

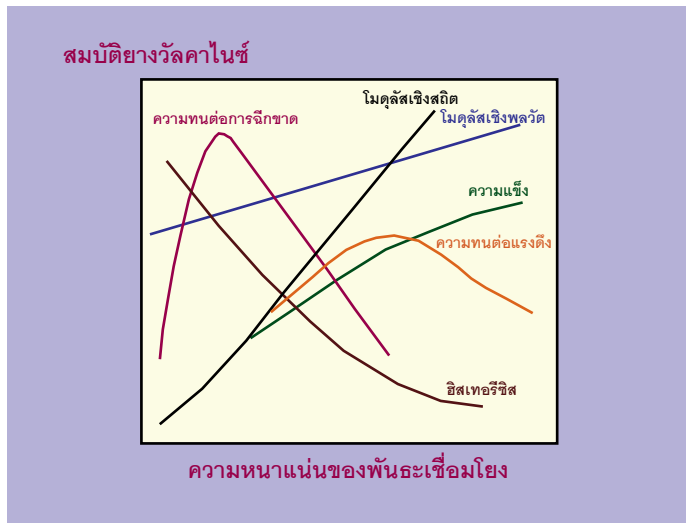
สารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน (antireversion agent)

ดร.ณิ เจริญสุข

ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (sulfur vulcanization) เป็นระบบการวัลคาไนซ์ที่นิยมใช้กันมากที่สุดในอุตสาหกรรมยาง เพราะการวัลคาไนซ์ด้วยระบบดังกล่าวนอกจากจะมีต้นทุนต่ำแล้ว พียูยังสามารถควบคุมลักษณะการวัลคาไนซ์และปรับสมบัติของยางวัลคาไนซ์ได้ค่อนข้างง่ายเพียงแค่ปรับเปลี่ยนปริมาณกำมะถันรวมถึงชนิดและปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาถึงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ให้เหมาะสม เนื่องจากการใช้สภาวะการวัลคาไนซ์ที่ไม่เหมาะสมอาจทำให้เกิดการรีเวอร์ชัน ส่งผลให้สมบัติของยางที่ได้ไม่เป็นไปตามที่ต้องการ

การเกิดรีเวอร์ชัน

รีเวอร์ชัน คือ ปรากฏการณ์ที่ยางมีปริมาณพันธะเชื่อมโยงลดลง เมื่อได้รับความร้อนสูงเกินไปหรือวัลคาไนซ์ที่นานเกินไป (over cure) ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยาง เช่น โมดูลัส ความทนต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาดมีค่าลดลง นอกจากนี้ยังส่งผลในเชิงลบต่อสมบัติอื่นๆ อีกด้วย เช่น ความทนต่อการฉีกขาด (tear resistance) ความต้านทานต่อการล้า (fatigue resistance) และ ฮิสเทอรีซิส (hysteresis)

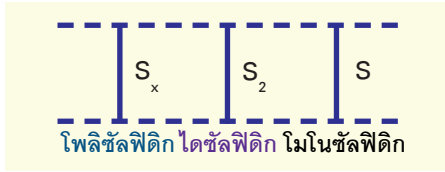


รูปที่ 1 พลของความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่มีต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์

จากรูปที่ 1 ความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยง (degree of crosslink density) มีผลต่อสมบัติของยาง กล่าวคือ ถ้าความหนาแน่นของพันธะการเชื่อมโยงสูง ค่าโมดูลัส ความแข็งแรง จะมีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่ค่าความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง

ในภาพรวมการเชื่อมโยงโมเลกุลยางในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันนั้น ในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดพันธะเชื่อมโยงแบบโพลีซัลไฟด์ (polysulfidic crosslink) กล่าวคือ พันธะเชื่อมโยงจะมีกำมะถันตั้งแต่ 3 อะตอมขึ้นไป จากนั้นพันธะเชื่อมโยงนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงใน 2 ลักษณะ ดังนี้ แบบแรกเกิดการดีซัลฟูเรชัน (desulfuration) คือ การที่กำมะถันในพันธะโพลีซัลไฟด์หลุดออกทำให้พันธะการเชื่อมโยงสั้นลง (แต่การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยังอยู่) กำมะถันที่หลุดออกจะเกิดการวัลคาไนซ์ได้อีกทำให้เกิดการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น ส่วนในแบบที่สอง คือ การแตกตัวของพันธะเชื่อมโยง (decomposition) ทำให้การเชื่อมโยงมีจำนวนลดลง และโครงสร้างของสายโซ่หลักเกิดการเปลี่ยนแปลง เช่น เกิดไซคลิกซัลไฟด์ (cyclic sulfide) คอนจูเกตไดอีนหรือไตรอีน (conjugated diene/triene) และ ไอโซเมอไรเซชันแบบซิส-ทรานส์ที่ตำแหน่งพันธะคู่ โครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นสามารถพิจารณาได้จากระบบการวัลคาไนซ์

- ระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิม (conventional vulcanization; CV) เป็นระบบที่ใช้ปริมาณกำมะถันสูงหรือมีอัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาสูง พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นแบบโพลีซัลไฟด์
- ระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient vulcanization; Semi-EV) เป็นระบบที่ใช้อัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่างระบบดั้งเดิมกับระบบประสิทธิภาพ พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นจะมีทั้งแบบโมโนซัลไฟด์หรือไดซัลไฟด์ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกับแบบโพลีซัลไฟด์
- ระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization; EV) เป็นระบบที่ใช้ปริมาณกำมะถันต่ำหรือมีอัตราส่วนของปริมาณกำมะถันต่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเป็นแบบโมโนซัลไฟด์หรือไดซัลไฟด์

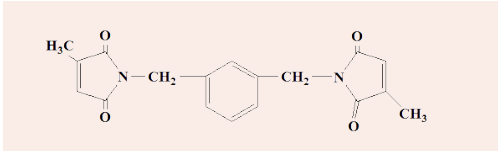


สารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน (antireversion agent)

ตัวอย่างสารต้านการเกิดรีเวอร์ชันทางการค้าที่มีใช้อยู่ในปัจจุบัน ได้แก่

1. Perkalink 900 บริษัท Flexsys
2. Duralink HTS บริษัท Flexsys
3. Vulcuren VP KA 9188 บริษัท Lanxess

1. Perkalink 900 (1,3-bis (citraconimidomethyl) benzene) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ Perkalink 900

กลไกการทำงานของ Perkalink 900

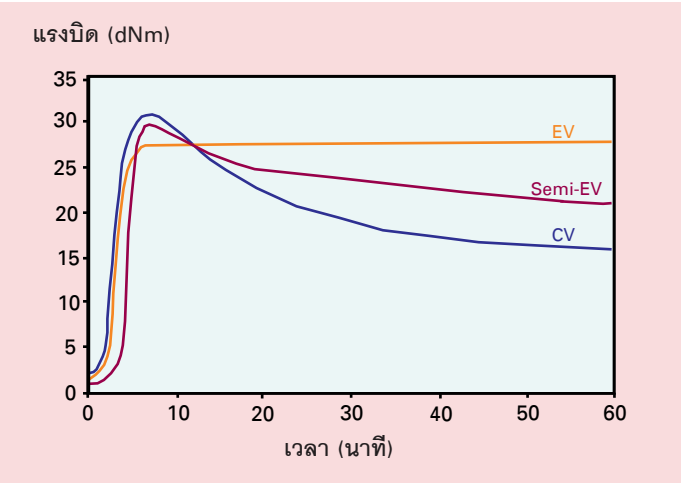
เมื่อเติม Perkalink 900 ลงไปในสูตรเคมียาง Perkalink 900 จะทำงานเฉพาะในช่วงท้ายหรือหลังจากที่ปฏิกิริยารีดอกซ์ในเซชันเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้วเท่านั้น โดยที่ สารเคมีนี้จะไม่เข้าไปรบกวนปฏิกิริยารีดอกซ์ของยาง จึงส่งผลทำให้ระยะเวลาสกอกรีซและระยะเวลาในการวัลคาไนซ์ของยางไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก เมื่อยางเกิดการวัลคาไนซ์แล้วแต่ยังคงได้รับความร้อนต่อ ในระยะนี้การเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นผ่านพันธะโพลีซัลไฟด์ที่มีความแข็งแรงต่ำจะเริ่มถูกทำลายด้วยความร้อน ในระหว่างนี้ Perkalink 900 จะเริ่มสร้างการเชื่อมโยงพันธะคาร์บอน-คาร์บอน (C-C bond) ขึ้นมาเพื่อทดแทนพันธะกำมะถันกำมะถัน (S-S bond) ที่ถูกทำลายไป (ดังแสดงในรูปที่ 5) การเชื่อมโยงใหม่ที่เกิดขึ้นค่อนข้างจะยืดหยุ่น และเสถียรต่อความร้อน สามารถที่จะช่วยปรับปรุงสมบัติทางกายภาพและความทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น



รูปที่ 5 โครงสร้างการเกิดพันธะเชื่อมโยงเมื่อใช้ Perkalink 900

รูปที่ 2 โครงสร้างพันธะการเชื่อมโยงแบบต่างๆ ของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

โดยทั่วไปรีเวอร์ชันเป็นปัญหาที่พบบ่อยในระบบการวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิมที่มีการใช้กำมะถันในสูตรค่อนข้างมาก ซึ่งปรากฏการณ์รีเวอร์ชันจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนจากการลดลงของค่าแรงบิดของกราฟที่วัดการวัลคาไนซ์ของยางหลังจากที่ยางเกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 3 การลดปริมาณของกำมะถันลงจะช่วยทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้น ส่งผลทำให้โอกาสในการเกิดรีเวอร์ชันมีน้อยลง



รูปที่ 3 ลักษณะการวัลคาไนซ์ของยางด้วยกำมะถันระบบต่างๆ

ปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารเคมีเพื่อช่วยลดหรือต้านการเกิดรีเวอร์ชัน (antireversion) ขึ้นมาเพื่อทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่มีความทนต่อความร้อนเพิ่มขึ้น และสามารถที่จะวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิสูงขึ้นได้โดยไม่ทำให้สมบัติต่างๆ ของยางเสียไป

ปริมาณการใช้ Perkalink 900 ขึ้นกับระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ กล่าวคือ ในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบประสิทธิภาพที่มีการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณสูงเมื่อเทียบกับกำมะถัน พันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบโมโนซัลฟิดิกหรือไดซัลฟิดิก ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงและทนต่อความร้อนได้ดี จึงมีโอกาสเกิดรีเวอร์ชันได้น้อย ดังนั้นปริมาณ Perkalink 900 ที่ใช้จึงน้อยตามไปด้วย ทางบริษัท Flexsys ได้แนะนำปริมาณการใช้ Perkalink 900 ในการวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถันในระบบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ปริมาณการใช้ Perkalink 900	
ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน	ปริมาณ Perkalink 900 (phr)
ระบบประสิทธิภาพถึงกึ่งประสิทธิภาพ	0.25-0.40
ระบบกึ่งประสิทธิภาพ	≤ 0.50
ระบบดั้งเดิม	≤ 0.75
สูตรเคมีที่ใช้กำมะถันปริมาณมาก	≤ 0.75

การประยุกต์ใช้งาน

ในปี ค.ศ. 1999 Datta และคณะ ได้ศึกษาการใช้ Perkalink 900 ในการวัลคาไนซ์ดอกยางรถยนต์นั่งส่วนบุคคล (passenger tire tread) ที่อุณหภูมิสูง โดยมีสูตรผสมเคมียางดังตารางที่ 2 จากนั้นจึงนำยางคอมพาวด์ไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่อง moving die rheometer (MDR) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 สูตรผสมเคมีของคอมพาวด์ดอกยาง

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)	
	สูตร 1	สูตร 2
ยาง SBR 1712	82.5	82.5
ยาง BR CB29	55	55
เขม่าดำ (N220)	70	70
ซิงก์ออกไซด์	3	3
กรดสเตียริก	2	2
6PPD	1	1
TMQ	2	2
ไข (microcrystalline wax)	3	3
TBBS	1	1
กำมะถัน	2	2
Perkalink 900	-	0.75

หมายเหตุ: 1. 6PPD = N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
 2. TMQ = 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline
 3. TBBS = N-tert.butyl-2-benzothiazole sulfenamide

ตารางที่ 3 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางที่อุณหภูมิ 170°C

	สูตร 1	สูตร 2
Delta S (Nm)	1.14	1.15
M _L (Nm)	0.24	0.24
t ₂ (min)	3.0	3.1
t ₉₀ (min)	6.4	6.5

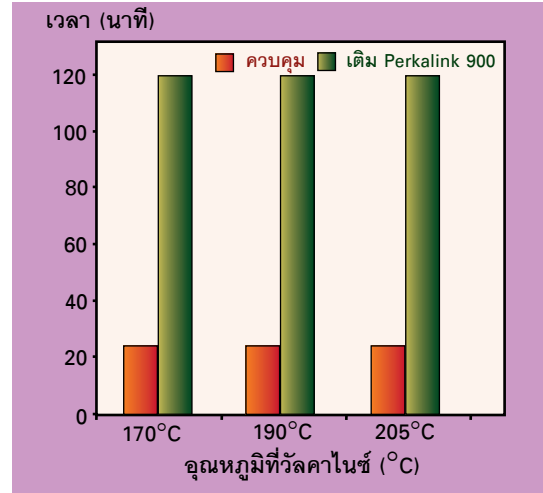
จากตารางที่ 3 พบว่ายางที่มีการเติม Perkalink 900 (สูตร 2) ใช้เวลาในการวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกับยางที่ไม่เติม Perkalink 900 (สูตร 1) แสดงให้เห็นว่าการเติม Perkalink 900 ไม่มีผลต่อสมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง หลังจากนั้นได้มีการศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์กับสมบัติของยางได้ผลการทดสอบดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ผลการทดสอบสมบัติของยาง

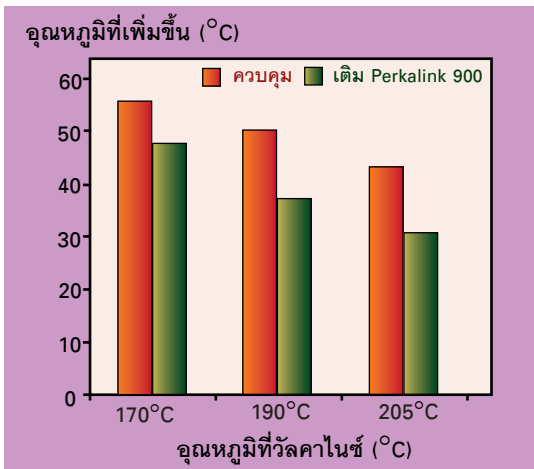
	สูตร 1			สูตร 2		
	170	190	205	170	190	205
อุณหภูมิที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (°C)	170	190	205	170	190	205
เวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (นาที)	20	15	10	20	15	10
โครงสร้างการเชื่อมโยงโมเลกุล						
ความหนาแน่นในการเชื่อมโยง*	4.48	3.80	3.20	4.56	4.20	4.08
พันธะโพลีซัลฟิดิก	2.08	1.50	0.90	1.95	1.52	1.01
พันธะไดซัลฟิดิก	0.42	0.30	0.20	0.40	0.42	0.45
พันธะโมโนซัลฟิดิก	1.98	2.00	2.10	1.95	1.90	2.15
พันธะคาร์บอน-คาร์บอน	-	-	-	0.26	0.36	0.47
สมบัติ						
50% โมดูลัส (MPa)	1.0	0.9	0.85	1.0	1.0	1.0
300% โมดูลัส (MPa)	6.7	6.1	5.8	6.7	6.8	7.1
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	21.1	20.0	19.2	21.3	21.8	20.8
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	675	715	690	670	675	660
ความทนต่อการฉีกขาด (kN/m)	45	40	-	50	55	-
ความต้านทานต่อการสึกกร่อนแบบ DIN - ปริมาตรสูญเสียน้ำ (mm ³)	105	120	130	90	100	100
โมดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus) (MPa)	5.02	4.32	4.24	5.02	4.80	4.70
โมดูลัสหยุ่นหนืด (viscous modulus) (MPa)	1.04	0.98	0.98	1.01	0.96	0.95
แทนเดลต้า	0.207	0.226	0.231	0.201	0.200	0.202

หมายเหตุ: ความหนาแน่นในการเชื่อมโยง = $(2\bar{M}_c \text{ Chem})^{-1} \times 10^5 \text{ g/mol/g RH}$

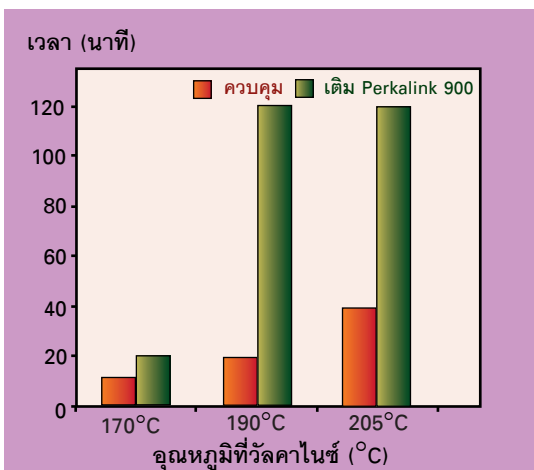
จากตารางที่ 4 เมื่อศึกษาผลของการเพิ่มอุณหภูมิต่อสมบัติของยาง พบว่ายางที่ไม่เติม Perkalink 900 (สูตร 1) จะมีความหนาแน่นในการเชื่อมโยงลดลงค่อนข้างมากเมื่ออุณหภูมิในการวัลคาไนซ์เพิ่มขึ้น ทำให้สมบัติความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาด และโมดูลัสมีค่าลดลง ส่วนยางที่เติม Perkalink 900 (สูตร 2) นั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการวัลคาไนซ์ให้สูงขึ้น สมบัติเชิงกลต่างๆ ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงมากนัก นอกจากนี้ยังพบว่า การเชื่อมโยงแบบคาร์บอน-คาร์บอนมีแนวโน้มสูงขึ้นตามอุณหภูมิการวัลคาไนซ์ ซึ่งจะส่งผลทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้นและมีสมบัติต่างๆ ดีขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 6-8 โดยเปรียบเทียบสมบัติความร้อนสะสม (heat build up) และความทนต่อการระเบิด (blow out time) ของยางทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C



รูปที่ 8 เวลาในการระเบิดหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C



รูปที่ 6 ความร้อนสะสม

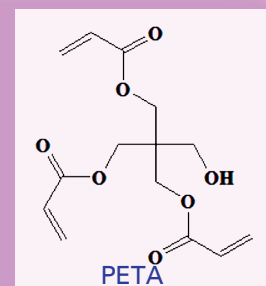
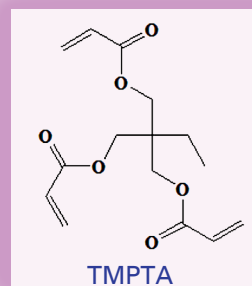


รูปที่ 7 เวลาในการเปิดก่อนบ่มเร่ง

จากรูปที่ 6 พบว่ายางสูตรที่เติม Perkalink 900 จะมีความร้อนสะสมต่ำกว่ายางสูตรที่ไม่เติม Perkalink 900 ในทุกๆ อุณหภูมิที่วัลคาไนซ์ และเมื่อทดสอบความทนต่อการระเบิดทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C (รูปที่ 7-8) พบว่ายางสูตรที่มีการเติม Perkalink 900 จะเกิดการระเบิดช้ากว่ายางที่ไม่เติม Perkalink 900 อย่างชัดเจน ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีการเชื่อมโยงแบบพันธะคาร์บอน-คาร์บอนเกิดขึ้นจึงทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้น

2. สารประกอบอะคริเลต

สารเคมีกลุ่มนี้มีหมู่ฟังก์ชันคล้ายกับ Perkalink 900 ตัวอย่างสารประเภทนี้ได้แก่ trimethylolpropane triacrylate (TMPTA), pentaerythriol triacrylate (PETA)



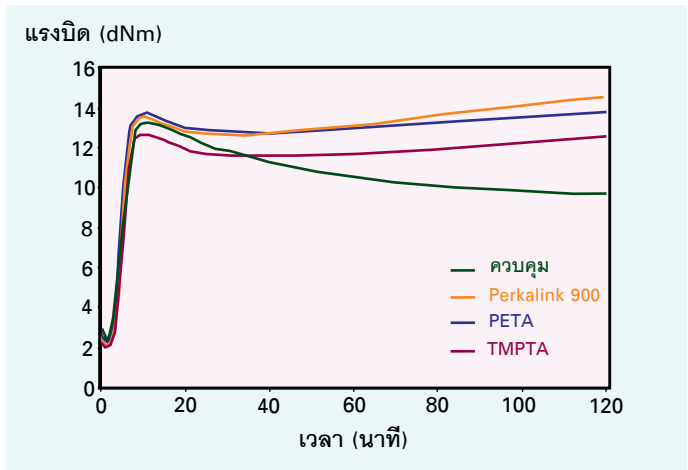
รูปที่ 9 โครงสร้างทางเคมีของสารประกอบอะคริเลต

กลไกการทำงานของสารประกอบอะคริเลต

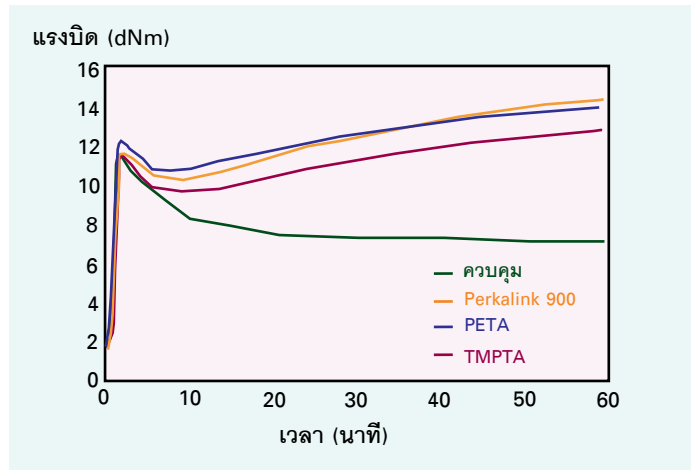
สารประกอบอะคริเลตจะมีกลไกการทำงานคล้ายกับ Perkalink 900 คือ จะเริ่มทำงานหลังจากที่ยางวัลคาไนซ์สมบูรณ์แล้ว โดยเกิดปฏิกิริยา Diels-Alder แล้วทำให้เกิดการสร้างพันธะเชื่อมโยงใหม่เป็นพันธะคาร์บอน-คาร์บอน (C-C bond) ทำให้ยางมีความเสถียรทางความร้อนเพิ่มขึ้น

การประยุกต์ใช้งาน

ในปี ค.ศ. 2001 Blok และคณะ ได้ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้สารด้านการเกิดรีเวอร์ชัน Perkalink 900 เทียบกับสารประกอบอะคริเลต (TMPTA และ PETA) โดยในขั้นตอนการบดผสมจะใช้เครื่องบดผสมระบบปิดแบบนบุรี (banbury type internal mixer) บดผสมแบบสองขั้นตอน จากนั้นนำคอมพาวด์ไปทดสอบสมบัติการวัลคาไนซ์โดยใช้เครื่อง moving die rheometer (MDR) ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 10-11



รูปที่ 10 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 155°C ของยางธรรมชาติที่ใช้สารด้านการเกิดรีเวอร์ชันชนิดต่างๆ



รูปที่ 11 สมบัติการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 180°C ของยางธรรมชาติที่ใช้สารด้านการเกิดรีเวอร์ชันชนิดต่างๆ

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารด้านการเกิดรีเวอร์ชันแต่ละชนิดไม่มีผลต่ออัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ แต่มีผลทำให้ยางมีพันธะการเชื่อมโยงสูงขึ้น (ดูจากค่าแรงบิดที่เพิ่มขึ้น) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของพันธะการเชื่อมโยงดังกล่าวเชื่อว่าเกิดจากพันธะเชื่อมโยงใหม่ที่เกิดขึ้นแทนที่พันธะเชื่อมโยงแบบโพลีซัลไฟดิกที่ถูกทำลายไปด้วยความร้อน เมื่อศึกษาสมบัติของยางที่ได้จากการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 180°C ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 5

จากผลที่แสดงในตารางที่ 5 จะเห็นว่ายางที่วัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 2.4 นาที เป็นระยะเวลาที่ยางทั้ง 4 สูตรเกิดการวัลคาไนซ์อย่างสมบูรณ์ ยางทั้ง 4 สูตรจะมีสมบัติเชิงกลค่อนข้างใกล้เคียงกันแต่เมื่อเพิ่มเวลาในการวัลคาไนซ์เป็น 8.4 นาที ซึ่งเป็นระยะเวลาที่ทำให้ยางเริ่มเกิดการรีเวอร์ชัน พบว่ายางคอมพาวด์สูตรควบคุมจะมีค่าโมดูลัส ความทนต่อแรงดึง และความทนต่อการฉีกขาดต่ำกว่ายางที่เติมสารด้านการเกิดรีเวอร์ชัน (สูตร 2-4) และเมื่อเพิ่มเวลาในการวัลคาไนซ์ให้ยาวขึ้นอีกเป็น 24 นาที พบว่ายางคอมพาวด์สูตร 2-4 จะมีสมบัติความทนต่อแรงดึงและความทนต่อการฉีกขาดที่ดีกว่ายางสูตรควบคุม ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าการเติมสารด้านการเกิดรีเวอร์ชันจะช่วยทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้นเพราะหลังจากวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลานาน สมบัติเชิงกลของยางเกิดการเปลี่ยนแปลงหรือด้อยลงเพียงเล็กน้อย

ตารางที่ 5 สมบัติของยาง

	สูตร 1 (ควบคุม)	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4
สารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน	-	Perlink 900	PETA	TMPTA
สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง ที่ 155°C				
t ₉₀ (min)	6.94	6.50	7.12	6.70
สมบัติการวัลคาไนซ์ของยาง ที่ 180°C				
t ₉₀ (min)	1.48	1.44	1.50	1.54
สมบัติ (วัลคาไนซ์ที่ 180°C เป็นเวลา 2.4 นาที)				
300%โมดูลัส (MPa)	9.1	8.8	9.4	8.8
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	22.6	21.2	22.2	22.0
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	570	551	561	583
จำนวนรอบที่ทำให้เสื่อมสภาพ (รอบ)	535,000	461,000	482,000	520,000
สมบัติเชิงพลวัต				
- โมดูลัสสะสมที่ 40% (kPa)	682	680	688	666
- แทนเดลต้าที่ 40%	0.099	0.098	0.098	0.091
สมบัติ (วัลคาไนซ์ที่ 180°C เป็นเวลา 8.4 นาที)				
300%โมดูลัส (MPa)	7.3	8.1	9.4	8.2
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	18.6	20.2	20.7	19.5
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	570	561	525	554
จำนวนรอบที่ทำให้เสื่อมสภาพ (รอบ)	462,000	420,000	388,000	375,000
สมบัติเชิงพลวัต				
- โมดูลัสสะสมที่ 40% (kPa)	528	603	634	579
- แทนเดลต้าที่ 40%	0.141	0.126	0.125	0.128
สมบัติ (วัลคาไนซ์ที่ 180°C เป็นเวลา 24 นาที)				
300%โมดูลัส (MPa)	5.9	10.0	10.4	9.1
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	13.1	18.1	18.3	18.4
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	503	465	456	501
จำนวนรอบที่ทำให้เสื่อมสภาพ (รอบ)	366,000	417,000	353,000	325,000
สมบัติเชิงพลวัต				
- โมดูลัสสะสมที่ 40% (kPa)	454	724	737	652
- แทนเดลต้าที่ 40%	0.172	0.108	0.115	0.117

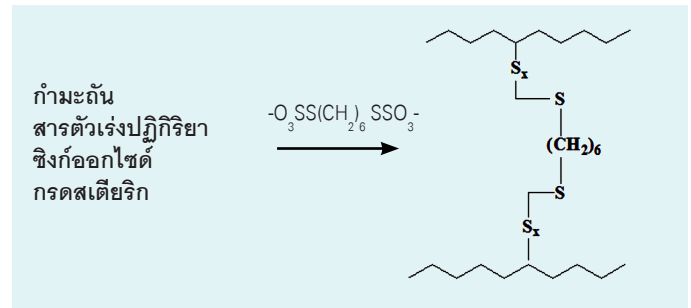
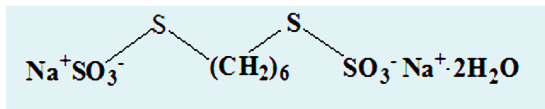
นอกจากนี้การทดสอบสมบัติวิสโคอิลาสติก (viscoelastic properties) ของยางวัลคาไนซ์ที่วัดโดยใช้เครื่อง rubber process analyzer (RPA) ที่ความถี่ 11 เฮิร์ตซ์ ณ อุณหภูมิ 100°C พบว่า ยางสูตรที่มีการเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน (สูตร 2-4) จะมีค่าแทนเดลต้าที่ต่ำกว่ายางสูตรควบคุม แสดงว่ายางที่มีการเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชันจะมีสมบัติความต้านทานต่อการหมุน (rolling resistance) และความร้อนสะสม (heat build up) ที่ดีกว่ายางที่ไม่เติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน

3. Duralink HTS (hexamethylene 1,6-bis (thiosulfate) disodium salt) มีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 12

กลไกการทำงานของ Duralink HTS

Duralink HTS จะทำหน้าที่ในการสร้างพันธะเชื่อมโยงแบบไฮบริด (hybrid crosslink) และลดอัตราเร็วในการแตกสลายของพันธะโพลีซัลไฟด์ ทำให้พันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากขึ้น นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติการบ่มเร่งด้วยความร้อนและสมบัติเชิงพลวัตของยาง

สำหรับปริมาณการใช้ Duralink HTS นั้นทางบริษัท Flexsys แนะนำให้ใช้ในปริมาณ 1-3 phr สำหรับช่วยในการปรับปรุงสมบัติความทนต่อความร้อนและสมบัติเชิงพลวัตของยาง



รูปที่ 12 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ Duralink HTS

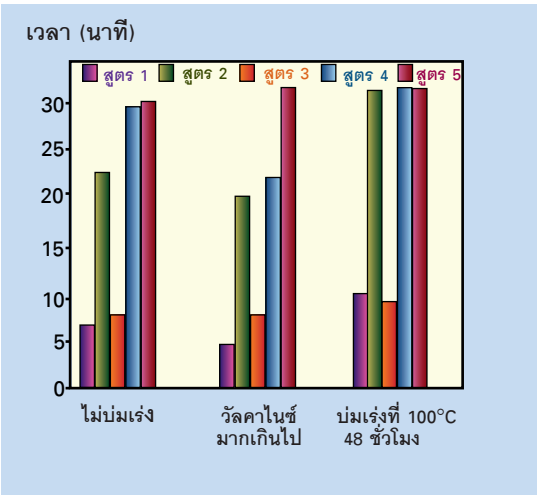
รูปที่ 13 การเกิดพันธะเชื่อมโยงแบบไฮบริดเมื่อเติม Duralink HTS

ทางบริษัท Flexsys ได้ศึกษากระบวนการวัลคาไนซ์ของยาง โดยปรับเปลี่ยนสารตัวเร่งปฏิกิริยาและเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชันสองชนิด (Perkalink 900 และ Duralink HTS) โดยมีสูตรผสมเคมีดังแสดงในตารางที่ 6 จากนั้นจึงทดสอบสมบัติต่างๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 14-16

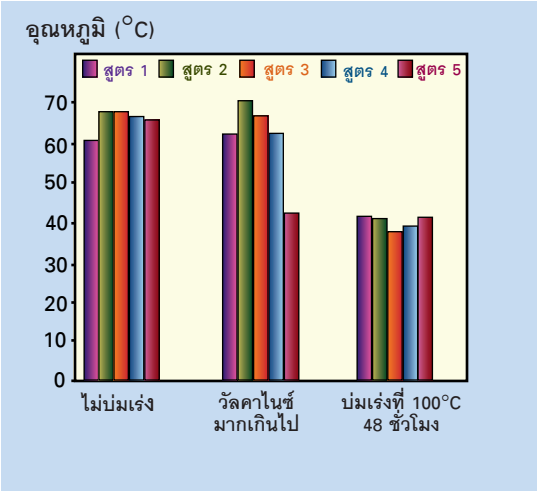
ตารางที่ 6 สูตรผสมเคมียาง

สูตรผสมเคมี	ปริมาณ (phr)				
	สูตร 1 (CV)	สูตร 2 (Semi-EV)	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5
ยางแท่ง SMR			100		
เขม่าดำ (N330)			50		
น้ำมันอะโรมาติก			5		
ซิงก์ออกไซด์			5		
กรดสเตียริก			2		
กำมะถัน	2.5	1.5	2.5	2.5	2.5
TBBS	0.6	1.5	0.6	0.6	0.6
Duralink HTS	-	-	2.0	-	2.5
Perkalink 900	-	-	-	0.75	1.0

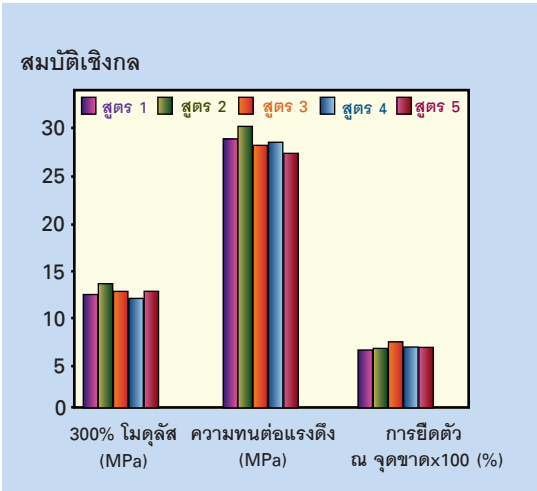
หมายเหตุ: TBBS = N-tert.butyl-2-benzothiazole sulfenamide



รูปที่ 14 เวลาที่ใช้ในการระเบิดของยางวัลคาไนซ์



รูปที่ 15 อุณหภูมิของยางวัลคาไนซ์ขณะเกิดการระเบิด



รูปที่ 16 สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์

รูปที่ 14 แสดงระยะเวลาที่ทำให้เกิดการระเบิดของยางวัลคาไนซ์ชนิดต่างๆ (ยางที่ไม่บ่มแรง ยางที่วัลคาไนซ์มากเกินไป และยางที่บ่มแรงที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง) จากรูปพบว่า ยางสูตรที่มีการเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชัน Perkalink 900 (สูตร 4) และยางสูตรที่มีการเติม Perkalink 900 ร่วมกับ Duralink HTS (สูตร 5) จะเกิดการระเบิดช้ากว่ายางที่ใช้ Duralink HTS เพียงอย่างเดียว (สูตร 3)

รูปที่ 15 แสดงผลการทดสอบการวัดอุณหภูมิของยางขณะเกิดการระเบิด พบว่ายางที่ไม่ได้บ่มแรงการเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชันลงไปจะไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่ออุณหภูมิของยางขณะเกิดการระเบิด แต่เมื่อพิจารณายางที่วัลคาไนซ์มากเกินไป พบว่ายางที่มีการเติม Perkalink 900 ร่วมกับ Duralink HTS (สูตร 5) จะมีอุณหภูมิขณะเกิดการระเบิดต่ำกว่ายางที่มีการเติมเฉพาะ Perkalink 900 หรือ Duralink HTS แต่เพียงอย่างเดียว และเมื่อพิจารณายางที่ผ่านการบ่มแรง พบว่าการใช้ Perkalink 900 ร่วมกับ Duralink HTS (สูตร 5) จะส่งผลต่ออุณหภูมิของยางขณะเกิดระเบิดไม่แตกต่างจากยางที่มีการวัลคาไนซ์มากเกินไป ซึ่งถ้าใช้ Perkalink 900 หรือ Duralink HTS อุณหภูมิของยางที่เกิดการระเบิดจะใกล้เคียงกัน

รูปที่ 16 แสดงสมบัติเชิงกลของยางที่ไม่ได้บ่มแรงทั้ง 5 สูตร พบว่ายางทั้ง 5 สูตรมีค่าโมดูลัส ความทนต่อแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเติมสารต้านการเกิดรีเวอร์ชันไม่ได้ส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลของยาง

ในภาพรวมการใช้สารต้านการเกิดรีเวอร์ชันทั้งสองชนิด (Perkalink 900 และ Duralink HTS) สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 7 เช่น ในกรณีที่ชิ้นงานมีความหนาต้องใช้เวลาในการวัลคาไนซ์นานหรือต้องใช้อุณหภูมิในการวัลคาไนซ์สูง ควรเลือกใช้สาร Perkalink 900 เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการช่วยยืดเวลาในการวัลคาไนซ์และสามารถอบชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงได้ แต่ในกรณีที่ต้องการใช้งานเชิงพลวัต ควรเลือกใช้ Duralink HTS

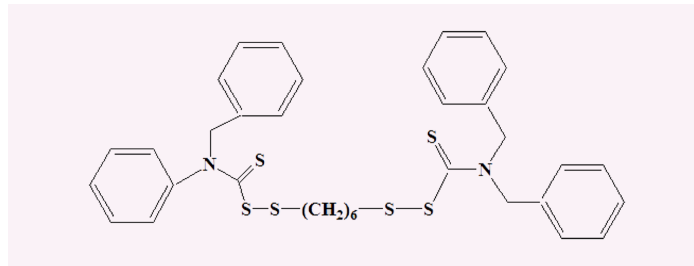
ตารางที่ 7 ผลการใช้งานของสาร Perkalink 900 และ Duralink HTS

การใช้งาน	Perkalink 900	Duralink HTS
ความต้านทานต่อการเกิดรีเวอร์ชัน (reversion resistance)		
- การยืดเวลาในการวัลคาไนซ์ (extended cure)	E	G/E
- การวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูง (high temperature cure)	E	G/E
ฮิสเทอรีซิส (hysteresis)		
- ความร้อนสะสม (heat build up)	E	G/E
- ความต้านทานต่อการระเบิด (blow out resistance)	E	G
ความต้านทานต่อการเกิดสกอร์ช (scorch resistance)	N	M
อัตราการวัลคาไนซ์ (cure rate)	N	M
ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance)	M/G	G
ความต้านทานต่อการขยายตัวของรอยแตกอันเนื่องมาจากความล้า (fatigue crack growth resistance)	G	E
ชนิดของยาง	NR, SBR, BR, NBR, IIR, CIIR	NR, SBR, BR, NBR

หมายเหตุ: - จากตารางใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาไดไทโอฟอสเฟต (dithiophosphate accelerator) คือ Vulco ZBPD และสารให้กำมะถัน (sulfur donor) คือ Sulfasan DTDM วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันแบบ EV และ Semi-EV

- E= Excellent G=Good M=Moderate P=Poor L=Long F= Fast N=No หรือ little effect

4. Vulcuren VP KA 9188 (1,6-bis (N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 17



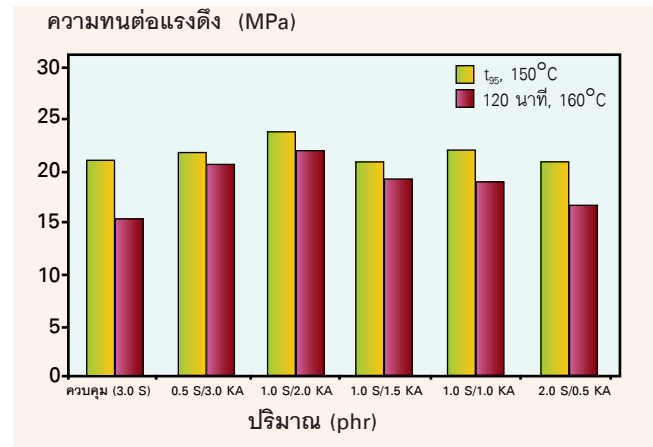
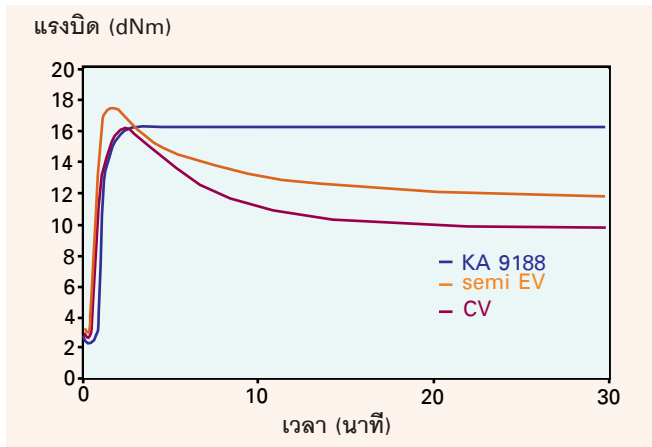
รูปที่ 17 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ Vulcuren VP KA 9188

กลไกการทำงานของ Vulcuren VP KA 9188

สารเคมีชนิดนี้จะสร้างพันธะเชื่อมโยงแบบไฮบริด (hybrid crosslink) และลดจำนวนกำมะถันในสายโซ่โมเลกุลยางลง ทำให้ยางมีความเสถียรต่อความร้อน

การประยุกต์ใช้งาน

ในปี ค.ศ. 2001 Buding และคณะ ได้ศึกษาการวัลคาไนซ์คอมพาวด์ดอกยางรถบรรทุก โดยใช้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิม แบบกึ่งประสิทธิภาพ และการวัลคาไนซ์ร่วมกับการใช้สาร 1,6-bis (N,N' dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane (KA 9188) ที่อุณหภูมิ 150°C และ 180°C พบว่าสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางทั้งสามสูตรที่อุณหภูมิ 150°C ไม่แตกต่างกันมากนัก แต่เมื่อใช้อุณหภูมิวัลคาไนซ์ที่สูงขึ้น (180°C) จะเห็นแนวโน้มการเกิดรีเวอร์ชันของยางที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิมและระบบกึ่งประสิทธิภาพอย่างชัดเจน แต่สำหรับยางที่ใช้ KA 9188 จะไม่พบการเกิดรีเวอร์ชัน ดังแสดงในรูปที่ 18

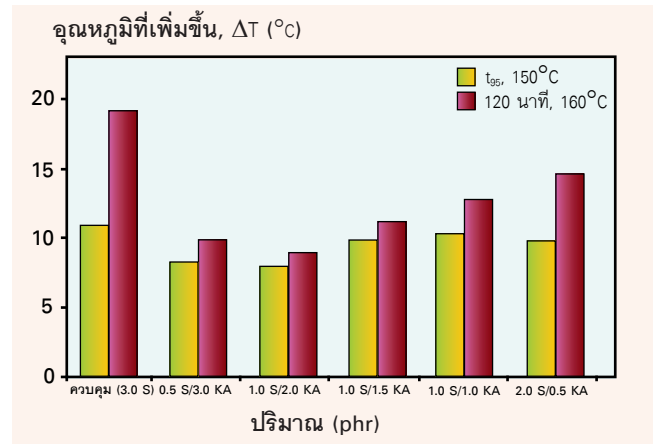


รูปที่ 18 สมบัติการวัลคาไนซ์ของคอมพาวด์ดอกยาง
รสนรทุกที่อุณหภูมิ 180°C

เมื่อนำชิ้นงานไปทดสอบการบ่มแรงด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 7 วัน พบว่ายางที่ใช้ KA 9188 จะมีค่าความทนต่อแรงดึงและค่าการยืดตัว ณ จุดขาด สูงกว่ายางที่ใช้ระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันแบบดั้งเดิมและแบบกึ่งประสิทธิภาพ ส่วนค่าความต้านทานต่อการสึกกร่อนแบบ DIN (DIN abrasion) พบว่ายางที่ใช้ KA 9188 จะมีปริมาตรยางสูญเสียน้อยกว่ายางสูตรที่ไม่ได้ใช้ KA 9188

นอกจากนี้ทางผู้วิจัยได้ศึกษาอัตราส่วนระหว่างปริมาณ KA 9188 กับกำมะถัน ในการผลิตคอมพาวด์ NR/BR ขึ้นส่วนด้านในของยางรถบรรทุก เช่น ขอบยาง โครงยาง หรือเบรกเกอร์ พบว่าสำหรับการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 150°C เมื่อใช้ KA 9188 ร่วมกับกำมะถันจะช่วยยืดระยะเวลาสกร๊ช และเมื่อวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิ 180°C พบว่า เมื่อใช้ปริมาณกำมะถันลดลงการเกิดริเวอรัชันจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเมื่อวัลคาไนซ์มากเกินไป (overcure) ยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ KA 9188 และกำมะถัน (มากกว่า 1 phr) จะมีค่าโมดูลัสความทนต่อแรงดึง และความแข็งเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ในขณะที่ยางในสูตรควบคุม (ใช้กำมะถันอย่างเดียวในปริมาณ 3 phr) มีสมบัติเชิงกลลดลงค่อนข้างมากดังแสดงในรูปที่ 19 นอกจากนี้ความร้อนสะสมของยางวัลคาไนซ์เมื่อใช้ KA 9188 ในปริมาณมากถึงระดับหนึ่งจะมีค่าที่ดีกว่าดังแสดงในรูปที่ 20

รูปที่ 19 ความทนต่อแรงดึงของคอมพาวด์ NR/BR



รูปที่ 20 ความร้อนสะสมของคอมพาวด์ NR/BR

ในปี ค.ศ. 2002 Choi และคณะ ได้ศึกษาการใช้ 1,6-bis (N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane (DBTH) ร่วมกับสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเบนโซไทโอะโซล ซัลฟีนามาไมด์ (benzothiazole sulfenamide) พบว่าเมื่อวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูงจะไม่เกิดยางตาย (scorch safety) นอกจากนี้ยังสามารถช่วยลดความหนืดของยางคอมพาวด์ลง และทำให้สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบตัวเร่งสองชนิดนี้มีค่าโมดูลัสและความทนต่อแรงดึงสูงกว่ายางที่ไม่ใช้ DBTH แสดงให้เห็นว่าการใช้ DBTH จะช่วยเพิ่มความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงให้สูงขึ้น และยังช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความร้อนสะสมให้ดีขึ้นด้วย

สรุป

การใช้สารต้านการเกิดรีเวอร์ชันนอกจากจะช่วยลดการเกิดรีเวอร์ชันแล้ว ยังช่วยทำให้ยางมีความทนต่อความร้อนสูงขึ้น สามารถวัลคาไนซ์ยางที่อุณหภูมิสูงขึ้นได้โดยที่ไม่ทำให้สมบัติเชิงกลของยางวัลคาไนซ์เสียไปและยังสามารถช่วยปรับปรุงประสิทธิภาพทางด้านความร้อนสะสม และความต้านทานต่อการระเบิดได้อีกด้วย แต่การจะใช้เลือกใช้สารต้านการเกิดรีเวอร์ชันชนิดใดหรือปริมาณเท่าใดนั้น ผู้ประกอบการจะต้องพิจารณาถึงประเภทของผลิตภัณฑ์ที่จะนำไปใช้งานและสภาวะแวดล้อมที่จะนำไปใช้งานด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Datta, R.N. and Ingham, F.A.A., “High temperature curing of passenger tires by using 1,3 bis-(citraconimidomethyl) benzene”, *KGK*, **52**, 758, (1999)
2. Blok, E.J., Kraleovich, M. L. and Varner, J.E., “Preliminary studies on new anti-reversion agents for the sulfur vulcanization of diene rubber”, *Rubber Chem Technol.*, **73**, 114, (2001)
3. Buding H., Jeske, W. and Weidenhaupt, H.J. “Vulcuren trial product KA 9188-A new bifunctional crosslinker for diene rubber”, *KGK*, **54**, 8, (2001)
4. Choi, S.S., Park, B.H., Lee, S. G. and Kim, B. T., “Binary cure systems of 1,6-Bis (N,N'-dibenzylthiocarbamoyldithio)-hexane and benzothiazole sulfenamides in carbon black-filled natural rubber compounds”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **23**, 320, (2002)
5. www.flexsys.com
6. กนกทิพย์ บุญเกิด “การเกิดรีเวอร์ชันเมื่อวัลคาไนซ์ยางด้วยกำมะถัน” *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี* ยาง, 1(1), 5-10, (2550)
7. พงษ์ธร แซ่ฮุย “แนวโน้มการพัฒนาเทคโนโลยีการวัลคาไนซ์” *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี* ยาง, 3(1), 5-14, (2552)
8. พงษ์ธร แซ่ฮุย “สารเคมียาง” พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.

ดร.ณิ เจริญสุข

การศึกษา: ปริญญาโท (ปีเตอร์เคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถานที่ทำงานปัจจุบัน: เจ้าหน้าที่สารสนเทศ

ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย มหาวิทยาลัยมหิดล