

การเปรียบเทียบระบบการวัลคาไนซ์ระหว่างเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์กับกำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยาของยางพอลิโอไซพรีน

เรียบเรียงโดย ชญาภา นิมสุวรรณ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และ ศูนย์วิจัยเทคโนโลยียาง

บทนำ

อุตสาหกรรมยางได้ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยามาเป็นเวลามากกว่า 70-80 ปีแล้ว สำหรับระบบการวัลคาไนซ์ด้วยสารอื่นๆ เช่น เพอร์ออกไซด์และเอมีน มักนิยมใช้กับโพลิเมอร์ชนิดพิเศษและโพลิเมอร์ที่มีประสิทธิภาพในการใช้งานสูง

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์และโคเอเจนต์ (เช่น อะคริลิกโมโนเมอร์ แอลลิลไซยานูเรต โพลีบิวทาไดอีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และพินิลีนไดมาลอิไมด์) ที่ใช้ร่วมในปฏิกิริยา จะทำให้วัลคาไนเซตที่ได้มีข้อจำกัดในเรื่องของสมบัติทางกายภาพบางประการ เช่น โมดูลัสสูง ความทนต่อแรงดึงต่ำ ความแข็งสูงขึ้น การเสียรูปถาวรหลังกดต่ำ แต่จะมีสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ดีกว่าผลิตภัณฑ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันมาก ซึ่งทำให้การวัลคาไนซ์ด้วยระบบนี้เป็นที่น่าสนใจสำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องการใช้ในงานพิเศษ

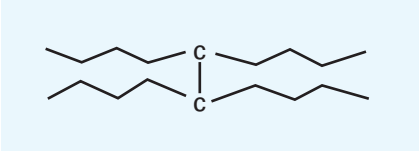
ในบทความนี้จะนำเสนอโคเอเจนต์ชนิดใหม่ที่อยู่ในรูปของแข็งสำหรับการวัลคาไนซ์ยางสังเคราะห์โพลิโอไซพรีน (IR) ซึ่งทำให้วัลคาไนเซตที่ได้มีสมบัติทางกายภาพเทียบเท่ากับวัลคาไนเซตที่ใช้ระบบกำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยา และมีสมบัติความทนต่อการพับงอ (flex properties) ดีกว่าวัลคาไนเซตที่ได้จากระบบกำมะถันด้วย นอกจากนี้ยังคงมีสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ดีเหมือนกับวัลคาไนเซตที่ใช้ระบบเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ การรวมเอาสมบัติเด่นของการวัลคาไนซ์แต่ละระบบมา ทำให้สามารถนำวัลคาไนเซตที่ได้มาใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น

กลไกการวัลคาไนซ์ของเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์

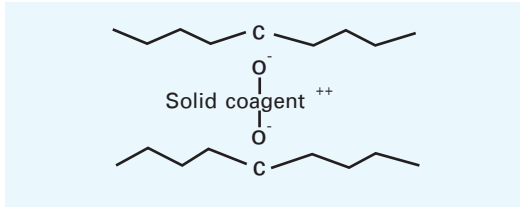
การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียวจะให้พันธะ “โควาเลนต์” ในการเชื่อมโยงโมเลกุลของยางดังแสดงในรูปที่ 1 พันธะคาร์บอน-คาร์บอนนี้มีความแข็งแรงและมีความเสถียรที่ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพันธะคาร์บอน-กำมะถันและกำมะถัน-กำมะถันที่ได้จากการวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถัน (พลังงานพันธะของ C-C, C-S และ S-S เท่ากับ 343.2, 276.2 และ 205.1 กิโลจูลตามลำดับ) ซึ่งส่งผลให้สมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนของวัลคาไนเซตที่วัลคาไนซ์ในระบบเพอร์ออกไซด์นั้นดีไปด้วย

ในทางกลับกัน ถึงแม้ว่าพันธะโพลีซัลไฟด์ที่เกิดจากการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจะอ่อนแอกว่าเมื่อได้รับความร้อนและสามารถเกิดการแตกหักได้ตามแนวพันธะไฮโดรคาร์บอน แต่ก็อาจจะสามารถสร้างพันธะขึ้นใหม่ได้ ซึ่งทำให้มีสมบัติความทนต่อแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดที่ดีกว่า

พันธะการเชื่อมโยงของเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของแข็ง คือ พันธะ “ไอออนิก” ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งพันธะไอออนิกนี้ จะมีความเสถียรต่อความร้อนที่ดีและความสามารถในการเคลื่อนที่ไปตามสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน และแม้ว่าจะเกิดการแตกหักก็จะสามารถเกิดขึ้นใหม่ได้ ดังนั้นระบบนี้จึงเป็นระบบที่ประมวผลลักษณะที่ดีของทั้งระบบเพอร์ออกไซด์และกำมะถันเข้าด้วยกัน คือ วัลคาไนเซตจะมีความทนต่อแรงดึงสูง มีความทนต่อการฉีกขาดสูง โมดูลัสสูง และความทนต่อการพับงอและสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนที่ดีเยี่ยม



รูปที่ 1 พันธะโควาเลนต์เมื่อวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์เพียงอย่างเดียว



รูปที่ 2 พันธะไอออนิกเมื่อวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์ร่วมกับโคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของแข็ง

การวัลคาไนซ์ยางโพลีไอโซพรีนด้วยเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของแข็ง

การเลือกใช้ยางโพลีไอโซพรีนในการศึกษานี้มีเหตุผล 2 ข้อ คือ

- ยางโพลีไอโซพรีน “สะอาด” กว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากมีสิ่งรบกวนกลไกอนุมูลอิสระน้อยกว่า (การวัลคาไนซ์สามารถทำได้สม่ำเสมอ)
- มีข้อมูลเก่าเกี่ยวกับสมบัติความทนต่อการพับงอเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับโพลีเมอร์ชนิดอื่น

ในการศึกษานี้จะเปรียบเทียบการวัลคาไนซ์ยางโพลีไอโซพรีนด้วยระบบกำมะถัน ระบบเพอร์ออกไซด์ และระบบเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของเม็ด (pellet) ซึ่งต่างจากโคเอเจนต์ในรูปแบบเดิมที่เป็นผง (ทำให้การผสมเข้ากันทำได้ยาก) โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปแบบใหม่ที่เป็นเม็ดนี้จะมีสารออกฤทธิ์ร้อยละ 75 กระจายตัวอยู่ในโคโพลิเมอร์ของเอทิลีน-โพรพิลีน (EPM) ที่รู้จักกันในชื่อทางการค้าว่า Saret 75 EPM 2M สามารถจะผสมเข้าไปในเนื้อยางได้เร็วขึ้นและกระจายตัวได้อย่างสม่ำเสมอดีขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้สถานที่ทำงานปราศจากฝุ่น ปลอดภัยและมีสุขอนามัยที่ดีกว่า

วัลคาไนเซชันที่ได้จากระบบใหม่มีความทนต่อแรงดึงสูงมากและมีอายุความทนต่อการพับงอเพิ่มขึ้น 5 เท่า ดังแสดงในตารางที่ 1 จุดประสงค์ของการศึกษานี้เพื่อลดค่าแทนเดลต้าให้ต่ำที่สุดและมีอัตราส่วนของโมดูลัส ($E*120^{\circ}\text{C}/E*25^{\circ}\text{C}$) ใกล้เคียง 1.0 มากที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงพลวัตของวัลคาไนเซชันที่ได้จากระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)		
	เพอร์ออกไซด์	กำมะถัน	เพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ Saret
ยางโพลีไอโซพรีน Natsyn 2200	100	100	100
เชมดำ Sterling V	50	50	50
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1
Agerite Resin D	1	1	1
ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (สารออกฤทธิ์ 40%)	4	-	2
Saret 75 EPM 2M	-	-	4
กำมะถัน	-	1.6	-
TBBS	-	1.6	-
สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงพลวัต			
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	19.5	19.6	21.8
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	375	355	380
100% โมดูลัส (MPa)	2.7	3.0	3.2
$E*120^{\circ}\text{C}/E*25^{\circ}\text{C}$	1.017	1.122	0.899
จำนวนรอบที่ทำให้เสื่อมสภาพ (Demattia Flex) (รอบ)	33,000	30,000	156,000
แทนเดลต้า	0.22	0.18	0.19
การเสียรูปถาวรหลังกด ที่อุณหภูมิ 100°C , 70 ชั่วโมง (%)	16	54	36

ปริมาณเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ที่เหมาะสม

ได้มีการศึกษาปริมาณการใช้เพอร์ออกไซด์ในช่องตั้งแต่ 2-4 phr และโคเอเจนต์ในช่องตั้งแต่ 5-9 phr โดยตารางที่ 2 ศึกษาผลของปริมาณเพอร์ออกไซด์โดยใช้ปริมาณของโคเอเจนต์คงที่และใช้การวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันแบบดั้งเดิมเป็นตัวควบคุม และตารางที่ 3 ศึกษาผลของปริมาณโคเอเจนต์โดยใช้ปริมาณของเพอร์ออกไซด์คงที่และใช้การวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันแบบดั้งเดิมเป็นตัวควบคุม

ตารางที่ 2 ผลของการแปรปริมาณเพอร์ออกไซด์โดยใช้ปริมาณโคเอเจนต์คงที่

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)			
	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	กำมะถัน (ควบคุม)
ยางโพลีไอโซพรีน Natsyn 2200	100	100	100	100
เขม่าดำ Sterling V	50	50	50	50
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1	1
Agerite Resin D	1	1	1	1
ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (สารออกฤทธิ์ 40%)	2	3	4	-
Saret 75 EPM 2M	5	5	5	-
กำมะถัน	-	-	-	1.6
TBBS	-	-	-	1.6
ลักษณะการวัลคาไนซ์ (ตาม ASTM D2084)				
แรงบิดสูงสุด (N-m)	6.4	7.8	8.6	8.1
ระยะเวลาสกอรัซ; t_{90} (min)	1.8	1.6	1.4	3.3
เวลาในการวัลคาไนซ์; t_{90} (min)	17.0	17.5	17.1	6.1
สมบัติทางกายภาพ (ตาม ASTM D412, ASTM D2240)				
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	23.3	23.1	23.0	19.6
300% โมดูลัส (MPa)	12.5	15.6	16.9	11.9
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	520	450	430	440
ความแข็ง (Shore A)	58	60	61	63
สมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน (ตาม ASTM D573)				
ความทนต่อแรงดึงเปลี่ยนแปลง (%)	-8.3	-2.9	-3.9	-20.4
300% โมดูลัสเปลี่ยนแปลง (%)	-5.0	-1.8	-2.9	16.3
การยืดตัว ณ จุดขาดเปลี่ยนแปลง (%)	-3.8	-6.7	-4.7	-25.0
ความแข็งเปลี่ยนแปลง (Shore A)	+1	+2	+1	+3

ตารางที่ 3 ผลของการแปรปริมาณโคเอเจนต์โดยใช้ปริมาณเพอร์ออกไซด์คงที่

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)			
	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	กำมะถัน (ควมคุม)
ยางโพลีไอโซพรีน Natsyn 2200	100	100	100	100
เขม่าดำ Sterling V	50	50	50	50
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1	1
Agerite Resin D	1	1	1	1
ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (สารออกฤทธิ์ 40%)	3	3	3	-
Saret 75 EPM 2M	5	9	7	-
กำมะถัน	-	-	-	1.6
TBBS	-	-	-	1.6
ลักษณะการวัลคาไนซ์ (ตาม ASTM D2084)				
แรงบิดสูงสุด (N-m)	7.8	7.3	8.1	8.1
ระยะเวลาสกอรัช; t ₂ (min)	1.6	2.0	1.6	3.3
เวลาในการวัลคาไนซ์; t ₉₀ (min)	17.5	15.4	16.1	6.1
สมบัติทางกายภาพ (ตาม ASTM D412, ASTM D2240)				
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	23.1	22.2	24.8	19.6
300% โมดูลัส (MPa)	15.6	16.3	15.0	11.9
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	450	440	460	440
ความแข็ง (Shore A)	60	61	62	63
สมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน (ตาม ASTM D573)				
ความทนต่อแรงดึงเปลี่ยนแปลง (%)	-2.9	-6.3	-8.6	-20.4
300% โมดูลัสเปลี่ยนแปลง (%)	-1.8	-4.6	-6.4	+16.3
การยืดตัว ณ จุดขาดเปลี่ยนแปลง (%)	-6.7	0.0	-4.3	-25.0
ความแข็งเปลี่ยนแปลง (Shore A)	+2	+2	+1	+3

จากตารางที่ 2 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเพอร์ออกไซด์ ความแข็ง ความทนต่อแรงดึง และโมดูลัสจะเพิ่มขึ้น แต่การยืดตัว ณ จุดขาดจะลดลง เนื่องจากเกิดพันธะเชื่อมโยงได้มากขึ้น แต่ถ้าเกิดพันธะเชื่อมโยงมากเกินไปอาจส่งผลเสียต่อสมบัติหลังการบ่มเร่งได้ ซึ่งจะเห็นว่าสูตรที่ 2 ที่ใช้ปริมาณเพอร์ออกไซด์เท่ากับ 3 phr จะให้สมบัติต่างๆ ดีที่สุด และเมื่อพิจารณาในตารางที่ 3 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณโคเอเจนต์ไปที่ 7 phr (สูตรที่ 5) จะให้สมบัติต่างๆ ที่ดีที่สุด โดยมีสมบัติทางกายภาพอยู่ในระดับเดียวกับยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแต่มีสมบัติหลังการบ่มเร่งที่ดีกว่ามาก และเป็นที่น่าประหลาดใจว่าในสูตรที่ 4 ซึ่งเพิ่มปริมาณโคเอเจนต์จนเกือบจะ 2 เท่า แต่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งต่างจากในอดีตที่ผ่านมาที่เมื่อเพิ่มปริมาณโคเอเจนต์ (เช่น TMPTMA, EGDMA เป็นต้น) สมบัติ เช่น ความแข็งและโมดูลัสจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

ตารางที่ 4 แสดงข้อมูลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA พบว่า อัตราส่วนของ E*120°C/ E*25°C และแทนเดลต้าที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์เทียบเท่ากับผลของวัลคาไนซ์ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนสมบัติความทนต่อการพียงอ (Demattia) มีความโดดเด่นมากสำหรับวัลคาไนซ์ในระบบเพอร์ออกไซด์ โดยให้ค่าสูงกว่าวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถัน 3-6 เท่า

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบจากเครื่อง DMA

	เพอร์ ออกไซด์ (ควบคุม)	สูตรที่ 1	สูตรที่ 2	สูตรที่ 3	สูตรที่ 4	สูตรที่ 5	กำมะถัน (ควบคุม)
ยางโพลีไอโซพรีน Natsyn 2200	100	100	100	100	100	100	100
เขม่าดำ Sterling V	50	50	50	50	50	50	50
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1	1	1	1	1
Agerite Resin D	1	1	1	1	1	1	1
ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (สารออกฤทธิ์ 40%)	2	2	3	4	3	3	-
Saret 75 EPM 2M	-	5	5	5	9	7	-
กำมะถัน	-	-	-	-	-	-	1.6
สมบัติความทนต่อการพังอ (Demattia) (ตาม ASTM D813)							
จำนวนรอบที่ทำให้เสื่อมสภาพ (รอบ)	33,000	240,000	140,000	80,000	140,000	110,000	30,000
การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DMA (ตาม ASTM D2231)							
E*120°C/ E*25°C	1.02	0.93	0.96	0.97	0.92	0.96	1.04
แทนเดลต้า							
แทนเดลต้าที่ 25°C	0.22	0.17	0.16	0.15	0.20	0.14	0.15

นอกจากนี้การใช้โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของแข็งจะช่วยให้สมบัติการยึดติดกับวัสดุอื่นๆ เช่น เหล็กกล้า ทองเหลือง สังกะสี อะลูมิเนียม โพลีเอสเตอร์ และเรยอน ดีขึ้นอย่างมาก ซึ่งบทความเหล่านี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารต่างๆ เช่น

1. Rubber World – November 1998
2. Rubber and Plastics News – April 17, 2000, pp.14-16
3. Sartomer Application Bulletins # 4550, 4801

สรุป

ในสมัยก่อน ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยาและเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์จะมีการใช้งานที่แตกต่างกัน แต่ปัจจุบันเมื่อมีการค้นพบระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์-โคเอเจนต์ที่อยู่ในรูปของแข็งนี้แล้วทำให้วัลคาไนเซตที่ได้มีสมบัติทางกายภาพที่ดีของทั้งสองระบบมารวมเข้าไว้ด้วยกัน คือ มีสมบัติหลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนดีขึ้น สมบัติความทนต่อการพังอ ดีขึ้นอย่างมาก การเสียรูปถาวรหลังกดและสมบัติการยึดติดกับโลหะและผ้าที่ถูกรับปรุงให้ดีขึ้นอย่างมากเมื่อเปรียบเทียบกับวัลคาไนเซตที่ได้จากระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

เอกสารอ้างอิง

RubberChem'01; The International Rubber Chemicals, Compounding and Mixing Conference 3rd-4th April, 2001 Crowne Plaza, Brussels, Belgium; Conference Proceedings, RAPRA Technology Ltd.