

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomers, TPEs)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ หมายถึงกลุ่มวัสดุที่มีสมบัติคล้ายยาง แต่วัสดุชนิดนี้สามารถแปรรูปโดยใช้เครื่องแปรรูปเทอร์โมพลาสติก และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (ASTM D1566-05a, 2005) ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุชนิดนี้ได้นำเอาสมบัติที่ดีของยางและพลาสติกมารวมไว้ด้วยกัน

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีองค์ประกอบสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเฟสแข็ง (Hard phase) และส่วนที่เป็นเฟสอิลาสโตเมอร์ (Elastomeric phase) โดยที่เฟสแข็งทำหน้าที่ให้ความแข็งแรงไม่ให้เฟสอิลาสโตเมอร์เกิดการไหลอย่างอิสระเมื่อได้รับแรงกระทำ ซึ่งเมื่อให้ความร้อนที่สูงกว่าอุณหภูมิหลอมหรือละลายในตัวทำละลาย เฟสแข็งจะเกิดการหลอมและไหลได้อย่างอิสระ แต่เมื่อทำให้เย็นหรือระเหยตัวทำละลายออก เฟสแข็งจะกลับสู่สภาพที่แข็งแรงอีกครั้ง ทำให้สามารถแปรรูปโดยใช้กระบวนการแปรรูปเทอร์โมพลาสติกได้ ส่วนเฟสอิลาสโตเมอร์ทำหน้าที่ให้สมบัติพลาสติกแก่วัสดุ กล่าวคือเมื่อให้แรงกระทำเพื่อให้เกิดการผิดรูปวัสดุมีความสามารถในการยืดและสามารถคืนกลับสู่รูปร่างเดิมได้เมื่อไม่มีแรงกระทำ

2.1.1 ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

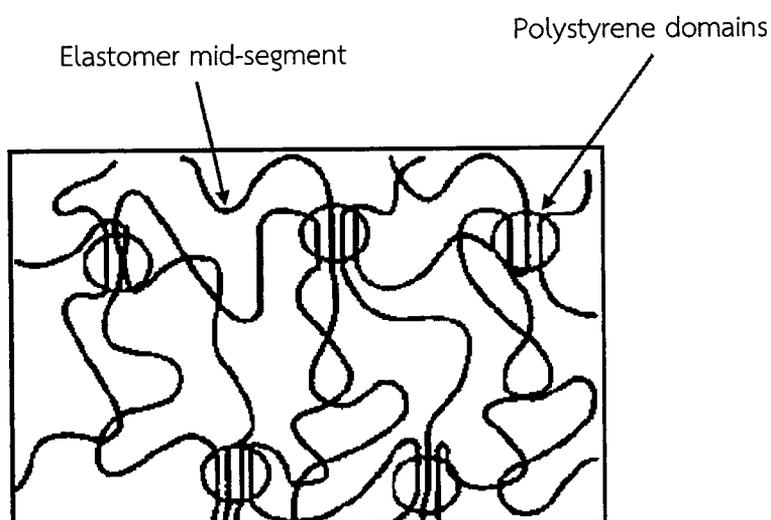
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถแบ่งตามการเตรียมได้เป็น 2 ประเภท (Plastic Technologies Service, 2007 อ้างอิงใน ISO 18064, 2003) ได้แก่

2.1.1.1 การเตรียมโคพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์เกิดจากการนำมอนอเมอร์ (Monomers) ที่แตกต่างกัน 2 ชนิดหรือมากกว่ามาผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ได้พอลิเมอร์ที่มีหน่วยซ้ำ (Repeating units) ประกอบขึ้นจากโครงสร้างของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดหรือมากกว่าภายในโซ่โมเลกุลเดียวกัน โดยการจัดเรียงตัวกันของมอนอเมอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์เกิดได้หลายแบบขึ้นกับเทคนิคและสถานะของปฏิกิริยา ซึ่งเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เกิดจากการเตรียมโคพอลิเมอร์ ได้แก่ บล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (Styrene block copolymers), บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดหลายบล็อกที่มีผลึก (Crystalline multi-block copolymers), บล็อกโคพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ (Miscellaneous block copolymers) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ของเทอร์โมพลาสติกบนโมเลกุลอิลาสโตเมอร์ (Hard polymer/elastomer graft copolymers)

สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากการเตรียมโคพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นโดเมนของเฟสแข็งกระจายตัวสม่ำเสมอในเฟสของยางที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิใช้งาน โดยที่

กลุ่มของแข็งนี้เกิดจากการรวมสายโซ่โมเลกุลส่วนของเทอร์โมพลาสติกเข้าด้วยกันเป็นโครงร่างแหสามมิติ (3D-network) และทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงทางกายภาพ ดังปรากฏในรูปที่ 2.1 เนื่องด้วยลักษณะโดเมนของแข็งที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเฟสอีลาสโตเมอร์ รวมถึงการมีพันธะที่แข็งแรงกับเฟสอีลาสโตเมอร์ ส่งผลให้โดเมนดังกล่าวทำหน้าที่คล้ายกับสารตัวเติมชนิดเสริมประสิทธิภาพ (Reinforcing fillers) ที่ปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาด เป็นต้น



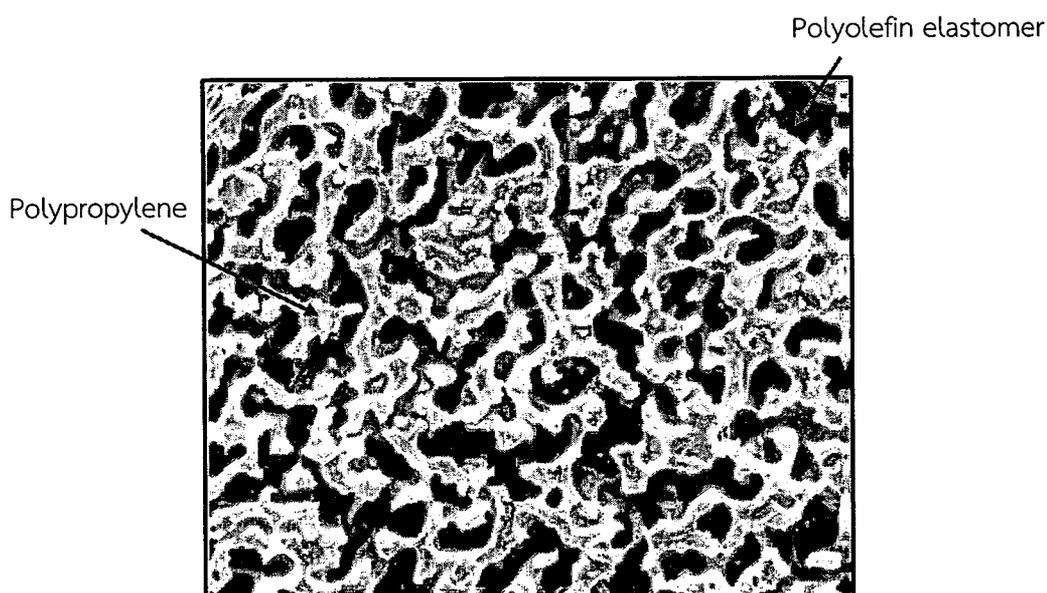
รูปที่ 2.1 สันฐานวิทยาของบล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (Holden, 2000)

2.1.1.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์

พอลิเมอร์เบลนด์ หมายถึง การนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีแตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมให้เข้ากันในสภาวะหลอมหรือสภาวะสารละลาย ซึ่งสามารถควบคุมให้มีสมบัติเฉพาะกับการใช้งานลักษณะต่างๆ โดยการกำหนดชนิดและสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์ หรือทำการเปลี่ยนสันฐานวิทยาโดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งมีขั้นตอนที่ซับซ้อนกว่ามาก ซึ่งเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์พลาสติกกับยางจัดเป็นกลุ่มเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีความนิยมทางการค้า เนื่องจากมีสมบัติเป็นที่ยอมรับ และมีความสะดวกในการเตรียม โดยสามารถแบ่งลักษณะการเบลนด์เป็น 2 ประเภท คือ

2.1.1.2.1 การเบลนด์แบบปกติ (Simple blends)

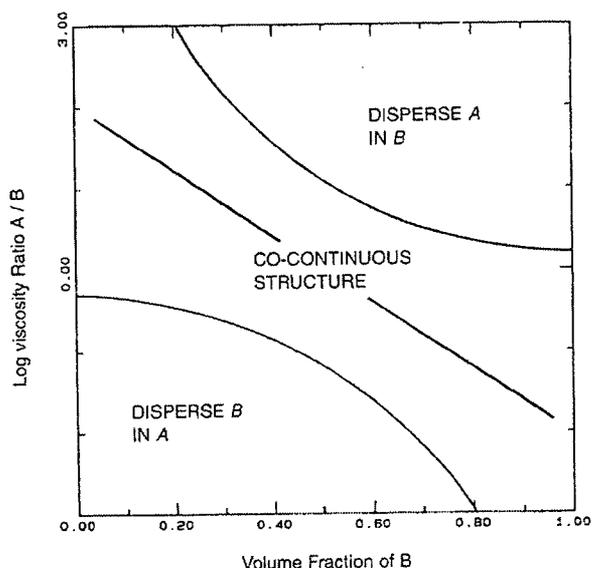
การเบลนด์แบบปกติเป็นการเบลนด์โดยนำพลาสติกกับยางมาผสมเข้าด้วยกันในสภาวะหลอมโดยใช้เครื่องผสมที่มีแรงเฉือนสูง ซึ่งในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ด้วยวิธีเบลนด์แบบปกติจะต้องควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้เป็นแบบวัฏภาคต่อเนื่อง (Co-continuous phases) ในลักษณะสามมิติ แสดงดังรูปที่ 2.2 เนื่องจากต้องการสมบัติที่ผสมกันระหว่าง 2 เฟส โดยที่เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้จะมีความแข็งแรงจากเฟสพลาสติกและมีความยืดหยุ่นจากเฟสยาง อีกทั้งยังสามารถเกิดการไหลได้ที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากทั้งสองเฟสไม่ได้เกิดการเชื่อมโยงกัน ซึ่งปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดลักษณะทางสัณฐานวิทยาของการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยวิธีการเบลนด์แบบปกติ คือ อิทธิพลของความหนืด อัตราส่วนการเบลนด์ และความเข้ากันของพอลิเมอร์เบลนด์



รูปที่ 2.2 สัณฐานวิทยาแบบวัฏภาคต่อเนื่องของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์พอลิโพรไพลีนกับพอลิโอลิฟินอีลาสโตเมอร์ ที่อัตราส่วน 50/50 (Lee et al., 2010)

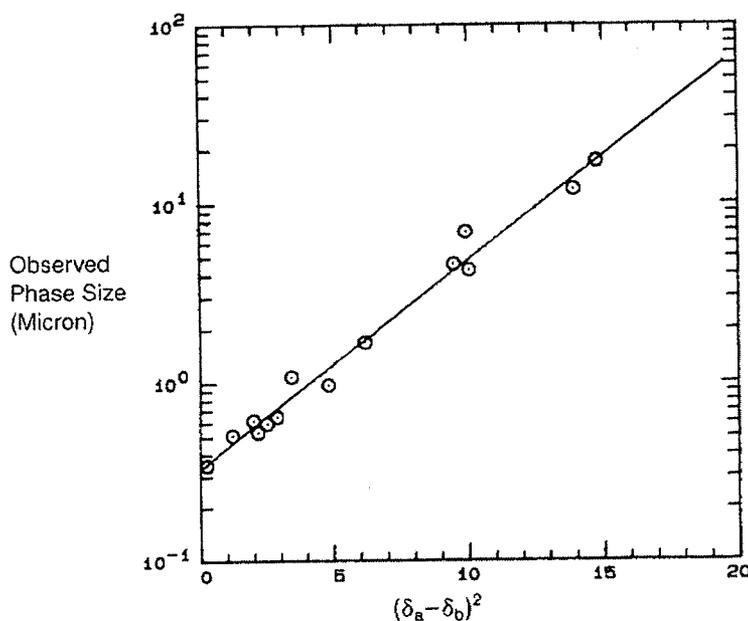
พอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์กันจะต้องมีค่าความหนืดใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิและอัตราเฉือนที่ทำการเบลนด์ จากรูปที่ 2.3 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีความหนืดใกล้เคียงกันมาก (ค่า \log ของอัตราส่วนความหนืดระหว่างพอลิเมอร์ A กับพอลิเมอร์ B มีค่าใกล้ 0) จะให้ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเฟสร่วมที่ทุกสัดส่วนการเบลนด์ ส่วนที่อัตราส่วนความหนืดค่าอื่นๆ การเตรียมพอลิ

เมอร์เบลนด์ให้ได้สัมฐานวิทยาแบบเฟสรวมจะต้องคำนึงถึงสัดส่วนการเบลนด์ โดยเฟสที่มีสัดส่วนการเบลนด์ที่น้อยต้องมีความหนืดต่ำกว่าเสมอ



รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความหนืดที่ใช้ในการเบลนด์กับสัดส่วนในการผสมของพอลิเมอร์ 2 องค์ประกอบ (Holden, 2000)

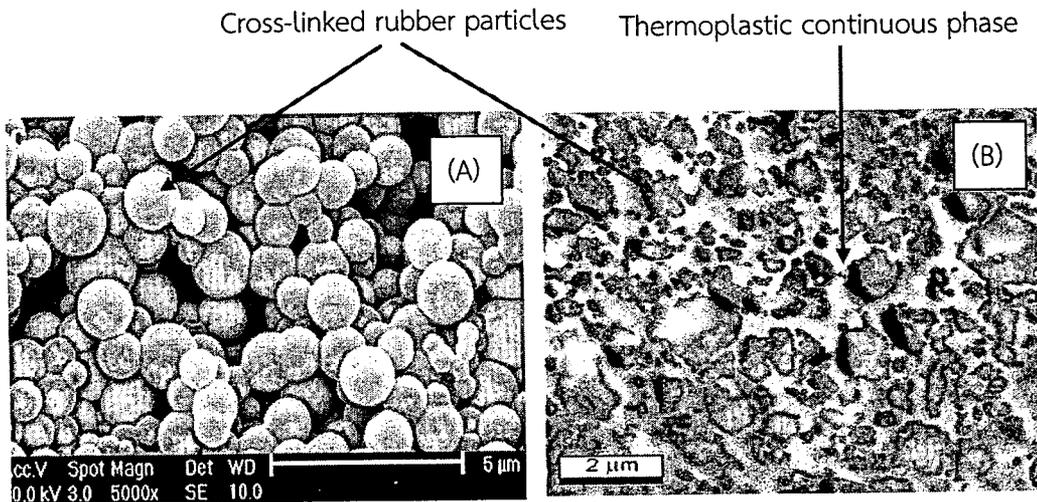
ความเข้ากันได้ของการเบลนด์ซึ่งพิจารณาจากความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลาย (Solubility parameter) ซึ่งค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดจะเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิวประจัญ (Interfacial tension) กล่าวคือ ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าแรงตึงผิวประจัญสูงจะทำให้เกิดเป็นระบบสองเฟส (Two phase system) ที่มีเฟสขนาดใหญ่ (Coarse dispersion) โดยการเกิดเฟสขนาดใหญ่จะไปลดพื้นที่ผิวประจัญ (Interfacial area) และพลังงานผิวประจัญ (Interfacial energy) ในทางกลับกันถ้าคู่พอลิเมอร์มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียงกัน จะทำให้เกิดการกระจายตัวของเฟสที่มีขนาดเล็กมากกว่า (Finer dispersion) ทำให้พื้นที่ผิวประจัญและพลังงานผิวประจัญมีค่าสูง พอลิเมอร์เบลนด์จึงมีความเข้ากันได้เพิ่มขึ้น รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์กับค่าความแตกต่างของความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาเบลนด์กัน พบว่าขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์มีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่ใช้ ซึ่งถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก เช่น พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งมีขี้วในขณะที่พอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งไม่มีขี้วก็จะเกิดเฟสขนาดใหญ่



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของค่าความสามารถในการละลายต่อขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์ (Holden, 2000)

2.1.1.2.2 เทคนิคการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (Dynamic vulcanization)

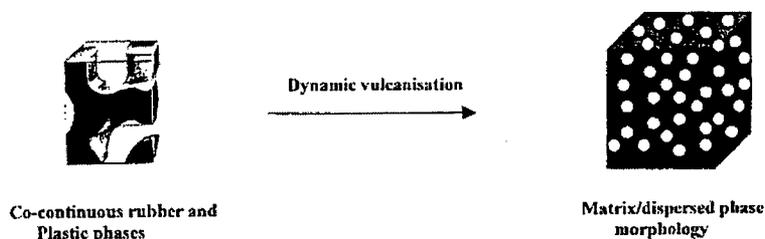
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการวัลคาไนเซชันแบบไดนามิกส์ หรือที่นิยมเรียกว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (Thermoplastic vulcanizate, TPV) หรือ ไดนามิกส์วัลคาไนซ์ (Dynamic vulcanizate, DV) มีหลักการในการเตรียม คือ การปรับปรุงสัณฐานวิทยาจากแบบวิฎุภาคต่อเนื่องในเทคนิคการเบลนด์แบบปกติให้กลายเป็นสัณฐานวิทยาแบบเฟสกระจาย (Dispersed phase) ที่อนุภาควัลคาไนซ์กระจายตัวในเฟสต่อเนื่องของพลาสติก แสดงดังรูปที่ 2.5 โดยการผสมสารวัลคาไนซ์ในขณะเบลนด์ ซึ่งการวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นในระหว่างการบดผสมภายใต้อุณหภูมิสูง เมื่อเกิดการวัลคาไนซ์ในเฟสยาง ความหนืดของเฟสยางจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดที่ความหนืดระหว่างเฟสยางกับเฟสพลาสติกต่างกันมาก (Viscosity mismatch) เมื่อทำการผสมต่อเนื่องไปเฟสของยางที่มีความหนืดสูงได้รับแรงเฉือนจากกลไกของเครื่องมือกลก็จะเกิดการแตกออกเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับไมครอนกระจายตัวในเมทริกซ์ของพลาสติก โดยต้องให้แรงเฉือนและอุณหภูมิจนกระทั่งเกิดการวัลคาไนซ์ในเฟสยางสมบูรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการกลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาควัลคาไนซ์ (Agglomeration)



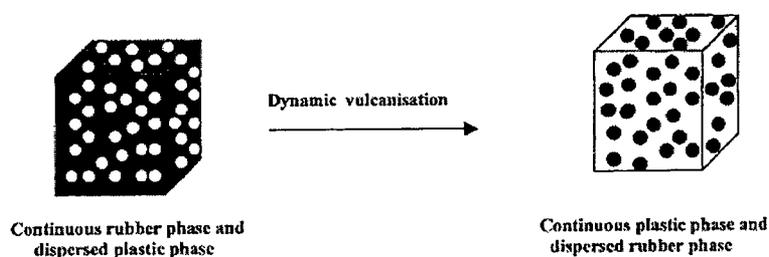
รูปที่ 2.5 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ (A) การเบลนด์พอลิคาร์โบแลคโตนกับพอลิโพรไพลีนออกไซด์ ที่อัตราส่วน 40/60 ทดสอบด้วยเทคนิค SEM (l’Abee *et al.*, 2008); (B) การเบลนด์พอลิโพรไพลีนกับยางอีพีดีเอ็ม ที่อัตราส่วน 50/50 ทดสอบด้วยเทคนิค TEM (l’Abee, 2009)

สัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการเบลนด์แบบปกติจะถูกควบคุมโดยอิทธิพลของความหนืด สัดส่วนการเบลนด์และความเข้ากันของพอลิเมอร์เบลนด์ แต่ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยกระบวนการเบลนด์แบบไดนามิกวัลคาไนซ์ พอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์กันจะมีการเปลี่ยนแปลงความหนืดและเทอร์โมไดนามิกส์ที่อุณหภูมิและอัตราเร็วที่ทำการเบลนด์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยาในระหว่างกระบวนการเบลนด์ ดังแผนภาพแสดงในรูปที่ 2.6 ที่พบการเปลี่ยนสัณฐานวิทยาจากเฟสรวมกลายเป็นเฟสกระจาย การกลับเฟส (เปลี่ยนจากเฟสพลาสติกที่กระจายตัวในเฟสยางกลายเป็นเฟสยางกระจายตัวในเฟสพลาสติก) และการลดลงของขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในเทอร์โมพลาสติก (John *et al.*, 2003) งานวิจัยของ Asaetha *et al.* (1999) พบว่าการเบลนด์ยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน (NR/PS) ที่สัดส่วนการเบลนด์ 30/70 จะได้สัณฐานวิทยาแบบเฟสกระจาย โดยอนุภาคยางกระจายตัวในเฟสพลาสติก และเมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์จะพบการลดลงของขนาดอนุภาคยางที่กระจายตัวในเทอร์โมพลาสติก ส่วนที่สัดส่วนการเบลนด์ NR/PS 70/30 เริ่มต้นเฟสของยางจะเป็นเฟสต่อเนื่อง แต่เมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกวัลคาไนซ์พบว่าเกิดการกลับเฟสในพอลิเมอร์เบลนด์

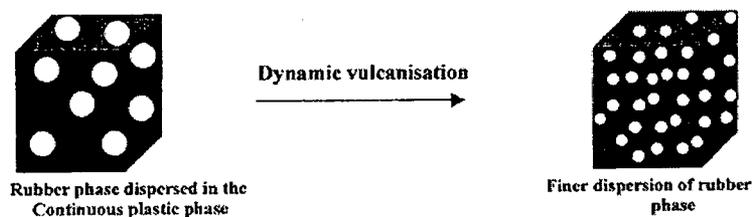
Co-continuous morphology could be transferred in to Matrix /dispersed phase morphology



Possibility of phase inversion



Finer dispersion of dispersed rubber domains



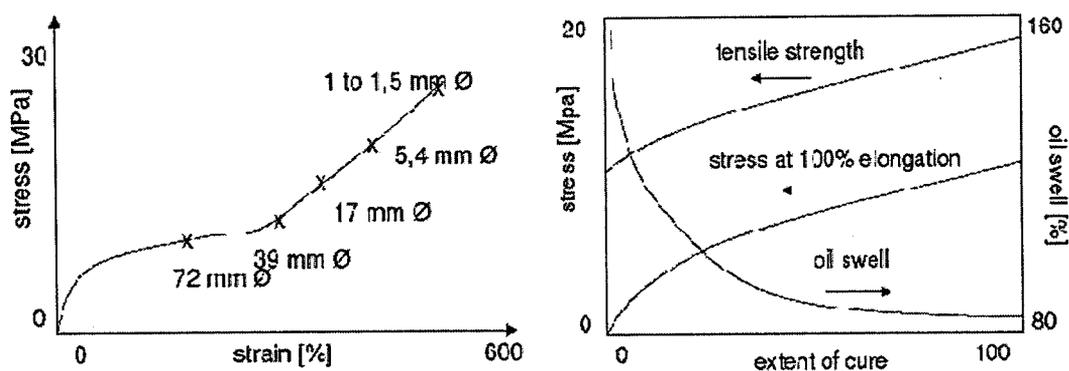
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนแปลงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ (John *et al.*, 2003)

การวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์เป็นเทคนิคในการปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์แบบปกติ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติด้านการผิดรูปถาวร ความทนทานต่อความล้า และความทนทานต่อน้ำมัน เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ยังขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น 1. ขนาดอนุภาคและปริมาณพันธะเชื่อมโยงของเฟสยาง 2. การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ 3. การใช้สารวัลคาไนซ์ 4. การใช้สารตัวเติม และ 5. การใช้ไขมันช่วยแปรรูป เป็นต้น

ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

(1) ขนาดอนุภาคและปริมาณพันธะเชื่อมโยงของเฟสยาง

จากรูปที่ 2.7 พบว่าขนาดอนุภาคยางวัลคาไนซ์ที่เล็กกลงจะให้สมบัติด้านพฤติกรรมการตอบสนองของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ต่อความเค้น-ความเครียดที่ดีขึ้น โดยปกติอนุภาคยางที่เกิดพันธะการเชื่อมโยงอย่างสมบูรณ์ที่กระจายอยู่ในเฟสพลาสติกของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะมีขนาดโดยประมาณ 0.5-2.0 μm ซึ่งขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กลงและปริมาณการวัลคาไนซ์ที่เพิ่มขึ้นจะให้สมบัติเชิงกล ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด และความต้านทานต่อการบวมพองในน้ำมันที่ดีขึ้น (Holden *et al.*, 1996; Coran and Patel, 2004)



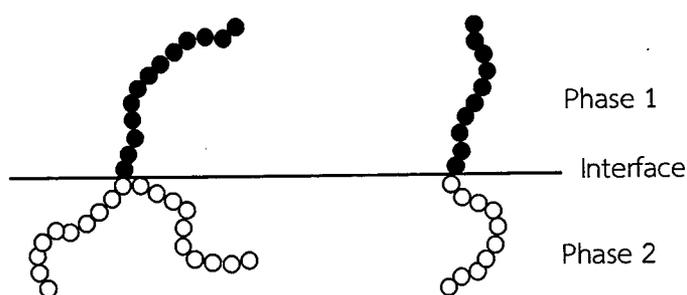
รูปที่ 2.7 อิทธิพลของขนาดอนุภาคและปริมาณพันธะเชื่อมโยงของเฟสยางต่อความเค้น ความเครียด และเปอร์เซ็นต์การบวมพองในน้ำมัน (Coran and Patel, 2004)

(2) การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้

สารเพิ่มความเข้ากันได้ หมายถึง ตัวประสานที่เติมเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้หรือลดการแยกเฟสในพอลิเมอร์เบลนด์ ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยวิธีเบลนด์แบบไดนามิกซ์วัลคาไนซ์ จะใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้เพื่อให้ระยะรอยต่อระหว่างเฟสที่ผิวประจัญมีขนาดน้อยลง

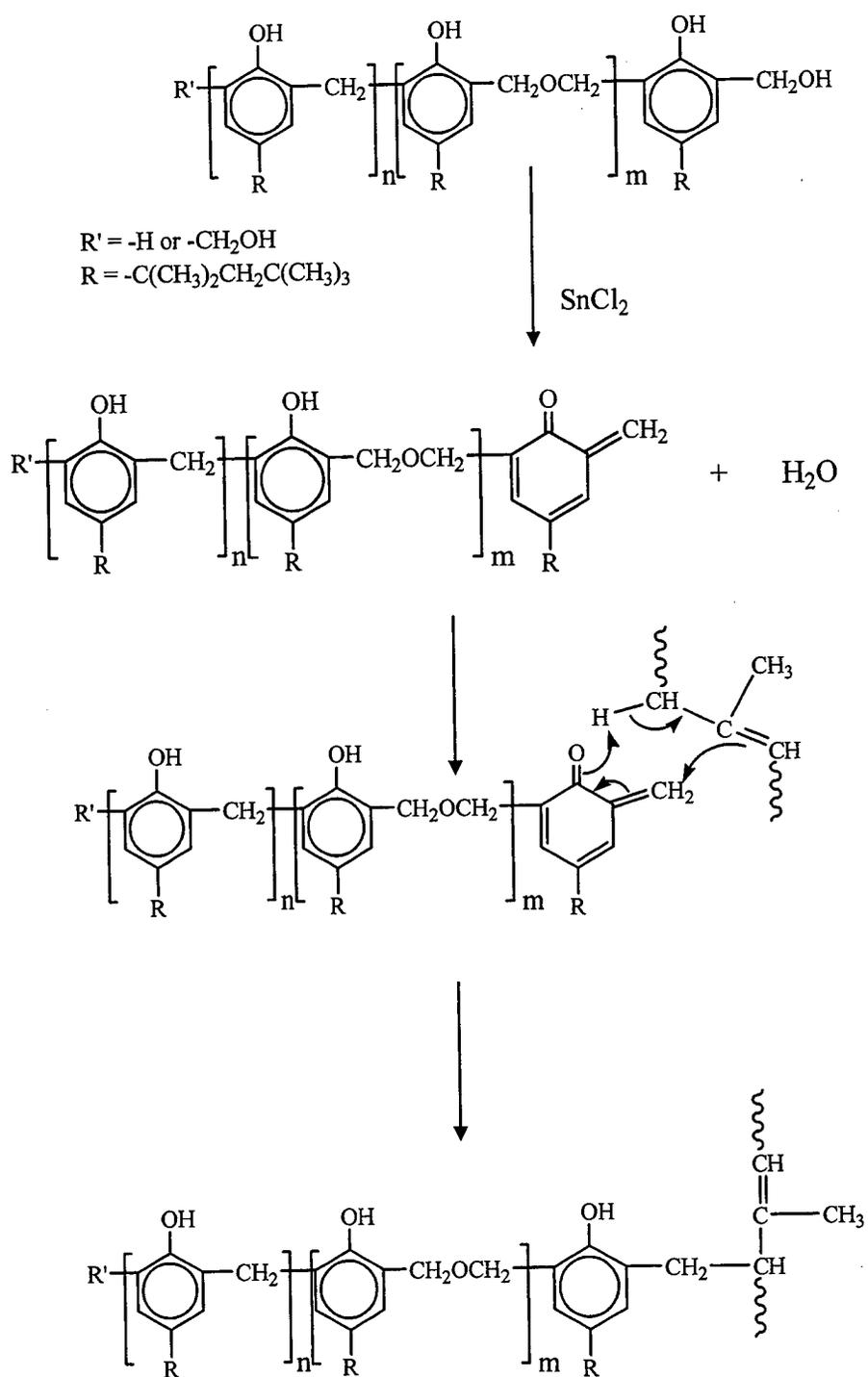
การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้นอกจากจะทำให้ระยะห่างระหว่างผิวประจัญของเฟสยางกับเทอร์โมพลาสติกลดลงแล้ว ยังมีผลให้เกิดอันตรกิริยาหรือปฏิกิริยาระหว่างเฟสทั้งสองได้มากขึ้น (Moly *et al.*, 2002) ส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น (Huang *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2003; Supri and Ismail, 2006) โดยสารเพิ่มความเข้ากันได้จะแทรกอยู่ระหว่างผิวประจัญระหว่างเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อทำหน้าที่คล้ายสารลดแรงดึงผิว

(Surfactant) โครงสร้างโมเลกุลของสารเพิ่มความเข้ากันได้จะต้องมีส่วนประกอบทางเคมีหรือส่วนของโมเลกุลเหมือนหรือคล้ายกับส่วนประกอบทางเคมีโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์ หรือมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ที่ต้องการเบลนด์ เช่น การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อก และแบบกราฟต์ที่มีส่วนของหน่วยซ้ำเป็นชนิดเดียวกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์ (แสดงดังรูปที่ 2.8) หรือการใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่งเตรียมจากการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีโมเลกุลเหมือนกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์มาดัดแปรโมเลกุลโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดที่จะทำการเบลนด์ เช่น Phenolic-grafted-polypropylene (Ph-g-PP) (George *et al.*, 1995; Nakason *et al.*, 2006a), Maleic anhydride-grafted-EPDM (MA-g-EPDM) (Liu *et al.*, 2003) และ Natural rubber-grafted-methyl methacrylate (NR-g-MMA) (Oommen *et al.*, 1997; Oommen *et al.*, 2000) เป็นต้น ดังนั้นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะมีความแตกต่างกันตามชนิดของพอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์เข้าด้วยกัน (Datta and Lohse, 1996) ในกรณีเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์โดยส่วนใหญ่แล้วจะใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันพิเศษเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มเข้าไปจะสามารถเกิดอันตรกิริยาหรือปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดที่สองที่นำมาทำการเบลนด์ได้ ยกตัวอย่างเช่น การดัดแปรโมเลกุลของพอลิโอฟีนด์ด้วยฟีนอลิกเรซินเพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ นิยมใช้ไดเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (SP-1045) และไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอนิกเรซิน (HRJ-10518) เนื่องจากมีส่วนของเมทิลอลซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิโอฟีนด์และยางได้ (George *et al.*, 1995; George *et al.*, 1999; Moly *et al.*, 2002; Nakason *et al.*, 2006a; Nakason *et al.*, 2006b; Nakason *et al.*, 2006c; Nakason *et al.*, 2006d)

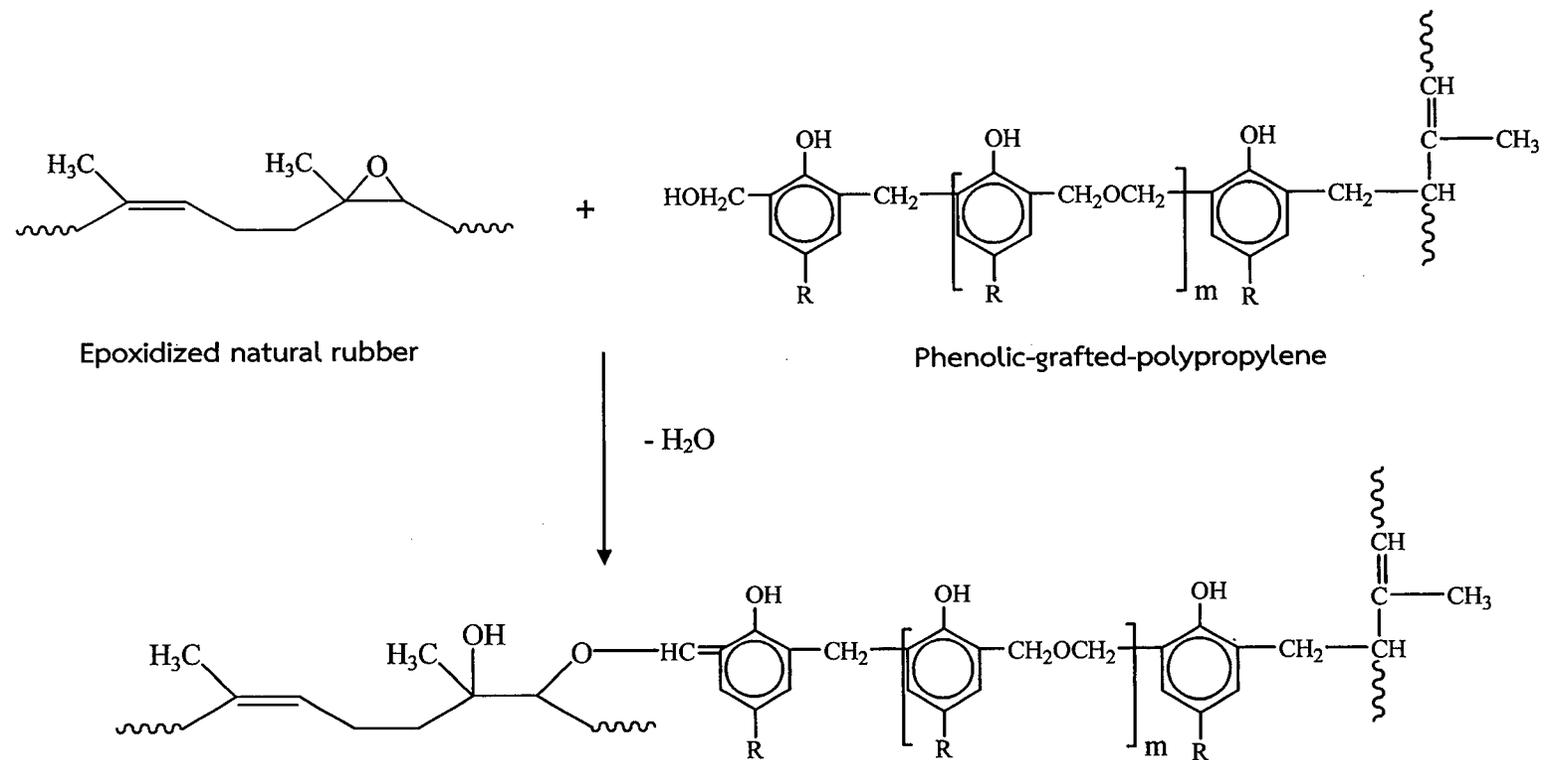


รูปที่ 2.8 แผนภาพแสดงตำแหน่งของโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์และบล็อกที่ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Coran and Patel, 2004)

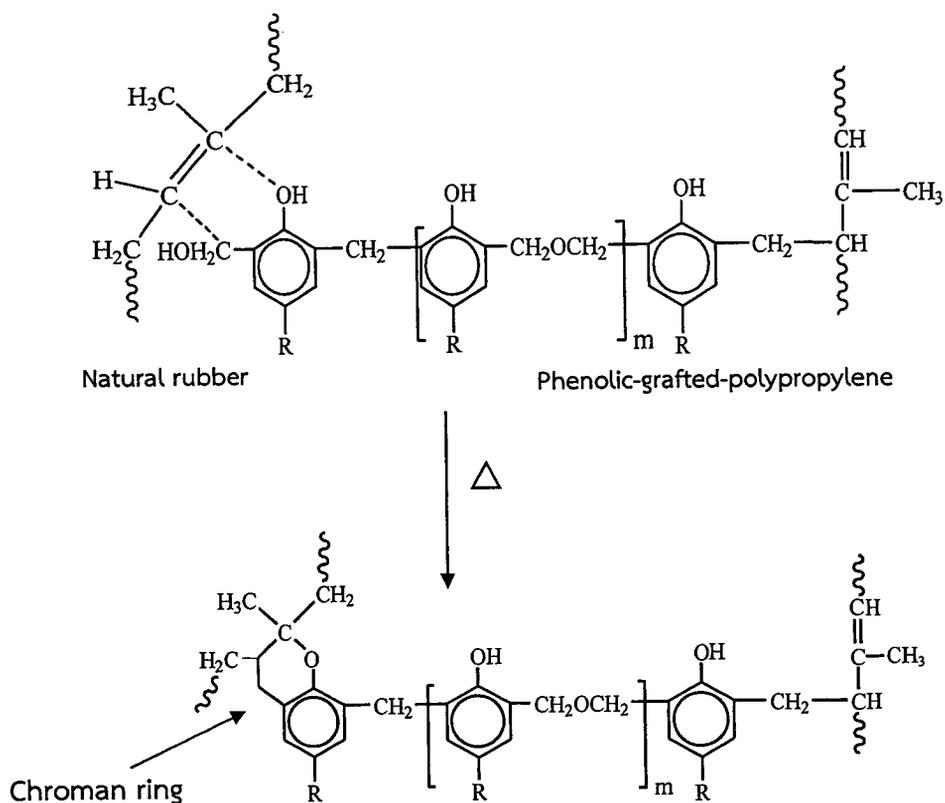
รูปที่ 2.9 แสดงกลไกปฏิกิริยาของการตัดแปรรูปโครงสร้างโมเลกุลพอลิโพรไพลีนด้วยฟีนอลิกเรซินชนิด SP-1045 ซึ่งพบว่าภายใต้สภาวะที่มีสารเร่ง SnCl_2 ฟีนอลิกเรซินจะเกิดการจัดเรียงตัวเป็นควิโนนเมไทด์ ก่อนที่ตำแหน่งควิโนนเมไทด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับโครงสร้างโมเลกุลพอลิโพรไพลีนต่อไป ได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันซึ่งจะนำมาใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ต่อไป โดยการเข้าทำปฏิกิริยาของสารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดพอลิโพรไพลีนตัดแปรรูปโมเลกุลด้วยฟีนอลิกเรซินในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีนแสดงดังรูปที่ 2.10 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีแบบปกติที่เกิดขึ้นจากหมู่เมทิลอลในโครงสร้างของฟีนอลิกซึ่งอยู่บนโมเลกุลของสารเพิ่มความเข้ากันได้กับโครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นอกจากนี้ยังมีการนำเสนอกลไกปฏิกิริยาเคมีของหมู่เมทิลอลกับพันธะคู่ในโครงสร้างยางผ่านวงแหวนโครแมนด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.9 กลไกปฏิกิริยาการตัดแปรรวมเลกุลพอลิไพโรไฟลีนด้วย SP-1045 (ดัดแปลงจาก Nakason *et al.*, 2006a)

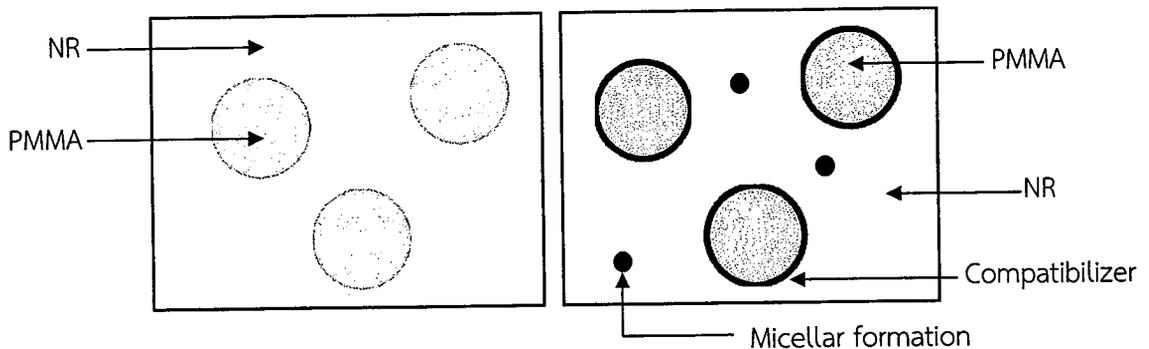


รูปที่ 2.10 กลไกปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ Phenolic-grafted-polypropylene กับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ดัดแปลงจาก Nakason *et al.*, 2006e)



รูปที่ 2.11 กลไกปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ Phenolic-grafted-polypropylene กับยางธรรมชาติ (ดัดแปลงจาก Nakason *et al.*, 2006a)

กลไกการทำงานของสารเพิ่มความเข้ากันได้จะเกิดขึ้นที่บริเวณผิวประจัญของทั้งสองเฟส ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งอาจเป็นได้ทั้งการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเกิดอันตรกิริยาหรือความเข้ากันได้โดยโครงสร้างโมเลกุล อย่างไรก็ตามการใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้จะต้องมีการควบคุมปริมาณที่เหมาะสม เนื่องจากหากใช้ในปริมาณที่มากเกินไป สารเพิ่มความเข้ากันได้จะเกิดการแยกเฟสและรวมตัวกันเป็น micell ส่งผลให้สมบัติของเทอร์โมพลาสติกออสโตเมอร์เปลี่ยนไป (George *et al.*, 1995; Pichaiyut *et al.*, 2008; Thitithammawong *et al.*, 2008; Tian *et al.*, 2012)



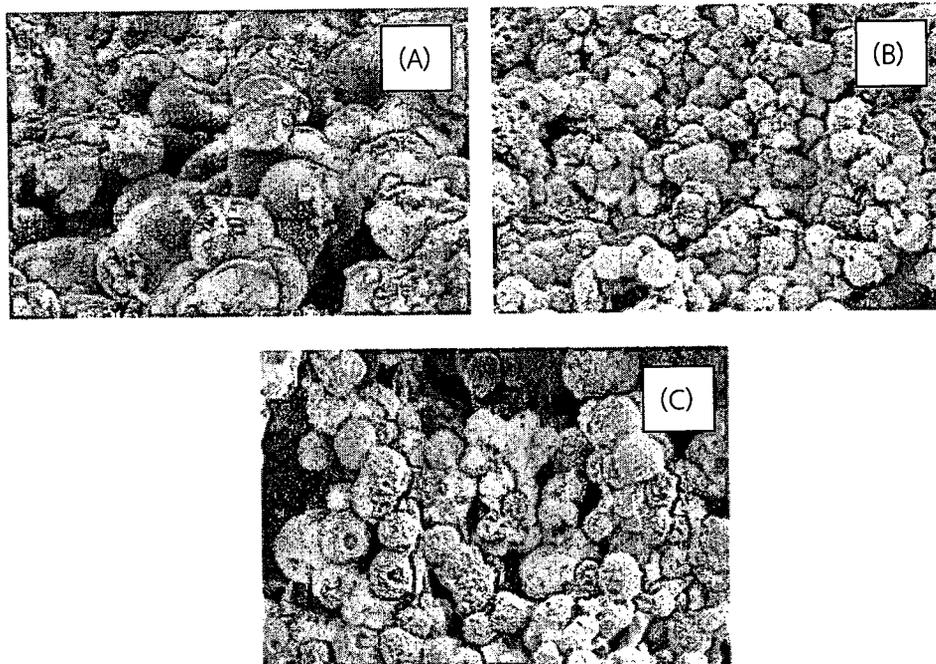
รูปที่ 2.12 ลักษณะสัมพันธ์ทางวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ NR/PMMA ที่ใช้ NR-g-PMMA เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (ดัดแปลงจาก Oommen *et al.*, 2000)

(3) การใช้สารวัลคาไนซ์

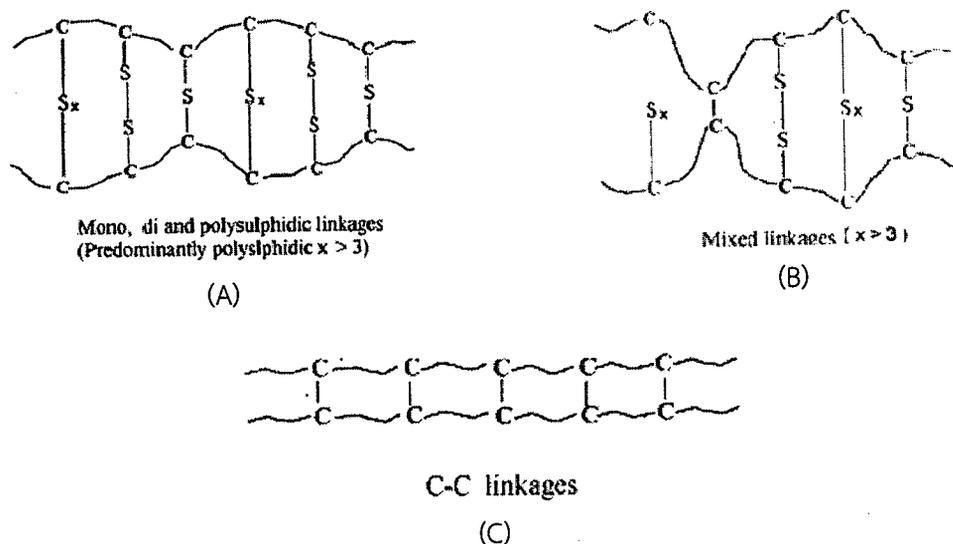
สารวัลคาไนซ์ คือ สารเคมีที่เติมลงในยางเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโซ่โมเลกุลยาง โดยเปลี่ยนยางที่อยู่ในสภาพไม่คงรูปให้เป็นยางที่สามารถรักษารูปทรงได้ในลักษณะยืดหยุ่น สารวัลคาไนซ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ กำมะถัน สารให้กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ และฟีนอลิกเรซิน ร่วมกับสารเคมีอื่นๆ เช่น สารตัวเร่ง สารกระตุ้น และโคเอเจนท์ เป็นต้น

ชนิดของสารและระบบวัลคาไนซ์มีความสำคัญต่อเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์อย่างมาก เนื่องจากการเลือกชนิดและระบบการวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีสมบัติที่ดีขึ้นได้ โดยระบบที่มีการศึกษากันอย่างมาก คือ ระบบกำมะถัน เปอร์ออกไซด์และระบบผสม (กำมะถันผสมเปอร์ออกไซด์) จากงานวิจัยที่ศึกษาระบบวัลคาไนซ์ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางไนไตรล์เบลนด์กับพอลิโพรพิลีน (George *et al.*, 1999) หรือเบลนด์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (George *et al.*, 2000b) และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติเบลนด์กับพอลิสไตรีน (Asaletha *et al.*, 1999) และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรพิลีน (Nakason *et al.*, 2006d) พบว่าระบบการวัลคาไนซ์ที่ต่างกันให้ขนาดอนุภาคของเฟสยางวัลคาไนซ์ที่ต่างกันด้วย โดยที่ระบบซัลเฟอร์จะให้ขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด รองลงมาคือระบบผสมและระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ ซึ่งลักษณะทางสัมพันธ์วิทยาแสดงดังรูปที่ 2.13 และรูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.14 นอกจากนี้ Mehrabzadeh and Delfan (2000) ได้ศึกษาระบบการวัลคาไนซ์จากยางไนไตรล์เบลนด์กับพอลิเอไมด์ 6 พบว่าระบบฟีนอลิกเรซินจะให้ค่าระยะยืดขาดสูงกว่าระบบเปอร์ออกไซด์และกำมะถัน และให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็งและความต้านทานการบวมพองในน้ำมันที่ดีกว่าด้วย Anandhan *et al.* (2003) ได้ศึกษา

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จาก Poly(styrene-co-acrylonitrile) เบลนด์กับยางไนไตรล์ พบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบกำมะถันจะให้สมบัติเชิงกล (ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดขาด และความสามารถในการคืนรูป) ที่ดีกว่าไดคิมิลเปอร์ออกไซด์ และนอกจากนี้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบกำมะถัน พบว่าเมื่อปริมาณกำมะถันเพิ่มขึ้น (0.25-1.00 phr) ทำให้สมบัติเชิงกลดังกล่าวเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 2.13 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีนที่ใช้ระบบการวัลคาไนซ์ต่างๆ (A) ระบบกำมะถัน (B) ระบบเปอร์ออกไซด์และ (C) ระบบผสม (Nakason *et al.*, 2006d)



รูปที่ 2.14 รูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยระบบต่างๆ (A) ระบบกำมะถัน (B) ระบบผสม และ (C) ระบบเปอร์ออกไซด์ (Asaetha *et al.*, 1999)

(4) การใช้สารตัวเติม

การใช้สารตัวเติมเพื่อปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ได้มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย งานวิจัยของ Akhtar and Bhagawan (1987) ได้ศึกษาการใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติมในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติเบลนด์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พบว่าการใส่เขม่าดำให้ค่าโมดูลัสเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเสริมแรงของเขม่าดำภายในเฟสยาง แต่จะให้แทนเจนต์สูญเสียลดลง ในขณะที่ Jha *et al.* (1999) ได้ศึกษาอิทธิพลของเขม่าดำซิลิกาและเคลย์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางอะคริเลทเบลนด์กับไนลอน 6 พบว่าการใส่เขม่าดำและเคลย์จะไปลดอันตรกิริยาระหว่างยางอะคริเลทกับไนลอน 6 ในขณะที่การใช้ซิลิกาจะเกิดอันตรกิริยาและพันธะโคเวเลนต์กับยางอะคริเลท ส่งผลให้ระดับการเกิดอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์กับสารตัวเติมเพิ่มขึ้น และยังพบว่าการใส่สารตัวเติมไม่ส่งผลต่ออุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature) ของเฟสยาง แต่จะมีผลต่อการลดอุณหภูมิคล้ายแก้วของเฟสไนลอน เนื่องจากปริมาณผลึกลดลง นอกจากนี้ George *et al.* (2006) ได้ศึกษาอิทธิพลของเขม่าดำ ซิลิกา ซิลิกาที่ดัดแปรพื้นผิวด้วยไฮเลน และคอร์ก (Cork) ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางไนไตรล์เบลนด์กับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง พบว่าการใส่เขม่าดำ ซิลิกาและซิลิกาที่ดัดแปร

พื้นผิวด้วยโซเลนจะช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง ในขณะที่สารตัวเติมคอร์กให้สมบัติดังกล่าวที่แย่ง ทั้งนี้เป็นผลมาจากขนาดอนุภาคของสารตัวเติมนั่นเอง

(5) การใช้น้ำมันช่วยแปรรูป

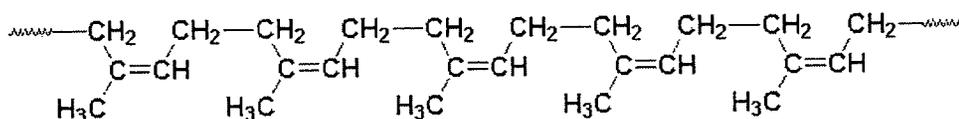
การเพิ่มความสามารถในการแปรรูปและสมบัติความยืดหยุ่นของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ อาจทำได้โดยการใช้ไขมันหรือพลาสติกไซเซอร์ในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เนื่องจากไขมันและพลาสติกไซเซอร์จะช่วยลดแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลของอีลาสโตเมอร์กับเทอร์โมพลาสติก และระหว่างโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกหรืออีลาสโตเมอร์ด้วยกันเอง ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ไหลได้ง่ายและสามารถแปรรูปได้ง่ายขึ้น Montoya *et al.* (2004) ได้ศึกษาอิทธิพลของไขมันช่วยแปรรูปต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางอีพิตีเอ็มเบลนด์กับพอลิโพรไพลีน พบว่าไขมันมีแนวโน้มที่จะเข้าไปอยู่ในเฟสยางมากกว่าและยังส่งผลให้ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วลดต่ำลง Sengers *et al.* (2005) ได้ศึกษาถึงการกระจายตัวของไขมันพาราฟินิกในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์พบว่าไขมันจะกระจายในเฟสของยางมากกว่าที่จะกระจายในเฟสของพลาสติก เมื่อศึกษาผลของการใส่ไขมันพาราฟินิกลงในคูปเบลนด์พอลิสไตรีนบล็อกคอปอลิเอทิลีนโคบิวทีลีน (Polystyrene-block-poly(ethylene-co-butylene)-block-polystyrene tri-block copolymer, SEBS) และพอลิโพรไพลีน พบว่าค่า T_g ของเฟสยางจะลดลงตามการเพิ่มปริมาณไขมัน และผลการทดลองจะเป็นในทำนองเดียวกันกับงานวิจัยของ Abraham and Barber (2007) ที่ศึกษาการใส่ไขมันพาราฟินิกในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ยางอีพิตีเอ็มและพอลิโพรไพลีน พบว่าค่า T_g จะลดลงตามการเพิ่มปริมาณไขมัน โดยสมการที่จะคำนวณค่า T_g ได้ด้วยสมการ $y = -2.5769(\ln(x)) + 228.12$ ในกรณีของยางอีพิตีเอ็มและจากสมการ $y = 0.0046x^2 - 0.6126x + 271.74$ สำหรับพอลิโพรไพลีน เมื่อ x คือ ปริมาณไขมันที่ใส่ลงไป (phr) และเมื่อศึกษาผลของปริมาณไขมันพาราฟินิกในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางอีพิตีเอ็มกับพอลิโพรไพลีน เปรียบเทียบระหว่างสูตรที่ใส่และไม่ใส่ไขมัน พบว่าค่า T_g ของเฟสยางสูตรที่ใส่ไขมันจะต่ำกว่าสูตรที่ไม่ใส่ไขมัน 4°C และนอกจากนี้ยังพบว่าผลึกจะลดลงตามปริมาณของการใส่ไขมันด้วย Caihong *et al.* (2007) ได้ศึกษาถึงสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไขมันพาราฟินิกในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางอีพิตีเอ็มกับพอลิโพรไพลีน พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของไขมันเท่ากับ 0.537 จะเห็นได้ว่าค่าจะมากกว่า 0.5 นั้นหมายความว่าเมื่อใส่ไขมันพาราฟินิกลงในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ ไขมันจะกระจายตัวอยู่ในเฟสยางมากกว่าเฟสพลาสติก แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 0.5 ไขมันจะกระจายในเฟสพลาสติกมากกว่า และถ้ามีค่าเท่ากับ 0.5 หมายความว่าไขมันจะกระจายทั้งสองเฟสเท่าๆ กัน และนอกจากนี้ Le *et al.* (2008) ได้ศึกษาถึงผลของปริมาณไขมันช่วยแปรรูปต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางไนไตรล์กับพอลิโพรไพลีน พบว่าไขมันดังกล่าวจะมีผลทำให้สัมฐานวิทยาของเฟสยางมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณไขมันเพิ่มขึ้น และทำให้ปริมาณผลึก

อุณหภูมิการตกผลึก และอุณหภูมิการหลอมผลึกลดลงด้วย นอกจากนี้ยังคงส่งผลให้สมบัติความแข็งแรงลดลง ซึ่งผลการทดลองจะเป็นในทำนองเดียวกันกับ Nakason and Kaewsakul (2010) ได้ศึกษาปริมาณของน้ำมันพาราฟินิกในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติเบลนด์กับพอลิโพรพิลีน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของน้ำมันพาราฟินิกจะส่งผลให้เทอร์โมพลาสติกที่ได้มีความแข็งแรง ความต้านทานการฉีก และค่า T_g ของเฟสยางลดลง แต่ค่าความสามารถในการคืนรูปหลังการดึงยืดจะมีค่าเพิ่มขึ้น และพบว่าสัณฐานวิทยาของยางวัลคาไนซ์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น

2.2 ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic Natural Rubbers, TPNRs)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติ (หรือที่เรียกว่า ยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติก) เป็นวัสดุที่น่าสนใจอย่างยิ่ง ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่ได้จากธรรมชาติจึงลดปัญหาหรือมลพิษที่เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์ยาง

ยางธรรมชาติที่ได้จากยางพันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) จัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-Polyisoprene) กล่าวคือในโมเลกุลยาง 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายยาว โดยทั่วไปยางธรรมชาติ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000–400,000 g/mole และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 g/cm^3 ที่อุณหภูมิ 20°C และมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) ประมาณ -72°C (พงษ์ธร, 2548) โครงสร้างของโมเลกุลยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 2.15



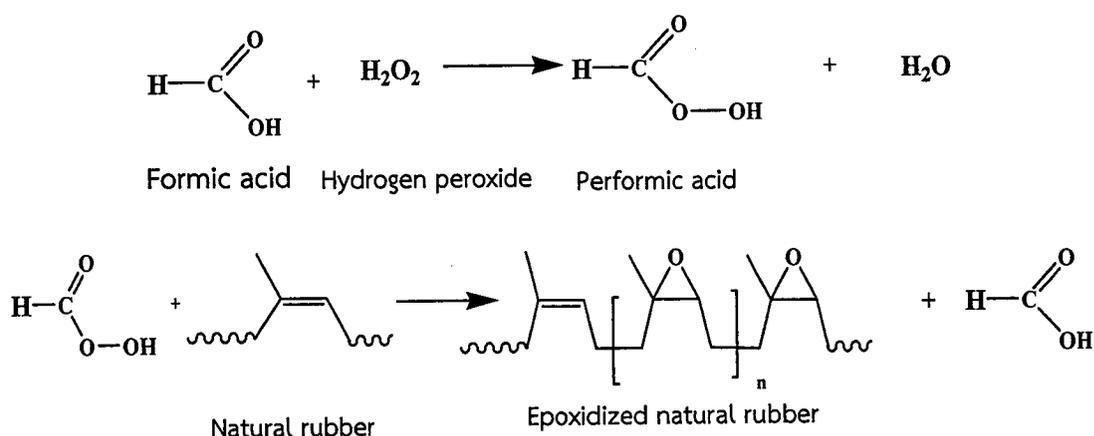
รูปที่ 2.15 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากลักษณะโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติที่มีการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ประกอบด้วยไม่มีอะตอมขนาดใหญ่ที่สามารถขัดขวางการเคลื่อนไหวของโซ่โมเลกุลเป็นผลให้เมื่อมีแรงกระทำโซ่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนไหวไปตามแนวแรงเพื่อผ่อนคลายความเค้น แต่เมื่อสิ้นสุดแรงกระทำตำแหน่งโซ่โมเลกุลที่มีการพันเกี่ยวกันจะทำหน้าที่คล้ายสปริงดึงโซ่โมเลกุลที่ยืดยาวออกไปนั้นกลับคืนมาสู่สภาพเดิมเรียกสมบัตินี้ว่า “Elastic recovery” นอกจากนี้การมีไอโซเมอร์ที่แน่นอนแบบใดแบบหนึ่งในปริมาณสูงทำให้โครงสร้างโมเลกุลมีความสม่ำเสมอ เมื่อทำการดึงยืดที่ระดับการยืดหนึ่งจะทำให้โซ่

โมเลกุลเกิดการซ้อนทับที่แนบชิดเป็นระเบียบ และเกิดเป็นผลึกได้ ซึ่งการเกิดผลึกในขณะดึงยืด (Strain-induced crystallization) เป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในกรณีที่ต้องใช้งานผลิตภัณฑ์ที่ต้องรับแรงในลักษณะดึงยืด จากข้อความข้างต้นสามารถสรุปสมบัติเด่นของยางธรรมชาติ คือ สมบัติเชิงกลดี ทนต่อการสึกหรอดี และมีความยืดหยุ่นที่ดีเยี่ยม เป็นต้น

อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติมีองค์ประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งไม่มีขั้วจึงทำให้ยางธรรมชาติไม่ทนต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น ประกอบกับการที่ยางธรรมชาติมีพันธะคู่ทุกหน่วยซ้ำในโมเลกุล ดังนั้นจึงไม่ทนต่อความร้อนและโอโซน สามารถเกิดการออกซิเดชันได้ง่าย จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติ เช่น การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับมาลิกแอนไฮไดรด์ (หรือที่เรียกว่ายางธรรมชาติมาลิกเอต, Maleated natural rubber; MNR) การดัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยปฏิกิริยาฮาโลจิเนชัน (Halogenation) (หรือที่เรียกว่ายางธรรมชาติฮาโลจิเนต, Halogenated natural rubber; HNR) ยางธรรมชาติเหลว (Liquid natural rubber; LNR) เป็นต้น แต่ยางธรรมชาติดัดแปรโมเลกุลที่นิยมใช้มากที่สุด คือ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber; ENR) เป็นการดัดแปรโมเลกุลโดยการเติมหมู่วงแหวนอีพอกไซด์ในโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติ ทั้งนี้เพื่อลดพันธะคู่ที่ว่องไว ทำให้ยางที่ได้ทนต่อการเกิดออกซิเดชัน อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มหมู่ที่มีขั้วในสายโซ่โมเลกุล จึงทำให้ยางมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วดีขึ้น

การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติสามารถทำปฏิกิริยาโดยตรงกับเปอร์ออกไซด์ิกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิก (Gelling, 1983) หรืออาจจะใช้การเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*In-situ* peracid) ดังปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.16 ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้อยู่ในช่วง 0.2 – 0.5 (Baker and Gelling, 1987)



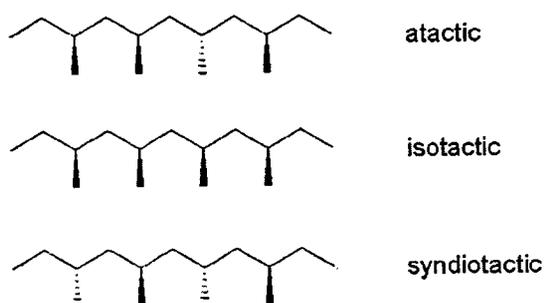
รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันแบบ *In-situ* (Baker and Gelling, 1987)

ปฏิกิริยาเริ่มจากกรดฟอร์มิกจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิดกรดเปอร์ฟอร์มิก จากนั้นกรดเปอร์ฟอร์มิกจะเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันอย่างรวดเร็ว กระบวนการเตรียมจะต้องควบคุมสภาวะของปฏิกิริยาอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์

เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากวัสดุที่ได้จะมีความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีชีวิตเทียบเท่ากับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้จากการเบลนดกับยางไนไตรล์

2.2.1 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนดกับพอลิโพรไพลีน

พอลิโพรไพลีนจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีปริมาณการใช้งานสูง (Commodity thermoplastics) เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-crystalline polymer) โครงสร้างประกอบด้วยหมู่เมทิลเกาะอยู่บนไฮโดรคาร์บอนสายโซ่หลัก ซึ่งการจัดเรียงตัวแบบสเตอริโอเคมี (Stereochemical arrangement) ของหมู่เมทิลตามความยาวโมเลกุลของพอลิโพรไพลีนแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 สเตอริโอเคมีของพอลิโพรไพลีน (Dybal *et al.*, 1990)

โดยถ้าหมู่เมทิลอยู่ในทิศทางเดียว หรือระนาบเดียวสม่ำเสมอในทุกๆ หน่วยซ้ำ เรียกคอนฟิกูเรชัน (Configuration) นี้ว่า ไอโซแทคติก (Isotactic) ถ้าตำแหน่งหมู่เมทิลสลับด้านกันอย่างเป็นระเบียบไปตลอดความยาวโซ่ เรียกคอนฟิกูเรชันนี้ว่า ซินไดโอแทคติก (Syndiotactic) และถ้ามีการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่บนของสายโซ่หลักของโมเลกุลแบบไม่เป็นระเบียบ และมีลักษณะเป็นแบบสุ่ม เรียกคอนฟิกูเรชันนี้ว่า อะแทคติก (Atactic) ซึ่งการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลอิสระมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของพอลิโพรไพลีน ซึ่งถูกกำหนดโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยอะแทคติกพอลิโพรไพลีนจัดเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous polymer) ส่วนไอโซแทคติก

พอลิโพรไพลีน และซินไดโอแทคติกพอลิโพรไพลีนมีการจัดตัวของเมทิลอิสระที่เป็นแบบแผนแน่นอน ประกอบกับการมีโครงสร้างแบบเชิงเส้นตรงโดยปราศจากสาขาโซ่ จึงทำให้โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบแบบชิดและเกิดเป็นผลึกในปริมาณสูง

โดยผลึกที่เกิดในพอลิโพรไพลีนมี 3 ชนิด คือ ผลึกแบบ monoclinic, hexagonal, และ triclinic หรืออาจเรียกว่าเป็นผลึกแบบอัลฟา (α -form) เบต้า (β -form) และแกมมา (γ -form) ตามลำดับ โดยในกระบวนการแปรรูปไอโซแทคติกพอลิโพรไพลีนโดยทั่วไปเมื่อพอลิเมอร์หลอมเย็นตัวลงจะเกิดผลึกชนิดอัลฟาเป็นส่วนใหญ่ ผลึกชนิดเบต้า และแกมมาจะเกิดขึ้นในสภาวะที่จำเพาะเท่านั้น โดยเป็นที่ทราบกันในอุตสาหกรรมว่าการเกิดผลึกชนิดเบต้าจะปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพอลิโพรไพลีน โดยมีการใช้เทคนิคต่างๆ ในการทำให้เกิดผลึกชนิดเบต้า เช่น การทำให้เกิดการยึดของพอลิเมอร์หลอม การเหนี่ยวนำโดยไฟฟ้า หรือสนามแม่เหล็ก การเหนี่ยวนำโดยการสั่น และการใช้สารก่อนิวเคลียส (β -nucleating agents) เป็นต้น (Zhao *et al.*, 2008)

พอลิโพรไพลีนที่มีการใช้งานส่วนใหญ่ในปัจจุบันเป็นพอลิโพรไพลีนชนิดไอโซแทคติกที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิกเลอร์-นัทธา (Ziegler-Natta catalyst) ในการสังเคราะห์ มีความสามารถในการเกิดผลึกสูงสุดถึง 82 % มีสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความเหนียว ความแข็งแรง ความต้านทานต่อแรงดึงที่ดีมาก มีอุณหภูมิหลอมสูง และเหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากสามารถรักษาความแข็งแรง และรูปทรงที่อุณหภูมิสูงไว้ได้ดี สมบัติทั่วไปของพอลิโพรไพลีนเทียบกับพอลิเมอร์ในกลุ่มพอลิโอเลฟินด์ ได้แก่ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) แสดงดังตารางที่ 2.1 จากสมบัติดังกล่าวจึงเหมาะที่จะนำมาเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

ตารางที่ 2.1 การเปรียบเทียบสมบัติของพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ (LDPE) พอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) และพอลิโพรไพลีน (PP) (เจริญ, 2546)

สมบัติ	LDPE	HDPE	PP
ความหนาแน่น (g/cm^3)	0.91-0.93	0.94-0.97	0.90-0.91
ปริมาณผลึก (%)	50-70	80-95	82
อุณหภูมิหลอม ($^{\circ}\text{C}$)	98-120	127-135	165-171
การทนทานต่อแรงดึง (MPa)	4.1-16	21-38	31-41
โมดูลัส (GPa)	0.1-0.26	0.41-1.24	1.10-1.55
การยึดที่จุดขาด (%) (Notched Izod test)	90-800	20-130	100-600
อุณหภูมิการอ่อนตัว ($^{\circ}\text{C}$) (ภายใต้แรงกด 455 kPa)	38-49	60-88	225-250

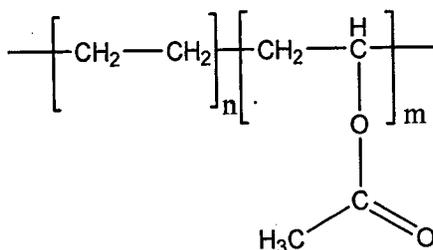
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีน Nakason *et al.* (2006d) ได้ศึกษาถึงผลของระบบวัลคาไนซ์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์ 30 โมล % อิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีนที่อัตราส่วนการเบลนด์ 75/25 และใช้ Phenolic modified polypropylene (Ph-PP) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ พบว่าค่าทอร์กการผสมของระบบผสมระหว่างกัมมะถันกับเปอร์ออกไซด์จะสูงกว่าระบบกัมมะถันและระบบเปอร์ออกไซด์ตามลำดับ ซึ่งจะเป็นในทำนองเดียวกันกับค่าความหนืดเฉือน ความต้านทานต่อแรงดึง และระยะยืดจนขาด เมื่อพิจารณาถึงสมบัติความสามารถในการคืนรูปหลังการยืด พบว่าระบบผสมระหว่างเปอร์ออกไซด์กับกัมมะถันจะให้สมบัติที่ใกล้เคียงกับระบบกัมมะถัน และมีสมบัติที่ดีกว่าระบบเปอร์ออกไซด์ เมื่อดูสัณฐานวิทยาพบว่าระบบเปอร์ออกไซด์ จะให้ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด รองลงมาเป็นระบบผสมและระบบกัมมะถันตามลำดับ จากนั้น Nakason *et al.* (2008) ได้ศึกษาถึงระบบวัลคาไนซ์อีกระบบ คือ ระบบฟีนอลิก เพื่อเปรียบเทียบกับระบบดังกล่าวข้างต้น (ระบบผสม ระบบกัมมะถัน และระบบเปอร์ออกไซด์) พบว่าระบบฟีนอลิกให้ค่าความเค้นเฉือน ค่าความหนืด และค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงกว่าระบบอื่นๆ แต่จะให้ค่าการผิดรูปถาวร และแทนเจนต์สูญเสียที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดอนุภาคของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบฟีนอลิกมีขนาดเล็กที่สุด Nakason *et al.* (2006e) ได้ศึกษาถึงผลของสารเพิ่มความเข้ากันได้ต่อเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีน โดยที่ศึกษาสารเพิ่มความเข้ากันได้ 2 ชนิด ได้แก่ 1. Polypropylene-g-maleic anhydride (Ph-g-MA) และ 2. Ph-PP พบว่าสมบัติด้านความหนืด ค่าความแข็งแรง ค่าระยะยืดจนขาด และค่าความแข็งของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ Ph-PP จะมีค่าสูงที่สุด และยังได้ศึกษาถึงอัตราส่วนการเบลนด์พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะทำให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความแข็งลดลง แต่จะให้ค่าระยะยืดจนขาดเพิ่มขึ้น ต่อมา Nakason *et al.* (2006f) ได้ศึกษาถึงผลของปริมาณเปอร์เซ็นต์โมลอิพอกไซด์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของเปอร์เซ็นต์โมลอิพอกไซด์จะทำให้ค่าทอร์กการผสม ความหนืด ความต้านทานต่อแรงดึง ความแข็ง และความสามารถในการคืนรูปหลังการยืดมีค่าสูงขึ้นตามปริมาณอิพอกไซด์ ขณะที่ค่าระยะยืดจนขาดที่ลดลง นอกจากนี้ Thitithammawong *et al.* (2008) ได้ศึกษาถึงอิทธิพลของสารเพิ่มความเข้ากันได้ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิโพรไพลีน โดยการเบลนด์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับพอลิโพรไพลีน 60/40 พบว่าการใช้ Ph-PP จะให้สมบัติที่ดีกว่าการใช้ PP-g-MA และยังพบว่าการใช้ในปริมาณ 7.75% โดยน้ำหนักของพอลิโพรไพลีนจะให้สมบัติที่ดีที่สุด และสุภาน (2551) ศึกษาอัตราส่วนการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติอิพอกไซด์ต่อพอลิโพรไพลีน โดยใช้ฟีนอลิกเป็นสารวัลคาไนซ์ พบว่าอัตราส่วน 60/40 เหมาะสมที่สุดเพราะมีความสามารถในการยืดจนขาดสูงที่สุดและ

ความสามารถในการคืนสู่รูปร่างเดิมหลังการยืดได้ดี นอกจากนี้ความต้านทานต่อแรงดึงอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

2.2.2 เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับพอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตท

พอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตทมีโครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.18 ซึ่งเป็นวัสดุที่ใช้มากในอุตสาหกรรมด้านสายไฟและเคเบิล เนื่องจากมีสมบัติเป็นฉนวนและต้านทานการติดไฟได้ดี โดยการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตททำได้โดยปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Copolymerization) ของมอนอเมอร์ 2 ชนิด คือ เอทิลีนกับไวนิลอะซิเตท ซึ่งอัตราส่วนของมอนอเมอร์ทั้งสอง มีความสำคัญต่อสมบัติของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตทที่ได้ นอกจากนี้ไวนิลอะซิเตทเป็นมอนอเมอร์ที่มีสมบัติเป็นสารถ่ายโอนโซ่ (Chain transferring agent) จึงส่งผลให้ได้พอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตทที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงตามปริมาณไวนิลอะซิเตทมอนอเมอร์ ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ดัชนีการไหล (Melt flow index, MFI) เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของไวนิลอะซิเตทมอนอเมอร์ (Henderson, 1993)

นอกจากนี้พอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตทประกอบด้วยโครงสร้างของพอลิเอทิลีน ซึ่งในบางส่วนนี้สามารถเกิดผลึกได้ ดังนั้นสมบัติด้านโมดูลัสและความแข็งแรงจึงมาจากอิทธิพลของพอลิเอทิลีนเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งการเพิ่มปริมาณพอลิเอทิลีนส่งผลให้ปริมาณผลึกเพิ่มขึ้น ทำให้ความแข็งแรงจึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (Henderson, 1993)



รูปที่ 2.18 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตท

Kannan *et al.* (1995) ได้ศึกษาเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์เบลนด์กับพอลิเอทิลีนไวนิลอะซิเตท เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR พบว่าพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถเกิดอันตรกิริยา (Dipole-dipole interaction) ได้ และเมื่อทดสอบด้วยเทคนิค SEM และ DMA พบว่าพอลิเมอร์ทั้งสองมีความไม่เข้ากันในระดับโมเลกุล Mohamad *et al.* (2005) ได้เตรียมเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 50% เบลนด์กับพอลิเอ

ทีลินไวนิลอะซิเตท โดยศึกษาอัตราส่วนการเบลนด์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเอทีลินไวนิลอะซิเตททำให้ความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืดขาดลดลง เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ต่อพอลิเอทีลินไวนิลอะซิเตทเท่ากับ 40/60 และ 50/50 พบว่าจะให้ลักษณะพื้นฐานวิทยาแบบวัฏภาคต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังพบว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ได้มีความเข้ากันได้ดี เนื่องจากพอลิเมอร์ทั้งสองสามารถเกิดอันตรกิริยาได้ Zurina *et al.* (2008) ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์และเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิเอทีลินไวนิลอะซิเตท พบว่าเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะมีสมบัติเทนไซล์ที่ดีกว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ นอกจากนี้เทคนิคการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกจะช่วยปรับปรุงสมบัติความเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์ทั้งสอง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างชนิดของระบบการวัลคาไนซ์ พบว่าการใช้เปอร์ออกไซด์ (DCP) มีสมบัติเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ดีกว่าการใช้ระบบกัมมะถัน ในปีต่อมา Zurina *et al.* (2009) ได้ศึกษาต่อถึงการใช้นิไตรอิล (TMPTA) ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากยางธรรมชาติอิพอกไซด์เบลนด์กับพอลิเอทีลินไวนิลอะซิเตท โดยใช้การฉายรังสีในการวัลคาไนซ์ พบว่าการใช้ TMPTA จะช่วยแรงยึดเหนี่ยวที่ผิวประจัญของพื้นฐานวิทยาระหว่างสองเฟส Tanrattanakul *et al.* (2009) ได้ศึกษาถึงอัตราส่วนการเบลนด์ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับพอลิเอทีลินไวนิลอะซิเตท พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะทำให้สมบัติ ได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาด และความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลง และยังพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะทำให้พื้นฐานวิทยาของเฟสยางมีขนาดใหญ่ขึ้นด้วย ซึ่งคล้ายคลึงกับผลการวิจัยของ วิสุทธิ์ (2552) ที่พบว่าเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะทำให้สมบัติ มอดูลัสที่ระยะยืด 50% 100% และ 200% ความต้านทานต่อแรงดึง ระยะยืดจนขาด ความสามารถในการคืนรูปหลังถูกดึงยืด และความแข็งแรงมีค่าลดลง ต่อจากนั้น Tanrattanakul *et al.* (2011) ได้ศึกษาต่อถึงระบบวัลคาไนซ์ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับพอลิเอทีลินไวนิลอะซิเตท พบว่าความต้านทานต่อแรงดึงของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ใช้ระบบเปอร์ออกไซด์ผสมฟีนอลิกจะให้สมบัติที่ดีที่สุด รองลงมาเป็นระบบซัลเฟอร์ผสมฟีนอลิก ระบบฟีนอลิก ระบบซัลเฟอร์ และระบบเปอร์ออกไซด์ ตามลำดับ

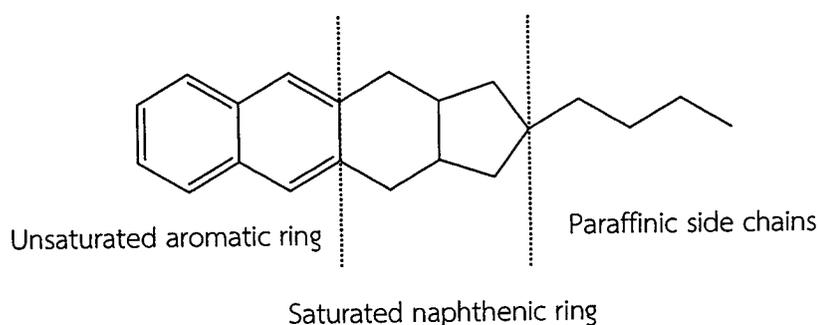
2.3 น้ำมันช่วยแปรรูป (Processing oils)

น้ำมันช่วยแปรรูปที่ใช้ในเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์จะเป็นน้ำมันแบบเดียวกับที่ใช้ในพอลิเมอร์ทั่วไป (เช่น ยางหรือพลาสติก) ซึ่งอาจแบ่งตามกลุ่มได้ดังนี้

2.3.1 กลุ่มน้ำมันมิเนอร์ล (Mineral oils) (พรพรรณ, 2528)

2.3.1.1 น้ำมันอะโรมาติก น้ำมันแนฟทีนิก และน้ำมันพาราฟินิก

พลาสติกไซเซอรัที่เป็นน้ำมันปิโตรเลียมมีโครงสร้างที่ซับซ้อนที่ประกอบด้วย 3 ส่วน ดังนี้ คือ วงแหวนไม่อิ่มตัว (วงแหวนอะโรมาติก), วงแหวนอิ่มตัว (วงแหวนแนฟทีนิก) และสายโซ่ตรงที่เป็นส่วนของพาราฟินิก โครงสร้างของน้ำมันปิโตรเลียมแสดงดังรูปที่ 2.19 การแบ่งประเภทจะแบ่งตามอัตราส่วนของโครงสร้างทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.19 โครงสร้างของน้ำมันปิโตรเลียม (ดัดแปลงจาก Morria, 1979)

ตารางที่ 2.2 สมบัติทั่วไปของน้ำมันปิโตรเลียม (Morria, 1979)

Property	Paraffinic	Naphthenic	Aromatic
Viscosity, CST			
at 40 °C	19.7	110.2	763.5
at 100 °C	4	8	17
Specific gravity at 15 °C	0.861	0.932	1.018
Carbon-type analysis, %			
C _{Aromatic}	3.5	21	45
C _{Naphthenic}	31	37	18
C _{Paraffinic}	65.5	42	37
Molecular-type analysis, %			
Polar compounds	0.4	2.8	7.8
Aromatics	12.1	42.8	80
Saturates	87.5	54.4	12.2
Aniline point, °C	96	75	38.2

2.3.1.2 น้ำมันเอสเทอร์

ยางพาราที่นำมันทั่วไปมักหมายถึงยางที่ไม่บวมพองในน้ำมันปิโตรเลียม ยางเหล่านี้เป็นยางที่มีสมบัติมีขั้วในโมเลกุล เช่น ยางไนไตรล์ และยางคลอโรพรีน เป็นต้น ยางเหล่านี้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงทำให้แข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำได้ง่าย ดังนั้นจึงมักใช้น้ำมันใส่เข้าไปเพื่อทำให้ยางอ่อนตัวและช่วยขยายช่วงอุณหภูมิการใช้งานของยางให้กว้างขึ้น เนื่องจากยางพาราเหล่านี้เป็นยางที่มีขั้ว น้ำมันที่ใช้จึงควรเป็นน้ำมันมีขั้วด้วย ดังนั้นส่วนใหญ่จึงใช้น้ำมันเอสเทอร์ น้ำมันเอสเทอร์ที่ใช้งานโดยทั่วไปได้แก่

(1) ฟอสเฟต (Phosphates) เป็นสารที่ผลิตจากกรดฟอสเฟอริก ฟอสเฟตมีสมบัติการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำกว่าพทาเลท นอกจากนี้ยังมีสมบัติเด่นในด้านการทนไฟ ตัวที่นิยมใช้กัน คือ Tri-isopropylphenol phosphates ข้อเสียของน้ำมันชนิดนี้คือ ไม่มีความทนทานต่อแสงและความร้อน นอกจากนี้ยังมีราคาแพง

(2) พทาเลท (Phthalates) น้ำมันเหล่านี้ผลิตจากการรวมตัวของพทาติกแอนไฮไดรด์กับแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้จะมีคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 13 ตัว ถ้าคาร์บอนในแอลกอฮอล์น้อยจะส่งผลให้มีความสามารถในการเข้ากับยางสูง แต่น้ำมันชนิดนี้จะระเหยง่ายส่งผลให้การใช้งานของยางที่อุณหภูมิต่ำไม่ค่อยดี ดังนั้นโดยทั่วไปแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันชนิดนี้จะมีคาร์บอนอะตอมประมาณ 4-10 อะตอม

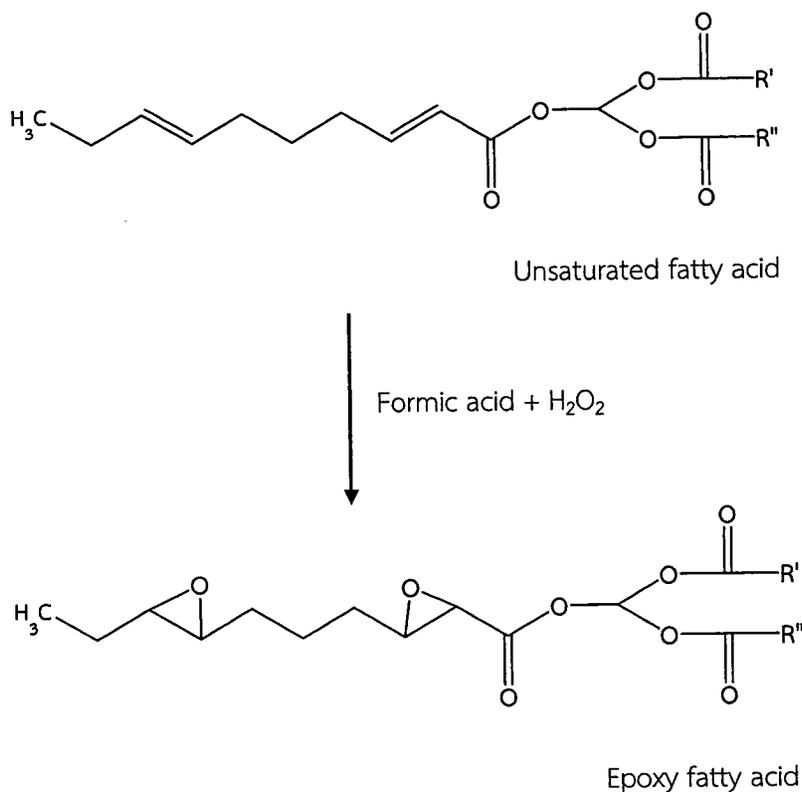
2.3.2 น้ำมันพืช (Vegetable oils)

น้ำมันที่สกัดได้จากพืช เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันมะพร้าว เป็นต้น สามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันช่วยแปรรูปได้ นอกจากนี้ยังมีส่วนช่วยให้กระบวนการผสมเป็นไปได้ง่ายและช่วยในการปรับปรุงกระบวนการผลิตโดยเฉพาะในขั้นตอนการขึ้นรูปและการรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องคาร์เลนเดอร์ ถึงแม้ว่าจะช่วยลดความหนืดของยางและทำให้ยางสามารถรับสารตัวเติมได้ในปริมาณสูง แต่เนื่องจากน้ำมันเหล่านี้มีพันธะคู่ จึงอาจส่งผลเสียต่ออายุการใช้งานของยาง นอกจากนี้ อาจจะมีผลต่อความเข้ากันได้กับยาง เนื่องจากสภาพขั้วที่แตกต่างกัน น้ำมันที่สกัดได้จากพืชมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นกรดไขมันทั้งชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว ตัวอย่างองค์ประกอบกรดไขมันที่มีในน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ชนิดและสัดส่วนของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันมะพร้าว
(Meyer *et al.*, 2008)

Fatty acid	Palm oil	Soya bean oil	Coconut oil
Caproic (C8/0)	-	-	0.5
Capric (C10/0)	-	-	6.6
Lauric (C12/0)	-	-	49.0
Myristic (C14/0)	-	0.1	18.1
Palmitic (C16/0)	40.0	11.0	8.3
Palmitoleic (C16/1)	-	0.1	-
Stearic (C18/2)	3.1	4.0	3.1
Oleic (C18/1)	43.4	23.4	6.6
Linoleic (C18/2)	13.2	53.2	2.0
Linolenic (C18/3)	-	7.8	-
Arachidic (C20/0)	-	0.3	-
Behenic (C22/0)	-	0.1	-
Saturated	43.4	15.5	87.6
Unsaturated	56.6	84.5	12.4

น้ำมันพืชสามารถที่จะตัดแปรโครงสร้างโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันได้ ซึ่งการทำน้ำมันพืชไฮโดรจีเนชันสามารถทำได้โดยใช้กรดฟอร์มิกร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของไตรกลีเซอไรด์ (Meyer *et al.*, 2008)

ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการใช้งานพลาสติกไซเซอริโนพอลิเมอร์มีปัจจัยพื้นฐานอยู่ 4 ลักษณะ คือ ความสามารถในการละลาย (Solubility) ความเข้ากันได้ (Compatibility) ประสิทธิภาพ (Efficiency) และความคงตัว (Permanance or migration) (Starnes *et al.*, 2009; Sen, 2007)

(1) Solubility คือ ความสามารถในการละลายตัวหรือแทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ และมีแรงกระทำต่อกันระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติกไซเซอริโน ลักษณะของแรงจะเป็นเช่นใดขึ้นกับโครงสร้าง และธาตุองค์ประกอบของทั้งพอลิเมอร์และพลาสติกไซเซอริโน ซึ่งพลาสติกไซเซอริโนที่ดีควรมีประสิทธิภาพในการละลายในพอลิเมอร์ได้ดี มีค่าประสิทธิภาพการละลาย (Degree of solvent power) สูง ซึ่งจะทำให้ทราบแนวโน้มความสามารถในการแทรกซึมตัวของพลาสติกไซเซอริโนเข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ได้ ซึ่งอาจจะสามารถเข้าไปได้อย่างทั่วถึงทุกส่วนทั้งในส่วนผลึกและอสัณฐาน แต่หากค่าประสิทธิภาพการละลายต่ำ การแทรกซึมตัวเข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์จะมีได้เฉพาะส่วน อสัณฐานเพียงส่วนเดียวเท่านั้น

(2) Compatibility คือ ความเข้ากันได้ ความคล้ายคลึงกันของโครงสร้างโมเลกุลระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติกไซเซออร์จะเกิดความเข้ากันได้มากขึ้น สามารถเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติกไซเซออร์ได้ดีขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อเนื่องในแง่ของประสิทธิภาพการละลายมีค่าสูง

(3) Efficiency คือ ประสิทธิภาพการละลายของพลาสติกไซเซออร์ในพอลิเมอร์ การละลายได้ในปริมาณสูงหรือมีขีดจำกัดของการละลายต่ำ ทำให้พลาสติกไซเซออร์สามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อพอลิเมอร์ ค่าประสิทธิภาพการละลาย (Efficiency value) ความสามารถในการละลาย และการไม่ละลายของพลาสติกไซเซออร์ในพอลิเมอร์ (Solvation-desolvation effect) สามารถคำนวณเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ได้ เช่น การศึกษาเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันกับสัดส่วนโดยปริมาตรของพลาสติกไซเซออร์ หรือศึกษาอัตราเร็วการแพร่ของพลาสติกไซเซออร์เข้าสู่เนื้อพอลิเมอร์

(4) Permanance or Migration ความคงตัว หรือการคงอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ โดยไม่เกิดการเคลื่อนตัวออกจากพอลิเมอร์ การเคลื่อนตัวจะแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ คือ เคลื่อนตัวจากด้านในมาสู่ด้านนอก เรียกว่า “Migration” และเคลื่อนตัวจากผิวด้านนอกสู่อากาศหรือสิ่งแวดล้อมข้างเคียงได้ พลาสติกไซเซออร์ในลักษณะอิสระ เรียกว่า “Exudation”

เนื่องจากน้ำมันปิโตรเคมีที่ใช้เป็นน้ำมันช่วยแปรรูปที่ได้กล่าวมาข้างต้นนั้น มีโอกาสที่จะหมดไปในอนาคต อีกทั้งองค์ประกอบของน้ำมันที่มีอะโรมาติกสูง PAHs มีความเป็นพิษที่ส่งผลต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อมได้ (The Swedish National Chemicals Inspectorate, 2003) ซึ่งสมาคมอุตสาหกรรมยางในประเทศแถบยุโรป (European Association of the Rubber Industry) ประกาศห้ามมีการใช้งานน้ำมันที่มีสารอะโรมาติกสูงในผลิตภัณฑ์ยางล้อรถยนต์ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2009 เป็นต้นไป ดังนั้นการหาน้ำมันจากแหล่งธรรมชาติอื่นๆ ที่สามารถหาได้ง่ายและไม่มีความเป็นพิษจาก PAHs มาทดแทนน้ำมันช่วยแปรรูปจากปิโตรเคมีหรือพลาสติกไซเซออร์ดังกล่าวเป็นปัจจัยสำคัญอย่างหนึ่ง ซึ่งน้ำมันพืชเป็นน้ำมันที่ได้รับความนิยมอย่างมากในการนำมาใช้ทดแทน

ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้ไขมันพืชเป็นน้ำมันช่วยแปรรูป เช่น งานวิจัยของ Nandan et al. (1998) ได้ศึกษาการใช้ไขมันเมล็ดยางพาราในยางธรรมชาติและยางเอสปีอาร์คอมพาวนด์ พบว่า การใช้ไขมันเมล็ดยางพาราในยางธรรมชาติคอมพาวนด์ เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพารา จะทำให้ scorch time และ cure time มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำมันเมล็ดยางพารามีองค์ประกอบของกรดไขมันรวมอยู่ด้วย ซึ่งต่างกับค่าความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงที่มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของน้ำมันเมล็ดยางพารา และเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไขมันอะโรมาติกในปริมาณเดียวกันที่ 6 phr พบว่า การใช้ไขมันเมล็ดยางพาราเป็นพลาสติกไซเซออร์จะทำให้ค่า scorch time และ cure time เร็วขึ้น 15-20% และมีสมบัติเชิงกล ได้แก่ ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่ามอดูลัส และค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางธรรมชาติที่ต่ำกว่าการใช้ไขมันอะโรมาติก ทั้งนี้เนื่องจากสารตัวเติมเขม่าดำในยางธรรมชาติคอมพาวนด์ที่ใช้ไขมันเมล็ดยางพาราจะกระจายตัวได้ดีกว่า นอกจากนี้ค่า

ความต้านทานต่อแรงดึงของยางหลังบ่มเร่งที่ใช้ไขมันเมล็ดยางพาราจะให้สมบัติที่ดีกว่าการใช้ไขมันอะโรมาติกอีกด้วย เนื่องจากไขมันเมล็ดยางพาราจะมีส่วนช่วยในการต้านการเกิดออกซิเดชัน Aigbodion *et al.* (2000) ได้ศึกษาสมบัติการแปรรูปและสมบัติทางกายภาพ-เชิงกลของยางธรรมชาติคอมพาวนด์ที่ประกอบด้วยไขมันเมล็ดยางพาราและไขมันเมล็ดยางพาราอีพอกไซด์ พบว่ายางธรรมชาติที่ผสมน้ำมันดังกล่าวจะมีค่า scorch time ที่สูงกว่า ขณะที่ค่า cure rate และความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงต่ำกว่ายางธรรมชาติคอมพาวนด์ที่ไม่ได้ผสมน้ำมัน แต่ไขมันเมล็ดยางพาราและไขมันเมล็ดยางพาราอีพอกไซด์ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงความร้อน แต่เมื่อเปรียบเทียบกับผลของชนิดน้ำมันต่อสมบัติของยางธรรมชาติคอมพาวนด์ พบว่าน้ำมันยางพาราอีพอกไซด์จะให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและความต้านทานต่อการฉีกขาดที่ดีกว่า ในขณะที่ Kundu and Kukreja (2002) ได้ศึกษาถึงการใช้ไขมันพืชเป็นสารพลาสติกไซเซอร์ไปตัดแปรพื้นผิวของเขม่าดำ ตามวิธีของ Kundu (2000) โดยการนำเขม่าดำและน้ำมันพืชใส่ในเครื่องบดยางสองลูกกลิ้งและบดให้น้ำมันเคลือบลงบนผิวของอนุภาคเขม่าดำ จากนั้นศึกษาผลของเขม่าดำที่ตัดแปรผิวด้วยน้ำมันพืชใช้เสริมแรงในยางธรรมชาติเบลนด์กับยางบิวทาไดอีนพบว่าความแตกต่างของค่าทอร์ก (ค่าทอร์กสูงสุด-ค่าทอร์กต่ำสุด) จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ สำหรับสมบัติ ได้แก่ มอดูลัสที่ระยะยืด 300% ความแข็ง และปริมาณการสึกหรอ จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของพลาสติกไซเซอร์ แต่ถ้าปริมาณของพลาสติกไซเซอร์มากกว่า 3 phr สมบัติดังกล่าวจะมีค่าที่ลดลง เมื่อเปรียบเทียบระหว่างน้ำมันพืชกับน้ำมันแนฟทีนิก พบว่าค่าความแข็งแรงของการติดประสานระหว่างเหล็กกับยางที่ใช้ น้ำมันพืชจะดีกว่ากรณีที่ใช้ไขมันแนฟทีนิก จากนั้น Kuriakose and Varghese (2003) ได้ศึกษาการใช้ไขมันรำข้าวและไขมันรำข้าวอีพอกไซด์ ในยางคอมพาวนด์ของยางเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับยางคลอโรพรีน พบว่า cure time และ scorch time ของยางคอมพาวนด์ที่มีน้ำมันดังกล่าวจะมีค่าใกล้เคียงกันและจะมีค่าต่ำกว่าที่ใช้ไขมันอะโรมาติก โดยส่วนของสมบัติทางกายภาพของยางคอมพาวนด์ที่ใช้ไขมันรำข้าวและไขมันรำข้าวอีพอกไซด์ไม่แตกต่างจากที่ใช้ไขมันอะโรมาติก นอกจากนี้ Raju *et al.* (2007) ได้ศึกษาถึงการใช้ไขมันมะพร้าวเป็นพลาสติกไซเซอร์ในยางธรรมชาติคอมพาวนด์ พบว่าการใช้ไขมันมะพร้าวจะให้ค่า cure rate ที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ไขมันแนฟทีนิก และยังพบว่าการใช้ไขมันมะพร้าวจะทำให้อันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมเขม่าดำกับยางเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงกล ได้แก่ ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความสามารถในการคืนรูปหลังการกดของยางที่ได้มีสมบัติที่ดีกว่าสูตรที่ใช้ไขมันแนฟทีนิก แต่จะให้สมบัติเชิงความร้อนที่ต่ำกว่าเล็กน้อย Dasgupta *et al.* (2007) ได้ศึกษาการใช้ไขมันช่วยแปรรูปที่ได้จากปิโตรเลียม ได้แก่ ไขมันอะโรมาติก ไขมันพาราฟินิก ไขมันแนฟทีนิก ไขมัน low PCA และไขมัน TDAE ส่วนน้ำมันที่ได้จากธรรมชาติ ได้แก่ ไขมันเมล็ดยางพารา ไขมันจากต้นสะเดา น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมัสตาร์ด และน้ำมันถั่วลิสงในยางธรรมชาติคอมพาวนด์เพื่อใช้ในการผลิตดอกยาง

รถบรรทุก ซึ่งได้วิเคราะห์ถึงสมบัติของยางด้วยเทคนิคเชิงกลพลวัตพบว่า น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันจากต้นสะเดา จะให้อันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมเขม่าดำที่ดีที่สุด และจะให้อันตรกิริยาที่ดีกว่าน้ำมันจากปิโตรเคมี ซึ่งจะช่วยให้การกระจายตัวของสารตัวเติมดีขึ้นด้วย ในปีต่อมา Dasgupta *et al.* (2008) ได้ศึกษาต่อเนื่องถึงสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติคอมพาวนด์สำหรับยางล้อดอกกรรถบรรทุกที่ใช้น้ำมันช่วยแปรรูปที่ได้จากปิโตรเลียมและที่ได้จากธรรมชาติของชุดก่อนหน้านี้ พบว่าการใช้น้ำมันพืชและน้ำมันปิโตรเคมีจะให้สมบัติ ได้แก่ ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 100% 200% และ 300% ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าระยะยืดจนขาด และค่าความแข็งที่ใกล้เคียงกัน Sahakaro and Beraheng (2011) ได้ศึกษาถึงการใช้น้ำมันปาล์มอ็อกไซด์และน้ำมันถั่วเหลืองอ็อกไซด์เปรียบเทียบกับน้ำมันอะโรมาติกในยางคอมพาวนด์เพื่อใช้ในการผลิตดอกยาง ซึ่งยางคอมพาวนด์ที่ใช้คือ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติเบลนด์กับยางเอสปีอาร์ และยางเอสปีอาร์ พบว่ายางคอมพาวนด์ทั้งหมดที่ใช้ น้ำมันปาล์มอ็อกไซด์และน้ำมันอะโรมาติกจะให้สมบัติการวัลคาไนซ์ คือ scorch time, cure time ความแตกต่างของค่าทอร์ก ค่าทอร์กต่ำสุดและความหนืดมูนิ และสมบัติเชิงกล คือ ค่าความแข็ง ค่ามอดูลัส ค่าความต้านทานต่อแรงดึง ค่าระยะยืดจนขาด ค่าความต้านทานต่อการฉีกขาด และค่าความต้านทานต่อการสึกหรอที่ใกล้เคียงกัน และจะให้สมบัติที่ดีกว่าการใช้น้ำมันถั่วเหลือง อ็อกไซด์ Boontawee *et al.* (2012) ได้ศึกษาเบนซิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันพืช 3 ชนิด (น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม และน้ำมันถั่วเหลือง) ซึ่งใช้เป็นน้ำมันช่วยแปรรูปยางแทนน้ำมันอะโรมาติก การสังเคราะห์น้ำมันพืชทำโดยเตรียมกรดไขมันจากน้ำมันพืชแล้วทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหลังจากนั้นนำเบนซิลแอลกอฮอล์มาทำปฏิกิริยากับกรดไขมันที่ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วโดยมีกรดซัลฟูริกเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (อัตราส่วนโดยโมลของปฏิกิริยา 1.5:1.0:0.05, กรดไขมัน:เบนซิลแอลกอฮอล์:กรดซัลฟูริก) ซึ่งปฏิกิริยาเบนซิลเอสเทอร์อัตราส่วนโดยโมลนี้จะให้ผลผลิตสูงกว่า 80 เปอร์เซ็นต์ ผลการศึกษาพบว่า เบนซิลเอสเทอร์จากน้ำมันพืช (น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง) ที่ใช้เป็นสารช่วยแปรรูปในยางคอมพาวนด์ตามมาตรฐาน ASTM 3184 เปรียบเทียบกับน้ำมันอะโรมาติก พบว่า เบนซิลเอสเทอร์ของน้ำมันพืชทั้ง 3 ชนิดจะให้ค่าพลังงานการผสม สมบัติพลวัตเชิงกลไม่แตกต่างจากน้ำมันอะโรมาติก แต่น้ำมันปาล์มจะให้สมบัติเชิงกลดีกว่าน้ำมันอะโรมาติก