

แนวโน้มการพัฒนาเทคโนโลยีการวัลคาไนซ์

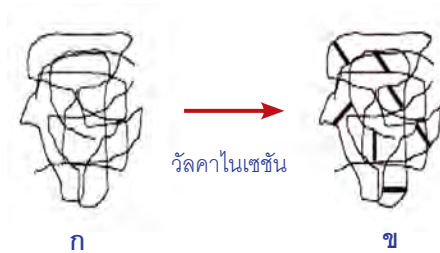
ดร. พงษ์ธร ธีระกุล

บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่ายางดิบเป็นยางที่ยังไม่อยู่ในสภาพที่พร้อมจะถูกนำไปใช้งานในเชิงวิศวกรรม เพราะยางดิบมีรูปร่างที่ไม่เสถียร มีความยืดหยุ่นต่ำ และมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี ด้วยเหตุนี้ ผู้ประกอบการจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนยางดิบให้กลายเป็นยางสุกหรือยางคงรูปก่อนที่จะนำยางไปใช้งานในรูปแบบต่างๆ เนื่องจากการเปลี่ยนสภาพจากยางดิบให้กลายเป็นยางสุกนั้นเกิดขึ้นโดยอาศัยปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน” เราจึงเรียกกึ่งยางสุกหรือยางคงรูปในเชิงเทคนิคว่า ยางวัลคาไนซ์

“วัลคาไนเซชัน” เป็นคำภาษาอังกฤษที่มีรากศัพท์มาจากชื่อของเทพเจ้าองค์หนึ่งในสมัยกรีกโรมันที่มีชื่อเรียกว่า “วัลคานัส (Vulcanus)” เนื่องจากเทพเจ้าองค์นี้เป็นเทพเจ้าที่มีหน้าตาน่าเกลียดที่สุดในบรรดาเทพเจ้าทั้งหลาย อย่างไรก็ตาม แม้ว่าเทพเจ้าวัลคานัสจะมีหน้าตาน่าเกลียด แต่พระองค์ก็เป็นผู้ที่มีความสามารถจึงได้สมรสกับ “วีนัส (Venus)” ซึ่งเป็นเทพเจ้าที่งามที่สุดในบรรดาพระเจ้าทั้งหมด ซึ่งเปรียบได้กับชื่อของกระบวนการวัลคาไนเซชันที่มักก่อให้เกิดกลิ่นเหม็น แต่ยางวัลคาไนซ์ที่ได้ก็มีสมบัติที่ดีเยี่ยม สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย

กระบวนการวัลคาไนซ์ได้ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1839 โดย Charles Goodyear ซึ่งเขาได้นำยางธรรมชาติไปผสมกับกำมะถันหลังจากที่ให้ความร้อนเป็นระยะเวลาไม่นาน เขาพบว่ายางธรรมชาติเริ่มมีสมบัติที่เปลี่ยนไป กล่าวคือ ยางมีความยืดหยุ่นและแข็งแรงมากขึ้น อีกทั้งยังสามารถรักษารูปทรงได้ดียิ่งขึ้นอีกด้วย แม้ว่าจะมีการค้นพบกระบวนการวัลคาไนเซชันและการประยุกต์ใช้งานมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1839 แต่กลไกของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นก็ยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างถ่องแท้ ต่อมาจึงได้มีการให้คำจำกัดความของคำว่า “ปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน” ว่าเป็นปฏิกิริยาเคมีที่ทำให้โมเลกุลของยางเกิดการเชื่อมโยงกันเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ (ดูรูปที่ 1) อันเป็นผลต่อเนื่องทำให้ยางเกิดการเปลี่ยนสภาพจากนิ่ม ไหลได้ง่าย และไม่มีเสถียรภาพของรูปทรงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นและแข็งแรง



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลยาง (ก) ในสภาวะที่ไม่เกิดการเชื่อมโยง (ข) เกิดการเชื่อมโยง

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

ในช่วงแรกๆ ของการค้นพบการวัลคาไนซ์ ปฏิกริยาวัลคาไนเซชันเกิดขึ้นได้ค่อนข้างช้าและต้องใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ที่สูงเพราะในสมัยนั้นมีการใช้สารเคมีเพียงชนิดเดียวที่ทำให้ยางวัลคาไนซ์คือ กำมะถัน ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาสารตัวเร่งปฏิกริยาเคมีชนิดต่างๆ ขึ้นมาเพื่อช่วยเร่ง/กระตุ้นให้ปฏิกริยาเคมีเกิดขึ้นได้เร็วขึ้น อันจะส่งผลทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็วยิ่งขึ้นและยางวัลคาไนซ์ที่ได้ก็มีสมบัติต่างๆ ที่ดีขึ้นด้วยเช่นกัน โดยสารตัวเร่งปฏิกริยาชนิดแรกๆ ที่มีการพัฒนาขึ้นมานั้นคือ สารประกอบในกลุ่มเอมีน เช่น อะนิลีน (aniline) แต่เนื่องจากอะนิลีนมีความเป็นพิษสูง จึงได้มีการพัฒนาสารประกอบในกลุ่มกัวนิดีนและเฮกซะเมทิลดีนเทรอะมีน (HEXA) ขึ้นมาแทน อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี สารประกอบในกลุ่มหลังนี้ก็ยังเป็นสารตัวเร่งปฏิกริยาที่มีประสิทธิภาพต่ำ จากนั้น ในปี ค.ศ. 1919 ก็ได้มีการผลิตสารเคมีในกลุ่มไทอูเรียมและไดไทโอคาร์บาเมตขึ้นจำหน่ายในเชิงการค้า อย่างไรก็ตาม แม้ว่าสารเคมีในกลุ่มนี้จะมีประสิทธิภาพในการเร่งอัตราเร็วในการเกิดปฏิกริยาวัลคาไนเซชันที่สูงมาก แต่สารเคมีเหล่านี้ก็ก่อให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิตตามมาด้วยเช่นกัน เพราะยางที่ได้จากการเติมสารเคมีเหล่านี้จะมีระยะเวลาสกอรัชต่ำทำให้ยางตายได้ง่ายในระหว่างกระบวนการผลิต ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาวัสดุการใช้สารประกอบในกลุ่มเมอร์แคปโต (เช่น เมอร์แคปโตเบนโซไทอะโซล (MBT)) และสารประกอบในกลุ่มซัลฟิโนไมด์ตามลำดับ โดยสารประกอบในกลุ่มซัลฟิโนไมด์ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ได้อย่างรวดเร็วในขณะที่ยังคงมีระยะเวลาสกอรัชที่ยาวเพียงพอที่จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาในระหว่างกระบวนการผลิต ด้วยเหตุนี้ สารเคมีในกลุ่มนี้จึงเป็นที่นิยมใช้กันค่อนข้างมากในอุตสาหกรรมยางตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน

เนื่องจากระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันเป็นระบบที่ใช้กันมากที่สุด ในอุตสาหกรรม ด้วยเหตุนี้ พัฒนาการของเทคโนโลยีการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันยังคงไม่หยุดนิ่ง ในปี ค.ศ. 1968 ได้มีการพัฒนาสารเคมีเพื่อช่วยยืดระยะเวลาสกอรัชของยางให้ยาวขึ้น โดยที่ไม่ส่งผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกริยาวัลคาไนเซชัน เรียกว่า สารป้องกันกำมะถัน (pre-vulcanization inhibitor; PVI) ชื่อทางเคมีของสารเคมีชนิดนี้คือ N-cyclohexylthiophthalimide (CTP) โดยปริมาณที่แนะนำให้ใช้จะอยู่ในช่วงไม่เกิน 0.6 ส่วนในร้อยส่วนของยาง (parts per hundred of rubber; phr) เพราะหากมีการใช้ในปริมาณที่สูงมากเกินไปอาจส่งผลทำให้เกิดการบวมของพอลิเมอร์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการทำปฏิกริยา นอกจากนี้ยังอาจส่งผลทำให้ยางมีค่าโมดูลัสที่ลดต่ำลงได้อีกด้วย

เป็นที่ทราบกันดีว่าสารตัวเร่งปฏิกริยาหลาย ๆ ตัวที่ใช้กันในโรงงานอุตสาหกรรมยางจัดเป็นสารเคมีที่ก่อให้เกิดมลพิษหรือเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ปฏิบัติงาน เพราะสารเคมีเหล่านี้จะปล่อยเอมีนทุติยภูมิออกมาโดยเฉพาะในระหว่างที่เกิดปฏิกริยาวัลคาไนเซชันซึ่งเอมีนทุติยภูมิเหล่านี้เมื่อรวมกับไนโตรเจนออกไซด์ที่มีอยู่ในบรรยากาศจะกลายเป็นสารประกอบที่อาจก่อให้เกิดมะเร็งที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า “ไนโตรซามีน” (ดังแสดงในสมการที่ 1)



ปัจจุบัน ประเทศเยอรมนีได้ประกาศให้โรงงานยางต้องควบคุมปริมาณของไนโตรซามีนที่มีอยู่ในอากาศในบริเวณโรงงานให้ต่ำกว่า 2.5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร โดยเฉพาะในบริเวณที่เก็บสารเคมี โรงผสมยาง โรงขึ้นรูป/วัลคาไนซ์ยาง รวมถึงสถานที่จัดเก็บสินค้า ส่วนสถานที่อื่นๆ กำหนดให้มีไนโตรซามีนได้ไม่เกิน 1 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ด้วยเหตุนี้ บริษัทผู้ผลิตสารเคมีจึงจำเป็นต้องพัฒนาสารเคมีในกลุ่มตัวเร่งปฏิกริยาชนิดใหม่ๆ ขึ้นมาเพื่อทดแทนสารเคมีในกลุ่มที่มีความเป็นพิษสูงหรือเพื่อเป็นทางเลือกให้แก่ผู้ประกอบการที่ต้องการลดมลภาวะภายในโรงงาน ตารางที่ 1 แสดงระดับในการปลดปล่อยไนโตรซามีนที่เป็นพิษสู่บรรยากาศของสารตัวเร่งปฏิกริยาแต่ละชนิด

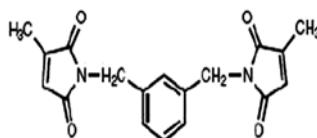


ตารางที่ 1 ระดับความเป็นพิษที่เกิดจากไนโตรซามีนของสารตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

กลุ่ม	พิษสูง	พิษต่ำ/ไม่เป็นพิษ
ไทอะโซล	-	2-mercaptobenzothiazole; MBT dibenzothiazyl disulfide; MBTS zinc-2-mercaptobenzothiazole; ZMBT
ซัลฟีนามีด์	2-(4-morpholinothio) benzothiazole; MBS	N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfenamide; CBS N-tert.butyl-2-benzothiazole sulfenamide; TBBS N,N' -dicyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide; DCBS
ไทยูแรม	tetramethylthiuram monosulfide; TMTM tetramethylthiuram disulfide; TMTD tetraethylthiuram disulfide; TETD dipentamethylene thiuramtetrasulfide; DPTT	tetrabenzylthiuram disulfide; TBzTD
ไดไทโอคาร์บาเมต	zinc dibutyldithiocarbamate; ZDBC zinc diethyldithiocarbamate; ZDEC zinc dimethyldithiocarbamate; ZDMC selenium diethyldithiocarbamate; SDEC	zinc dibenzylthiocarbamate; ZBEC sodium dibenzylthiocarbamate; SBEC
อื่นๆ	dithiodimorpholine; DTDM	zinc dibutylphosphorodithioate; ZBPD

นอกจากการพัฒนาเพื่อลดความเป็นพิษของการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแล้ว พัฒนาการของเทคโนโลยีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันยังมุ่งไปสู่การยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางที่ทำจากยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลสูงๆ เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าผลิตภัณฑ์ยางที่ทำจากยางเหล่านี้จะเสื่อมสภาพจากความร้อนได้ง่าย ทำให้มีอายุการใช้งานที่สั้นลง โดยเฉพาะในผลิตภัณฑ์ยางที่ได้รับการวัลคาไนซ์ด้วยระบบแบบดั้งเดิม (conventional vulcanization; CV) ในอดีต ผู้ประกอบการนิยมปรับปรุงสมบัติความทนต่อความร้อนของยางโดยการปรับเปลี่ยนระบบการวัลคาไนซ์โดยหันไปใช้ระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization; EV) หรือแบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient vulcanization; Semi-EV) แทน อย่างไรก็ตาม การปรับเปลี่ยนระบบการวัลคาไนซ์ดังกล่าวก็ส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตด้อยลง ปัจจุบัน จึงได้มีการพัฒนาสารเคมีชนิดใหม่ขึ้นมาอีก 2 กลุ่ม คือ สารป้องกันการเกิดรีเวอร์ชัน (anti-reversion agent) และสารที่ช่วยรักษาเสถียรภาพทางสมบัติของยางหลังจากที่เกิดการวัลคาไนซ์ได้อย่างสมบูรณ์ (post-vulcanization stabilizer) การเติมสารเคมี 2 กลุ่มนี้ลงไปในยางจะส่งผลทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติความทนต่อความร้อนสูงขึ้น ผู้ผลิตสามารถวัลคาไนซ์ยางได้ที่อุณหภูมิสูงขึ้นโดยที่ไม่ส่งผลเสียต่อสมบัติอื่นๆ ของยาง อันจะนำไปสู่การปรับปรุงผลผลิตภาพการผลิตต่อไป

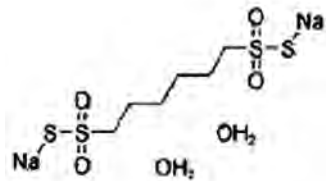
ตัวอย่างที่สำคัญของสารป้องกันการเกิดรีเวอร์ชันคือ 1,3-bis (citraconimidomethyl) benzene หรือที่มีชื่อทางการค้าว่า Perkalink 900 ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ Perkalink 900

การเติม Perkalink 900 จะไม่ส่งผลต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง เพราะ Perkalink 900 จะเริ่มทำงานในช่วงท้ายหรือในช่วงหลังจากที่ยางเกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์แล้วเท่านั้น เพราะ Perkalink 900 จะทำหน้าที่สร้างการเชื่อมโยงแบบคาร์บอน-คาร์บอน (C-C bond) เพื่อทดแทนพันธะซัลฟิดิกที่ถูกทำลายไปในระหว่างที่ยางได้รับความร้อนเป็นระยะเวลาเวลานานเกินไป โดยปริมาณที่แนะนำให้ใช้งานของสารเคมีชนิดนี้ไม่ควรจะสูงเกิน 0.75 phr

ตัวอย่างสำคัญของสารที่ช่วยรักษาเสถียรภาพทางสมบัติของยางหลังจากที่เกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์ ได้แก่ hexamethylene-1,6-bis (thiosulfate) disodium salt หรือที่มีชื่อเรียกในเชิงการค้าว่า Duralink HTS (รูปที่ 3) สารเคมีชนิดนี้จะทำหน้าที่แตกต่างจาก Perkalink 900 เพราะจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันตั้งแต่เริ่มต้นและก่อให้เกิดพันธะการเชื่อมโยงแบบผสมหรือที่เรียกว่าแบบไฮบริด (hybrid) ขึ้น สารเคมีชนิดนี้ยังช่วยลดอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวของพันธะโพลีซัลฟิดิกที่เรียกว่า “desulfuration” ทำให้พันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากขึ้น ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จึงมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากสารเคมีชนิดนี้เข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันตั้งแต่ต้น ดังนั้นการเติมสารเคมีชนิดนี้ลงไปจึงมีส่งผลให้ระยะเวลาสกร๊ชของยางลดลงในขณะที่ระยะเวลาที่ต้องใช้ในการวัลคาไนซ์ยางสูงขึ้นเล็กน้อย โดยปริมาณที่แนะนำให้ใช้งานจะอยู่ในช่วง 1-3 phr



รูปที่ 3 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ Duralink HTS

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์

แม้ว่าระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจะทำให้ยางมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี แต่การวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันก็มีข้อจำกัดเพราะจะใช้ได้เฉพาะกับยางที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลเท่านั้น อีกทั้งยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันก็มีสมบัติความทนต่อความร้อนต่ำ ด้วยเหตุนี้ การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของผู้ประกอบการในการวัลคาไนซ์ยาง เพราะเพอร์ออกไซด์สามารถวัลคาไนซ์ยางได้แทบทุกประเภท (ยกเว้นยางบิวไทล์ ฮาโลบิวไทล์ และยางอีพิลคลอโรไฮดริน) อย่างไรก็ตาม ผู้ประกอบการควรตระหนักไว้ว่าประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของเพอร์ออกไซด์แล้ว ยังขึ้นอยู่กับอย่างมากกับชนิดของยางด้วย ในภาพรวมแล้ว สามารถจัดเรียงลำดับประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ของยางชนิดต่างๆ ได้ดังนี้

BR/SBR > NR/NBR > CR > EPDM

เนื่องจากเพอร์ออกไซด์ทำให้โมเลกุลยางเกิดการเชื่อมโยงผ่านพันธะคาร์บอน-คาร์บอนซึ่งมีความแข็งแรงของพันธะสูงกว่าพันธะซัลฟิดิก ด้วยเหตุนี้ การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จึงทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนที่สูง ตารางที่ 2 แสดงข้อดีและข้อเสียของระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์เมื่อเปรียบเทียบกับระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

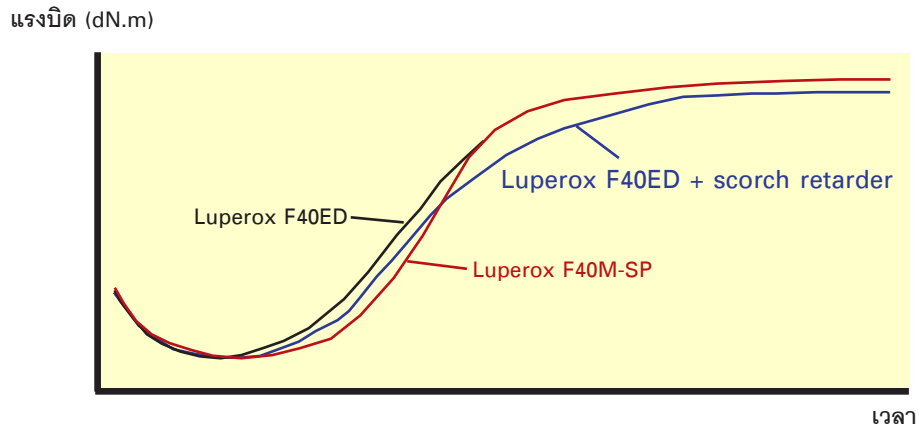


ตารางที่ 2 ข้อดีและข้อเสียของระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์

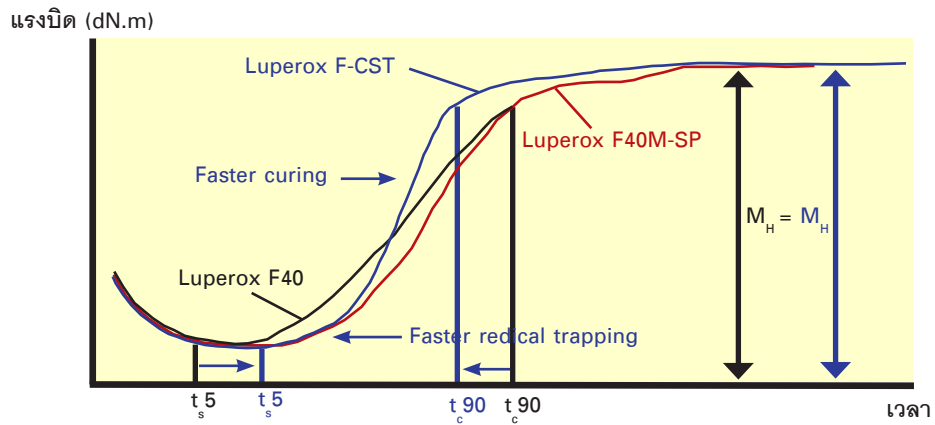
ข้อดี	ข้อเสีย
<ul style="list-style-type: none"> - สูตรเคมีที่ไม่ซับซ้อน - ยางทนต่อความร้อนสูง - มีการเสียน้ำหนักต่ำ - ไม่มีสิ่งปนเปื้อน - ยางโปร่งแสง/ไม่เปลี่ยนสี - วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูงโดยไม่เกิดรีเวอร์ชัน 	<ul style="list-style-type: none"> - เพอร์ออกไซด์มีราคาแพง - ยางมีสมบัติเชิงกลต่ำ/อาจมีกลิ่นฉุน - ใช้ระยะเวลาวัลคาไนซ์นาน - ไม่เหมาะกับการวัลคาไนซ์ในอากาศร้อน - ยางทนต่อการล้าตัวต่ำ - อาจเกิดการรบกวนจากสารเคมีอื่นๆ เช่น ยากันเสื่อม น้ำมัน เรซิน - ต้องการการอบซ้ำ (post cure) ที่อุณหภูมิสูงในบางกรณี

แนวโน้มการพัฒนาเทคโนโลยีการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่การพัฒนาเพอร์ออกไซด์ชนิดใหม่ๆ ที่มีหน้าที่เฉพาะดังนี้

- 1) เพอร์ออกไซด์ชนิดที่ไม่ปล่อยสารเคมีที่มีกลิ่นฉุน (เช่น อะซิโทฟีโนน) ตัวอย่างที่สำคัญของเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มนี้ ได้แก่
 - 2,5-dimethyl-2,5-di (t-butylperoxy) hexane (ไม่มีกลิ่น)
 - a,a'-bis (tert-butylperoxy) -diisopropylbenzene (มีกลิ่นอ่อน แต่อาจเกิดการบวม)
 - 1,1-di (t-butylperoxy) -3,3,5-trimethylcyclohexane (มีกลิ่นอ่อน แต่ไม่เกิดการบวม)
- 2) เพอร์ออกไซด์ชนิดที่สามารถเกิดการวัลคาไนซ์ภายใต้อากาศร้อนได้ (ลดการเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ ณ บริเวณพื้นผิวยาง) ตัวอย่างของเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มนี้ ได้แก่
 - di- (2,4-dichlorobenzoyl) peroxide
- 3) เพอร์ออกไซด์ชนิดที่ช่วยยืดระยะเวลาสกร๊ชของยางโดยไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราเร็วและระดับของการวัลคาไนซ์ ตัวอย่างชื่อเชิงการค้าของเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มนี้ ได้แก่
 - Luperox® F40M-SP
 - Luperox® DC40P-SP2
- 4) เพอร์ออกไซด์ชนิดที่ช่วยยืดระยะเวลาสกร๊ชและเพิ่มอัตราเร็วของการวัลคาไนซ์ ตัวอย่างชื่อเชิงการค้าของเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มนี้ ได้แก่
 - Luperox® F-CST (controlled speed technology)



รูปที่ 4 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ได้จากการใช้เพอร์ออกไซด์ชนิด SP (Scorch Protected)



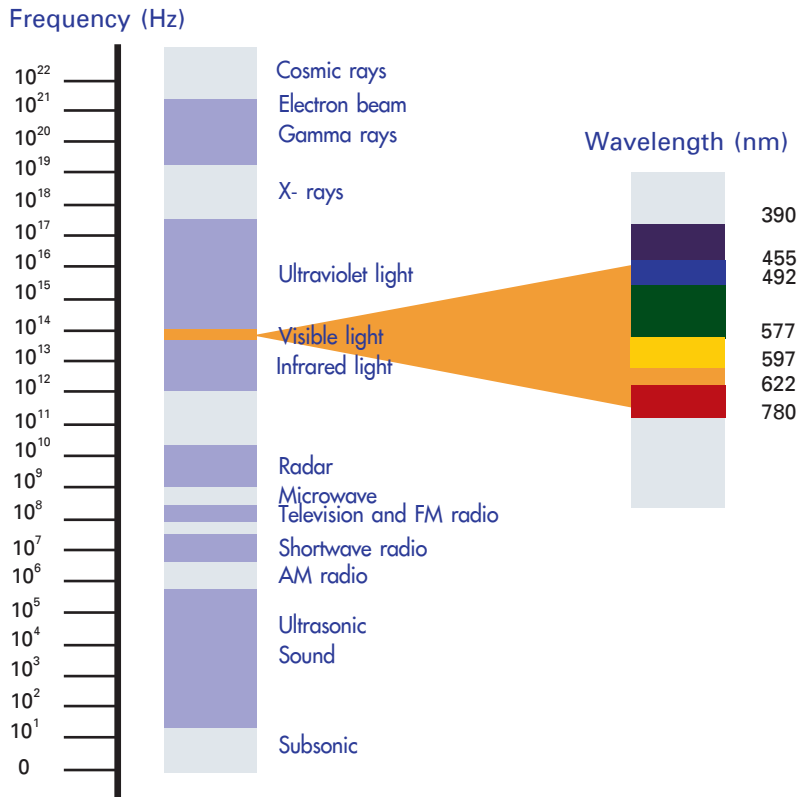
รูปที่ 5 ลักษณะการวัลคาไนซ์ที่ได้จากการใช้เพอร์ออกไซด์ชนิด CST (Controlled Speed Technology)

นอกจากการพัฒนาเพอร์ออกไซด์ชนิดใหม่ๆ แล้ว การใช้โคเอเจนต์ (co-agent) หรือสารวัลคาไนซ์ร่วมก็จัดเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการปรับปรุงสมบัติของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ได้ด้วยเช่นกัน การใช้โคเอเจนต์ (ในปริมาณ 1-3 phr) ร่วมกับเพอร์ออกไซด์จะทำให้กลไกในการเกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น ส่งผลทำให้ทั้งอัตราเร็วและระดับในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จึงมีสมบัติต่างๆ ดีขึ้น ตัวอย่างที่สำคัญของโคเอเจนต์ ได้แก่ TMPTMA (trimethylolpropane trimethacrylate), EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate), ZDA (zinc diacrylate), PBD (polybutadiene resins), TAC (triallyl cyanurate) และ TAIC (triallyl isocyanurate)

การวัลคาไนซ์ด้วยรังสีหรือคลื่นพลังงาน

จากการที่กล่าวมาแล้วก่อนหน้านี้ จะเห็นว่าการวัลคาไนซ์ยางจำเป็นต้องเติมสารทำให้ยางวัลคาไนซ์ร่วมกับการใช้ความร้อนจากแหล่งให้ความร้อนจากภายนอกซึ่งมีตัวกลางในการให้ความร้อนหลากหลายชนิด เช่น ใช้น้ำของหม้ออบความดันสูง (autoclave) อากาศร้อนที่อยู่ภายในอุโมงค์ลมร้อน (hot air tunnel) ของเหลวร้อนที่อยู่ในถังท่อของเหลวร้อน (liquid curing method) หรือแม่พิมพ์ร้อน เหล่านี้เป็นต้น แต่ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเทคนิคหรือวิธีการวัลคาไนซ์รูปแบบใหม่ๆ โดยการประยุกต์ใช้รังสีหรือคลื่นพลังงานเพื่อการวัลคาไนซ์ยาง แม้ว่าเทคนิคใหม่ๆ เหล่านี้จำเป็นต้องอาศัยการลงทุนที่สูง แต่เทคนิคเหล่านี้ก็ทำให้ยางวัลคาไนซ์ได้ง่าย รวดเร็ว และประหยัดพลังงาน

โดยหลักการแล้ว ระดับพลังงานของคลื่นจะเพิ่มสูงขึ้นตามความถี่ดังแสดงในรูปที่ 6 แม้ว่าคลื่นจะมีอยู่หลากหลายรูปแบบ เริ่มจากคลื่นที่มีความถี่ต่ำ เช่น คลื่นเสียงจนถึงคลื่นที่มีความถี่สูง เช่น คลื่นแสง รวมถึงรังสีชนิดต่างๆ เช่น รังสีเอกซ์ (X-ray) และรังสีแกมมา (γ-ray) เป็นต้น แต่คลื่นหรือรังสีที่ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ กลุ่มที่มีพลังงานสูง เช่น ลำแสงอิเล็กตรอน รังสีแกมมา รังสีเอกซ์ รวมถึงรังสีอัลตราไวโอเล็ต และกลุ่มที่มีพลังงานต่ำ เช่น คลื่นไมโครเวฟ และอัลตราโซนิก เป็นต้น



รูปที่ 6 ระดับพลังงาน (ความถี่) ของคลื่น/รังสีรูปแบบต่างๆ

- การวัลคาไนซ์ด้วยลำแสงอิเล็กตรอน (electron beam vulcanization)

การวัลคาไนซ์ด้วยลำแสงอิเล็กตรอนได้ถูกพัฒนามานานกว่า 40 ปีและมีการนำมาใช้ในการวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ยางที่บาง มีการผลิตอย่างต่อเนื่อง และผลิตในปริมาณมากๆ เช่น ยางหุ้มสายเคเบิล เป็นต้น ลำแสงอิเล็กตรอนเป็นลำแสงที่มีพลังงานสูง เมื่อถูกฉายลงบนยางจะทำให้โมเลกุลยางเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ซึ่งถ้าอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นเหล่านี้เข้าร่วมตัวกัน ก็จะทำให้เกิดการเชื่อมโยง (crosslinking) ทั้งแบบภายในโมเลกุล (intramolecular bond) และระหว่างโมเลกุล (intermolecular bond) อย่างไรก็ตาม ในเวลาเดียวกัน อนุมูลอิสระเหล่านี้ก็อาจจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาการตัดขาดสายโซ่ (chain scission) ซึ่งทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ด้วยเช่นกัน ดังนั้น การฉายลำแสงอิเล็กตรอนจึงอาจก่อให้เกิดทั้งการเชื่อมโยงโมเลกุลและการตัดขาดสายโซ่โมเลกุล ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่าปฏิกิริยาใดจะเกิดขึ้นได้เร็วกว่ากัน โดยทั่วไป อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะขึ้นอยู่กับชนิดของยาง โดยยางที่มีหมู่ไวโนลิลอยู่ในโมเลกุล เช่น ยางบิวทาไดอีน (BR) หรือยางคลอโรพรีน (CR) มักจะก่อให้เกิดการเชื่อมโยงมากกว่าการตัดขาดสายโซ่ ในขณะที่ยางที่มีหมู่ไวโนลิลดีนอยู่ในโมเลกุล เช่น ยางบิวไทล์ (IIR) และยางโพลีไอโซบิวทิลีนก็มักจะเกิดการเสื่อมสภาพมากกว่าการเชื่อมโยง นอกจากนี้ ประสิทธิภาพในการเชื่อมโยงที่เกิดจากการฉายลำแสงอิเล็กตรอนก็ขึ้นอยู่กับชนิดของยาง ซึ่งประสิทธิภาพในการเชื่อมโยงของยางแต่ละชนิดสามารถบ่งชี้ได้จากค่า G ซึ่งเป็นค่าที่แสดงจำนวนโมเลกุลของยางที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อยางดูดกลืนลำแสงอิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 100 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ตารางที่ 3 แสดงค่า G ของโพลิเมอร์ชนิดต่างๆ โดยหลักทฤษฎี ยางชนิดใดที่มีค่า G สูงก็จะมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ด้วยลำแสงอิเล็กตรอนที่สูงตามไปด้วย

ตารางที่ 3 ค่า G ของโพลิเมอร์ชนิดต่างๆ

โพลิเมอร์	G value
ยางคลอโรพรีน (CR)	9.6
ยางบิวทาไดอีน (BR)	2-5.5
ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR)	2.8
ยางซิลิโคน (Q)	2.2
โพลีเอทิลีน (PE)	2.0
ยางเอทิลีนโพรพิลีน (EPM)	1.8
ยางธรรมชาติ (NR)	1.3-1.8
ยางไนไตรล์ (NBR)	1.4
โพลีโพรพิลีน (PP)	0.6

เนื่องจากลำแสงอิเล็กตรอนทำให้เกิดการเชื่อมโยงผ่านพันธะคาร์บอน-คาร์บอนที่มีความแข็งแรงสูง (เช่นเดียวกับพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดจากการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์) ด้วยเหตุนี้ ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จึงมีความทนต่อความร้อนสูง ในขณะที่มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ต่ำกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมันต์

การวัลคาไนซ์ด้วยลำแสงอิเล็กตรอนมีข้อดีเหนือกว่าระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์หรือกำมะถันตรงที่ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงปราศจากสารปนเปื้อน เพราะปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องเติมสารเคมีใดๆ ลงไปในยาง จึงไม่มีสารเคมีตกค้างหลังการทำปฏิกิริยา ด้วยเหตุนี้ เทคนิคการวัลคาไนซ์ชนิดนี้จึงเหมาะสำหรับใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ อย่างไรก็ตาม ใดก็ตามที่เทคนิคนี้ก็มีข้อจำกัดหลักอยู่ 2 ประการ คือ 1) ราคาแพง และ 2) ไม่สามารถใช้ในการวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ยางที่หนาได้ เพราะในขณะที่ลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านเข้าไปในเนื้อยาง อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานไปตามระดับความลึกที่ลำอิเล็กตรอนทะลุทะลวงเข้าไปในยาง จนกระทั่งเมื่ออิเล็กตรอนมีพลังงานต่ำเกินไปจนกระทั่งไม่สามารถเอาชนะพลังงานพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน โมเลกุลยางก็จะไม่เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระและการวัลคาไนซ์ก็จะไม่เกิดขึ้นในบริเวณนั้น

แม้ว่าการวัลคาไนซ์ด้วยลำแสงอิเล็กตรอนจะเกิดขึ้นได้ดีโดยไม่ต้องเติมสารเคมีใดๆ ลงไป แต่เพื่อเป็นการลดปริมาณพลังงานที่ต้องใช้และทำให้การวัลคาไนซ์เกิดขึ้นได้ในอัตราเร็วที่สูงขึ้น ผู้ประกอบการสามารถเติมสารเคมีที่เรียกว่า “sensitizer” ลงไปในยางได้ด้วยเช่นกัน ตัวอย่างที่สำคัญของสารเคมีเหล่านี้ ได้แก่ บิวทิลอะคริเลต ไวนิลอะคริเลต โกลคอลลโดเมทาคริเลต ไวนิลเมทาคริเลต เททริลีนโกลคอลลโดเมทาคริเลต และไทรมะทิลอลโพรเพนไทรมะทาคริเลต เป็นต้น

- การวัลคาไนซ์ด้วยการฉายแสง (photo crosslinking)

โดยหลักการแล้ว พลังงานแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตหรือแสงในช่วงที่มองเห็นได้นั้นยังมีระดับพลังงานที่ไม่สูงเพียงพอที่จะก่อให้เกิดการแตกตัวของโมเลกุลยาง อย่างไรก็ตาม หากเติมสารเคมีที่ไวแสง (photosensitive group) เช่น cinnamoyl cinnamylidene acryloyl หรือ ไดไทโอคาร์บาเมต เข้าไปในโมเลกุลยางก็จะส่งผลทำให้โมเลกุลของยางสามารถเกิดการเชื่อมโยงได้ด้วยการฉายแสง

- การวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟ (microwave crosslinking)

การวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟเป็นเทคนิคที่กำลังได้รับความสนใจค่อนข้างมากในปัจจุบัน เพราะการใช้คลื่นไมโครเวฟทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ได้อย่างรวดเร็วและใช้พลังงานต่ำ ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบเทคนิคการวัลคาไนซ์ด้วยไมโครเวฟกับเทคนิคอื่น ๆ

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการใช้เทคนิคไมโครเวฟกับเทคนิคอื่น ๆ

สมบัติ	อากาศร้อน	ฟลูอิดซ์เบด	เกลือหลอม	ไมโครเวฟ
การถ่ายเทความร้อน	ต่ำ	ปานกลาง	ดี	ดีมาก
ออกซิเดชันที่พื้นผิว	เกิด	เกิด	ไม่เกิด	เกิด
ประสิทธิภาพในการใช้พลังงาน	ต่ำ	ปานกลาง	ดี	ดีมาก
อันตราย	ไม่มี	ไม่มี	ไฟไหม้	รังสี
ยางคอมพาวด์	non-peroxide	non-peroxide	ยางทุกชนิด	ยางมีซัลเฟอร์

แม้ว่าคลื่นไมโครเวฟจะมีระดับพลังงานที่ไม่สูงมากจนถึงขั้นที่ทำให้ยางเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ แต่เมื่อผ่านคลื่นไมโครเวฟเข้าไปในยาง คลื่นไมโครเวฟจะเหนี่ยวนำให้เกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าขึ้น ซึ่งถ้าหากโมเลกุลของยางมีความเป็นขั้ว (ไดโพล) สนามแม่เหล็กไฟฟ้างี้จะเหนี่ยวนำทำให้โมเลกุลยางเกิดการเคลื่อนที่หรือหมุนตัวเพื่อให้ประจุที่มีอยู่ในโมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวตามทิศทางของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า เรียกว่าการจัดเรียงตัวดังกล่าวว่า “polarization” เนื่องจากคลื่นไมโครเวฟจะทำให้เกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าแบบแกว่งไป-มาด้วยความถี่ที่สูงมาก (นิยมใช้คลื่นไมโครเวฟที่ความถี่ 915 และ 2,450 MHz ในการวัลคาไนซ์ยาง) ดังนั้น โมเลกุลของยางก็จะเกิดการเคลื่อนที่แบบแกว่งไป-มาตามสนามแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ตลอดเวลาส่งผลทำให้เกิดความร้อนจากการขัดสี อุณหภูมิของยางก็จะสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยทฤษฎีแล้ว ความร้อนที่เกิดขึ้นควรเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งก้อนยางเพราะเป็นความร้อนที่เกิดขึ้นจากภายในตัวโมเลกุลของยางเอง แต่ในเชิงปฏิบัติแล้ว ความร้อนที่เกิดขึ้นมักจะไม่สม่ำเสมอ

จากทฤษฎีข้างต้นจะเห็นว่ายางที่ตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟได้ดีนั้นต้องเป็นยางที่มีความเป็นขั้วสูง เช่น ยางไนไตรล์ (NBR) หรือยางคลอโรพรีน (CR) แต่สำหรับยางที่มีความเป็นขั้วต่ำ เช่น ยางธรรมชาติ (NR) ยางบิวทาไดอีน (BR) ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) และยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนโมโนเมอร์ (EPDM) นั้น ผู้ประกอบการอาจจำเป็นต้องเติมสารเคมีบางชนิดลงไปในยางเพื่อช่วยเพิ่มการตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟ ตัวอย่างที่สำคัญของสารเคมีเหล่านี้ ได้แก่ เขม่าดำ (โดยเฉพาะเกรดที่เสริมแรง) ไดเอทิลีนไกลคอล ไทเรทาโนลามีน รวมถึงเกลือสังกะสี เป็นต้น

- การวัลคาไนซ์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

คลื่นอัลตราโซนิกคือคลื่นที่มีพลังงานหรือความถี่ที่สูงกว่าคลื่นเสียง (มีความถี่สูงกว่า 20 kHz) เมื่อยางได้รับคลื่นอัลตราโซนิก คลื่นพลังงานจะเคลื่อนที่ผ่านโมเลกุลของยางและทำให้โมเลกุลยางเกิดการเคลื่อนไหวและมีการเปลี่ยนพลังงานจลน์ให้กลายเป็นพลังงานความร้อนเพื่อไปเหนี่ยวนำให้ยางเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (โดยในยางต้องมีการเติมสารทำให้ยางวัลคาไนซ์) เทคนิคการวัลคาไนซ์ด้วยอัลตราโซนิกยังจัดเป็นเทคนิคที่ใหม่และยังอยู่ในขั้นตอนของการศึกษาและพัฒนา อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี เทคนิคนี้นับว่าเป็นเทคนิคในการวัลคาไนซ์ยางที่น่าสนใจมากที่สุดในปัจจุบันเนื่องจากเทคนิคนี้มีข้อดีหลายประการ คือ

- 1) ก่อให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ เพราะความร้อนเกิดขึ้นจากภายในตัวเนื้อยางจึงทำให้ยางที่อยู่บริเวณผิวด้านนอกและยางที่อยู่บริเวณด้านในมีระดับการวัลคาไนซ์ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก
- 2) ทำให้อุณหภูมิของยางสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงทำให้ใช้ระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ต่ำ และประหยัดพลังงาน
- 3) สามารถวัลคาไนซ์ยางที่อยู่ในแม่พิมพ์โลหะหรือยางที่ติดกับโลหะได้

เอกสารอ้างอิง

1. Akiba, M. and Hashim, A.S., "Vulcanization and crosslinking in elastomer", *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 475-521 (1997)
2. Aprem, A.S., Joseph K. and Thomas, S., "Recent developments in crosslinking of elastomers", *Rubber Chem. Tech.*, **78**, 458-488 (2005)
3. Hofmann, W., "Vulcanization and vulcanizing agents" Maclaren and Sons Ltd., New York, 1967.
4. <http://www.arkema-inc.com/literature/pdf/650.pdf>
5. พงษ์ธร แซ่ฮุย และชาคริต สิริสิงห. ยาง: กระบวนการผลิตและการทดสอบ. พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2550.

ดร.พงษ์ธร แซ่ฮุย

การศึกษา: ปริญญาเอก (วิศวกรรมยาง) Loughborough University สหรัฐอเมริกา
สถานที่ทำงานปัจจุบัน: บัณฑิตวิทยาลัยและพัฒนา ห้องปฏิบัติการวิจัยยาง
ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ