที่จะทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ แต่กรณีพอลิเมอร์มีค่าเอนโทรปีประมาณศูนย์ จึงทำให้เอนทัลปีเท่านั้นเป็นตัวควบคุมการผสมเข้ากันได้ การเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระของกิบส์ของการผสมแสดงดังสมการที่ 2.1

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

ถ้าค่า ΔG_m ของการผสมเป็นบวกที่อุณหภูมิหนึ่งพอลิเมอร์สองชนิดที่นำมาผสมกันจะเกิดการแยกเฟส ดังนั้นการผสมที่เข้ากันได้ค่า ΔG_m จะต้องเป็นลบ แสดงว่าของผสมที่คายพลังงาน ($\Delta H_m < 0$) จะเกิดการผสมเข้ากันได้ แต่ถ้าเป็นของผสมที่ดูดพลังงานจะผสมเข้ากันได้ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น เท่านั้น การผสมกันของพอลิเมอร์สองชนิดสามารถอธิบายโดยใช้เฟสไดอะแกรมแสดงดังรูปที่ 2.7 พบว่า มีพฤติกรรมเฟสเป็นทั้งที่อุณหภูมิสูงคือแบบ UCST (upper critical solution temperature) (รูปที่ 2.7 (a)) แบบ LCST (lower critical solution temperature) (รูปที่ 2.7 (b)) แบบ UCST อยู่เหนือ LCST ในลักษณะวงปิด (รูปที่ 2.7 (c)) แบบ LCST อยู่เหนือ UCST (รูปที่ 2.7 (d)) และพอลิเมอร์เบลนด์ที่จะเกิดการแยกเฟสที่สัดส่วนของพอลิเมอร์ทั้งสองปานกลาง (รูปที่ 2.7 (e)) ในทางปฏิบัติการผสมพอลิเมอร์ในสถานะของแข็ง มักจะทำโดยการหลอมพอลิเมอร์ในขณะที่ทำการผสม ดังนั้น จึงมีพฤติกรรมเฟสแบบ UCST ซึ่งการผสมแบบนี้จะเกิดการรวมเฟสเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ สาเหตุของการรวมเฟสเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้พลังงานภายในโมเลกุล (internal energy) เพิ่มมากขึ้น ทำให้โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่มากขึ้น จึงส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลลดลง จนมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้เองเป็นปัจจัยหลักที่ทำให้พอลิเมอร์ผสมเข้ากันได้

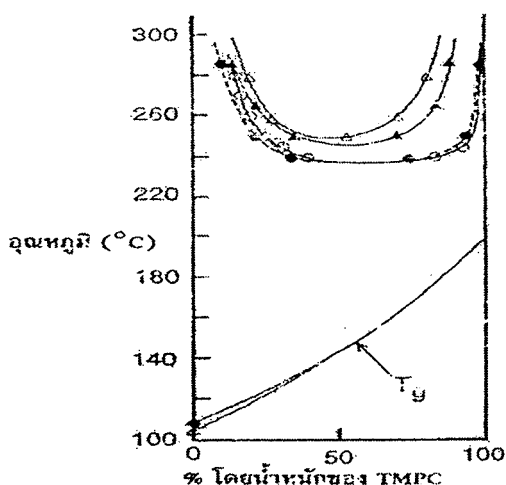


รูปที่ 2.7 เฟสไดอะแกรมของการผสมแบบต่างๆ (a) mixture with a UCST : (solid line); Bimodal (broken line); spinodal (b) A mixture with an LCST: (solid line); bimodal (broken line); spinodal (c) A mixture with a UCST above an LCST (closed phase diagram)(d) A mixture with an LCST above a UCST (e) A mixture with a tendency toward greater solubility at intermediate temperatures (Krause, 1978)

ตัวอย่างของการมีพฤติกรรมของเฟสแบบ LCST เช่น การเตรียมพอลิเมอร์เบลนค์โดยการผสมพอลิสไตรีน (PS) กับพอลิคาร์บอนเนตที่เตรียมจาก tetramethylene bisphenol A (TMPC) ถ้าทำการทดลองสังเกตพฤติกรรมการแยกเฟส โดยการสังเกตการกระเจิงของแสงจะได้กราฟของการแยกเฟสที่เรียกว่า เส้นกราฟจุดขุ่น (cloud-point curve) แสดงดังรูปที่ 2.8 พบว่าค่า LCST คือ ค่าจุดต่ำสุดของเส้นกราฟจุดขุ่น ซึ่งในพอลิเมอร์เบลนค์ชนิดนี้มีอุณหภูมิประมาณ 240°C ถ้าให้ความร้อนมากกว่านี้จะเกิดการแยก เฟส พบว่าเส้น LCST ของการเบลนค์ PS/TMPC จะเลื่อนขึ้นมีอุณหภูมิ

สูงขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของ PS ลดลง กล่าวคือการแยกเฟสจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่าในกรณีใช้ PS ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้รูปที่ 2.8 ยังแสดงผลของปริมาณพอลิเมอร์ต่อค่าอุณหภูมิล้ำตัวของ การผสมแบบเฟสเดียว (homogeneous blend) ที่เกิดขึ้นด้านล่าง LCST พบว่าผลของ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิสไตรีนไม่ค่อยมีผลต่ออุณหภูมิล้ำตัวของพอลิเมอร์เบลนด์ที่มี อัตราส่วนของ TMPC สูง แต่จะมีผลเล็กน้อยที่อัตราส่วนของ TMPC ต่ำ เนื่องจากอิทธิพลของ อุณหภูมิล้ำตัวของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่างกัน

พฤติกรรมเฟสแบบ UCST จะทำการทดลองศึกษาได้ยากกว่ากรณีแรกมาก เนื่องจากอาจ เป็นการผสมที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิล้ำตัวของพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นจุดที่ไม่มีการเคลื่อนไหวของ โมเลกุล ดังนั้น การสังเกตพฤติกรรมเฟสแบบ UCST มักจะกระทำในสภาวะที่เป็นสารละลายในตัว ทำละลายที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือในสภาวะพิเศษอื่นๆ ดังนั้นการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์จึง สนใจศึกษาพฤติกรรมเฟสแบบ LCST มากกว่า



รูปที่ 2.8 พฤติกรรมการแยกเฟสของการเบลนด์พอลิสไตรีนกับพอลิคาร์บอนเนต (TMPC)

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิสไตรีน (Δ): 42,000 ; (\blacktriangle) 59,000 ; (\square) 180,000

และ(\bullet) 320,000 (Fried, 1995)

ฝ่ายหอสมุด ศูนย์หนังสือ อรรถกระวีสุนทร

2.4.2.3 ความเข้ากันได้ของอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure rate compatibility)

การที่อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ไม่เข้ากัน เป็นผลมาจากการที่ยางแต่ละชนิดมี

พลังงานกระตุ้นในการวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ยังมีผลมาจากการที่สารเคมีกระจายตัวในแต่ละเฟสของยางแต่ละชนิดไม่เท่ากัน โดยเฉพาะสารตัวเร่ง (Accelerator) หรือ สารที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agent) ส่งผลให้ยางเบลนด์เกิดการแยกเฟส เช่น เมื่อนำยางบิวทาไดอีนมาเบลนด์กับยางเอสปีอาร์ (สไตรีน 23.5%) ยางเบลนด์แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) 2 ค่า แต่หลังจากทำการวัลคาไนซ์ร่วม (co-vulcanization) พอลิเมอร์เบลนด์จะแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเพียงค่าเดียว ซึ่งการเกิดการวัลคาไนซ์ร่วมมี 2 ขั้นตอน ดังนี้

- สารวัลคาไนซ์จะแพร่ไปอยู่บริเวณผิวสัมผัส (phase interface) ส่งผลทำให้เกิดบล็อกหรือโคพอลิเมอร์ในระหว่างการวัลคาไนซ์ และ

- การเข้ากันได้ของแต่ละองค์ประกอบที่เกิดการวัลคาไนซ์บริเวณผิวสัมผัส (interface) มากขึ้น

2.4.3 การกระจายตัวของสารเคมีในยางเบลนด์

เนื่องจากยางเบลนด์มีองค์ประกอบของสารเคมีหลายชนิด เช่น สารตัวเติม พลาสติกไซเซออร์ สารวัลคาไนซ์ สารช่วยในการแปรรูป และสารป้องกันการเสื่อม เป็นต้น ซึ่งสารเคมีเหล่านี้มักผสมกับยางเพื่อให้การวัลคาไนซ์มีประสิทธิภาพและให้มีสมบัติเชิงกลตามต้องการ ขณะทำการคอมปาวด์ยางถูกบดผสมในสภาวะความหนืดสูง ดังนั้นจึงเป็นการยากที่จะทำให้การกระจายตัวของสารเคมีเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้การกระจายตัวของสารเคมีในยางเบลนด์ยังขึ้นอยู่กับความเป็นขั้วหรือลักษณะพื้นผิวของสารตัวเติม ซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาและสมบัติเชิงกลของยางเบลนด์

2.4.3.1 การกระจายตัวของสารตัวเติม (Distribution of fillers)

สารตัวเติมที่ใช้ในยาง เช่น ทาลคัม แคลเซียมคาร์บอเนต และเคลย์ มักเติมลงไปในการเพื่อลดต้นทุนการผลิตเป็นหลัก ส่วนเขม่าดำและซิลิกา ซึ่งจัดเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ (reinforcing filler) เมื่อใส่เข้าลงไปในการแล้วช่วยให้ยางมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น Corrish and Palmer (1969) พบว่า ยางที่ต่างชนิดกันจะมีความสามารถในการรับปริมาณสารตัวเติมที่แตกต่างกัน ดังนั้นการกระจายตัวของสารตัวเติมจึงมีค่าอยู่ระหว่างส่วนประกอบที่แตกต่างกันในยางเบลนด์ ดังนั้นการกระจายตัวจึงมีผลต่อสมบัติของยางเบลนด์

Callan *et al.* (1992) ศึกษาการกระจายตัวของเขม่าดำในยางเบลนด์ที่อัตราส่วน 50/50 โดยใช้ยางต่างชนิดกัน พบว่า เขม่าดำจะมีการกระจายตัวลดลง ดังนี้ ยางบิวทาไดอิน > ยางเอสปีอาร์ > ยางคลอโรพรีน > ยางไนไตรด์ > ยางธรรมชาติ > ยางอีพิตีเอ็ม และยางบิวไทล์ และเขม่าดำจะเคลื่อนที่จากยางที่มีความอึดตัวไปยังยางที่ไม่อึดตัว เช่น Ashida (1973) พบว่า เมื่อเติมเขม่าดำลงไปในยางบิวทาไดอิน/ยางไอโซพรีน ปริมาณของเขม่าดำจะเข้าไปในเฟสยางไอโซพรีนได้ดีในตอนแรก และเมื่อทำการบดผสมต่อไปปริมาณเขม่าดำในเฟสยางไอโซพรีนจะค่อย ๆ ลดลงเรื่อยๆ จนมีปริมาณน้อยกว่าในยางบิวทาไดอิน

2.4.3.2 การกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์ (Distribution of curatives)

เมื่อทำการคอมปาวด์ยางเบลนด์ที่มีสภาพขี้หรือความอึดตัวต่างกันสารวัลคาไนซ์ สารตัวเร่ง และสารตัวเร่งพิเศษ จะมีการกระจายตัวแตกต่างกันในแต่ละเฟส ทั้งนี้เนื่องจากสารวัลคาไนซ์ และสารตัวเร่งส่วนใหญ่ซึ่งมีสภาพความเป็นขี้ ทำให้มักเคลื่อนไปอยู่ในเฟสยางที่มีขี้เสมอ เช่น ผลการวิจัยของ Gardiner (1968) พบว่า สารวัลคาไนซ์ เช่น Sulfur, TMTD, MBTS และ DOTG จะแพร่จากยางคอมปาวด์ไปยังเฟสยางที่ไม่คอมปาวด์ และแพร่จากส่วนที่มีความไม่อึดตัวน้อยไปยังส่วนที่ไม่อึดตัวสูง นอกจากนี้ในการเบลนด์ยางธรรมชาติ/ยางเอสปีอาร์ พบว่า กำมะถันจะค่อย ๆ แพร่จากเฟสยางธรรมชาติไปยังเฟสยางเอสปีอาร์ทีละน้อย ส่วนการแพร่ของ MBTS ก็เป็นไปในทำนองเดียวกัน แต่ความแตกต่างของการกระจายตัวจะมีค่าน้อยกว่า เนื่องจากมีอัตราการแพร่ต่ำกว่า เพราะมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า ความไม่สมดุลกันของปริมาณกำมะถัน และสารตัวเร่งในแต่ละเฟส ส่งผลให้เฟสหนึ่งเกิดการวัลคาไนซ์สุกเกินไป (over cure) ส่วนอีกเฟสหนึ่งการวัลคาไนซ์ไม่สมบูรณ์ (under cure) ทำให้ยางเบลนด์มีสมบัติเชิงกลด้อย สามารถลดปัญหานี้ได้โดยการทำมาสเตอร์แบชท์เสียก่อน แล้วจึงค่อยนำทั้งสองส่วนมาผสมกันภายหลัง หรือการใช้สารวัลคาไนซ์ที่มีอัตราการแพร่ที่ไม่ขึ้นกับสภาพขี้ของยาง

การวัลคาไนซ์ร่วม (co-vulcanization) บริเวณผิวสัมผัส (interface) ของยางเบลนด์ นับว่ามีความสำคัญ เนื่องจากการปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้และสมบัติเชิงกลของยาง ซึ่งวิธีการนี้จะได้ผลดีที่สุดเมื่ออัตราการวัลคาไนซ์ของทั้ง 2 เฟสใกล้เคียงกัน การทำการวัลคาไนซ์ร่วมอาจทำได้ยากในกรณีเบลนด์ยางอีพิตีเอ็มกับยางที่มีปริมาณพันธะคู่สูง โดยทั่วไปมักใช้สารตัวเร่งความเร็วสูง เช่น triuram di- และ tetrasulfide ส่งผลทำให้พันธะเชื่อมโยงเกิดขึ้นระหว่างเฟสในขั้นตอนเริ่มต้นจะเป็นแบบใช้กำมะถัน 1 อะตอม (monosulfidic) เมื่อวัลคาไนซ์ต่อไปจนสมบูรณ์ จะได้พันธะเชื่อมโยงแบบกำมะถันหลายอะตอม (polysulfidic)

Shershnev (1982) สรุปว่า การเกิดการวัลคาไนซ์ร่วมของยางเบลนด์ที่มีความแตกต่างของปริมาณพันธะคู่จะเกิดขึ้นได้ดี เมื่อมีปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ทำมาสเตอร์แบชท์ก่อน แล้วจึงค่อนำทั้งสองส่วนมาผสมกันภายหลัง
2. ปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางโดยการกราฟต์สารวัลคาไนซ์ลงบน โมเลกุลยาง
3. ใช้สารตัวเร่งที่มีปริมาณอัลคิลสูง (high degree of alkylation)
4. ใช้สารวัลคาไนซ์ที่สามารถกระจายตัวและเกิดปฏิกิริยากับยางทั้งสองในระดับที่ใกล้เคียง

กัน

2.4.3.3 การกระจายตัวของความหนาแน่นของการเชื่อมโยง

การกระจายตัวของพันธะเชื่อมโยงที่ไม่สม่ำเสมอ มักพบในยางเบลนด์ที่มีปริมาณความไม่อิ่มตัวต่างกัน เช่น ในยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ/ยางอีพิตีเอ็มที่อัตราส่วน 50/50 วัลคาไนซ์ด้วย ระบบกำมะถัน และใช้ MBT เป็นสารตัวเร่ง พบว่า มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางธรรมชาติประมาณ 85% เนื่องจากสารวัลคาไนซ์มักแพร่ไปยังเฟสยางธรรมชาติ เพราะมีปริมาณความไม่อิ่มตัวสูงกว่า ในกรณียางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติ/ยางอีพิตีเอ็มที่อัตราส่วน 60/40 และแปรปริมาณนอร์บอเนน (norbornene) ในยางอีพิตีเอ็ม เท่ากับ 1.1% และ 10.5 % พบว่า เฟสยางอีพิตีเอ็มที่มีนอร์บอเนนต่ำ มีปริมาณพันธะเชื่อมโยงน้อยกว่าเฟสยางอีพิตีเอ็มที่มีนอร์บอเนนสูง แต่ปริมาณพันธะเชื่อมโยงของเฟสยางอีพิตีเอ็ม มีค่าน้อยกว่าเฟสยางธรรมชาตินอกจากนี้เมื่อการวัลคาไนซ์ดำเนินต่อไปเป็นเวลานาน จะไม่มีการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นในเฟสยาง อีพิตีเอ็มแต่ปริมาณพันธะเชื่อมโยงจะลดลงเนื่องจากเกิดการขาดของสายโซ่ (reversion) ในเฟสของยางธรรมชาติ นอกจากนี้ Coran (1988) ได้ศึกษาการกราฟต์มาลิกแอนไฮโดรด์บน โมเลกุลของยางอีพิตีเอ็ม ก่อนทำการเบลนด์กับยางธรรมชาติ โดยทำการกราฟต์ในเครื่องผสมแบบแบบปิด และใช้มาลิกแอนไฮโดรด์เพียง 1-2% (wt.% ของยางอีพิตีเอ็ม) จากการทดลองพบว่า ค่ามอดูลัส และความต้านทานต่อการดึงมีค่าสูงกว่ายางเบลนด์ที่ไม่ได้ทำการกราฟต์โมเลกุลยางอีพิตีเอ็มด้วยมาลิกแอนไฮโดรด์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการกราฟต์ดังกล่าวทำให้ยางมีความเป็นขั้วที่มากขึ้น ส่งผลทำให้การกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์ดีขึ้น