

## บทที่ 2 ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์



### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) [8,12,23]

พืชที่ให้ยางธรรมชาติเป็นไม้ยืนต้นขนาดใหญ่ที่เรียกว่า ต้นยางพารา มีชื่อทางพฤกษศาสตร์ว่า *Hevea brasiliensis* ซึ่งแต่เดิมมีอยู่เฉพาะในทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น และได้มีผู้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา ภูมิอากาศแบบร้อนชื้นจะเหมาะสำหรับการเจริญเติบโตของต้นยางพารา เช่น ในแถบภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ซึ่งในปัจจุบันสามารถผลิตยางธรรมชาติได้มากกว่า 90 % ของยางธรรมชาติที่ใช้ในโลกที่เหลือได้มาจากแถบแอฟริกากลาง สำหรับประเทศไทยสามารถปลูกยางพาราได้งอกงามดีทางภาคใต้และภาคตะวันออก

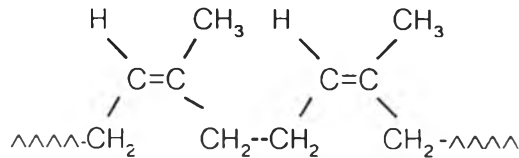
เมื่อต้นยางโตเต็มที่แล้วชาวสวนจะเก็บน้ำยางโดยการกรีดเปลือกของลำต้น (tapping) ให้น้ำยางไหลซึมออกมา น้ำยางที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นข้นคล้ายน้ำมัน มีกลิ่นหอมเล็กน้อยประกอบด้วยอนุภาคขนาดเล็ก ๆ แขนงลอยอยู่ในน้ำในลักษณะอิมัลชัน (emulsion) มีเนื้อของแข็ง 30 - 40 % ขึ้นกับพันธุ์ของต้นยาง อายุของต้นยาง และฤดูกาล

การแปรรูปน้ำยางให้เป็นยางดิบมีหลายลักษณะต่าง ๆ กัน คืออยู่ในรูปของน้ำยางข้น (concentrated latex) หรือยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet, RSS) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air-dried sheet, ADS) ยางเครพขาว (crepes) หรือยางแท่ง (block rubber) เป็นต้น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบป้อนโรงงานผลิตผลิตภัณฑ์ยางประเภทต่าง ๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ที่นอนฟองน้ำ และรองเท้ายาง เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากยางมีสมบัติพิเศษแตกต่างจากวัสดุอื่น ๆ คือ มีความยืดหยุ่นดี นอกจากนี้ยังมีเนื้อที่บวม สามารถกั้นน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางจึงเป็นวัสดุที่มีประโยชน์และมีคุณค่ามาก

ยางธรรมชาติเป็นยางที่เหมาะสมสำหรับใช้ผลิตวัตถุสำเร็จรูปทั่วไปที่ไม่ต้องการสมบัติพิเศษ เช่น การทนต่อน้ำมัน หรือทนต่อความร้อนที่อุณหภูมิสูง ๆ ถึงแม้ว่าในปัจจุบันจะมีการผลิตยางสังเคราะห์ขึ้นหลายชนิด แต่ปริมาณการใช้ยางธรรมชาติเพื่อผลิตวัตถุสำเร็จรูปยางก็ยังสูงอยู่ เนื่องจากยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ มีความต้านทานแรงดึง (tensile strength) และความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ดีมาก มีความสามารถในการกระดอน (resilience) สูง มีสมบัติเหนียวติดกันเองดีมาก การเกิดความร้อนสะสมต่ำ และมีความต้านทานต่อการซึมผ่านของแก๊สดี

### 2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีว่า พอลิไอโซพรีน (polyisoprene,  $(C_5H_8)_n$ ) ซึ่งได้จากหน่วยของไอโซพรีนต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ลักษณะของ cis- configuration เป็นดังนี้



รูปที่ 2.1 ลักษณะของ cis – configuration ของยางธรรมชาติ [6]

ส่วนยางธรรมชาติชนิดอื่น ๆ เช่น ยางฮีเวีย (hevea rubber) มีโครงสร้างเป็น cis 1,4 polyisoprene ยางกัตตาเปอร์ชา (gutta-percha) และยางบาลาตา (balata) มีโครงสร้างเป็น trans 1,4 polyisoprene ซึ่งต้นกัตตามีอยู่ในประเทศมาเลเซีย ส่วนบาลาตามีอยู่ในบริเวณชายฝั่งตะวันออกเฉียงเหนือของทวีปอเมริกาใต้ และในประเทศอินโดนีเซีย ซึ่งไม่ค่อยมีความสำคัญในทางการค้ามากนักมีการใช้งานน้อยแต่เดิมใช้ทำฉนวนหุ้มสายเคเบิลใต้น้ำ ปัจจุบันใช้ทำที่หุ้มลูกกอล์ฟและกาวพิเศษบางชนิดเท่านั้น ทั้งนี้เพราะน้ำยางเกิดการแข็งตัวได้เร็วมากในอากาศ

### 2.1.2 น้ำยางธรรมชาติ (Natural Rubber Latex) [8]

น้ำยางที่ได้จากต้นยางมีสีขาวขุ่นข้นคล้ายน้ำนม มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ความหนาแน่นประมาณ 0.975 – 0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่า pH 6.5 – 7.0 น้ำยางจะมีอนุภาคขนาดต่าง ๆ กันแขวนลอยหรือกระจายอยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว (disperse medium) โดยอนุภาคเหล่านี้จะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเล็กกว่า 5 ไมครอน และมีประจุเป็นลบซึ่งผลักกันตลอดเวลาจึงทำให้อนุภาคเหล่านี้สามารถแขวนลอย และคงสภาพเป็นยางเหลวอยู่ได้นานจนกว่าจะมีภาวะแวดล้อมและปัจจัยต่าง ๆ มารบกวนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง

น้ำยางมีลักษณะเป็นสารละลายคอลลอยด์ (colloid) ชนิดที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (hydrosol) แต่มีลักษณะพิเศษ คือ น้ำยางมีลักษณะก้ำกึ่งระหว่างสารที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และสารที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) แต่ลักษณะที่ไม่ชอบน้ำจะเด่นชัดกว่า นอกจากนี้น้ำยางยังประกอบไปด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง ได้แก่ สารพวกโปรตีนและกรดอะมิโน ไบมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุมูลของโลหะเป็นต้น

### 2.1.3 ยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ [5]

#### 1) ยางแผ่นรมควัน (Ribbed Smoked Sheet, RSS)

ประเทศไทยสามารถผลิตยางแผ่นรมควันได้ประมาณ 80 % ของยางดิบที่ผลิตได้ทั้งหมดส่วนใหญ่ได้จากสวนยางขนาดเล็ก ซึ่งจะทำให้การแปรรูปน้ำยางสดเหล่านี้ให้เป็นยางแผ่นดิบไม่รมควัน (Unsmoked Sheet) โดยนำยางแผ่นดิบที่ได้มาผึ่งทำให้แผ่นยางที่ได้มีความชื้นลดลง สำหรับการจัดชั้นของยางนั้นจะดูด้วยสายตา โดยพิจารณาจาก ขนาด รูปร่าง ความหนา สี เชื้อรา บนแผ่นยางความสม่ำเสมอของตำหนิจากการรมควัน ความชื้น สิ่งแปลกปลอม เป็นต้น

การจัดชั้นคุณภาพของยางแผ่นรมควันสามารถแบ่ง ได้เป็นชั้นต่าง ๆ ดังนี้ คือ

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 1 พิเศษ

เป็นยางแผ่นรมควันที่มีการควบคุมการผลิตอย่างเข้มงวด ก้อนยางแต่ละก้อนต้องไม่ขึ้นราไม่ปรากฏจุดหรือริ้วรอยของยางถูกรมควันมากเกินไป แผ่นยางต้องแห้งดี สะอาดรมควันสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น ปราศจากฟองอากาศ สิ่งสกปรก ตลอดจนสิ่งแปลกปลอมอื่น ๆ

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 1

ก้อนยางแต่ละก้อนต้องไม่ขึ้นรา ไม่ปรากฏจุดหรือริ้วรอยของยางถูกรมควันมากหรือน้อยเกินไป ยางต้องแห้งดี สะอาด รมควันสม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น ปราศจากฟองอากาศ สิ่งสกปรก ตลอดจนสิ่งแปลกปลอมอื่น ๆ

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 2

ก้อนยางแต่ละก้อนมีราขึ้นได้บ้าง แต่ต้องไม่เกิน 5 % แผ่นยางมีฟองอากาศบ้าง แต่ปราศจากร่องรอยของการถูกรมควันไม่สม่ำเสมอ ยางต้องแห้งดี สะอาด ไม่มีจุดต่างของสิ่งสกปรกหรือสิ่งแปลกปลอม

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 3

ก้อนยางมีราขึ้นได้บ้าง แต่ต้องไม่เกิน 10 % แผ่นยางมีจุดต่างและฟองอากาศบ้าง แต่ต้องไม่มีร่องรอยของยางถูกรมควันไม่สม่ำเสมอ ยางต้องแห้งดี สะอาด ไม่มีสิ่งแปลกปลอม

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 4

ก้อนยางมีราขึ้นได้บ้าง แต่ต้องไม่เกิน 20 % แผ่นยางมีจุดต่าง ฟองอากาศ และร่องรอยของการถูกรมควันไม่ถูกต้องปานกลาง ยางต้องแห้งดี ไม่มีสิ่งแปลกปลอม

##### ยางแผ่นรมควันชั้น 5

ก้อนยางมีราขึ้นได้บ้าง แต่ต้องไม่เกิน 30 % แผ่นยางมีจุดต่าง ฟองอากาศ และร่องรอยของการถูกรมควันไม่ถูกต้องขนาดใหญ่

## 2) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air – Dried Sheet, ADS)

หนังสือมาตรฐานสากลว่าด้วยการจัดชั้นคุณภาพและการห่ออย่างธรรมชาติ (International Standards of Quality and Packing for Natural Grade The Green Book) หมายถึง "แผ่นยางที่มีสีใส ซึ่งมีขั้นตอนการผลิตเช่นเดียวกับยางแผ่นรมควันทุกประการเพียงแต่จะต้องมีการควบคุมแต่ละขั้นตอนอย่างพิถีพิถัน และทำให้แห้งโดยไม่ต้องรมควัน" และต้องไม่มีการเติมสารอื่นนอกเหนือไปจากสารที่ได้รับการยกเว้น เช่น สารฟอกสีโซเดียมไบซัลไฟท์ (sodium bisulphite) และสารกันเชื้อราพาราไนโตรฟินอล (paranitrophenol, PNP)

## 3) ยางเครพ (Crepes) ยางเครพที่ผลิตโดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 พวก คือ

ก. ยางเครพที่ผลิตจากน้ำยางสด ได้แก่ ยางเครพขาว และยางเครพสีจางเป็นยางที่ไม่มีสารสีเหลือง กรรมวิธีผลิตไม่ทำให้ยางมีสีคล้ำหรือมีสีดำ มีการพิจารณาคัดเลือกพันธุ์ยางที่ใช้ในการผลิต น้ำยางที่จับตัวต้องเจือจางให้มีเนื้อยางแห้ง 20 % เติมโซเดียมไบซัลไฟท์ และสารฟอกสี

ข. ยางเครพคุณภาพต่ำ เป็นยางที่นำมาจากยางที่จับตัวแล้ว เช่น เศษยาง ในกระบวนการผลิตขณะที่ยางผ่านเข้าเครื่องจักรต้องฉีดน้ำยางตลอดเวลาเพื่อชะล้างทำความสะอาดขั้นตอนสุดท้ายจะรีดยางเป็นแผ่นเครพ ผึ่งให้แห้งในโรงผึ่ง

## 4) ยางแท่ง (Block Rubber)

ยางแท่งเป็นยางที่ทำจากน้ำยางและเศษก้อนยาง โดยทำให้ยางเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วนำมาอบด้วยความร้อนให้แห้งต่อจากนั้นจึงอัดเป็นแท่ง ยางแท่งเป็นยางที่มีการระบุคุณภาพมาตรฐานมีการใช้เครื่องจักรเข้ามาใช้ในกระบวนการผลิต บรรจุนับห่อทันสมัยสะดวกในการขนส่งและใช้งาน ยางแท่งของประเทศไทยมีชื่อเรียกว่า เอส ที อาร์ (STR, Standard Thai Rubber) สมบัติที่ใช้ระบุเป็นคุณภาพมาตรฐานยางแท่ง ตามตารางที่ 2.1

## 5) ยางskim (Skim Rubber)

ยางskimเป็นผลผลิตผลจากหางน้ำยาง ซึ่งมีเนื้อยางแห้งอยู่ 3-7 % อันเป็นผลพลอยได้จากการผลิตน้ำยางข้น การผลิตยางskimโดยนำหางน้ำยางมาจับตัว ยางที่ได้จะมีสารที่ไม่ใช่ยางปะปนอยู่ เช่น โปรตีนซึ่งทำให้ยางมีกลิ่นเหม็น และปฏิกิริยาการทำให้ยางคงรูปเกิดขึ้นเร็ว โดยทั่วไปยางskimจะผลิตจำหน่ายในรูปของยางแท่งและยางเครพ

## 6) ยางความหนืดคงตัว (Viscosity Stabilized Rubber)

ยางชนิดนี้มีความหนืดต่ำและคงตัว ซึ่งจะช่วยลดขั้นตอนการบดยางผสมสารเคมีที่เรียกว่า การบดยางให้นิ่ม (mastication) จะทำให้ประหยัดพลังงานในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางโดยที่สมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์ยางไม่เปลี่ยนแปลง ยางพวกนี้มีหลายชนิดด้วยกัน เช่น

- ยาง CV (Constant Viscosity Rubber) เป็นยางที่มีความหนืดคงที่
- ยาง LV (Low Viscosity Rubber) เป็นยางที่มีความหนืดต่ำ

ตารางที่ 2.1 แสดงคุณภาพของยางแท่ง เอส ที อาร์ ชนิดต่าง ๆ [5]

สมบัติ	ชั้นยาง เอส ที อาร์							
	เอ็กซ์แอล	5 แอล	5	5 ซีวี	10	10 ซีวี	20	20 ซีวี
เปอร์เซ็นต์ผง ( กรอง 325 เมช) ไม่เกิน	0.02	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.16	0.16
เปอร์เซ็นต์เถ้า ไม่เกิน	0.40	0.40	0.60	0.60	0.60	0.60	0.50	0.80
เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจน ไม่เกิน	0.50	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
เปอร์เซ็นต์สังกะสี ไม่เกิน	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
ดัชนีความอ่อนตัว ไม่เกิน	60	60	60	60	50	50	40	40
ค่าความอ่อนตัวเริ่มแรก (Po) ไม่ต่ำกว่า	35	35	30	-	30	-	30	-
สียางเทียบโดยไลวบอนด์ ไม่เกิน	4.0	6.0	-	-	-	-	-	-
รหัสชั้นสี	น้ำเงิน อ่อน	เขียว อ่อน	เขียว อ่อน	เขียว	น้ำ ตาล	น้ำ ตาล	แดง	แดง

#### 2.1.4 สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ

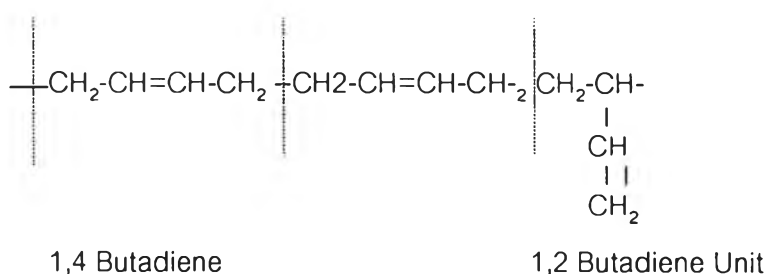
ยางธรรมชาติจะให้สมบัติเชิงกลสูง เนื่องจากเมื่อถูกยืดออกโมเลกุลจะเรียงตัวเป็นระเบียบทำให้ความต้านทานแรงดึงสูง สมบัติการคืนตัวและการกระดอน (resilience) สูงกว่ายางสังเคราะห์อื่น ๆ การใช้สารเสริมแรง (reinforcing filler) เช่น คาร์บอนแบล็ก (carbon black) จะปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้ดีขึ้น ยางธรรมชาติมีจุดอ่อนตัว (softening point) ประมาณ 120 องศาเซลเซียส มีความทนทานน้ำ กรดเจือจาง ต่างและเกลือได้ดี แต่กับออกซิเจน โอโซน แสงแดด และแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้ยางธรรมชาติเกิดรอยแตก หรือเกิดการแตกหักได้ ซึ่งปริมาณโอโซน 100 ppm สามารถทำลายยางได้ภายใน 2 นาที และถ้าจุ่มยางธรรมชาติในกรด เช่น กรดไนตริก กรดซัลฟูริก กรดโครมิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ หรือโซเดียมไฮโปคลอไรต์ จะถูกทำลายอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ ความทนน้ำมันของยางธรรมชาติมีค่าต่ำมาก

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ยางที่ทำจากยางธรรมชาติ ได้แก่ ยางล้อรถยนต์ ยางเครื่องบิน ยางรองคอสพาน ยางรองรับแรงสะเทือน หรือแผ่นดินไหว ยางชิ้นส่วนรถยนต์ และเฟอร์นิเจอร์พื้นรองเท้า กาวยาง ยางเส้นรัดของ เป็นต้น

## 2.2 ยางพอลิบิวทาไดอิน (Polybutadiene Rubber, BR) [6,8,28]

### 2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของยางพอลิบิวทาไดอิน

ยางพอลิบิวทาไดอิน ประกอบด้วยหน่วยย่อยของ บิวทาไดอิน (butadiene) เชื่อมโยงกันในลักษณะต่อตรง (linear) แบบ 1,4 (ส่วนใหญ่เป็น cis - 1,4 และมี tran - 1,4 confirmation บ้าง) และแบบ 1,2



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างแบบต่อตรงของยางพอลิบิวทาไดอิน [6]

### 2.2.2 การผลิตยางพอลิบิวทาไดอิน

ในปัจจุบันการผลิตยางพอลิบิวทาไดอิน ส่วนใหญ่ใช้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) โดยสารริเริ่ม (initiator) ที่ใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน (coordination catalyst) ซึ่งได้แก่ สารประกอบทิตาเนียม, โคบอลต์, นิกเกิล และนีโอดิน (neodym) หรือสารประกอบอัลคิลลิเทียม (alkyl lithium compounds)

ถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโคออร์ดิเนชัน หน่วยของบิวทาไดอินจะเข้าร่วมตัวเป็นแบบเชิงเส้นได้เป็นยางพอลิบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างเป็นโมเลกุลต่อตรง แบบ cis - 1,4 กับ 1,2 structure ส่วนปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระในอิมัลชัน (free radical polymerization of butadiene in emulsion) ยางที่ได้จะมีความสม่ำเสมอ มีตลาดค่อนข้างจำกัด เพราะเป็นยางที่มีสมบัติทางเทคนิคไม่เป็นที่ต้องการ ถ้าใช้  $RhCl_2$  catalyst in emulsion polymerization จะได้ยางแบบ trans - 1,4 configuration เป็นส่วนใหญ่ ในการผลิตยางพอลิบิวทาไดอิน ปัจจัยสำคัญที่จะทำให้ยางแต่ละเกรดมีความแตกต่างกันได้แก่

- ชนิดของสารริเริ่ม
- ชนิดและความเข้มข้นของสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer)
- สารดัดแปรสายโมเลกุล (chain modifiers), น้ำหนักโมเลกุล
- ชนิดและปริมาณของน้ำมันที่ใช้ผสมเพิ่มเนื้อให้ทำ oil extended rubber
- ชนิดและปริมาณของสารตัวเติมที่ใช้

### 2.2.3 โครงสร้างและสมบัติของยางพอลิบิวทาไดอิน [6]

การสังเคราะห์ยางพอลิบิวทาไดอิน สามารถผลิตยางที่มีโครงสร้างแบบต่าง ๆ ได้ 4 แบบ ดังรูปที่ 2.3 ซึ่งโครงสร้างแต่ละแบบจะให้สมบัติแตกต่างกัน

.. ยางพอลิบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบ cis-1,4-polybutadiene จะนิ่มให้สมบัติเชิงกลที่ดี อุณหภูมิที่เปลี่ยนสถานะเป็นแข็งแบบแก้ว ( $T_g$  – glass transition temperature) เท่ากับ  $-120^{\circ}\text{C}$  เนื่องจาก  $T_g$  ต่ำมากจึงเชื่อว่าทำให้ยางนี้มีสมบัติการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดีมาก ความต้านทานต่อการสึกหรอดีและมีสมบัติการกระดอนสูง (high resilience)

ยางพอลิบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบ trans-1,4-polybutadiene จะให้สมบัติที่ตรงกันข้ามกับแบบ cis-1,4 คือ  $T_g$  เท่ากับ  $-107$  ถึง  $-83^{\circ}\text{C}$  (94 % trans-) นอกจากยางจะแข็งมากแล้วสมบัติค่อนข้างเป็นแบบเทอร์โมพลาสติกแล้วยังจำกัดการละลายในตัวทำละลายส่วนใหญ่

ส่วนยางพอลิบิวทาไดอินที่มีโครงสร้างแบบ isotactic 1,2-polybutadiene และ syndiotactic 1,2-polybutadiene จะแข็ง ตกผลึก และละลายได้ยาก  $T_g$  เท่ากับ  $-15^{\circ}\text{C}$

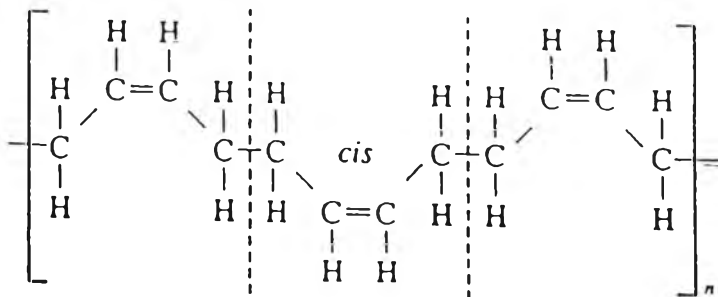
ลักษณะโครงสร้างแบบโซ่กิ่ง (branching) ในยางพอลิบิวทาไดอินถ้ายังมีปริมาณโซ่กิ่งมากจะทำให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow) ทำให้ต้องบดยางนานขึ้น สารตัวเติมกระจายได้ดียางที่ยังไม่คงรูปมีความแข็งแรงมาก (high green strength) อัตราการขึ้นรูปโดยการอัดผ่านตาย (die) สูง และการบวมของยางที่อัดผ่านตายสูง (high die swell) ถ้าน้ำหนักโมเลกุลของยางพอลิบิวทาไดอินมีการกระจายมาก ยางจะฟอร์มเกาะลูกกลิ้งง่าย (less bagging) ความหนืดของยางผสมเคมีต่ำทำให้ใช้เวลาบดผสมสั้น และอุณหภูมิการอัดผ่านตายต่ำ

น้ำหนักโมเลกุลของยางพอลิบิวทาไดอินที่ผลิตทางการค้ามีตั้งแต่ 250,000 – 300,000 ซึ่งตรงกับความหนืด Mooney ML 1+4 ที่  $100^{\circ}\text{C}$  ช่วง 35 – 55

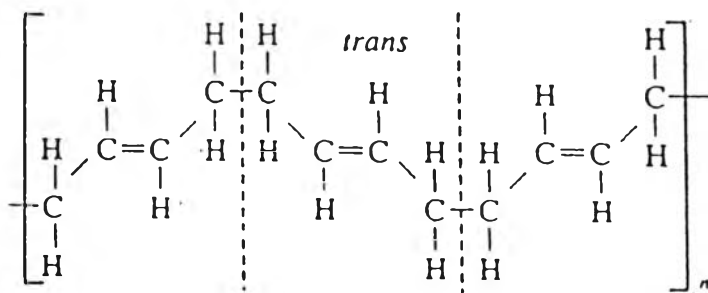
### 2.2.4 สมบัติของยางพอลิบิวทาไดอิน

สมบัติของยางพอลิบิวทาไดอิน (มี cis-1,4 มาก) ที่ผ่านการคงรูปแล้วจะมีความทนแรงดึงต่ำกว่ายางธรรมชาติ หรือยาง SBR การผสมกับยางธรรมชาติหรือยาง SBR จะช่วยเพิ่มสมบัติได้ตามต้องการ ทำให้ยางมีคุณภาพสูงขึ้น คือทำให้ยางที่ได้มีความต้านทานการสึกหรอสูง ต้านทานต่อการหักงอได้ที่อุณหภูมิต่ำดีขึ้น การกระดอนสูง และทำให้สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความร้อนสะสม และการแตกเป็นร่อง (groove cracking) ดีขึ้น รวมทั้งสามารถช่วยยืดอายุการใช้งาน

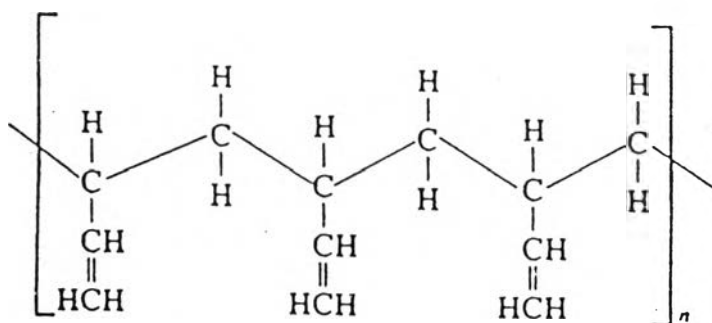
ยางพอลิบิวทาไดอินกว่า 90 % ใช้ในอุตสาหกรรมยางล้อ (tyres) ในส่วนของดอกยาง (tread compound) เพื่อปรับสมบัติด้านการต้านทานการสึกหรอ นอกจากนี้ยังใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ประเภทพื้นรองเท้า ยางสายพานลำเลียง ยางกันกระแทก ยางหุ้มลูกกลิ้ง สายพานส่งกำลัง แผ่นยางรองรางโซ่ ยางกันสะเทือน เป็นต้น



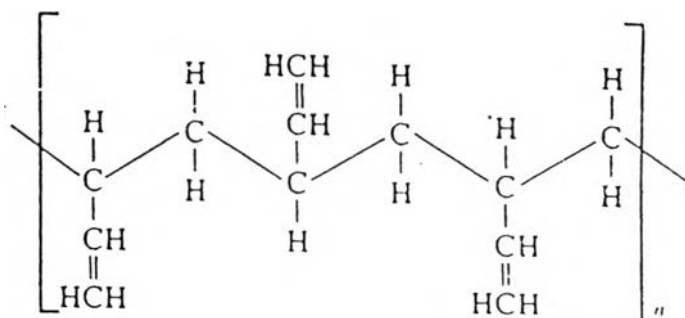
cis -1,4 - polybutadiene



trans -1,4 - polybutadiene



isotactic 1,2 - polybutadiene



syndiotactic 1,2 - polybutadiene

รูปที่ 2.3 โครงสร้างของยางพอลิบิวทาไดอินแบบต่าง ๆ [6]



### 2.3 สารเติมแต่งสำหรับยาง (Additive for Rubber) [8,11,18,19]

สารเติมแต่งต่าง ๆ ที่ผสมเข้าไปในยาง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสมบัติตามต้องการทั้งในระหว่างการผลิต การคงรูป และการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งาน ยางที่ผสมสารเคมีแล้วนี้ ยังไม่สามารถนำไปใช้ได้จนกว่าสารเคมีจะเข้าทำปฏิกิริยากับยาง ซึ่งอาจเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นด้วยการให้ความร้อน ยางที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยากับสารเคมี เรียกว่า ยางไม่คงรูป (green compound หรือ uncured compound) ส่วนยางที่สารเคมีเข้าทำปฏิกิริยากับยางแล้ว เรียกว่า ยางคงรูป (vulcanization rubber)

ปกตินิยมบอกปริมาณของสารเติมแต่งทุกชนิดที่ใส่เข้าไปในยางเทียบกับยาง 100 ส่วน โดยมีหน่วยเป็น phr (part per hundred of rubber) ทั้งนี้เพื่อความสะดวก หากมีการเปรียบเทียบสูตรยางที่มีปริมาณสารเคมีแตกต่างกัน และเขียนสูตรส่วนผสมยางมักเขียนเรียงลำดับสารที่จะใส่เข้าไปในยางก่อน - หลัง

#### ประโยชน์ในการผสมยางกับสารเคมี

##### 1. เพื่อปรับปรุงสมบัติของยาง ด้วยยางมีสมบัติดังต่อไปนี้

ก. ยางมีสมบัติเป็นทั้งพลาสติกและอีลาสติก สมบัติเป็นพลาสติก คือ สมบัติของสารที่เมื่อนำน้ำหนักลงไปจะแบนออกและพยายามคงสภาพความแบน ส่วนสมบัติเป็นอีลาสติก คือ สมบัติของสารที่พยายามรักษาสภาพก่อนถูกแรงกระทำ เช่น เมื่อยืดยางออกแล้วปล่อยแรงให้ยางเป็นอิสระยางจะกลับคืนรูปเดิม คือเมื่อดึงออกจะยืดแต่เมื่อปล่อยกลับจะคืนกลับแต่ไม่เท่าเดิมการที่ยางมีสมบัติเป็นทั้งพลาสติกและอีลาสติกนี้ทำให้ไม่สามารถนำยางไปใช้งานได้โดยตรง

ข. ยางเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) คือ ที่อุณหภูมิต่ำ ยางจะแข็งกระด้าง แตกหักได้ง่าย แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นยางจะอ่อนนุ่มไหลแปรรูปไป การมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกทำให้สามารถนำยางไปใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่จำกัด

ค. ยางมีความแข็งแรงต่ำ ความต้านทานแรงดึงต่ำ และความต้านทานต่อการสึกหรอต่ำ

ง. ยางสามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลายหลายชนิด ยางเป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ เช่นยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 30,000 – 300,000 โมเลกุลเหล่านี้เมื่ออยู่รวมกันจะยึดกันด้วยแรงอ่อน ๆ ได้แก่ แรงแวนเดอร์วาลส์ (van der waal) โมเลกุลจึงแยกจากกันได้ง่ายโดยใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วหรือมีสัมประสิทธิ์ของการละลายใกล้เคียงกับยาง ดังนั้นยางจึงสามารถละลายได้ง่ายในตัวทำละลายต่าง ๆ

##### 2. เพื่อเป็นตัวช่วยในกระบวนการแปรรูปยาง

ปกติในยางดิบที่ยังไม่ได้ผสมกับสารเคมีอื่นจะมีสมบัติเหนียว ซึ่งเกี่ยวกับความยืดหยุ่นของส่วนประกอบที่อยู่ในยางดิบ และทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการต่าง ๆ เช่น การรีดยางให้เป็น

แผ่นเรียบจากเครื่องรีดเรียบ ซึ่งจะเห็นถึงความผิดปกติหรือความไม่สม่ำเสมอของยางเมื่อผ่านเครื่องรีดเรียบแต่หลังจากที่ได้เติมสารเคมี เช่น สารตัวเติม สารทำให้ยางอ่อนตัว จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องรีดเรียบมีผิวเรียบ และสามารถลดปัญหาเกี่ยวกับความไม่สม่ำเสมอของแผ่นยางได้

### 3. ทำให้ยางมีขอบเขตการใช้งานกว้างขึ้น

จากความเหมาะสมในการเลือกสารเคมีผสมในยาง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางอย่างมาก จากผลิตภัณฑ์ที่ไม่แข็งแรง ไม่ทน ไปจนถึงผลิตภัณฑ์ที่มีความสามารถในการทนความร้อน

### 4. เพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิต

การนำยางมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ ถ้าใช้แต่เนื้อยางล้วน ๆ จะทำให้ต้นทุนการผลิตสูงถ้าสามารถผสมสารตัวเติม (filler) ที่มีราคาถูกลงไปจะทำให้ลดต้นทุนการผลิตลง

#### 2.3.1 สารทำให้ยางคงรูป หรือ สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agent)

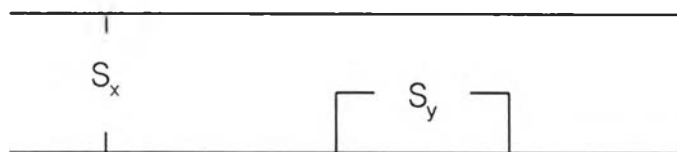
สารทำให้ยางคงรูป หรือสารวัลคาไนซ์ เป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยาง (crosslink) เพื่อปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์ยางให้ดีขึ้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้น เรียกว่า การคงรูป หรือ การวัลคาไนซ์ (vulcanization หรือ cure) การทำให้ยางคงรูปเป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงของยางที่อยู่ในสภาพไม่คงตัวให้เป็นยางที่สามารถรักษารูปทรงได้ในลักษณะยืดหยุ่น หรือ แข็งกระด้าง โดยการใช้สารที่ทำให้ยางคงรูป (vulcanizing agent) ซึ่งเป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล บริเวณตำแหน่งที่วงเวดออปฏิกิริยา

สารทำให้ยางคงรูปมี 3 ประเภท คือ กำมะถันและธาตุที่คล้ายกำมะถัน สารที่ให้กำมะถัน (sulphur donor) และสารอื่น ๆ ที่ไม่ใช่กำมะถัน แต่สารที่ทำให้ยางคงรูปแตกต่างกันไป ขึ้นกับชนิดของยาง การทำให้ยางคงรูปจะทำให้ยางมีสมบัติที่เปลี่ยนไป คือ

- 1) ยางเปลี่ยนโครงสร้างจากเส้นตรงเป็นร่างแหหรือเป็นแบบ 3 มิติ โดยการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล ทำให้ยางเปลี่ยนจากวัสดุพลาสติกไปเป็นวัสดุอีลาสติกสูงขึ้น
- 2) สมบัติทางกายภาพ เช่น ความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อการฉีกขาดจะเพิ่มขึ้น
- 3) เปลี่ยนสภาพของยางจากการละลายในสารละลาย เป็นยางที่ไม่ละลายในสารละลายและไม่พองตัว
- 4) มีความทนทานต่อความร้อน แสงเพิ่มขึ้น ทำให้สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากขึ้น

กำมะถันเป็นสารที่ทำให้ยางคงรูปที่นิยมใช้มากที่สุด ประมาณ 90 % และนิยมใช้กับยางที่ไม่อิมตัว ซึ่งมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ได้แก่ ยางธรรมชาติ, ยางพอลิพรีนาไดอีน เป็นต้น เมื่อใส่กำมะถันเข้าไปในยางแล้วให้ความร้อน จะเกิดการคงรูปขึ้น โดยกำมะถันเป็นตัวเชื่อมระหว่างโมเลกุลของยาง ทำใหยางมีสมบัติดีขึ้น คือ เมื่อร้อนไม่เหลวหรือเยิ้มเหนียว เมื่อเย็นไม่แข็ง ไม่มีกลิ่น ไม่ละลายในตัวทำละลาย เป็นต้น โดยกำมะถันจะเชื่อมต่อกับโมเลกุลของยางดังรูปที่ 2.4

โดยทั่วไปถ้าการคงรูปเกิดในระบบที่มีสารตัวเร่งที่มีประสิทธิภาพดี ค่า  $x$  ควรมีค่าประมาณ 1 หรือ 2 และไม่มีโครงสร้างที่เป็นวง (cyclic) หรือมีน้อยมาก แต่ถ้าเป็นระบบที่ไม่มีประสิทธิภาพ ค่า  $x$  อาจมีค่าสูงถึง 8 และมีโครงสร้างที่เป็นวงเกิดขึ้นมาก ปริมาณกำมะถันที่รวมอยู่ในโครงสร้างร่างแหนี้ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ของการคงรูป (coefficient of vulcanization) ซึ่งเป็นส่วนของกำมะถันที่เข้าร่วมตัวกับตัวยาง 100 ส่วน

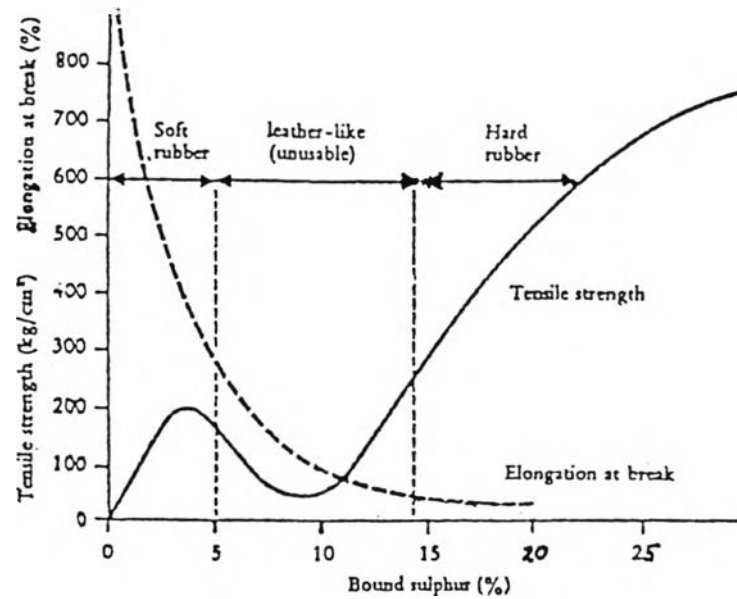


รูปที่ 2.4 การเชื่อมโยงโมเลกุลของยางด้วยกำมะถัน [8]

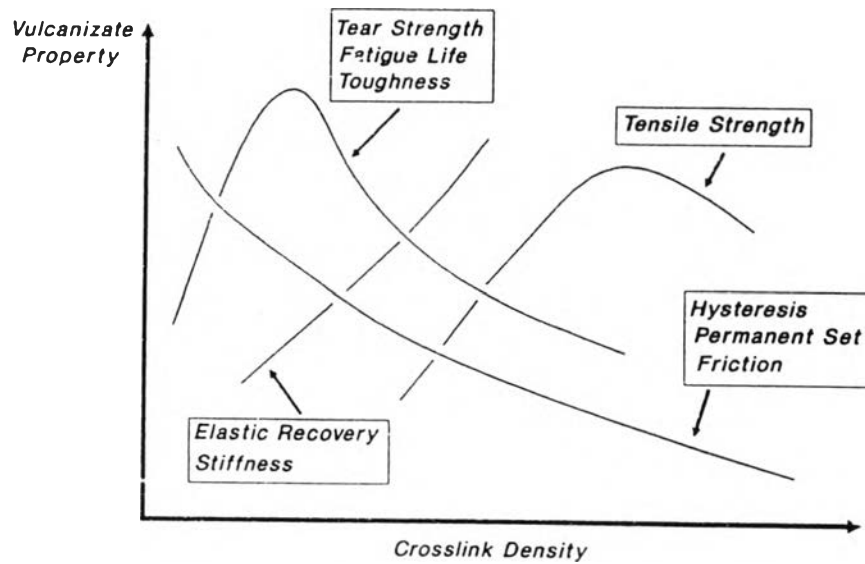
$S_x$  เป็นการเชื่อมโยงระหว่างสองโมเลกุล

$S_y$  เป็นการเชื่อมโยงภายในโมเลกุลเดียวกัน

ปริมาณของกำมะถันที่ใช้อยู่ในช่วง 1 – 3 phr แต่โดยทั่วไปมักไม่เกิน 2.5 phr เนื่องจากปริมาณกำมะถัน 2.5 phr จะทำใหยางมีค่าความต้านทานแรงดึงสูงที่สุด นอกจากถ้าต้องการยางที่มีโมดูลัสต่ำ เช่น ลูกโป่งจะใช้กำมะถันน้อยลง การเชื่อมโยงทำใหโมเลกุลของยางมีขนาดใหญ่ขึ้น และปริมาณของกำมะถันที่ใช้จะมีผลต่อสมบัติของยาง ดังรูปที่ 2.5 แสดงผลของปริมาณกำมะถันต่อความต้านทานแรงดึง และการยืดออกจนขาด (elongation at break) จะเห็นได้ว่าปริมาณกำมะถัน 0 – 5 phr ยางมีสภาพยืดหยุ่น ปริมาณกำมะถัน 5 – 15 phr ทำใหยางมีลักษณะยืดได้เล็กน้อย คล้ายหนัง (leather like) เมื่อปริมาณกำมะถันมากกว่า 15 phr ทำใหยางมีความแข็งมาก เรียกว่า ebonite และรูปที่ 2.6 แสดงสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปริมาณของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น จากรูปที่ 2.6 จะเห็นว่า ถ้าต้องการใหยางคงสภาพความยืดหยุ่นได้ดี ปริมาณกำมะถันในยางไม่ควรเกิน 5 phr



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของปริมาณกำมะถันต่อความต้านทานแรงดึงและการยืดออกจนขาด [8]



รูปที่ 2.6 สมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อปริมาณของการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น [25]

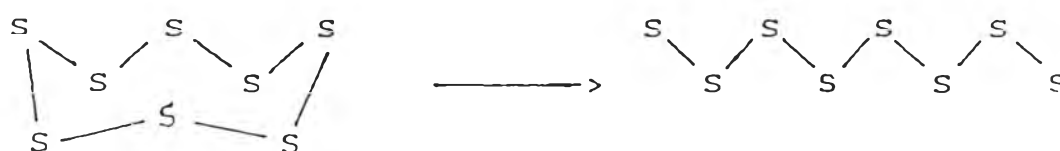
ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของยางเมื่อปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุลเพิ่มขึ้น [12]

สมบัติ	การเปลี่ยนแปลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเชื่อมโยงโมเลกุล
<u>สมบัติที่ขึ้นกับปริมาณการเชื่อมโยงเท่านั้น</u>	
ความเหนียว (โมดูลัส)	เพิ่มขึ้น
ความแข็ง	เพิ่มขึ้น
<u>สมบัติที่บางส่วนขึ้นกับปริมาณการเชื่อมโยง</u>	
การยืดออกจนขาด	ลดลง
การกระดอน	เพิ่มขึ้น
การบวมเนื่องจากสารละลาย	ลดลง
ความต้านทานต่อการสึกหรอ	เพิ่มขึ้น
ความต้านทานแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาด	เพิ่มขึ้น, แล้วลดลง

กำมะถันโดยทั่วไปมี 3 อัญรูป คือ

- ก.  $\alpha$ - sulfur หรือ rhombic sulfur
- ข.  $\beta$ - sulfur หรือ monoclinic sulfur : ที่ 96 องศาเซลเซียส  $\alpha$  - sulfur จะเปลี่ยนรูปไปเป็น  $\beta$  - sulfur
- ค.  $\gamma$ - sulfur หรือ plastic sulfur : เป็นกำมะถันอสัณฐานซึ่งไม่ละลายในยาง ทำได้โดยการนำกำมะถันมาทำให้ร้อนจนเหลว แล้วเทลงในน้ำเย็นทันที

กำมะถันที่ใช้ในการคงรูปยาง เป็นกำมะถันชนิด rhombic ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.7 คือมีโครงสร้างเป็นวง ประกอบด้วยกำมะถัน 8 อะตอม  $S_8$  มีลักษณะเป็นวงสี่เหลี่ยม และหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 112 องศาเซลเซียส จุดเดือดที่ 444 องศาเซลเซียส ถ้าให้ความร้อนแก่กำมะถันโครงสร้างที่เป็นวงจะแตกออกเป็นสาย นั่นคือ กำมะถันกำลังหลอมเหลว



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของกำมะถัน rhombic [8]

กำมะถันที่ใช้ในยางต้องเป็นกำมะถันที่ความบริสุทธิ์ไม่ต่ำกว่า 99.5 % มีเถ้าไม่เกิน 0.5 % ต้องไม่มีกรดปนอยู่เพราะจะทำให้เกิดการคงรูปได้ช้าลง มีขนาดอนุภาคเล็ก ซึ่งขนาดอนุภาคยิ่งเล็กจะยิ่งทำให้กำมะถันกระจายในยางได้ทั่วถึง สำหรับการละลายของกำมะถันในยางจะขึ้นกับชนิดของยาง ซึ่งกำมะถันจะละลายในยางได้ประมาณ 0.8 ส่วนต่อยาง 100 ส่วน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นกำมะถันจะละลายได้มากขึ้น แต่มีข้อเสีย คือ เมื่อตั้งทิ้งไว้กำมะถันที่เป็นส่วนเกิน จะตกผลึกออกมาที่ผิวยาง เรียกว่า เกิดการบลูม (blooming) คือ การที่กำมะถันเกิดการแยกตัวมาอยู่ที่ผิวยางที่ยังไม่คงรูป ทางแก้ไข คือ

1) ผสมกำมะถันเข้าไปในยางอุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้

2) อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายแทนกำมะถันธรรมดา ซึ่งเป็นแบบชนิดละลาย แต่กำมะถันไม่ละลายจะไม่คงตัว คือ เมื่อตั้งทิ้งไว้วัน ๆ จะค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิสูงจะเปลี่ยนเป็นกำมะถันชนิดละลายได้ภายในเวลา 10 – 20 นาที ซึ่งการเก็บรักษากำมะถันชนิดไม่ละลายต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้อุณหภูมิไม่ละลายเปลี่ยนรูป

3) อาจใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายปนกับชนิดละลาย เช่น การใช้กำมะถันชนิดไม่ละลายประมาณ 70 % ของปริมาณทั้งหมด จะลดการตกผลึกของกำมะถันที่ผิวยางได้

การใส่กำมะถันลงในยางจะใส่หลังสุดในจำนวนสารเคมีทั้งหมด เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการคงรูปก่อนกำหนด (scorch)

#### ข้อดีของกำมะถัน

1. กำมะถันมีราคาค่อนข้างถูก ทำให้ต้นทุนต่ำ
2. กระจายตัวในยางได้ง่าย
3. ไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ
4. มีผลโดยตรงต่อสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป จึงเป็นตัวควบคุมอัตราการเกิดการคงรูป

#### ข้อเสียของกำมะถัน

1. มีแนวโน้มทำให้เกิดการแยกตัวของกำมะถันมาอยู่ที่ผิวยาง
2. มีการติดสีของซัลไฟด์
3. เมื่อนำยางที่ผสมกำมะถันไปอบ จะมีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี
4. มีข้อจำกัดในการใช้ คือ ใช้ได้เฉพาะกับยางที่ไม่เลกุลไม่อมตัว

นอกจากกำมะถันแล้วยังมีธาตุอื่น ๆ ที่คล้ายกำมะถัน ทำหน้าที่เป็นสารที่ทำให้ยางคงรูป ได้แก่ ซีลีเนียม (selenium) และเทลลูเรียม (tellurium) มักใช้แทนกำมะถันเมื่อต้องการสมบัติในด้านความต้านทานต่อความร้อน แต่ปฏิกิริยาที่สารทั้งสองทำกับยางไม่ดีเท่ากับกำมะถัน และยังเป็น

พิษอีกด้วยโดยทั่วไปนิยมใช้สารสองตัวนี้เป็นสารทำให้ยางคงรูปเสริมร่วมกับกำมะถัน ซึ่งทำให้ปริมาณกำมะถันที่ใช้ลดลง และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความต้านทานต่อความร้อนและไอน้ำ และยังมีโมดูลัสสูงขึ้นด้วย

### 2.3.2 สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป (Accelerator) [8,11]

ก่อนที่จะมีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปของยางนั้น ชาลส์ กู๊ดเยียร์ ได้ค้นพบวิธีการคงรูปยางธรรมชาติโดยใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียว ซึ่งต้องใช้กำมะถันในปริมาณมาก และการคงรูปต้องใช้เวลาานที่อุณหภูมิสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีคล้ำและเมื่อทิ้งไว้จะเกิดการเชื่อมของกำมะถันออกมาที่ผิวต่อมาได้มีการค้นพบสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป และนำมาใช้ร่วมกับกำมะถันในการคงรูปยาง ซึ่งสารเร่งนี้จะช่วยลดเวลา ลดอุณหภูมิ และลดปริมาณกำมะถันที่ใช้ในการคงรูปลง นอกจากนี้ยังช่วยปรับปรุงสมบัติของผลิตภัณฑ์อีกด้วย

สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปสามารถแบ่งได้เป็น 3 ระบบ คือ

- 1) ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปเพียงชนิดเดียว (primary accelerator) ให้พอเพียงที่จะคงรูปยางได้ตามเวลาที่ต้องการ
- 2) ระบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ประกอบด้วย
  - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณมาก เรียกว่า ตัวเร่งปฐมภูมิ (primary accelerator)
  - สารชนิดที่ใช้ในปริมาณน้อย เรียกว่า ตัวเร่งทุติยภูมิ (secondary accelerator)
- 3) ระบบการใช้สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (delayed action accelerator) จะไม่เกิดปฏิกิริยาก่อนการคงรูป ซึ่งเป็นการป้องกันปัญหาเกิดการคงรูปก่อนกำหนด

#### สมบัติของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป

1. สามารถทำให้ยางคงรูปได้เร็ว
2. มีความว่องไวในการเร่งให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางสูง
3. ละลายได้ดีในยาง
4. มีความปลอดภัยในกระบวนการผลิต
5. สามารถเก็บรักษาได้นานโดยไม่เสื่อมสภาพ
6. ใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง
7. เข้ากันได้ดีกับสารเคมีอื่น ๆ ที่ใส่เข้าไปในยาง
8. ไม่เป็นอันตรายต่อผู้ใช้
9. สมบัติต่าง ๆ ของยางไม่ลดลงเมื่อใช้เวลาในการคงรูปนาน
10. ไม่ทำให้เกิดผลเสียต่อสมบัติอื่น

### ประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป

สามารถจัดตามความเร็วในการเร่งให้ยางเกิดการคงรูป แบ่งได้เป็น 4 ประเภท คือ

1. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาช้า (slow accelerators) ได้แก่ aniline เมื่อทำการคงรูปยางธรรมชาติใช้เวลา 90-120 นาที
2. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาเร็วปานกลาง (moderately fast accelerators) ได้แก่ diphenylguanidien, hexamethylene tetramene ใช้เวลาในการคงรูปประมาณ 60 นาที
3. สารเร่งที่มีปฏิกิริยาเร็ว (fast accelerators) ได้แก่ mercaptobentothiazole, benzothiazyl disulfide ใช้เวลาในการคงรูปประมาณ 30 นาที
4. สารเร่งที่มีความเร็วมาก (ultra accelerators) ได้แก่ thiurams, dithiocarbamates, xanthates ใช้เวลาในการคงรูปน้อยกว่า 30 นาที

เมื่อมีการใช้ยางสังเคราะห์มากขึ้น สารเร่งที่มีการคงรูปที่จัดว่าเร็วหรือเร็วมากในยางธรรมชาติอาจกลายเป็นสารเร่งที่ช้าสำหรับยางสังเคราะห์จึงมีที่จัดประเภทของสารเร่งปฏิกิริยาการคงรูป โดยพิจารณาตามลักษณะโครงสร้างทางเคมี สามารถแบ่งได้เป็น 7 ประเภท คือ

1. กัวนิดีน (guanidines)
2. อัลดีไฮด์-อะมีน (aldehyde-amine)
3. ซัลฟีนามาไมด์ (sulphenamide)
4. ไทอาโซล (thiazole)
5. ไทยูแรม (thiurams)
6. ไดไทโอคาร์บาเมต (dithiocarbamates)
7. แซนเทต (xanthates)

สามารถเรียงลำดับความว่องไวจากเร็วไปช้า ได้ดังนี้

$$1 > 2 > 3 > 4 > 5 > 6 > 7$$

### การกระตุ้นการทำงานของสารเร่งด้วยสารเร่ง มี 2 ประเภท คือ

1. การกระตุ้นสารเร่งที่คงรูปช้า โดยการให้สารเร่งที่คงรูปได้เร็วกว่า เช่นการกระตุ้นสารพวกไทอาโซลและซัลฟีนามาไมด์ ด้วยไทยูแรม และไดไทโอคาร์บาเมต
2. การกระตุ้นโดยใช้สารเร่งที่คงรูปช้ากว่า เช่น ไทยูแรมหรือไดไทโอคาร์บาเมต กระตุ้นโดยใช้กัวนิดีน ซึ่งสารเร่งรวมนี้จะเร็วกว่าสารเร่งเดิมทั้งสอง การกระตุ้นแบบนี้ เรียกว่า synergism ซึ่งเป็นการเสริมซึ่งกันและกัน ตัวอย่างเช่น กลุ่มไทอาโซลกับกัวนิดีน MBTS กับ DPG และ TMTD กับ MBT (ซึ่งจะทำให้โมดูลัสสูงกว่าการใช้สารเร่งเดี่ยว ๆ )



### 2.3.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป (Activator) [8,11]

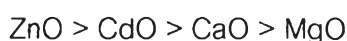
สารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปเป็นสารที่เสริมตัวเร่ง โดยจะช่วยเร่งอัตราการคงรูปของยางให้เร็วขึ้น โดยทำให้สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา เพื่อจะได้เกิดประสิทธิภาพมากขึ้นซึ่งสารกระตุ้นนี้จะเข้าไปทำปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุล สารกระตุ้นมีสมบัติที่สำคัญคือเมื่อใส่เข้าไปในยางปริมาณเล็กน้อย จะทำให้ยางมีโมดูลัสสูงขึ้น ช่วยไม่ให้อายุการคงรูปของยางติดกับลูกกลิ้งที่ใช้ในการบดผสมยาง ช่วยในการกระจายตัวของสารเคมีในเนื้อยาง และในบางครั้งอาจไม่มีปฏิกิริยาการคงรูปเกิดขึ้นถ้าไม่มีสารกระตุ้น

#### ชนิดของสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูป

1. พวกอนินทรีย์ ส่วนใหญ่เป็นพวกโลหะออกไซด์ ได้แก่

- ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO)
- แคดเมียมออกไซด์ (Cadmium oxide, CdO)
- แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide, CaO)
- แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide, MgO)

ลำดับความว่องไวในการช่วยให้เกิดปฏิกิริยา



ซิงค์ออกไซด์เป็นสารที่นิยมใช้กันโดยทั่วไป แต่เป็นสารที่มีราคาค่อนข้างแพง โดยมากมักใช้ซิงค์ออกไซด์ประมาณ 3-5 phr ถ้าซิงค์ออกไซด์มีขนาดอนุภาคเล็ก สามารถลดปริมาณการใช้เหลือเพียง 1 phr ได้ ซึ่งจะทำให้ได้ยางที่มีโมดูลัสสูง และยางมีลักษณะโปร่งใส

ซิงค์ออกไซด์สามารถจัดเกรดได้ตามความบริสุทธิ์ เนื่องจากปกติซิงค์ออกไซด์จะมีตะกั่วเจือปนอยู่ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ยางมีสีคล้ำ จึงแบ่งซิงค์ออกไซด์ได้เป็น 2 ชนิด คือ white seal และ red seal โดย white seal มีตะกั่วอยู่ในปริมาณน้อย มักใช้ในยางสีขาว หรือสีสดใส ส่วน red seal จะมีตะกั่วอยู่ในปริมาณมาก และนิยมใช้ในยางสีดำ นอกจากนี้ซิงค์ออกไซด์บางชนิดที่มีอนุภาคเล็กและอยู่ปนกับออกไซด์ของโลหะอื่น เรียกว่า active zinc oxide สามารถใช้ในยางได้ โดยใส่ในปริมาณน้อย จะทำให้ยางใส มีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น ได้แก่ โมดูลัส ความต้านทานต่อการฉีกขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ เป็นต้น

2. พวกอินทรีย์ ที่สำคัญ คือ กรดไขมัน ได้แก่ กรดสเตียริก (stearic acid) กรดลอริก (lauric acid) กรดปาล์มมิติก (palmitic acid) เป็นต้น กรดไขมันเป็นสารที่จำเป็นในการใช้เป็นสารเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาการคงรูปสำหรับสารเร่งปฏิกิริยาบางตัว โดยเฉพาะพวกไทอาโซล

### 2.3.4 สารตัวเติม (Filler) [4,18,19]

สารตัวเติม หมายถึง สารอื่น ๆ ที่ไม่ใช่ยางที่ใส่ลงไปในยางเพื่อลดต้นทุนในการผลิต หรือปรับปรุงสมบัติของยางให้ดีขึ้น เช่น คาร์บอนแบล็ก แคลเซียมคาร์บอเนต และซิลิกา เป็นต้น

.. สารตัวเติมที่ใส่ลงไปในยาง เพื่อวัตถุประสงค์ต่าง ๆ ดังนี้

- เพื่อลดต้นทุน
- เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติของยาง
- เพื่อช่วยในกระบวนการผลิต
- ลดการพองตัวของยางในน้ำมัน
- เพิ่มอายุการใช้งานของยาง

#### การแบ่งชนิดของสารตัวเติม

สามารถแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามการผลิตและตามลักษณะ คือ

การแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามการผลิต แบ่งได้เป็น 5 ชนิด คือ

1. สารตัวเติมที่มีตามธรรมชาติ หรือจากผลพลอยได้จากธรรมชาติ แล้วนำมาบดให้ละเอียด ได้แก่

- แคลเซียมคาร์บอเนตจากหินปูน เปลือกหอย และชอล์ค
- แคลเซียมและแมกนีเซียมซิลิเกตจากแป้งทัลคัม
- ซิลิกาอสัณฐาน (amorphous silica)

2. สารตัวเติมตามธรรมชาติที่ร่อนแยกความละเอียด เช่น คาโอลีน

3. สารตัวเติมที่ได้จากวิธีการตกตะกอน เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ไฮเดรตซิลิกา ไฮเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และไฮเดรตอลูมิเนียมออกไซด์

4. สารตัวเติมในรูปของเขม่า เช่น คาร์บอนแบล็ก ซิงค์ออกไซด์

5. สารตัวเติมประเภทที่มีการทำปฏิกิริยาที่ผิว (surface modified products) เป็นผลิตภัณฑ์ที่นำสารตัวเติมมาทำปฏิกิริยาที่ผิว เพื่อให้สารตัวเติมนั้นเกาะติดแน่นกับยาง ซึ่งทำให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทัลคัม และซิลิกาที่ทำปฏิกิริยาที่ผิวหรือฉาบผิว

การแบ่งชนิดของสารตัวเติมตามลักษณะ แบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด (particulated filler) ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต
2. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous filler) ได้แก่ แอสเบสทอส ผงเยื่อไม้
3. สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน (resinous filler) ได้แก่ ฟีนอลิก เป็นต้น

### สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเม็ด

ก. สารตัวเติมพวกเสริมความแข็งแรง (reinforcing filler) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยให้ยางมีสมบัติทางกายภาพดีขึ้น คือ มีความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง เป็นต้น แต่ถ้าเพิ่มปริมาณของสารตัวเติมมากขึ้นจะทำให้ยางมีความต้านทานต่อการกระดอนลดลง สารตัวเติมประเภทนี้ส่วนใหญ่จะมีอนุภาคขนาดเล็กประมาณ  $180 - 600 \text{ \AA}$  เป็นต้น

ข. สารตัวเติมพวกกึ่งเสริมความแข็งแรง (semi-reinforcing filler) เป็นสารตัวเติมที่ช่วยเสริมความแข็งแรงของยางได้บ้าง สารตัวเติมเหล่านี้มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อลูมิเนียมซิลิเกต แคลเซียมซิลิเกต และคาโอลิน เป็นต้น

ค. สารตัวเติมพวกช่วยลดต้นทุนการผลิต (diluent filler) เป็นสารตัวเติมประเภทนี้ไม่เสริมประสิทธิภาพความแข็งแรงให้กับยาง มีราคาถูก มีอนุภาคขนาดใหญ่ตั้งแต่  $10000 \text{ \AA}$  ขึ้นไป เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต แป้งทาลค์ม แบเรียมซัลเฟต เป็นต้น สารตัวเติมประเภทนี้จะทำให้สมบัติทางกายภาพบางอย่างลดลง เช่น ความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการสึกหรอ แต่ปรับปรุงสมบัติบางอย่างให้ดีขึ้น เช่น ทำให้ความแข็งและโมดูลัสดีขึ้น ทำให้กระบวนการแปรรูปง่าย ลดการบวมของยาง และช่วยลดต้นทุนการผลิตเพราะมีราคาถูก

### สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย ได้แก่

ก. แอสเบสทอส (asbestos) เป็นเส้นใยที่ได้จากธรรมชาติ ช่วยเพิ่มสมบัติในด้านความทนทานต่อเปลวไฟ หรือความร้อนของยาง

ข. ผงเยื่อไม้ (wood flour) ได้จากการบดไม้ให้มีขนาดเล็ก มักใช้เป็นสารตัวเติมในยางประเภทเกรดต่ำ สารตัวเติมประเภทนี้ไม่มีผลต่อการคงรูปของยาง ถ้าใช้ในปริมาณมากจะทำให้ยางแข็งขึ้น และช่วยลดอัตราการหดตัวของยาง

สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน เรซินที่ใส่เข้าในยางจะทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการทำให้ยางแข็งขึ้น มักจะใช้สารตัวเติมที่เป็นผง เช่น คาร์บอนแบล็ก และซิลิกา แต่สารเคมีที่เป็นผงนี้สามารถผสมเข้าไปในยางได้ในปริมาณที่จำกัด ถ้ามากเกินไปแล้วจะทำให้ผสมเข้ายาก ยางแห้งและมีความร้อนเกิดขึ้นในขณะผสม จึงมีการเลือกที่จะใช้พวกเรซินเติมลงไป ในยาง สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเรซิน ได้แก่ สไตรีนเรซิน และฟีนอลิกเรซิน

นอกจากนี้แล้วสารตัวเติมประเภทที่มีลักษณะเป็นเม็ด ยังแบ่งได้เป็นชนิดที่มีสีดำและชนิดที่ไม่ใช่สีดำ ซึ่งคาร์บอนแบล็กเป็นสารตัวเติมชนิดที่มีสีดำที่นิยมใช้กันมาก ส่วนสารตัวเติมที่ไม่ใช่สีดำที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ซิลิกา

### 2.3.4.1 ซิลิกา (Silica) [4]

ซิลิกามีชื่อทางเคมีว่า ซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide,  $\text{SiO}_2$ ) และอาจมีผลึกอยู่ด้วย ซิลิกาเป็นสารตัวเติมชนิดที่ไม่ใช่สีดำ (non black filler) ที่ดีที่สุดและนิยมใช้มาก เพราะเป็นสารตัวเติมชนิดที่เสริมความแข็งแรงให้กับยางด้วย มักใช้ในการผลิตภัณฑ์ยางพวกที่มีสีขาวหรือสีต่าง ๆ สามารถแบ่งซิลิกาได้เป็น 3 ประเภท คือ

1. ซิลิกาบด (ground mineral silica) เป็นแร่ซิลิกาบดหรือทรายบดละเอียด มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 200 เมช ( $75000 \text{ \AA}^\circ$ ) ซึ่งเป็นขนาดที่หยาบ ไม่ช่วยเสริมความแข็งแรงให้กับยาง แต่มีราคาถูกจึงนิยมใช้เป็นสารตัวเติมในยางทนความร้อน เนื่องจากขนาดอนุภาคใหญ่จึงทำให้สมบัติไม่ดีและมีพื้นผิวน้อย การดูดซึมสารเร่งไวที่ผิวจะมีน้อย ดังนั้นซิลิกาบดจึงไม่มีผลต่อเวลาในการคงรูปและไม่ทำให้ผลิตภัณฑ์โปร่งแสง

2. ซิลิกาที่เตรียมจากการตกตะกอน (precipitated silica) โดยการนำทรายมาละลายในด่างให้กลายเป็นสารประกอบซิลิเกต จากนั้นจึงตกตะกอนเอาซิลิกากลับออกมาล้างและทำให้แห้ง จะได้ซิลิกาผง ซึ่งมีน้ำปนอยู่ในอนุภาค ซิลิกาที่ได้มีฤทธิ์เป็นกลางถึงเป็นกรดเล็กน้อย มีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 100 – 400  $\text{ \AA}^\circ$

ซิลิกาชนิดนี้เป็นสารตัวเติมที่เสริมความแข็งแรงให้กับยางที่นิยมมากที่สุด โดยทำให้ยางมีความต้านทานแรงดึง การฉีกขาด และการสึกหรอ นอกจากนี้ยังทำให้ยางมีความแข็งเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปมักใช้กับการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่ต้องการลักษณะโปร่งแสง และมีสีสวย เช่น Hi-sil 255, Hi-sil 233, Ultrasil VN-3

3. ซิลิกาที่เตรียมจากการเผาไหม้ (furnace หรือ combustion หรือ fumesilica) ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง  $\text{SiCl}_4$  (หรือ  $\text{SiHCl}_3$ ) กับไอน้ำในเปลวไฟของไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1400 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวให้ซิลิกาออกมา ซิลิกาชนิดนี้มีฤทธิ์เป็นกรดและมีขนาดอนุภาคเล็กมาก เสริมความแข็งแรงได้ดีมาก ทำให้ยางมีความต้านทานแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาดและความต้านทานต่อการสึกหรอ ซิลิกาชนิดนี้มีราคาแพงมากมักใช้เพื่อวัตถุประสงค์พิเศษกับยางซิลิโคน เป็นต้น

ซิลิกาที่เตรียมจากการตกตะกอนและการเผาไหม้ เมื่อใช้กับยางจะก่อให้เกิดการชะลอการคงรูป เนื่องจากผิวหน้าที่ไวต่อปฏิกิริยาของอนุภาคซิลิกา จะดูดซึมสารเร่งปฏิกิริยาคงรูป จึงจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณของสารเร่งปฏิกิริยาคงรูป หรือใช้สารเคมีช่วยเร่งปฏิกิริยาคงรูป ได้แก่ พวกไกลคอล เช่น DEG และ PEG เป็นต้น หรือพวก อะมีน เช่น triethanolamie เป็นต้น โดยจะใช้ประมาณ 2 % ของปริมาณซิลิกาในยาง [19]

### ผลของกรวให้ซิลิกากับยาง

1. ผลเนื่องจากขนาดของซิลิกา ซิลิกามีขนาดเล็ก พื้นที่ผิวมาก ขณะผสมยางจะเกิดความร้อนสูง อาจเป็นเหตุให้เกิดการคงรูปก่อนกำหนดได้ง่าย

ซิลิกามีลักษณะเป็นผงสีขาว เบา ร่วน ทำให้การผสมเข้าไปในยางทำได้ไม่ถนัด การผสมจะใช้เวลานานกว่าปกติ ซึ่งทำให้ยางเกิดการแตกของโมเลกุลได้ ทำให้สมบัติของยางตกลง ดังนั้นการผสมยางกับซิลิกาเพื่อไม่ให้เสียเวลานาน ไม่ควรผสมในเครื่องบดสองลูกกลิ้งแต่ควรผสมในเครื่องผสมแบบปิด กรณีที่ไม่มีเครื่องผสมแบบปิดและจำเป็นต้องผสมในเครื่องบดสองลูกกลิ้ง ต้องทำด้วยความระมัดระวังอย่าผสมนานเกินไป และขณะผสมให้ใส่ยางกับซิลิกาเท่านั้น อย่าใส่สารเคมีอื่นลงไป เนื่องจากจะทำให้การผสมยากขึ้น เมื่อผสมเสร็จให้ตั้งทิ้งไว้ 1 คืน แล้วจึงใส่สารเคมีอื่นลงไป ส่วนการผสมในเครื่องผสมแบบปิดนั้นจะสามารถผสมแบบปกติได้

2. ผลเนื่องจากความเป็นกรดของซิลิกา ซิลิกาเป็นสารที่มี pH เป็นกรด ซึ่งทำให้เกิดการดูดสารตัวเร่งที่ผิวของซิลิกาได้ ปริมาณสารตัวเร่งจะลดลง ทำให้ยางคงรูปช้าลง ซึ่งแก้ไขได้โดยการเพิ่มปริมาณของสารตัวเร่ง หรือใส่สารประเภทที่เป็นตัวลดประสิทธิภาพ (deactivator) ของซิลิกา ลงไป สารเหล่านี้ ได้แก่ สารประกอบอะมีน และแอลกอฮอล์

สารประกอบอะมีนมักทำให้ยางเป็นสีน้ำตาล และมีประสิทธิภาพสูงกว่าแอลกอฮอล์ ส่วนแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ ได้แก่ PEG การใช้สารลดประสิทธิภาพมักจะใช้ประมาณ 2 % ของสารตัวเติมปริมาณจะมากหรือน้อยขึ้นกับประสิทธิภาพของสารตัวเติม [19] และอัตราการคงรูปที่ต้องการ ถ้าใช้ปริมาณสูงเกินไปจะทำให้การคงรูปเร็ว เกิดการคงรูปก่อนกำหนดได้ง่าย ถ้าปริมาณต่ำเกินไปจะคงรูปช้า

3. อิทธิพลที่ทำให้ยางแข็ง ปกติการมีซิลิกาผสมอยู่ในยางจะทำให้ความแข็งของยางที่ยังไม่คงรูปสูงขึ้น

4. อิทธิพลเนื่องจากผิวซิลิกาเป็นสารอนินทรีย์ โดยปกติซิลิกาที่ได้จากการตกตะกอนเป็นซิลิกาที่มีขนาดอนุภาคเล็ก ดังนั้นจึงทำให้ความต้านทานแรงดึง และการยืดออกจนขาดใกล้เคียงกับคาร์บอนแบล็ก แต่จะมีความต้านทานต่อการสึกหรอ และโมดูลัสประมาณ 25 % ของคาร์บอนแบล็ก (HAF) เพราะซิลิกามีผิวเป็นสารอนินทรีย์มาก ทำให้มีแรงยึดกับยางไม่ดีนัก ซึ่งจะมีผลต่อความต้านทานต่อการสึกหรอและโมดูลัสของยาง แต่ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางที่ใช้ซิลิกาสูงกว่ายางที่ใช้คาร์บอนแบล็ก (HAF) มาก

### 2.3.5 สารช่วยในการแปรรูป (Plasticizer) [8,11]

เป็นสารที่ใส่เข้าไปในยางเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น และเพิ่มความสามารถในการใช้งาน ซึ่งสารช่วยในการแปรรูปจะทำให้ความแข็งแรงของยางลดลง และช่วยให้แปรรูปได้ง่ายขึ้น

สารช่วยในการแปรรูปจะมีชื่อเรียกต่าง ๆ กัน ขึ้นกับหน้าที่และปริมาณการใช้ คือ

1. Processing acid คือ สารพลาสติกไซเซอร์ ที่ใช้ในปริมาณไม่เกิน 5 phr เพื่อช่วยในการแปรรูปยาง และช่วยให้การผสมสารเคมีเข้าไปได้ง่ายขึ้น

2. Softener คือ สารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในปริมาณ 5-15 phr ใส่เพื่อทำให้ยางนิ่มลงทั้งในขณะยังไม่คงรูปและคงรูปแล้ว

3. Extender คือ สารพลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในปริมาณมากกว่า 15 phr ใส่เพื่อลดต้นทุนหน้าที่ของพลาสติกไซเซอร์

1. ช่วยในการแปรรูปยาง คือ ช่วยให้ยางทั้งที่คงรูปแล้วและยางที่ยังไม่คงรูปนิ่มลง ทำให้แปรรูปยางได้ง่ายขึ้น

2. เพื่อปรับปรุงสมบัติของยาง คือ มีความแข็งแรงลดลง โมดูลัสลดลง แรงยึดออกจนขาดของยางสูงขึ้น มีความยืดหยุ่นสูงขึ้น

3. ลดต้นทุน คือ การเติมพลาสติกไซเซอร์จะช่วยให้สามารถใส่สารตัวเติมได้มากขึ้น

4. เพื่อการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ คือ ทำให้ยางยังคงมีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ

5. เพื่อลดพลังงานในการแปรรูปยาง เนื่องจากพลาสติกไซเซอร์ทำให้ยางนิ่มลง พลาสติกไซเซอร์ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

ก. สารช่วยทำให้ยางนิ่มโดยทางเคมี (chemical plasticizer) เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่เมื่อใส่เข้าไปในปริมาณเล็กน้อย จะทำให้ยางนิ่มและลดเวลาของการบดยางลง มักใช้กับ ยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่มีความหนืดสูง ซึ่งมีโมเลกุลใหญ่และแปรรูปได้ยาก โดยใช้ประมาณ 2 phr ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาเคมีกับยาง

ข. สารช่วยทำให้ยางนิ่มโดยทางกายภาพ (physical plasticizer) เป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ใส่เข้าไปแล้วทำหน้าที่เป็นตัวหล่อลื่นระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้โมเลกุลยางเคลื่อนไหวได้ง่าย ยางจะนิ่มลงแปรรูปได้ง่ายขึ้น เป็นสารที่ไม่ทำปฏิกิริยากับยางและสามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกับยางและสารอื่น ๆ ได้ ตัวอย่างเช่น น้ำมันปิโตรเลียม เป็นต้น

### 2.3.6 สารต้านทานยางเสื่อมสภาพ (Protective agent) [8,11]

โมเลกุลของยางธรรมชาติจะมีพันธะคู่อยู่ด้วยจึงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางธรรมชาติเกิดการเสื่อมสภาพได้ โดยสาเหตุของการเสื่อมสภาพนี้เนื่องจากปฏิกิริยาของออกซิเจนและโอโซน ซึ่งการเสื่อมสภาพของยางจะเกิดช้ามากถ้าไม่มีสารเร่ง แต่ในธรรมชาติ เช่น แสง ความร้อน ความไม่บริสุทธิ์ของโลหะ ล้วนเป็นตัวเร่งตามธรรมชาติที่ทำให้ยางเสื่อมสภาพเร็วขึ้น

นอกจากนี้การอบยาง (aging) จะทำให้ผิวหน้าของผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนแปลง หรืออาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงในทุกระดับของผลิตภัณฑ์ เช่น เกิดรอยแตกที่ผิว ผิวแข็ง และสูญเสียความแข็งแรงซึ่งการเสื่อมสภาพของยางสามารถแบ่งออกได้เป็น 6 แบบ คือ

1. เสื่อมสภาพเนื่องจากตั้งทิ้งไว้นาน (self aging)
2. เสื่อมสภาพเนื่องจากการกระตุ้นของโลหะที่เป็นตัวเร่ง (metallic poisoning)
3. เสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อน (heat aging)
4. เสื่อมสภาพเนื่องจากแสง (light aging)
5. เสื่อมสภาพเนื่องจากการหักงอไปมา (flex cracking)
6. เกิดรอยแตกเนื่องจากบรรยากาศ (atmospheric cracking)

ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันยางเสื่อมสภาพและเพิ่มความทนทานของยางให้ดีขึ้น ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางจึงจำเป็นต้องมีการป้องกันยางเสื่อมสภาพ โดยใช้สารแอนติออกซิแดนต์ (antioxidant) หรือสารแอนติโอโซนแนนต์ (antiozonant) ซึ่งจะช่วยยืดอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ให้นานขึ้น

1. สารแอนติออกซิแดนต์ เป็นสารป้องกันการเสื่อมสภาพของยางที่เนื่องมาจากการที่ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับยาง โดยเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า " ปฏิกิริยาออกซิแดนต์" โดยสามารถแบ่งได้เป็น 2 พวกใหญ่ ๆ คือ

ก. สารแอนติออกซิแดนต์ชนิดตกสี (staining antioxidant) เป็นออกซิแดนต์ที่เป็นสารประกอบอะมีน (amine) หรืออนุพันธ์ของอะมีน ใช้กับยางที่มีสีดำ เป็นสารที่มีประสิทธิภาพสูง แต่เมื่อใช้จะทำให้ผลิตภัณฑ์ตกสี ได้แก่ para-phenylene diamine (PPD) เป็นต้น

ข. สารแอนติออกซิแดนต์ชนิดไม่ตกสี (non-staining antioxidant) เป็นสารประกอบฟีนอล (phenol) หรืออนุพันธ์ของฟีนอล ใช้กับยางที่มีสีโดยทั่วไป ซึ่งจะไม่เกิดการตกสี หรือตกสีเล็กน้อย ได้แก่ phenolic sulfide เป็นต้น

2. สารแอนติโอโซนแนนต์ โดยปกติโอโซนมีอยู่ในปริมาณน้อยประมาณ 1-10 ส่วนต่อร้อยล้านส่วน (pphm) แต่มีผลต่อยาง โดยทำให้ยางเกิดรอยแตก สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

ก. para-phenylene diamine (PPD) ซึ่งเป็นทั้งแอนติออกซิแดนต์และแอนติโอโซนแนนต์ แต่มีข้อเสีย คือ เกิดการตกสี เหมาะสำหรับผลิตภัณฑ์ที่มีสีคล้ำ

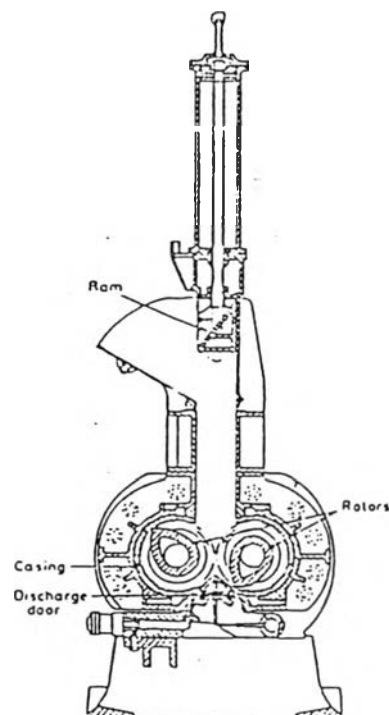
ข. ขี้ผึ้งพาราฟิน (paraffin wax) เป็นสารที่เติมลงไปนยางจะเกิดการซึมออกมาที่ผิว ยาง กลายเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ ทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้โอโซนกระทบกับผิวของยาง ทำให้ยางมีความทนทานต่อโอโซน ขี้ผึ้งพาราฟินที่ใช้ในการป้องกันไม่ให้โอโซนทำปฏิกิริยากับยางควรมีสมบัติ ซึมออกมาที่ผิวของยางได้เร็ว ต้องเกาะยึดแน่นกับผิวยางและต้องมีปริมาณมากพอที่จะทำให้ผิวของยางมีขี้ผึ้งอยู่ตลอดเวลา

## 2.4 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ (Rubber Manufacturing Process) [7,8,11,35]

กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ คือ การผสมยางกับสารเคมี (mixing) การทำให้ยางมีรูปร่างต่าง ๆ (forming) และการทำให้ยางคงรูป (vulcanizing)

### 2.4.1 การบดผสมยางกับสารเคมี

#### 2.4.1.1 เครื่องบดผสมแบบปิด [35]



รูปที่ 2.8 ส่วนประกอบภายในของเครื่อง Banbury mixer [8]



Banbury mixer เป็นเครื่องบดผสมแบบปิดที่นิยมใช้กันมาก เพื่อการบดผสมยางกับสารเคมีต่าง ๆ อย่างมีประสิทธิภาพและรวดเร็ว รูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบภายในของเครื่อง Banbury mixer ประกอบด้วยส่วนสำคัญ 3 ส่วน คือ ส่วนป้อนยางเข้าเครื่อง (feeding module) ส่วนบดผสมยาง (mixer module) และส่วนขับเครื่อง (driving module) ส่วนป้อนยางเข้าเครื่องประกอบด้วยช่องสำหรับป้อนยาง และสารเคมี (feed hopper) และมีช่องเป็นรูปทรงกระบอกซึ่งภายในมีเครื่องกระทุ้ง (ram) เลื่อนขึ้นลง เพื่อกดยางและสารเคมีต่าง ๆ ให้เข้าสู่ห้องผสม (mixing chamber)

ส่วนผสมยางประกอบด้วยห้องบดซึ่งภายในมีโรเตอร์ (rotor) 2 ตัว เรียงขนานกันในแนวนอนและหมุนในทิศทางตรงข้ามด้วยความเร็วต่างกัน เพื่อให้ยางและสารเคมีถูกเหวี่ยงอย่างสม่ำเสมอผิวของโรเตอร์มีลักษณะเป็นใบมีด (rotor blades) จะดันให้ยางและสารเคมีบดผสมกันที่กลางห้องบดและขณะเดียวกันใบมีดจะตัดยางตามยาวด้วย การที่โรเตอร์หมุนด้วยความเร็วต่างกันจึงเกิดการบดขนาดยางอย่างรุนแรง และการควบคุมอุณหภูมิอย่างถูกต้อง จะทำให้ใช้เวลาบดสั้นและยางที่ได้มีคุณภาพ

ส่วนขับเครื่องจะควบคุมการทำงานของโรเตอร์ที่อยู่ภายในห้องบด และควบคุมการเปิดปิดของประตู (discharge door) ที่อยู่ด้านล่าง เพื่อเปิดให้ยางที่บดผสมแล้วหล่นลงมา

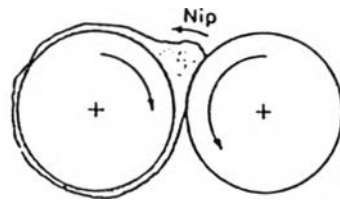
การบดผสมยางกับสารเคมีในเครื่องบดผสมแบบปิด โดยทั่วไปจะบดผสมยางกับสารเคมีต่าง ๆ ยกเว้นพวกกำมะถัน การบดผสมยางกับสารเคมีต่าง ๆ ในเครื่องบดผสมแบบปิดต้องคำนึงถึงระยะเวลาในการบด ลำดับการเติมสารลงไปบด ตลอดจนอุณหภูมิขณะบด

สารพวกน้ำมันใส่บดผสมพร้อมกับคาร์บอนแบล็กและซิลิกา สำหรับอุณหภูมิขั้นสุดท้ายของการบดต่ำสูงหรือต่ำเกินไปจะทำให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ได้ เช่น มีฟองอากาศอยู่ในเนื้อยาง เกิดฝุ่นของสารเคมีเคลือบผิวหน้ายางที่ผสมสารเคมี ซึ่งสารเคมีเหล่านี้ถูกผสมในปริมาณที่มากเกินไปเกินความสามารถที่จะละลายผสมปนกับยางได้ นอกจากนี้ยังเกิดการกระจายของสารเคมีไม่ทั่วถึงในเนื้อยาง การเลือกระยะเวลาและอุณหภูมิที่จะบดยางพิจารณาจากการกระจายของสารเคมีในเนื้อยางและจากสมบัติทางกายภาพของยางซึ่งได้บดผสมสารทุกอย่างเรียบร้อยแล้ว

เงื่อนไขที่ต้องกำหนดเมื่อบดผสมยางโดยเครื่องบดผสมแบบปิด คือ ลำดับของสารที่จะใส่บดผสมกับยาง จับเวลาการปรับเครื่องบดผสมแบบปิด คือ ลำดับของสารที่จะใส่บดผสมกับยาง จับเวลาการปรับเครื่องกระทุ้งขึ้น - ลง แรงดันของแรม อุณหภูมิสุดท้ายของการบด และระยะเวลาทั้งหมดที่ใช้ในการบด นอกจากนี้แล้วการบดผสมยังต้องคำนึงถึงความจุของเครื่องบดผสมด้วย โดยต้องมีการคำนวณปริมาณของยางผสมสารเคมีไม่เกินความจุของเครื่องบดผสมแบบปิด

### 2.4.1.2 เครื่องบดผสมแบบเปิด [8,11]

เครื่องบดผสมแบบเปิดนี้จะเป็นแบบสองลูกกลิ้ง (two-roll mill) ประกอบด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูก ที่มีขนาดเท่ากันวางในแนวนอน ให้แกนของลูกกลิ้งขนานกัน

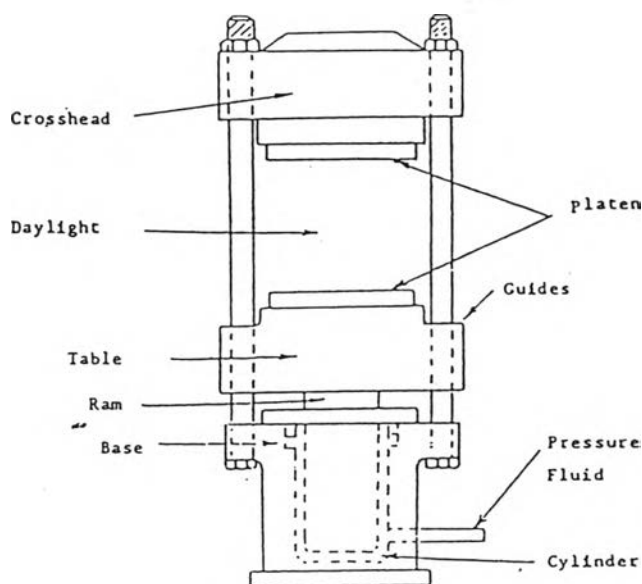


รูปที่ 2.9 เครื่องบดผสมแบบสองลูกกลิ้ง [11]

การบดยางเริ่มด้วยการใส่ชิ้นยางเข้าไปในช่องว่างระหว่างสองลูกกลิ้งที่กำลังหมุนอยู่ปรับความกว้างของช่องเพื่อให้บียางขณะผ่านยางที่ผ่านช่องว่างระหว่างสองลูกกลิ้ง ในตอนแรกจะมียางร่วงตกลงบนถาดรองรับได้ลูกกลิ้งได้ เมื่อยางเกาะพันรอบลูกกลิ้งในตอนแรกจะมีลักษณะไม่เรียบทั่วผิวลูกกลิ้งคือ ยางที่พันรอบลูกกลิ้งจะมีช่องที่ขาดเป็นรูอยู่ทั่วไป เมื่อบดต่อไปยางที่พันลูกกลิ้งจะเริ่มเรียบขึ้น ขณะเดียวกันก็จะมีกองยางอยู่เหนือช่องว่างระหว่างลูกกลิ้ง และต้องให้ยางผ่านลูกกลิ้งเข้าไปเข้ามาหลายครั้ง เพื่อให้เกิดความสม่ำเสมอทั่วเนื้อยาง ซึ่งทำได้โดยใช้มีดตัดยาง (roll knife) ตัดยางที่พันอยู่บนลูกกลิ้งลูกหน้าไปตามยางประมาณ 3 ใน 4 ของความยาวลูกกลิ้ง ขณะเดียวกันใช้มืออีกข้างหนึ่งม้วนยางที่ถูกตัดเข้ามา โดยให้ม้วนยางยังคงทาบอยู่บนผิวลูกกลิ้ง จนกว่ากองยางที่ยังค้างอยู่บนช่องระหว่างลูกกลิ้งใหม่

### 2.4.2 เครื่องอัดไฮโดรลิก [8.11]

การทำใหยางคงรูปโดยวิธีอัด เป็นวิธีที่ใช้กับผลิตภัณฑ์ยางประเภทต้องใช้แม่พิมพ์ในการขึ้นรูป โดยวางแม่พิมพ์ที่บรรจุยางผสมยางสารเคมีแล้วลงบนแท่นของเครื่องอัดระบบไฮโดรลิก รูปที่ 2.10 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอัดยางแบบแท่นอัดยางเคลื่อนขึ้น (up-stroking press) ซึ่งแท่นอัดยางแท่นล่างเป็นส่วนที่เคลื่อนขึ้นด้วยแรงอัดไฮโดรลิก ช่องระหว่างแท่นอัดยางเรียกว่า daylight



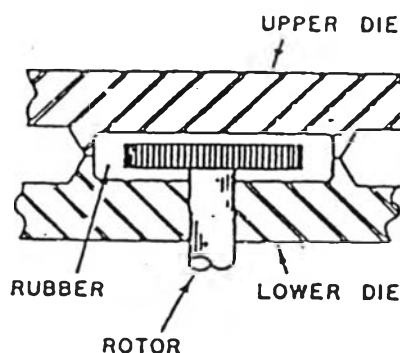
รูปที่ 2.10 ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอัดไฮโดรลิก [8]

เครื่องอัดอาจมีได้หลายแท่นอัด ซึ่งจะเพิ่มจำนวนช่องว่าง (daylight) และทำให้อัดยางได้ครั้งละหลาย ๆ ชั้น แท่นอัดอาจถูกทำให้ร้อนด้วยไอน้ำหรือน้ำมันหรือไฟฟ้า ซึ่งอุณหภูมิที่ต้องการจะถูกควบคุมโดยระบบอัตโนมัติ

## 2.5 การทดสอบการแปรรูปและการคงรูป [8]

### 2.5.1 การวัดความหนืดของยาง (Mooney viscosity) [1,8]

การวัดความหนืดของยางเป็นการวัดค่าความหนืดของยางที่เพิ่มขึ้นในขณะที่เกิดการคงรูปโดยอาศัยหลักการให้แรงเฉือนหรือแรงบิด (torque) แก่ยางด้วยโรเตอร์ ซึ่งหมุนด้วยความเร็วคงที่ประมาณ  $2.00 \pm 0.02$  รอบต่อนาที เครื่องมือประกอบด้วยโรเตอร์เป็นรูปทรงกลม ซึ่งที่ผิวของโรเตอร์นี้จะเจาะเป็นร่องเพื่อป้องกันการไหลเลื่อนของยาง โดยโรเตอร์นี้จะอยู่ภายในห้องใส่ยาง ซึ่งเป็นช่องว่างรูปทรงกระบอกตัน ๆ และโรเตอร์จะหมุนโดยใช้มอเตอร์ไฟฟ้า (รูปที่ 2.11) ส่วนชิ้นงานที่ทดสอบ ตัดเป็นวงกลมที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5.5 เซนติเมตร แล้วเจาะรูตรงกลางขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 1 เซนติเมตร น้ำหนักประมาณ 25 กรัม ทดสอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.11 โรเตอร์และช่องใส่ยางของเครื่อง Mooney viscosity [11]

การทดสอบทำได้โดยการตัดยางเป็นสองแผ่นให้มีขนาดพอเหมาะที่จะใส่เข้าไปได้ในห้องใส่ยาง ยางจะถูกอัดเข้าไปในช่องว่างด้วยความดันที่เหมาะสมภายใต้อุณหภูมิ  $100 \pm 0.5$  องศาเซลเซียส โดยให้ยางแผ่นหนึ่งวางบนโรเตอร์ อีกแผ่นวางไว้ข้างใต้ เมื่อโรเตอร์หมุนจะเกิดแรงเฉือนระหว่างผิว ส่วนแรงบิดที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานต่อแรงเฉือนของยาง ซึ่งจะบอกถึงค่าความเหนียวของยางในหน่วยของ MV (Mooney viscosity) โดยกำหนดให้แรงบิดขนาด  $8.30 \pm 0.02$  นิวตัน-เมตร เทียบเท่ากับ 100 MV เมื่อใส่ชิ้นงานเข้าไปแล้วจะทำให้ความร้อนกับสารประกอบยางเป็นเวลา 1 นาทีก่อนที่มอเตอร์จะเริ่มทำงาน สำหรับยางธรรมชาตินั้นการอ่านค่า MV จะอ่านหลังจากโรเตอร์หมุนไปประมาณ 4 นาที

ผลของการวัดความเหนียวรายงานดังนี้ : 50 ML 1+ 4 (100 °C) หมายความว่า ยางนี้มีความเหนียว 50 MV วัดที่ 100 องศาเซลเซียส โดยอุ่นยางเป็นเวลา 1 นาที และอ่านค่าความเหนียวเมื่อมอเตอร์ทำงานไปแล้ว 4 นาที ส่วน L หมายถึง ขนาดของโรเตอร์ซึ่งเป็นจานโลหะขนาดใหญ่

### 2.5.2 การวัดอัตราเริ่มการคงรูปของยางผสม [8,11]

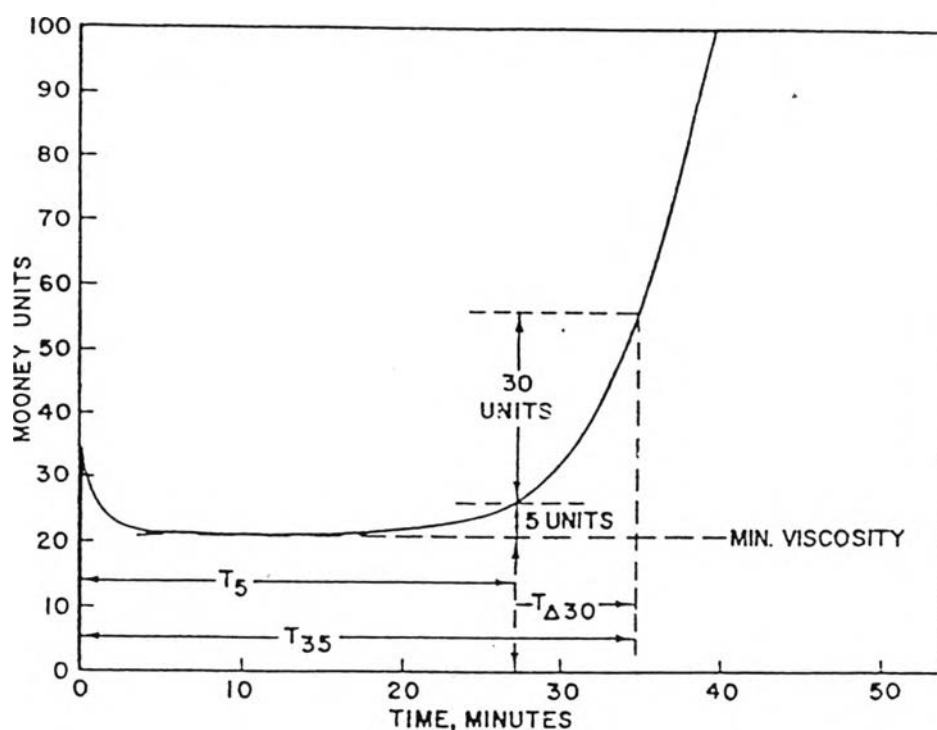
ในทางปฏิบัติยางผสมอาจเกิดการคงรูปก่อนกำหนดขึ้นระหว่างการผสมและการแปรรูป โดยเฉพาะสารประกอบของยางธรรมชาติ จึงต้องใส่สารเร่งปฏิกิริยาการคงรูปเป็นสารสุดท้ายในการผสมสารต่าง ๆ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดการคงรูปก่อนกำหนด นอกจากวัดค่าความเหนียวของยางแล้วเครื่อง Mooney viscometer ยังสามารถวัดอัตราเริ่มการคงรูป (scorch time) ของยางผสมสารเคมีด้วย

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้กับยางที่ทำการผสมสารเคมีแล้ว สารเร่งปฏิกิริยาและสารกระตุ้นปฏิกิริยาการคงรูปจะเริ่มทำปฏิกิริยาซึ่งจะใช้ระยะเวลาหนึ่งอาจจะช้าหรือเร็วขึ้นกับอุณหภูมิและชนิดของสารเคมีที่ใช้ ในขณะที่เดียวกันเมื่อยางได้รับความร้อนเพิ่มขึ้นจะมีการอ่อนตัวลงอีกเล็กน้อย เมื่อผ่านระยะเวลาเริ่มต้นนี้ไปแล้วสารเคมีจะเริ่มทำปฏิกิริยากับยางเกิดพันธะทางเคมี

ระหว่างโมเลกุลของยางทำให้ยางเริ่มแข็งขึ้น เวลาที่ยางเริ่มแข็งตัวจนเห็นได้ชัดนี้เป็นเวลาที่ยางเริ่มเกิดการคงรูปซึ่งยางจะไหลยากขึ้นเนื่องจากยางเริ่มคงรูปซึ่งปฏิกิริยายังดำเนินต่อไป ยางจะแข็งขึ้นตามลำดับจนปฏิกิริยายังดำเนินต่อไปยางจะแข็งขึ้นตามลำดับจนปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ สำหรับการทดสอบยางผสมจะใช้เครื่อง Mooney viscometer จะทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 121 องศาเซลเซียส

ลักษณะกราฟ Mooney scorch ที่ได้จากเครื่อง Mooney viscometer ดังรูปที่ 2.12 จะเห็นว่า ค่าความหนืดต่ำสุด (Mooney unit) และเวลาที่ได้จากค่าความหนืดต่ำสุดขึ้นไป 5 หน่วย เรียกว่า  $t_5$  ซึ่งกำหนดเป็นเวลาเริ่มการคงรูป (Mooney scorch time) และเวลาซึ่งได้จากค่าความหนืดต่ำสุดขึ้นไป 35 หน่วย เรียกว่า  $t_{35}$  และความชันของกราฟ คือ  $t_{35} - t_5 = t_{\Delta 30}$  เรียกว่าดรรชนีการบ่ม (cure index) ซึ่งบอกถึงอัตราการเริ่มคงรูป (cure rate)

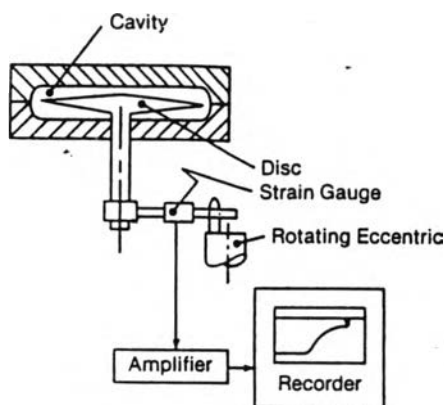
ถ้าดรรชนีการคงรูปมีค่าต่ำ (ความชันกราฟสูง) แสดงว่า ยางผสมเกิดการวัลคาไนซ์ได้เร็ว แต่ถ้าดรรชนีการคงรูปมีค่าสูง (ความชันกราฟน้อย) แสดงว่าการวัลคาไนซ์เกิดช้า



รูปที่ 2.12 กราฟอัตราเริ่มการคงรูปจากเครื่อง Mooney Viscometer [8]

การทดสอบด้วยวิธีนี้ไม่สามารถกระทำต่อไปจนถึงขั้นที่ยางเกิดการคงรูปเต็มที่ เนื่องจากความหนืดที่สูงมากขึ้นจนทำให้โรเตอร์ไม่สามารถหมุนต่อไปได้ จึงต้องหาเวลาที่ใช้ทำให้ยางคงรูปโดยใช้เครื่อง curemeter ที่เรียกว่า "Monsanto Oscillating Disk Rheometer" (ODR)

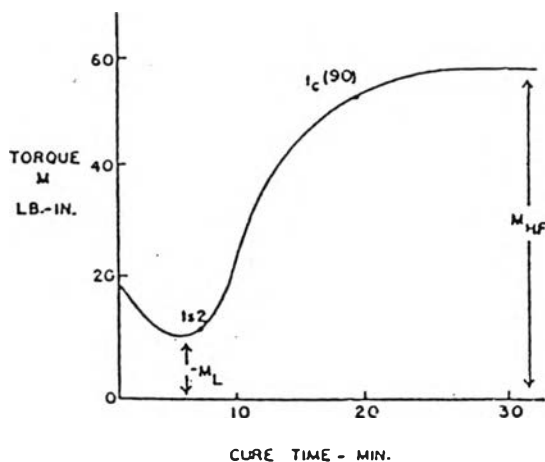
### 2.5.3 การทดสอบสมบัติการคงรูปโดย Monsanto Oscillating Disk Rheometer (ODR)



รูปที่ 2.13 Oscillating disk rheometer [25]

ODR เป็นเครื่องมือสำหรับหาเวลาในการคงรูปของยางผสม ประกอบด้วยโรเตอร์ที่เคลื่อนไหวในลักษณะแกว่งกลับไปกลับมา (oscillating disk) ตามองศาที่กำหนด ( $1^{\circ}$   $3^{\circ}$  หรือ  $5^{\circ}$ ) และใช้อุณหภูมิในการทดสอบ 140 – 160 องศาเซลเซียส ซึ่งเครื่องนี้จะวัดแรงที่ต้องใช้ (torque) ในการแกว่งโรเตอร์ที่จมอยู่ในตัวอย่างยาง โดยยางจะถูกใส่ไว้ในช่องที่ถูกอัดด้วยแรงอัดสูงและมีการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตามต้องการ การแกว่งของโรเตอร์นี้ไม่เป็นการทำลายตัวอย่างยาง เหมือนการทดสอบยางด้วยเครื่อง Mooney viscometer

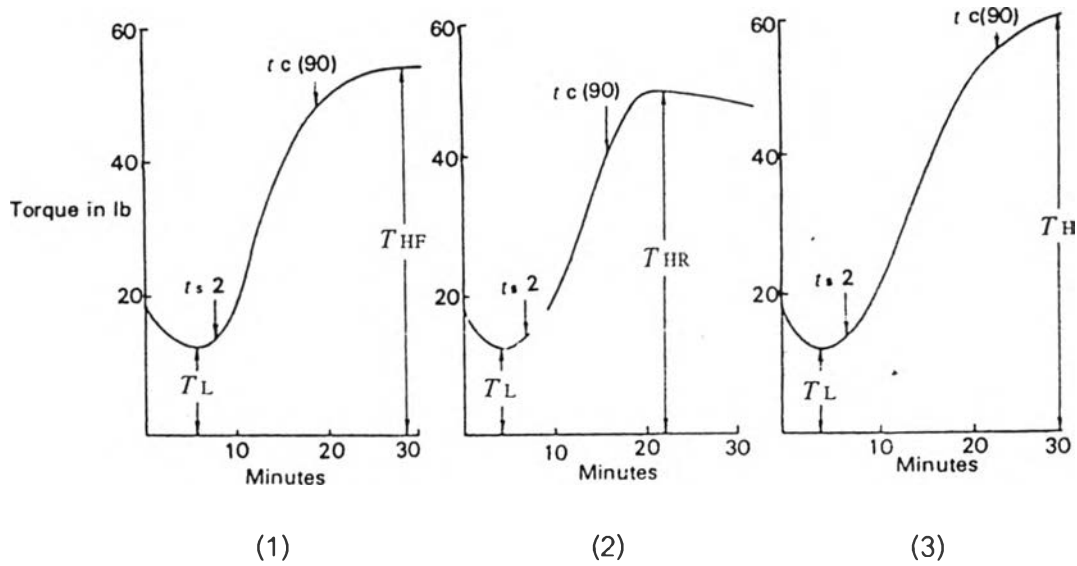
ขณะที่ปฏิกิริยาการคงรูปดำเนินไปนั้น แรงที่ต้องใช้จะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น และผลที่ได้จะถูกบันทึกลงเป็นกราฟ และจากกราฟแสดงให้เห็นถึงแรงต่ำสุด (minimum torque,  $M_L$ ) แรงสูงสุด (maximum torque,  $M_{HF}$ ) เวลาที่ยางเริ่มคงรูป (scorch time,  $t_{s2}$ ) และเวลาที่ใช้ในการคงรูป 90 % ( $t_{c90}$ )



รูปที่ 2.14 ลักษณะกราฟที่ได้จากเครื่อง ODR [11]

ลักษณะของกราฟภายหลังการคงรูปเต็มที่แล้วมี 3 แบบ ดังรูปที่ 2.15 ซึ่งขึ้นกับชนิดของยางผสม คือยางผสมบางชนิดภายหลังการคงรูปเต็มที่แล้ว จะมีลักษณะของ torque คงที่หรือสมดุลย์ ( $M_{HF}$ ) ส่วนยางธรรมชาติเมื่อผ่านการคงรูปเต็มที่แล้วจะมี torque ลดลงจากค่าสูงสุด (reversion) ซึ่งมีผลทำให้สมบัติของยางเสียไป ส่วนลักษณะการคงรูปอีกแบบหนึ่งเป็นแบบที่ torque เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ (marching) คือ ไม่ถึงจุดสมดุลย์หรือไม่ถึงจุดสูงสุด

วิธีทดสอบ คือ ตัดยางเป็นแผ่นสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาดกว้าง 1.5 เซนติเมตร ยาว 1.5 เซนติเมตร โดยใช้ torque 25 อุณหภูมิประมาณ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที



รูปที่ 2.15 ลักษณะของกราฟการคงรูปแบบต่าง ๆ [9]

(1) ลักษณะการคงรูปคงที่ (2) ลักษณะการคงรูปที่ลดลง (3) ลักษณะการคงรูปที่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ

## 2.6 งานวิจัยในอดีต

B. Jurkowska, Y. A. Olkhov, B. Jurkowsi, O. M. Olkhova. [14] ศึกษาโทโปโลยี (Topology) และโครงสร้างโมเลกุล (molecular structure) จากการบดผสมยางพอลิบิวทาไดอินกับคาร์บอนแบล็ก ซึ่งยางพอลิบิวทาไดอิน นั้นมีโครงสร้างเป็น triblock structure คือประกอบด้วย amorphous blocks 2 หมู่ และ pseudocrystalline พบว่า เมื่อบดยางพอลิบิวทาไดอินทำให้อัตราส่วน morphology structure เปลี่ยนแปลงไป คือ เกิด transformation ในระหว่างการบดผสมดังนั้นในการผสมยางพอลิบิวทาไดอินกับคาร์บอนแบล็กต้องใช้ shear force สูงและความร้อนเพิ่มขึ้น เนื่องจากคาร์บอนแบล็กทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (topological structure) ของยางพอลิบิวทาไดอินในส่วนของ amorphous block และทำให้ crystalline structure ลดลง

G. M. Bristow [20] ศึกษาผลของวิธีการบดผสมต่อสมบัติยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางพอลิบิวทาไดอิน (NR/BR) เป็น 75/25 ซึ่งพบว่าการผสมโดยวิธีต่าง ๆ (1) ใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการบดให้นิ่ม และที่ผ่านการบดให้นิ่มในระดับค่าความหนืดมูนนี่ใกล้เคียงกับ BR (2) ใช้ยางทั้งสองชนิดที่ผ่านการทำ pre-blending (3) ทำการผสมคาร์บอนแบล็กระหว่างการผสมยางทั้งสองชนิด (ไม่มีการทำ pre-blending) โดยแปรเวลาการผสมยางก่อนที่จะเติมคาร์บอนแบล็ก และ (4) บดผสมโดยเครื่องบดระบบปิดและเครื่องบด 2 ลูกกลิ้ง พบว่า วิธีการผสมที่ต่าง ๆ กันไม่มีผลต่อ cure behavior สมบัติของยางที่คงรูปแล้ว ได้แก่ resilience และ heat build up ของยางที่ผสมโดยตรงไม่ผ่านการบดให้นิ่ม ค่อนข้างดีกว่าการผสมโดยทำให้ยางนิ่ม หรือทำ preblend ก่อน ส่วนสมบัติอื่น ๆ ไม่แสดงความแตกต่างที่ชัดเจนเมื่อทำการบดผสมโดยวิธีการต่าง ๆ กัน

M. L. Kravlevich และ J. L. Koenig [29] ศึกษาแรงกระทำของสารตัวเติมซิลิกาต่อสารกระตุ้นวัลคาไนซ์ คือ ซิงค์ออกไซด์ และสารวัลคาไนซ์ คือ ซัลเฟอร์ ที่เติมในยาง cis-1,4 polyisoprene โดยใช้ Fourier transform Infrared (FTIR)-Attenuated Total Reflectance (ATR) spectroscopy ซึ่งพบว่า เมื่อปริมาณซิลิกาในเนื้อยางเพิ่มขึ้น ช่วงคลื่นความถี่ที่ดูดกลืนลดลง เนื่องจากผลของ physical และ chemical adsorption ของยางกับสารวัลคาไนซ์บนพื้นที่ผิวซิลิกา อย่างไรก็ตามพันธะเคมีของยางธรรมชาติที่พบนั้นเป็นผลจาก free radical reaction ที่เกิดการเคลื่อนที่ในระหว่างกระบวนการบด พบว่า ประสิทธิภาพของสารตัวเติมลดลงเพราะว่า การกระจายตัวไม่ดี และเกิดการรวมตัว (agglomeration) ของซิลิกาซึ่งเป็นสารมีขั้วกับ ยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นสารไม่มีขั้ว



W. M. Hess, P. C. Vegvari, และ R. A. Swor [40] ศึกษาการผสมยางธรรมชาติกับยางพอลิบิวทาไดอินโดยมีคาร์บอนแบล็กเป็นสารเสริมแรงเพื่อใช้ทำดอกยางรถบรรทุกโดยใช้คาร์บอนแบล็ก ชนิด N299 ปริมาณ 60 phr ผสมในยางธรรมชาติกับยางพอลิบิวทาไดอิน (NR / BR) ในอัตราส่วนต่าง ๆ กัน คือ 100/0, 80/20, 65/35, 50/50, 35/65, 20/80, 0/100 ซึ่งพบว่าสมบัติ resilience, heat build up, fatigue life, และ tear strength ขึ้นกับปริมาณของคาร์บอนแบล็กที่ผสมอยู่ใน NR phase โดยตรง คือ ถ้าปริมาณคาร์บอนแบล็กเพิ่มสูงขึ้น สมบัติเหล่านี้เพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติ bound rubber นั้นขึ้นกับปริมาณคาร์บอนแบล็กใน BR phase คือ bound rubber จะมีค่าลดลง เมื่อปริมาณคาร์บอนแบล็กใน BR phase เพิ่มขึ้น

ศุภรัตน์ นวลสุวรรณ [11] ศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจากแกลบพบว่าซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบนอกจากมีเปอร์เซ็นต์ซิลิกาที่สูงกว่า แล้วยังมีเปอร์เซ็นต์ความชื้นต่ำกว่า Hi-sil 255 และสมบัติสำคัญอีกประการหนึ่งที่ดีกว่า Hi-sil 255 คือ พื้นที่ผิวจำเพาะซึ่งมีผลต่อสมบัติของยางผสม หลังจากนั้นนำซิลิกาที่สังเคราะห์จากแกลบที่ผ่านการบดแล้วมาใช้เป็น สารเสริมแรงในยางธรรมชาติ แล้วนำไปหาสมบัติของยางผสมที่ได้ โดยเปรียบเทียบกับสูตรที่ไม่ใส่สารเสริมแรง สูตรที่ใส่ Hi-sil 255 เป็นสารเสริมแรง และสูตรที่ใส่คาร์บอนแบล็กเป็นสารเสริมแรง ซึ่งผลการวิจัยพบว่าสูตรที่ใส่ซิลิกาจากแกลบมีสมบัติที่ดีกว่าสูตรที่ใส่ Hi-sil 255 หลายประการ ซึ่งส่งผลให้ยางผสมที่ใส่ซิลิกาจากแกลบมีสมบัติที่ดี คือ มีเวลาในการคงรูปเร็วกว่าสูตรที่ใส่ Hi-sil 255 มาก มีความต้านทานแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดใกล้เคียงกับสูตรที่ใส่สารเสริมแรงสูตรอื่น ๆ ความต้านทานต่อการสึกหรอและการกระดอนดีมาก เป็นต้น ส่วนสมบัติที่ด้อยกว่ายางผสมสูตรที่ใส่สารเสริมแรงสูตรอื่น คือ ความแข็ง ซึ่งยางผสมที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจากแกลบนี้เหมาะที่จะนำไปทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติด้านอื่น นอกจากความแข็ง

นิศาชล ชินพันธ์ [2] เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมที่เสริมแรง ซิลิกาจะได้รับการปรับสภาพผิวเพื่อให้เกิด co-polymer บนผิวของซิลิกา ในงานวิจัยนี้ซิลิกาได้รับการปรับสภาพผิวด้วยพอลิเมอร์ styrene – isoprene การเปรียบเทียบการเสริมแรงยางธรรมชาติด้วยซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวชนิดต่าง ๆ โดยการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางที่เสริมด้วยซิลิกา 5 ชนิดที่มีปริมาณของพอลิเมอร์ styrene-isoprene บนผิวของซิลิกาต่างกัน ปรากฏผลอย่างเด่นชัดว่า ปริมาณของพอลิเมอร์ที่ใช้ในการปรับสภาพผิวมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของยาง ซิลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวโดยใช้จำนวนพอลิเมอร์ 20 กรัมต่อซิลิกา 1 กิโลกรัมจะส่งผลในการปรับปรุงสมบัติทางกายภาพของยางเช่น สมบัติด้าน tensile, ความต้านทานต่อการฉีกขาด (tear strength), การกระดอน (resilience), การลดการอยู่ตัวเมื่อถูกอัด (compression

set), ความต้านทานต่อการสึก (abrasion loss), และอัตราเร็วในการสุกของยาง (cure time) ได้ดีกว่าซีลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวชนิดอื่น ๆ จากนั้น ทำการศึกษาผลของปริมาณซีลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวในยางต่อสมบัติทางกายภาพของยาง โดยทำการทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางที่เสริมแรงด้วยซีลิกาที่มีจำนวนแตกต่างกันเมื่อเพิ่มปริมาณซีลิกาที่ได้รับการปรับสภาพผิวในยาง สมบัติทางกายภาพของยางบางชนิด เช่น การกระดอน (resilience) จะลดลง ในขณะที่สมบัติทางด้าน modulus, ความแข็งแรงต่อการฉีกขาด (tear strength), ความแข็ง (hardness), และการลดการอยู่ตัวเมื่อถูกอัด (compression set) จะเพิ่มขึ้น