

บทความวิจัย

ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมเมทาโครเลตเป็นสารกระตุ้น ร่วมในยางธรรมชาติที่คงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์

ภูษงค์ ทับทอง^{1,2*} อุทัย เทพสุวรรณ^{1,2} ชาคริต สิริสิงห์^{2,3} และ พงษ์ธร แซ่ฮวย^{1,2}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมเมทาโครเลตซึ่งได้จากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และกรดเมทาโครลิก (MAA) เป็นสารกระตุ้นร่วมในยางธรรมชาติที่คงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์โดยได้ทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการกระตุ้นปฏิกิริยาของแคลเซียมเมทาโครเลตกับ CaO และ MAA อีกทั้งยังทำการศึกษาสมบัติของยางที่ได้จากการเติมสารเคมีต่างๆ ข้างต้นอีกด้วย จากการศึกษาพบว่า MAA มีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยาการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์เพราะนอกจากจะทำให้ยางเกิดการคงรูปได้ช้าลงแล้ว ยังทำให้ยางมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่ต่ำลงตามไปด้วย ยางคงรูปที่ได้จึงมีสมบัติเชิงกลที่ด้อยลง ในทางตรงกันข้ามผลการทดลองบ่งชี้ว่า CaO มีฤทธิ์ในการกระตุ้นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการคงรูป ทำให้ยางคงรูปมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงและสมบัติเชิงกลต่างๆ สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าการเชื่อมโยงทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นเกิดผ่านพันธะแบบโควาเลนต์เท่านั้น ส่วนการเติม MAA ร่วมกับ CaO นั้นพบว่าสารเคมีทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวสามารถทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแคลเซียมเมทาโครเลตที่มีประสิทธิภาพในการกระตุ้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาการคงรูปสูงกว่า CaO ด้วยเหตุนี้ การเติม MAA ร่วมกับ CaO จึงส่งผลทำให้ยางมีทั้งอัตราเร็วและระดับของการคงรูปที่สูงที่สุด นอกจากนี้ จากการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ยังพบว่าพันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นในกรณีของการเติม MAA ร่วมกับ CaO นั้นเกิดผ่านพันธะแบบผสมคือมีทั้งพันธะโควาเลนต์และพันธะไอออนิกจึงทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ แคลเซียมเมทาโครเลต สารกระตุ้นร่วมเพอร์ออกไซด์ การเชื่อมโยงแบบไอออนิก

¹ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค)

² ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล (ศาลายา)

³ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

* ผู้นิพนธ์ประสานงาน, e-mail: puchongt@mtec.or.th

Possible Use of Calcium Methacrylate as Co-agent in Natural Rubber Vulcanizates in Peroxide Cure System

Puchong Thapong^{1,2*} Uthai Tepsuwan^{1,2} Chakrit Sirisinha^{2,3}
and Pongdhorn Sae-oui^{1,2}

ABSTRACT

Possibility of using calcium methacrylate, obtained from the reaction between calcium oxide (CaO) and methacrylic acid (MAA), as a co-agent for peroxide cure in natural rubber (NR) was investigated. Cure activation efficiency of calcium methacrylate was compared with CaO and MAA. Properties of peroxide-cure NR obtained from the addition of these chemicals were also determined. The results reveal that MAA retards peroxide vulcanization reaction as it not only lowers cure rate, but also reduces state of cure resulting in impaired mechanical properties of the vulcanizate. On the contrary, CaO could activate vulcanization reaction giving the vulcanizate with greater state of cure and better mechanical properties. Results from FTIR reveal that, in the presence of CaO, crosslinks could take place only through covalent bonds. When MAA was added together with CaO, the two chemicals could chemically react and form calcium methacrylate which has greater cure activation efficiency than CaO. Consequently, the addition of MAA together with CaO gives fastest cure rate and highest state of cure. In addition, results from FTIR disclose that the addition of MAA together with CaO gives combined crosslink systems, i.e., a combination of covalent and ionic bonds. The vulcanizate obtained therefore possesses the best mechanical properties.

Keywords: natural rubber, calcium methacrylate, co-agent, peroxide, ionic crosslink

¹National Metal and Materials Technology Center (MTEC)

²Research and Development Centre for Thai Rubber Industry (RDCTRI), Faculty of Science, Mahidol University (Salaya).

³Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University.

*Corresponding author, e-mail: puchongt@mtec.or.th

บทนำ

สารกระตุ้นร่วม (co-agents) จัดเป็นสารเคมีที่เริ่มเข้ามามีบทบาทสำคัญมากขึ้นในการคงรูปร่างด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ เพราะสารเคมีในกลุ่มนี้นอกจากจะช่วยกระตุ้นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของรูปแล้ว สารกระตุ้นร่วมบางชนิดยังช่วยเพิ่มระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางอีกด้วย ตัวอย่างที่สำคัญของสารกระตุ้นร่วมที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง ได้แก่ ซิงค์ไดอะคริเลต (zinc diacrylate, ZDA) และ ซิงค์ไดเมทาคริเลต (zinc dimethacrylate, ZDMA) แม้ว่ากลไกการทำงานของสารกระตุ้นร่วมจะยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างชัดเจน แต่จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในกรณีที่มีการเติมสารกระตุ้นร่วมลงไปนั้นเกิดจากการเชื่อมโยงแบบไอออนิก (ionic crosslink) ดังนั้น การเติมสารกระตุ้นร่วม (เช่น ZDA) ลงไประบบที่คงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์จึงส่งผลทำให้เกิดการเชื่อมโยงแบบผสมคือมีทั้งพันธะโคเวเลนต์ (C-C) และพันธะไอออนิก (O-Zn-O) ทั้งนี้ เนื่องจากพันธะ O-Zn-O มีความยาวและความยืดหยุ่นสูงกว่าพันธะ C-C ดังนั้นยางคงรูปที่ได้จึงมีสมบัติเชิงพลวัต (dynamic properties) ดีขึ้น [1]

การเลือกใช้สารกระตุ้นร่วมที่จะก่อให้เกิดการเชื่อมโยงแบบไอออนิกนั้นจำเป็นต้องพิจารณาลักษณะของยางด้วย เช่น สำหรับยางที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่ในโมเลกุล การเชื่อมโยงแบบไอออนิกสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยการเติมโลหะ เช่น Zn^{2+} ลงไปเท่านั้น [2-3] แต่สำหรับยางที่ไม่มีหมู่คาร์บอกซิลิกอยู่ในโมเลกุล การเชื่อมโยงแบบไอออนิกจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีการเติมสารผสมระหว่างโลหะกับกรดอะคริลิก (acrylic acid) [4] หรือกรดเมทาคริลิก (methacrylic acid) [5-6] นอกจากนี้ ยังมีการรายงานว่าการเติมกรดเมทาคริลิกลงไปในช่วงที่มีนาโนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นสารตัวเติมสามารถช่วยเพิ่มอันตรกิริยา (interface interaction) ระหว่างยางและสารตัวเติมได้อีกด้วย [7]

แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide, CaO) นิยมใช้เป็นสารดูดความชื้นในผลิตภัณฑ์ยางที่คงรูปโดยใช้อุโมงค์ลมร้อน (hot air tunnel) หรืออ่างเกลือหลอม (molten salt bath) เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดฟองอากาศขึ้นในเนื้อยางขณะคงรูป โดยแคลเซียมออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับความชื้นในยางเกิดเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ซึ่งมีความเสถียรต่อความร้อนสูงมาก (ประมาณ 350 องศาเซลเซียส) ดังสมการ [8-9]



ในงานวิจัยนี้ สนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมเมทาคริเลตซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และกรดเมทาคริลิกมาเป็นสารกระตุ้นร่วมในยางธรรมชาติที่คงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ โดยคาดว่าแคลเซียมเมทาคริเลตจะช่วยปรับปรุงสมบัติเชิงกลของยางให้สูงขึ้นได้

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

วัสดุ

งานวิจัยนี้ใช้ยางธรรมชาติเกรด STR 5L ผลิตโดยบริษัทยูเนียนรับเบอร์โปรดักส์ จำกัด กรดเมทาไครลิก (methacrylic acid, MAA) จากบริษัท เมอร์ค จำกัด แคลเซียมออกไซด์ (Rhenogran CaO-80) จากบริษัทเรอิน เคมี จำกัด และ ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (DCP, 99%) จากบริษัทคอนคอร์ดเคมิคอล อินด์ จำกัด

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์

ตารางที่ 1 แสดงสูตรการผสมเคมีที่ใช้ในงานวิจัย หลังจากการออกสูตร ได้ดำเนินการผสมเคมียางโดยใช้เครื่องผสมระบบปิด (Brabender 350E) ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นของห้องผสมเท่ากับ 60°C ความเร็วรอบในการหมุนของโรเตอร์เท่ากับ 40 รอบต่อนาที ทั้งนี้ หลังจากที่ทำการบดยางธรรมชาติให้ نرمในเครื่องผสมเป็นระยะเวลา 2 นาที แล้วจึงเติม CaO (ถ้ามีในสูตร) ตามลงไปและทำการผสมต่อไปอีกเป็นระยะเวลา 2 นาทีก่อนที่จะทำการเติม MAA (ถ้ามีในสูตร) ส่วน DCP จะถูกเติมในนาทีที่ 6 แล้วผสมต่ออีก 3 นาทีก่อนที่จะนำยางคอมพาวด์ออกจากเครื่องผสมแล้วนำไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง ท้ายสุดจึงแบ่งยางคอมพาวด์ที่ผสมได้ออกเป็น 3 ส่วน ส่วนแรกนำไปวัดค่าความหนืดตามมาตรฐาน ISO R289 ด้วยเครื่อง Mooney viscometer (ViscTech+) ที่อุณหภูมิ 100°C ส่วนที่ 2 นำไปศึกษาลักษณะการคงรูปด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR TechPRO MD+) ที่อุณหภูมิ 160°C ตามมาตรฐาน ISO 6502 ทำการบันทึกค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, ML) และค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque, MH) ที่ได้จากการคงรูปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากผลต่างของค่าแรงบิดดังกล่าว (MH-ML) สามารถนำไปใช้ในการบ่งชี้ระดับของการคงรูปหรือระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง [10-11] และส่วนที่ 3 นำไปขึ้นรูปสำหรับทดสอบสมบัติต่างๆ ของยางคงรูปต่อไป

ตารางที่ 1 สูตรการผสมเคมีของยางคอมพาวด์

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (phr*)			
	Control	MAA	CaO	MAA+CaO
ยางธรรมชาติ (STR 5L)	100	100	100	100
กรดเมทาไครลิก (MAA)	-	5	-	5
แคลเซียมออกไซด์ (Rhenogran CaO-80)	-	-	5	5
ไดควิมิลเพอร์ออกไซด์ (DCP)	1	1	1	1

หมายเหตุ: *parts per hundred of rubber (ส่วนในหนึ่งร้อยส่วนของยาง)

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป

นำยางคอมพาวด์ไปขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่อุณหภูมิ 160°C เป็นระยะเวลา 24 นาที จากนั้นจึงนำยางคงรูปที่ได้ไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่ ความแข็ง (hardness) ด้วยเครื่อง Wallace Shore A durometer ตามมาตรฐาน ISO 7619 (Part 1) สมบัติแรงดึง (tensile properties) และความทนทานต่อการฉีกขาด (tear strength) ด้วยเครื่อง universal testing machine (Instron 5566 series) ตามมาตรฐาน ISO 37 (die type 1) และ ISO 34 (die B) ตามลำดับ การเสีयरูปถาวรหลังกด (compression set) ตามมาตรฐาน ISO 815 (method B) โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ความหนาแน่นของการเชื่อมโยง (crosslink density) โดยใช้วิธีการทดสอบการบวมพองของยางในตัวทำละลายโทลูอีน (toluene) ที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ทำการคำนวณหาความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางโดยใช้สมการ Flory-Rehner ดังแสดงข้างล่าง [12]

$$-\left[\ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2\right] = V_1 n \left[v_2^{1/3} - \frac{v_2}{2} \right]$$

เมื่อ v_2 คือสัดส่วนโดยปริมาตรของเนื้อยางที่มีอยู่ในชิ้นทดสอบที่บวมพอง χ_1 คือค่าตัวแปรอันตรกิริยา (interaction parameter) ระหว่างยางธรรมชาติกับโทลูอีนซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.393 [13] V_1 คือปริมาตรของตัวทำละลายต่อหนึ่งโมล (molar volume) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 107.09 มิลลิลิตรต่อโมล และ n คือจำนวนสายโซ่โมเลกุลยางที่มีความยืดหยุ่นต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร นอกจากนี้ยังได้ดำเนินการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของยางคงรูปด้วยเครื่อง FTIR สเปกโตรมิเตอร์ (Thermo Scientific Nicolet™ 6700) อีกด้วย

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

สมบัติของยางคอมพาวด์ (Compound properties)

ตารางที่ 2 แสดงค่าพลังงานในการผสมและความหนืดมูนนี่ของยางคอมพาวด์สูตรต่างๆ จากตารางพบว่าการเติม MAA ลงไปส่งผลทำให้พลังงานในการผสมลดลง ทั้งนี้เพราะ MAA อยู่ในสถานะของเหลวจึงสามารถทำหน้าที่เป็นสารช่วยในกระบวนการผลิตได้ อย่างไรก็ตาม เนื่องจาก MAA มีความเป็นขี้ผึ้งจึงมีความเข้ากันได้กับยางธรรมชาติต่ำ ด้วยเหตุนี้ จึงมีความเป็นไปได้สูงที่ MAA จะแยกตัวออกมาจากยางและทำหน้าที่เสมือนเป็นสารหล่อลื่นในระหว่างกระบวนการผสมจึงส่งผลทำให้แรงบิดที่เกิดขึ้นในระหว่างการผสมลดลง อันจะส่งผลต่อเนื้อทำให้พลังงานในการผสมมีแนวโน้มลดลงด้วยเช่นกันจากการวัดค่าความหนืดพบว่า MAA ส่งผลทำให้ยางคอมพาวด์มีค่าความหนืดมูนนี่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้ การลดลงของความหนืดมูนนี่ดังกล่าวส่วนหนึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการหล่อลื่นแบบภายใน (internal lubrication) กล่าวคือ MAA ซึ่งเป็นของเหลวจะเข้าไปช่วยลดแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลยางทำให้โมเลกุลยางเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น แต่โดยหลักๆ แล้วน่าจะเกิดจากการหล่อลื่นแบบภายนอก (external lubrication) ทั้งนี้เพราะ MAA ส่วนที่มากเกินไปเกินขีดความสามารถในการละลายจะแพร่ออกมาจากเนื้อยางและทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นระหว่างเนื้อยางและพื้นผิวของโรเตอร์ในระหว่างการผลิตส่งผลทำให้ความหนืดที่วัดได้มีค่าต่ำลง

สำหรับระบบที่มีการเติม CaO เพียงอย่างเดียวพบว่า CaO นอกจากจะส่งผลทำให้พลังงานในการผสมสูงขึ้นแล้ว ยังทำให้ยางคอมพาวด์มีความหนืดที่สูงขึ้นอีกด้วย ทั้งนี้การเพิ่มขึ้นของพลังงานในการผสมและความหนืดของยางคอมพาวด์ดังกล่าวคาดว่าเกิดจากผลของไฮโดรไดนามิกส์ (hydrodynamic effect) เพราะ CaO เป็นสารอนินทรีย์ที่อยู่ในสภาพของแข็งซึ่งมีค่ามอดูลัสสูงมากและไม่สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ เมื่อเติม CaO ลงไปในยางจึงส่งผลทำให้สัดส่วนของเนื้อยางลดลง (เป็นผลของการเจือจาง) ความหนืดของยางคอมพาวด์จึงสูงขึ้นอันจะส่งผลต่อเนื้อทำให้พลังงานที่ใช้ในการผสมสูงขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตาม ในระบบที่มีการเติมทั้ง MAA และ CaO พบว่าทั้งพลังงานที่ใช้ในการผสมและความหนืดของยางคอมพาวด์ต่างก็มีค่าสูงกว่ายางสูตรควบคุมเล็กน้อยแต่ก็ยังมีค่าอยู่ระหว่างระบบที่มีการเติม CaO และ MAA เพียงอย่างเดียว

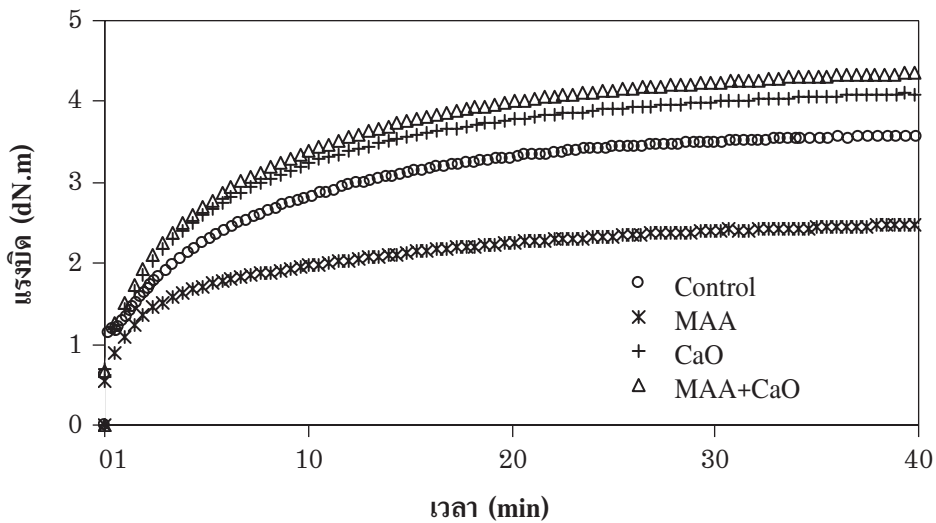
ตารางที่ 2 พลังงานในการผสมและความหนืดของยางคอมพาวด์

ตัวอย่าง	พลังงานในการผสม (kN.m)	ความหนืดมูนี่ (MU)
Control	304.7	62.0
MAA	300.1	47.0
CaO	348.9	80.3
MAA+CaO	308.3	69.0

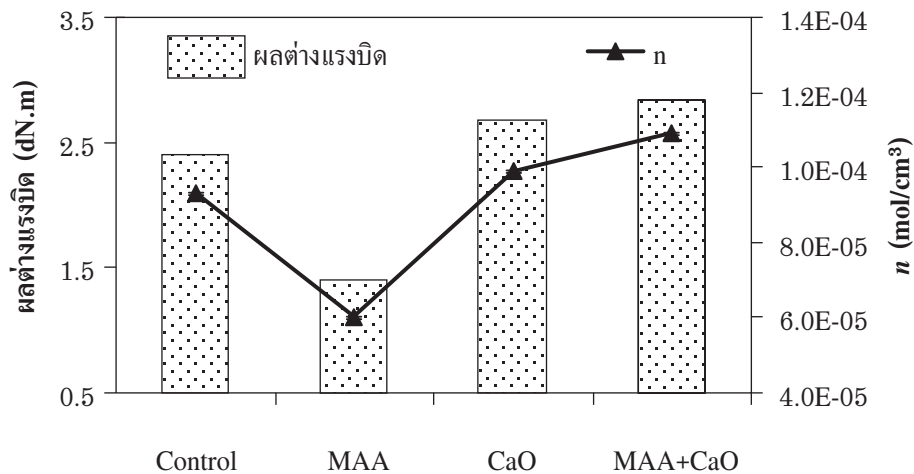
รูปที่ 1 แสดงลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์ที่อุณหภูมิ 160°C ในช่วงระยะเวลาการทดสอบจาก 0-40 นาที จากรูปพบว่าลักษณะการคงรูปของยางทั้งหมดเป็นแบบ “marching” นั่นคือค่าแรงบิดสูงสุดมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามระยะเวลาการคงรูป ทั้งนี้พฤติกรรมการเกิด “marching” ที่พบในช่วงเวลาการทดสอบดังกล่าวเป็นผลมาจากการแตกตัวที่ยังไม่หมดของเพอร์ออกไซด์ที่มีอยู่ในยางนั่นเอง อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาที่อัตราเร็วของการเกิด “marching” (marching rate) โดยพิจารณาจากค่าความชันของกราฟในช่วงระยะเวลาจาก 25 ถึง 40 นาที พบว่ายางคอมพาวด์ที่มีการเติม CaO เพียงอย่างเดียวและที่มีการเติม MAA ร่วมกับ CaO จะมีอัตราเร็วของการเกิด “marching” เท่ากับ 0.0123 และ 0.0137 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าอัตราเร็วของการเกิด “marching” ของยางสูตรควบคุม (0.0090) และสูตรที่มีการเติม MAA เพียงอย่างเดียว (0.0086)

อย่างไรก็ดี เมื่อพิจารณาที่ค่าผลต่างแรงบิดของยาง (รูปที่ 2) กลับพบว่าสามารถเรียงลำดับค่าผลต่างแรงบิดได้ดังนี้ MAA+CaO > CaO > Control >> MAA ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางซึ่งบอกรูปของจำนวนสายโซ่โมเลกุลยางที่มีความยืดหยุ่นต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (n) จากผลการทดลองดังกล่าวได้ว่า MAA เพียงอย่างเดียวนอกจากจะมีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยา คงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์แล้ว ยังส่งผลในเชิงลบต่อความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางอีกด้วย ในขณะที่การเติม CaO เพียงอย่างเดียวสามารถช่วยเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางได้ อย่างไรก็ตาม การเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมโยงจะเห็นได้ชัดเจนมากที่สุดใยางสูตรที่มีการเติม MAA ร่วมกับ CaO

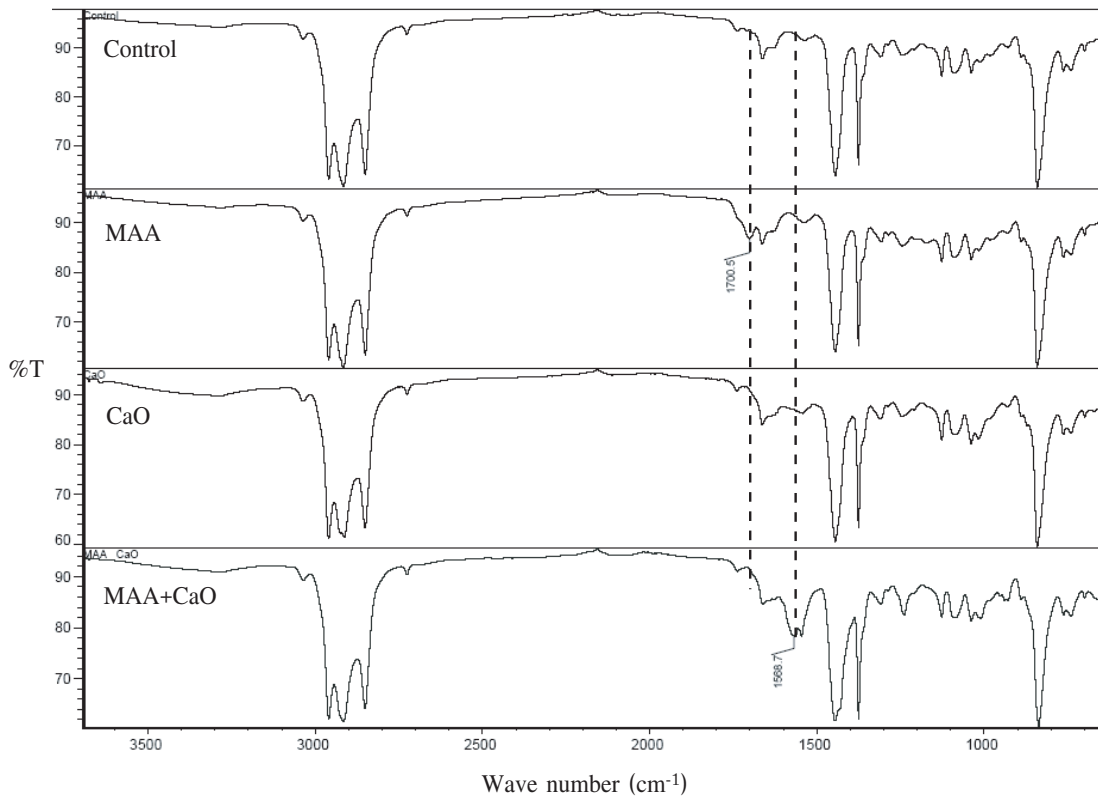
จากการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของยางด้วยเครื่อง FTIR สเปกโตรมิเตอร์ (รูปที่ 3) พบว่าการเติม MAA ร่วมกับ CaO จะทำให้เกิดการเชื่อมโยงแบบไอออนิกผ่านพันธะ (Ca^{2+})-(COO^-) ที่เลขคลื่น $1,569 \text{ cm}^{-1}$ ในขณะที่เดียวกันพันธะที่เกิดขึ้นระหว่าง Ca^{2+} และ COO^- ก็ส่งผลทำให้พีคที่เลขคลื่น $1,701 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นของหมู่ $\text{C}=\text{O}$ ใน MAA หายไป สิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเติม MAA ร่วมกับ CaO ทำให้เกิดแคลเซียมเมทาโครเลตขึ้น (ดังแสดงในรูปที่ 4 (ข)) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าการเติม CaO เพียงอย่างเดียวจะช่วยเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยางได้ แต่คาดว่าความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่เพิ่มสูงขึ้นนั้น น่าจะเกิดผ่านการเชื่อมโยงแบบโคเวเลนต์เท่านั้นเพราะจากการวิเคราะห์ FTIR สเปกตรัมของยางสูตรดังกล่าวไม่พบพีคที่เป็นลักษณะเฉพาะของการเชื่อมโยงแบบไอออนิกแต่อย่างใด



รูปที่ 1 ลักษณะการคงรูปของยางคอมพาวด์



รูปที่ 2 ค่าผลต่างแรงบิดและจำนวนสายโซ่โมเลกุลยางที่มีความยืดหยุ่นต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร



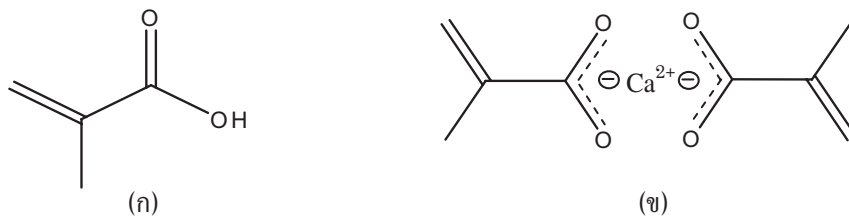
รูปที่ 3 FTIR สเปคตรัม

ตารางที่ 3 สมบัติเชิงกลของยางคงรูป

ตัวอย่าง	ความทนทาน ต่อการฉีกขาด (N/mm)	ความทนทาน ต่อแรงดึง (MPa)	100% มอดูลัส (MPa)	ความแข็ง (Shore A)
Control	40.5 ± 0.9	8.4 ± 0.9	0.52 ± 0.01	32.4 ± 0.2
MAA	22.4 ± 0.4	2.9 ± 0.3	0.44 ± 0.01	30.1 ± 0.3
CaO	46.6 ± 2.7	9.5 ± 0.6	0.62 ± 0.01	36.6 ± 0.3
MAA+CaO	51.5 ± 1.9	12.4 ± 1.0	0.74 ± 0.00	38.9 ± 0.2

สมบัติเชิงกล (Mechanical properties)

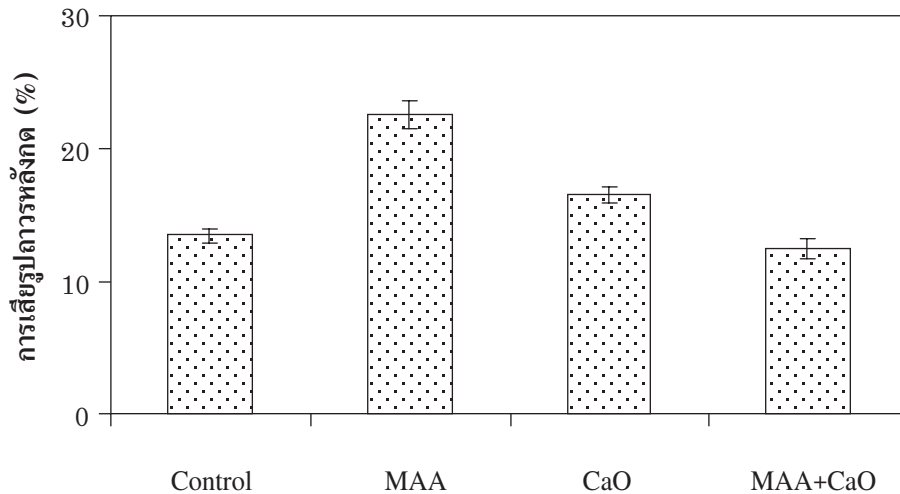
ตารางที่ 3 แสดงความทนทานต่อการฉีกขาด สมบัติแรงดึง และความแข็งของยางคงรูป จากตารางพบว่าสามารถเรียงลำดับค่าความทนทานต่อการฉีกขาด ค่าความทนทานต่อแรงดึง ค่า 100% มอดูลัส และค่าความแข็งของยางได้ดังนี้ $MAA+CaO > CaO > Control > MAA$ ทั้งนี้การเติม MAA ร่วมกับ CaO ส่งผลทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลดีที่สุดเพราะแคลเซียมเมทาไครเลตที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง CaO กับ MAA สามารถทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นร่วมได้เช่นเดียวกับซิงค์เมทาไครเลตส่งผลทำให้ยางคงรูปที่ได้มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงที่สุด นอกจากนี้พันธะการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นยังเกิดผ่านพันธะแบบผสมคือมีทั้งพันธะโควาเลนต์และพันธะไอออนิก ซึ่งพันธะไอออนิกที่เกิดขึ้นนั้นก็ช่วยทำให้ยางมีความยืดหยุ่นและมีสมบัติเชิงกลต่างๆ ที่ดีขึ้น ส่วนการเติม MAA เพียงอย่างเดียวลงไปนั้นส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลต่างๆ ต่ำลงอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้อาจเป็นเพราะ MAA มีฤทธิ์หน่วงปฏิกิริยาของรูป ทำให้ยางคงรูปที่ได้มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงต่ำที่สุด ส่วนการเติม CaO เพียงอย่างเดียวก็ส่งผลในเชิงบวกต่อสมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางด้วยเช่นกัน แม้ว่าจะยังไม่เป็นที่เข้าใจกันอย่างชัดเจนถึงกลไกการทำงานของ CaO ในระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์ แต่ผลการทดลองในรูปที่ 1 ก็แสดงให้เห็นว่าการเติม CaO ลงไปจะส่งผลทำให้ยางมีอัตราเร็วและระดับของการคงรูปสูงขึ้น



รูปที่ 4 โครงสร้างเคมีของ (ก) กรดเมทาไครลิก (MAA) และ (ข) แคลเซียมเมทาไครเลต

ค่าการเสีรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 5 เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าสมบัติการเสีรูปถาวรของยางขึ้นอยู่โดยตรงกับระดับความยืดหยุ่น (หรือระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง) ด้วยเหตุนี้ จึงพบว่ายางที่เติม MAA เพียงอย่างเดียวมีสมบัติการเสีรูปถาวรแย่ที่สุด (มีค่าการเสีรูปถาวรสูงที่สุด) ในขณะที่ยางที่มีการเติม MAA ร่วมกับ CaO มีสมบัติการเสีรูปถาวรดีที่สุด (มีค่าการเสีรูปถาวรต่ำที่สุด) เป็นที่น่าแปลกใจที่พบว่ายางที่เติม CaO เพียงอย่างเดียวกลับมีค่าการเสีรูปถาวรหลังกดสูงกว่าสูตรยางควบคุม (control) ทั้งๆ ที่มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงกว่า สิ่งที่เกิดขึ้นดังกล่าวคาดว่าเป็นผลมาจากการรวมกันระหว่าง (1) ผลของการเจือจาง (dilution effect) เนื่องจาก CaO มีลักษณะเป็นของแข็งซึ่งไม่มีความยืดหยุ่น เมื่อเติมลงไปนยางจะเป็นการลดสัดส่วนเนื้อยางให้น้อยลง (2) ผลของอัตราเร็วของการเกิด “marching” ซึ่งเมื่อพิจารณาจากค่าความชันของกราฟในช่วงระยะเวลาจาก 25 ถึง 40 นาที (รูปที่ 1) พบว่ายางที่เติม CaO เพียงอย่างเดียวจะมีอัตราเร็วของการเกิด “marching”

สูงกว่าสูตรยางควบคุม (control) เล็กน้อย การที่ยางมีอัตราเร็วของการเกิด “marching” สูงกว่าดังกล่าว ส่งผลให้ในขณะที่ยางถูกกดขณะที่ทำการทดสอบ ณ อุณหภูมิ 100°C เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมงนั้น ยางที่มี CaO จะเกิดการคงรูปต่อเนื่องหรือที่เรียกว่า “post curing” ในอัตราเร็วที่สูงกว่า ทำให้ขึ้นทดสอบเกิดการคืนตัวสู่รูปร่างเดิมได้น้อยกว่าหลังจากคลายแรงกดออก



รูปที่ 5 ค่าการเสียรูปถาวรหลังกด

สรุปผลการทดลอง

การเติม MAA เพียงอย่างเดียวแม้ว่าจะส่งผลดีต่อสมบัติในกระบวนการผลิตของยางเพราะทำให้พลังงานในการผสมและความหนืดของยางคอมพาวด์ลดลง แต่การเติม MAA ก็ส่งผลทำให้ยางเกิดการคงรูปได้ช้าและมีระดับการคงรูปต่ำ จึงทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่แย่ง ส่วนการเติม CaO เพียงอย่างเดียวลงไปแม้ว่าจะส่งผลทำให้สมบัติในกระบวนการผลิตของยางด้อยลง แต่ CaO ก็ส่งผลทำให้ยางเกิดการคงรูปได้เร็วและมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น ด้วยเหตุนี้ จึงพบว่าการเติม CaO ลงไปจึงส่งผลทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเติม MAA ร่วมกับ CaO สารเคมีทั้ง 2 ชนิดจะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นแคลเซียมเมทาโครเลทที่สามารถทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นร่วมในระบบเพอร์ออกไซด์ ทำให้ยางคอมพาวด์นอกจากจะมีอัตราเร็วของการคงรูปที่สูงขึ้นแล้ว ยังมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงมากขึ้นอีกด้วย โดยพันธะการเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้นเป็นผลมาจากการเกิดพันธะไอออนิกของ $(Ca^{2+})-(COO)^{-}$ ด้วยเหตุนี้ การเติม MAA ร่วมกับ CaO จึงส่งผลทำให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับยางสูตรอื่นๆ

เอกสารอ้างอิง

1. พงษ์ธร แห่อยู่. 2548. สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. ปทุมธานี. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC). หน้า 18.
2. Lopattananon, N., Kraibut, A., Sangjan, R., and Seadan, M. 2007. Ionic Elastomer Blends of Zinc Salts of Maleated Natural Rubber and Carboxylated Nitrile Rubber: Effect of Grafted Maleic Anhydride. *Journal of Applied Polymer Science* 105: 1444-1455.
3. Ibarra, L., Marcos-Fernandez, A., and Alzoriz, M. 2002. Mechanistic Approach to the Curing of Carboxylated Nitrile Rubber (XNBR) by Zinc Peroxide/Zinc Oxide. *Polymer* 43: 1649-1655.
4. Ren, W. T., Peng, Z. L., Zhang, Y., and Zhang, Y. X. 2004. Water-Swelling Elastomer Prepared by *in situ* Formed Lithium Acrylate in Chlorinated Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science* 92: 1804-1812.
5. Du, A. H., Peng, Z. L., Zhang, Y., and Zhang, Y. X. 2002. Effect of Magnesium Methacrylate on the Mechanical Properties of EVM Vulcanizate. *Polymer Testing* 21: 889-895.
6. Peng, Z., Qian, J., Yin, D., Zhang, Y., and Zhang, Y. 2002. Reinforcement of Elastomers by *in situ* Prepared Aluminum Methacrylate. *Elastomers and Plastics*: 94-99.
7. Zhou, Y. B., Wang, S. F., Zhang, Y. X., and Zhang, Y. 2006. Reinforcement Effect of MAA on Nano-CaCO₃-Filled EPDM Vulcanizates and Possible Mechanism. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 44: 1226-1236.
8. พงษ์ธร แห่อยู่. 2548. สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. ปทุมธานี. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC). หน้า 118.
9. ระวี สงวนทรัพย์. 2546. พจนานุกรมศัพท์วิทยาศาสตร์. พิมพ์ครั้งที่ 2. สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์. หน้า 66.
10. Ismail, H., and Poh, B. T. 2000. Cure and Tear Properties of ENR 25/SMR L and ENR 50/SMR L Blends. *European Polymer Journal* 36: 2403-2408.
11. Park, S. J., Seo, M. K., and Nah, C. 2005. Influence of Surface Characteristics of Carbon Blacks on Cure and Mechanical Behaviors of Rubber Matrix Compounding. *Journal of Colloid Interface Science* 291: 229-235.
12. Flory, P. J., and Rehner, J. 1943. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks II. Swelling. *Journal of Chemical Physics* 11: 521-526.
13. Lamminmäki, J., Li, S. Y., and Hanhi, K. 2006. Feasible Incorporation of Devulcanized Rubber Waste in Virgin Natural Rubber. *Journal of Materials Science* 41: 8301-8307.

ได้รับบทความวันที่ 7 ธันวาคม 2553

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 17 มกราคม 2554

