

สารวัลคาไนซ์สำหรับยางชนิดพิเศษ

ดร.พชร ชาญ

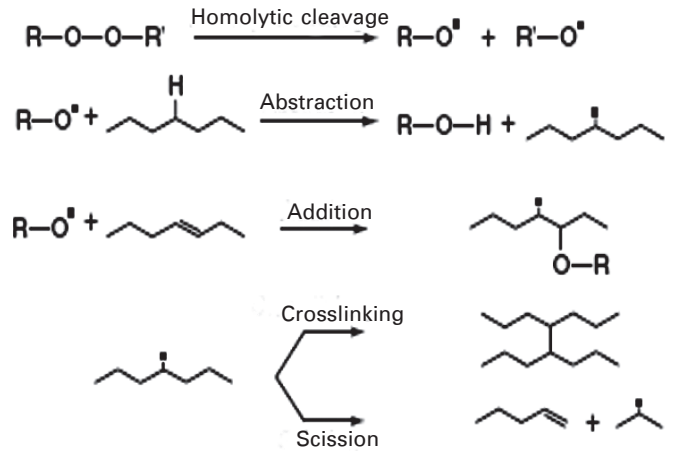
เป็นที่ทราบกันดีว่ายางดิบมีสมบัติที่ยังคงไหลได้และขาดความเสถียรทางด้านรูปร่างทำให้ไม่สามารถนำยางดิบไปใช้งานทางวิศวกรรมได้โดยตรง แต่หลังจากที่ได้มีการค้นพบปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ (vulcanization reaction) โดย Charles Goodyear ในปี ค.ศ. 1837 การประยุกต์ใช้ยางก็มีความหลากหลายมากยิ่งขึ้น เพราะการเปลี่ยนยางดิบให้เป็นยางสุกหรือยางวัลคาไนซ์ส่งผลทำให้ยางมีรูปร่างที่เสถียร มีความยืดหยุ่นสูง และมีสมบัติเชิงกลที่ดี ปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาสารวัลคาไนซ์สำหรับยางขึ้นมามากมาย อย่างไรก็ตามสำหรับยางทั่วไปที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล เช่น ยางธรรมชาติ (NR) ยางบิวทาไดอีน (BR) และยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) การวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและเพอร์ออกไซด์ก็ยังจัดเป็นระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง แต่สำหรับยางชนิดพิเศษ เช่น ยางคลอโรพรีน (CR) ยางไนไตรล์ (NBR) ยางไนไตรล์ไฮโดรจีเนต (HNBR) ยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ (FKM) ยางอีพ็อกซีไฮโดรเจน (ECO) ยางโพลีเอทิลีนคลอโรซัลไฟเนต (CSM) หรือยางโพลีเอทิลีนคลอริเนต (CPE) ซึ่งสามารถวัลคาไนซ์โดยใช้ระบบกำมะถันและเพอร์ออกไซด์แล้ว ยังสามารถวัลคาไนซ์โดยใช้สารเคมีอื่นๆ ได้อีกด้วย

เพอร์ออกไซด์

ระบบเพอร์ออกไซด์เป็นระบบที่นิยมใช้ในการวัลคาไนซ์ยางชนิดพิเศษมากที่สุด การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จะทำให้โมเลกุลยางเกิดการเชื่อมโยงกันเป็นตาข่าย 3 มิติโดยพันธะคาร์บอน-คาร์บอน (C-C bond) ซึ่งเป็นพันธะที่มีความเสถียรต่อความร้อนสูง ด้วยเหตุนี้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จึงมีความทนต่อความร้อนและมีสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกด (compression set) ที่ดี

1. กลไกการวัลคาไนซ์

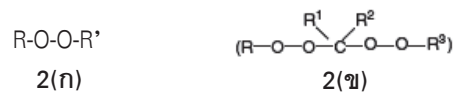
รูปที่ 1 แสดงกลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์เมื่อยางได้รับความร้อน เพอร์ออกไซด์จะแตกตัวตรงพันธะระหว่างออกซิเจน-ออกซิเจน (O-O bond) เกิดเป็นอนุมูลอิสระแอลคอกซี (R-O* และ R'-O*) จากนั้นอนุมูลอิสระแอลคอกซีจะเข้าไปตั้งอะตอมของไฮโดรเจนจากโมเลกุลยางทำให้โมเลกุลยางกลายเป็นอนุมูลอิสระและเมื่ออนุมูลอิสระของโมเลกุลยาง 2 โมเลกุลเข้ามาทำปฏิกิริยากันก็จะก่อให้เกิดพันธะเชื่อมโยงโมเลกุลยาง อย่างไรก็ตามหากโมเลกุลยางมีพันธะคู่เป็นองค์ประกอบ อนุมูลอิสระแอลคอกซีบางส่วนอาจเข้าไปทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นอนุมูลอิสระชนิดอื่นได้เช่นกัน



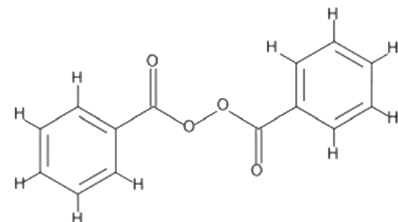
รูปที่ 1 กลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์

2. การเลือกชนิดของเพอร์ออกไซด์

เพอร์ออกไซด์สามารถแบ่งออกได้เป็นหลายกลุ่มตามลักษณะโครงสร้างทางเคมี แต่เพอร์ออกไซด์ที่นิยมนำมาใช้ในการวัลคาไนซ์ยางมากที่สุด 2 กลุ่มแรก คือ ไดอัลคิลเพอร์ออกไซด์ (dialkyl peroxide) และเพอร์ออกไซด์คีทัล (peroxyketals) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2 ส่วนเพอร์ออกไซด์อีกกลุ่มหนึ่งซึ่งนิยมใช้ในการวัลคาไนซ์ยางซิลิโคน คือ ไดเอซิลเพอร์ออกไซด์ (diacyl peroxide) ตัวอย่างสำคัญของเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มนี้ เช่น เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) ซึ่งแสดงสูตรโครงสร้างในรูปที่ 3



รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของ (ก) ไดอัลคิลเพอร์ออกไซด์ และ (ข) เพอร์ออกไซด์คีทัล



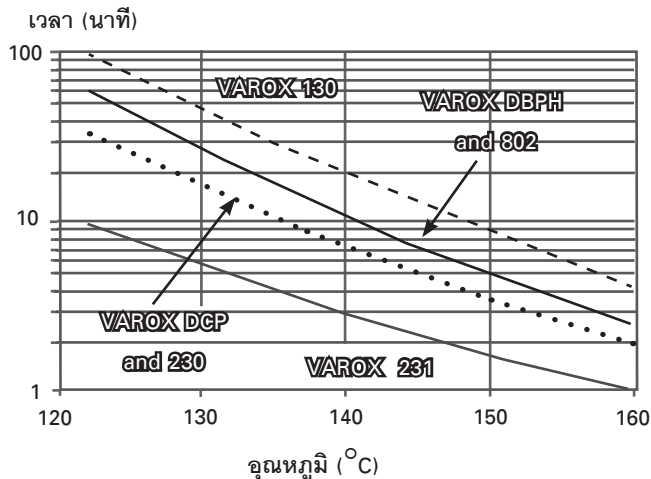
รูปที่ 3 สูตรโครงสร้างโมเลกุลของเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์

เนื่องจากเพอร์ออกไซด์แต่ละชนิดมีอัตราเร็วในการแตกตัวที่แตกต่างกัน ดังนั้นอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์อย่างด้วยเพอร์ออกไซด์ จึงขึ้นกับชนิดของเพอร์ออกไซด์ โดยทั่วไปเพอร์ออกไซด์ที่ล้าจะให้อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงกว่าไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์ ดังจะเห็นได้จาก ข้อมูลในตารางที่ 1 ที่แสดงให้เห็นว่าหากต้องการวัลคาไนซ์อย่างเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) ให้สุกเต็มที่โดยใช้เวลา 10 นาทีเท่ากัน เพอร์ออกไซด์ในกลุ่มของเพอร์ออกไซด์ที่ล้าต้องการอุณหภูมิที่ต่ำกว่า ซึ่งข้อมูลดังกล่าวบ่งชี้ว่าเพอร์ออกไซด์กลุ่มนี้แตกตัวได้เร็วกว่า เพอร์ออกไซด์ในกลุ่มไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์

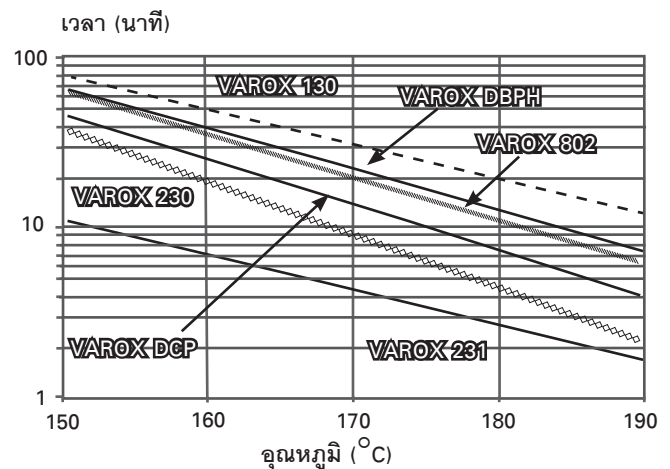
ตารางที่ 1 อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์อย่างเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนที่ระยะเวลาวัลคาไนซ์ 10 นาที [1]

กลุ่ม	ชื่อการค้า	ชื่อสารเคมี	อุณหภูมิ (°C)
เพอร์ออกไซด์ที่ล้า	VAROX 231	1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane	152
	VAROX 230	N-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate	169
ไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์	VAROX DCP	Dicumyl peroxide	176
	VAROX 802	α, α' -Bis(t-butylperoxy)-diisopropylbenzene	183
	VAROX DBPH	2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane	185
	VAROX 130	2,5-Dimethyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane-3	193

รูปที่ 4 และ รูปที่ 5 แสดงผลของชนิดเพอร์ออกไซด์ต่อระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ของยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนที่อุณหภูมิต่างๆ จากกราฟพบว่า VAROX 230 และ VAROX 231 มีระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่สั้นกว่า VAROX ชนิดอื่นๆ ที่อยู่ในกลุ่มของ ไดแอลคิลเพอร์ออกไซด์ ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวยืนยันว่าเพอร์ออกไซด์ในกลุ่มเพอร์ออกไซด์ที่ล้าแตกตัวได้เร็วกว่า อย่างไรก็ตามหากเปรียบเทียบระหว่าง VAROX 230 และ VAROX DCP ที่อุณหภูมิเดียวกัน จะพบว่าเพอร์ออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดมีระยะเวลาสกอร์ชที่ใกล้เคียงกัน แต่ VAROX 230 มีระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่สั้นกว่า ด้วยเหตุนี้การใช้ VAROX 230 จึงทำให้ผลผลิตภาพการผลิตสูงขึ้นโดยที่ไม่ส่งผลกระทบต่อปัญหา ในกระบวนการผลิต นอกจากนี้เพอร์ออกไซด์ต่างชนิดกันจะมีผลต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ต่างกัน เนื่องจากมีผลต่อระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงไม่เท่ากัน และมีผลต่อระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4 และ รูปที่ 5 อย่างไรก็ตามระยะเวลา สกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ของยางไม่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของเพอร์ออกไซด์เท่านั้น แต่ยังขึ้นอยู่กับชนิดของยางและองค์ประกอบทางเคมีของยางด้วย



รูปที่ 4 ผลของชนิดเพอร์ออกไซด์ต่อระยะเวลาสกอร์ช ที่อุณหภูมิต่างๆ [1]



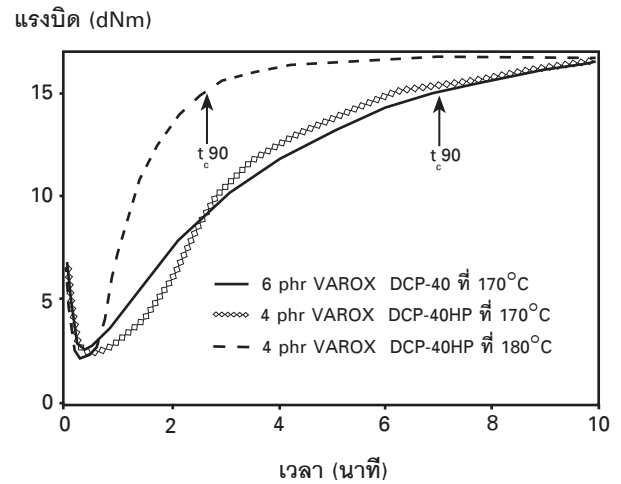
รูปที่ 5 ผลของชนิดเพอร์ออกไซด์ต่อระยะเวลาวัลคาไนซ์ ที่อุณหภูมิต่างๆ [1]

ตารางที่ 2 สมบัติของยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ [2]

	VAROX 231XL	VAROX 230XL	VAROX DCP-40C
สมบัติการวัลคาไนซ์ที่ 162°C			
เวลาสกอร์ช (t ₂) (นาทีก)	0.4	0.8	0.8
เวลาวัลคาไนซ์ (t ₉₀) (นาทีก)	3.3	8.8	15.0
สมบัติยางวัลคาไนซ์			
200%โมดูลัส (MPa)	6.2	5.8	8.7
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	14.8	13.4	15.0
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	300	310	280
ความแข็ง (Shore A)	62	64	64
การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 100°C, 70 ชั่วโมง (%)	14	16	6

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง EPDM (Vistalon 2504) 100 phr, ซิงก์ออกไซด์ 5 phr, น้ำมันพาราฟินิก (Sunpar 2280) 10 phr, เขม่าดำ (N990) 40 phr, เขม่าดำ (N550) 25 phr, เพอร์ออกไซด์ 8 phr

นอกจากเพอร์ออกไซด์เกรดทั่วไปแล้ว ยังมีการพัฒนาเพอร์ออกไซด์เกรดใหม่ๆ เข้าสู่ท้องตลาดด้วย ตัวอย่างเช่น เพอร์ออกไซด์เกรดประสิทธิภาพสูง (high performance (HP) grade) ซึ่งเป็นเกรดที่ให้สมดุลระหว่างระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่ดีขึ้นดังแสดงในรูปที่ 6 จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิเท่ากัน (170°C เหมือนกัน) เพอร์ออกไซด์เกรด HP จะให้ระยะเวลาสกอร์ชที่ยาวกว่า (ทำให้โอกาสเกิดปัญหาในกระบวนการผลิตมีน้อยกว่า) โดยที่ไม่ส่งผลต่อระยะเวลาวัลคาไนซ์ จากข้อมูลในกราฟยังพบว่า การใช้เพอร์ออกไซด์เกรด HP ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ยางโดยใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นได้อีก 10°C โดยที่ยังคงมีระยะเวลาสกอร์ชที่ใกล้เคียงกับการวัลคาไนซ์โดยใช้เพอร์ออกไซด์เกรดทั่วไปที่อุณหภูมิ 170°C ทั้งนี้การเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์อีก 10°C ดังกล่าวจะทำให้ระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ลดลงค่อนข้างมากจึงทำให้ผลผลิตการผลิตสูงขึ้น นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าการใช้เพอร์ออกไซด์เกรด HP ยังอาจส่งผลทำให้ยางบางชนิด เช่น ยางเอทิลีนออกทีนโคโพลิเมอร์ (EOM) ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีนบางเกรด และยางโพลีเอทิลีนคลอโรไธลไฟเนต (CSM) มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น แต่ก็อาจทำให้ยางบางชนิด เช่น ยางไนไตรล์ (NBR) ยางไนไตรล์ไฮโดรจีเนต (HNBR) และยางโพลีเอทิลีนคลอริเนต (CPE) มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงลดลง อีกทั้งยังมีการรายงานว่าเพอร์ออกไซด์เกรด HP ยังส่งผลทำให้ยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ (ชนิดที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์) และยางซิลิโคนมีระยะเวลาสกอร์ชและระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่ยาวขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 6 พลของเพอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ ต่อลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางเอทิลีนออกทีนโคโพลิเมอร์ (EOM) [3]



โลหะออกไซด์

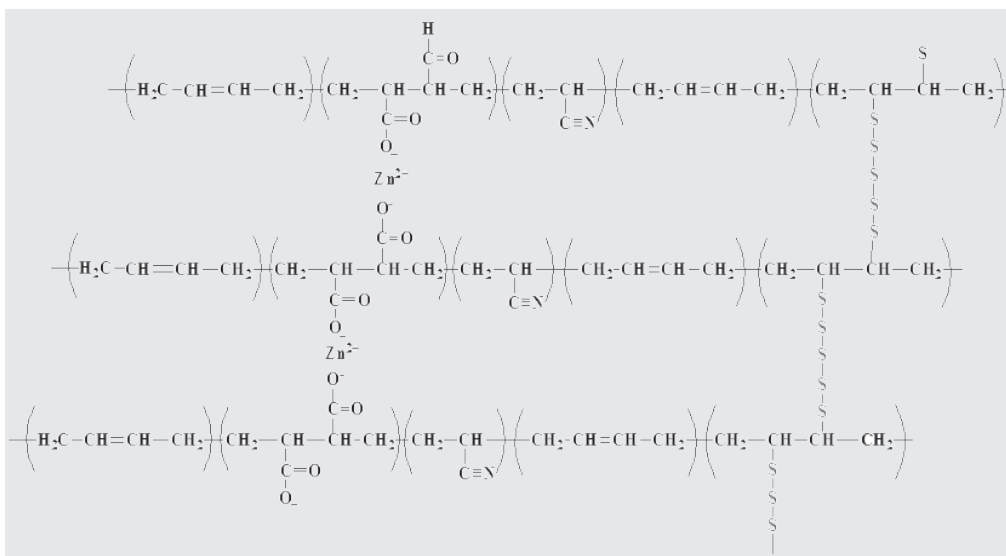
โลหะออกไซด์บางชนิดสามารถใช้วัลคาไนซ์อย่างได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น ในกรณีของยางคลอโรพรีนเกรดที่สังเคราะห์โดยมีกำมะถันอยู่ในระบบ (G type) ซึ่งนิยมวัลคาไนซ์โดยใช้ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) 5 phr ควบคู่กับการใช้แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) 4 phr แม้ว่าโลหะออกไซด์ทั้ง 2 ชนิดจะสามารถวัลคาไนซ์ยางคลอโรพรีนได้ แต่เนื่องจากซิงก์ออกไซด์มีความไวต่อปฏิกิริยาสูงกว่าแมกนีเซียมออกไซด์ค่อนข้างมาก ดังนั้นในกรณีนี้แมกนีเซียมออกไซด์จึงทำหน้าที่เป็นตัวจับกรดของระบบในขณะที่ซิงก์ออกไซด์ทำหน้าที่เป็นสารวัลคาไนซ์ การเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไทโอยูเรีย (thiourea) ลงไปเล็กน้อยจะทำความเร็วและประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามสารเคมีในกลุ่มไทโอยูเรีย เช่น เอทีลินไทโอยูเรีย (ETU) ก็มีความเป็นพิษสูง

สำหรับในกรณีของยางคลอโรพรีนเกรดที่สังเคราะห์โดยตัดแปรด้วยไทยูเรม (W type) การวัลคาไนซ์ยางชนิดนี้จำเป็นต้องมีการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ควบคู่กับไทโอยูเรียหรือกำมะถันลงไปด้วย

นอกจากนี้ยางบางชนิดที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่ในโครงสร้าง เช่น ยางไนไตรล์คาร์บอกซิเลต (XNBR) ก็สามารถเชื่อมโยงโมเลกุลโดยใช้โลหะออกไซด์ได้ด้วยเช่นกัน โดยโลหะออกไซด์ที่สามารถใช้ในการวัลคาไนซ์ยางชนิดนี้ได้แก่ ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) ซิงก์เพอร์ออกไซด์ (ZnO₂) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เนื่องจากพันธะการเชื่อมโยงเกิดผ่านพันธะระหว่างคาร์บอนและซิงก์จึงเรียกพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นว่า “การเชื่อมโยงแบบออร์แกโน-เมทัลลิก (organo-metallic crosslink)” ดังแสดงในรูปที่ 8 อย่างไรก็ตามการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นผ่านพันธะออร์แกโน-เมทัลลิกนี้ นิยมใช้เป็นระบบการเชื่อมโยงรองที่จะไปช่วยเสริมระบบการเชื่อมโยงหลักของยางซึ่งอาจเกิดผ่านระบบกำมะถันหรือเพอร์ออกไซด์เพื่อทำให้ยางมีความเหนียวและความทนต่อการสึกกร่อนสูงขึ้น ปริมาณของซิงก์ออกไซด์ที่นิยมใช้ในการวัลคาไนซ์ยางไนไตรล์คาร์บอกซิเลตขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะ ถ้าซิงก์ออกไซด์มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (มีขนาดอนุภาคเล็ก) ก็จะมีควมว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงตามไปด้วยเช่นกัน กรณีนี้จะใช้ซิงก์ออกไซด์ในปริมาณที่ต่ำกว่าซิงก์ออกไซด์เกรดที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ (เช่น อาจใช้ซิงก์ออกไซด์เกรดที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 9 m²/g ในปริมาณ 5 phr แต่ถ้าเป็นซิงก์ออกไซด์เกรดที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะ 3.5 m²/g อาจต้องใช้ในปริมาณสูงถึง 9 phr เป็นต้น)

หากต้องการวัลคาไนซ์ยางไนไตรล์คาร์บอกซิเลตเกรดทั่วไป ควรใช้ซิงก์เพอร์ออกไซด์หรือซิงก์ออกไซด์เกรดที่มีขนาดอนุภาคใหญ่เพื่อป้องกันปัญหาการตายและทำให้สามารถเก็บยางคอมพาวด์ไว้ใช้งานได้นานขึ้น อย่างไรก็ตามซิงก์ออกไซด์ที่นำมาใช้ควรเป็นเกรดที่มีการเคลือบผิว (coated grade) เพื่อให้ซิงก์ออกไซด์กระจายตัวในยางได้ง่ายเพราะซิงก์ออกไซด์จะถูกเติมลงไปในช่วงท้ายของการผสมเพื่อป้องกันไม่ให้ยางสกอร์ชหรือตายในระหว่างกระบวนการผสม

ยางโพลีเอทีลีนคลอไรด์ไฟเนต (CSM) สามารถทำปฏิกิริยาอย่างช้าๆ กับแมกนีเซียมออกไซด์ภายใต้สภาวะที่มีความชื้น ด้วยเหตุนี้ระบบการวัลคาไนซ์ที่มีการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ 4 phr จึงถูกนำไปใช้ในกรณีที่ต้องการทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์อย่างช้าๆ ในขณะที่ใช้งาน เช่น ใช้เป็นแผ่นบุหลังคา บุปอน้ำ หรือบุผนังภาชนะเพื่อเก็บของเหลวต่างๆ เป็นต้น



รูปที่ 8 การเชื่อมโยงโมเลกุลของยาง XNBR ด้วยซิงก์ออกไซด์

3. การใช้โคเอเจนต์

โคเอเจนต์เป็นสารเคมีที่เติมลงไปเพื่อช่วยทำให้ประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น กล่าวคือช่วยทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงมากขึ้น เมื่อเติมโคเอเจนต์ลงไปในระบบ เพอร์ออกไซด์ไม่จำเป็นจะต้องเป็นตัวตั้งไฮโดรเจนที่ดีจากโมเลกุลยางเพราะเพอร์ออกไซด์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่มีอยู่ในโคเอเจนต์แทน การเติมโคเอเจนต์ส่วนใหญ่จึงทำให้ยางมีระดับของการวัลคาไนซ์ (ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง) สูงขึ้น ตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลของยางพอลิเอทิลีนคลอไรด์ (CPE) ที่ได้รับการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ โดยมีการเติมโคเอเจนต์ลงไปในระบบ จากข้อมูลในตารางพบว่า VAROX 230XL ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่ไม่แตกต่างจาก VAROX DCP-40C มากนัก

ตารางที่ 3 สมบัติของยางพอลิเอทิลีนคลอไรด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ [4]

	VAROX 231XL	VAROX 230XL	VAROX DCP-40C
สมบัติการวัลคาไนซ์ที่ 149°C			
เวลาสกอร์ช (t ₂) (นาที)	0.5	1.4	2.0
เวลาวัลคาไนซ์ (t ₉₀) (นาที)	8.4	19.6	45.0
สมบัติยางวัลคาไนซ์			
200% โมดูลัส (MPa)	7.4	9.0	11.3
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	11.5	12.8	14.5
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	400	330	300
ความแข็ง (Shore A)	68	72	71
การเสื่อยรูปถาวรหลังกดที่ 100°C, 70 ชั่วโมง (%)	30	20	18

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง CPE (Tyryn CM 0136) 100 phr, แมกนีเซียมออกไซด์ 5 phr, ไดออกทิลเพทอะเลต 25 phr, เขม่าดำ (N990) 50 phr, เขม่าดำ (N660) 30 phr, ไทรอัลลิลไซยาโนเรต 2 phr, เพอร์ออกไซด์ 8 phr

การเติมโคเอเจนต์ที่มีพันธะคู่ลงไปในระบบมักส่งผลทำให้ยางมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้นเพราะโคเอเจนต์จะเข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของปฏิกิริยาเชื่อมโยงและทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์เปลี่ยนไป โดยทั่วไปโคเอเจนต์ที่มีหมู่ที่ให้อิเล็กทรอนิกส์ เช่น เมทาคริเลต (methacrylates) และบิวทาไดอีนเรซิน (butadiene resins) มักส่งผลทำให้ยางมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ต่ำลงในทางตรงกันข้ามโคเอเจนต์ที่มีหมู่ดึงอิเล็กตรอน เช่น ไทรอัลลิลไซยาโนเรต (triallyl cyanurate; TAC) และเมทาฟีนิลลีนบิสมาลอีไมด์ (meta-phenylene bismaleimide; VANAX MBM) มักส่งผลทำให้ยางมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์สูงขึ้น ดังตัวอย่างที่แสดงในตารางที่ 4

ปัจจุบันมีการผลิตโคเอเจนต์เชิงการค้าชนิดต่างๆ มากมายเพื่อให้ผู้ประกอบการได้เลือกใช้ให้เหมาะสมกับการใช้งาน ตัวอย่างบางส่วนของโคเอเจนต์เชิงการค้าได้แสดงไว้ในตารางที่ 5

4. การออกสูตร

การออกสูตรเคมียางอย่างเหมาะสมถือเป็นหัวใจสำคัญของการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าสารเคมีหลายชนิดที่เป็นองค์ประกอบของการผสมเคมีสามารถทำปฏิกิริยาข้างเคียงกับเพอร์ออกไซด์และส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ยางด้อยลงด้วยเหตุนี้ขณะออกสูตรเคมียางจึงต้องพยายามหลีกเลี่ยงสารเคมีที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับเพอร์ออกไซด์สูง เช่น น้ำมันอะโรมาติก วัสดุที่มีความเป็นกรด รวมถึงสารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มฟีนอลิกและเอมีน เป็นต้น สารป้องกันการเสื่อมสภาพที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่ำและแนะนำให้ใช้ในกรณีที่ต้องการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ ได้แก่ TMO (2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinoline polymer) และ PIDPA (4,4'-Bis(α-dimethylbenzyl) diphenylamine) ควรหลีกเลี่ยงการใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มพาราฟีนิลลีนไดเอมีน (p-phenylenediamine) เพราะสารเคมีเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับเพอร์ออกไซด์ได้ง่าย สำหรับในกรณีที่ต้องการเพิ่มความทนต่อโอโซนของยางก็ให้ใช้ไซพาราฟินแทน

วัสดุที่มีความเป็นกรดจะกระตุ้นให้เพอร์ออกไซด์เกิดการแตกตัวแบบเฮเทอโรไลติก (heterolytic) ทำให้ไม่เกิดอนุมูลอิสระที่จะเข้าไปทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงต่อ ด้วยเหตุนี้ในสูตรเคมียางจึงควรหลีกเลี่ยงการใช้ซิลิกาและดินขาว (air-floated kaolin clays) ที่มีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ต่ำ โดยทั่วไปเพอร์ออกไซด์แต่ละชนิดจะตอบสนองต่อวัสดุที่มีความเป็นกรดแตกต่างกัน เพอร์ออกไซด์ที่ทนต่อการถูกโจมตีจากวัสดุที่มีความเป็นกรดสูงตามมาด้วย VAROX DCP VAROX DBPH และ VAROX 130 ตามลำดับ

ตารางที่ 4 พลังของปริมาณโคเอเจนต์ต่อสมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติเชิงกลของยางไนโตรสไอโอโรจินต์ [5]

VANAX MBM (phr)	0	4	8
สมบัติการวัลคาไนซ์ที่ 170°C			
เวลาสกอร์ช (t ₂) (นาที)	1.1	0.5	0.5
เวลาวัลคาไนซ์ (t ₉₀) (นาที)	10.2	8.1	7.6
สมบัติยางวัลคาไนซ์			
100% โมดูลัส (MPa)	4.8	11.2	15.2
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	28.9	28.3	26.3
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	315	205	165
ความแข็ง (Shore A)	68	74	80
การเสีयरูปลาวรรหลังกดที่ 150°C, 70 ชั่วโมง (%)	20	16	14

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง HNBR (Zetpol 2010) 100 phr, ซิงก์ออกไซด์ 5 phr, PIDPA (Naugard 445) 1.5 phr, เขม่าดำ (N774) 50 phr, ZMTI (VONOX) 1 phr, VAROX 802-40KE 8 phr

ตารางที่ 5 ตัวอย่างของโคเอเจนต์เชิงการค้า [6]

ชื่อการค้า	ชื่อสารเคมี	ลักษณะ/การใช้งาน
Ricon 150 และ Ricon 156	Liquid, high vinyl polybutadiene	ความหนืดต่ำให้การเชื่อมโยงสูง
Saret 517 และ Saret 519	Diacrylate	ให้สมบัติการเสีयरูปลาวรรหลังกดดี
SR-706 และ SR-633	Zinc diacrylate	เหมาะกับการยืดยางติดโลหะ
Saret 634	Zinc dimethacrylate	ให้ความทนต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง
TAC	Trially cyanurate	ยางวัลคาไนซ์เร็ว/มีสมบัติการเสีयरูปลาวรรหลังกดดี
TAIC, Diak No. 7	Triallyl-iso-cyanurate	ยางวัลคาไนซ์เร็ว/มีสมบัติการเสีयरูปลาวรรหลังกดดี
TATM	Triallyltrimellitate	ให้สมบัติการเสีयरูปลาวรรหลังกดดี
TMPTMA	Trimethylolpropane trimethacrylate	-
VANAX MBM, HVA-2	m-Phenylenebismaleimide	ยางวัลคาไนซ์เร็ว/มีสมบัติการเสีयरูปลาวรรหลังกดดี

5. ข้อจำกัด

แม้ว่าเพอร์ออกไซด์จะสามารถวัลคาไนซ์ได้ทั้งยางที่มีและไม่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล แต่เพอร์ออกไซด์ก็ไม่สามารถวัลคาไนซ์ยางได้ทุกชนิดเพราะยางบางชนิดหากทำปฏิกิริยากับเพอร์ออกไซด์แล้วจะเกิดการตัดขาดของสายโซ่แทนการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยง ทำให้ยางเสื่อมสภาพและมีสมบัติด้อยลง ตัวอย่างของยางที่ไม่เหมาะกับการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ ได้แก่ ยางบิวไทล์ (IIR) และยางอีพิลคลอโรไฮดริน (ทั้งแบบไฮโมและโคโพลิเมอร์)

นอกจากนี้เพอร์ออกไซด์ยังไม่เหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่วัลคาไนซ์โดยใช้อากาศเป็นตัวกลางให้ความร้อน เช่น การวัลคาไนซ์โดยใช้เตาอบ (oven) หรืออุโมงค์ลมร้อน (hot air tunnel) ทั้งนี้เพราะออกซิเจนที่มีอยู่ในอากาศซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูง จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับเพอร์ออกไซด์หรืออนุมูลอิสระของโมเลกุลยางทำให้เกิดการตัดขาดสายโซ่ ส่งผลทำให้พื้นผิวของผลิตภัณฑ์เกิดการเสื่อมสภาพและมีลักษณะเหนียว

กำมะถัน

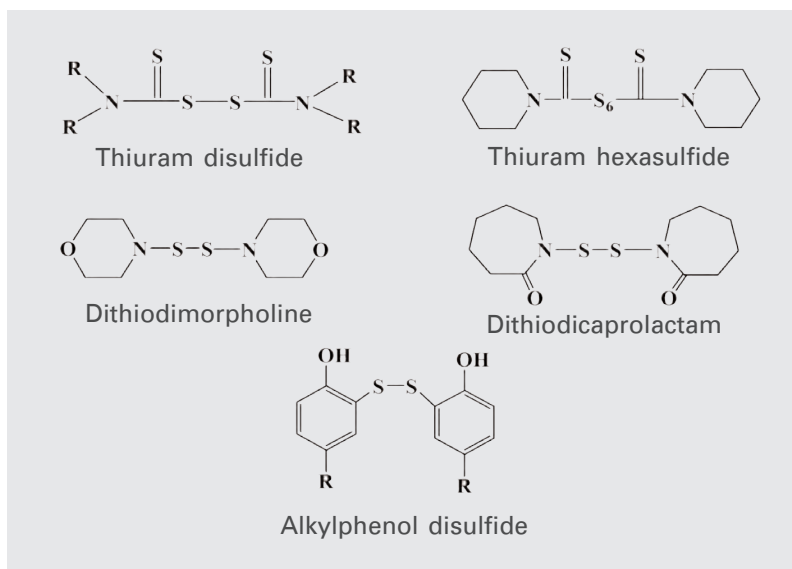
กำมะถันเป็นสารเคมีชนิดแรกที่มีการนำมาใช้ในการวัลคาไนซ์ยางและยังคงเป็นสารเคมีที่นิยมใช้ในการวัลคาไนซ์ยางมากที่สุด ในปัจจุบันเพราะการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันนอกจากจะมีต้นทุนต่ำแล้ว ยังทำให้ยางวัลคาไนซ์มีความยืดหยุ่นสูงและมีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดี อย่างไรก็ตามการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันสามารถใช้ได้เฉพาะกับยางที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลเท่านั้นและระบบการวัลคาไนซ์แบบนี้ก็เหมาะสำหรับใช้ในการวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ยางที่จะนำไปใช้งานที่อุณหภูมิไม่สูงมากนักเพราะการเชื่อมโยงโมเลกุลเกิดผ่านพันธะคาร์บอน-กำมะถัน (C-S bond) และกำมะถัน-กำมะถัน (S-S bond) ซึ่งพันธะการเชื่อมโยงทั้งสองมีความแข็งแรงของพันธะต่ำกว่าพันธะคาร์บอน-คาร์บอนที่เกิดขึ้นในกรณีที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ โดยเฉพาะพันธะกำมะถัน-กำมะถันซึ่งเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงค่อนข้างต่ำมาก ด้วยเหตุนี้กำมะถันจึงถูกนำไปใช้ในการวัลคาไนซ์ยางชนิดพิเศษค่อนข้างน้อย เพราะยางชนิดพิเศษส่วนใหญ่มักจะเป็นยางที่นำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตามการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันก็ยังคงจำเป็นสำหรับการวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์บางประเภทที่ต้องการนำไปใช้งานในเชิงพลวัต

สารให้กำมะถัน

สารให้กำมะถัน คือ สารเคมีที่มีกำมะถันอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลและเมื่อได้รับความร้อน สารเคมีชนิดนี้จะสามารถปล่อยอะตอมของกำมะถันให้แก่ระบบ ด้วยเหตุนี้สารให้กำมะถันจึงสามารถนำไปใช้ในการวัลคาไนซ์ยางบางชนิดได้เช่นเดียวกับกำมะถันทั่วไป แต่การวัลคาไนซ์ด้วยสารให้กำมะถันจะทำให้การเชื่อมโยงส่วนใหญ่หรือเกือบทั้งหมดเกิดผ่านพันธะโมโนซัลฟิดิกหรือไดซัลฟิดิกซึ่งถือว่าเป็นพันธะที่มีความแข็งแรงต่ำกว่าพันธะคาร์บอน-คาร์บอนเพียงเล็กน้อย ยางวัลคาไนซ์ที่ได้จึงยังคงมีความทนต่อความร้อนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี

เมื่อเปรียบเทียบกับการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ การวัลคาไนซ์ด้วยสารให้กำมะถันถือเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ มีอัตราส่วนของระยะเวลาสกรอซต่อระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่สูง และไม่ต้องกังวลเกี่ยวกับการเลือกใช้สารเคมีชนิดต่างๆ (เช่น น้ำมันและสารป้องกันการเสื่อมสภาพ) มากนัก

รูปที่ 7 แสดงตัวอย่างของสารเคมีบางชนิดที่สามารถให้กำมะถันกับระบบ สำหรับในกรณีของไทยูแรมไดซัลไฟด์ หมูแอสคิล (R) ของโมเลกุลส่วนใหญ่จะเป็นหมูเมทิล (methyl) เอทิล (ethyl) หรือบิวทิล (butyl) แต่สำหรับในกรณีที่ต้องการลดสารไนโตรซามีนที่เกิดขึ้นในระหว่างการใช้งานก็สามารถเลือกใช้หมู R ที่เป็นหมูเบนซิล (benzyl) หรือไอโซบิวทิล (iso-butyl) แทนได้ ส่วนไทยูแรมเฮกซะซัลไฟด์ก็จัดเป็นสารให้กำมะถันชนิดพิเศษที่มีกำมะถันเชื่อมโยงต่อกันถึง 6 อะตอม สารประกอบของไทยูแรมทั้ง 2 ชนิดข้างต้นนอกจากจะเป็นสารที่ให้กำมะถันกับยางแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงอีกด้วย



รูปที่ 7 โครงสร้างทางเคมีของสารให้กำมะถัน

ไดโตนอโดมอโพลีน (DTDM) จัดเป็นสารเคมีที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาต่ำ เมื่อนำไปใช้งานจึงต้องมีการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นเข้าไปด้วย ส่วนไดโตนอโดแคบโพรแลคแทม (DTDC) เป็นสารเคมีที่ถูกนำไปใช้งานในกรณีที่ต้องการลดการปลดปล่อยสารไนโตรซามีน

สารแอลคิลฟีนอลไดซัลไฟด์นิยมใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ในการวัลคาไนซ์ผนังด้านในของยางล้อ (tire inner liners) เพราะจะทำให้ผลิตภัณฑ์ยางที่ได้มีความทนต่อความร้อนสูง หมู่ R ของสารเคมีชนิดนี้อาจจะเป็นหมู่เทอร์-บิวทิล (t-butyl) หรือเอมิล (amyl) ก็ได้ นอกจากนี้สารเคมีชนิดนี้จะทำหน้าที่เป็นสารให้กำมะถันกับระบบแล้ว ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารวัลคาไนซ์ในกลุ่มไบฟีนอลิกได้ด้วย

ตารางที่ 6 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของยางไนไตรล์ที่ได้รับการวัลคาไนซ์ด้วยสารให้กำมะถันและเพอร์ออกไซด์ทั้งที่มีและไม่มี การเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพ จากข้อมูลพบว่า การวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยสารให้กำมะถันดังจะเห็นได้จากค่าการเสียรูปถาวรหลังกดและค่าการเปลี่ยนแปลงของสมบัติหลังการบ่มเร่งที่ต่ำกว่า การเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปช่วยทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้นและมีสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกดดีขึ้น

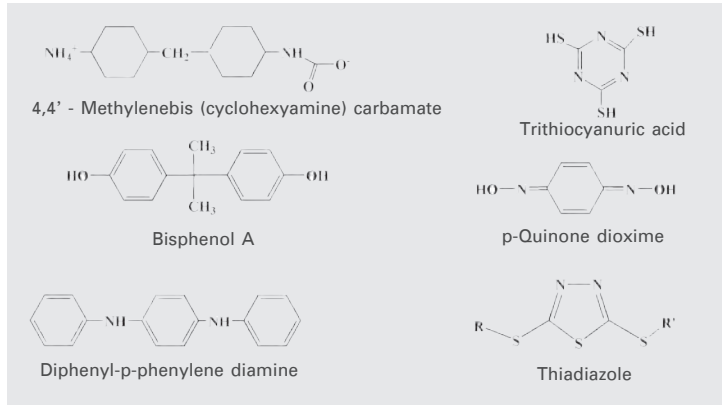
ตารางที่ 6 สมบัติของยางไนไตรล์ที่วัลคาไนซ์ด้วยสารให้กำมะถันและเพอร์ออกไซด์ [7]

คอมพาวด์	A	B	C	D
VAROX DCP-40KE	4	4	0	0
กำมะถัน	0	0	0.3	0.3
แคดเมียมไดเอทิลไดโตนอคาร์บาเมต (CdEC)	0	0	2.5	2.5
2-มอโพลีนเบนโซไทอะโซลไดซัลไฟด์ (MBS)	0	0	2.5	2.5
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างอะซิโตน-ไดฟีนิลเอมีน (ADPA)	0	1	0	1
ซิงก์-2-เมอร์แคปโต-โทลูอิมิดาโซล (ZMTI)	0	2	0	2
สมบัติยางวัลคาไนซ์: วัลคาไนซ์ที่ 171°C, 10 นาที				
100% โมดูลัส (MPa)	6.9	5.7	4.2	6.7
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	18.9	19.2	15.8	15.6
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	210	250	530	340
ความแข็ง (Shore A)	70	67	66	65
การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 150°C, 70 ชั่วโมง (%)	54	42	77	58
การเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆ หลังบ่มเร่งที่ 100°C, 1,000 ชั่วโมง				
ความทนต่อแรงดึง (%)	-19	+4	+8	+5
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	-62	-20	-66	-39
ความแข็ง (Shore A)	+11	+8	+10	+7

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง NBR (Nipol 1032) 100 phr, ซิงก์ออกไซด์ 5 phr, เขม่าดำ (N774) 65 phr, น้ำมันเอสเทอร์ (Paraplex G50) 15 phr

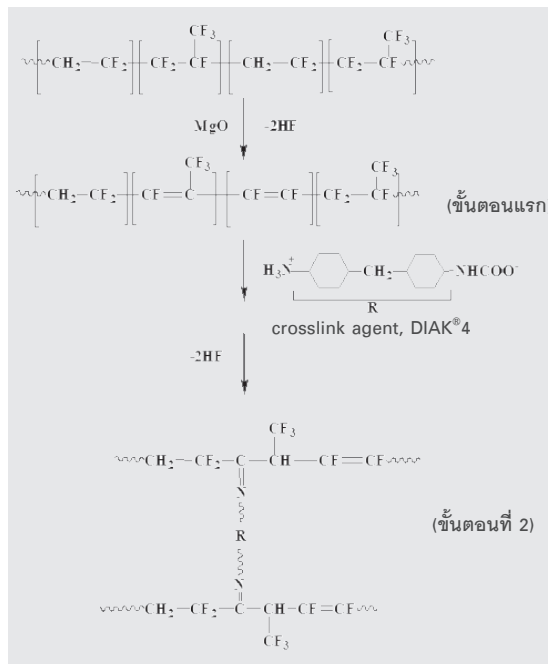
สารวัลคาไนซ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่

สารเคมีหลายชนิดที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาหลายหมู่ก็สามารถทำหน้าที่เป็นสารวัลคาไนซ์ยางได้เช่นกัน ตัวอย่างของสารเคมีในกลุ่มนี้ได้แสดงไว้ในรูปที่ 9 ยางที่สามารถใช้สารเคมีในกลุ่มนี้ในการวัลคาไนซ์จะต้องเป็นยางที่มีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นอะตอมของธาตุฮาโลเจน (หมู่ 7)



รูปที่ 9 ตัวอย่างของสารวัลคาไนซ์ที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายหมู่

สารประกอบไดเอมีนได้ถูกนำไปใช้ในการวัลคาไนซ์ยางโพลีอะครีเลต (ACM) และยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ (FKM) มาเป็นระยะเวลาอันยาวนาน เพราะสารเคมีเหล่านี้ทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติการเสถียรภาพหลังกดและความทนต่อความร้อนที่ดีเยี่ยม อย่างไรก็ตามสำหรับการวัลคาไนซ์โดยใช้สารประกอบไดเอมีนก็มีข้อเสียหลัก 2 ข้อ คือ 1) เมื่อขึ้นรูปและวัลคาไนซ์ยางในแม่พิมพ์เรียบร้อยแล้ว ต้องนำยางไปอบที่อุณหภูมิสูงอีกครั้งเพื่อให้ผลลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติดีขึ้น เรียกขั้นตอนนี้ว่า “post cure” และ 2) สารประกอบเหล่านี้อาจมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนแม่พิมพ์ที่ทำจากเหล็กกล้าละมุน (mild steel) [8] กลไกการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงของยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์โดยใช้สารประกอบไดเอมีนได้แสดงไว้ในรูปที่ 10



รูปที่ 10 กลไกการเชื่อมโยงโมเลกุลของยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ด้วยไดเอมีน

สารประกอบบิสฟีนอลได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดจากการใช้สารประกอบไดเอมีน การใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา เช่นเกลือของฟอสโฟเนียม (phosphonium salt) ร่วมกับบิสฟีนอลจะทำให้อัตราเร็วของการวัลคาไนซ์สูงขึ้น โดยทั่วไปการเพิ่มปริมาณบิสฟีนอลจะส่งผลทำให้ยางมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้น (โมดูลัสและความแข็งสูงขึ้น) ในขณะที่การเพิ่มปริมาณเกลือจะส่งผลทำให้อัตราเร็วของการวัลคาไนซ์สูงขึ้น ตารางที่ 7 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ที่วัลคาไนซ์โดยใช้สารประกอบไดเอมีนและบิสฟีนอล

ตารางที่ 7 สมบัติของยางฟลูออโรอีลาสโตเมอร์ที่วัลคาไนซ์ด้วยไดเอมีนและบิสฟีนอล [9]

	ไดเอมีน A	ไดเอมีน B	บิสฟีนอล
MgO (Maglite Y)	15	15	-
MgO (Maglite D)	-	-	3.0
Ca(OH) ₂	-	-	6.0
เฮกซะเมทิลีนไดเอมีนคาร์บาเมต (Diak No. 1)	1.5	-	-
N,N'-ไดซินนาไมลีน-1,6-เฮกเซนไดเอมีน (Diak No. 3)	-	3.0	-
Onium salt (Curative 20)	-	-	2.0
บิสฟีนอล (Curative 30)	-	-	4.0
สมบัติการวัลคาไนซ์ ที่ 177°C			
เวลาสกอร์ช (t ₂) (นาที)	1.5	3.3	4.2
เวลาวัลคาไนซ์ (t ₉₀) (นาที)	7.5	17.3	8.5
สมบัติยางวัลคาไนซ์			
100%โมดูลัส (MPa)	6.8	6.6	5.8
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	16.4	12.4	12.6
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	210	210	180
ความแข็ง (Shore A)	76	78	78
การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 200°C, 70 ชั่วโมง (%)	53	56	26

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง FKM (Viton A) 100 phr, เซม่าดำ (N990) 30 phr

สารประกอบที่มีหมู่ไทออล (thiol) หรือเมอร์แคปโต (mercapto) 2 หมู่หรือ 3 หมู่ก็สามารถนำมาใช้ในการวัลคาไนซ์ยางที่มีธาตุฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบได้เช่นกัน โดยอัตราเร็วของการวัลคาไนซ์ขึ้นอยู่กับความว่องไวต่อปฏิกิริยาของทั้งสารประกอบไทออลและหมู่ฟังก์ชันที่อยู่บนยาง

เช่นเดียวกับกรณีของบิสฟีนอล การเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้อัตราเร็วของการวัลคาไนซ์สูงขึ้น โดยสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ สารประกอบเอมีนหรือไทยูเรม หากยางที่จะวัลคาไนซ์มีปริมาณคลอรีนในโครงสร้างโมเลกุลต่ำ (<2%) ก็สามารถใช้สารตัวเร่งในกลุ่มซิงก์ไดไทโอคาร์บาเมตเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเช่นกัน แต่ถ้ายางมีปริมาณคลอรีนในโมเลกุลสูงก็ควรหลีกเลี่ยงการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงก์เป็นองค์ประกอบเพราะซิงก์สามารถกระตุ้นปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของยางได้ (ทำให้เกิดปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจนและธาตุหมู่ 7 ออกจากโครงสร้างโมเลกุลของยางได้ เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นว่า “dehydrohalogenation”)

ตารางที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของยางพอลิเอทิลีนคลอไรด์ (CPE) ที่วัลคาไนซ์ด้วยไทอะไดอะโซล (thiadiazole) 2 ชนิด โดยมีสารประกอบเอมีนอีก 2 ชนิดเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยา จากข้อมูลพบว่าไทอะไดอะโซลชนิดแรก (ECHO) ทำให้ยางมีระยะเวลาวัลคาไนซ์ที่สั้น จึงเหมาะกับการใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ ส่วนไทอะไดอะโซลชนิดที่สอง (VANAX 829) นั้นเมื่อใช้ร่วมกับสารไขมันเอมีน (fatty amine; VANAX 882B) จะทำให้ยางมีระยะเวลาสกร๊ชที่ค่อนข้างยาว นอกจากนี้จะมีโอกาสเกิดปัญหาในกระบวนการผลิตน้อยแล้วยังสามารถเก็บยางคอมพาวด์ไว้ได้นาน ซึ่งสารเคมีชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้ในการวัลคาไนซ์ผลิตภัณฑ์ที่วัลคาไนซ์โดยใช้หม้ออบแรงดันสูง (autoclave) เช่น ท่อยาง

ตารางที่ 8 สมบัติของยางพอลิเอทิลีนคลอไรด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยสารประกอบไทอะไดอะโซล [10]

คอมพาวด์	A	B	C
BA, VANAX 808 (ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างบิวไทรอลดีไฮด์และอะนิลีน)	0.8	0.8	0
BA, VANAX 882B (Proprietary fatty amine)	0	0	1.25
ไทอะไดอะโซล (ECHO)	2.5	0	0
ไทอะไดอะโซล (VANAX 829)	0	2.5	2.5
สมบัติการวัลคาไนซ์ที่ 171°C			
เวลาสกร๊ช (t ₂) (นาที)	1.2	2.5	1.6
เวลาวัลคาไนซ์ (t ₉₀) (นาที)	3.0	13.6	16.8
สมบัติยางวัลคาไนซ์			
200% โมดูลัส (MPa)	8.2	9.1	8.8
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	14.4	15.1	21.1
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	450	390	420
ความแข็ง (Shore A)	78	82	75
การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 100°C, 70 ชั่วโมง (%)	32	22	14

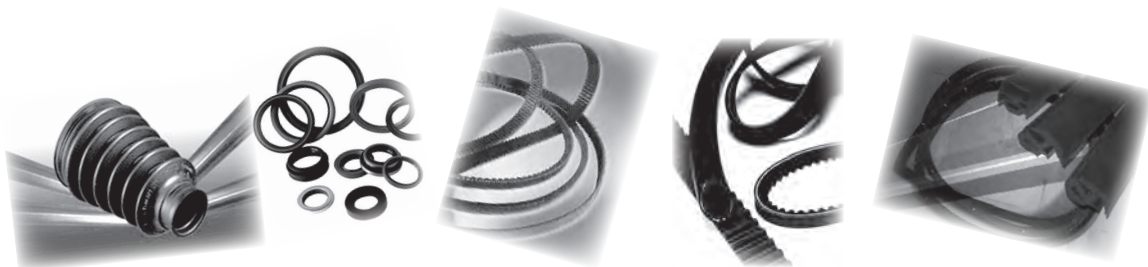
หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง CPE (Tyrin CM0136) 100 phr, เขม่าดำ (N774) 50 phr, แมกนีเซียมออกไซด์ (Maglite D) 10 phr, น้ำมันอะโรมาติก 30 phr

ตารางที่ 9 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของยางอีพิกลอโรไฮดริน (ECO) ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบต่างๆ จากตารางพบว่าการวัลคาไนซ์โดยใช้เอทิลีนไทโอยูเรีย (ETU) ร่วมกับตะกั่วออกไซด์ (PbO) ในสูตร A จะทำให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติเชิงกลค่อนข้างดีแต่การวัลคาไนซ์ด้วยระบบนี้ไม่เป็นที่นิยมเพราะมีความเป็นพิษสูง ส่วนการวัลคาไนซ์โดยใช้กรดไทโรไทโอไซยานูริก (Zisnet F-PT) ในสูตร B และ C ก็ทำให้ยางมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงลดลง ยางจึงมีค่าความแข็ง โมดูลัส และความทนต่อแรงดึงต่ำลง ข้อมูลในตารางบ่งชี้ว่าการแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ด้วยไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite; Hysafe 510) ส่งผลทำให้ยางมีความทนน้ำสูงขึ้นแต่ก็ทำให้ยางมีสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกดย่อลง โดยทั่วไปแล้วระบบการวัลคาไนซ์ A และ B สามารถใช้ในการวัลคาไนซ์ยางอีพิกลอโรไฮดรินไฮโมโพลีเมอร์ (CO) ได้ด้วย ส่วนยางอีพิกลอโรไฮดรินแบบเทอร์โพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล (GECO) นอกจากจะสามารถวัลคาไนซ์โดยใช้ระบบ B และ Dแล้วยังสามารถให้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์และกำมะถันได้ด้วย

ตารางที่ 9 สมบัติของยางอีพ็อกซีโอดรินที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบต่างๆ [11]

สารเคมี	A	B	C
เอทิลีนโทไอยูเรีย (GRD-75)	1.5	0	0
ตะกั่วออกไซด์ (GRD-90)	5	0	0
แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO ₃)	0	5	0
ไฮโดรทัลไซต์สังเคราะห์ (Hysafe 510)	0	0	5
กรดไทโรไทโอไซยานูริก (Zisnet F-PT)	0	0.8	0.8
ไดฟีนิลกัวนิติน (VANAX DPG)	0	0.5	0.5
PVI (Santogard)	0	0.3	0.3
สมบัติยางวัลคาไนซ์ วัลคาไนซ์ที่ 200°C, 15 นาที			
100% โมดูลัส (MPa)	8.6	4.6	4.9
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	18.7	13.7	15.4
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	200	280	290
ความแข็ง (Shore A)	77	72	68
การเสียรูปถาวรหลังกด ที่ 125°C, 22 ชั่วโมง (%)	14	19	28
การเปลี่ยนแปลงของสมบัติต่างๆ หลังแช่น้ำกลั่นที่ 90°C, 72 ชั่วโมง			
ความทนต่อแรงดึง (%)	+3	-33	-7
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	0	-46	-13
ความแข็ง (Shore A)	-3	-8	-3

หมายเหตุ: สูตรผสมเคมียาง คือ ยาง ECO (Hydrin C2000) 100 phr, เขม่าดำ (N330) 50 phr, กรดสเตียริก 1 phr, 2-เมอร์แคปโต-4,5-เมทิลเบนซิดาโซล (MTI) 1 phr



เอกสารอ้างอิง

1. Anon., “Selecting a Peroxide for Optimum Curing Speed”, R.T. Vanderbilt Company Inc. Technical Literature (1992)
2. Anon., Data Sheet 889, R.T. Vanderbilt Company Inc. Technical Literature
3. Palys, L.H., Callais, P.A., Novits, M.F. and Moskal, M.G., “New Peroxide Crosslinking Formulations for Metallocene Based Poly(ethylene octane) Copolymer”, Paper No. 88, presented at a meeting of the Rubber Division ACS (October 8-11, 1996)
4. Anon., Data Sheet 1139, R.T. Vanderbilt Company Inc. Technical Literature
5. Recchio, M.J. and Bradford, W.G., “Innovative Peroxide and Coagent Cure System for Use with HNBR Elastomer”, *Rubber World*, p. 29-36 and 45 (November 1995)
6. Johansson, A.J., “Peroxide Dispersion and Their Applications”, Paper presented to the Southern Rubber Group (March 7, 2000)
7. Anon., Vanderbilt News, **39 (1)**, 15 (1983)
8. Ohm, R.F., “Vulcanization Agents for Specialty Elastomers”, Chapter 13 in Handbook of Specialty Elastomers, Edited by Klingender, R.C., CRC Press, 2008.
9. Bauerle, J.G., “The A Types of Viton Fluoroelastomer A-35, A, A-HV”, DuPont Technical Literature, Publication E-23074
10. Ohm, R.F., “New Developments in Crosslinking Halogen-containing Polymers”, *Rubber World*, **209 (1)**, 26-32 (October 1998)
11. Cable,C., Zeon Chemicals Inc., Private Communication

ดร.พงษ์ธร ชาญ

การศึกษา: ปริญญาเอก (วิศวกรรมยาง) Loughborough University
ประเทศอังกฤษ

สถานที่ทำงานปัจจุบัน: นักวิจัยอาวุโส ห้องปฏิบัติการยาง
หน่วยวิจัยโพลีเมอร์ ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ