

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

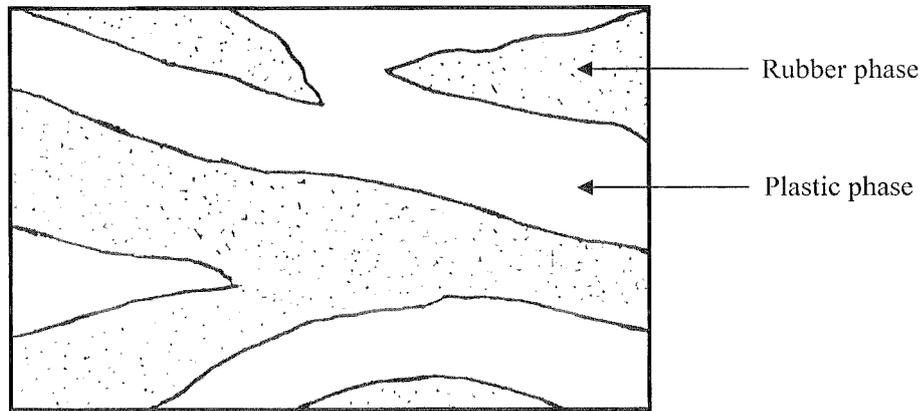
#### 2.1 เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ (Thermoplastic Elastomers, TPEs)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ หมายถึง วัสดุอิลาสโตเมอร์ที่มีพฤติกรรมการแปรรูปของเทอร์โมพลาสติก โดยจะแสดงสมบัติวิสโคอิลาสติก (Viscoelastic) หรือการมีสมบัติยืดหยุ่นคล้ายยางที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิการใช้งาน และมีพฤติกรรมไหลแบบพลาสติกที่อุณหภูมิการแปรรูป การเปลี่ยนแปลงระหว่างสภาวะหลอมกับของแข็งที่ยืดหยุ่นแบบยางเมื่อให้อุณหภูมิหลอมหรือทำให้เย็นตัวเป็นแบบผันกลับได้ (Reversible process) ทำให้สามารถแปรรูปเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ซ้ำได้เช่นเดียวกับการแปรรูปเทอร์โมพลาสติก

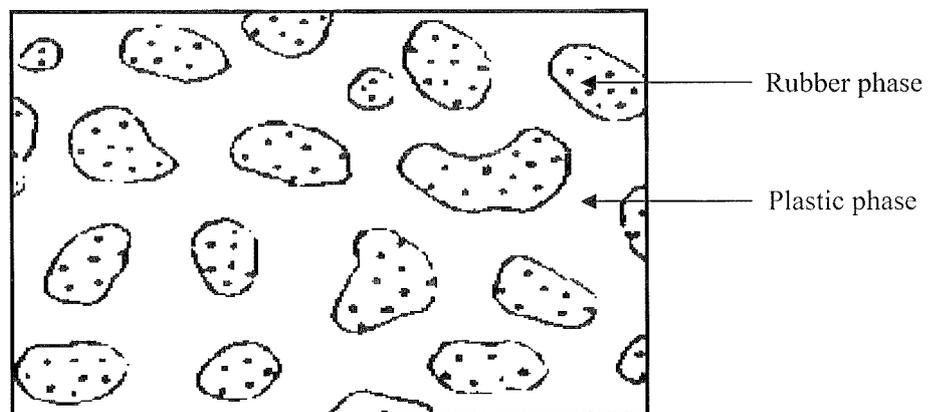
##### 2.1.1 ลักษณะทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์และการเตรียมโคพอลิเมอร์มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบเฟสคู่ (Two-Phase morphology) ประกอบด้วยเฟสแข็ง (Hard phase) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของเทอร์โมพลาสติก และเฟสนิ่ม (Soft phase) หรือเฟสของยาง มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาระหว่างเฟสที่สามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ สัณฐานวิทยาแบบเฟสร่วม (Co-Continuous phase morphology) คือเกิดการกระจายซึ่งกันและกันของทั้ง 2 เฟส และสัณฐานวิทยาแบบเฟสกระจาย (Dispersed phase morphology) กล่าวคือเกิดการกระจายตัวของเฟสหนึ่งในเมทริกซ์ต่อเนื่องของอีกเฟสหนึ่ง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมดังแสดงในรูปที่ 2.1

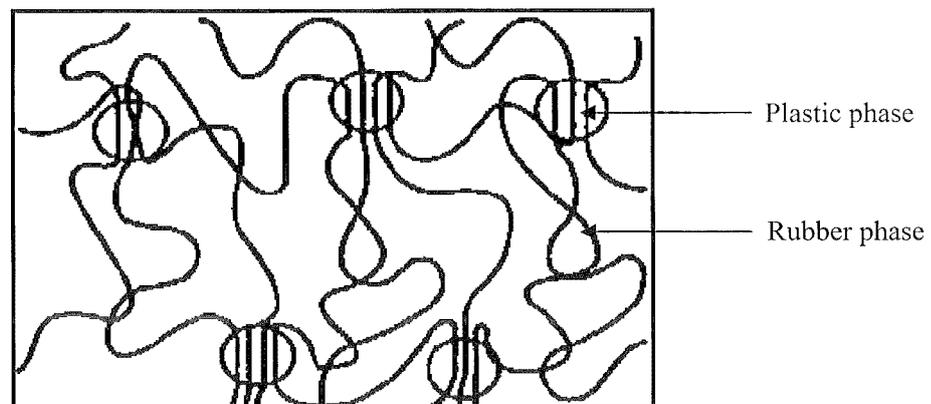
เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการเบลนด์อย่างกับเทอร์โมพลาสติกทั้งการเบลนด์แบบปกติ (Simple blend) และการเบลนด์แบบไดนามิกสวัลคาไนซ์ (Dynamic vulcanization) ส่วนของเฟสแข็งทั้งที่เป็นเฟสร่วมและเฟสต่อเนื่อง ให้คุณสมบัติด้านความแข็งแรงและความนุ่มไม่ให้เฟสนิ่มเกิดการไหลเมื่อได้รับแรงหรือความร้อน แต่เมื่อได้รับแรงหรือความร้อนที่เหมาะสมเฟสแข็งก็จะเกิดการหลอมไหล (ขึ้นรูปได้) เมื่อเย็นตัวก็จะกลับสู่สภาวะที่เป็นของแข็งยืดหยุ่นอีกครั้ง



(a) Co-Continuous rubber and plastic phases



(b) Rubber particles dispersed in the continuous phase



(c) Hard domains dispersed in the amorphous polymer phase

รูปที่ 2.1 สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมด้วย (a) วิธีเบลนด์แบบปกติ (b) ไดนามิกสัวลคาไนซ์ และ (c) การเตรียมโคพอลิเมอร์ (Holden, 2000)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ได้จากการเตรียมโคพอลิเมอร์นั้นส่วนของเฟสแข็งที่เกิดการรวมกลุ่มกันของผลึกเป็นโดเมนของแข็ง (Hard domain) จะกระจายตัวต่อเนื่องอยู่ในเฟสยาง และทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงทางกายภาพ (Physical crosslink) ที่รวบโซ่ส่วนกลางของยางเข้าไว้ด้วยกันเป็นโครงร่างแหสามมิติ (3D-Network) ควบคุมไม่ให้เฟสนิ่มเกิดการไหล และเนื่องจากการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเป็นการเชื่อมโยงทางกายภาพ หรือการมีอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลไม่ได้เกิดการเชื่อมโยงทางเคมี ดังนั้นเมื่อได้รับพลังงานที่เหมาะสมก็จะสูญเสียการเชื่อมโยง โซ่โมเลกุลจะเกิดการเคลื่อนไหวหรือลื่นไถลผ่านกันได้ (ขึ้นรูปได้) แต่เมื่อกลับสู่สภาวะที่มีพลังงานต่ำอีกครั้ง การเชื่อมโยงทางกายภาพก็จะเกิดขึ้นใหม่ เรียกการเชื่อมโยงที่มีลักษณะดังกล่าวว่า การเชื่อมโยงแบบผันกลับได้ (Physical reversible crosslink)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์มีช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะที่สำคัญ 2 ช่วง คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิลอมผลึก โดยที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิการใช้งาน คือ ระหว่างช่วงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วและอุณหภูมิลอมผลึก วัสดุจะมีสมบัติเป็นยาง คือ มีความสามารถในการคืนกลับรูปเดิมหลังจากสิ้นสุดแรงกระทำ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากลักษณะของเฟสแข็งควบคุมไม่ให้เฟสของยางเกิดการไหลเสมือนการมีพันธะเชื่อมโยงในยางวัลคาไนซ์ ส่วนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิลอมผลึก เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จะอยู่ในสภาวะหลอม (Molten state) และมีพฤติกรรมการไหลแบบซูโดพลาสติก (Pseudoplastic behavior) คือ ความหนืดของวัสดุจะขึ้นกับอัตราเฉือน (Shear rate) ทำให้เหมาะแก่การขึ้นรูปแบบฉีด หรือการเอกทูดซ์ที่มีอัตราการเฉือนสูง เนื่องจากเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จะไหลได้ดีเพราะมีความหนืดต่ำ และเมื่อเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์กลับสู่สภาวะที่มีพลังงานต่ำก็จะมีความสามารถในการคงรูปใหม่ ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบเหนือยางวัลคาไนซ์ที่เกิดการคงรูปถาวรด้วยพันธะทางเคมี ทำให้มีความนิยมในการผลิตเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากขึ้น ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ เช่น ชิ้นส่วนยางประกอบเครื่องจักร ท่อ ปะเก็น อุปกรณ์อุดรอยรั่ว สายไฟ และฉนวนไฟฟ้า เป็นต้น

### 2.1.2 ประเภทของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถจำแนกออกเป็นประเภทต่างๆ ได้หลายประเภท ขึ้นกับหลักเกณฑ์ที่ใช้จำแนก โดยหลักเกณฑ์หนึ่งที่สามารถจำแนกได้ คือ การจำแนกจากวิธีการเตรียม ซึ่งสามารถเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ด้วยวิธีการสำคัญ 2 วิธี ได้แก่ การเตรียมโคพอลิเมอร์ (Copolymers) และการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ (Polymer blends) (Rader, 2001)

### 2.1.2.1 การเตรียมโคพอลิเมอร์

โคพอลิเมอร์เกิดจากการนำมอนอเมอร์ (Monomers) ที่แตกต่างกัน 2 ชนิดหรือมากกว่ามาผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerization) ได้พอลิเมอร์ที่มีหน่วยซ้ำ (Repeating units) ประกอบจากโครงสร้างของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดหรือมากกว่าภายในโซ่โมเลกุลเดียวกัน โดยการจัดเรียงตัวกันของมอนอเมอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์เกิดได้หลายแบบขึ้นกับเทคนิคและสถานะของปฏิกิริยา

กรณีโคพอลิเมอร์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ 2 ชนิด เช่น มอนอเมอร์ A และ B การจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์อาจเกิดได้ 4 ลักษณะดังแสดงในรูปที่ 2.2



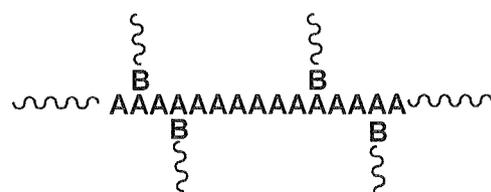
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 2.2 โครงร่างโมเลกุลของ (a) โคพอลิเมอร์แบบสลับ (b) โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (c) โคพอลิเมอร์แบบบล็อกสองและสามบล็อก และ (d) โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ (Odian, 2004)

(1) โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternating copolymer) มีหน่วยซ้ำหรือมอนอเมอร์ A และ B จัดเรียงตัวสลับกันไปมาอย่างมีแบบแผนตลอดความยาวโซ่โมเลกุล โคพอลิเมอร์จะมีสมบัติอยู่ระหว่างโฮโมพอลิเมอร์เดิม มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบเฟสเดียว (Single-Phase morphology) มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วค่าเดียว โดยมีค่าอยู่ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของโฮโมพอลิเมอร์ตั้งต้น

(2) โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (Random copolymer) มีหน่วยซ้ำหรือมอนอเมอร์ A และ B จัดเรียงตัวแบบสุ่มหรือสลับกันไปมาอย่างไม่มีแบบแผน โคพอลิเมอร์จะมีสมบัติอยู่ระหว่างโฮโมพอลิเมอร์เดิม มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบเฟสเดียว มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วค่าเดียว

(3) โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block copolymer) มีหน่วยซ้ำหรือมอนอเมอร์ A และ B แต่ละชนิดจะอยู่กันเป็นกลุ่มๆ ประกอบกันจำนวนหนึ่งสลับกันไปมาตลอดโซ่โมเลกุล และเมื่อนำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์แต่ละบล็อกมีค่าสูงพอจะปรากฏลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ 2 เฟสระหว่างหน่วยซ้ำ A และ B โดยแต่ละเฟสคงสมบัติเหมือนโฮโมพอลิเมอร์ชนิดนั้นๆ และปรากฏค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว 2 ค่า

(4) โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ (Graft copolymer) มีหน่วยซ้ำหรือมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งเป็นสายโซ่หลัก (Backbone polymer chain, A) ส่วนอีกชนิดจะเกาะติดยื่นออกมาเสมือนกิ่งสาขา (Grafted chain, B) มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ 2 เฟส มีอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว 2 ค่า

จากลักษณะทางสัณฐานวิทยาของโคพอลิเมอร์แบบบล็อกและแบบกราฟต์ซึ่งปรากฏลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ 2 เฟส โดยแต่ละเฟสแสดงพฤติกรรมของโฮโมพอลิเมอร์เดิมจึงมีความสามารถในการเตรียมเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ โดยการพอลิเมอไรซ์ระหว่างเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic monomer) และยาง (Elastomeric comonomer) ดังตัวอย่างต่อไปนี้

### ก. บล็อกโคพอลิเมอร์

บล็อกโคพอลิเมอร์แบบชนิดสามบล็อก (Triblock) มีโครงสร้างเป็น  $A_m B_p A_m$  โดย A คือ บล็อกของเฟสแข็งซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติก และ B เป็นบล็อกเฟสนิ่ม ซึ่งเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานหรือยาง หรือบล็อกโคพอลิเมอร์แบบชนิดหลายบล็อก (Multiblock) มีโครงสร้างเป็น  $(A_m B_p)_n$  เมื่อมีจำนวน Structural unit (n) มากกว่า 2 เช่น บล็อกโคพอลิเมอร์ของสไตรีน (Styrenic block copolymer) เมื่อ A คือ ส่วนของพอลิสไตรีน (Polystyrene segment) หรืออนุพันธ์ของสไตรีนซึ่งเป็นเฟสแข็ง และส่วน B คือ ส่วนของยางที่เป็นเฟสนิ่ม เช่น

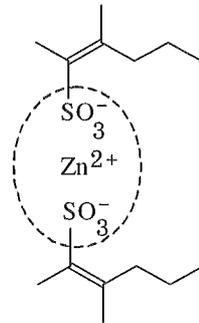
พอลิไอโซพรีน (Polyisoprene) พอลิบิวทาไดเอิน (Polybutadiene) หรือพอลิไอโซบิวทิลีน (Polyisobuthylene) เป็นต้น (Holden, 2000)

### ข. กราฟต์โคพอลิเมอร์

เป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมโดยการกราฟต์ส่วนของเทอร์โมพลาสติกบนโครงสร้างของยางหรืออาจกราฟต์ยางลงบนโครงสร้างของเทอร์โมพลาสติก เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของส่วนที่กราฟต์มีค่าสูงมากพอที่จะเกิดการแยกเฟส และมีการเชื่อมโยงโครงสร้างคล้ายกับรูปแบบของบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นการเชื่อมโยงทางกายภาพที่ผันกลับได้ เช่น กราฟต์โคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไอโซพรีนกับพอลิสไตรีน (Polystyrene-Grafted polyisoprene) (Zhu *et al.*, 2006)

สัณฐานวิทยาของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ชนิดบล็อกโคพอลิเมอร์และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโดเมนของแข็งกระจายตัวสม่ำเสมอในเฟสของยาง ที่อุณหภูมิห้องหรืออุณหภูมิใช้งาน กลุ่มของแข็งที่เป็นองค์ประกอบจากเทอร์โมพลาสติกจะรวมโซ่โมเลกุลส่วนกลางของโคพอลิเมอร์เข้าด้วยกันและทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงทางกายภาพ และด้วยลักษณะโดเมนของแข็งที่มีขนาดเล็กกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในเฟสยาง รวมถึงการมีพันธะที่แข็งแรงกับเฟสของยาง ส่งผลให้โดเมนดังกล่าวทำหน้าที่คล้ายกับสารตัวเติมชนิดเสริมประสิทธิภาพ (Reinforcing fillers) ที่ปรับปรุงสมบัติเชิงกล เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง และความต้านทานต่อการฉีกขาด

จากลักษณะของการเชื่อมโยงทางกายภาพในโคพอลิเมอร์แบบบล็อกและแบบกราฟต์ที่เกิดจากการเกี่ยวพันกัน หรือการเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล ทำให้มีการศึกษาและพัฒนาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยการตัดแปรรูปโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดอันตรกิริยาดังกล่าว เช่น การตัดแปรรูปโมเลกุลของไอโซพรีนในยางธรรมชาติด้วยกรดคาร์บอกซิลิก โดยสะเทินกรดด้วยด่างเกิดเป็นเกลือโลหะไอออนิก การมีหมู่เกลือโลหะหรือคู่อิออนบนโมเลกุลของพอลิเมอร์ทำให้โซ่พอลิเมอร์มีแรงยึดเหนี่ยวชนิดแรงไอออนิก (Ionic interaction) กระทำต่อกันเช่นเดียวกับการเชื่อมโยงในโคพอลิเมอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เรียกพอลิเมอร์ดัดแปลงโมเลกุลที่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเตรียมโดยลักษณะดังกล่าวว่า ไอโอโนเมอร์



**รูปที่ 2.3** โครงสร้างของไอโอโนเมอร์ยางธรรมชาติซิงค์ซัลโฟเนต (Zinc sulphonated natural rubber ionomer) (Xavier, 2002)

### 2.1.2.2 การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์

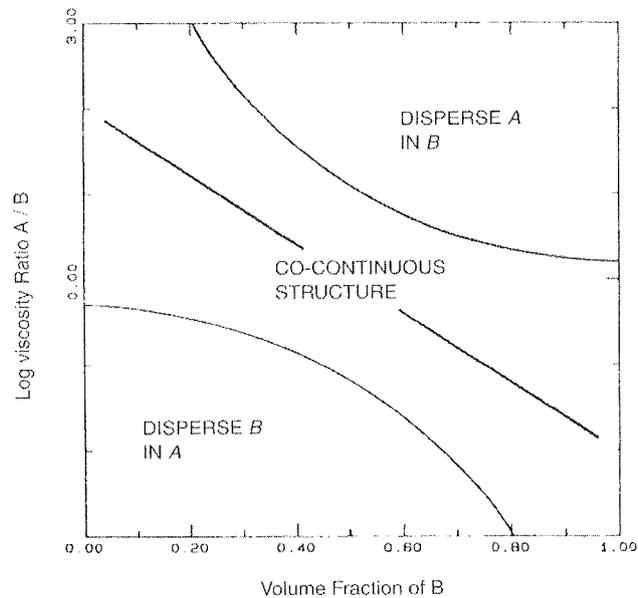
พอลิเมอร์เบลนด์ หมายถึง การนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีแตกต่างกันตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปมาผสมให้เข้ากันด้วยวิธีทางกล ซึ่งสามารถควบคุมให้มีสมบัติเฉพาะกับการใช้งานลักษณะต่างๆ โดยการกำหนดชนิดและสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์หรือทำการเปลี่ยนสถานะวิทยาโดยไม่จำเป็นต้องสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ซึ่งมีขั้นตอนที่ซับซ้อนกว่ามาก

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์พลาสติกกับยางจัดเป็นกลุ่มเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่มีความนิยมทางการค้า เนื่องจากมีสมบัติเป็นที่ยอมรับและมีความสะดวกในการเตรียม โดยสามารถแบ่งลักษณะการเบลนด์เป็น 2 ประเภท คือ

#### ก. เทคนิคการเบลนด์แบบปกติ

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์แบบปกติทำได้โดยการเบลนด์เทอร์โมพลาสติกกับยางโดยไม่เติมสารวัลคาไนซ์ ซึ่งการเบลนด์จะทำในสถานะที่มีแรงเฉือนสูง และให้ความร้อนเพียงเพื่อเกิดการหลอมในพลาสติกโดยไม่ทำให้เฟสของยางเสื่อมสภาพ ซึ่งการเบลนด์แบบปกติมีโอกาสดังกล่าวที่จะเกิดลักษณะทางสถานะวิทยาได้ 2 ลักษณะ คือ พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งกระจายตัวในเฟสต่อเนื่อง (หรือเมทริกซ์) ของพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ซึ่งพอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะแสดงสมบัติเด่นของพอลิเมอร์ชนิดที่เป็นเมทริกซ์ และลักษณะทางสถานะวิทยาอีกลักษณะ คือ เกิดจากการกระจายตัวซึ่งกันและกันเป็นแบบเฟสร่วม ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (a) ซึ่งในการเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ด้วยวิธีเบลนด์แบบปกติจะต้องควบคุมลักษณะทางสถานะวิทยาให้เป็นแบบเฟสร่วม เนื่องจากต้องการสมบัติที่ประสานกันระหว่าง 2 เฟส โดยปัจจัยที่เป็นตัวกำหนดลักษณะทางสถานะวิทยาของการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยวิธีการเบลนด์แบบปกติ คือ อิทธิพลของความหนืด อัตราส่วนการเบลนด์ และความเข้ากันของพอลิเมอร์เบลนด์

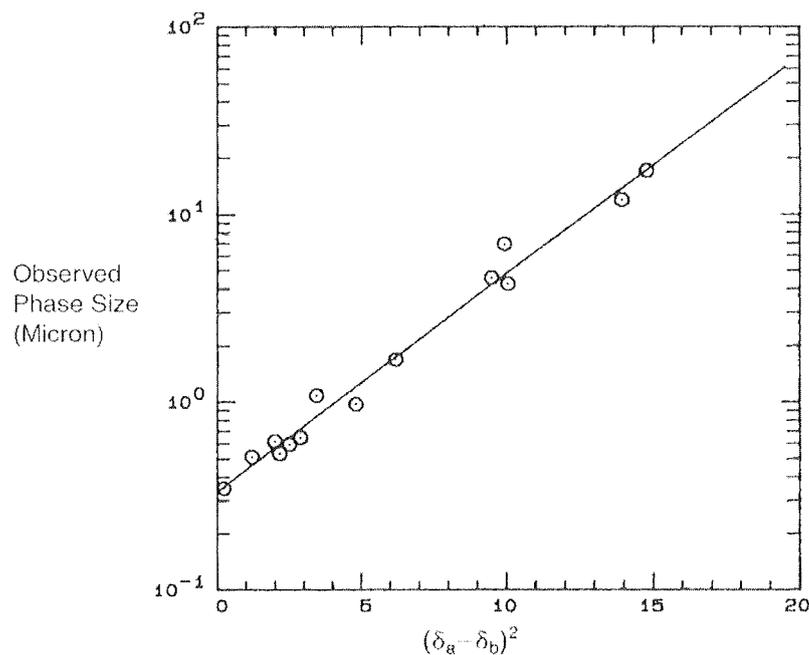
พอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์กันจะต้องมีค่าความหนืดใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ และ อัตราเฉือนที่ทำการเบลนด์ ความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\log$  ของอัตราส่วนความหนืดระหว่างเฟส (A และ B) กับสัดส่วนโดยปริมาตรของเฟส B (อาจจะเป็นเฟสอีลาสโตเมอร์หรือพลาสติก) แสดงดัง รูปที่ 2.4 พบว่าพอลิเมอร์เบลนด์มีความหนืดใกล้เคียงกันมาก (ค่า  $\log$  ของอัตราส่วนความหนืด ระหว่างพอลิเมอร์ A กับ พอลิเมอร์ B มีค่าใกล้ 0) จะให้ลักษณะสัณฐานวิทยาแบบเฟสร่วมที่ทุก สัดส่วนการเบลนด์ ส่วนที่อัตราส่วนความหนืดค่าอื่นๆ การเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ให้ได้สัณฐาน วิทยาแบบเฟสร่วมจะต้องคำนึงถึงสัดส่วนการเบลนด์ซึ่งจะมีสัดส่วนช่วงหนึ่งๆ เท่านั้นที่จะให้ สัณฐานวิทยาแบบดังกล่าว



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนความหนืดที่ใช้ในการเบลนด์กับสัดส่วนในการผสม ของพอลิเมอร์ 2 องค์ประกอบ (Holden, 2000)

ความเข้ากันได้ของการเบลนด์ซึ่งพิจารณาจากความแตกต่างระหว่างค่าความ สามารถในการละลาย (Solubility parameter) ซึ่งค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิดจะเกี่ยวข้องกับแรงตึงผิวประจัญ (Interfacial tension) กล่าวคือ ถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมี ค่าแรงตึงผิวสูงจะทำให้เกิดเป็นระบบสองเฟส (Two phase system) ที่มีเฟสขนาดใหญ่ (Coarse dispersion) โดยการเกิดเฟสขนาดใหญ่จะไปลดพื้นผิวประจัญ (Interfacial area) และพลังงานผิว ประจัญ (Interfacial energy) ในทางกลับกันถ้าพอลิเมอร์มีค่าความสามารถในการละลายใกล้เคียง กัน จะทำให้เกิดการกระจายตัวของเฟสที่มีขนาดเล็กมากกว่า (Finer dispersion) ทำให้พื้นที่ผิว

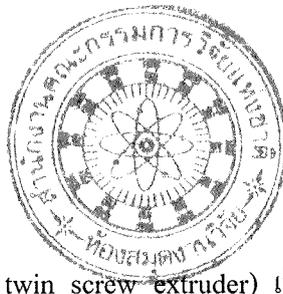
ประจุและพลังงานผิวประจุมีค่าสูง พอลิเมอร์เบลนด์จึงมีความเข้ากันได้เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์กับค่าความแตกต่างของความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดที่นำมาเบลนด์กัน พบว่าขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์มีขนาดเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความแตกต่างระหว่างค่าความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ที่ใช้ ซึ่งถ้าพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีค่าความสามารถในการละลายต่างกันมาก เช่น พอลิเมอร์ชนิดหนึ่งมีขั้วในขณะที่พอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งไม่มีขั้วก็จะเกิดเฟสขนาดใหญ่



รูปที่ 2.5 อิทธิพลของค่าความสามารถในการละลายต่อขนาดอนุภาคของพอลิเมอร์เบลนด์ (Holden, 2000)

### ข. เทคนิคการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่เตรียมโดยกระบวนการวัลคาไนซ์ในเซชันแบบไดนามิกส์ หรือที่เรียกว่า เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ หรือไดนามิกส์วัลคาไนซ์ (Dynamic vulcanizate, DVs) มีหลักการในการเตรียม คือ การปรับปรุงส่วนผสมของอนุภาคยางที่กระจายตัวในเฟสต่อเนื่องของพลาสติกให้มีความเสถียรโดยการผสมสารวัลคาไนซ์ในขณะเบลนด์หรือการนำยางมาผ่านกระบวนการผสมสารเคมีแล้วนำมาทำการเบลนด์ ซึ่งสามารถทำได้ทั้งแบบกะ (Batch process) ด้วยเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) หรือแบบต่อเนื่อง (Continuous process) ด้วย



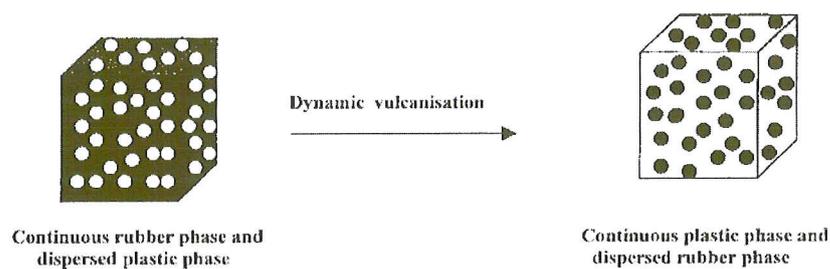
เครื่องอัดรีดชนิดสกรูคู่ (Co-Rotating twin screw extruder) เป็นต้น การวัลคาไนซ์จะเกิดขึ้นในระหว่างการบดผสมภายใต้อุณหภูมิสูง เมื่อเกิดการวัลคาไนซ์ในเฟสยาง ความหนืดของเฟสยางจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดที่ความหนืดระหว่างเฟสยางกับเฟสพลาสติกต่างกันมาก (Viscosity mismatch) เมื่อทำการผสมต่อเนื่องไปเฟสของยางที่หนืดได้รับแรงเฉือนจากกลไกของเครื่องมือกลก็จะเกิดการแตกออกเป็นอนุภาคนาโนขนาดเล็กในระดับไมครอนกระจายตัวในเมทริกซ์ของพลาสติก โดยต้องให้แรงเฉือน และอุณหภูมิจนกระทั่งเกิดการวัลคาไนซ์ที่สมบูรณ์ เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคนาโนกลับมารวมตัวเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerate) ซึ่งอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่เกิดขึ้นระหว่างทำการผสมทำให้เกิดการปรับปรุงสมบัติทางฟิสิกส์ของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติด้านการคืนตัว ความทนทานต่อความล้า และความทนทานต่อน้ำมัน เป็นต้น

สำนักงานวิทยาของพอลิเมอร์เบลนด์ที่เตรียมด้วยกระบวนการเบลนด์แบบปกติจะถูกควบคุมโดยอิทธิพลของความหนืดและสัดส่วนการเบลนด์ แต่ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยกระบวนการเบลนด์แบบไดนามิกส์วัลคาไนซ์ พอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์กันจะมีการเปลี่ยนแปลงความหนืดและเทอร์โมไดนามิกส์ที่อุณหภูมิและอัตราเฉือนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา แสดงดังแผนภาพในรูปที่ 2.6 เช่น การเปลี่ยนจากเฟสรวมกลายเป็นเฟสกระจาย การเปลี่ยนในลักษณะของการกลับเฟส (เปลี่ยนจากเฟสพลาสติกที่กระจายตัวในเฟสยางกลายเป็นเฟสยางกระจายตัวในเฟสพลาสติก) และการลดลงของขนาดอนุภาคนาโนที่กระจายตัวในเทอร์โมพลาสติก เป็นต้น เช่น งานวิจัยของ Asaletha *et al.*, (1999) พบว่าการเบลนด์ยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน (NR/PS) ที่สัดส่วนเท่ากับ 30/70 มีสัณฐานวิทยาแบบเฟสกระจาย โดยอนุภาคนาโนกระจายตัวในเฟสพลาสติก และเมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนซ์จะพบการลดลงของขนาดอนุภาคนาโนที่กระจายตัวในเทอร์โมพลาสติก ส่วนที่สัดส่วนการเบลนด์ NR/PS เท่ากับ 70/30 ซึ่งเริ่มต้นเฟสของยางจะเป็นเฟสต่อเนื่อง แต่เมื่อผ่านกระบวนการไดนามิกส์วัลคาไนซ์พบว่าเกิดการกลับเฟสในพอลิเมอร์เบลนด์

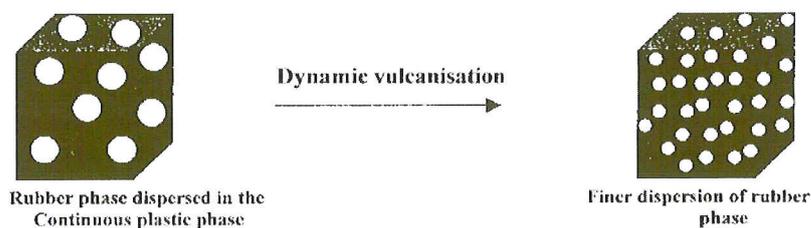
**Co-continuous morphology could be transferred in to Matrix /dispersed phase morphology**



**Possibility of phase inversion**



**Finer dispersion of dispersed rubber domains**



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

**2.1.3 การแปรรูปและการประยุกต์ใช้งานเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์**

ด้วยสมบัติของเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่ประพฤติตัวเหมือนเทอร์โมพลาสติกในสถานะหลอม (Molten state) มีพฤติกรรมการไหลแบบซูโดพลาสติก จึงสามารถแปรรูปเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ด้วยเครื่องแปรรูปพลาสติกทั่วไปและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

**2.1.3.1 การขึ้นรูปโดยกระบวนการฉีดเข้าเบ้า (Injection Molding)**

การขึ้นรูปโดยการฉีดเข้าเบ้าเป็นเทคนิคการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่สำคัญที่สุด เนื่องจากมีระยะเวลาต่อรอบการผลิต (Cycle time) สั้นและสามารถนำเศษวัสดุ (Scrap) จากการขึ้นรูปมาใช้ได้อีก เครื่องฉีดเข้าเบ้าทั่วไปที่ใช้ในการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกสามารถ

นำมาใช้กับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ได้ โดยแรงดันประกบแม่พิมพ์ (Clamping pressure) ควรจะอยู่ในช่วง 40-70 MPa หัวฉีด (Nozzle) กรวยนำฉีด (Sprue cone) และประตู (gates) ควรใช้ขนาดกลาง อุณหภูมิที่ใช้ควรมากกว่าอุณหภูมิหลอมของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ เนื่องจากระบบท่อวิ่งที่ร้อน (Hot runner system) จะลดการเสียหายของวัสดุ ทำให้ประหยัดวัสดุและระยะเวลาต่อรอบการผลิต ดังนั้นวิธีนี้จึงเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นงานขนาดใหญ่และขนาดเล็ก โดยจะต้องใช้ช่องว่างของเบ้า (Cavities) มากกว่า 1 หรือ 2 ช่องสำหรับชิ้นงานขนาดใหญ่

### 2.1.3.2 การขึ้นรูปโดยกระบวนการอัดรีด (Extrusion Molding)

เทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์สามารถนำไปขึ้นรูปด้วยการอัดรีดร้อนให้มีรูปทรงต่าง ๆ กัน เช่น เป็นท่อ แผ่นพลาสติก หรือ โพรไฟล์พลาสติกได้โดยใช้เครื่องอัดรีดร้อนสกรูเดี่ยวหรือสกรูคู่ที่ใช้สำหรับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป การควบคุมขนาดของเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ที่ผ่านกระบวนการอัดรีดร้อนนั้นทำได้โดยการควบคุมการบวมพองที่หัวตาย (Die swell) ซึ่งสำหรับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์โดยทั่วไปแล้วจะเกิดการบวมพองน้อยกว่าเทอร์โมพลาสติกชนิดแข็งหรือยางวัลคาไนซ์ที่ผสมเขม่าดำ ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการบวมพอง คือ อัตราเฉือน กล่าวคือจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเร็วในการอัดรีดร้อนเพิ่มขึ้น ตัวเครื่องจะมีค่าอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่าศูนย์กลาง (L/D) ของสกรู (Screw) อย่างน้อย 20/1 (โดยทั่วไปแล้วนิยมให้อยู่ในช่วง 24/1 ถึง 30/1) สกรูที่ใช้กับเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ โดยทั่วไปแล้วจะเป็นแบบเดียวกันกับที่ใช้สำหรับพอลิโอลิฟินด์และอาจใช้สกรูที่ออกแบบพิเศษเพื่อช่วยในการผสมได้เช่นกัน

### 2.1.3.3 การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์

เนื่องจากการใช้งานวัสดุประเภทเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เพิ่มมากขึ้น จึงได้มีการคิดค้นและพัฒนาวัสดุดังกล่าวให้มีสมบัติที่ดีขึ้น เช่น สมบัติด้านความต้านทานต่อน้ำมันร้อน สมบัติความต้านทานต่ออุณหภูมิสูง เป็นต้น โดยในปัจจุบันนิยมนำวัสดุเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ไปใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เช่น

- (1) การนำไปใช้เป็นสินค้าที่ใช้ในเครื่องจักรที่เป็นยาง เช่น ลูกกลิ้งที่ติดไว้ที่ขาโต๊ะไคอะเฟรมที่ยืดหยุ่นได้ ปะเก็น ท่อ เครื่องกันชน อุปกรณ์อุดรูรั่ว วาล์ว และปลั๊ก เป็นต้น
- (2) การนำไปใช้ภายใต้ฝากระโปรงรถ เช่น เป็นที่ครอบท่อเครื่องปรับอากาศ ครอบท่อน้ำมัน ท่อดูดสูญญากาศ ตัวต่อเครื่องดูดสูญญากาศ ตัวปลั๊ก อุปกรณ์อุดรูรั่ว วงแหวนส่วนประกอบของอุปกรณ์ไฟฟ้า เป็นต้น
- (3) การนำไปใช้ในอุตสาหกรรมท่อผ้าใบ เช่น สเปรย์ในงานเกษตรกรรม สเปรย์ในงานสีอุตสาหกรรมท่อ เป็นต้น
- (4) การนำไปใช้ในอุตสาหกรรมไฟฟ้า เช่น ปลั๊ก สายไฟ และสายเคเบิล เป็นต้น

## 2.2 สารเพิ่มความเข้ากันได้ (Compatibilizer)

ปัญหาสำคัญของการเบลนด์ คือ ความเข้ากันได้ (Compatibilization) ของพอลิเมอร์องค์ประกอบ ซึ่งเป็นปัจจัยที่ต้องพิจารณาเป็นหลัก เนื่องจากมีผลต่อสมบัติพอลิเมอร์เบลนด์เป็นอย่างมาก ลักษณะทางสัณฐานวิทยาหลังกระบวนการผสมของพอลิเมอร์เบลนด์เกิดได้ 3 ลักษณะได้แก่

(1) การเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ (Miscibility) พอลิเมอร์ที่ผสมเข้ากันมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล โดยจะต้องเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ต่างชนิดกันในระดับสูง เช่น การเข้ากันได้ด้วยพันธะไฮโดรเจน หรือการเข้ากันได้โดยการเกิดผลึกร่วม (Co-Crystallization) พอลิเมอร์เบลนด์กลุ่มนี้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบเฟสเดียว มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันค่าเดียว อยู่ระหว่างค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์

(2) การเข้ากันได้บางส่วน (Partial-Compatibility) พอลิเมอร์ส่วนใหญ่ที่มีลักษณะทางเคมี หรือฟิสิกส์ที่ต่างกัน เมื่อนำมาผสมจะไม่เข้ากันอย่างสมบูรณ์ โดยจะปรากฏลักษณะทางสัณฐานวิทยาแบบ 2 เฟส ส่วนที่มีปริมาณมากกว่าจะเป็นเฟสต่อเนื่อง โดยพอลิเมอร์เบลนด์จะแสดงสมบัติเด่นของเฟสต่อเนื่อง และเมื่อเบลนด์ที่สัดส่วนเหมาะสมจะเกิดการกระจายซึ่งกันและกัน ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์มีสมบัติบางประการคล้ายพอลิเมอร์เบลนด์ที่มีเฟสเดียว

(3) การไม่เข้ากัน (Incompatibility) การผสมพอลิเมอร์เบลนด์ที่เข้ากันไม่ได้ หรือเข้ากันได้ไม่ดี จะเกิดผลเสียต่อสมบัติของพอลิเมอร์เบลนด์ เนื่องจากจะเกิดการแยกเฟสของพอลิเมอร์องค์ประกอบอย่างชัดเจน การแยกเฟสจะทำให้แต่ละเฟสมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกันต่ำ ทำให้พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้มีสมบัติทางฟิสิกส์ต่ำ โดยทั่วไปความไม่เข้ากันของพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์จะเกิดจากปัจจัยหลัก 3 ประการ คือ ความไม่เข้ากันทางด้านความหนืด (Viscosity incompatibility) ความไม่เข้ากันทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic incompatibility) และความไม่เข้ากันทางด้านอัตราการวัลคาไนซ์ (Cure-Rate incompatibility)

การปรับปรุงความไม่เข้ากันด้านความหนืดทำได้โดยการปรับปรุงความหนืดเริ่มต้นของพอลิเมอร์ การปรับอัตราส่วนน้ำมัน หรือสารตัวเติม และปรับปรุงส่วนของกระบวนการแปรรูป ซึ่งจะมีความแตกต่างกันไปในการเตรียมพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนต่างๆ ส่วนการปรับปรุงความไม่เข้ากันทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ทำได้โดยการปรับสมดุลของค่าเอนโทรปี ( $\Delta S$ ) และเอนทัลปี ( $\Delta H$ ) ของการผสมซึ่งพบว่ามีผลซับซ้อนจึงไม่เป็นที่นิยม ในขณะที่การปรับปรุงความไม่เข้ากันทางด้านอัตราการวัลคาไนซ์สามารถทำได้โดยการลดการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์ที่ไม่เท่ากันในพอลิเมอร์แต่ละชนิด หรือการทำ Partial-Crosslinking ในเฟสที่มีอัตราการวัลคาไนซ์ต่ำ (Sahakaro *et al.*, 2008) กรณีเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์วิธีที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง คือ

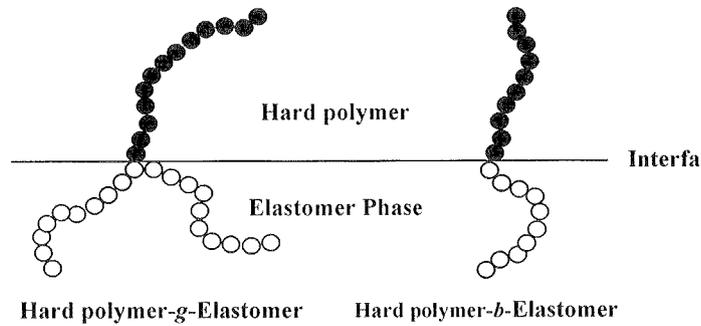
การปรับปรุงผิวประจัญของเฟสพอลิเมอร์องค์ประกอบ เช่น การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้เป็นตัวประสานบริเวณผิวประจัญระหว่างเฟส

สารเพิ่มความเข้ากันได้ หมายถึง ตัวประสานที่เติมเพื่อปรับปรุงความเข้ากันได้หรือลดการแยกเฟสในพอลิเมอร์เบลนด์ ในกรณีการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ด้วยวิธีเบลนด์แบบไดนามิกซ์ วัลคาไนซ์ จะใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้เพื่อให้การแยกกันระหว่างเฟสมีขนาดเล็กลง เนื่องจากหากมีความเข้ากันได้ในระดับเป็นเนื้อเดียวหรือไม่มีลักษณะของการแยกเฟสของพอลิเมอร์องค์ประกอบ พอลิเมอร์เบลนด์ที่ได้จะไม่มีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์

การใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้นอกจากจะทำให้ระยะห่างระหว่างผิวของเฟสยากกับเทอร์โมพลาสติกลดลงแล้ว ยังมีผลให้เกิดอันตรกิริยาหรือปฏิกิริยาระหว่างเฟสทั้งสองได้มากขึ้น (Moly *et al.*, 2002) ให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น เป็นต้น (Huang *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 2003; Supri and Ismail, 2006) โดยสารเพิ่มความเข้ากันได้จะแทรกอยู่ระหว่างผิวประจัญระหว่างเฟสของพอลิเมอร์เบลนด์เพื่อทำหน้าที่คล้ายสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) โครงสร้างโมเลกุลของสารเพิ่มความเข้ากันได้จะต้องมีส่วนประกอบทางเคมีหรือส่วนของโมเลกุลเหมือนหรือคล้ายกับพอลิเมอร์ที่นำมาเบลนด์หรือมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ที่ต้องการเบลนด์ เช่น การใช้ตัวประสานชนิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อก และแบบกราฟต์ที่มีส่วนของหน่วยซ้ำเป็นชนิดเดียวกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์ หรือการใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นตัวประสานซึ่งเตรียมจากการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีเหมือนกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์มาดัดแปรโมเลกุล โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดที่จะทำการเบลนด์ ดังนั้นสารเพิ่มความเข้ากันได้จะมีความแตกต่างกันตามชนิดของพอลิเมอร์ที่จะนำมาเบลนด์เข้าด้วยกัน (Datta and Lohse, 1996)

### 2.2.1 การใช้โคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์จากการเบลนด์ระหว่างเทอร์โมพลาสติกกับยางโดยใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ชนิดโคพอลิเมอร์แบบบล็อกหรือโคพอลิเมอร์แบบกราฟต์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างของส่วนที่เป็นพลาสติกและส่วนที่เป็นยางชนิดเดียวกันหรือมีลักษณะทางเคมีคล้ายกับพอลิเมอร์เบลนด์ ทำให้แต่ละส่วนเกิดการเข้ากันเป็นการเชื่อมโยงหรือการประสานกันระหว่างเฟสที่ตำแหน่งผิวประจัญของพอลิเมอร์ทั้งสอง แสดงดังแผนภาพในรูปที่ 2.7 ตัวอย่างการใช้งานโคพอลิเมอร์เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น Oommen and Thomas (1997) ใช้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR-g-PMMA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้พอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (NR/PMMA)



รูปที่ 2.7 แผนภาพแสดงตำแหน่งของ โคพอลิเมอร์แบบกราฟต์และบล็อกที่ทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (Bonner and Hope, 1993)

### 2.2.2 การใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้

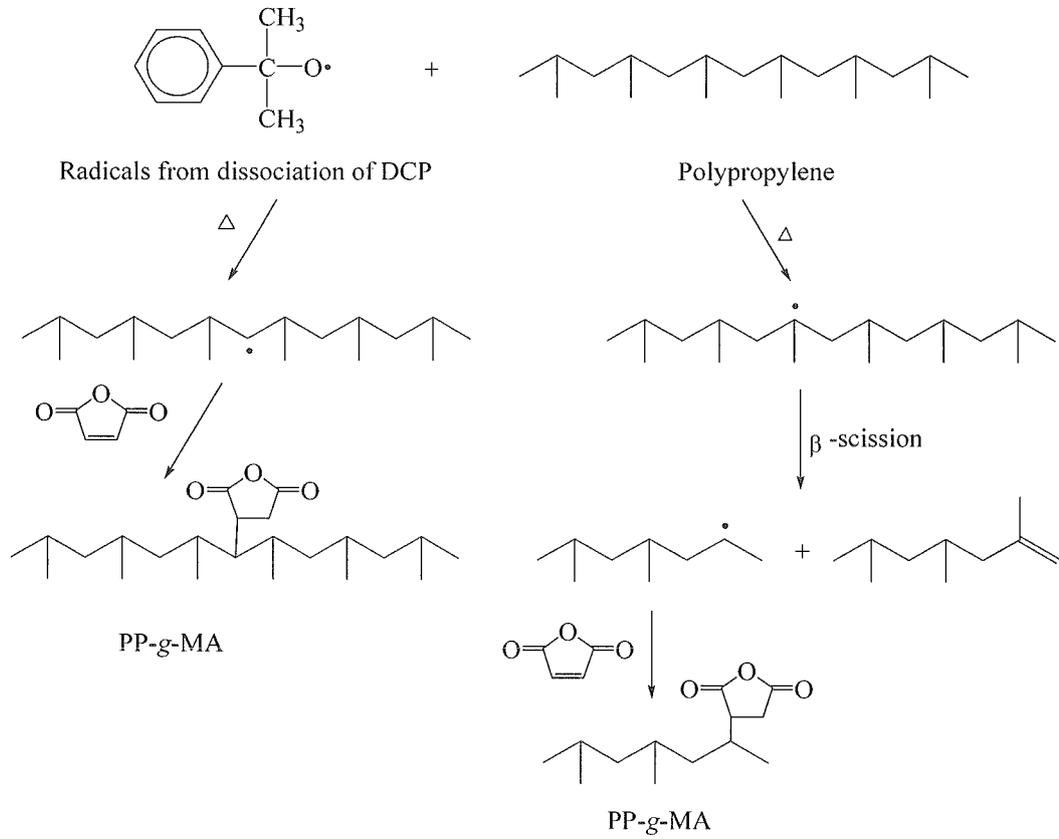
เป็นการเตรียมสารเพิ่มความเข้ากันได้ โดยการนำพอลิเมอร์ที่มีลักษณะทางเคมีเหมือนกับพอลิเมอร์ที่จะทำการเบลนด์ชนิดหนึ่ง มาทำการตัดแปรรโม่เลกุล โดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีลงบน โม่เลกุล ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มเข้าไปจะสามารถเกิดอันตรกิริยา หรือปฏิกิริยาเคมีกับพอลิเมอร์ชนิดที่สองที่นำมาทำการเบลนด์ได้ การตัดแปรรโม่เลกุลทำได้โดยการทำปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเคมีซึ่งมักจะทำในสภาวะสารละลาย หรือทำการตัดแปรรโม่เลกุลโดยใช้กระบวนการเอกซทรูด หรือเครื่องผสมแบบปิดในสภาวะหลอม เช่น การตัดแปรรโม่เลกุลพอลิโอเลฟินส์โดยการทำปฏิกิริยากับมาลิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride modified polyolefins, POs-g-MA) หรือการตัดแปรรโม่เลกุลของพอลิโอเลฟินส์ด้วยฟีนอลิกเรซิน (Phenolic resin modified polyolefins, POs-g-Ph) เป็นต้น

การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของพอลิโอเลฟินส์กับมาลิกแอนไฮไดรด์ สามารถทำได้ทั้งในสภาวะหลอม และสภาวะสารละลาย การเตรียมในสภาวะสารละลาย ทำโดยละลายพอลิโอเลฟินส์ในตัวทำละลายที่อุณหภูมิสูง จากนั้นเติมมาลิกแอนไฮไดรด์กับตัวริเริ่มปฏิกิริยานำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาทำให้บริสุทธิ์โดยการละลาย และตกตะกอนซ้ำ ข้อเสียของกระบวนการนี้ คือ ประกอบด้วยหลายขั้นตอนทำให้มีค่าใช้จ่ายสูง และไม่สามารถควบคุมการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By products) ที่ไม่ต้องการ ส่วนการเตรียมในสภาวะหลอมทำได้โดยผสมพอลิโอเลฟินส์ มาลิกแอนไฮไดรด์ และสารริเริ่มปฏิกิริยาเข้าด้วยกันในเครื่องผสม เช่น เครื่องอัดรีดหรือเครื่องผสมแบบปิดที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้มีความนิยมในการเตรียมเป็นอย่างมากเนื่องจากใช้เวลาในการผสมสั้น และไม่มีตัวทำละลายเข้ามาเกี่ยวข้อง (ต้นทุนต่ำ) แต่มีข้อเสีย คือ กำจัดมาลิกแอนไฮไดรด์ และตัวริเริ่มที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกไปได้ยาก ตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการศึกษา

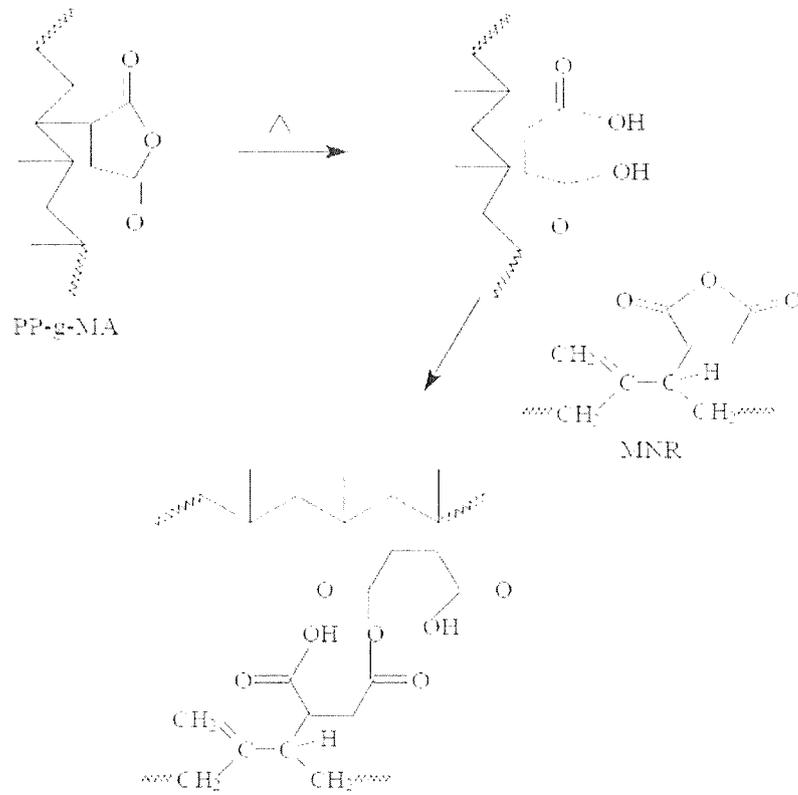
การกราฟต์มาลิกอิกแอนไฮโดรด์ในสภาวะหลอม เช่น Nakason *et al.* (2006b) ศึกษาการกราฟต์มาลิกอิกแอนไฮโดรด์บนโมเลกุลพอลิโพรไพลีน (PP-g-MA) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติมาลิกอิกแอนไฮโดรด์กับพอลิโพรไพลีน (MNR/PP) ได้เสนอกฎการปฏิกิริยาการกราฟต์มาลิกอิกแอนไฮโดรด์บนโมเลกุลของพอลิโพรไพลีน และปฏิกิริยาระหว่าง PP-g-MA กับยางธรรมชาติมาลิกอิกแอนไฮโดรด์ แสดงดังรูปที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ

การตัดแปรรวมของพอลิโพรไพลีนด้วยฟีนอลิกเรซินเพื่อใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ นิยมใช้ ไคเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (SP-1045) และไฮดรอกซีเมทิลอลฟีนอลิกเรซิน (HRJ-10518) เนื่องจากมีส่วนของเมทิลอลที่จะเปลี่ยนเป็นควิโนนเมไทด์ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับพอลิโพรไพลีนและยางได้ วิธีการตัดแปรรวมของพอลิโพรไพลีนด้วยฟีนอลิกเรซินส่วนใหญ่มักเตรียมในสภาวะหลอม โดยใช้พอลิโพรไพลีน 100 ส่วน ฟีนอลิกเรซิน 4 ส่วน และใช้สแตนนัสคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) เป็นสารเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.8 ส่วน (George *et al.*, 1995 และ 1995a; George *et al.*, 1999; Moly *et al.*, 2002 และ Nakason *et al.*, 2006a; 2006b; 2006d และ 2006e)

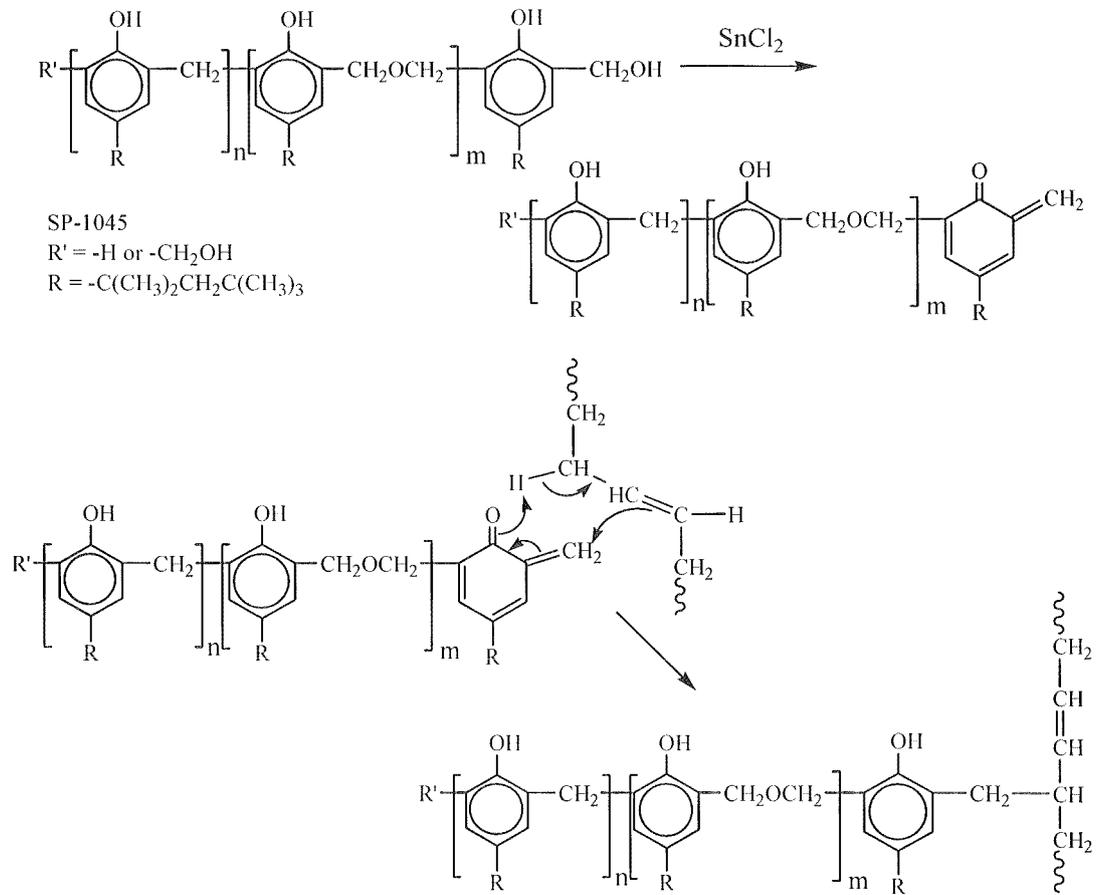
ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับการตัดแปรรวมของพอลิโพรไพลีนด้วยฟีนอลิกเรซิน เช่น Nakason *et al.* (2006a) ได้เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (NR/HDPE TPVs) และใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ที่เตรียมจากการตัดแปรรวมของ HDPE ด้วยฟีนอลิกเรซินชนิด SP-1045 และ HRJ-10518 พบว่าหมู่เมทิลอลของฟีนอลิกเรซินในสภาวะที่มีสแตนนัสคลอไรด์สามารถเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่งพันธะคู่ของ HDPE ที่มีอยู่เล็กน้อย และยางธรรมชาติซึ่งเป็นอีกองค์ประกอบหนึ่งในการเบลนด์ทำให้เกิดการเชื่อมประสานระหว่างเฟสทั้งสอง กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ SP-1045 กับ HDPE และยางธรรมชาติ แสดงในรูปที่ 2.10 และ 2.11 ตามลำดับ และกลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ HRJ-10518 กับ HDPE และยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 2.12 และ 2.13 ตามลำดับ



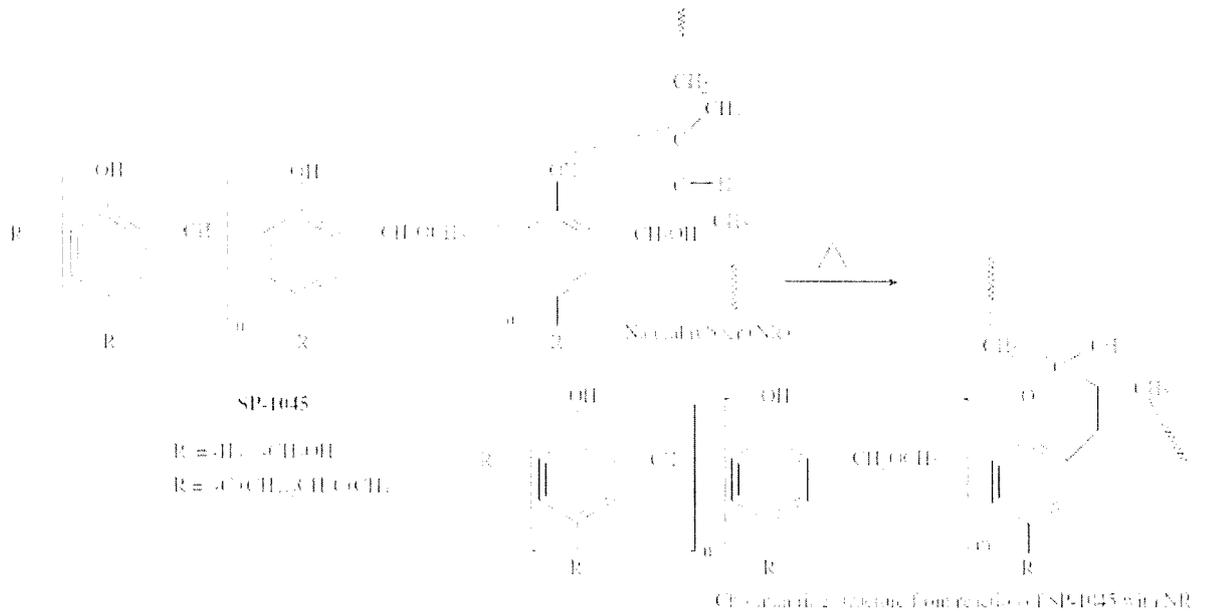
รูปที่ 2.8 กลไกปฏิกิริยาการกราฟต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลของพอลิโพรไพลีน  
(Nakason *et al.*, 2006b)



รูปที่ 2.9 กลไกปฏิกิริยาระหว่างพอลิโพรไพลีนที่ตัดแปลงโมเลกุลด้วยมาลิกแอนไฮไดรด์กับ  
 ยางธรรมชาติมาลีเอต (Nakason *et al.*, 2006b)



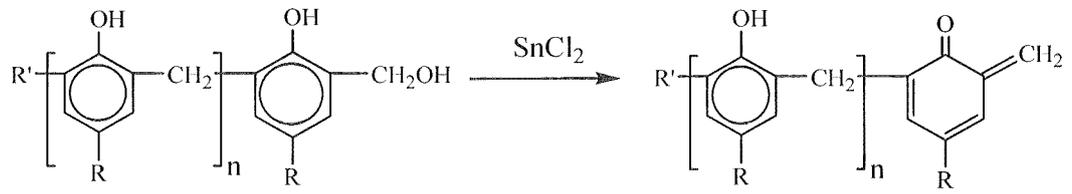
รูปที่ 2.10 กลไกปฏิกิริยาการดัดแปลงโมเลกุล HDPE ด้วย SP-1045 (Nakason *et al.*, 2006a)



Chemical reaction mechanism for reaction of SP-1045 with NR

รูปที่ 2.11 กลไกปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ PhSP-HDPE กับยางธรรมชาติ

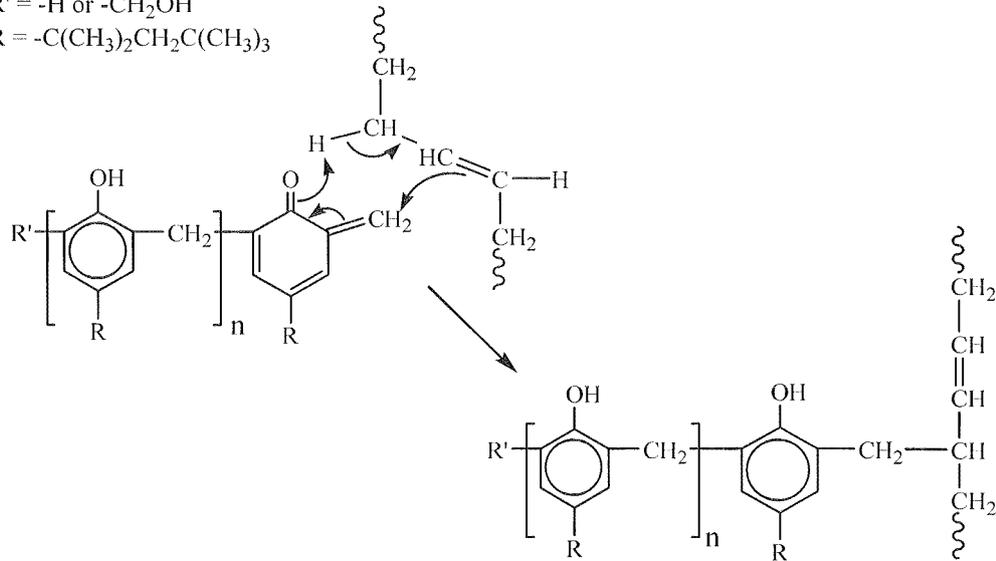
(Nakason *et al.*, 2006a)



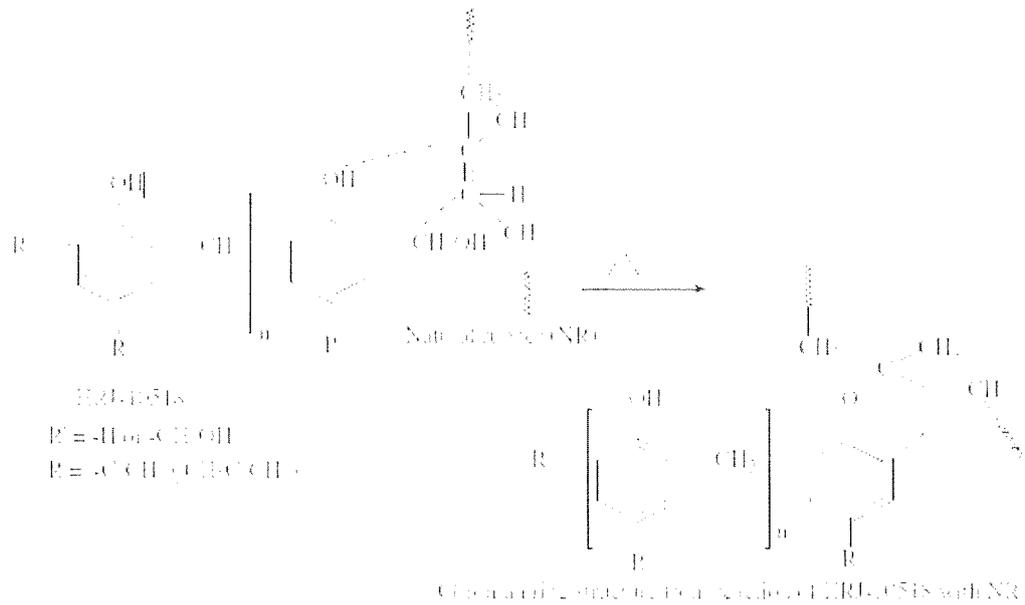
HRJ-10518

R' = -H or -CH<sub>2</sub>OH

R = -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

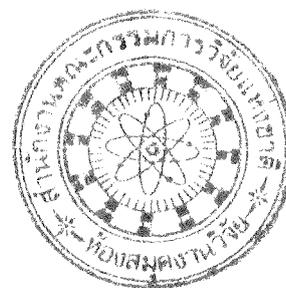


รูปที่ 2.12 กลไกปฏิกิริยาการตัดแปดโมเลกุล HDPE ด้วย HRJ-10518 (Nakason *et al.*, 2006a)



รูปที่ 2.13 กลไกปฏิกิริยาระหว่างหมู่เมทิลอลของ PhHRJ-HDPE กับยางธรรมชาติ

(Nakason *et al.*, 2006a)

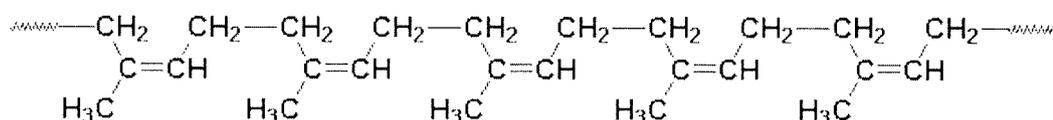


### 2.2.3 รีเอกทีฟเบลนด์ (Reactive blend)

เป็นเทคนิคที่ใช้ปรับปรุงความเข้ากันได้ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ โดยไม่ใช้สารเพิ่มความเข้ากันได้ แต่จะทำการปรับสภาวะทางเคมีหรือการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันให้คู่พอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาระหว่างกันในสภาวะการเบลนด์ เช่น งานวิจัยของ Carone *et al.* (2000) เตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติมาลิตีเอตกับไนลอน 6 (MNR/Nylon 6) ซึ่งพบว่ามีความเข้ากันได้มากกว่าการเบลนด์ยางธรรมชาติที่ไม่ได้ดัดแปลงโมเลกุล กับ ไนลอน 6 เนื่องจากผลของหมู่มาลิตีเอตบนโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติจะทำให้มีความเป็นขั้วสูงขึ้นจึงเข้ากันได้กับไนลอน 6 ได้ดี นอกจากนี้สามารถเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติกชนิดต่างๆ โดยการดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความเข้ากันได้ เช่น การเบลนด์ยางธรรมชาติอีพอกไซค์กับพอลิไวนิลคลอไรด์ (Ishiaku *et al.*, 1999) หรือการเบลนด์ยางธรรมชาติอีพอกไซค์กับพอลิเมทิลเมทาคริเลท (Nakason *et al.*, 2004b)

### 2.3 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติที่ได้จากยางพ่าพันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียน (*Hevea brasiliensis*) จัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4 – Polyisoprene) มีหน่วยซ้ำของไอโซพรีน (Isoprene repeating unit) ประมาณ 5,000 – 15,000 หน่วยต่อโมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักตั้งแต่ 50,000 – 3,000,000 g/mol และปริมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลทั้งหมด มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 g/mol (ชัยวัฒน์, 2526) โครงสร้างของโมเลกุลยางธรรมชาติแสดงดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

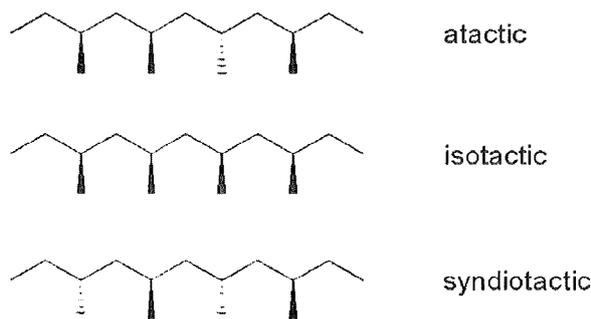
จากลักษณะโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติที่มีการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ประกอบกับไม่มีอะตอมขนาดใหญ่ที่สามารถขัดขวางการเคลื่อนไหวของโซ่โมเลกุลเป็นผลให้เมื่อมีแรงกระทำโซ่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนไหวไปตามแนวแรงเพื่อผ่อนคลายความเค้น แต่เมื่อสิ้นสุดแรงกระทำตำแหน่งโซ่โมเลกุลที่มีการพันเกี่ยวกันจะทำหน้าที่คล้ายสปริงดึงโซ่โมเลกุลที่ยืดยาวออกไปนั้นกลับคืนมาสู่สภาพเดิมเรียกสมบัตินี้ว่า “Elastic recovery” นอกจากนี้การมีไอโซเมอร์ที่แน่นอน

แบบใดแบบหนึ่งในปริมาณสูงทำให้โครงสร้างโมเลกุลมีความสม่ำเสมอ เมื่อทำการดึงยืดที่ระดับการยืดหนึ่งจะทำให้โซ่โมเลกุลเกิดการซ้อนทับที่แนบชิดเป็นระเบียบ และเกิดเป็นผลึกได้ ซึ่งการเกิดผลึกในขณะดึงยืด (Strain-Induced crystallization) เป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในกรณีที่ต้องใช้งานผลิตภัณฑ์ที่ต้องรับแรงในลักษณะดึงยืด

แต่เนื่องจากยางธรรมชาติที่เป็นองค์ประกอบจากคาร์บอนและไฮโดรเจนซึ่งไม่มีขั้วจึงทำให้ยางธรรมชาติไม่ทนต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น ซึ่งสามารถแก้ปัญหาโดยทำการเชื่อมโยงโมเลกุลเข้าด้วยกัน เพื่อให้สารละลายแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างโมเลกุลได้น้อยลงและป้องกันให้โมเลกุลไม่เลื่อนไถลออกจากกัน (ไม่ละลาย) โดยปฏิกิริยาการเชื่อมโยงโมเลกุลในลักษณะ 3 มิติ ในยางธรรมชาติเกิดได้หลายลักษณะ เช่น การเกิดเชื่อมโยงด้วยปฏิกิริยาการเติม (Addition reaction) ที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ติดกับพันธะคู่ หรือการเชื่อมโยงจากปฏิกิริยาการดึงไฮโดรเจน (H-Abstraction) ที่ตำแหน่งอะลิลิกไฮโดรเจน (Alyllic hydrogen) หรือไฮโดรเจนที่ติดกับคาร์บอนที่มีตำแหน่งถัดจากพันธะคู่หนึ่งตำแหน่ง เช่น การวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน เปอร์ออกไซด์ หรือฟีนอลิก เป็นต้น ซึ่งนอกจากจะปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อตัวทำละลายแล้วยังเป็นการปรับปรุงสมบัติด้านอื่นๆ เช่น สมบัติเชิงกล หรือการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เป็นต้น

#### 2.4 พอลิโพรไพลีน

พอลิโพรไพลีนจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีปริมาณการใช้งานสูง (Commodity thermoplastics) เป็นพอลิเมอร์กึ่งผลึก (Semi-Crystalline polymer) โครงสร้างประกอบด้วยหมู่เมทิลอิสระเกาะอยู่บนไฮโดรคาร์บอนสายโซ่หลัก ซึ่งการจัดเรียงตัวแบบสเตอริโอเคมี (Stereochemical arrangement) ของหมู่เมทิลอิสระตามความยาวโมเลกุลของพอลิโพรไพลีนแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 สเตอริโอเคมีของพอลิโพรไพลีน (Dybal *et al.*, 1990)

กรณีหมู่เมทิลอยู่ในทิศทางเดียว หรือระนาบเดียวสม่ำเสมอในทุกๆ หน่วยซ้ำ เรียกว่า คอนฟิเจอร์ชันนี้ว่า ไอโซเทคติก (Isotactic) ถ้าตำแหน่งหมู่เมทิลสลับด้านกันอย่างเป็นระเบียบไปตลอดความยาวโซ่ เรียกว่า คอนฟิเจอร์ชันนี้ว่า ซินไดโอเทคติก (Syndiotactic) และถ้ามีการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลที่เกาะอยู่บนของสายโซ่หลักของ โมเลกุลแบบไม่เป็นระเบียบ และมีลักษณะเป็นแบบสุ่ม เรียกว่า คอนฟิเจอร์ชันนี้ว่า อะเทคติก (Atactic) ซึ่งการจัดเรียงตัวของหมู่เมทิลอิสระมีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติของพอลิโพรไพลีน ซึ่งถูกกำหนดโดยกระบวนการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยอะเทคติกพอลิโพรไพลีนจัดเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน (Amorphous polymer) ส่วนไอโซเทคติกพอลิโพรไพลีนและซินไดโอเทคติกพอลิโพรไพลีนมีการจัดตัวของเมทิลอิสระที่เป็นแบบแผนแน่นอนประกอบกับการมีโครงสร้างแบบเชิงเส้นตรงโดยปราศจากสาขาโซ่ จึงทำให้โมเลกุลมีการจัดตัวที่เป็นระเบียบแนบชิด และเกิดเป็นผลึกในปริมาณสูง มีอุณหภูมิหลอมผลึกประมาณ  $165^{\circ}\text{C}$

ผลึกที่เกิดในพอลิโพรไพลีนมี 3 ชนิด คือ ผลึกแบบ Monoclinic, Hexagonal, และ Triclinic หรืออาจเรียกว่าเป็นผลึกแบบอัลฟา ( $\alpha$ -Form) เบต้า ( $\beta$ -Form) และแกมมา ( $\gamma$ -Form) ตามลำดับ โดยในกระบวนการแปรรูปไอโซเทคติกพอลิโพรไพลีนโดยทั่วไปเมื่อพอลิเมอร์หลอมเย็นตัวลงจะเกิดผลึกชนิดอัลฟาเป็นส่วนใหญ่ ผลึกชนิดเบต้า และแกมมาจะเกิดขึ้นในสภาวะที่จำเพาะเท่านั้น โดยเป็นที่ทราบกันโดยอุตสาหกรรมว่าการเกิดผลึกชนิดเบต้าจะปรับปรุงสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนของพอลิโพรไพลีน โดยมีการใช้เทคนิคต่างๆ ในการทำให้เกิดผลึกชนิดเบต้า เช่น การทำให้เกิดการยึดของพอลิเมอร์หลอม การเหนี่ยวนำโดยไฟฟ้า หรือสนามแม่เหล็ก การเหนี่ยวนำโดยการสั่น และการใช้สารก่อนิวเคลียส ( $\beta$ -Nucleating agents) เป็นต้น (Zhao *et al.*, 2008)

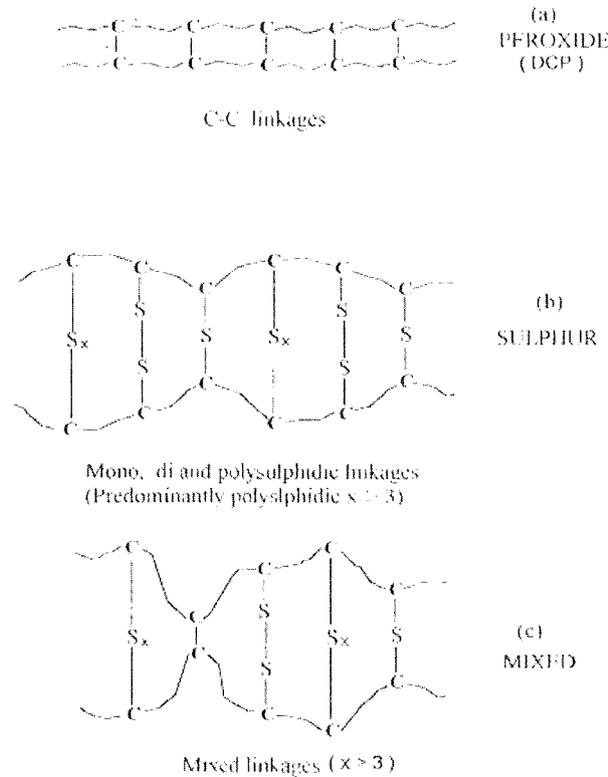
พอลิโพรไพลีนที่มีการใช้งานส่วนใหญ่ในปัจจุบันเป็นพอลิโพรไพลีนชนิดไอโซเทคติกที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิกเลอร์-นัตตา (Ziegler-Natta catalyst) ในการสังเคราะห์ มีความสามารถในการเกิดผลึกสูงสุดถึง 82 % มีสมบัติเชิงกล ได้แก่ ความเหนียว ความแข็งแรง ความต้านทานต่อแรงดึงที่ดีมาก มีอุณหภูมิหลอมสูง และเหมาะสำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงเนื่องจากสามารถรักษาความแข็งแรง และรูปทรงที่อุณหภูมิสูงไว้ได้ดี มีความหนาแน่นประมาณ  $0.905 \text{ g/cm}^3$  ทำให้สามารถผลิตชิ้นงานที่มีน้ำหนักเบา สมบัติทั่วไปของพอลิโพรไพลีนเทียบกับพอลิเมอร์ในกลุ่มพอลีโอเลฟินส์ ได้แก่ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE) และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (HDPE) แสดงดังตารางที่ 2.1

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

สมบัติ	LDPE	HDPE	PP
ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	0.91-0.93	0.94-0.97	0.90-0.91
ปริมาณผลึก (%)	50-70	80-95	82
อุณหภูมิหลอม (°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
การยืดที่จุดขาด (%)	90-800	20-130	100-600
การทนทานต่อแรงกระแทก (J/m) (Notched Izod test)	ไม่แตก	27-1068	21-35
อุณหภูมิการอ่อนตัว (°C) (ภายใต้แรงกด 455 kPa)	38-49	60-88	225-250

## 2.5 ระบบวัลคาไนซ์

ชนิดและปริมาณของสารเคมีในระบบวัลคาไนซ์เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้สมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่ได้มีความแตกต่างกันออกไป ดังนั้นเมื่อเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ด้วยระบบวัลคาไนซ์ที่เหมาะสมก็จะปรับปรุงสมบัติดังกล่าว โดยระบบที่ทำการศึกษากันอย่างมาก ได้แก่ ระบบกำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบผสมระหว่างกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ โดยมีรูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.16 กล่าวคือระบบเปอร์ออกไซด์มีการเชื่อมโยงโมเลกุลผ่านพันธะโควาเลนต์ (Covalent bond) ระหว่างอะตอมของคาร์บอนซึ่งมีพลังงานพันธะสูงหรือมีความแข็งแรง ในขณะที่ระบบกำมะถันมีการเชื่อมโยงพันธะระหว่างอะตอมกำมะถันกับคาร์บอน (C-S<sub>x</sub>-C Link) ซึ่งเป็นพันธะที่มีความยืดหยุ่นแต่ไม่ทนทานที่อุณหภูมิสูง ส่วนการวัลคาไนซ์ด้วยระบบผสมระหว่างกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์จะมีรูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลทั้ง 2 แบบ ค่าพลังงานพันธะดังแสดงในตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.16 รูปแบบการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยระบบต่างๆ (a) ระบบเปอร์ออกไซด์ (b) ระบบกำมะถัน และ (c) ระบบผสมกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ (Asaetha *et al.*, 1999)

ตารางที่ 2.2 พลังงานพันธะในการเชื่อมโยงชนิดต่างๆ (Indian rubber institute, 2001)

Bond	Structure	Bond energy (KJ/mol)
Covalent	C-C	346
Monosulfidic	C-S-C	285
Disulfidic	C-S-S-C	268
Polysulfidic	C-S <sub>x</sub> -C	<268

2.5.1 สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agents)

สารวัลคาไนซ์ คือ สารเคมีที่เติมลงในยางเพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโซ่โพลีเมอร์ โดยเปลี่ยนยางที่อยู่ในสภาพไม่คงตัวให้เป็นอย่างที่สามารถรักษารูปทรงได้ในลักษณะยืดหยุ่น สารที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม ได้แก่ กำมะถัน สารให้กำมะถัน และเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับสารเคมีอื่นๆ เช่น สารตัวเร่ง สารกระตุ้น และโคเอเจนท์ เป็นต้น

### 2.5.1.1 กำมะถัน

สารวัลคาไนซ์ในระบบกำมะถันที่มีความนิยมในอุตสาหกรรม คือ กำมะถันรอมบิก (Rhombic) มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีเป็นวงแหวนที่มีกำมะถันอยู่ 8 อะตอม สามารถละลายในยางได้บางครั้งเรียกว่า กำมะถันละลายได้ (Soluble sulfur) โดยความสามารถในการละลายจะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิผสม ในกรณีที่มีการใช้งานในปริมาณสูงกำมะถันส่วนที่ไม่เกิดปฏิกิริยาจะตกผลึกและเคลื่อนออกมาที่ผิวของผลิตภัณฑ์ เกิดปัญหาการบลูม (Bloom) ขึ้น ซึ่งอาจแก้ปัญหาดังกล่าวโดยการใช้กำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble sulfur) หรือกำมะถันมอนอคลินิก (Monoclinic sulfur) มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากการเรียงต่อกันของอะตอมกำมะถัน แต่อย่างไรก็ตามในการผสมที่อุณหภูมิสูงกำมะถันมอนอคลินิกจะสามารถเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นกำมะถันรอมบิก ดังนั้นจึงต้องทำการผสมที่อุณหภูมิต่ำ หรือหากหลีกเลี่ยงการผสมที่อุณหภูมิสูงไม่ได้ อาจใช้สารให้กำมะถัน (Sulfur donor) ทดแทน โดยสารให้กำมะถันเป็นสารเคมีที่มีองค์ประกอบของกำมะถันในโครงสร้าง และสามารถปลดปล่อยกำมะถันออกมาเมื่อได้รับความร้อน

### 2.5.1.2 เปอร์ออกไซด์

เปอร์ออกไซด์ คือ สารประกอบอินทรีย์ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบมีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ R-O-O-R โดยพันธะระหว่างอะตอมของออกซิเจน (O-O linked) มีค่าพลังงานพันธะที่ต่ำสามารถแตกตัวได้ง่าย และเมื่อโมเลกุลแตกตัวออกก็จะเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (Free radicals) ที่เป็นส่วนของอะตอมหรือโมเลกุลที่มีอิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (Unpaired electron) การมีอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียรทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยากับอิเล็กตรอนเกิดเป็นพันธะทางเคมีได้ง่าย ปฏิกิริยาพื้นฐานของการเชื่อมโยงพอลิเมอร์ด้วยเปอร์ออกไซด์ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เกิดการแตกตัวของเปอร์ออกไซด์แบบเท่ากัน (Homolytic cleavage) โดยเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนที่พันธะออกซิเจน-ออกซิเจน (O-O bond) ในโมเลกุลของเปอร์ออกไซด์ ซึ่งอนุมูลที่เกิดขึ้นนั้นมีหลายชนิด ขึ้นอยู่กับชนิดของสารเปอร์ออกไซด์ และอนุมูลแต่ละชนิดก็มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ขั้นตอนที่ 2 อนุมูลที่เกิดขึ้นเข้าถึงอะตอมของไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) เกิดการเคลื่อนย้ายอนุมูลอิสระมายังโซ่โมเลกุลยาง ในขั้นที่ 3 เกิดการรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ (Radical coupling) บนโซ่โมเลกุลยาง 2 โมเลกุลเป็นพันธะโควาเลนต์

การใช้เปอร์ออกไซด์ในระบบการวัลคาไนซ์ยาง หรือพอลิเมอร์ถึงแม้จะมีสารเคมีที่ใช้ร่วมในสูตรน้อยชนิด หรืออาจไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีตัวอื่นๆ ร่วมด้วยก็เป็นได้ แต่พบว่ามีความจำเป็นในการเลือกใช้เปอร์ออกไซด์อีกหลายปัจจัย ได้แก่ เวลาครึ่งชีวิต (Half-Life) เวลาวัลคาไนซ์ (Cure time) ระดับพลังงานของอนุมูลอิสระ (Energy of peroxide free radicals) ปริมาณ

องค์ประกอบของออกซิเจนที่สามารถเกิดปฏิกิริยา (Active oxygen content) ปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ (Chain scission effect)

(1) Half-Life เวลาครึ่งชีวิตของสารเปอร์ออกไซด์ คือ เวลาที่ทำให้สารเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวไปปริมาณครึ่งหนึ่งของปริมาณเริ่มต้นที่อุณหภูมิเฉพาะค่าหนึ่ง แต่ในการรายงานครึ่งชีวิตของสารเปอร์ออกไซด์ที่พบมากมักจะเป็นการรายงานในรูปแบบของอุณหภูมิที่ใช้เพื่อให้สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวไปครึ่งหนึ่งของปริมาณเริ่มต้น ที่เวลาจำเพาะค่าหนึ่งดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิครึ่งชีวิตของสารเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ (Akzo nobel chemicals, 2002)

Type of peroxide	Abbreviation	Half life temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )
		$t^{1/2} = 1 \text{ min}$
2,5-Dimethyl-2,5-di( <i>tert</i> -butylperoxy)hexyne	DTBPHY	194
2,5-Dimethyl-2,5-di( <i>tert</i> -butylperoxy)hexane	DTBPH	183
Di( <i>tert</i> -butylperoxyisopropyl)benzene	DTBPIB	185
Dicumyl peroxide	DCP	179

(2) Cure time เวลาการวัลคาไนซ์ พบว่าที่อุณหภูมิจำเพาะค่าหนึ่ง และผ่านเวลาครึ่งชีวิตไป 1 รอบ สารเปอร์ออกไซด์ก็จะสลายตัวไปครึ่งหนึ่ง (50%) หากให้เวลาดำเนินผ่านเวลาครึ่งชีวิตไปอีก 1 รอบ ที่อุณหภูมิจำเพาะค่าเดิมก็จะทำให้สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวเพิ่มไปอีกรวมเป็น 75% และจะต้องให้ผ่านเวลาครึ่งชีวิตไปถึง 10 รอบ จึงจะทำให้สารเปอร์ออกไซด์สลายตัวไป 99.9% ดังนั้นในอุตสาหกรรมซึ่งมีต้นทุนของเวลาเป็นปัจจัยเกี่ยวข้องจึงทำการวัลคาไนซ์อย่างเวลาที่เกิดการสลายไปของเปอร์ออกไซด์ประมาณ 90% คือ ที่เวลาครึ่งชีวิตเท่ากับ 4 รอบ ดังแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 จำนวนครึ่งของเวลาครึ่งชีวิตกับอัตราการสลายตัวของสารเปอร์ออกไซด์ (Dick, 2001)

Number of half-lives	Original peroxide decomposed (%)
1	50.0
2	75.0
3	87.5
4	93.8
5	96.9
6	98.5
7	99.2
8	99.6
9	99.8
10	99.9

เช่น ในการวัดคาบครึ่งของยาง หรือพอลิเมอร์ที่ใช้ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารวัดคาบครึ่ง ซึ่งมีเวลาครึ่งชีวิตที่อุณหภูมิ  $179^{\circ}\text{C}$  เท่ากับ 1 นาที ดังนั้นจะต้องทำการวัดคาบครึ่งที่อุณหภูมิ  $179^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาเท่ากับ  $4 \times 1$  (นาที) = 4 นาที เพื่อให้เปอร์ออกไซด์แตกตัวไปอย่างน้อยที่สุด 90%

(3) Energy of Peroxide Free Radicals ระดับพลังงานของอนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระที่เกิดจากการแตกตัวของเปอร์ออกไซด์ชนิดต่างๆ จะมีระดับพลังงานที่แตกต่างกันขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันที่ติดกับอนุมูลอิสระนั้นดังแสดงในตารางที่ 2.5 ซึ่งพลังงานของอนุมูลอิสระมีผลต่อการวัดคาบครึ่ง โดยการเข้าถึงอะตอมของไฮโดรเจน หรือการเข้าเติมในตำแหน่งพันธะคู่ เช่น การใช้ไดควิมิลเปอร์ออกไซด์เป็นสารวัดคาบครึ่งยางธรรมชาติ โดยไดควิมิลเปอร์ออกไซด์สามารถแตกตัวให้อนุมูล  $\text{RO}^{\bullet}$  และ  $\text{C}^{\bullet}\text{H}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ซึ่งเป็นอนุมูลที่มีความสามารถในการเข้าถึงอะตอมของไฮโดรเจนบนโซ่โมเลกุลยาง มีระดับพลังงานของอนุมูลเท่ากับ  $439 \text{ KJ/mol}$  ซึ่งสูงกว่าระดับพลังงานที่ใช้ในการเข้าถึงอะตอมของไฮโดรเจนในโมเลกุลยาง โดยค่าระดับพลังงานที่ใช้ในการดึง Allylic hydrogen atom และ Secondary hydrogen atom ในยางธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 372 และ  $423 \text{ KJ/mol}$  ตามลำดับ ระดับพลังงานที่ต้องใช้เพื่อให้อะตอมของไฮโดรเจนหลุดออกจากโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังแสดงในตารางที่ 2.6



ตารางที่ 2.6 ระดับพลังงานที่ต้องใช้เพื่อให้อะตอมของไฮโดรเจนหลุดออกจากโมเลกุล (Blanksby and Elison, 2003)

Type of hydrogen atom	Structure	KJ/mol
Primary	H <sub>3</sub> C-H	439
Secondary	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	423
Tertiary	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	404
Allylic	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -H	372
Vinyl	CH <sub>2</sub> CH-H	464
Phenyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	473
Benzylic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	377

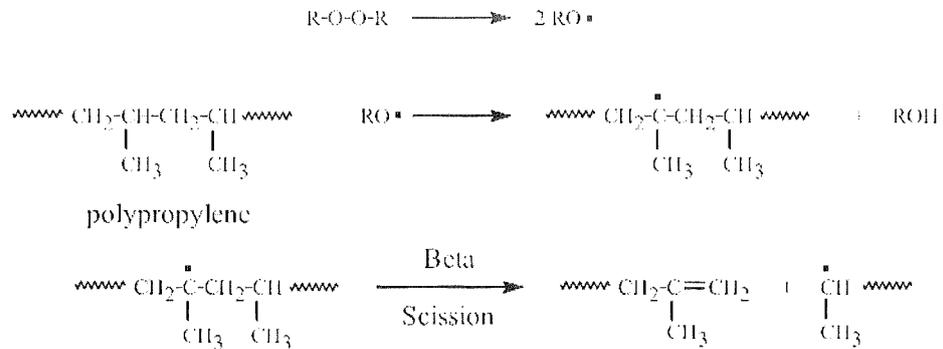
(4) Active Oxygen Content ปัจจัยหนึ่งที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของการวัลคาไนซ์ของเปอร์ออกไซด์ คือ ปริมาณองค์ประกอบของออกซิเจนที่สามารถแตกตัวออกเพื่อเกิดเป็นอนุมูลอิสระ โดยคำนวณด้วยสมการที่ 2.1

$$\% \text{Active oxygen content} = \left[ \frac{N \times 16}{MW} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

เมื่อ N คือ จำนวนพันธะเปอร์ออกไซด์ (O-O bond) ในสารเปอร์ออกไซด์หนึ่งโมเลกุล เช่น ไดควินิลเปอร์ออกไซด์ มีค่า % Active oxygen content เท่ากับ  $(1 \times 16 \times 100) / 270 = 5.9$

5) Chain Scission Effect การวัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์อาจถูกจำกัดการใช้ในยาง หรือพอลิเมอร์บางชนิด เช่น ยางบิวไทล์ (Butyl rubber, IIR) พอลิโพรไพลีน (Polypropylene, PP) พอลิไวนิลคลอไรด์ (Poly(vinyl chloride), PVC) ยางคลอโรบิวไทล์ (Chlorobutyl rubber, IIR) พอลิอีพิกลอโรไฮดริน (Polyepichlorohydrin, CO) และโคพอลิเมอร์ของอีพิกลอโรไฮดรินและเอทิลีนออกไซด์ (Epichlorohydrin-Ethyleneoxide copolymer, ECO) เนื่องจากในปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์นั้นจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นมาแข่งขันกับปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ นั่นคือ ปฏิกิริยาการขาดออกของโซ่โมเลกุล ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพการวัลคาไนซ์ต่ำลง ส่งผลให้ความแข็งแรงของพอลิเมอร์ต่ำลง เช่น การเกิด  $\beta$ -Scission ในพอลิโพรไพลีนดังกล่าวดังแสดงในรูปที่ 2.18 โดยอนุมูลเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการสลายตัวของสารเปอร์ออกไซด์จะเข้าตั้งอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ติดกับหมู่เมทิล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีระดับพลังงานสูงเนื่องจากการ

ถ่ายเทอิเล็กตรอนจากหมู่เมทิลนั่นเอง ซึ่งเมื่ออะตอมไฮโดรเจนหลุดไปก็จะเกิดอนุมูลอิสระที่ตำแหน่งของคาร์บอนนั้น และเพื่อให้โมเลกุลกลับสู่สถานะที่มีพลังงานต่ำ (มีเสถียรภาพ) จึงได้สร้างพันธะกับคาร์บอนที่ตำแหน่ง  $\beta$ -carbon ทำให้โซ่โมเลกุลที่ตำแหน่งนี้ขาดออก



**รูปที่ 2.18** กลไกปฏิกิริยาการตัดสายโซ่ตำแหน่งเบต้า ( $\beta$ -scission) ในพอลิโพรไพลีนเนื่องจากเปอร์ออกไซด์ (Naskar *et al.*, 2002)

## 2.5.2 สารตัวเร่งและโคเอเจนท์ (Accelerators and co-agents)

### 2.5.2.1 สารตัวเร่ง

การใช้สารตัวเร่งในระบบวัลคาไนซ์กัมมะถันมีวัตถุประสงค์เพื่อควบคุมเวลา หรือ อุณหภูมิการวัลคาไนซ์ และปรับปรุงสมบัติยางวัลคาไนซ์ โดยการปรับปริมาณ และชนิดของสารตัวเร่งซึ่งที่ทำโดยทั่วไป คือ การใช้สารตัวเร่ง 2 ชนิดร่วมกัน ประกอบด้วยสารตัวเร่งหลัก (Primary accelerators) ร่วมกับสารตัวเร่งเสริม (Secondary accelerators) โดยใช้สารตัวเร่งเสริมในปริมาณ 20-30 % ของปริมาณรวมทั้งหมดเพื่อช่วยกระตุ้นสารตัวเร่งหลัก และปรับปรุงสมบัติของยางวัลคาไนซ์หรืออาจใช้สารตัวเร่งเพียงชนิดเดียวหากเป็นตัวเร่งที่เร่งให้เกิดการคงรูปตามที่ต้องการภายในระยะเวลาที่กำหนด

ปัจจุบันมีการผลิตสารตัวเร่งชนิดต่างๆ เป็นจำนวนมาก อาจจำแนกกลุ่มโดยโครงสร้างทางเคมีออกเป็น 8 กลุ่ม ได้แก่ แซนเทท (Xanthates) ไดไทโอคาร์บาเมต (Dithiocarbamates) ไทยูเรม (Thiurams) ไทอาโซล (Thiazoles) ซัลฟีนามาईด์ (Sulfenamides) ไทโอยูเรีย (Thiourea) กัวนิดีน (Guanidines) และเอมีน (Amine condensates) โครงสร้างตัวอย่างสารตัวเร่งกลุ่มต่างๆ และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์แสดงดังตารางที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.7 โครงสร้างสารตัวเร่งชนิดต่างๆ (Coran, 2005)

Type of accelerator	Abbreviation	Structure
<b>Thiazoles</b>		
2-Mercaptobenzothiazole	MBT	
2,2-Dithiobisbenzothiazole	MBTS	
<b>Dithiocarbamates</b>		
Tetramethylthiuram monosulfide	TMTM	
Tetramethylthiuram disulfide	TMTD	
Zinc diethyldithiocarbamate	ZDEC	
<b>Sulfenamides</b>		
N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide	CBS	
N-t-butylbenzothiazole-2-sulfenamide	TBBS	
<b>Amine condensates</b>		
Diphenylguanidine	DPG	
Di-o-tolylguanidine	DOTG	

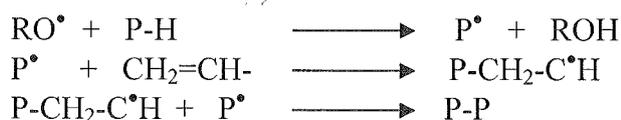
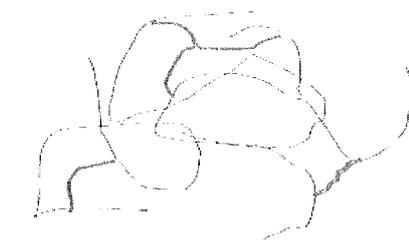
## ตารางที่ 2.8 ความเร็วในการเร่งปฏิกิริยาคัดคาไนซ์ของสารตัวเร่งแต่ละชนิด

(<http://www.nicilrubberchemicals.com/Aproducthandbook-bec, 2010>)

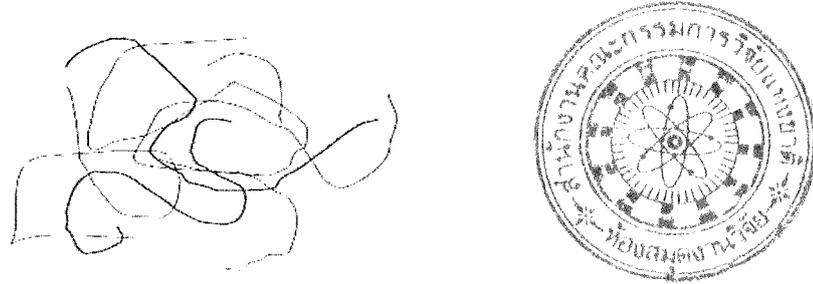
Type of accelerator	Cure rate
Xanthates	Rapidly
Dithiocarbamates	↑
Thiurams	
Thiourea	
Sulfenamides	
Thiazoles	
Guanidines	
Amine condensates	Slowly

### 2.5.2.2 โคเอเจนต์

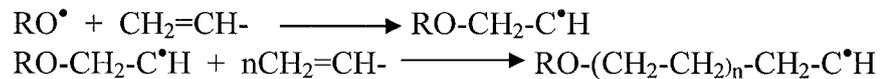
โคเอเจนต์ (Co-Agent) คือ สารเคมีที่ใช้ร่วมกับการใช้เปอร์ออกไซด์ในการวัลคาไนซ์ยาง หรือพอลิเมอร์ โดยเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีโครงสร้างแบบไม่อิ่มตัว และมีหลายหมู่ฟังก์ชัน (Polyfunctional multi-unsaturated organic compound) ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ โดยการใช้โคเอเจนต์ร่วมในระบบการวัลคาไนซ์นั้นจะเป็นการปรับปรุงประสิทธิภาพการวัลคาไนซ์ สามารถเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมโยง เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา และสามารถลดการเกิดการแตกออกของโมเลกุลได้ ซึ่งกลไกการทำงานของสารโคเอเจนต์ในการเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างแสดงดังรูปที่ 2.19 นอกจากนี้สารโคเอเจนต์สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์เป็นสายโซ่ยาวกราฟต์อยู่บนโมเลกุลยาง ดังแบบจำลองแสดงในรูปที่ 2.20 (Dluzneski, 2001)



รูปที่ 2.19 การเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางโดยการใช้สาร โคเอเจนต์



### Grafting



รูปที่ 2.20 การกราฟต์ของสาร โคอเอเจนต์บน โมเลกุลของยาง

### 2.5.3 สารกระตุ้น

สารกระตุ้น คือ สารเคมีที่เติมลงในยางเพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ โดยทำหน้าที่ในการกระตุ้นให้สารตัวเร่งมีประสิทธิภาพในการทำงานสูงขึ้น สารกระตุ้นที่นิยมใช้งานอย่างกว้างขวาง คือ ซิงค์ออกไซด์ และกรดสเตียริก ซึ่งเป็นสารกระตุ้นในกลุ่มโลหะออกไซด์ และกรดไขมันตามลำดับ

#### 2.5.3.1 โลหะออกไซด์

โลหะออกไซด์ที่ใช้เป็นสารกระตุ้นในปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และตะกั่วออกไซด์ (PbO) เป็นต้น โดยที่นิยมใช้งานมากที่สุดคือ ซิงค์ออกไซด์ ซึ่งสามารถเพิ่มอัตราของปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ได้ และจะมีประสิทธิภาพสูงขึ้นเมื่อใช้งานร่วมกับกรดไขมัน เช่น กรดสเตียริก เนื่องจากสารเคมีทั้งสองทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบของซิงค์สเตียเรต (Zinc stearate) ที่สามารถละลายได้ในยาง โดยทั่วไปปริมาณการใช้ซิงค์ออกไซด์อยู่ในช่วง 2-5 phr ซึ่งนอกเหนือจากการใช้งานเป็นสารกระตุ้น ซิงค์ออกไซด์สามารถปรับปรุงสมบัติด้านอื่นของยาง ได้แก่ ปรับปรุงสมบัติ Heat-Build up ความต้านทานการสึกหรอ ความเสถียรทางความร้อน และสมบัติหลังการบ่มเร่ง

#### 2.5.3.2 กรดไขมัน

กรดไขมันเป็นสารที่จำเป็นในการใช้เป็นสารกระตุ้นสำหรับสารตัวเร่งบางกลุ่ม เช่น สารตัวเร่งไทอะโซล โดยกรดไขมันที่ใช้มากเป็นของผสมของกรดอะลิฟาติก (Aliphatic acid) เช่น กรดสเตียริก กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) กรดโอเลอิก (Oleic acid) และกรดไมริสติก (Myristic acid) กรดลอริก (Lauric acid) และกรดลินอเลอิก (Linoleic acid) เป็นต้น ซึ่งประสิทธิภาพการกระตุ้นขึ้นอยู่กับความยาวโมเลกุล โดยทั่วไปประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน 10-20 อะตอม

ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย คือ กรดสเตียริก ซึ่งมีองค์ประกอบของกรดสเตียริกกว่า 60% กรดปาล์มติก 21% และที่เหลือเป็นกรดโอเลอิกกับกรดไมริสติกอีกเล็กน้อย

ยางธรรมชาติมีกรดไขมันชนิดสเตียริกในองค์ประกอบประมาณ 2 ส่วนโดยเฉลี่ย (วารสาร, 2552) แต่อย่างไรก็ตามปริมาณดังกล่าวอาจแปรปรวน ขึ้นกับสายพันธุ์และฤดูเก็บเกี่ยว จึงนิยมเติมกรดสเตียริกลงในยาง โดยทั่วไปอยู่ที่ปริมาณ 1-3 phr ซึ่งนอกจากการเป็นสารกระตุ้นแล้ว กรดสเตียริกยังทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นทำให้ยางมีความหนืดลดลง แปรรูปได้ง่ายขึ้น

## 2.6 สารป้องกันการเสื่อมสภาพ

ยางที่มีพันธะคู่ใน โมเลกุล โดยเฉพาะยางธรรมชาติซึ่งมีพันธะคู่อยู่ 1 พันธะในทุกๆ คาร์บอน 4 อะตอมบนโซ่หลัก ที่ตำแหน่งของพันธะคู่นี้จะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ และการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติใน อนุภาคยางวัลคาไนซ์จะมีพันธะคู่เหลืออยู่บางส่วนซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยมีความร้อน แสงเฉือน และแสงแดดเป็นปัจจัยเสริม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่เกิด ผ่านอนุมูลอิสระ ผลิตภัณฑ์ตัวสำคัญที่เกิดในระหว่างการออกซิเดชัน คือ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide) ซึ่งแตกตัวต่อไปเป็นอนุมูลที่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไปอย่างรวดเร็วเป็น ทวีคูณนำไปสู่การแตกออกของโซ่โมเลกุลซึ่งส่งผลต่อสมบัติของยางธรรมชาติ เรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า “Autoxidation” (Gilg *et al.*, 2000) การรักษาความเสถียรของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์สามารถทำได้โดยการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพเพื่อหน่วงการเสื่อมของยางเนื่องจาก ออกซิเดชันให้ช้าลง โดยสารป้องกันการเสื่อมสภาพจะเข้าไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา Autoxidation โดยวัฏจักรการเกิด Autoxidation และการต้านการเสื่อมสภาพของสารป้องกันการ เสื่อมสภาพชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.21 สารป้องกันการเสื่อมสภาพที่เป็นตัวให้ไฮโดรเจน (H-Donors) เรียกว่า “Chain – Breaking donors” ส่วนสารป้องกันการเสื่อมสภาพที่ทำหน้าที่เป็นตัวดักจับอนุมูลอิสระ (Radical scavengers) จะเรียกว่า “Chain – Breaking acceptors” ซึ่งสารทั้ง 2 ตัวจะช่วยยับยั้งการเกิดออกซิเดชันได้ในระดับหนึ่งเท่านั้น จัดอยู่ในประเภทสารป้องกันการ เสื่อมสภาพปฐมภูมิ (Primary antioxidants) เพื่อให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดควรใช้สารป้องกันการ เสื่อมสภาพปฐมภูมิควบคู่กับ สารป้องกันการเสื่อมสภาพชนิดที่สามารถสลายไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide decomposers) หรือสารป้องกันการเสื่อมสภาพทุติยภูมิ (Secondary antioxidants)

สารป้องกันการเสื่อมสภาพที่ใช้ในอุตสาหกรรมประเภทสารป้องกันการเสื่อมสภาพปฐม ภูมิ ได้แก่ อนุพันธ์ของเอมีน (Amine derivatives) และอนุพันธ์ของฟีนอล (Phenol derivatives) ส่วนสารป้องกันการเสื่อมสภาพทุติยภูมิ ได้แก่ สารประกอบฟอสเฟต (Phosphates) และไธโอเอส เทอร์ (Thioesters)

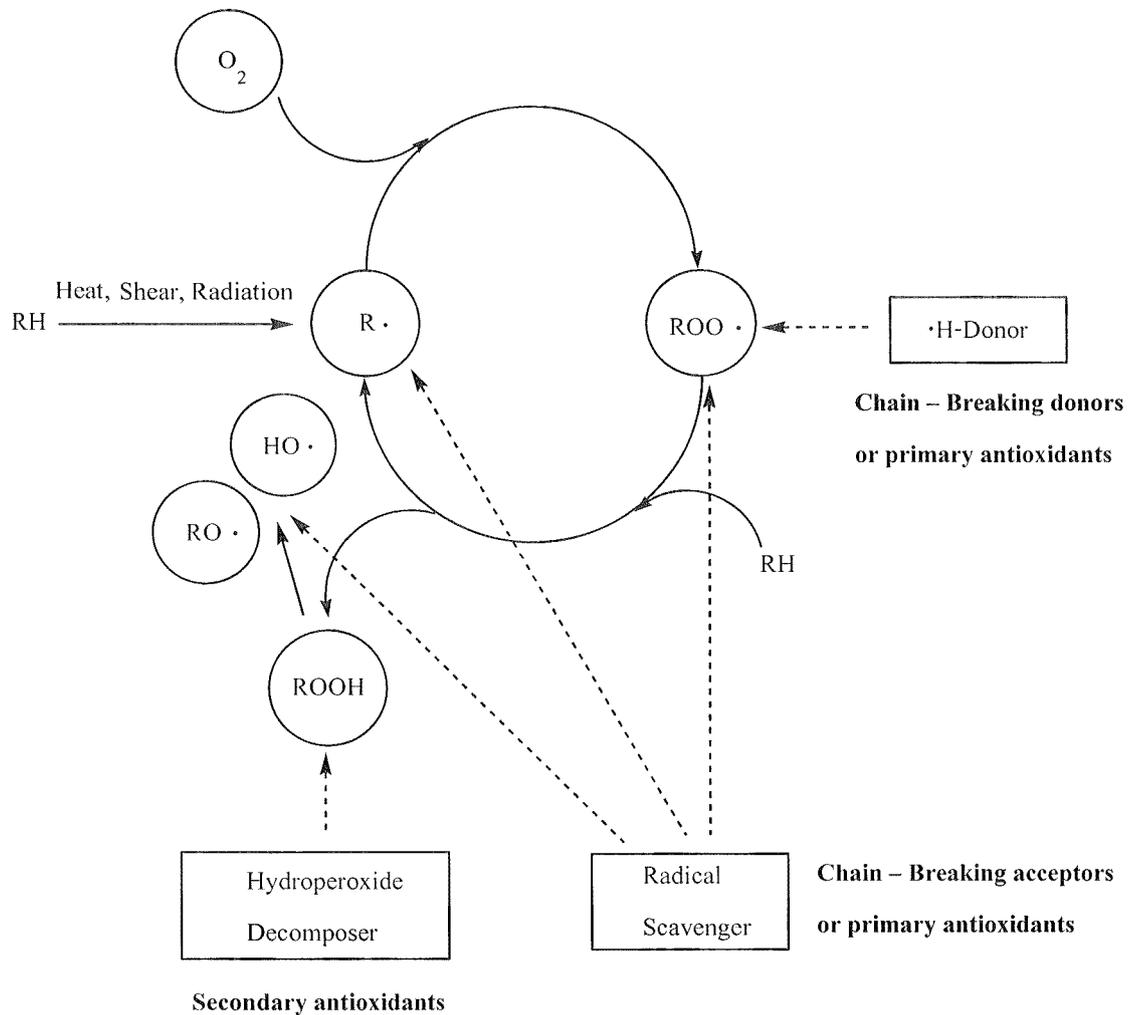
ซึ่งการเลือกใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพต้องพิจารณาถึงปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

(1) ความสามารถในการละลาย การสกัด และความเข้ากันได้กับยาง (Solubility, extractability and compatibility) สารป้องกันการเสื่อมสภาพที่ดีต้องละลายในยาง หรือมีความเข้ากันได้ที่ดี และต้องละลายในตัวทำละลายต่างๆ ที่ยางต้องสัมผัสในระหว่างการใช้งาน หรือโดนสกัดออกจากยางได้น้อย

(2) ความสามารถในการระเหย และความเสถียรทางเคมี (Volatility and chemical stability) สารป้องกันการเสื่อมสภาพที่ดีจะต้องมีความสามารถในการระเหยต่ำ (มีน้ำหนักโมเลกุลสูง) และมีเสถียรภาพสูง ซึ่งจะนำไปมีระยะเวลาในการป้องกันไม่ให้ยางเสื่อมสภาพนานขึ้น หรือสามารถใช้งานผลิตภัณฑ์ยางที่อุณหภูมิสูงขึ้น

(3) การเปลี่ยนสียาง และการทำให้ยางตกสี (Discoloration and staining) สารป้องกันการเสื่อมสภาพบางชนิดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เกิดสารเคมีที่มีสีจึงส่งผลให้สีของยางเปลี่ยนไป ส่วนการตกสีนั้นเกิดจากการที่สารป้องกันการเสื่อมสภาพเคลื่อนตัวมาที่ผิวหน้าของผลิตภัณฑ์ และเมื่อสัมผัสกับวัสดุอื่นจะทำให้เกิดรอยเปื้อนบนวัสดุที่มาสัมผัสกับผิวยาง

(4) ความเข้มข้นและราคา (Concentration and cost) การพิจารณาใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพในปริมาณที่เหมาะสมนั้นขึ้นปัจจัยหลายประการ ได้แก่ ชนิดของยาง สภาวะการใช้งานของผลิตภัณฑ์ ระดับการตกสี การเปลี่ยนสีที่ยอมรับได้ และที่สำคัญอีกประการ คือ ต้นทุนการผลิต เนื่องจากสารป้องกันการเสื่อมสภาพมีราคาค่อนข้างสูง การใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพส่วนใหญ่จะมีปริมาณการใช้งานที่เหมาะสมค่าหนึ่ง การใช้ในปริมาณที่สูงกว่าค่าดังกล่าว นอกจากจะส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิตแล้วยังไม่เสริมประสิทธิภาพในการป้องกันการเสื่อมสภาพให้สูงขึ้น



รูปที่ 2.21 วัฏจักรการเกิด Autoxidation และการต้านการเสื่อมสภาพของสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (RH คือ สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์) (Gilg *et al.*, 2000)

## 2.7 สารตัวเติม (พรพรรณ, 2528)

สารตัวเติม หมายถึง สารเคมีที่ผสมกับยางหรือพอลิเมอร์เพื่อวัตถุประสงค์บางประการดังต่อไปนี้

(1) เพื่อลดต้นทุน โดยทั่วไปสารตัวเติมจะมีราคาถูกกว่ายาง เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต และทัลคัม เป็นต้น

(2) เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติบางประการของยาง สารตัวเติมบางชนิดจะเสริมความแข็งแรงแก่ยาง ทำให้โมดูลัสมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนสมบัติด้านอื่นๆ เช่น ความต้านทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการสึกหรอ อาจเพิ่มหรือลดขึ้นอยู่กับชนิดของสารตัวเติม

(3) เพื่อช่วยกระบวนการผลิตให้ทำได้ง่ายขึ้น กล่าวคือยางที่ไม่มีสารตัวเติม หรือมีในปริมาณน้อยจะแปรรูปยาก เช่น ในการรีดแผ่นอาจมีปัญหาบางอย่างไม่เท่ากันหรือในการเอกซ์ทรูดจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีผิวไม่เรียบ

(4) ลดการพองตัวของยางในน้ำมัน

(5) เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า อย่างส่วนใหญ่เป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งอาจทำให้มีไฟฟ้าสถิตย์เกิดขึ้นได้สูง การใส่สารตัวเติมที่สามารถนำไฟฟ้าลงไป เช่น เขม่าดำ จะทำให้ยางมีสมบัติป้องกันไฟฟ้าสถิตย์หรือนำไฟฟ้าได้

(6) เพื่อเพิ่มอายุการใช้งานของยาง โดยเฉพาะยางธรรมชาติจะสลายตัวได้ง่ายเมื่อถูกแสงแดดซึ่งมีรังสีอัลตราไวโอเล็ตอยู่ การใส่สารตัวเติม เช่น เขม่าดำ จะทำให้แสงแดดไม่สามารถส่องผ่าน เป็นการเพิ่มอายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ได้

สารตัวเติมสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ

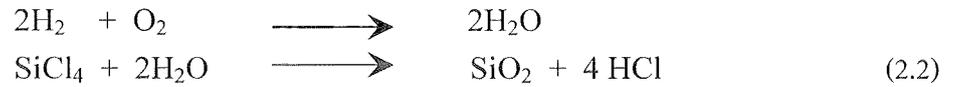
(1) สารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ (Reinforcing filler) คือ สารตัวเติมที่ใส่เข้าไปในพอลิเมอร์แล้วทำให้มีการปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการสึกหรอ และความต้านทานต่อการฉีกขาดสูงขึ้น ส่วนใหญ่จะมีขนาดอนุภาคเล็ก เช่น เขม่าดำ และซิลิกา

(2) สารตัวเติมไม่เสริมประสิทธิภาพ (Non-Reinforcing filler) สารตัวเติมประเภทนี้จะมียูนิทที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ทัลคัม เป็นต้น สารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคปานกลาง เช่น อลูมิเนียมซิลิเกตและแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งจัดอยู่ในสารตัวเติมกึ่งเสริมประสิทธิภาพ (Semi-Reinforcing filler)

ปัจจุบันสารตัวเติมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางและพอลิเมอร์มากที่สุด คือ เขม่าดำ และซิลิกา เนื่องจากเป็นสารตัวเติมที่เสริมประสิทธิภาพ โดยเขม่าดำเป็นสารตัวเติมที่เข้ากับยางหรือพอลิเมอร์ได้ดีเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเช่นเดียวกัน แต่เขม่าดำมีข้อจำกัด คือ มีสีดำ ดังนั้นในการใช้งานที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อนจึงมักใช้สารตัวเติมซิลิกาเป็นหลัก

ซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพและเป็นสารตัวเติมที่ดีที่สุดในการบรรดาสารตัวเติมที่ไม่มีสีดำ มีสูตรโครงสร้างเป็น  $\text{SiO}_2$  ซิลิกาที่ใช้อยู่ในอุตสาหกรรมมีทั้งที่พบในธรรมชาติ และเตรียมขึ้นมา โดยซิลิกาจากธรรมชาติมีอยู่ 2 รูปแบบ คือ แร่ซิลิกาบด (Ground mineral silica) และกีเซลควัวร์ (Kieselquahr) ซึ่งซิลิกาจากธรรมชาติมีขนาดอนุภาคใหญ่ หรือมีพื้นที่ผิวน้อยทำให้ไม่เกิดการเสริมแรงในยางวัลคาไนซ์ แต่จะมีผลต่อสิ่งที่ต้องการสมบัติความทนทานต่อความร้อน ส่วนซิลิกาที่เตรียมขึ้นมี 2 ชนิดหลักๆ คือ ซิลิกาแบบการเผา (Fume silica) และซิลิกาแบบตกตะกอน (Precipitated silica)

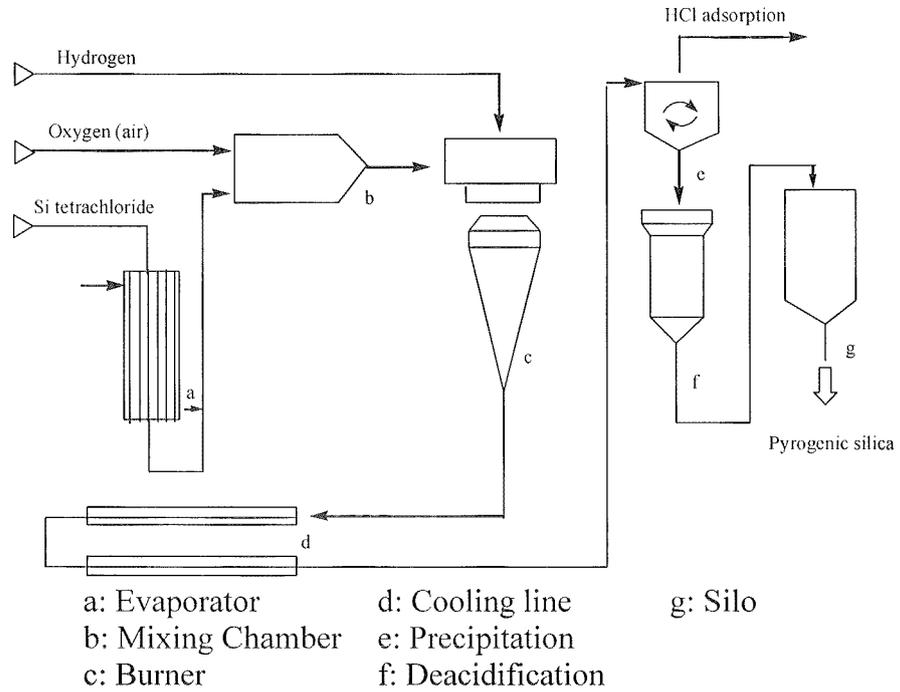
(1) ซิลิกาแบบการเผาเตรียมจากการนำซิลิกอนเตตระคลอไรด์ (Silicontetrachloride,  $\text{SiCl}_4$ ) ทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน และออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงถึง  $1400^\circ\text{C}$  เพื่อให้ซิลิกาอยู่ในสถานะหลอม โดยจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นดังสมการที่ 2.2



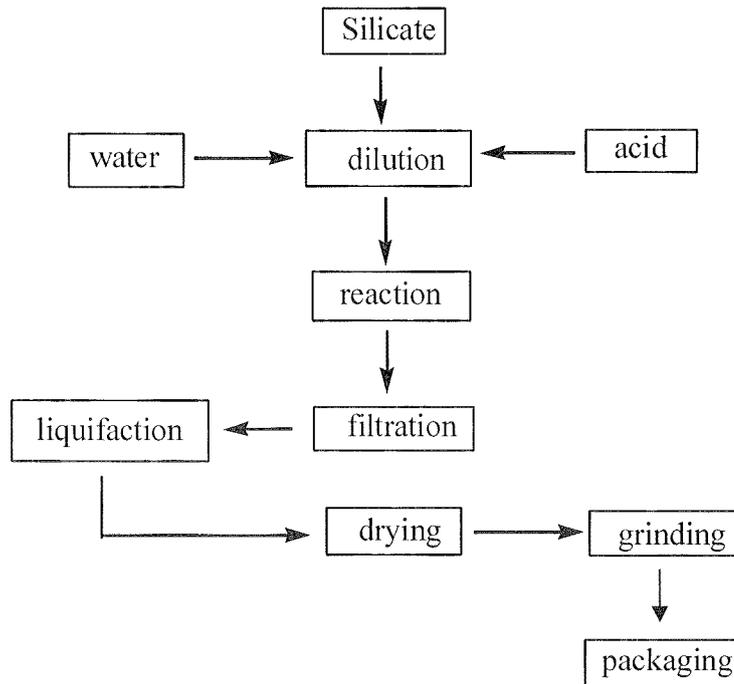
จากนั้นทำการหล่อเย็น โดยลดอุณหภูมิลง ซิลิกาจะกลายเป็นของแข็ง โดยซิลิกาที่ได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์สูง (>99%) มีฤทธิ์เป็นกรด และมีขนาดอนุภาคเล็กมาก (ขนาดอนุภาคปฐมภูมิอยู่ในช่วง 7-15 nm) นิยมใช้งานในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมรรถนะสูงเนื่องจากผสมเข้ากับยางค่อนข้างยาก และมีราคาแพง กระบวนการผลิตแสดงในรูปแบบที่ 2.22

(2) ซิลิกาแบบตกตะกอนเตรียมจากการนำทรายมาละลายในด่างจนได้เป็นสารละลายอัลคาไลซิลิเกต (Alkali-Silicate) เช่น โซเดียมซิลิเกต (Sodium silicate) จากนั้นตกตะกอนในกรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) ดังแสดงปฏิกิริยาการเตรียมในสมการที่ 2.3 และกระบวนการผลิตตะกอนซิลิกาแสดงในรูปแบบที่ 2.23 ซิลิกาที่เตรียมได้จะมีน้ำปนอยู่ในอนุภาคด้วย อาจเรียกว่า ไฮเดรตซิลิกา (Hydrated silica) มีขนาดอนุภาคปฐมภูมิตั้งแต่ 10-40 nm และมีหมู่ไฮดรอกซิล (Silanol group) มากกว่าซิลิกาแบบการเผา ซิลิกาชนิดนี้มีความนิยมใช้กันแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาง





รูปที่ 2.22 กระบวนการผลิตซิลิกาแบบเผา (Degussa, 1997)



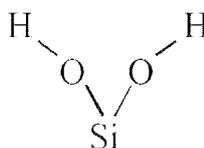
รูปที่ 2.23 กระบวนการผลิตตะกอนซิลิกา (Bomo, 1996)

## 2.8 สารคู่ควบ (Coupling agent)

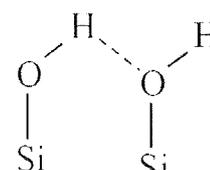
การใช้ซิลิกาส่งผลต่อสมบัติการแปรรูปของยาง เนื่องจากซิลิกาเป็นสารอนินทรีย์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันเคมีที่เข้ากับยางซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ นอกจากนี้บนพื้นผิวของซิลิกายังปรากฏหมู่ไฮดรอกซิลหรือไฮลานอลเป็นจำนวนมากดังรูปที่ 2.24 ทำให้มีความเป็นขั้วสูงจึงทำให้ซิลิกาเกิดการรวมตัว และการเกาะกันเป็นกลุ่ม (Agglomerate) ในขณะที่ผสม การเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นผลให้อันตรกิริยาระหว่างซิลิกากับยางที่ไม่มีขั้วเกิดขึ้นได้น้อย เพื่อลดการเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงมีการใช้สารคู่ควบซึ่งเป็นสารที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮลานอลที่ผิวของซิลิกาและยางได้



Isolated



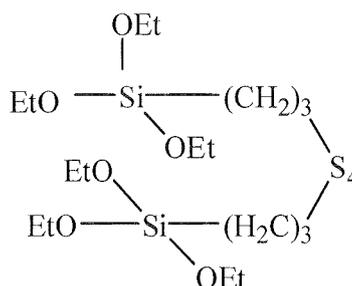
Geminated



Associated silanols

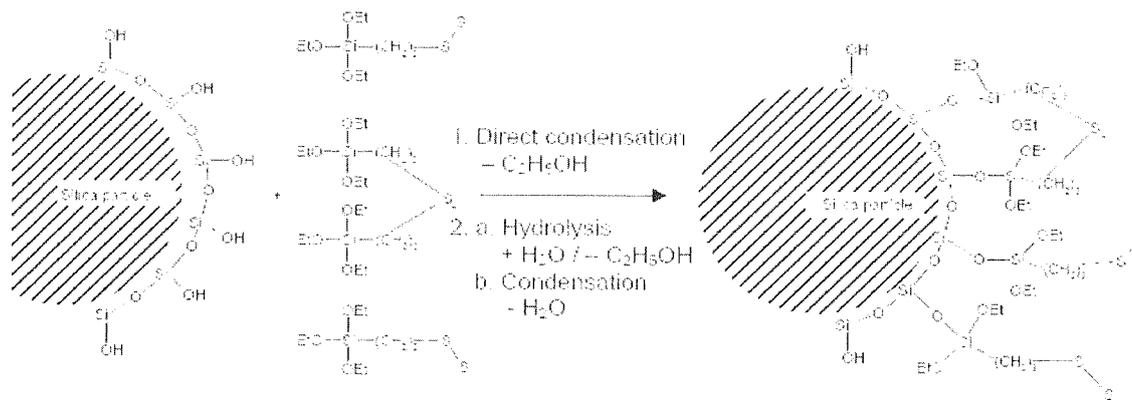
รูปที่ 2.24 รูปแบบของหมู่ไฮลานอลบนพื้นผิวของซิลิกา (Donnet and Custodero, 2005)

โดยทั่วไปสารคู่ควบจะใช้สารประกอบออกาโนไซเลนที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ (Bifunctional organosilanes) คือ หมู่อัลคอกซี (Alkoxy groups) ซึ่งเป็นส่วนที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไฮลานอลที่ผิวของซิลิกา และหมู่ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (Organo functional groups) สามารถเกิดปฏิกิริยากับส่วนของยาง ดังรูปที่ 2.25

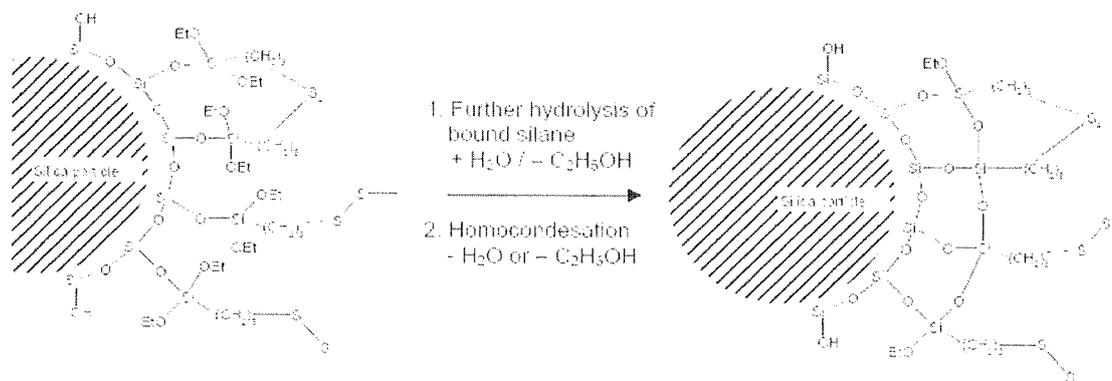


รูปที่ 2.25 โครงสร้างสารคู่ควบ Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT)

สารคู่ควบที่นิยมใช้กันในการวัลคาไนซ์อย่างด้วยระบบกำมะถัน Bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) เมื่อเติมลงในระบบหม้อเอทอกซีไซลิล (Ethoxysilyl group) จะเข้าทำปฏิกิริยากับซิลานอลบนพื้นผิวของซิลิกาในระหว่างการผสมเกิดเป็นพันธะซิลอกเซน (Siloxane) ที่เสถียร และเนื่องจากการผสมในสภาวะที่มีแรงเฉือนสูงส่งผลให้พันธะระหว่างอะตอมของกำมะถัน (S-S linkage) เกิดการแตกออกซึ่งจะสามารถเกิดเป็นพันธะเชื่อมโยงกับยางในระหว่างการวัลคาไนซ์ ดังปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับสารคู่ควบ TESPT ในรูปที่ 2.26



(a) Primary reaction



(b) Secondary reaction

รูปที่ 2.26 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างซิลิกากับไซเลน (a) การเกิดปฏิกิริยาแบบ Primary reaction และ (b) การเกิดปฏิกิริยาแบบ Secondary reaction (Dierkes *et al.*, 2005)

## 2.9 พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer) (พรพรรณ, 2528)

พอลิเมอร์ที่มีสมบัติแข็ง เปราะ และแตกหักได้ง่ายไม่เหมาะกับการใช้งานที่ต้องรับแรงกระแทก ซึ่งสามารถปรับปรุงโดยการทำให้พอลิเมอร์นั้นมีความอ่อนตัวมากขึ้น เรียกกระบวนการเพิ่มความอ่อนตัวให้กับพอลิเมอร์นี้ว่า พลาสติไซเซชัน (Plasticization) และเรียกสารเคมีที่เติมลงในพอลิเมอร์แล้วทำให้พอลิเมอร์มีความอ่อนตัวเพิ่มขึ้นว่า พลาสติไซเซอร์ ซึ่งพอลิเมอร์ที่เติมพลาสติไซเซอร์จะมีความอ่อนตัว ความสามารถในการหักงอ (Flexibility) และความสามารถในการยืดออก (Extensibility) เพิ่มขึ้น โดยการทำให้ค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง และเนื่องจากพลาสติไซเซอร์เข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ทำให้แรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ลดลง จึงช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลแบบพลาสติก และลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอม ทำให้กระบวนการแปรรูปทำได้ง่ายขึ้น

โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการใช้งานพลาสติไซเซอร์ในพอลิเมอร์มีปัจจัยพื้นฐานอยู่ 4 ลักษณะ คือ ความสามารถในการละลาย (Solubility) ความเข้ากันได้ (Compatibility) ประสิทธิภาพ (Efficiency) ความคงตัว (Permanance or Migration)

(1) Solubility คือ ความสามารถในการละลายตัวหรือแทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์ และมีแรงกระทำต่อกันระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติไซเซอร์ ลักษณะของแรงจะเป็นเช่นใดขึ้นกับโครงสร้าง และธาตุองค์ประกอบของทั้งพอลิเมอร์และพลาสติไซเซอร์ ซึ่งพลาสติไซเซอร์ที่ดีควรมีประสิทธิภาพในการละลายในพอลิเมอร์ได้ดี มีค่าประสิทธิภาพการละลาย (Degree of solvent power) สูง ซึ่งจะทำให้ทราบแนวโน้มความสามารถในการแทรกซึมตัวของพลาสติไซเซอร์เข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ได้ ซึ่งอาจจะสามารถเข้าไปได้อย่างทั่วถึงทุกส่วนทั้งในส่วนผลึกและอสัณฐาน แต่หากค่าประสิทธิภาพการละลายต่ำ การแทรกซึมตัวเข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์จะมีได้เฉพาะส่วนอสัณฐานเพียงส่วนเดียวเท่านั้น

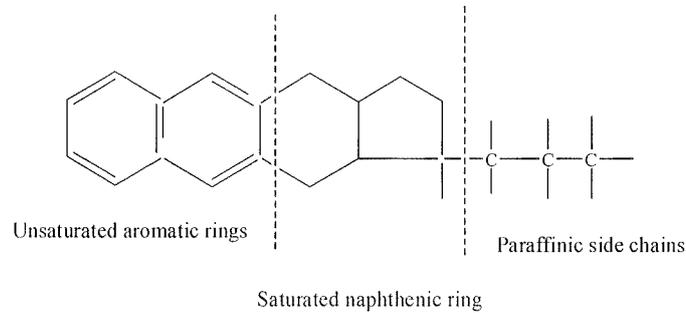
(2) Compatibility คือ ความเข้ากันได้ ความคล้ายคลึงกันของโครงสร้างโมเลกุลระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติไซเซอร์จะเกิดความเข้ากันได้มากขึ้น สามารถเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติไซเซอร์ได้ดีขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อเนื่องในแง่ของประสิทธิภาพการละลายมีค่าสูง

(3) Efficiency คือ ประสิทธิภาพการละลายของพลาสติไซเซอร์ในพอลิเมอร์ การละลายได้ในปริมาณสูงหรือมีขีดจำกัดของการละลายต่ำ ทำให้พลาสติไซเซอร์สามารถกระจายตัวได้ดีในเนื้อพอลิเมอร์ ค่าประสิทธิภาพการละลาย (Efficiency value) ความสามารถในการละลาย และการไม่ละลายของพลาสติไซเซอร์ในพอลิเมอร์ (Solvation-Desolvation effect) สามารถคำนวณเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ได้ เช่น การศึกษาเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันกับสัดส่วนโดยปริมาตรของพลาสติไซเซอร์ หรือศึกษาอัตราเร็วการแพร่ของพลาสติไซเซอร์เข้าสู่เนื้อพอลิเมอร์

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

### 2.9.1 น้ำมันปิโตรเลียม

พลาสติกไซเซออร์ที่เป็นน้ำมันปิโตรเลียมมีโครงสร้างที่ซับซ้อนที่ประกอบด้วย 3 ส่วนดังนี้ คือ วงแหวนไม่อิ่มตัว (วงแหวนอะโรมาติก), วงแหวนอิ่มตัว (วงแหวนแนฟเทนิค) และสายโซ่ตรงที่เป็นส่วนของพาราฟินิก โครงสร้างของน้ำมันปิโตรเลียมแสดงดังในรูปที่ 2.27 การแบ่งประเภทจะแบ่งตามอัตราส่วนของโครงสร้างทั้ง 3 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2.9



รูปที่ 2.27 โครงสร้างของน้ำมันปิโตรเลียม (Brydson, 1988)

ตารางที่ 2.9 สมบัติทั่วไปของน้ำมันปิโตรเลียม (Morria, 1979)

Property	Paraffinic	Naphthenic	Aromatic
<b>Viscosity, CST</b>			
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
<b>Carbon-type analysis, %</b>			
C <sub>Aromatic</sub>	3.5	21	45
C <sub>Naphthenic</sub>	31	37	18
C <sub>Paraffinic</sub>	65.5	42	37
<b>Molecular-type analysis, %</b>			
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

### 2.9.2 น้ำมันเอสเทอร์

ยางทนน้ำมันทั่วไปมักหมายถึงยางที่ไม่บวมพองในน้ำมันปิโตรเลียม ยางเหล่านี้เป็นยางที่มีสมบัติมีขั้วในโมเลกุล เช่น ยางไนไตรล์ และยางคลอโรพรีน เป็นต้น ยางเหล่านี้มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงทำให้แข็งตัวที่อุณหภูมิต่ำได้ง่าย ดังนั้นจึงมักใช้น้ำมันใส่เข้าไปเพื่อทำให้ยางอ่อนตัวและช่วยขยายช่วงอุณหภูมิการใช้งานของยางให้กว้างขึ้น เนื่องจากยางทนน้ำมันเหล่านี้เป็นยางมีขั้ว น้ำมันที่ใช้จึงควรเป็นน้ำมันมีขั้วด้วย ดังนั้นส่วนใหญ่จึงใช้น้ำมันเอสเทอร์ น้ำมันเอสเทอร์ที่ใช้งานโดยทั่วไปได้แก่

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

(2) พทาเลท (Phthalates) น้ำมันเหล่านี้ผลิตจากการรวมตัวของพทาสิกแอนไฮไดรด์กับแอลกอฮอล์ โดยแอลกอฮอล์ที่ใช้จะมีคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 13 ตัว ถ้าคาร์บอนในแอลกอฮอล์น้อยจะส่งผลให้มีความสามารถในการเข้ากับยางสูง แต่น้ำมันชนิดนี้จะระเหยง่ายส่งผลให้การใช้งานของ

ยางที่อุณหภูมิต่ำไม่ค่อยดี ดังนั้นโดยทั่วไปแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตน้ำมันชนิดนี้จะมีคาร์บอนอะตอมประมาณ 4-10 อะตอม

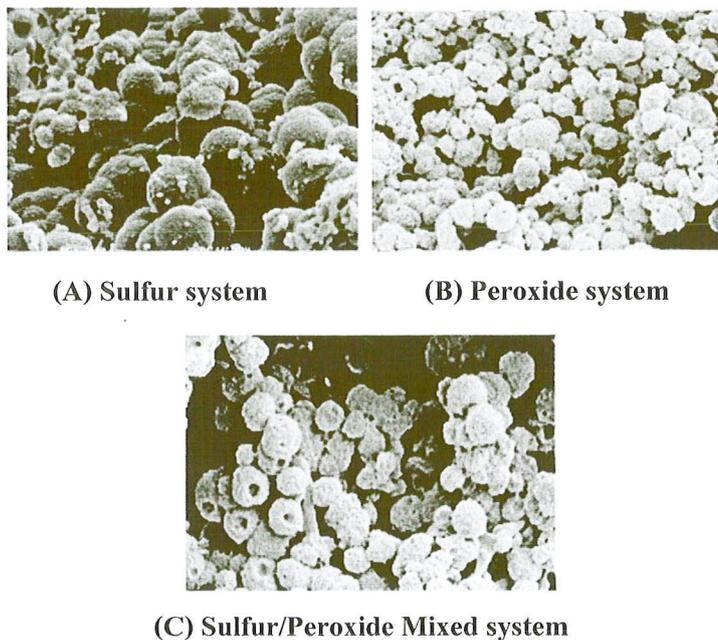
ในการเตรียมพอลิเมอร์เบลนด์ หรือเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีการใช้พลาสติกไซเซออร์เพื่อช่วยในกระบวนการแปรรูป แต่อาจส่งผลถึงสมบัติด้านอื่นๆ เช่น Montoya *et al.* (2004) เตรียม EPDM/PP TPVs พบว่าน้ำมันหรือพลาสติกไซเซออร์รบกวนการเกิดผลึกของพอลิโพรไพลีน และทำให้คุณสมบัติการหลอมผลึกของพอลิโพรไพลีนลดลง ซึ่งต่อมา Nakason and Kaewsakul (2010) ศึกษาผลของปริมาณน้ำมันพาราฟินในระดับ 0-40 phr ต่อสมบัติของ NR/PP TPVs พบว่าค่าความแข็งเกร็ง (Stiffness) ความแข็ง ความต้านทานต่อแรงดึง โมดูลัสสะสมแบบเฉือน ความหนืดเชิงซ้อน อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน อุณหภูมิหลอมผลึก และปริมาณผลึกจะลดลงตามปริมาณการใช้น้ำมันที่เพิ่มขึ้น โดยการใช้น้ำมันปริมาณ 0-20 phr น้ำมันจะอยู่ในส่วนของพอลิโพรไพลีน และที่ปริมาณการใช้น้ำมันมากกว่า 20 phr น้ำมันจะมีความอึดตัวในเฟสของพอลิโพรไพลีน และจะเข้าไปในเฟสยาง

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์อย่างร่วมกับเทอร์โมพลาสติกโดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์ (Asaletha *et al.*, 1999; George *et al.*, 1999; 2000 and Nakason *et al.*, 2006e; 2008) จะให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่มีแนวโน้มสมบัติด้านต่างๆ อยู่ระหว่างเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมโดยใช้ระบบใดระบบหนึ่ง เช่น ระบบกำมะถันจะเชื่อมโยงโมเลกุลอย่างด้วยพันธะที่มีความยืดหยุ่นสูง ทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีสมบัติความทนทานต่อการกระแทกที่ดี ระบบเปอร์ออกไซด์จะให้ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงสูงและมีขนาดอนุภาคขนาดเล็ก จึงเกิดการปรับปรุงการกระจายตัวของอนุภาคยางในเฟสพลาสติกและเกิดปฏิกิริยาหรืออันตรกิริยาระหว่างเฟสมากขึ้น ส่งผลให้มีความต้านทานต่อแรงดึงสูง การเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์โดยใช้ระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์จะทำให้เทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์มีสมบัติเด่นจากระบบวัลคาไนซ์ทั้ง 2 ระบบ (Asatha *et al.*, 1999) แต่ในกรณีที่มีเฟสร่วมเป็นพอลิโพรไพลีนสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จะมีผลจากปฏิกิริยาที่เกิดแข่งขันกับการเชื่อมโยงโมเลกุลของเปอร์ออกไซด์ โดยอนุมูลอัลคอกซิล (Alkoxy radicals) ที่ได้จากการสลายตัวของสารเปอร์ออกไซด์จะเข้าถึงอะตอมของไฮโดรเจนที่ตำแหน่งคาร์บอนที่ติดกับหมู่เมทิล ซึ่งเป็นตำแหน่งที่มีระดับพลังงานสูงเนื่องจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนจากหมู่เมทิลนั่นเอง ซึ่งเมื่ออะตอมไฮโดรเจนหลุดไปก็จะเกิดอนุมูลอิสระที่ตำแหน่งของคาร์บอนนั้น และสร้างพันธะกับคาร์บอนข้างเคียง ทำให้โซ่โมเลกุลขาดออก ส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ George *et al.* (1999) เตรียมเทอร์โม



พลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่างยางไนไตร์กับพอลิโพรไพลีน (NBR/PP TPVs) ศึกษา ระบบการวัลคาไนซ์ 3 ระบบ ได้แก่ ระบบกำมะถัน ระบบเปอร์ออกไซด์ และระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ พบว่าระบบเปอร์ออกไซด์และระบบวัลคาไนซ์แบบผสมให้ NBR/PP TPVs ที่มีความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางสูงและมีขนาดอนุภาคยางที่เล็กกว่ากรณีการใช้ระบบกำมะถัน แต่มีความหนืดเหนียวที่ต่ำกว่าการใช้ระบบกำมะถัน ทั้งนี้เป็นผลของการเสื่อมสภาพของพอลิโพรไพลีน ซึ่งต่อมา George *et al.* (1999) พบว่า NBR/PP TPVs ที่เตรียมโดยระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์มีความเสถียรต่อความร้อนสูงกว่ากรณีการใช้ระบบกำมะถันและระบบเปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้แม้เกิดการเสื่อมสภาพของเฟสพอลิโพรไพลีน แต่อิทธิพลของพันธะ C-C Link ซึ่งเป็นพันธะเชื่อมโยงที่มีความเสถียรสูง บดบังอิทธิพลของการเสื่อมสภาพในเฟสพอลิโพรไพลีน นอกจากนี้ระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์ยังสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ เช่นในงานวิจัยของ Nakason *et al.* (2006e) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับพอลิโพรไพลีน (ENR/PP TPVs) พบว่าระบบการวัลคาไนซ์ที่มีประสิทธิภาพปรับปรุงสัมมนาวิทยาในเฟสยางให้มีขนาดเล็กลงได้มากที่สุด คือ ระบบเปอร์ออกไซด์ รองลงมาคือระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ โดยระบบกำมะถันมีประสิทธิภาพต่ำที่สุด สัมมนาวิทยาของ ENR/PP TPVs แสดงดังรูปที่ 2.28 และพบว่ากรณีการใช้ระบบเปอร์ออกไซด์แม้มีขนาดอนุภาคของเฟสยางเล็ก แต่ไม่ส่งผลให้เกิดการปรับปรุงสมบัติด้านแรงดึงของ ENR/PP TPVs ทั้งนี้เนื่องจากการเสื่อมสภาพของเฟสพอลิโพรไพลีน ในขณะที่ระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์ซึ่งเกิดการเชื่อมโยงทั้ง 2 ชนิด แต่ใช้เปอร์ออกไซด์ปริมาณลดลงครั้งหนึ่งของระบบเปอร์ออกไซด์ปกติ ทำให้การแตกออกของสายโซ่พอลิโพรไพลีนเกิดได้น้อยลง อิทธิพลจากการมีพันธะ C-C Link ที่แข็งแรงจึงส่งผลบดบังอิทธิพลของการแตกออกของสายโซ่โมเลกุลพอลิโพรไพลีน จึงเกิดการปรับปรุงสมบัติเชิงกลได้แก่ ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดให้สูงขึ้น โดยให้ผลการทดลองในแนวโน้มนี้อยู่ในการศึกษาครั้งต่อมาของ Nakason *et al.* (2008) พบว่า ENR/PP TPVs ที่เตรียมด้วยระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกำมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์มีสมบัติด้านการไหล สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัตที่ดีกว่าการเตรียมด้วยระบบกำมะถันหรือระบบเปอร์ออกไซด์ระบบใดเพียงระบบหนึ่ง



รูปที่ 2.28 สันฐานวิทยาของการวัลคาไนซ์แบบไดนามิกส์ของพอลิเมอร์เบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติออกไซด์กับพอลิโพรไพลีน (ENR/PP) : (A) ระบบกำมะถัน (B) ระบบเปอร์ออกไซด์ และ (C) ระบบผสมกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ (Nakason *et al.*, 2006d)

จากที่กล่าวมาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่มีพอลิโพรไพลีนเป็นองค์ประกอบ โดยให้สารเปอร์ออกไซด์ร่วมในการวัลคาไนซ์ จะเกิดการเสื่อมสภาพของเฟสพอลิโพรไพลีน แข่งขันกับการเชื่อมโยงด้วยพันธะ C-C Link ซึ่งส่งผลให้มีการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านต่างๆ ของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยมีงานวิจัยที่ศึกษาการเกิดการเชื่อมโยงในโมเลกุลยางและการเกิดการเสื่อมสภาพของโมเลกุลพอลิโพรไพลีนจากผลของเปอร์ออกไซด์ที่ส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ดังนี้ Thitithammawong *et al.* (2007a) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนด์ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิโพรไพลีน (NR/PP TPVs) โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของเปอร์ออกไซด์ต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์เพื่อหาสมดุลระหว่างการเกิดการเชื่อมโยงในโมเลกุลของยางกับการเกิดการขาดออกของโซ่โมเลกุลพอลิโพรไพลีนที่ส่งผลต่อสมบัติการไหล สมบัติเชิงกล และสันฐานวิทยา พบว่าอุณหภูมิการเชื่อมโยง ประสิทธิภาพการเชื่อมโยง และผลผลิตจากการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์แต่ละชนิดส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดย Dicumyl peroxide (DCP) และ Di(*tert*-butylperoxyisopropyl)benzene (DTBPIB) มีอุณหภูมิการเชื่อมโยงใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการผสม รวมถึงมีประสิทธิภาพการเชื่อมโยงและปริมาณอนุมูลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าการใช้ 2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert*-

butylperoxy)hexane(DTBPH) และ 2,5-Dimethyl-2,5-di(*tert*-butylperoxy) hexyne (DTBPHY) ทำให้มีความหนาแน่นการเชื่อมโยงในโมเลกุลยางสูง เป็นผลให้สมบัติโดยรวมด้านต่างๆ ของ NR/PP TPVs ที่ใช้ DCP และ DTBPIB เป็นสารวัลคาไนซ์จะให้สมบัติสูงกว่าการใช้ DTBPH และ DTBPHY โดยพบว่า การเพิ่มปริมาณสารเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0-7 milli-equivalents (~0-5 phr) จะปรับปรุงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด และการผิดรูปเนื่องจากการกด Chatterjee and Naskar (2007) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่างยางอีพีเอ็มมาลีโอตกับพอลิโพรไพลีน (m-EPM/PP TPVs) แปรปริมาณ DCP ในช่วง 0-3 phr พบว่า มอดูลัส ความสามารถในการคืนรูปหลังการยืด ความต้านทานต่อการฉีกขาด และความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณเปอร์ออกไซด์ที่มากขึ้น ส่วนความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0-2 phr ที่ปริมาณสูงกว่าดังกล่าวความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถในการยืดจนขาดมีแนวโน้มลดลง ซึ่งที่ปริมาณเปอร์ออกไซด์ 2 phr ให้ m-EPM/PP TPVs ที่มีสมบัติโดยรวมที่ดีที่สุด ต่อมา Babu *et al.* (2008) เตรียมเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์จากการเบลนดระหว่างยางเอทิลีนออกเทนโคพอลิเมอร์กับพอลิโพรไพลีน (EOC/PP TPVs) ทำการแปรชนิดและปริมาณเปอร์ออกไซด์พบว่า เปอร์ออกไซด์ต่างชนิดกันจะมีอนุโมลที่สามารถเกิดปฏิกิริยาและประสิทธิภาพการเชื่อมโยงที่แตกต่างกัน โดยพบว่า DCP ให้สมบัติโดยรวมที่ดีกว่าการใช้ DTBPIB และ *tert*-Butyl cumyl peroxide (TBCP) และในการแปรปริมาณเปอร์ออกไซด์ในช่วง 0-7 meq (~0-5 phr) พบว่าการเพิ่มปริมาณเปอร์ออกไซด์สูงขึ้นทำให้ EOC/PP TPVs มีขนาดอนุภาคของเฟสยางลดลงและมีสมบัติแบบแข็งเปราะมากขึ้น (ความต้านทานต่อแรงดึงสูงขึ้น ความสามารถในการยืดจนขาดลดลง) ที่ปริมาณเปอร์ออกไซด์ 3 meq (2.03 phr) จะสามารถปรับปรุงสมบัติโดยรวมของ EOC/PP TPVs ได้ดีที่สุด นอกจากนี้เปอร์ออกไซด์ยังมีผลต่อปริมาณผลึกในพอลิโพรไพลีนด้วย โดยเปอร์ออกไซด์มีผลให้โซ่โมเลกุลพอลิโพรไพลีนขาดสั้นลง จึงมีความสามารถในการจัดเรียงตัวเป็นผลึกสูงขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ Azizi and Ghasemi (2004) พบว่าการแปรปริมาณ DCP ในพอลิโพรไพลีนในช่วง 0.02-0.6 %wt มีผลให้ปริมาณผลึกสูงขึ้นตามปริมาณเปอร์ออกไซด์ที่มากขึ้น แต่ในกรณีที่เติมสารโคเอเจนท์ร่วมด้วยซึ่งจะสามารถปรับปรุงความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงในเฟสยาง แต่จะมีผลให้ปริมาณผลึกในพอลิโพรไพลีนลดลงเมื่อใช้ในปริมาณสูง งานวิจัยของ Babu *et al.* (2010a) แปรปริมาณสารโคเอเจนท์ที่ใช้ควบคู่กับ DCP ในช่วง 0-3 phr ในการเตรียม EOC/PP TPVs พบว่ามีผลต่อให้ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงในเฟสยางสูงขึ้น แต่ทำให้ผลึกในเฟสยางและเฟสพอลิโพรไพลีนลดลง เนื่องจากสารโคเอเจนท์ขวางการจัดเรียงตัวของผลึกในเฟสยางและพอลิโพรไพลีน

นอกจากนี้สามารถปรับปรุงสมบัติของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ที่เตรียมด้วยระบบวัลคาไนซ์แบบผสมระหว่างระบบกัมมะถันกับระบบเปอร์ออกไซด์ โดยการปรับปรุงการเชื่อมโยงของพันธะกัมมะถันให้มีการเชื่อมโยงแบบไดซัลไฟดิกและมอนอซัลไฟดิกมากขึ้น ทำโดยการปรับสัดส่วนของกัมมะถันและสารตัวเร่ง หรืออาจใช้สารให้กัมมะถันร่วมด้วย อย่างไรก็ตามยังไม่พบงานวิจัยที่แปรชนิดของระบบวัลคาไนซ์กัมมะถันในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยส่วนใหญ่จะเป็นการศึกษาอิทธิพลของระบบกัมมะถันในยางวัลคาไนซ์ ดังเช่นงานวิจัยของ Fan *et al.* (2001) ศึกษาชนิดของระบบวัลคาไนซ์กัมมะถันในยางธรรมชาติ 3 ระบบ ได้แก่ ระบบกัมมะถันปกติ ระบบกัมมะถันกึ่งประสิทธิภาพ และระบบกัมมะถันประสิทธิภาพ โดยทำการออกสูตรให้ทุกระบบสามารถเตรียมยางวัลคาไนซ์ที่มีระดับการเชื่อมโยงที่เท่ากัน จากการศึกษาการวัลคาไนซ์ด้วยเครื่องรีโอมิเตอร์โดยทำการแปรอุณหภูมิ 150-180°C พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการวัลคาไนซ์ที่สูงขึ้นจะทำให้ทอร์คช่วงหลังการวัลคาไนซ์ (Over cure) จากเดิมที่มีลักษณะคงที่ (Cure plateau torque) เกิดรีเวอร์ชัน (Reversion) โดยระบบการวัลคาไนซ์กัมมะถันปกติซึ่งมีพันธะเชื่อมโยงส่วนใหญ่เป็นพอลิซัลไฟดิก (72%) มีการเปลี่ยนแปลงของทอร์คในลักษณะรีเวอร์ชันมากที่สุด และการเปลี่ยนแปลงแบบรีเวอร์ชันจะลดน้อยลงเมื่อพันธะเชื่อมโยงเป็นไดซัลไฟดิกและมอนอซัลไฟดิก ซึ่งเกิดมากในการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถันกึ่งประสิทธิภาพและกัมมะถันประสิทธิภาพ ขณะที่การเพิ่มเวลาการวัลคาไนซ์เป็น 10 เท่าของ Cure time ( $10 \times T_{90}$ ) พบว่ายางวัลคาไนซ์ด้วยระบบกัมมะถันประสิทธิภาพให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง มอดูลัส ความแข็ง และสมบัติเชิงกลพลวัตของยางวัลคาไนซ์เปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด รองลงมาเป็นระบบกัมมะถันกึ่งประสิทธิภาพและระบบกัมมะถันปกติตามลำดับ นอกจากนี้ชนิดและปริมาณสารกระตุ้นในระบบกัมมะถันยังส่งผลต่อสมบัติของยางวัลคาไนซ์ โดยสารกระตุ้นซิงค์ออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่กระตุ้นการเชื่อมโยงกัมมะถัน ทำให้ความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงสูงขึ้น โดยปริมาณที่มีความนิยมใช้งาน คือ 5 phr การใช้ที่ปริมาณมากกว่าค่าดังกล่าวไม่มีผลให้สมบัติเชิงกลเกิดการปรับปรุง แต่มีแนวโน้มเกิดการปรับปรุงสมบัติเชิงความร้อน เช่นในงานวิจัยของ Heideman *et al.* (2004) แปรปริมาณซิงค์ออกไซด์ในยางอีพดีเอ็ม ในช่วง 0-10 phr พบว่าความแข็ง มอดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึง ความต้านทานต่อการฉีกขาด การผิกรูปเนื่องจากการกดปรับปรุงดีขึ้นตามปริมาณซิงค์ออกไซด์ที่มากขึ้นในช่วง 0-3 phr ที่ปริมาณมากกว่าดังกล่าวพบว่าสมบัติด้านต่างๆ ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง อย่างไรก็ตามที่ปริมาณการใช้ซิงค์ออกไซด์สูงยางวัลคาไนซ์จะรักษาสมบัติเชิงกลภายหลังการบ่มเร่งให้เปลี่ยนแปลงลดลง โดยสารกระตุ้นร่วมที่นิยมใช้ควบคู่กับซิงค์ออกไซด์ คือ กรดสเตียริก ซึ่งจะปรับปรุงประสิทธิภาพการละลายเข้ากับสารตัวเร่งของซิงค์ออกไซด์ เป็นผลให้เกิดการวัลคาไนซ์เต็มประสิทธิภาพโดยนิยมใช้ที่ปริมาณ 1-2 phr การใช้งานที่ปริมาณมากกว่าดังกล่าว กรดสเตียริกที่เติมลงในยาง

ปริมาณสูงนั้นจะทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์และเพิ่มความสามารถในการแปรรูป (Sirisinha *et al.*, 2004)

นอกจากนี้ในการเตรียมยางธรรมชาติเทอร์โมพลาสติกมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการใช้งานสารป้องกันการเสื่อมสภาพ เนื่องจากต้องทำการแปรรูปที่อุณหภูมิและแรงเฉือนที่สูงมาก การใส่สารป้องกันการเสื่อมสภาพจะช่วยยืดเวลาในการผสมเป็นผลให้ อนุภาคยางมีขนาดเล็กลง เกิดการปรับปรุงอันตรกิริยาระหว่างเฟสให้สูงขึ้น แต่มีการศึกษาอิทธิพลของสารป้องกันการเสื่อมสภาพในเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์น้อยมาก โดยส่วนใหญ่เป็นการศึกษาในยาง เช่นงานวิจัยของ Narathichat *et al.* (2009) เปรียบเทียบสมบัติเชิงกลพลวัตระหว่างยางธรรมชาติที่เติมและไม่เติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มเอมีน พบว่าการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพในยางจะลดการขาดออกของโซโมเลกุลยาง โดยประสิทธิภาพของสารป้องกันการเสื่อมสภาพขึ้นกับโครงสร้างเคมีและน้ำหนักโมเลกุล โดยเมื่อเปรียบเทียบสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มเอมีน 2 ชนิด ได้แก่ TMQ และ 6PPD ซึ่ง TMQ มีอะตอมของไฮโดรเจนที่พร้อมเกิดปฏิกิริยา 1 อะตอมใน 1 หน่วยซ้ำ ขณะที่ 6PPD มีอะตอมของไฮโดรเจนที่พร้อมเกิดปฏิกิริยา 2 อะตอมต่อหน่วยซ้ำ ประกอบกับ 6PPD (268 g/mol) มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า TMQ (500 g/mol) เป็นผลให้ 6PPD มีประสิทธิภาพในการป้องกันการเสื่อมสภาพสูงกว่า TMQ เนื่องจากมีอะตอมไฮโดรเจนที่พร้อมเกิดปฏิกิริยามากกว่าและการมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำทำให้มีความสามารถในการเคลื่อนตัวสูง แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารต้านทานการเสื่อมสภาพกลุ่มอนุพันธ์ของเอมีนอาจส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการเชื่อมโยงในระบบวัลคาไนซ์เปอร์ออกไซด์ หรือระบบวัลคาไนซ์ผสมระหว่างระบบกำมะถันกับเปอร์ออกไซด์ เนื่องจากไฮโดรเจนอะตอมในหมู่เอมีนจะถูกดึงออก (H-abstraction) ไปยังโมเลกุลยาง ทำให้อนุมูลอิสระบนโมเลกุลยางหายไป โอกาสในการเชื่อมโยงจึงลดลง ดังเช่นงานวิจัยของ Sirisinha *et al.* (2004) ศึกษาอิทธิพลของสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มอนุพันธ์ของเอมีน (iPPD) ต่อสมบัติด้านการแปรรูป สมบัติการวัลคาไนซ์ และสมบัติเชิงกลพลวัตของยางไอโซพรีน โดยทำการวัลคาไนซ์ด้วยระบบเปอร์ออกไซด์และแปรปริมาณ iPPD ในช่วง 0-4 phr พบว่าการเพิ่มปริมาณการใช้ iPPD ตั้งแต่ 0-2 phr จะให้แนวโน้มความแตกต่างระหว่างค่าทอร์กสูงสุดกับค่าทอร์กต่ำสุดลดลง แสดงถึงการมีความหนาแน่นพันธะเชื่อมโยงที่ต่ำลง และที่ปริมาณการใช้มากกว่า 2 phr จะพบแนวโน้มการลดลงที่ชัดเจนยิ่งขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตและความต้านทานต่อตัวทำละลาย โดยค่ามอดูลัสสะสมและความต้านทานต่อตัวทำละลายมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณการใช้ iPPD ที่มากขึ้น ซึ่งบ่งชี้ถึงความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงลดลง ทั้งนี้สามารถปรับปรุงปฏิกิริยาระหว่างสารป้องกันการเสื่อมสภาพกับยางที่เกิดขึ้น โดยการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้มีการศึกษาเปรียบเทียบสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มเอมีนกับสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มอื่น

เช่นงานวิจัยของสุภวัฒน์ (2552) ศึกษาอิทธิพลของสารป้องกันการเสื่อมสภาพต่อสมบัติของ NR/PP TPVs โดยศึกษาสารป้องกันการเสื่อมสภาพกลุ่มอนุพันธ์ของเอมีนและกลุ่มอนุพันธ์ของฟีนอล พบว่าการใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพเป็นการปรับปรุงสมบัติเชิงกล และความต้านทานการบ่มเร่งของเทอร์โมพลาสติกวัลคาไนซ์ โดยสารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มอนุพันธ์ของเอมีนให้ประสิทธิภาพดีกว่ากลุ่มอนุพันธ์ของฟีนอล