

การวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำ

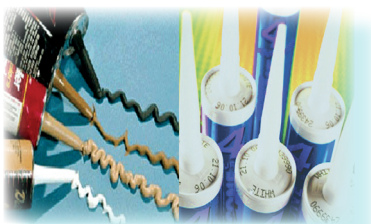
ดร.นงนภพ บุษยกุล และ ชณิกา นิมสุวรรณ

บทนำ

ยางจัดเป็นวัสดุวิศวกรรมที่มีความสำคัญอย่างยิ่ง เนื่องจากมีสมบัติที่สำคัญหลายประการ เช่น มีความยืดหยุ่นและความแข็งแรงสูง สามารถดูดซับพลังงาน ป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี อย่างไรก็ตามก่อนที่จะนำไปใช้งานได้จำเป็นต้องทำการวัลคาไนซ์ยางเสียก่อน (เกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลของยางให้ได้เป็นโครงสร้างตาข่ายสามมิติ) ทั้งนี้เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นและความแข็งแรงของยางและเพิ่มความทนต่อการเสียดสีภาพเนื่องจากอุณหภูมิหรือตัวทำละลาย

ทำไมต้องวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ

โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์จะประกอบด้วยปัจจัยที่สำคัญ 2 อย่าง คือ สารเคมีที่ทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์และพลังงาน (พลังงานส่วนใหญ่ที่ใช้คือพลังงานความร้อน) ถึงแม้ว่าปัจจุบันจะมีการพัฒนาระบบการวัลคาไนซ์ยางให้สามารถใช้พลังงานในรูปแบบอื่นได้เพื่อลดปัญหาเรื่องการตกค้างของสารเคมีที่ใช้ในการวัลคาไนซ์และลดปัญหาเรื่องความสม่ำเสมอของการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์ได้แล้วก็ตาม แต่การใช้สารเคมีควบคู่กับการใช้พลังงานความร้อนก็ยังเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากกว่าเนื่องจากต้นทุนของเครื่องมือและอุปกรณ์ที่จำเป็นและแหล่งพลังงานความร้อนก็ยังมีราคาที่ถูกกว่า โดยปกติแล้วการให้พลังงานความร้อนที่สูงจะส่งผลให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น ทำให้ระยะเวลาในการผลิตสั้นลง อย่างไรก็ตามการใช้พลังงานความร้อนที่สูงจะทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้นและอาจส่งผลทำให้ยางหรือวัสดุประกอบอื่นๆที่อยู่ภายในยาง เช่น เส้นใยธรรมชาติเสริมแรงเกิดการเสื่อมสภาพได้มากขึ้น นอกเหนือจากประเด็นที่กล่าวมาแล้ว การวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่ เช่น ถังเก็บน้ำขนาดใหญ่ที่มีการบุผนังด้านในด้วยยาง ไม่สามารถทำได้ในแม่พิมพ์ เตอบ หรือหม้อหนึ่งอัดไอเพื่อลดปัญหาข้างต้นจึงได้มีการพัฒนาระบบการวัลคาไนซ์ยางให้สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง



การวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำ

การวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำ ในที่นี้หมายถึง การที่ยางสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าภาวะที่เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์โดยทั่วไป (ภาวะปกติที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ยาง คือ ที่อุณหภูมิประมาณ 140-180°C หรืออาจจะสูงกว่านี้ในกรณีที่วัลคาไนซ์ยางประเภทที่ทนต่อความร้อนสูง เช่น ยางซิลิโคน ยางฟลูออโรคาร์บอน) ซึ่งการพัฒนาระบบการวัลคาไนซ์จำเป็นต้องมีการพัฒนาสูตรยางคอมพาวด์ที่สามารถวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ระบบการวัลคาไนซ์ ชนิดและปริมาณของสารวัลคาไนซ์ และสารตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น อย่างไรก็ตามการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำจำเป็นต้องคำนึงถึงการเก็บรักษาของคอมพาวด์ที่เตรียมได้ เนื่องจากปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์สามารถจะเกิดขึ้นได้ก่อนที่จะนำไปใช้งาน เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวผู้ประกอบการจึงจำเป็นต้องเก็บรักษาของคอมพาวด์ที่เตรียมได้ไว้ที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากการเก็บรักษาแล้ว การใช้ระบบการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำยังต้องคำนึงถึงผลของการลดลงของอุณหภูมิต่อเวลาการวัลคาไนซ์และสมบัติของยางวัลคาไนซ์อีกด้วย

ข้อจำกัดที่สำคัญอีกประการหนึ่งของการวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำ (ซึ่งอาจต่ำถึงอุณหภูมิต่ำ) ก็คือ ปกติความร้อนที่เกิดขึ้นในระหว่างที่นำยางแห้งไปผสมกับสารเคมีจะค่อนข้างสูง ทำให้ยางคอมพาวด์มีโอกาสที่จะเกิดการวัลคาไนซ์ได้ระหว่างการผสม ดังนั้นระบบการวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำจึงมักนิยมใช้กับยางที่อยู่ในสถานะของเหลวเป็นส่วนใหญ่ โดยอาจจะอยู่ในรูปของน้ำยาง (latex) สารละลาย หรือโพลิเมอร์เหลว

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าการวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันจำเป็นต้องเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปเพื่อทำให้ประสิทธิภาพการวัลคาไนซ์ซึ่งจะรวมถึงอัตราเร็วและปริมาณการวัลคาไนซ์ (ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง) สูงขึ้น อย่างไรก็ตามสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ส่วนใหญ่จะต้องมีเวลาสกรอชหรือระยะเวลาก่อนการวัลคาไนซ์ที่ยาวเพียงพอเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการวัลคาไนซ์ก่อนเวลาอันสมควร กลุ่มสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ได้แก่ สารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มไทอะโซล (thiazole) และซัลฟิनाไมด์ (sulfenamide) ซึ่งสารตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองกลุ่มนี้จะให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ในระดับปานกลางถึงสูง การเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดทุติยภูมิที่มีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงมาก เช่น ในกลุ่มไทยูแรม (thiuram) และไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamate) ลงไปสามารถทำให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น และการวัลคาไนซ์สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำลง ซึ่งจุดนี้เป็นจุดเริ่มต้นของการศึกษาการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำในระบบกำมะถัน

Sasidharan และคณะ [1] ศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยวิธีทั่วไปกับฟิล์มยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำ พบว่าการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแซนเทต (xanthate) และไดไทโอคาร์บาเมตสามารถทำให้น้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันที่อุณหภูมิห้องได้ ซึ่งสมบัติต่างๆ ของฟิล์มยางที่วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิห้องจะใกล้เคียงกับสมบัติของฟิล์มยางที่วัลคาไนซ์ด้วยการใช้ไดไทโอคาร์บาเมตเพียงอย่างเดียวที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ฟิล์มยางที่วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิห้องจะมีความใสและมีสมบัติความทนต่อแรงดึงที่สูงกว่าอีกด้วย

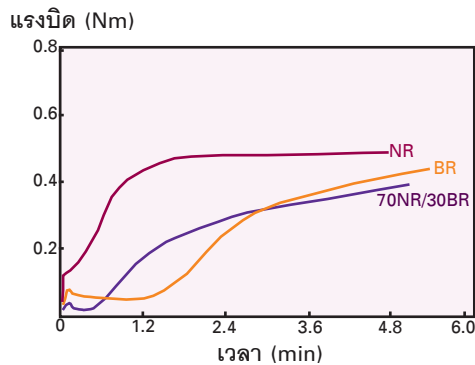
Palaty และ Joseph [2] ได้นำระบบดังกล่าวมาใช้กับยางแท่ง โดยศึกษายางไนไตรล์ (NBR) ที่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแซนเทตและไดไทโอคาร์บาเมต เปรียบเทียบกับยางไนไตรล์ที่ใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาผสม MBTS/TMTD พบว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแซนเทตและไดไทโอคาร์บาเมตสามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์จาก 150°C เป็น 60°C ได้ เนื่องจากการเกิดการออกฤทธิ์เสริมกัน (synergistic effect) ของทั้งแซนเทตและไดไทโอคาร์บาเมตซึ่งต่างก็เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราการวัลคาไนซ์สูงมากและสามารถเกิดการวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำทั้งคู่ แต่แซนเทตมีประสิทธิภาพมากกว่าไดไทโอคาร์บาเมตเนื่องจากในแซนเทตมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ด้วย ($O-C_2H_5$) ซึ่งมีขั้วมากกว่าไนโตรเจนของไดไทโอคาร์บาเมต ($N-C_2H_5$) ในขณะที่ในระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ MBTS/TMTD ไม่สามารถเกิดการวัลคาไนซ์ได้เมื่ออุณหภูมิลดต่ำกว่า 125°C นอกจากนี้สิ่งที่น่าสนใจอีกประการหนึ่งก็คือ สมบัติเชิงกลของยาง NBR ที่ได้ เช่น ค่าความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกกร่อน จะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ลดลง ซึ่งคณะวิจัยได้อธิบายว่าน่าจะมีสาเหตุมาจากการที่ยาง NBR เกิดการเสื่อมสภาพน้อยลงและเสถียรภาพของสารตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ลดลง ทำให้ปริมาณการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางที่ได้สูงขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางดีขึ้นนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาในการวัลคาไนซ์ยางจะลดลงเมื่อขนาดของหมู่แอลคิล (alkyl) ในสารตัวเร่งปฏิกิริยาแซนเทตมีขนาดใหญ่ขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากหมู่แอลคิลที่มีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้ความสามารถในการละลายของแซนเทตในเนื้อยางสูงขึ้น

นอกจากนี้ Palaty และ Joseph [3] ยังได้ศึกษาการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแซนเทตและไดไทโอคาร์บาเมตในการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติ (NR) ยางบิวทาไดอีน (BR) และยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีน (NR/BR blend) โดยมีสูตรผสมยางคอมพาวด์ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สูตรผสมเคมีของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

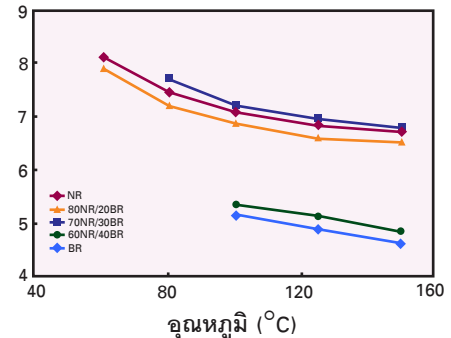
สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)				
	สูตร A	สูตร B	สูตร C	สูตร D	สูตร E
ยางธรรมชาติ (ความหนืดมูนนี่; ML 1+4 ที่ 100°C = 82 MU)	100	-	80	70	60
ยางบิวทาไดอีน (cis-1,4-BR 97%) (ความหนืดมูนนี่; ML 1+4 ที่ 100°C = 48 MU)	-	100	20	30	40
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2
เซม่าดำ (N330)	50	50	50	50	50
น้ำมันอะโรมาติก	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
Vulcanox HS	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Vulcanox 40-20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
ซิงก์ไดเอทิลไดไทโอคาร์บาเมต	0.75	1.0	0.9	1.0	1.1
ซิงก์บิวทิลแซนเทต (เตรียมในห้องปฏิบัติการ)	1.0	1.5	0.9	1.0	1.1
กำมะถัน	2.5	2.0	2.3	2.2	2.1

หมายเหตุ จากการศึกษานี้ของ Blackley [4] ระบุว่า ยางบิวทาไดอีนใช้ปริมาณกำมะถันน้อยกว่าและปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่ายางธรรมชาติในการวัลคาไนซ์ ดังนั้นในสูตรผสมเคมียางจึงได้มีการปรับสัดส่วนของกำมะถันและสารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมเล็กน้อย



รูปที่ 1 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง

ความหนาแน่นในการเชื่อมโยง
($\times 10^5$ g/mol/cm³)



รูปที่ 2 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อความหนาแน่น
ในการเชื่อมโยงของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

จากรูปที่ 1 แสดงกราฟลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติ (สูตร A) ยางบิวทาไดอีน (สูตร B) และยางผสม (สูตร D) ที่ 150°C จะเห็นว่ายางธรรมชาติ (สูตร A) จะวัลคาไนซ์ได้เร็วที่สุดในบรรดาสูตรคอมพาวด์ทั้ง 3 ชนิดและมีระยะเวลาสกอร์ชสั้นมาก ในขณะที่ยางบิวทาไดอีน (สูตร B) จะวัลคาไนซ์ได้ช้ามาก ทั้งนี้เป็นเพราะพันธะคู่ในยางธรรมชาติมีจำนวนมากและมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเนื่องจากมีหมู่เมทิล (-CH₃) เกาะอยู่ และสารวัลคาไนซ์จะละลายได้ในยางธรรมชาติมากกว่า ทำให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติสูงกว่า (เมื่อเทียบกับยางบิวทาไดอีน) สำหรับยางผสม 70NR/30BR (สูตร D) จะมีเวลาสกอร์ชยาวเพียงพอและมีเวลาในการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงยางธรรมชาติมากกว่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมยางบิวทาไดอีนลงไปในยางธรรมชาติจะช่วยปรับเวลาสกอร์ชได้โดยไม่ต้องเปลี่ยนเวลาในการวัลคาไนซ์มากนัก

ตารางที่ 2 เวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

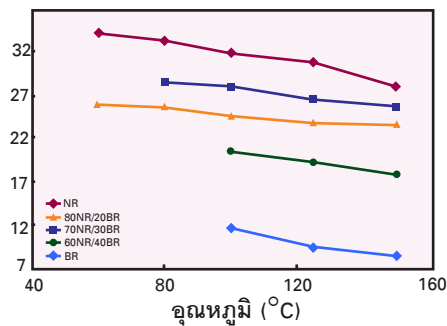
อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (°C)	เวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (นาที)				
	สูตร A	สูตร B	สูตร C	สูตร D	สูตร E
150	1.26	4.0	1.41	1.86	3.86
125	6.11	13.0	6.36	7.1	11.96
100	21.24	41.0	22.02	23.16	38.64
80	53.63	-	55.42	56.98	-
60	78.31	-	80.16	-	-

หมายเหตุ - หมายถึง ไม่สามารถวัลคาไนซ์ได้

ตารางที่ 2 แสดงเวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (t₉₀) ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ายางธรรมชาติ (สูตร A) สามารถวัลคาไนซ์ได้ทุกอุณหภูมิตั้งแต่ 150°C จนถึง 60°C โดยใช้เวลาในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง ยางบิวทาไดอีน (สูตร B) ไม่สามารถวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ยางผสม 80NR/20BR (สูตร C) ก็สามารถวัลคาไนซ์ได้ทุกอุณหภูมิตั้งแต่ 150°C จนถึง 60°C เช่นกันโดยที่เวลาในการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ (ใช้เวลามากกว่าเล็กน้อย) ในขณะที่ยางผสม 70NR/30BR (สูตร D) ไม่สามารถวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 80°C และยางผสม 60NR/40BR (สูตร E) ไม่สามารถวัลคาไนซ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อปริมาณของยางบิวทาไดอีนเพิ่มขึ้น การวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิต่ำลงก็ทำได้ยากขึ้น

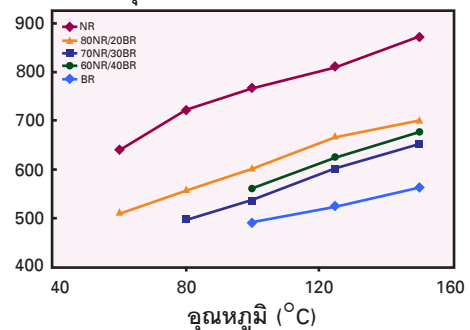
จากรูปที่ 2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิวัลคาไนซ์ลดลง ความหนาแน่นการเชื่อมโยงของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ ก็เพิ่มขึ้น โดยยางธรรมชาติจะให้ความหนาแน่นการเชื่อมโยงสูงกว่ายางบิวทาไดอีน ยางผสม 70NR/30BR (สูตร D) จะให้ความหนาแน่นการเชื่อมโยงสูงที่สุดในบรรดาสูตรคอมพาวด์ผสมทั้ง 3 สูตร

ความทนต่อแรงดึง (MPa)



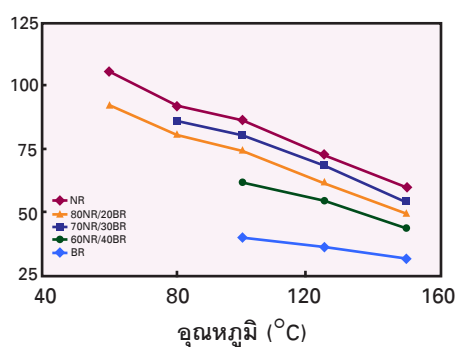
รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อความทนต่อแรงดึงของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

การยืดตัว ณ จุดขาด (%)



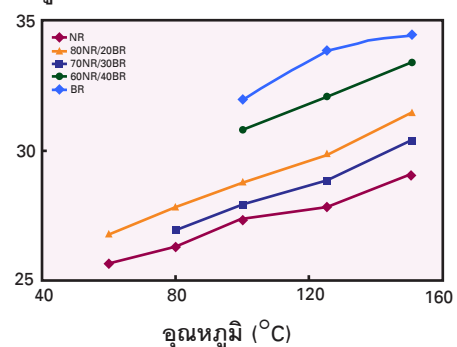
รูปที่ 4 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อการยืดตัว ณ จุดขาดของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

ความทนต่อการฉีกขาด (N/mm)



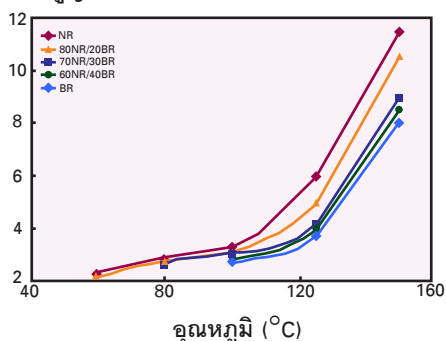
รูปที่ 5 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อความทนต่อการฉีกขาดของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

การเสียรูปถาวรหลังกด (%)



รูปที่ 6 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อการเสียรูปถาวรหลังกดของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

ปริมาตรสูญเสียน้ำ (cc/hour)



รูปที่ 7 ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ต่อความต้านทานต่อการสึกกร่อนของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ

ผลของอุณหภูมิวัลคาไนซ์ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของยางที่ได้แสดงในรูปที่ 3-5 ซึ่งจะเห็นว่า ความทนต่อแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ จะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่การยืดตัว ณ จุดขาดจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการวัลคาไนซ์ลดลงจาก 150°C เป็น 60°C ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำลง ยางจะมีการเชื่อมสภาพน้อยลงและสารตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความเสถียรเพิ่มขึ้น โดยที่ยางธรรมชาติจะให้สมบัติการรับแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดสูงที่สุดและยางบิวทาไดอีนจะให้สมบัติการรับแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดต่ำที่สุด สำหรับยางผสมจะมีสมบัติการรับแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดปานกลางโดยมียางผสม 70NR/30BR (สูตร D) ให้สมบัติการรับแรงดึงสูงที่สุด

รูปที่ 6 แสดงค่าการเสียรูปถาวรหลังกดของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับของยางบิวทาไดอีนและยางผสมสูตรต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิการวัลคาไนซ์ลดลง ค่าการเสียรูปถาวรหลังกดก็ลดลงตามไปด้วย โดยที่ยางบิวทาไดอีนมีค่าการเสียรูปถาวรหลังกดสูงกว่ายางธรรมชาติ และยางผสมจะมีค่าการเสียรูปถาวรหลังกดอยู่ระหว่างยางธรรมชาติและยางบิวทาไดอีน

รูปที่ 7 แสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิสูง ยางบิวทาไดอีน มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนสูงกว่ายางธรรมชาติ (ปริมาตรสูญเสียต่ำกว่า) ยางผสม 70NR/30BR (สูตร D) และยางผสม 60NR/40BR (สูตร E) มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนใกล้เคียงกับยางบิวทาไดอีน และยางผสม 80NR/20BR (สูตร C) มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ สำหรับที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ยางผสมทุกสูตรจะมีความต้านทานต่อการสึกกร่อนใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ โดยที่ยางผสม 70NR/30BR (สูตร D) จะมีค่าความต้านทานต่อการสึกกร่อนสูงที่สุด ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเติมยางบิวทาไดอีนลงไป ในยางธรรมชาติจะทำให้ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการสึกกร่อนดีขึ้นที่อุณหภูมิสูง

จากการทดลองนี้สามารถสรุปได้ว่า สารตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแซนเทตและไดโทโคคาร์บาเมตสามารถช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติจาก 150°C เป็น 60°C ได้ แต่สำหรับยางบิวทาไดอีนสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ได้เพียงจาก 150°C เป็น 100°C เท่านั้น ส่วนในกรณีของยางผสมพบว่าถ้าในสูตรยางคอมพาวด์มีส่วนของยางธรรมชาติสูง ก็สามารถจะลดอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ลงได้มากและยางผสมนั้นจะมีสมบัติใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์

การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์นั้น แม้ว่าจะสามารถใช้ได้กับยางส่วนใหญ่ (ทั้งที่มีพันธะคู่และไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล) แต่เนื่องจากการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์มีต้นทุนสูงกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและยางวัลคาไนซ์ที่ได้ก็มีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตด้อยกว่ายางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน ดังนั้นการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จึงนิยมใช้กับยางที่ไม่มีพันธะคู่ เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีน ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน ยางซิลิโคน สำหรับเพอร์ออกไซด์ที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ (organic peroxide) เช่น ไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์ (dialkyl peroxide) และ คีทิลเพอร์ออกไซด์ ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางไดอีนและยางเอทิลีนโพรพิลีน ในขณะที่ไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์ (diacyl peroxide) ใช้ในการวัลคาไนซ์ยางซิลิโคน

เป็นที่ทราบกันดีว่ากลไกการเข้าทำปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์จะอาศัยความร้อนในการทำให้เพอร์ออกไซด์แตกตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระ จากนั้นอนุมูลอิสระจึงเข้าทำปฏิกิริยากับยางเกิดเป็นอนุมูลอิสระของโพลิเมอร์ และเมื่ออนุมูลอิสระของโพลิเมอร์ 2 ตัวมาทำปฏิกิริยารวมกันจะเกิดพันธะเชื่อมโยงทางเคมี (crosslink) ขึ้น ซึ่งอัตราการแตกตัวของเพอร์ออกไซด์ขึ้นโดยตรงกับอุณหภูมิ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เพอร์ออกไซด์ก็จะแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้เร็วขึ้น โดยทั่วไปอัตราการแตกตัวที่อุณหภูมิใดๆ ของเพอร์ออกไซด์สามารถจะดูได้จากค่าครึ่งชีวิต¹ (half life) ของเพอร์ออกไซด์ชนิดนั้นๆ [5] ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ค่าครึ่งชีวิต (half life) ของเพอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง

ชนิดของเพอร์ออกไซด์	อุณหภูมิที่เพอร์ออกไซด์จะมีค่าครึ่งชีวิตที่ 10 ชั่วโมง (°C)
diacyl peroxide	20-75
- dibenzoyl peroxide	73
- di-2,4-dichlorobenzoyl peroxide	54
peroxyesters	49-107
- t-butyl perbenzoate	105
peroxyketals	92-115
- 1,1-di-t-butyl peroxy-3,3,5-trimethylcyclohexane	96
alkyl peroxides	115-133
- di-t-butyl peroxide	128
- di-cumyl peroxide	115
- 2,5-dimethyl-2,5-di-(t-butyl peroxy) hexane	119
hydroperoxides	133-172

จากข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างค่าครึ่งชีวิตของเพอร์ออกไซด์กับอุณหภูมินี้ จะสามารถคำนวณหาระยะเวลาการวัลคาไนซ์อย่างคร่าวๆ ได้ โดยไม่จำเป็นต้องอาศัยเครื่องทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์ (curemeter) เหมือนในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน โดยทั่วไปถือว่าระยะเวลาเท่ากับ 6 เท่าของค่าครึ่งชีวิตจึงจะเพียงพอที่จะทำให้เพอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ (ร้อยละ 98.4)

จากข้อมูลของบริษัท Sartomer [6] ระบุว่า การเลือกชนิดของเพอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมสามารถช่วยลดอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ได้ เช่น การเลือกใช้เพอร์ออกไซด์ CADOX TS 50S (di-2,4-dichlorobenzoyl peroxide, AKZO) จะทำให้สามารถวัลคาไนซ์ยางบิวทาไดอีนได้ที่ 100°C ซึ่งจะให้สมบัติการยึดติดระหว่างแก้วและเหล็กแผ่นรีดเย็น (cold rolled steel) เท่ากับ 0.76 เมกะพาสคัล



¹ ครึ่งชีวิต (half life) หมายถึง ระยะเวลาที่สารนั้นเกิดการแตกตัวไปครึ่งหนึ่งของปริมาณที่มีอยู่เดิม ณ อุณหภูมิใดๆ

ตารางที่ 4 สารออกที่ผลิตจากยางบิวทาไดอิน

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)		
	สูตร A	สูตร B	สูตร C (สูตรควบคุม)
ยางบิวทาไดอิน (R45HT)	100	100	100
ซิลิกา (Hisil 230)	50	50	50
ซิงก์ออกไซด์	7.5	7.5	7.5
กรดสเตียริก	1.0	1.0	1.0
แมกนีเซียมออกไซด์ (maglite D)	2.0	2.0	2.0
เรซิน (resin D)	0.5	0.5	0.5
โคเอเจนต์ (Saret®SR 633)	30	30	-
เบนโซิลเพอร์ออกไซด์ (CADOX BS)	10	-	10
ได-2,4-ไดคลอโรเบนโซิลเพอร์ออกไซด์ (Cadox TS 50S)	-	10	-
การทดสอบ			
อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ (°C)	160	100	160
สมบัติการยึดติด (Lap shear adhesion properties)			
Glass/CRS (MPa)	1.03C ⁽¹⁾	0.76C	0
Glass/E-coat (MPa)	1.72C	0.69C	0

หมายเหตุ ⁽¹⁾C คือ Cohesive failure การที่สารยึดไม่สามารถต้านทานการแยกตัวภายในของวัสดุชนิดเดียวกันได้

นอกจากนี้การเลือกใช้นิพจน์ของสารโคเอเจนต์ (coagent) ที่เหมาะสมจะสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์ได้ โดยทั่วไปสามารถแบ่งประเภทของสารโคเอเจนต์ตามหน้าที่การทำงานได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. ประเภทที่ 1 เพิ่มทั้งอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์และระดับความหนาแน่นการเชื่อมโยง สารโคเอเจนต์ประเภทนี้มักจะเป็นสารเคมีที่มีขั้ว มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่ เช่น

- ไตรอะคริเลต (Triacrylates)
 - ไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรอะคริเลต (Trimethylolpropane triacrylate; TMPTM)
 - ไตรเมทิลลอลโพรเพนไตรเมทาคริเลต (Trimethylolpropane trimethacrylate; TMPTMA)
- ไดอะคริเลต (Diacrylates)
 - เอทิลีนไกลคอลไดอะคริเลต (Ethylene glycol diacrylate; EGDA)
 - เอทิลีนไกลคอลไดเมทาคริเลต (Ethylene glycol dimethacrylate; EGDMA)

- ซิงก์ไดอะคริเลต (Zinc diacrylate; ZDA)
- ซิงก์ไดเมทาคริเลต (Zinc dimethacrylate; ZDMA)
- ไดมาลิอิมิด (Dimaleimides)

- ฟีนิลลีนไดมาลิอิมิด (Phenylene dimaleimide; PDM)

2. ประเภทที่ 2 ปรับเปลี่ยนชนิดพันธะการเชื่อมโยงและเพิ่มความหนาแน่นการเชื่อมโยงแต่เพียงอย่างเดียว โดยไม่เพิ่มอัตราการวัลคาไนซ์ ตัวอย่างเช่น

- ไตรอัลลิลไซยาเนต (Triallylcyanurate; TAC)
- ไตรอัลลิลไอโซไซยาเนต (Triallylisocyanurate; TAIC)
- ไดอัลลิลฟทาเลต (Diallylphthalate; DAP)
- ไวนิลไดอิน เช่น ไวนิลโพลิบิวทาไดอิน ไวนิลโพลิบิวทาไดอิน-สไตรีน

จากรายงานของ Biron [7] ระบุว่า การใช้สารโคเอเจนต์ที่มีประสิทธิภาพสูงสามารถช่วยประหยัดเวลาในการวัลคาไนซ์ได้ถึงประมาณร้อยละ 33 และหากเป็นกรณีที่ใช้เพอร์ออกไซด์ที่สามารถแตกตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำ การใช้สารโคเอเจนต์อาจช่วยทำให้สามารถวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำได้อย่างมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

ณภาพ นันสุวรรณ

การศึกษา : ปริญญาโท (วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต) มหาวิทยาลัยมหิดล
สถานที่ทำงานปัจจุบัน : นักวิเคราะห์โครงการ
ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

ดร. นนทิพย์ บุญเกิด

การศึกษา : วิทยาศาสตรบัณฑิต (Polymer Science)
The University of Akron สหรัฐอเมริกา
สถานที่ทำงานปัจจุบัน : อาจารย์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สรุป

การวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำสามารถช่วยประหยัดพลังงานและต้นทุนการผลิตได้ รวมถึงอาจทำให้ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้นด้วย นอกจากนี้วิธีการดังกล่าวยังช่วยแก้ปัญหาทางเทคนิคบางประการ เช่น การวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างขนาดใหญ่ ซึ่งหากใช้อุณหภูมิวัลคาไนซ์สูงอาจทำให้เกิดการวัลคาไนซ์ไม่สม่ำเสมอโดยเกิดมากที่ด้านนอกของชิ้นงาน อย่างไรก็ตามเมื่อเรานำการวัลคาไนซ์ยางด้วยระบบนี้มาใช้จำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยอื่นๆ ประกอบด้วย ได้แก่

- ราคาต้นทุนของยางคอมพาวด์ที่อาจสูงขึ้นเพราะสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในระบบนี้มักมีราคาแพง
- ต้นทุนที่เพิ่มขึ้นจากการเก็บรักษายางคอมพาวด์ไม่ให้เกิดการวัลคาไนซ์ก่อนนำมาใช้งาน
- สมบัติของผลิตภัณฑ์สุดท้ายอาจจะไม่ดีเท่ากับผลิตภัณฑ์วัลคาไนซ์ด้วยระบบเดิม

ดังนั้นการเลือกใช้วิธีวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิต่ำจำเป็นต้องพิจารณาจุดสมดุลระหว่างการลดลงของต้นทุนพลังงานที่ต้องใช้กับการเพิ่มขึ้นของต้นทุนยางคอมพาวด์ใหม่เนื่องจากสูตรยางคอมพาวด์ที่เปลี่ยนไป

เอกสารอ้างอิง

1. Sasidharan, K. K., Palaty, S., Gopalakrishnan, K. S., George, K. E. and Joseph R., "Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1164, (2004)
2. Palaty, S. and Joseph, R., "A novel accelerator combination for the low temperature curing of silica-filled NBR compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5680, (2006)
3. Palaty, S. and Joseph, R., "Studies on xanthate/dithiocarbamate accelerator combination in NR/BR blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3516, (2007)
4. Blackley, D.C., "Synthetic Rubbers" Applied Science Publishers: London, 1983.
5. Biron M., "Low and room temperature vulcanization some success stories", *SpecialChem* – Dec 27, 2006
6. Biron M., "Low and room temperature vulcanization I – Overview – Why, how, what collateral effects?", *SpecialChem* – Dec 13, 2006