# สารเคมีที่ช่วยลดการเติมซิงก์ออกไซด์สำหรับการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบกำมะถัน

ดารณี เจริญสุข

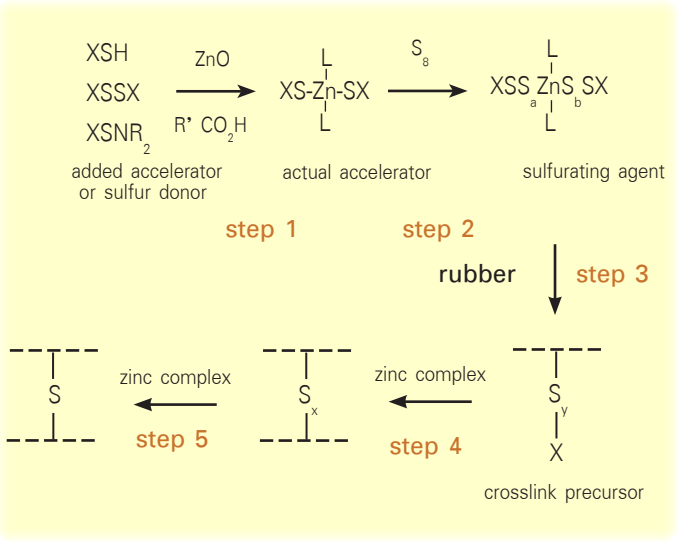
ระบบการวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization) เป็นระบบที่นิยมใช้กันมากในโรงงานอุตสาหกรรมเพราะระบบดังกล่าวนอกจากจะช่วยให้ผู้ประกอบการสามารถปรับสมบัติของยางวัลคาไนซ์ให้ได้หลากหลายตามความต้องการแล้ว ผู้ประกอบการยังสามารถปรับสูตรเพื่อควบคุมหรือปรับระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ (vulcanization time) และระยะเวลาสกอร์ช (scorch time) ได้อีกด้วย ทั้งนี้การปรับสมบัติของยางวัลคาไนซ์รวมถึงการควบคุมลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางสามารถทำได้โดยง่าย เพราะผู้ประกอบการเพียงแค่ปรับเปลี่ยนปริมาณกำมะถัน รวมถึงชนิดและปริมาณของสารตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อยเท่านั้น สมบัติต่างๆ ของยางก็จะเปลี่ยนแปลงไป

การวัลคาไนซ์ยางโดยใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียวอาจต้องใช้ระยะเวลาในการวัลคาไนซ์นานนับชั่วโมงและอาจจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่สูง อีกทั้งยางวัลคาไนซ์ที่ได้ก็มีสมบัติที่ไม่ดีเพียงพอต่อการนำไปใช้งาน ด้วยเหตุนี้ จึงได้มีการพัฒนาสารเคมีชนิดใหม่ๆ ขึ้นมามากมายเพื่อช่วยทำให้ปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วและมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยทั่วไป สารเคมีเหล่านี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ สารตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator) และสารกระตุ้นปฏิกิริยา (activator) สารตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเคมีที่ทำหน้าที่เร่งอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์โดยตรง ส่วนสารกระตุ้นปฏิกิริยาเป็นสารเคมีที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการทำงานสูงขึ้น ตัวอย่างที่สำคัญของสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง ได้แก่ เมอร์แคบโตเบนโซไทอะโซล (mercaptobenzothiazole, MBT) เททระเมทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (tetramethylthiuram disulfide, TMTD) ไซโคลเฮกซิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (N-cyclohexyl benzothiazole-2-sulfenamide, CBS) ฯลฯ ส่วนสารกระตุ้นปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมาก ได้แก่ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) และกรดสเตียริก

## กลไกการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน [1]

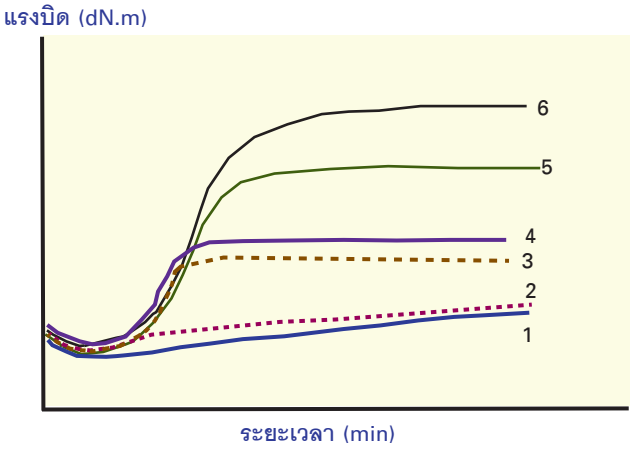
ในการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน เมื่อเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาและสารกระตุ้นปฏิกิริยา (ซิงก์ออกไซด์และกรดสเตียริก) ลงไปในระบบ ซิงก์ออกไซด์และกรดสเตียริกจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นซิงก์สเตียเรต (zinc stearate) ที่สามารถละลายเข้าไปในเนื้อยางได้ หลังจากนั้น ซิงก์สเตียเรตจะเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์ (I) (zinc complex (I)) สารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับกำมะถันเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์ (II) หลังจากนั้นสารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์ (II) จะเข้าทำปฏิกิริยากับยางที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน (III) (สารประกอบเชิงซ้อนระหว่างยาง-กำมะถัน-สารตัวเร่งปฏิกิริยา) ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อน (III) จะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลยางอีกสายโซ่หนึ่งทำให้เกิดเป็นการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลขึ้น เรียกพันธะที่เกิดขึ้นว่า พันธะเชื่อมโยงแบบซัลฟิดิก (sulfidic crosslink) ซึ่งมีหลายรูปแบบ หากเป็นพันธะที่มีกำมะถันเพียง 1 อะตอม เรียกว่า โมโนซัลฟิดิก (monosulfidic) หากเป็นพันธะที่มีกำมะถัน 2 อะตอม เรียกว่า ไดซัลฟิดิก (disulfidic) หรือเรียกว่า โพลิซัลฟิดิก (polysulfidic) หากพันธะที่เกิดขึ้นมีจำนวนกำมะถันมากกว่า 2 อะตอม ในทางทฤษฎีแล้ว รูปแบบหรือโครงสร้างของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในระหว่างการวัลคาไนซ์นั้นจะขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร เช่น อัตราส่วนระหว่างกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดและปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยา สารกระตุ้นปฏิกิริยา และระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันยางด้วยระบบกำมะถันแบบเร่ง[1] แสดงได้ดังรูปที่ 1

[1] ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันยางด้วยระบบกำมะถันแบบเร่ง คือ ระบบการวัลคาไนซ์ยางที่มีกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในระบบ




X = accelerator residue, L = ligand

รูปที่ 1 ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันยางด้วยระบบกำมะถันแบบเร่ง




รูปที่ 2 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางสูตรต่างๆ [2]

การใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารกระตุ้นปฏิกิริยาในการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบกำมะถัน จะส่งผลทำให้อัตราเร็วและระดับของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจนดังจะเห็นได้จากผลการศึกษาของ Rodgers [2] ที่ได้ปรับสูตรเคมีดังแสดงในตารางที่ 1 แล้วจึงนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2

ตารางที่ 1 สูตรผสมเคมียาง

| สูตร | สารเคมี |
|---|---|
| 1 | กำมะถัน 2.5 phr |
| 2 | กำมะถัน + กรดสเตียริก 2 phr + ซิงก์ออกไซด์ 5 phr |
| 3 | กำมะถัน + TBBS 0.6 phr |
| 4 | กำมะถัน + TBBS + กรดสเตียริก |
| 5 | กำมะถัน + TBBS + ซิงก์ออกไซด์ |
| 6 | กำมะถัน + TBBS + กรดสเตียริก + ซิงก์ออกไซด์ |

จากรูปที่ 2 พบว่า ถ้าใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียวในการวัลคาไนซ์ยาง (สูตร 1) อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันจะต่ำมากทำให้ต้องใช้ระยะเวลาในการวัลคาไนซ์นานและแรงบิดที่เกิดขึ้นก็มีค่าต่ำ (แสดงว่าเกิดการวัลคาไนซ์หรือการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลน้อย) แต่เมื่อวัลคาไนซ์โดยใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับกำมะถัน (สูตร 3) พบว่ายางเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วขึ้นและแรงบิดที่ได้ก็มีค่าสูงกว่าแรงบิดที่ได้จากการใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียวค่อนข้างมาก แต่ถ้าวัลคาไนซ์ยางโดยใช้กำมะถันร่วมกับซิงก์ออกไซด์และกรดสเตียริกโดยไม่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา (สูตร 2) จะพบว่าทั้งอัตราเร็วและระดับการวัลคาไนซ์ของยางจะสูงกว่าการวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถันอย่างเดียวเพียงเล็กน้อยเท่านั้น แต่เมื่อวัลคาไนซ์โดยใช้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาและกรดสเตียริก (สูตร 4) พบว่ายางคอมพาวด์ที่ได้มีอัตราเร็วและระดับการวัลคาไนซ์สูงกว่าสูตร 3 เล็กน้อย แต่เมื่อเปลี่ยนชนิดของสารกระตุ้นปฏิกิริยาจากกรดสเตียริกเป็นซิงก์ออกไซด์ (สูตร 5) จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่ายางคอมพาวด์ที่ได้มีระดับของการวัลคาไนซ์สูงขึ้นค่อนมาก ผลการทดลองดังกล่าวบ่งชี้ว่าซิงก์ออกไซด์มีประสิทธิภาพในการทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาได้ดีกว่ากรดสเตียริก แต่เมื่อวัลคาไนซ์ยางโดยใช้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาและทำการเติมทั้งกรดสเตียริกและซิงก์ออกไซด์ลงไปในระบบ (สูตร 6) จะพบว่าประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์จะเพิ่มสูงขึ้นค่อนข้างมากเมื่อเปรียบเทียบกับยางสูตรอื่นๆ ผลการทดลองแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการใช้ซิงก์ออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริกจะส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันสูงขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติเชิงกลต่างๆ ดีขึ้นตามไปด้วย

## บทบาทซิงก์ออกไซด์สำหรับอุตสาหกรรมยาง

การใช้ซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมยาง เริ่มมีมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1905 โดยในระยะแรกมีการนำซิงก์ออกไซด์มาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) ต่อมาในปี ค.ศ. 1920 ได้มีการนำซิงก์ออกไซด์ไปใช้ร่วมกับกรดสเตียริกเพื่อช่วยลดระยะเวลาในการวัลคาไนซ์และช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น

**- ชนิดของซิงก์ออกไซด์ที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมยางมีดังนี้**

1. ซิงก์ออกไซด์ชนิดที่มีประสิทธิภาพสูง (highly active ZnO) ซิงก์ออกไซด์ชนิดนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) อยู่ในช่วง 30-70 ตารางเมตรต่อกรัม ($m^2/g$)

2. ซิงก์ออกไซด์ชนิดทั่วไป (ZnO) ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ประมาณ 6 ตารางเมตรต่อกรัม ($m^2/g$)

3. นาโนซิงก์ออกไซด์ (nano ZnO) ซิงก์ออกไซด์ชนิดนี้มีขนาดอนุภาคประมาณ 30 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET) ประมาณ 35 ตารางเมตรต่อกรัม ($m^2/g$)

**- การใช้งานของซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมยาง [4]**

1. ใช้เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาในการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน
   - เพิ่มอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ (vulcanization rate)
   - เพิ่มประสิทธิภาพวัลคาไนซ์หรือการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslink efficiency)

2. ใช้เป็นสารตัวเติมและเป็นตัวกำจัดผลผลิตที่ไม่พึงประสงค์ของปฏิกิริยา (scavenger of detrimental reaction product)

3. ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ยาง (vulcanizing agent) สำหรับยางที่มีธาตุฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น ยางคลอโรพรีน (CR) ยางคลอโรบิวไทล์ (C-IIR) และยางโบรโมบิวไทล์ (B-IIR)

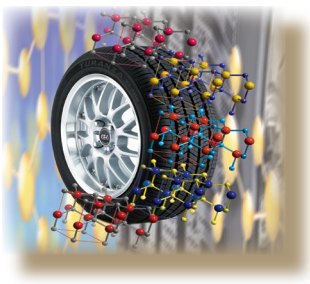
4. ใช้เป็นสารช่วยในกระบวนการผลิต (processing aid) สำหรับยางที่ยังไม่ได้วัลคาไนซ์ (uncured rubber)
   - ช่วยลดการหดตัว (shrinkage) ของผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ (molded product)
   - ช่วยลดความร้อนสะสม (heat build-up)

นอกจากนี้ซิงก์ออกไซด์ยังสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของยางวัลคาไนซ์ เช่น ความต้านทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สมบัติเชิงพลวัต (dynamic property) รวมถึงสมบัติความทนต่อความร้อนของยาง EPDM และ HNBR ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบเพอร์ออกไซด์อีกด้วย

**- ปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ในสูตรยาง [4,5]**

โดยทั่วไปแล้ว ผู้ประกอบการส่วนใหญ่นิยมเติมซิงก์ออกไซด์ลงไปในสูตรยางในปริมาณ 2-4 phr หรือประมาณร้อยละ 2-3 ของน้ำหนักยางคอมพาวด์เพื่อให้ซิงก์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน แต่ถ้าใช้ในปริมาณที่มากขึ้น ซิงก์ออกไซด์อาจทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรง (reinforcing filler) ทำให้ยางมีความแข็งและมีความทนต่อแรงดึงสูงขึ้น

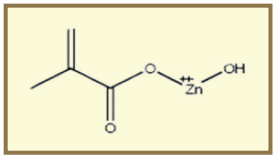
ปัจจุบัน ได้มีความพยายามที่จะปรับลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ในอุตสาหกรรมยาง โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมการผลิตยางล้อ ทั้งนี้เนื่องจากหากมีซิงก์ออกไซด์ตกค้างอยู่ในยางล้อในปริมาณมาก เมื่อรถวิ่ง การขัดถูระหว่างยางล้อกับพื้นถนนหรือการสึกกร่อนของยางล้ออาจทำให้ซิงก์ออกไซด์ที่ตกค้างอยู่ในยางล้อหลุดออกมาและก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ เพราะหากซิงก์ออกไซด์ที่หลุดออกมาถูกชะหรือไหลลงสู่แหล่งน้ำก็จะส่งผลทำให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งมีชีวิตที่อาศัยอยู่ในแหล่งน้ำนั้นๆ ด้วยเหตุนี้การปรับลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง ซึ่งนอกจากจะช่วยลดต้นทุนให้แก่ผู้ประกอบการแล้ว ยังช่วยลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย แต่การลดปริมาณซิงก์ออกไซด์ในการผลิตยางล้อนั้นค่อนข้างที่จะทำได้ลำบาก เพราะว่าซิงก์ออกไซด์นอกจากจะช่วยลดความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นในระหว่างการใช้งานแล้ว ยังมีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อการสึกกร่อนของยางล้อได้อีกด้วย ดังนั้น หากปรับลดปริมาณซิงก์ออกไซด์ลงก็จะส่งผลทำให้สมบัติดังกล่าวของผลิตภัณฑ์ยางด้อยลง ด้วยเหตุนี้ ผู้ประกอบการจึงพยายามที่จะหาสารเคมีอื่นมาใช้ทดแทนซิงก์ออกไซด์หรือใช้ร่วมกับซิงก์ออกไซด์เพื่อจะลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ในสูตรเคมียาง โดยที่ผลิตภัณฑ์ยังคงมีสมบัติดีเท่าเดิม



## สารเคมีที่ใช้ทดแทนหรือช่วยลดปริมาณการเติมซิงก์ออกไซด์

บริษัท Sartomer [6] ได้ผลิตซิงก์โมโนเมทระคริเลต (zinc monomethacrylate, ZMMA) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 3 และใช้ชื่อทางการค้าว่า SR 709 สารเคมีชนิดนี้สามารถใช้แทนซิงก์ออกไซด์ในการกระตุ้นปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน เพราะนอกจากจะทำให้การวัลคาไนซ์เกิดได้เร็วขึ้นแล้ว ยังส่งผลในแง่ดีอีกหลายประการ เช่น ทำให้ยางวัลคาไนซ์มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (crosslink density) สูงขึ้น ช่วยลดการเกิดรีเวอร์ชันและช่วยทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น

บริษัท Sartomer ได้ศึกษาผลของสารกระตุ้นปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางโพลิไอโซพรีน (IR) ด้วยการเตรียมยางคอมพาวด์ตามสูตรเคมีที่แสดงในตารางที่ 2 จากนั้นจึงนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่อง Oscillating Disk Rheometer (ODR) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4

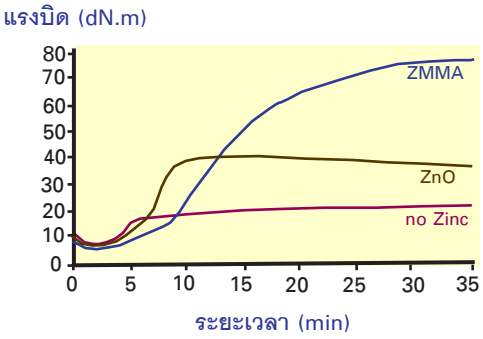



รูปที่ 3 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ ZMMA

## ตารางที่ 2 สูตรผสมเคมีของยางสังเคราะห์โพลิไอโซพรีน [3]

| ส่วนผสม | ปริมาณ (phr) | |
|---|---|---|
| | สูตร 1 | สูตร 2 |
| ยางสังเคราะห์โพลิไอโซพรีน (Natsyn 2205) | 100 | 100 |
| เขม่าดำ N330 | 50 | 50 |
| น้ำมันอะโรมาติก | 10 | 10 |
| 2,2,4-ไทรเมทิลไดไฮโดรควิโนลีน (TMQ) | 1 | 1 |
| กรดสเตียริก | 2 | 2 |
| ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) | 5 | - |
| ซิงก์โมโนเมทระคริเลต | - | 10.4 |
| กำมะถัน | 2.5 | 2.5 |
| บิวทิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (TBBS) | 0.7 | 0.7 |

หมายเหตุ: สูตร 1 และสูตร 2 มีปริมาณโลหะซิงก์ที่เท่ากัน



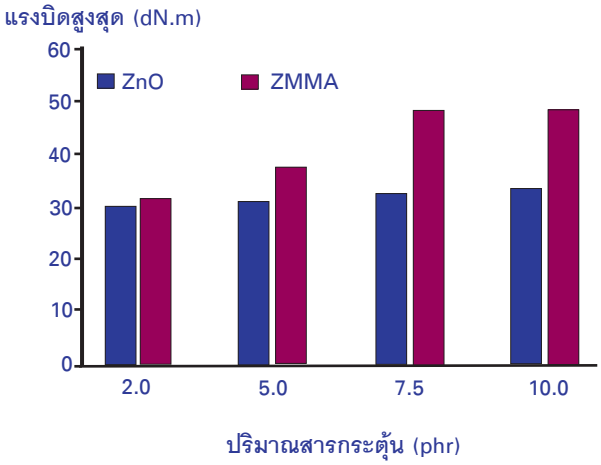

รูปที่ 4 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 160°C ของยางที่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

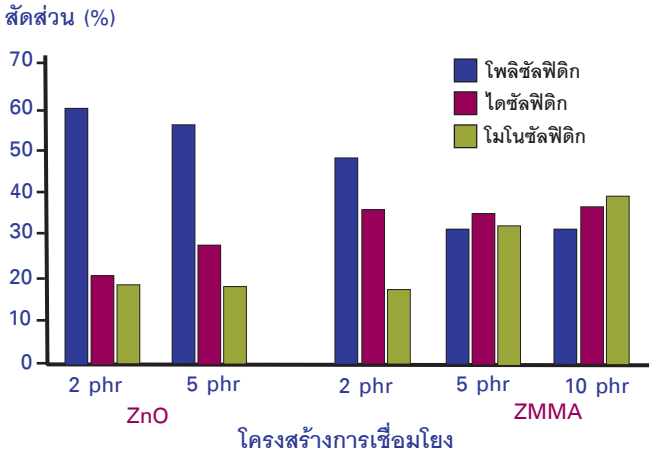
จากรูปที่ 4 จะเห็นว่าซิงก์โมโนเมทระคริเลตจะให้ค่าแรงบิดสูงกว่าซิงก์ออกไซด์ ซึ่งแรงบิดที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวแสดงว่าซิงก์โมโนเมทระคริเลตทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น ส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น

นอกจากนี้ทางบริษัทฯ ยังได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของซิงก์ออกไซด์และซิงก์โมโนเมทระคริเลตต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีน (NR/BR) โดยเตรียมยางคอมพาวด์ตามสูตรที่แสดงในตารางที่ 3 และทดสอบลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางด้วยเครื่อง ODR ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 5

## ตารางที่ 3 สูตรผสมเคมีของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีน [3]

| ส่วนผสม | ปริมาณ (phr) |
|---|---|
| ยางธรรมชาติ | 50 |
| ยางบิวทาไดอีน | 50 |
| เขม่าดำ (N330) | 50 |
| น้ำมันอะโรมาติก | 12 |
| ไอโซโพรพิลฟีนิลฟีนิลลีนไดเอมีน (IPPD) | 2 |
| 2,2,4-ไทรเมทิลไดไฮโดรควิโนลีน (TMQ) | 1 |
| กรดสเตียริก | 0.8 |
| ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) หรือซิงก์โมโนเมทระคริเลต (ZMMA) | 2.0, 5.0, 7.5, 10.0 |
| กำมะถัน | 2.5 |
| บิวทิลเบนโซไทอะโซลซัลฟีนาไมด์ (TBBS) | 0.7 |




รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารกระตุ้นและค่าแรงบิดสูงสุดที่ได้จากการวัลคาไนซ์

รูปที่ 6 การเปรียบเทียบโครงสร้างพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ซิงก์ออกไซด์ และซิงก์โมโนเมทระคริเลต

จากรูปที่ 5 จะเห็นว่าการปรับเปลี่ยนปริมาณซิงก์ออกไซด์ในช่วง 2.0-10.0 phr ไม่ได้ส่งผลทำให้ค่าแรงบิดสูงสุดมีค่าสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่สำหรับในกรณีของซิงก์โมโนเมทระคริเลตกลับพบว่าการเพิ่มปริมาณซิงก์โมโนเมทระคริเลตจาก 2.0-7.5 phr จะส่งผลทำให้แรงบิดสูงสุดของยางมีค่าสูงขึ้นอย่างชัดเจน ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณซิงก์โมโนเมทระคริเลตส่งผลทำให้ยางวัลคาไนซ์มีค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น อันจะส่งผลต่อเนื่องทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีค่าความแข็ง โมดุลัส และความทนต่อแรงดึงสูงขึ้น นอกจากนี้ ผลการศึกษายังแสดงให้เห็นว่าการใช้ซิงก์โมโนเมทระคริเลตในปริมาณเพียง 2 phr ก็สามารถทำให้ยางมีค่าแรงบิดสูงสุดใกล้เคียงกับการใช้ซิงก์ออกไซด์ในปริมาณ 5 phr

นอกจากนี้ จากการศึกษาลักษณะโครงสร้างของการเชื่อมโยงที่เกิดจากการใช้สารกระตุ้นปฏิกิริยาชนิดต่างๆ โดยศึกษาในระบบการวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิม (conventional vulcanization; CV) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6

จากรูปที่ 6 จะเห็นว่าเมื่อใช้ซิงก์ออกไซด์และซิงก์โมโนเมทระคริเลตในปริมาณ 2 phr เท่ากัน การใช้ซิงก์ออกไซด์จะทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงแบบโพลิซัลฟิดิกสูงถึงร้อยละ 60 ในขณะที่มีพันธะไดซัลฟิดิกและโมโนซัลฟิดิกในสัดส่วนที่ค่อนข้างน้อยคือประมาณอย่างละร้อยละ 20 แต่เมื่อเปลี่ยนจากซิงก์ออกไซด์ไปเป็นซิงก์โมโนเมทระคริเลตพบว่าพันธะเชื่อมโยงแบบโพลิซัลฟิดิกจะลดลงประมาณร้อยละ 10 ในขณะที่พันธะเชื่อมโยงแบบไดซัลฟิดิกจะสูงขึ้นกว่าเดิมประมาณ 2 เท่า นอกจากนี้ ผลการทดลองดังกล่าวยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณซิงก์ออกไซด์จาก 2 phr เป็น 5 phr ไม่ได้ส่งผลกระทบอย่างมีนัยสำคัญต่อโครงสร้างการเชื่อมโยงของโมเลกุลยาง แต่สำหรับในกรณีของซิงก์โมโนเมทระคริเลตกลับพบว่าการเพิ่มปริมาณของซิงก์โมโนเมทระคริเลตจะส่งผลทำให้พันธะโพลิซัลฟิดิกมีแนวโน้มลดลงในขณะที่พันธะโมโนซัลฟิดิกมีแนวโน้มสูงขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างการเชื่อมโยงดังกล่าวจะส่งผลทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีความทนต่อความร้อนสูงขึ้น มีการยุบตัวถาวรหลังกด (compression set) ลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ซิงก์ออกไซด์

โดยสรุปแล้ว ซิงก์โมโนเมทระคริเลตเป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มระดับของการวัลคาไนซ์หรือระดับของการเชื่อมโยงให้สูงขึ้น นอกจากนี้ การใช้ซิงก์โมโนเมทระคริเลตยังส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างการเชื่อมโยงได้ด้วย กล่าวคือการเพิ่มปริมาณของซิงก์โมโนเมทระคริเลตจะส่งผลทำให้การเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเกิดผ่านพันธะโมโนซัลฟิดิกและไดซัลฟิดิก นอกจากนี้การใช้ซิงก์โมโนเมทระคริเลตยังช่วยเพิ่มระยะเวลาสกอร์ช ลดการเกิดรีเวอร์ชัน รวมทั้งยังช่วยปรับปรุงสมบัติความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) สมบัติการยุบตัวถาวรหลังกด และสมบัติการกระเด้งตัว (resillience) อีกด้วย

นอกจากซิงก์โมโนเมทระคริเลตแล้ว บริษัท Struktol [9] ยังได้พัฒนาสารกระตุ้นปฏิกิริยาที่เป็นของผสมของเกลือของซิงก์ (mixture of zinc salts) โดยใช้ชื่อทางการค้าว่า Activator 73A และ Activator 73 LM ซึ่งสารเคมีเหล่านี้สามารถใช้ร่วมกับซิงก์ออกไซด์ในการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบกำมะถัน การใช้สารเคมีร่วมกันดังกล่าวจะทำให้ยางวัลคาไนซ์มีค่าโมดุลัสสูงขึ้น ลดอัตราการเกิดความร้อนสะสม รวมถึงลดการเกิดรีเวอร์ชันได้ด้วยเช่นเดียวกัน

สารกระตุ้นปฏิกิริยาที่สามารถใช้แทนหรือลดการใช้ซิงก์ออกไซด์ได้อีกตัวหนึ่ง คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะและไทโอไกลคอล (thiodiglycol metal complexes) ซึ่งเป็นของผสมระหว่างเกลือคลอไรด์ของซิงก์และแคลเซียม [10] สารเคมีชนิดนี้สามารถทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาสำหรับการวัลคาไนซ์ยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางสไตรีนบิวตาไดอีน (SBR) ที่ใช้ในการผลิตยางล้อด้วยระบบกำมะถัน

โดยสรุป การใช้สารเคมีเพื่อช่วยลดปริมาณการใช้ซิงก์ออกไซด์ที่กล่าวมาข้างต้น นอกจากจะช่วยลดปัญหามลพิษต่อสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีสมบัติบางประการที่แตกต่างไปจากการใช้ซิงก์ออกไซด์ด้วย ดังนั้น การปรับเปลี่ยนสูตรเพื่อลดปริมาณซิงก์ออกไซด์นั้นจึงจำเป็นต้องพิจารณาตัวแปรอื่นๆ ประกอบด้วย เช่น ชนิดของยาง รวมถึงการประยุกต์ใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางที่ผลิต เหล่านี้เป็นต้น

## เอกสารอ้างอิง


1. พงษ์ธร แซ่อุย, สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548
2. Rodgers, B., **"**Rubber compounding**"** Marcel Dekker Inc., New York, 2004, 514
3. Henning, S.K., *Rubber World*, **238 (5)**, 35 (2008)
4. Bayer, J., *Rubber World*, **236 (5)**, 6 (2007)
5. Heideman, G., Datta R.N., Noordermeer, J.W.M., *Rubber Chem Technol.*, **77**, 513 (2004)
6. www.sartomer.com
7. Mark, J.E., Erman, B., Eirich., F.R., **"**The Science and technology of rubber**"** Elsevier Inc., 2005
8. Nieuwenhuizen, P.J., *App. Cat. A: Gen.*, **207**, 55 (2007)
9. www.struktol.com
10. http://www.advancedmaterials.us/30N-0801.htm



ดารณี เจริญสุข

**การศึกษา:** ปริญญาโท (ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์) จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**สถานที่ทำงานปัจจุบัน:** เจ้าหน้าที่สารสนเทศ
ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย มหาวิทยาลัยมหิดล