บทที่ 2

ผลงานวิจัยและงานเขียนอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง (REVIEW OF LITERATURE)

ในงานวิจัยนี้ จำเป็นต้องศึกษาข้อมูลและผลงานวิจัยต่างๆ หลายด้าน คือ ข้อมูลของยาง, ชนิดของสารตัวเติม, การปรับสภาพผิวของสารตัวเติม และกระบวนการผลิตยางคอมพอสิท โดยมีรายละเอียด ดังนี้

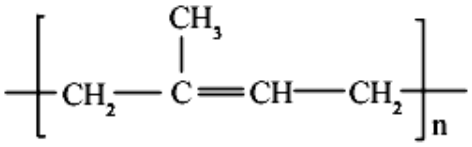
2.1 ยางธรรมชาติ (NATURAL RUBBER)

ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์มอพลาสติก มีชื่อเรียกว่า พอลิ-ไอโซพรีน (Poly-isoprene) ที่มีมวลโมเลกุลสูงตั้งแต่ 50,000 – 3,000,000 ประกอบด้วยจำนวนของมอนอเมอร์ 1,000 – 15,000 ต่อโมเลกุลโดยประมาณ และมีการกระจายตัวของขนาดโมเลกุลกว้าง ประเทศไทยมีการผลิตยางธรรมชาติได้มากเป็นอันดับหนึ่งของโลก โดยเฉพาะพื้นที่ทางภาคใต้และภาคตะวันออกของประเทศ โดยธรรมชาติแล้วน้ำยางสดจะไม่คงทนต่อสภาพการเปลี่ยนแปลงของสภาวะต่างๆ จึงต้องแปรรูปน้ำยางสดตามลักษณะการใช้งาน อาทิ น้ำยางข้น ยางแผ่น และยางแท่ง ยางธรรมชาติถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลาย ไม่ว่าจะเป็นสิ่งของเล็กน้อยใกล้ตัว จนไปถึงการใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ

โดยส่วนใหญ่ ยางธรรมชาติมาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ Hevea Brazilliensis ซึ่งเป็นไม้ป่าที่มีต้นกำเนิดจากลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรีดได้จากต้นยางพาราลักษณะเป็นสีขาวข้นและมีสัดส่วนของเนื้อยาง (Dry Rubber Content, DRC) ประมาณ 30% โดยน้ำหนักแขวนลอยอยู่ในน้ำ ปริมาณของเนื้อยางขึ้นอยู่กับชนิดของพันธุ์ยาง อายุต้นยาง และฤดูกาลที่กรีดยาง (พงศ์ธร แซ่อุย, 2547) ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติ มีโครงสร้างทางเคมีคือ 1,4–Polyisoprene ดังแสดงในรูปที่ 2.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก และ T_g (Glass Transition Temperature) เท่ากับ –72°C ยางที่ได้จากธรรมชาติมีโครงสร้างมีทั้งแบบ cis และ trans ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (Rattana, 2003)

รูปที่ 2.1

โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ



โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ ยางแท่ง ซึ่งเป็นยางแห้งชนิดหนึ่ง ที่เตรียมได้จากการนำน้ำยางสดมาเติมน้ำเพื่อเจือจางให้มีปริมาณเนื้อยางเหลือเพียง 12 – 18% แล้วจึงเติมกรด ส่วนใหญ่นิยมกรดอะซิติค กรดฟอร์มิคหรือกรดซัลฟูริค เพื่อให้ยางจับตัวกันและแยกตัวออกจากน้ำ ซึ่งความเป็นกรด – ด่าง (pH) ที่ทำให้อนุภาคของน้ำยางเริ่มจับตัวกันอยู่ในช่วง 4.8 – 5.1 จากนั้นก็ไล่ความชื้นออกจากเนื้อยาง เพื่อป้องกันการเกิดเชื้อรา นำยางที่ได้มาทำให้เป็นก้อนเล็กๆ เพื่อให้ง่ายในการใช้น้ำชำระล้างสิ่งสกปรกออกไปและง่ายต่อการทำให้แห้งในขั้นตอนต่อมา เมื่อทำการอบยางให้แห้งด้วยอากาศร้อนแล้วจึงนำยางที่เป็นก้อนเล็กๆ ไปอัดให้เป็นแท่ง ซึ่งวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตยางแท่งนั้น ขึ้นอยู่กับเกรดของยางแท่ง อาทิ การผลิตยางแท่งเกรด STR XL หรือ STR 5L ซึ่งมีสีจางมาก จึงใช้น้ำยางเป็นวัตถุดิบและใช้กรดฟอร์มิคในการทำให้อนุภาคน้ำยางจับตัวกันภายใต้สภาวะที่มีการควบคุมอย่างดีหรือถ้าต้องการผลิตยางแท่งเกรด STR 10 หรือ STR 20 ซึ่งมีสิ่งเจือปนสูงและมีสีเข้มกว่า จึงใช้ยางแผ่นเศษยางหรือขี้ยางเป็นวัตถุดิบ

รูปที่ 2.2

การเรียงตัวของโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

Cis Trans

เนื่องจากยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.1 พันธะคู่ดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่นๆ ได้อีก เช่น ออกซิเจน หรือโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพหรืออาจทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนหรือคลอรีนหรือไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นต้น เนื่องจากยางยังคงอ่อนตัวและเหนียวเยิ้มเมื่อร้อน แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางกับสารเคมีต่างๆ ที่พันธะคู่จะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วด้วย เป็นสาเหตุให้ต้องใส่สารเคมีอื่นๆ เพื่อทำให้ยางคงรูปอยู่ได้ เช่น กำมะถัน สารตัวเติมและสารเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น จนได้ยางผสมหรือที่เรียกว่า ยางคอมพาวด์ (Rubber Compound) แล้วนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการคงรูปยาง (Vulcanization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยง (Crosslink) ระหว่างโมเลกุลของยางเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติ ทำให้ยางคงรูปและมีสมบัติความยืดหยุ่นสูงขึ้น ส่วนยางที่ผ่านกระบวนการดังกล่าวจะเรียกว่า ยางสุกหรือยางคงรูป (Vulcanizate) หรือยางคอมพอสิท (Rubber Composite) ซึ่งมีสมบัติที่เสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก

2.2 **ยางโบรโมบิวไทล์** (BROMOBUTYL RUBBER, XIIR)

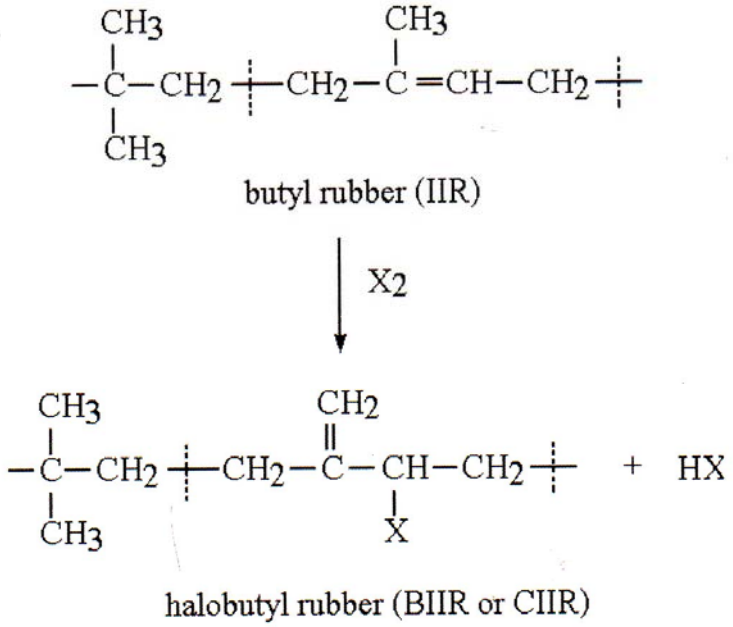
2.2.1 **โครงสร้างและการผลิต**

ยางโบรโมบิวไทล์ (BIIR) เกิดจากการทำปฏิกิริยาฮาโลจิเนชั่น (Halogenation) ระหว่างยางบิวไทล์กับก๊าซโบรมีน (Br_2) ได้เป็นยางโบรโมบิวไทล์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาฮาโลจิเนชั่นจะต้องมีการควบคุมสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้ยางฮาโลบิวไทล์ยังคงมีพันธะคู่เหลืออยู่ (พันธะคู่จากสายโซ่หลัก (Backbone) ไปยังตำแหน่งที่อยู่ติดกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3) โดยมีค่า T_g ประมาณ –50°C (พงศ์ธร แซ่อุย, 2547)

รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างของกลุ่มโบรมีนที่สามารถพบได้ในยางโบรโมบิวไทล์ โดยส่วนใหญ่กลุ่มไอโซพรีนิวล์ (isoprenyl group) จะเป็นการจัดเรียงตัวแบบ trans โครงสร้างแบบที่ II จะเป็นโครงสร้างหลักของยางโบรโมบิวไทล์ มีประมาณ 50 – 60% โครงสร้างแบบที่ I มีประมาณ 30 – 40% โครงสร้างแบบที่ III มีประมาณ 5 – 15% โครงสร้างแบบที่ IV มีประมาณ 1 – 3%

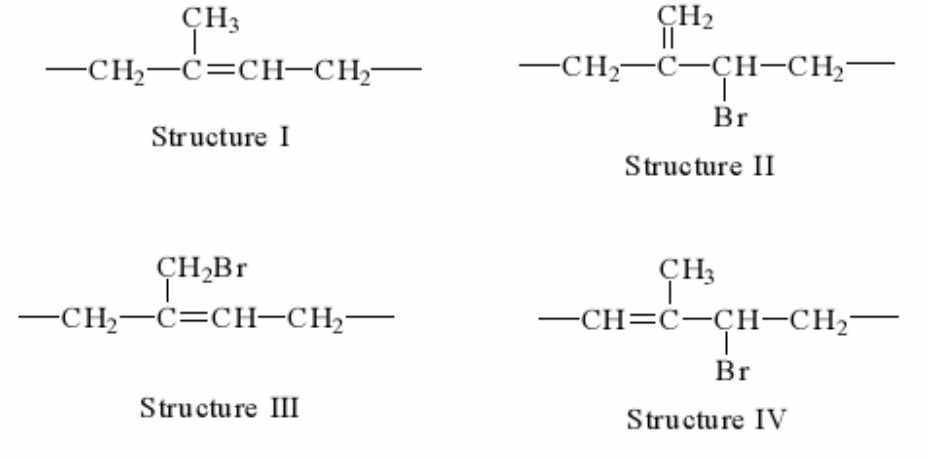
รูปที่ 2.3

การสังเคราะห์ยางโบรโมบิวไทล์ (เมื่อ X = Br)



รูปที่ 2.4

โครงสร้างของกลุ่มไอโซพรีนิวล์ในยางโบรโมบิวไทล์



ยางโบรโมบิวไทล์จะมีปริมาณโบรมีนอยู่ 1.9–2.1% โดยน้ำหนัก เนื่องจากยางโบรโมบิวไทล์มีปริมาณฮาโลเจนอยู่น้อยมาก ดังนั้น ยางชนิดนี้จึงไม่จัดอยู่ในพวกยางที่มีขั้ว การเติมหมู่ฮาโลเจนเข้าไปในยางบิวไทล์จะทำให้ยางมีความเป็นขั้วสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ อะตอมของธาตุฮาโลเจนยังทำให้พันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาคงรูปหรือปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชั่นสูงขึ้น ยางฮาโลบิวไทล์จึงคงรูปได้เร็ว มีระดับการคงรูปสูง และมีความต้านทานต่อการเกิด reversion ในระหว่างการคงรูปได้ดีขึ้น ดังนั้น ยางฮาโลบิวไทล์จึงมีความสามารถใช้ผสมกับยางไม่อิ่มตัวชนิดอื่นๆ เช่น ยางธรรมชาติได้ดีและยังสามารถเกิดการคงรูปร่วมกับยางที่ไม่อิ่มตัวอื่นๆได้ ในขณะที่ยางบิวไทล์ (ซึ่งมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลน้อยมาก) ไม่สามารถผสมกับยางที่ไม่อิ่มตัวอื่นๆได้ เนื่องจากอัตราการคงรูปของยางอื่นๆจะสูงกว่ายางบิวไทล์มากจึงทำให้ยางบิวไทล์ที่อยู่ในยางผสมไม่คงรูปเต็มที่ (Undercure) ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของยางเสียไป โดยทั่วไป ยางโบรโมบิวไทล์สามารถเกิดปฏิกิริยาคงรูปได้เร็วกว่า ให้ระดับการคงรูปที่สูงกว่า และมีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่ายางคลอโรบิวไทล์เล็กน้อย

2.2.2 **สมบัติทั่วไป**

ยางโบรโมบิวไทล์มีสมบัติโดยทั่วไปดีกว่ายางบิวไทล์เล็กน้อย คือ มีอัตราการซึมผ่านของก๊าซต่ำกว่า มีความทนทานต่อโอโซน ความร้อน สภาพอากาศ และสารเคมีต่างๆ ได้ดีกว่า และฮิสเทอรีซิส (Hysteresis) สูงกว่า (ฮิสเทอรีซิส คือ เปอร์เซ็นต์ของพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อวัตถุได้รับแรงแล้วถ่ายเทแรงที่ได้รับไปเป็นพลังงานในรูปแบบอื่น) โดยทั่วไป สมบัติของยางคลอโรบิวไทล์จะอยู่ระหว่างยางโบรโมบิวไทล์กับยางบิวไทล์ นอกจากนี้ ยางโบโมบิวไทล์ยังสามารถคงรูปได้ด้วยเพอร์ออกไซด์ได้ ในขณะที่ ยางบิวไทล์และยางคลอโรบิวไทล์ ไม่สามารถทำได้

2.2.3 **การใช้งาน**

ยางโบรโมบิวไทล์นิยมใช้ในการผลิตยางโอริงหรือปะเก็นยางชนิดที่ต้องทนต่อสารเคมี ท่อไอน้ำ (Steam hose) ยางบุด้านในของยางล้อแบบไม่มียางใน สายพาน ยางบุต่างๆ และจุกปิดภาชนะทางเภสัชกรรม เช่น จุกปิดขวดยา เป็นต้น อย่างไรก็ตาม ยางโบรโมบิวไทล์ไม่เหมาะที่จะนำไปใช้เป็นปลอกหุ้มสายไฟ เนื่องจากยางชนิดนี้ มักจะมีเกลือที่ละลายน้ำ ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาคงรูปหลงเหลืออยู่ในปริมาณเล็กน้อย ส่งผลให้ยางมีความเป็นฉนวนต่ำ

2.3 การศึกษาในอดีตเรื่องยางผสมของยางโบรโมบิวไทล์และยางธรรมชาติ

Dutta และ Tripathy, 1993 ได้ทำการศึกษาถึงความเข้ากันได้ของยางโบรโมบิวไทล์และยางธรรมชาติ โดยใช้ระบบในการเชื่อมโยง (Crosslinking system) 4 แบบ คือ sulfur, sulfur donor, maleimide และ phenolic formaldehyde resin เมื่อทำการวิเคราะห์ยางผสมในระบบการเชื่อมโยงทั้ง 4 แบบ ด้วยวิธี DMA (Dynamic Mechanical Analysis) พบว่า ค่า T_g ของยางผสมอยู่ระหว่างค่า T_g ของยางทั้งสอง อย่างไรก็ดี ค่าการกระจายตัวของค่า T_g ของยางผสม มีความกว้างกว่าของยางโบรโมบิวไทล์และยางธรรมชาติบริสุทธิ์ แสดงว่า การรวมตัวของทั้ง 4 ระบบ อาจไม่ผสมกันได้ดีถึงระดับโมเลกุล แต่ผสมกันได้ในระดับไมโครเมตร (microheterogeneous) โดยยางผสมที่ได้มีค่า T_g ใกล้เคียงกันมาก เมื่อตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และความหนาแน่นของพลังงานความเครียด ณ จุดขาด (Strain energy density at break) พบว่า ระบบที่ใช้ sulfur เป็นสารคงรูป จะได้ค่าที่ต่ำที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับระบบอื่น โดยนักวิจัยกลุ่มดังกล่าวได้สรุปไว้ว่า ยางผสมของยางโบรโมบิวไทล์และยางธรรมชาติเกิดการคงรูปร่วม (co-vulcanized) ได้ดีในทุกระบบ ยกเว้น ระบบ sulfur

Lewis, Buanpa และ Kiatkamjornwong, 2003 ได้ทำการศึกษาถึงอัตราของการใช้ยาง, ระดับของเขม่าดำ (carbon black, HAF) และ ระดับของสารตัวเร่งปฏิกิริยา (ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ TBBS) ที่มีผลต่อสมบัติของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติกับยางโบรโมบิวไทล์ โดยทำการสร้างเป็นแบบจำลอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า

1. ระดับของเขม่าดำมีผลเป็นอย่างมากต่อเวลาที่ยางเริ่มคงรูป (Scorch time) และเวลาในการขึ้นรูป (Cure time)

- ถ้าเพิ่มปริมาณของเขม่าดำไปถึง 30 phr จะทำให้เวลาที่ยางเริ่มคงรูปและเวลาในการคงรูปลดลง เนื่องจาก surface chemistry และค่า pH ของเขม่าดำ มีผลต่อปริมาณของการคงรูป
- ถ้าเพิ่มปริมาณของเขม่าดำไปถึง 66 phr จะทำให้เวลาที่ยางเริ่มคงรูปและเวลาในการขึ้นรูปเพิ่มขึ้น อาจจะมีสาเหตุมาจากสัดส่วนโดยปริมาตร (Volume fraction) ของยางมีค่าน้อย

2. อัตราส่วนของยางธรรมชาติที่สูงขึ้นในยางผสม NR/BIIR ส่งผลต่อสมบัติการคงรูปและสมบัติทางกายภาพที่ดีขึ้น เพราะว่า ยางธรรมชาติทำปฏิกิริยากับการเชื่อมโยงด้วย sulfur ได้ดีกว่า รวมทั้งยังมีความแข็งแรงกว่ายางโบรโมบิวไทล์

3. ค่าการยุบตัวเนื่องจากแรงอัด (Compression set) จะขึ้นอยู่กับการเชื่อมโยงของ sulfur กล่าวคือ ถ้าเพิ่มปริมาณของ TBBS ซึ่งเป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาไปถึงจุดๆหนึ่ง จะทำให้ค่าการยุบตัวเนื่องจากแรงอัดลดลง แต่ถ้ายังเพิ่มปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยา TBBS ขึ้นไปอีก อาจจะเกิดการเชื่อมโยงแบบ polysulfide ทำให้ค่าการยุบตัวเนื่องจากแรงอัดเพิ่มขึ้น

2.4 **สารเคมีสำหรับยาง**

สำหรับสารเคมีที่ใช้เติมแต่ละชนิดนั้นจะมีหน้าที่แตกต่างกันไป (พงษ์ธร แซ่อุย, 2548) ดังนี้

2.4.1 **สารทำให้ยางคงรูป** (Vulcanizers)

สารทำให้ยางคงรูปเป็นองค์ประกอบสำคัญที่ต้องผสมลงไปในยาง เพื่อทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่เรียกว่า ปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เซชั่นหรือปฏิกิริยาคงรูป การคงรูปของยางสามารถแบ่งได้เป็น 3 ระบบใหญ่ๆ ได้แก่

1. ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน เป็นระบบที่ใช้กันมากที่สุดในปัจจุบัน เพราะเป็นระบบที่มีต้นทุนต่ำ การคงรูปเกิดขึ้นได้เร็ว และยางคงรูปที่ได้ก็มีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี นอกจากกำมะถันแล้ว ในบางกรณีอาจใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ที่สามารถแตกตัวให้กำมะถัน ณ อุณหภูมิของการคงรูป แทนได้ เรียกสารเคมีเหล่านี้ว่า สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้กำมะถันได้ (Sulfur Donor Accelerator) ได้แก่ เททระเมทีลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (Tetramethyl thiuramdisulfide, TMTD) คาร์โพรแลกแทมไดซัลไฟด์ (Carprolactamdisulfide, CLD) มอร์โฟลิโนไดไทโอเบนโซไทอะโซล (2-morpholino-dithio-benzothiazole, MBSS) และ ไดไทโอไดมอร์โฟลีน (Dithiodimorpholine, DTDM) เป็นต้น ถึงแม้ว่าสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถให้กำมะถันได้เหล่านี้ จะให้ปริมาณกำมะถัน

ออกมาไม่มากนัก แต่กำมะถันเหล่านี้มีประสิทธิภาพในการ crosslink มาก และให้โมดูลัสสูงกว่าการใช้กำมะถันเพียงอย่างเดียวในปริมาณเดียวกัน

2. ระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์ แม้ว่าระบบนี้จะสามารถใช้ได้กับยางส่วนใหญ่ แต่เนื่องจากมีต้นทุนที่สูงกว่า รวมทั้ง สมบัติของยางคงรูปส่วนใหญ่ก็ด้อยกว่าการคงรูปด้วยกำมะถัน รวมทั้ง เพอร์ออกไซด์ยังจัดเป็นสารเคมีที่อันตรายอีกด้วย ตัวอย่างได้แก่ ไดคิวมีลเพอร์ออกไซด์ (Dicumyl peroxide, DCP) เป็นต้น

3. ระบบการคงรูปด้วยสารเคมีอื่นๆ ได้แก่ การใช้ซีลีเนียมและเทลลูเรียม การใช้โลหะออกไซด์ เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นต้น ขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของยางและสภาวะต่างๆที่ใช้ในการขึ้นรูป

2.4.2 **สารตัวเร่งปฏิกิริยา** (Accelerators)

การใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารที่ช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาการคงรูปของยางเกิดเร็วขึ้น เพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้นและช่วยลดอุณหภูมิที่ใช้ในการคงรูปลงด้วย สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็นหลายกลุ่ม ยกตัวอย่างเช่น

- อัลดีไฮด์-เอมีน (Aldehyde-amine) ได้แก่ สารที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างบิวทีลอัลดีไฮด์ (Butylaldehyde) และอนีลีน (Aniline)
- เอมีน (Amines) ได้แก่ เฮกซะเมทีลีนเททระมีน (Hexamethylene tetramine, HEXA)
- กัวนิดีน (Guanidines) ได้แก่ ไดฟีนีลกัวนิดีน (Diphenyl guanidine, DPG)
- ไทอะโซล (Thiazoles) ได้แก่ เบนโซไทอะซีลไดซัลไฟด์ (Benzothiazyl disulfide, MBTS)
- ไทยูแรม (Thiuram) ได้แก่ เททระเมทีลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (Tetramethythiuram disulphide, TMTD)

2.4.3 **สารกระตุ้นปฏิกิริยา** (Activators)

สารกระตุ้นปฏิกิริยา คือ สารเคมีที่เติมลงไปในยางเพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาคงรูป เพราะสารเคมีในกลุ่มนี้จะเข้าไปกระตุ้นสารตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น แม้ว่ากลไกการกระตุ้นปฏิกิริยาค่อนข้างจะซับซ้อนและยังไม่เป็นที่ทราบกันอย่างแน่ชัด แต่เชื่อกันว่า

สารกระตุ้นปฏิกิริยาจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่เสถียร ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่มีอยู่ในยางอย่างรวดเร็ว ทำให้ยางมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาคงรูปสูงขึ้น โดยทั่วไปสารกระตุ้นปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่

1. สารอนินทรีย์ ที่ใช้เป็นสารกระตุ้นปฏิกิริยาคงรูปส่วนใหญ่เป็นออกไซด์ของโลหะ เช่น ซิงก์ออกไซด์ (ZnO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) เป็นต้น

2. กรดอินทรีย์ เช่น กรดสเตียริก กรดลอริกและกรดไมริสติก (ในน้ำมันมะพร้าว) เป็นต้น

3. สารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นด่าง เช่น ไดบิวทีลอะมิโนโอลีเอต (Dibutylaminooleate) ไดฟีนีลกัวดีนพะทาเลต (1,3-diphenylguanidinephthalate) เป็นต้น

2.4.4 **สารตัวเติม** (Fillers)

สารตัวเติม เป็นสารช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้ยาง โดยทั่วไปแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มคาร์บอนแบล็ค (Carbon Black) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็ก ผิวหน้าว่องไวทางเคมี และโครงสร้างเกาะกันดี มีรูพรุนทำให้เสริมความแข็งแรงได้ดี และกลุ่ม Non – Black เช่น ซิลิกา (Silica) ดินขาวหรือแร่ดินเหนียว (Clay) หรือ แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium Carbonates) เป็นต้น

2.4.5 **สารทำให้ยางนิ่ม** (Softeners)

สารทำให้ยางนิ่ม เป็นสารที่เติมลงไปในยางในปริมาณเล็กน้อยแล้วทำให้ยางคงรูปอ่อนลงหรือทำให้กระบวนการผลิตเป็นไปได้ง่ายยิ่งขึ้นหรือทำให้สารตัวเติมสามารถเข้าไปผสมกับยางได้ง่ายขึ้นยกตัวอย่างเช่น น้ำมันมิเนอรัล (mineral oils) พาราฟิน (paraffines) คูมาโรนเรซินและอินดีนเรซิน (coumarone and indene resin) เป็นต้น

2.4.6 **สารช่วยในกระบวนการผลิต** (Processing Aids)

สารช่วยในกระบานการผลิต คือ องค์ประกอบที่เติมเข้าไปในยางเพื่อช่วยในกระบวนการผลิตในขั้นตอนต่างๆ เป็นไปได้ง่ายยิ่งขึ้น สารในกลุ่มนี้จึงช่วยลดระยะเวลาและพลังงานที่จะใช้ในกระบวนการผลิต ยกตัวอย่างสารที่ทำให้ยางเหนียวติดกัน ซึ่งเป็นสารที่ช่วยในกระบวนการผลิตอีกอย่างหนึ่ง เช่น ปิโตรเลียมเรซิน ฟีนอลิกเรซิน ไซลอลฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน โคเรซิน เป็นต้น

2.5 กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง

กระบวนการแปรรูปผลิตภัณฑ์จากยางแห้ง เริ่มต้นจากการออกสูตรส่วนประกอบของยางและสารเคมี ตามชนิดและปริมาณที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตและผลิตภัณฑ์ที่ต้องการผลิต ขั้นตอนต่อไปจะเป็นการบดยางให้นิ่ม (Mastication) ในกรณีที่ใช้ยางธรรมชาติ และการบดผสมยางกับสารเคมี (Mixing) ซึ่งทั้ง 2 กระบวนการนี้จะใช้เครื่องมือการบดที่มีด้วยกัน 2 แบบ คือ เครื่องบดระบบเปิด (Open mill or Two-roll mill) และเครื่องบดระบบปิด (Internal mixer) จากนั้นจะนำยางที่บดผสมกับสารเคมีแล้ว (Compounded rubber) ไปขึ้นรูป (Forming) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแล้วอบให้ยางคงรูป (Vulcanization) และตกแต่งผลิตภัณฑ์ในขั้นสุดท้าย (วราภรณ์ ขจรไชยกุล, 2451)

2.5.1 การบดยาง

- เครื่องมือ (Machinery) เครื่องมือกลที่ใช้บดยางให้นิ่มและใช้บดยางกับสารเคมีต่างๆ ทั้งในระดับห้องปฏิบัติการหรือในระดับโรงงาน แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1) เครื่องบดผสมระบบเปิด รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะเครื่องบดระบบเปิด ซึ่งประกอบด้วย ลูกกลิ้ง 2 ลูก เรียงในแนวนอนและแนวขนานกัน ลูกกลิ้งลูกหน้าจะมีสกรูสำหรับปรับช่องระหว่างลูกกลิ้งทั้งสอง (Nip หรือ Gap)

2) เครื่องบดผสมระบบปิด รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะเครื่องบดระบบปิด เครื่องมือนี้มีส่วนประกอบสำคัญ คือ แรม (Ram) ที่จะกดยางให้ถูกบดด้วยโรเตอร์ (Rotor)

- การบดยางให้นิ่มและการบดผสมยางกับสารเคมี การใช้ยางธรรมชาติจำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดให้นิ่มก่อนที่บดผสมสารเคมี เพราะยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูง การบดยางให้นิ่มเสียก่อนนั้นเป็นการทำให้โมเลกุลฉีกขาด น้ำหนักโมเลกุลลดลง ส่วนยางสังเคราะห์จะถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยมีการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ดังนั้นจึงไม่มีความจำเป็นต้องบดให้นิ่มก่อน วิธีการบดยางให้นิ่มคือบดยางล้วนๆ และอาจใช้สารเคมีผสมพวกสารทำให้ยางนิ่มช่วยเร่งด้วย เมื่อยางนิ่มพอเหมาะแล้วจึงจะทำการบดผสมสารเคมีบดให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียวกัน ขั้นตอนการเติมสารเคมีต่างๆลงบดผสมกับยางนั้น จะต้องจัดลำดับการเติมไว้อย่างถูกต้อง สารผสมที่มีขนาดอนุภาคใหญ่และผสมกับยางยากจะถูกเติมลงไปก่อน สารเคมีพวกเร่งให้ยางเกิดการคงรูปจะถูกจัดไว้ลำดับสุดท้าย มิฉะนั้นแล้ว ยางผสม

สารเคมีอาจเกิดปัญหาคงรูปก่อนเวลาหรือภาษาที่ทางโรงงานเรียกกันว่า “ยางตาย” คือ ยางจะมีลักษณะที่คงรูปแล้ว ยางที่ได้บดผสมสารเคมีเรียบร้อยแล้ว จะถูกเก็บไว้อย่างน้อย 16 ชั่วโมง ก่อนการนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ

รูปที่ 2.5

ลักษณะเครื่องบดระบบเปิด (Open Mill หรือ Two-Roll Mill)

รูปที่ 2.6

ลักษณะเครื่องบดระบบปิด (Internal Mixer)

- ยางมาสเตอร์แบทช์ (Masterbatch) ยางมาสเตอร์แบทช์ในทางเทคโนโลยียาง หมายถึง ยางผสมที่ประกอบด้วยยางกับสารอื่น ซึ่งโดยปกติมักจะเป็นสารหลักชนิดใดชนิดหนึ่ง การใช้มาสเตอร์แบทช์นั้น เพื่อความสะดวก ความสะอาด หรือความแน่นอนของการชั่งน้ำหนักสาร สำหรับสูตรยางที่มีการใช้สารบางชนิดในปริมาณน้อยมาก และสารนั้นๆ มีราคาแพง มีประสิทธิภาพ หรือที่มีผลต่อคุณภาพของสูตรยางมาก

2.5.2 การขึ้นรูป

การขึ้นรูปยางที่ได้ผสมสารเคมีเรียบร้อยแล้วให้เป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ มี 4 วิธี คือ

- การใช้เบ้าพิมพ์ (Moulding) ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ยางเกิดเป็นรูปร่างของผลิตภัณฑ์ พร้อมๆกับการเกิดปฏิกิริยายางคงรูปโดยความร้อนและแรงอัด เบ้าพิมพ์ที่ใช้จะก่อให้เกิดรูปร่างของ ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เบ้าพิมพ์มีแบบต่างๆ คือ แบบอัด (Compression mould) แบบกึ่งฉีด (Transfer mould) และแบบฉีด (Injection mould)

- การอัดผ่านดาย (Extruding) เครื่องที่ใช้อัดยางผ่านดาย เป็นเครื่องที่ทำงานโดยการ อัดหรือดันยางไปยังส่วนหัวของเครื่องซึ่งมีดายรูปร่างต่างๆตามลักษณะของผลิตภัณฑ์ ยางจะออกจาก ดายเป็นชิ้นยางและมีรูปลักษณะตามดาย ชนิดของเครื่องแบ่งเป็น 2 ชนิด คือ เครื่องที่อาศัยแรงอัด จากแรม (Ram) และ เครื่องที่อาศัยแรงอัดจากการหมุนของสกรู (Extruder หรือ Forcing Machine หรือ Tuber)

- การอัดผ่านดาย (Calender) คาเล็นเดอร์เป็นเครื่องที่ประกอบด้วยชุดของลูกกลิ้ง จำนวนต่างๆ คือ 2 หรือ 3 หรือ 4 ลูกกลิ้ง ซึ่งทำมาจากเหล็กหล่ออย่างดี ผิวหน้าขัดเรียบ การใช้เครื่อง คาเล็นเดอร์เพื่องานการรีดยางเป็นแผ่นเรียบ มีความหนาและความกว้างสม่ำเสมอ หรือเพื่องานการ ฉาบยางอย่างบางๆลงบนผ้า หรือแผ่นใยลวด (วิธีที่นี้เรียกว่า “Coating”) หรือเพื่องานการรีดอัดยาง เป็นฟิล์มบางๆอัดลงในเนื้อผ้า โดยอาศัยแรงเสียดทาน (Friction) ระหว่างลูกกลิ้ง (วิธีการนี้เรียกว่า “Frictioning”)

- การฉาบสารละลายยางบนผ้า (Spreading on fabric from rubber solution) กรรมวิธีนี้ประกอบด้วยการนำยางที่ผสมสารเคมีด้วยเครื่องบดผสมยางแบบ 2 ลูกกลิ้ง ไปตัดชิ้นเล็กๆ แช่ตัวทำละลายโดยทำให้สารละลายยางนี้มีความเข้มข้นมากจนอยู่ในสถานะคล้ายแป้งกับน้ำที่ เรียกว่า “Dough” อุปกรณ์การฉาบยางบนผ้า ประกอบด้วยใบมีดยึดติดอยู่กับที่เรียกว่า “Doctor”

ใบมีดนี้จะเกลี่ยยางและฉาบอย่างสม่ำเสมอบนผ้าที่ผ่านมาใต้ใบมีด จากนี้ผ้าที่ได้ถูกฉาบด้วยยางแล้วจะเคลื่อนไปผ่านความร้อน (Heated Chest) เพื่อให้ตัวทำละลายยางระเหยออกจากผ้า

ในงานวิจัยนี้ เราใช้วิธีการขึ้นรูปแบบการใช้เบ้าพิมพ์ ซึ่งเบ้าพิมพ์ที่ใช้เป็นแบบอัด (Compression mould) โดยแบ่งตามมาตรฐานต่างๆ ที่จะนำไปทำการทดสอบ

2.5.3 **การทำให้ยางคงรูป** (Vulcanizing)

การทำให้ยางคงรูป คือ การทำให้ยางเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างต่างโมเลกุลและเป็นผลให้เพิ่มความยืดหยุ่นตัว รวมทั้ง ลดความเสียรูปทรงของยางเมื่อปล่อยยางให้เป็นอิสระจากแรงที่กระทำให้เสียรูป ซึ่งผลของปฏิกิริยาดังกล่าว ทำให้สามารถนำยางไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง วิธีการที่จะทำให้ยางคงรูปมีหลายวิธี ซึ่งการเลือกใช้วิธีต่างๆนั้น ขึ้นอยู่กับรูปร่างและลักษณะของผลิตภัณฑ์

- วิธีทำให้ยางคงรูปด้วยเครื่องอัด (Vulcanization by hydraulic press) ใช้กับการทำผลิตภัณฑ์ยางชนิดที่ขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์แบบอัดหรือแบบกึ่งฉีด
- ทำให้ยางคงรูปแบบเปิด (Open cure) ใช้สำหรับทำผลิตภัณฑ์ยางชนิดที่ไม่ต้องการความแน่นอนของรูปร่างโดยแม่พิมพ์
- ทำให้ยางคงรูปโดยระบบต่อเนื่อง (Continuous vulcanization) ซึ่งอาศัยความร้อนจากระบบความดันไอสูง ความร้อนจากไฟฟ้า ความร้อนจากระบบ microwave และจากระบบอื่นๆ

ในงานวิจัยนี้ ทำการเติมสารช่วยในการคงรูปลงไปในขั้นตอนสุดท้ายของการบดผสมเลยแล้วจึงนำไปขึ้นรูป โดยใช้เครื่องอัดแบบเบ้าพิมพ์ ตามที่กล่าวมาแล้ว

2.5.4 **การตกแต่งผลิตภัณฑ์ยาง** (Finishing)

ขั้นสุดท้ายของการทำผลิตภัณฑ์ยาง คือ การตกแต่งชิ้นผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีวิธีการหลายแบบและการเลือกวิธีการนั้นขึ้นอยู่กับลักษณะของผลิตภัณฑ์ วิธีการตกแต่ง เช่น ใช้มือตกแต่งโดยการใช้กรรไกรขลิบ หรือตัดส่วนเกิน ใช้เครื่องตกแต่ง หรือใช้วิธีการขัดด้วยล้อขัดผิวหน้า เป็นต้น

2.6 **สารตัวเติมแร่ดินเหนียว** (CLAY)

แร่ดินเหนียวที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ มี 4 ชนิด คือ แร่ดินเหนียว montmorillonite, แร่ดินเหนียว kaolinite, แร่ดินเหนียวขัดสี (Bleaching Clay) และแป้งทัลคัมคัล โดยที่ลักษณะเฉพาะของแร่ดินเหนียวทั้งสี่ชนิด เป็นดังนี้

2.6.1 **แร่ดินเหนียว** Montmorillonite

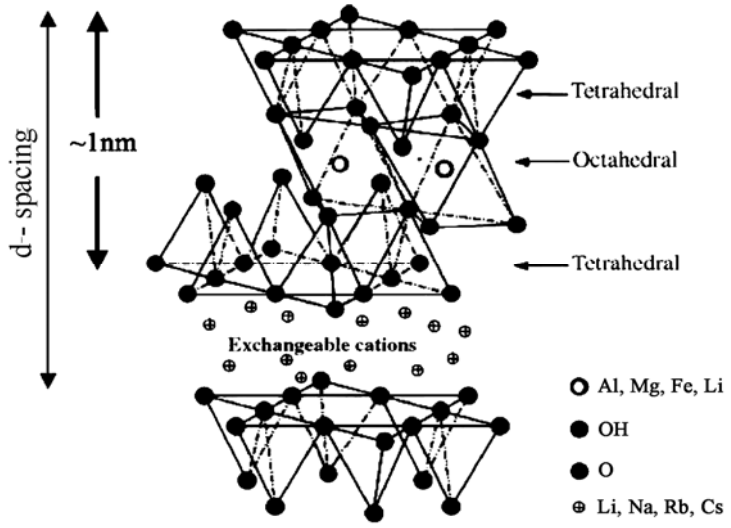
แร่ดินเหนียว montmorillonite มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้ $(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2$ และมีพื้นที่ผิวประมาณ 700 – 800 m^2/cm^3 (Grim, 1968) เป็นแร่ดินเหนียวในกลุ่มของ smectite มีโครงสร้างเป็นแผ่นชนิด 2:1 โดยเป็นชั้นของ octahedral ถูกประกบด้วยชั้นของ tetrahedral ดังรูปที่ 2.7 แร่ดินเหนียว montmorillonite มีความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) สูง โดยความหนาแต่ละชั้นประมาณ 1 นาโนเมตร ในขณะที่ผิวด้านบนมีความกว้างประมาณ 200 – 300 นาโนเมตร ระยะระหว่างแต่ละชั้น (Interlayer) นอกจากยึดกันด้วยแรง Van der Waals แล้ว ยังมีประจุบวกที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้อยู่ที่ระยะระหว่างแต่ละชั้น ซึ่งมักเป็นประจุบวกของ Hydrated alkali metal และ alkali earth cation อาทิ Na^+, K^+, Ca^{2+} หรือ Mg^{2+} เป็นต้น (Rattana, 2003) ปัจจัยอันเนื่องมาจากแรง electrostatic และแรง Van der Waals อย่างอ่อนนั้น เป็นปัจจัยทำให้แร่ดินเหนียว montmorillonite มีความสามารถในการบวมตัวได้ในน้ำสูง

2.6.2 **แร่ดินเหนียว** Kaolinite

แร่ดินเหนียว kaolinite มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ ไฮดรัสอะลูมิโนซิลิเกรต (Hydrous aluminosilicate, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น (Platelet Structure) ชนิด 1:1 โดยเป็นชั้นของ octahedral สลับกับชั้นของ tetrahedral ดังรูปที่ 2.8 ความหนาของแต่ละชั้นประมาณ 0.7 นาโนเมตร และมีความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) ที่แตกต่างกันมาก คือ 12 : 1 ถึง 1 : 1 สำหรับระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวของ kaolinite ยึดกันด้วยพันธะไฮโดรเจน และเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงมาก จึงเป็นสาเหตุสำคัญทำให้ชั้นของแร่ดินเหนียวชนิดนี้ขยายตัวได้น้อยมาก

รูปที่ 2.7

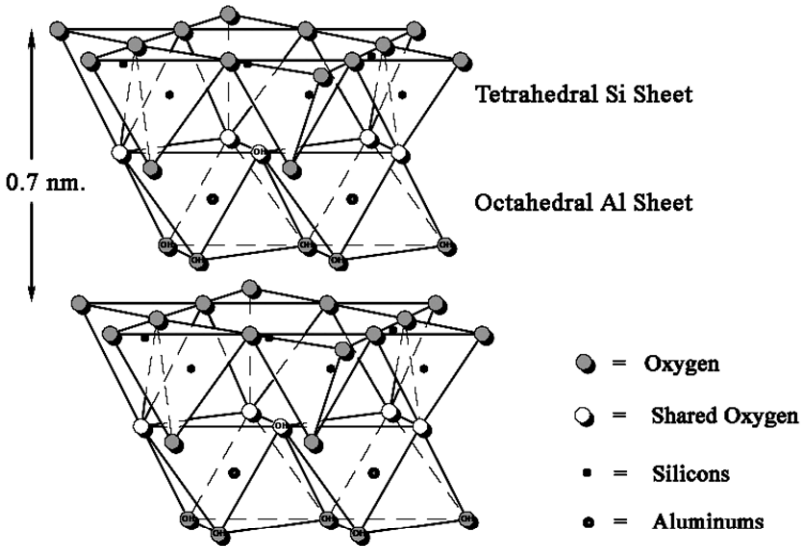
โครงสร้างของแร่ดินเหนียว Montmorillonite



แร่ดินเหนียว kaolinite จัดเป็นแร่ดินเหนียวธรรมชาติ โดยทั่วไปอาจจะมีแร่ดินเหนียว Illite, Mica หรือ Smectite ปะปนมาด้วย (Peter, 1996) นิยมใช้มากที่สุดเทียบกับสารตัวเติมไม่มีสีดำชนิดอื่น เนื่องจากมีราคาถูก สีขาว เป็นผงขนาดเล็ก มีความแข็งแรงสูง และมีพื้นที่ผิวเฉื่อย (Inert) นิยมใช้ผสมเพื่อเพิ่มความแข็ง (Stiffness) ให้กับพอลิเมอร์ สามารถประยุกต์ใช้งานเป็นสารตัวเติมได้ในอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก ยาง สีทา ปุ๋ย เซรามิกส์ หมึกพิมพ์ กาว สิ่งทอ และยา แต่มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง (260 g/cm^3) เมื่อใส่ปริมาณมากจะทำให้ผลิตภัณฑ์ยางหนัก แร่ดินเหนียว kaolinite เป็นสารตัวเติมชนิดกึ่งเสริมแรง (Semi-reinforcing fillers) หรือไม่เสริมแรง ช่วยลดต้นทุนเพียงอย่างเดียว (อิทธิพล แจ้งชัด, 2545)

รูปที่ 2.8

โครงสร้างของแร่ดินเหนียว Kaolinite



2.6.3 **แร่ดินเหนียวขัดสี** (Bleaching Clay)

แร่ดินเหนียวขัดสี (Bleaching Clay) เป็นแร่ดินเหนียว bentonite ชนิดหนึ่ง ซึ่งจัดอยู่ในกลุ่มของ smectite เช่นเดียวกับแร่ดินเหนียว montmorillonite ที่มีแคลเซียม (Ca^{2+}) ในองค์ประกอบ หรือเรียกว่า แร่ดินเหนียว calcium bentonite มีสูตรโครงสร้างทั่วไปดังนี้ $Ca_{0.33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)$ (George Wypych, 1998)

แร่ดินเหนียวขัดสี จัดเป็นแร่ดินเหนียวธรรมชาติที่ไม่สามารถบวมตัวในน้ำได้ ส่วนใหญ่จะใช้ในอุตสาหกรรมของผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับสุขภาพ เช่น อาหารที่ใช้กำจัดสารพิษ (Detox diet) เนื่องด้วยแร่ดินเหนียวชนิดนี้มีคุณสมบัติที่ดีด้านการทำความสะอาด (Cleansing properties) นอกจากนี้ สามารถใช้แร่ดินเหนียวขัดสี ในการฟอกสี (Decolorize) ของน้ำมัน ได้อีกด้วย

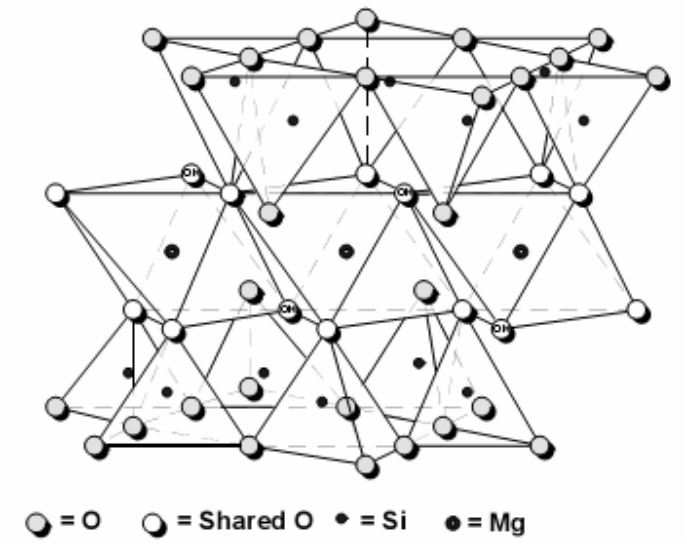
2.6.4 แป้งทัลคัมคัล (Talcum)

แป้งทัลคัมคัล (Talcum) มีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ ไฮเดรตแมกนีเซียมซิลิเกต (Hydrated magnesium silicate, $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$) ดังรูปที่ 2.9 แป้งทัลคัมคัล เป็นสารตัวเติมเฉื่อย สีขาวถึงสีเขียวจาง มักใช้เป็นสารป้องกันการติด (Antitack agent) ของก้อนยางไม่ให้ติดกับวัสดุอื่น หรือติดกันเองในระหว่างขบวนการผลิต นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรง (Reinforcing filler) ในพลาสติก โดยเฉพาะพอลิพรอพิลีน (PP) สามารถใช้ผสมเซรามิกส์ สีทา อุตสาหกรรมกระดาษ เครื่องสำอาง เป็นต้น (อิทธิพล แจ้งชัด, 2545)

แป้งทัลคัมคัล เป็นสินแร่ที่ไม่แข็ง (Soft mineral) เนื่องจากมีโครงสร้างเป็นชั้นๆ คล้ายแร่ดินเหนียว Kaolin แต่มีแรงยึดระหว่างชั้นต่ำ จึงเกิดการหลุดออกของชั้น (Delamination) ได้ง่ายเมื่อได้รับแรงทำให้มีสมบัติหล่อลื่นและไม่แข็ง อนุภาคมีความยาวต่อความกว้าง (Aspect ratio) สูงประมาณ 5 – 20 มีความหนาแน่นค่อนข้างสูง (ประมาณ 2.8 g/cm^3) มีขนาดอนุภาคประมาณ 5 – 8 ไมครอน และพื้นที่ผิว (BET N_2) ประมาณ 6 – 10 m^2/g

รูปที่ 2.9

โครงสร้างของแป้งทัลคัม



เมื่อเทียบกับสารตัวเติมอินทรีย์ชนิดอื่น แป้งทัลคัมคัลมีพื้นที่ผิวที่ไม่ชอบน้ำหรือสมบัติไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) สูงสุด เนื่องจากความสมดุลของโครงสร้างที่มีขั้วและความเป็นกลางของประจุในชั้นโครงสร้าง ซึ่งสมบัตินี้เป็นสมบัติสำหรับวัสดุพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วต่างๆ เมื่อผสมในยางจะช่วยลดต้นทุนการผลิต เพิ่มสมบัติความเป็นฉนวน (Insulating properties) ลดสมบัติการซึมผ่าน (Permeability) ของอากาศและของเหลว เพิ่มความแข็ง (Stiffness) ให้กับยาง

สำหรับสารตัวเติมแร่ดินเหนียวทั้ง 4 ชนิดนี้ เมื่อทำการตรวจสอบราคาแล้ว พบว่า

แร่ดินเหนียว montmorillonite	ราคากิโลกรัมละ	40	บาท
แร่ดินเหนียว kaolinite	ราคากิโลกรัมละ	15	บาท
แร่ดินเหนียวขัดสี	ราคากิโลกรัมละ	12	บาท
แป้งทัลคัม	ราคากิโลกรัมละ	7	บาท

จะเห็นได้ว่า แร่ดินเหนียว montmorillonite มีราคาแพงที่สุด เนื่องจาก กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ที่ซับซ้อนและมักพบตามแหล่งภูเขาไฟ ซึ่งพบได้น้อยในประเทศไทย ส่วนแร่ดินเหนียว kaolinite และแร่ดินเหนียวขัดสีนั้น ราคาอยู่ในระดับปานกลาง เนื่องจากสามารถพบได้มากในประเทศ แม้ว่าแป้งทัลคัม จะนำเข้าจากประเทศจีน แต่ก็มีราคาถูกที่สุด เนื่องจาก กระบวนการทำให้บริสุทธิ์ที่ไม่ยุ่งยากและมีปริมาณมากในธรรมชาติ

2.7 การปรับสภาพพื้นผิวสารตัวเติมแร่ดินเหนียว

เนื่องจากสารเคมีที่ใช้ปรับสภาพพื้นผิวของแร่ดินเหนียว เรียกว่า coupling agent โดยชนิดของ coupling agent ที่เหมาะสมกับการใช้งานขึ้นอยู่กับลักษณะพื้นผิวของสารตัวเติม ดังนี้

2.7.1 การปรับสภาพผิวของแร่ดินเหนียว Montmorillonite

แร่ดินเหนียว montmorillonite มีประจุของ alkali ที่บริเวณระหว่างชั้นแร่ดินเหนียว (interlayer) เป็นผลให้ montmorillonite เป็น hydrophilic จึงไม่สามารถเข้ากันได้กับสารที่เป็น organophillic อย่างออร์แกนนิคพอลิเมอร์ได้ ดังนั้น จึงต้องปรับสภาพแร่ดินเหนียวให้เป็น organophillic clay โดยทำการแลกเปลี่ยนประจุกับ coupling agent

$$X \cdot clay \; + Y^{+} \leftrightarrow Y \cdot clay \; + \; X^{+}$$

เมื่อ X^{+} เป็นไอออนของ clay และ Y^{+} เป็น electrolyte ของ coupling agent โดยค่าที่แสดงถึงปริมาณประจุที่แลกเปลี่ยนได้ เรียกว่า Cation Exchange Capacity (CEC)

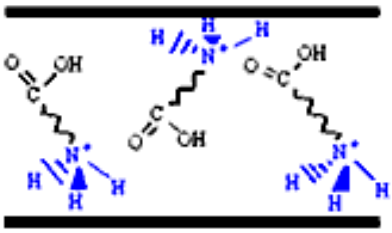
โดยหลักการทำงานของ coupling agent แบบแลกเปลี่ยนประจุชนิดต่างๆ 2 ชนิด (Kornmann,1999) ได้แสดงไว้ ดังนี้

(a) Amino Acids

ประกอบด้วยกลุ่ม Amino (—NH_2) และกลุ่มของ Acidic Carboxyl (—COOH) อยู่คนละขั้ว ดังรูปที่ 2.10 โดยส่วนที่เป็นกลุ่มของแอมโมเนียจะทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ Ammonium ion (NH_3^{+}) ซึ่งเป็นกลุ่มที่จะแลกเปลี่ยนกับ exchangeable cation ที่บริเวณระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียว montmorillonite ในขณะที่กลุ่มของ –COOH จะเป็นส่วนที่ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ วิธีนี้นิยมใช้กับพอลิเมอร์ที่มีขั้วบ้าง

รูปที่ 2.10

ลักษณะโครงสร้างของ Amino Acids



(b) Alkylammonium ion

มีสูตรเคมีพื้นฐาน คือ $CH_3—(CH_2)_n—NH_3^+$ โดย $1 < n < 18$ (Lan et al., 1995) พบว่าเมื่อ n มีค่ามากกว่า 8 แล้วจะทำให้ความเป็น organophillic ของแร่ดินเหนียวเพิ่มขึ้น และช่วยให้เกิดพอลิเมอร์คอมโพสิตได้ดีขึ้นด้วย ซึ่งหลักการใกล้เคียงกับ Amino Acid โดยกลุ่มของ Ammonium ion จะแลกเปลี่ยนกับ exchangeable cation ที่ interlayer ของแร่ดินเหนียว montmorillonite ในขณะที่กลุ่มของ CH_3 จะเป็นส่วนที่ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้ว

Arroyo และคณะ, 2003 ได้ศึกษาผลของการใช้ octadecylamine ในการปรับปรุงสภาพผิวของแร่ดินเหนียว montmorillonite ต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติ พบว่า เมื่อใช้แร่ดินเหนียว montmorillonite ที่ปรับสภาพแล้ว ที่เรียกว่า ออแกนโนเคลย์ (Organoclay) ในปริมาณ 10 ส่วนในยาง 100 ส่วน ทำให้ความทนทานต่อแรงดึงยืด (Tensile Strength) ของยางคอมพอสิทดีกว่ายางที่ผสมกับเขม่าดำปริมาณ 40 phr

Magaraphan และคณะ, 2003 ได้ศึกษาการปรับสภาพผิวของแร่ดินเหนียว montmorillonite ด้วย primary amine และ quaternary amine ซึ่งมีความยาวของโซ่คาร์บอน 12 ถึง 18 ตัว และสามารถทำให้เกิดนาโนคอมพอสิทแบบ exfoliated ของยางธรรมชาติในสารละลายโทลูอีนได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อใส่แร่ดินเหนียว montmorillonite ในปริมาณต่ำกว่า 10 phr (Part per hundred of rubber – phr) โดย primary amine สามารถทำให้เกิดการกระจายตัวของแร่ดินเหนียวได้

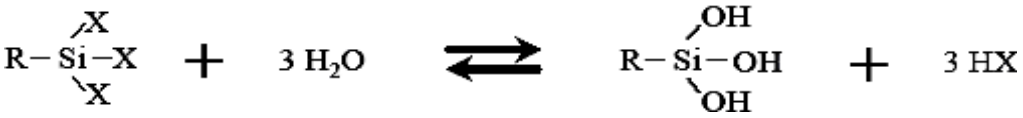
ดีกว่า quaternary amine และเมื่อความยาวของโซ่คาร์บอนเพิ่มขึ้นจะทำให้การกระจายตัวของแร่ดินเหนียวดีขึ้น ซึ่งการกระจายตัวที่ดีขึ้นทำให้คุณสมบัติเชิงกลดีขึ้นด้วย

2.7.2 การปรับสภาพผิวของแร่ดินเหนียว Kaolinite และแร่ดินเหนียวขัดสี

ส่วนแร่ดินเหนียว kaolinite และแร่ดินเหนียวขัดสี นั้น แม้ว่าระหว่างชั้นของแร่ดินเหนียวจะไม่มีไอออนอยู่ระหว่างชั้น แต่พื้นผิวของแร่ดินเหนียว kaolinite มีหมู่ silinol อยู่ ทำให้พื้นผิวมีความมีขั้วสูง ไม่สามารถเข้ากับพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วเช่นกัน โดยมากการปรับสภาพผิวของแร่ดินเหนียว kaolinite จะใช้ coupling agent ประเภท silane (Silane Coupling Agent) ดังนี้

รูปที่ 2.11

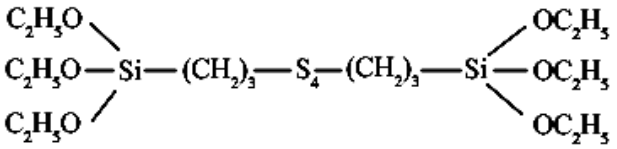
ปฏิกิริยา Hydrolysis ของ Silane Coupling Agent



โดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมี เป็น $R–SiX_3$ โดย R คือ หมู่ของ organofunction และ X คือ หมู่ของ hydrolyze ซึ่งสามารถเปลี่ยนเป็นกลุ่ม silanols ในกระบวนการ Hydrolysis ได้ โดย silane สามารถทำปฏิกิริยากับกลุ่ม hydroxyl ที่บริเวณผิวหน้าและขอบของชั้นแร่ดินเหนียวได้ดี สำหรับแร่ดินเหนียวแล้วพบว่า กลุ่มของ hydroxyl อาจพบได้ที่ผิวระหว่างชั้น (interlayer) แต่จะพบมากบริเวณขอบของชั้นของแร่ดินเหนียวและหมู่ของ organofunction จะเป็นส่วนที่ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ในงานวิจัยนี้เราใช้ silane-69 เป็นตัว coupling agent ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมี ดังนี้

รูปที่ 2.12

โครงสร้างของ Bis(3–triethoxysilyllpropyl)–tetrasulfane (Si–69)



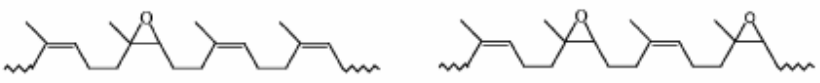
สุทธินี เนตรพุกกณะ, 2548 ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติโดยวิธีนาโนเทคโนโลยี ด้วยการปรับสภาพผิวของสารตัวเติมโดยใช้ตัวประสาน silane (Silane–69) ลงไปบดผสมกับสารตัวเติม หรือที่เรียกว่า Melt Mixing และการปรับสภาพผิวทางเคมีด้วย silane บนผิวของ layered–silicate clays ซึ่งพบว่าวิธีการปรับสภาพผิวทางเคมีด้วย silane บนผิวของแร่ดินเหนียวสามารถเสริมแรงให้กับยางได้ดีกว่าวิธีการนำ silane มาบดผสมกับแร่ดินเหนียว (Melt Mixing)

2.8 ยาง Epoxidised Natural Rubber (ENR)

ยาง Epoxidised Natural Rubber (ENR) นั้น เป็นยางที่ปรับสภาพโดยการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางตรงบริเวณพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพ๊อกไซด์ โดยผ่านปฏิกิริยาอีพ๊อกซิเดชั่น (Epoxidation) เพื่อให้ยางมีความมีขั้วเพิ่มขึ้น ตั้งแต่อดีตเรื่อยมา ได้มีการนำมาทำวิจัยกันมากมายเกี่ยวกับการใช้ยาง ENR (Gelling, I.R., 1985, Sadequl, Ishiaku, Ismail, & Poh, 1998, Johnson & Thomas, 1999 และ 2000, Klinkklai et al,2003, Teh P.L. et al., 2004, Klinkklai et al.,2006 และ Saito, Klinklai, & Kawahara, 2007) ในอดีตยางชนิดนี้ จะต้องเตรียมขึ้นเอง แต่ทว่าในปัจจุบันสามารถหาซื้อได้แล้ว ยาง ENR มีลักษณะเป็นสีน้ำตาล เป็นยางธรรมชาติที่ปรับสภาพโครงสร้าง โดยใช้สารเคมีประเภทกรดเปอร์ออกซี่ (Peroxy acid) (เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังสี, 2543) ส่วนใหญ่ จะเป็นยาง Epoxidised Natural Rubber ที่มีองค์ประกอบของ % Epoxidised เป็น 25% (ENR–25) และ 50% (ENR–50) (Glasse et al., 2002) แสดงในรูปที่ 2.13

รูปที่ 2.13

โครงสร้างทางเคมีของยาง 25% (ENR–25) และ 50% (ENR–50) Epoxidised Natural Rubber



ENR-25 ENR-50

สมบัติที่สำคัญของยาง ENR คือ

1. ยาง ENR ที่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางเกิดความมีขั้วขึ้น สามารถทนทานต่อน้ำมันได้เช่นเดียวกับยางไนไตร์

2. สามารถทนทานต่อโอโซนและการซึมผ่านของอากาศดี ใกล้เคียงกับยางบิวไทล์ เพราะพันธะคู่ในโครงสร้างยางธรรมชาติมีปริมาณน้อยลงและมีกลุ่มของอิพ๊อกไซด์เกิดขึ้นแทนที่พันธะคู่ ทำให้โมเลกุลของยางเคลื่อนที่ได้ยากขึ้น

3. ผลิตภัณฑ์ยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน มีความต้านทานต่อความร้อนไม่ดี ยางจะมีความแข็งเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลยางตรงตำแหน่งที่มีออกซิเจนมารวมตัวเป็นวงแหวนไม่แข็งแรง วงแหวนจะเปิดออกและเกิดการเชื่อมโยงแบบอีเทอร์พันธะขึ้น (Ether crosslink)

การใช้งานของยาง ENR คือ

1. ใช้ในอุตสาหกรรมรองเท้า โดยทำหน้าที่เป็นกาวหรือสารยึดติด
2. ใช้ในอุตสาหกรรมการทำสี ทำให้เกิดการยึดติดดี
3. ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ ทำให้ทนทานต่อการซึมผ่านของอากาศดี
4. ใช้เป็นตัวเชื่อมต่อระหว่างยางและพลาสติก เช่น พีวีซี

Teh และคณะ, 2004 พบว่าการการเติมยาง ENR ซึ่งทำให้ยางมีขั้วมากขึ้น โดยใช้ยาง ENR ที่มี % Epoxidised เป็น 25%, ENR–25 และ 50%, ENR–50 ลงไปบดผสมรวมกับยางแท่ง โดยใช้ยาง ENR ปริมาณ 5 และ 10 phr และใช้ออแกนโนเคลย์ ปริมาณ 2 phr ซึ่งผลการทดลองเป็น ดังนี้

1. การเติมยาง ENR จะทำให้ เวลาที่ยางเริ่มคงรูปและเวลาในการขึ้นรูปลดลง รวมทั้งการเติมออแกนโนเคลย์ ก็เป็นการเร่งให้ขึ้นรูปได้เร็วขึ้นเช่นกัน

2. การกระจายตัวของออแกนโนเคลย์ เกิดขึ้นได้ดีในยาง ENR–50 แต่ในยาง ENR–25 นั้น ออแกนโนเคลย์เกิดการจับตัวเป็นก้อน (Clay aggregation)

3. ยางคอมพอสิทที่มี ENR–50 เป็นตัวประสาน ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (Elongation at break) และโมดูลัสที่ 100% และ 300% ดีกว่าที่ใช้ยาง ENR–25 เป็นตัวประสาน