

แนวทางใหม่ในการใช้ยางซิลิโคน

เรียบเรียงโดย ชฎาภา นิมสุวรรณ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ และ ศูนย์วิจัยเทคโนโลยียาง

ยางซิลิโคนมีสมบัติที่ดีเยี่ยม เช่น ความยืดหยุ่น (flexibility) ความต้านทานต่อสารเคมี (chemical resistance) และความเสถียร (stability) ที่อุณหภูมิสูง แต่บ่อยครั้งที่สมบัติเหล่านี้มักไม่สามารถนำมาใช้ให้เป็นที่ยอมรับได้เนื่องจากมีสมบัติพื้นผิวที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic surface property) ของซิลิโคนนั่นเอง ทำให้การใช้งานยางซิลิโคนในลักษณะของสีและกาวทำได้ยากเนื่องจากซิลิโคนมีพลังงานพื้นผิวดำและพื้นผิวมีความเหนียวและมีไฟฟ้าสถิต

บริษัท Nanon พัฒนาเทคโนโลยีที่ช่วยเพิ่มโอกาสให้สามารถใช้งานยางซิลิโคนได้ขึ้นมา 2 เทคโนโลยี ได้แก่ ซอฟท์พลาสมา (softplasma) และโคแฮนซ์เมนต์ (Cohancement) ซอฟท์พลาสมาเป็นกระบวนการปรับสภาพผิว (surface treatment) ของวัสดุโดยจะก่อให้เกิดการโพลีเมอไรซ์ของชั้นโพลีเมอร์ในระดับนาโนเมตรกับหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำบนพื้นผิวของยางซิลิโคน ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงเพียงพอในการใช้เป็นตัวเชื่อมหรือกาวได้ สำหรับโคแฮนซ์เมนต์เป็นกระบวนการกำจัดสิ่งที่เหลือจากการระเหย (residue) ของยางซิลิโคนออกไป ซึ่งนำมาใช้แทนกระบวนการบดอัดหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความร้อนของยางซิลิโคนแบบเดิม และถือว่าเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในบทความนี้จะกล่าวถึงทั้ง 2 เทคโนโลยีนี้

ซอฟท์พลาสมา (softplasma)

พลาสมาคืออะไร?

พลาสมา คือ สภาวะของก๊าซที่มีประจุไฟฟ้าอิสระและนำไฟฟ้าได้ สำหรับพลาสมาที่ใช้ในการปรับสภาพผิวของวัสดุจะประกอบด้วยไอออนบวกและอิเล็กตรอนเพียง 0.1-10 ppm ส่วนที่เหลือเป็นกลาง ซึ่งทำได้โดยให้พลังงานกับก๊าซในสนามไฟฟ้าที่ความดันต่ำ

การกัดผิว (Etching)

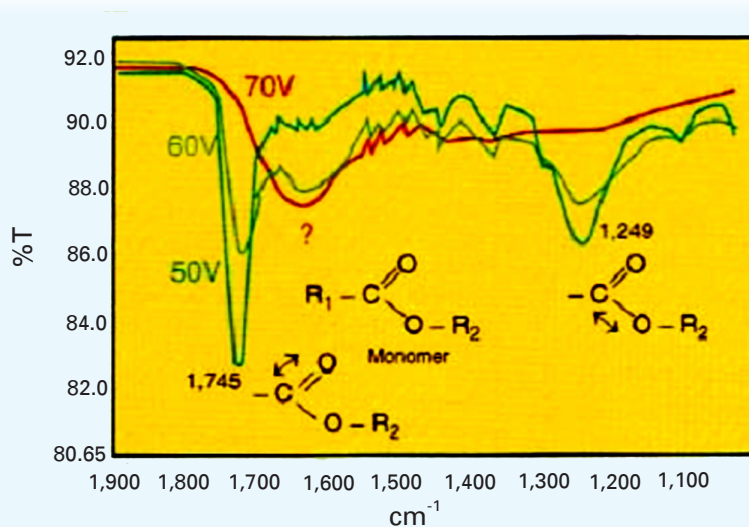
ในการทำให้เกิดพลาสมาในนั้น อิเล็กตรอนจะถูกเร่งในสนามไฟฟ้าและเมื่ออิเล็กตรอนชนอะตอมหรือโมเลกุลของก๊าซก็จะเกิดการไอออไนซ์หรือการแตกตัวขึ้น ไอออนบวกของก๊าซชนกับพื้นผิวของวัสดุและทำให้พันธะทางเคมีของชั้นที่อยู่บนสุดแตกออกซึ่งจะทำให้เกิดการกัดพื้นผิวขึ้นเพราะอะตอมและชิ้นส่วนเล็กๆ จะเกิดการระเหย การกัดผิวเป็นการทำความสะอาดพื้นผิวและทำให้เกิดตำแหน่งที่ไวต่อปฏิกิริยาเมื่อมีการโพลีเมอไรซ์ด้วยพลาสมาต่อไป

การโพลีเมอไรซ์ด้วยพลาสมา

เมื่อนำโมโนเมอร์ใส่เข้าไปในห้องที่ทำให้เกิดพลาสมา (plasma chamber) โมโนเมอร์จะถูกกระตุ้นและโพลีเมอไรซ์บนพื้นผิวของวัสดุ พลังงานของพลาสมาที่ใช้จะมีผลโดยตรงต่อลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ที่พลังงานสูงโมโนเมอร์จะถูกทำให้แตกตัวจนหมดเกิดเป็นเรดิคัลขึ้นในสภาวะก๊าซ และเกิดเป็นโพลีเมอร์ที่มีพันธะเชื่อมโยงหนาแน่น ที่พลังงานต่ำโมโนเมอร์ไม่ได้ถูกทำให้แตกตัวจนหมดแต่เกิดการโพลีเมอไรซ์ของเรดิคัลบนพื้นผิววัสดุ

อิทธิพลของระดับพลังงานที่แตกต่างกันต่อการโพลีเมอไรซ์ด้วยพลาสมา

โมโนเมอร์ที่ใช้ ได้แก่ เอทิล-2-ไซยาโนอะครีเลต ถูกทำให้ระเหย ใส่เข้าไปในห้องที่ทำให้เกิดพลาสมาและถูกกระตุ้นในพลาสมา-อาร์กอนที่ระดับพลังงานต่างๆ วัสดุที่ใช้ คือ ผลึกโซเดียมคลอไรด์ หลังจากเกิดการโพลีเมอไรซ์แล้ว นำผลึกไปตรวจสอบด้วยเครื่องเทอร์โมฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (thermo FTIR spectrometer) โดยใช้วิธีการวัดแบบส่องผ่าน (transmission) (ดูรูปที่ 1)



รูปที่ 1 สเปกตรัมของโพลี (เอทิลไซยาโนอะครีเลต) ที่เกิดขึ้นจากการใช้ซอฟท์พลาสมาที่ระดับพลังงานต่างๆ (50 60 และ 70 โวลต์)

จากรูปที่ 1 เมื่อระดับพลังงานเพิ่มสูงขึ้น พีคในตำแหน่งที่ $1,745\text{ cm}^{-1}$ และ $1,249\text{ cm}^{-1}$ จะลดลง ซึ่งก็คือการสลายตัวไปของกลุ่มเอสเทอร์ที่ระดับพลังงานสูง

ซอฟต์แวร์พลาสมา

ซอฟต์แวร์พลาสมา (softplasma) เป็นชื่อทางการค้าของเทคโนโลยีการปรับสภาพผิวด้วยพลาสมาระบบความดันต่ำและการโพลีเมอไรซ์ ได้รับการพัฒนาขึ้นโดย NKT Research ซอฟต์แวร์พลาสมาสามารถทำให้เกิดการโพลีเมอไรซ์ด้วยพลาสมาที่พลังงานต่ำมากๆ ได้โดยไม่ทำอันตรายร้ายแรงต่อวัสดุและหมู่ฟังก์ชันของโมโนเมอร์ ในการทำให้เกิดพลาสมาพลังงานต่ำต้องใช้พลาสมากระแสสลับ 3-เฟส ที่ความถี่ 50 เฮิร์ตซ์

ในทางทฤษฎีโมโนเมอร์ทุกชนิดสามารถจะโพลีเมอไรซ์ได้ด้วยพลาสมาและให้สมบัติพื้นผิวที่ดี อย่างไรก็ตามโมโนเมอร์จะต้องสามารถระเหยได้ในสภาวะที่อุณหภูมิห้อง

การเลือกชนิดของโมโนเมอร์จะขึ้นอยู่กับการใช้งานที่ต้องการชนิดของหมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิวที่แตกต่างกันในการสร้างพันธะเชื่อมโยงของพื้นผิวที่ชั้นบนสุด โมโนเมอร์ที่นิยมใช้ได้แก่ คอมพาวด์ไวนิลหรืออะคริลิกที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสม ทั้งนี้เพื่อให้ได้สมบัติพื้นผิวตามต้องการ

การใช้งาน

การเคลือบยางซิลิโคนด้วยโพลียูรีเทน

การเคลือบสวิตช์ยางซิลิโคนด้วยโพลียูรีเทนนั้นสามารถทำได้โดยการปรับสภาพผิวด้วยพลาสมาก่อน (รูปที่ 2) การปรับสภาพผิวด้วยพลาสมาจะทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน NH^+ และ CN^- ขึ้นบนพื้นผิวซึ่งจะให้พลังงานพื้นผิวที่สูงขึ้นและเกิดพันธะเชื่อมโยงกับโพลียูรีเทนได้ดี



รูปที่ 2 สวิตช์ยางซิลิโคนเคลือบด้วยโพลียูรีเทน

การขึ้นรูปแบบโอเวอร์โมลด์¹ ของโพลีเอไมด์ด้วยยางซิลิโคน

ในการขึ้นรูปโพลีเอไมด์แบบโอเวอร์โมลด์ด้วยยางซิลิโคน วัสดุทั้งสองชนิดนี้จะไม่สามารถเชื่อมติดกันได้ดีถ้าไม่ใช่ไพรเมอร์และยางซิลิโคนชนิดพิเศษ (รูปที่ 3)

ทางบริษัทจึงได้ปรับสภาพผิวของโพลีเอไมด์ให้มีสภาพเหมือนกับพื้นผิวของซิลิโคนโดยใช้ซอฟต์แวร์พลาสมาพลังงานต่ำซึ่งสามารถทำให้โพลีเอไมด์ยึดติดกับยางซิลิโคนที่ขึ้นรูปแบบโอเวอร์โมลด์ได้ (รูปที่ 3)



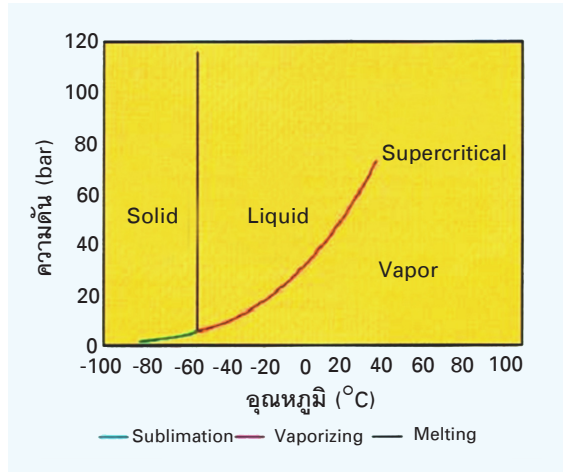
รูปที่ 3 แป้นรองจุมุกสำหรับแว่นตาผลิตจากโพลีเอไมด์และขึ้นรูปแบบโอเวอร์โมลด์ด้วยยางซิลิโคน

¹ โอเวอร์โมลด์ (overmolding) คือ กระบวนการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยโพลีเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โดยขึ้นรูปโพลีเมอร์ชนิดที่หนึ่งก่อน จากนั้นจึงขึ้นรูปโพลีเมอร์ชนิดที่สองซ้อนทับขึ้นไปด้านบน ลงมาข้างใต้ หุ้มอยู่ด้านนอก หรือสอดเข้าไปในเนื้อโพลีเมอร์ชนิดที่หนึ่งให้สมบูรณ์จนได้เป็นผลิตภัณฑ์

การอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความเย็น (cold tempering or Cohancement)

ปัญหาจากพลาสมา

เมื่อเริ่มปรับสภาพผิวของซิลิโคนด้วยพลาสมา จะมีสารระเหยที่ระเหยออกมาจากยางซิลิโคน เนื่องจากโพลิเมอร์ของซิลิโคนจะเคลื่อนที่ไปยังพื้นผิวของวัสดุระหว่างการปรับสภาพผิวด้วยสุญญากาศ และเกิดการโพลิเมอไรซ์ด้วยพลาสมาชั้นบนฟิล์มที่มีน้ำมันแทนที่พื้นผิวของซิลิโคน ทำให้การเคลือบไม่สามารถเกิดขึ้นต่อไปได้ การแก้ไขปัญหาคือ การกำจัดสารระเหยออกไปจากการตรวจสอบวิธีต่างๆ แล้วพบว่า คาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันเป็นตัวทำลายที่ดีที่สุดสำหรับโพลิเมอร์ของซิลิโคน เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ถูกอัดให้ความดันจะกลายเป็นของเหลวหรืออยู่ในสถานะของไหลยิ่งยวด (supercritical) (รูปที่ 4) ที่สถานะเหล่านี้ความตึงผิว (surface tension) มีค่าเท่ากับ 0-5 mN/m



รูปที่ 4 กราฟแสดงสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์

เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์มีความตึงผิวต่ำจึงสามารถกระจายไปครอบคลุมวัสดุส่วนใหญ่ได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งยางซิลิโคน คาร์บอนไดออกไซด์เหลวไหลผ่านยางซิลิโคน ทำให้ยางบวมตัวและละลายโพลิเมอร์ของซิลิโคนและสารอื่น (by product) ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาและเพอร์ออกไซด์

การอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความเย็น

ปัจจุบันยางซิลิโคนส่วนใหญ่จำเป็นต้องอบต่อหลังจากการวัลคาไนซ์ (post cure) ด้วยความร้อนเป็นเวลาหลายชั่วโมงเพื่อกำจัดสารอื่น (by product) ที่ได้จากการวัลคาไนซ์และกำจัดคอมพาวด์ซิลิโคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ระเหยจากยาง กระบวนการนี้มักใช้เวลาาน และบางครั้งก็เกิดฝุ่นผงขึ้นบนพื้นผิวของซิลิโคนจากการสลายตัวของยางซิลิโคนเอง ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาต่อไปในขั้นตอนการปรับสภาพผิว ปัญหาอีกอย่างหนึ่งก็คือการฮีลลิ่ง (healing) หรือการโพลิเมอไรซ์ใหม่ (re-polymerization) ของรอยตัดหรือรูที่มีสาเหตุมาจากความร้อนที่ใช้ในขั้นตอนการอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ซึ่งจะทำให้การออกแบบสุดท้ายของผลิตภัณฑ์ยางซิลิโคนในแม่พิมพ์ทำได้ยาก เพื่อกำจัดข้อเสียต่างๆ เหล่านี้ ทางเลือกที่ดีทางหนึ่งคือการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของไหลยิ่งยวดหรือคาร์บอนไดออกไซด์เหลวในการอบยางซิลิโคนต่อหลังการวัลคาไนซ์ ทางบริษัทได้พัฒนากระบวนการอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความเย็นโดยเลือกใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหลว (ที่อุณหภูมิ 10°C ความดัน 40 บาร์) ซึ่งจะทำให้ได้ง่ายกว่าและถูกกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะของไหลยิ่งยวด (ที่อุณหภูมิอย่างน้อย 31°C ความดัน 74 บาร์)

ทางบริษัทได้วิเคราะห์ตัวอย่างหัวนมยางดูดเล่น (baby soothers) ที่ผลิตจากยางซิลิโคน (LSR) โดยการอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความร้อน (ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และใช้ระบบระบายอากาศ) เปรียบเทียบกับการอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความเย็น (ล้างในคาร์บอนไดออกไซด์เหลวที่อุณหภูมิ 10°C ความดัน 40 บาร์ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) และนำสารที่เหลือจากการระเหยไปวิเคราะห์ด้วยวิธีตามมาตรฐาน EN 14350-2 และวิธีสกัดด้วยอะซิโตนในเครื่องสกัดของกซ์เล็ดของ Nanon หลังจากนั้นจึงวัดสมบัติเชิงกลตามมาตรฐานของลูกค้ำ วิเคราะห์สารที่เหลือจากการระเหยตามมาตรฐานของลูกค้ำด้วย GC และ GPS และตรวจสอบรอยตัดที่เกิดการฮีลลิ่งด้วยสายตา ซึ่งผลของการวิเคราะห์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 1



ตารางที่ 1 สิ่งที่เหลือจากการระเหยและสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำของหัวนมยางดูดเล่นที่ผลิตจากซิลิโคนที่อบต่อหลังการวัลคาไนซ์และไม่ได้อบต่อหลังการวัลคาไนซ์

วิธีทดสอบ	หน่วย	ไม่อบต่อ	อบต่อด้วยความร้อน (4 ชั่วโมง)	อบต่อด้วยความเย็น (1 ชั่วโมง)
EN 14350-2	wt%	1.03	<0.5	0.15
สกัดด้วยอะซิโตนในเครื่องสกัดซอกซ์เล็ต	wt%	2.78	1.90	0.48

จากตารางที่ 1 พบว่า วิธีสกัดด้วยอะซิโตนในเครื่องสกัดซอกซ์เล็ตสามารถใช้วิเคราะห์สารอื่นๆ ที่เหลือจากการระเหยได้ สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งปกติจะไม่ระเหยที่ความดันบรรยากาศที่อุณหภูมิ 200°C จะละลายในอะซิโตนซึ่งจะทำให้น้ำหนักที่หายไปสูงขึ้น

การวิเคราะห์ด้วย GC พบว่า ได้มีการกำจัดวงแหวนไซลอคเซนในช่วง D4 ถึง D20 ที่เป็นอันตรายออกไปและเมื่อวิเคราะห์ด้วย GPC ก็ยังแสดงให้เห็นว่า ในช่วงที่ถึง D30 (20 cSt) นั้นได้มีการลดลงของโอลิโกเมอร์ของซิลิโคนอิสระอย่างเห็นได้ชัด

ตารางที่ 2 สมบัติเชิงกลของยางซิลิโคนที่อบต่อหลังการวัลคาไนซ์และไม่ได้อบต่อหลังการวัลคาไนซ์

สมบัติ	หน่วย	ไม่อบต่อ	อบต่อด้วยความร้อน	อบต่อด้วยความเย็น
ความทนต่อแรงดึง	MPa	10.9	11.6	13.9
100% โมดูลัส	MPa	1.53	1.93	1.59
300% โมดูลัส	MPa	4.04	5.39	4.18
การยืดตัว ณ จุดขาด	%	670	600	740
ความแข็ง	Shore A	52	54	51
ความทนต่อการฉีกขาด	N/mm	33	41	33
การเสียรูปถาวรหลังกด	%	63	15	67
ความหนาแน่น	kg/l	1,119	1,125	1,123

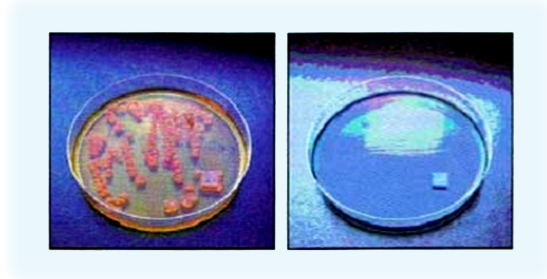
การอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ส่งผลเสียต่อสมบัติของยางซิลิโคน โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่า 100% โมดูลัส และ 300% โมดูลัส ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายางซิลิโคนไม่สามารถจะเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ต่อไปได้อีกเมื่ออบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ อย่างไรก็ตามวิธีนี้ยังคงมีข้อด้อยในเรื่องของสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกด ความทนต่อการฉีกขาดและความแข็ง (เมื่อเทียบกับ การอบต่อด้วยความร้อน) เนื่องจากสมบัติเหล่านี้ไม่เปลี่ยนแปลงภายหลังการอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์แต่จะดีขึ้นภายหลังการอบต่อ ด้วยความร้อน

การป้องกันการเกิดฮีสลิงที่รอยตัด

รอยตัดไม่ได้เกิดฮีสลิงระหว่างการอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นเพราะขอบรอยตัดเหนียวน้อยกว่าตอนก่อนการอบต่อ ทำให้มีมิติสุดท้ายและรายละเอียดของยางซิลิโคนไม่เปลี่ยนแปลงระหว่างการอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลือซึ่งหมายความว่าไม่มีการโพลีเมอไรซ์ใหม่ (re-polymerization) เกิดขึ้น

ผลของการฆ่าเชื้อโดยการอบต่อหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความเย็น

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะของไหลยิ่งยวดสามารถทำลายแบคทีเรียได้ ดังนั้นทางบริษัทจึงทำการทดลองโดยมีสมมติฐานที่ว่า คาร์บอนไดออกไซด์เหลวก็น่าจะให้ผลในการทำลายแบคทีเรียได้เช่นกัน การทดลองทำโดยนำแบคทีเรียชนิด E.Coli ใส่ลงบนพื้นผิวของยางซิลิโคนและนำตัวอย่างที่ได้ไปอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลวเป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงวิเคราะห์หาจำนวนของแบคทีเรียจากการวัดค่า pH รูปที่ 5 (ขวา) แสดงให้เห็นว่าไม่มีแบคทีเรียเหลืออยู่บนตัวอย่างที่อบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว (ที่อุณหภูมิ 10°C ความดัน 40 บาร์) แต่ทั้งนี้ไม่ได้เป็นผลมาจากอุณหภูมิของคาร์บอนไดออกไซด์เหลว แต่เป็นผลมาจากความดันและตัวของคาร์บอนไดออกไซด์เอง



รูปที่ 5 แบคทีเรีย E.Coli บนยางซิลิโคน: (ซ้าย) ที่ไม่ผ่านการอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ (ขวา) ที่ผ่านการอบต่อด้วยคาร์บอนไดออกไซด์

ที่มา.. Rubber World 236(3), 2007