

บทที่ 3

ทฤษฎีเกี่ยวกับ เคมีของน้ำยางธรรมชาติ

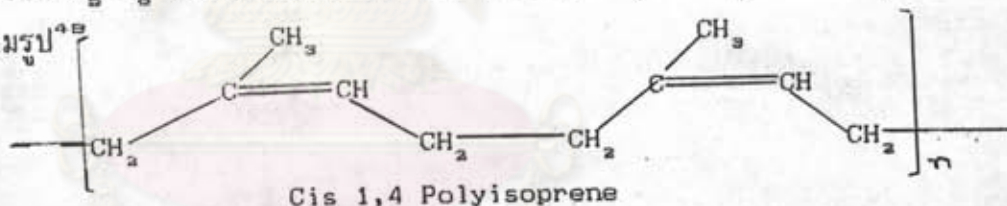
3.1 เรื่องทั่วไปเกี่ยวกับยาง Latex ^{๓๑-๔๓.๔๘-๕๐}

น้ำยาง Latex คือสารประเภท Colloidal Dispersion ของอนุภาคยางที่กระจายอยู่ในตัวกลางของเหลวผสม และโดยทั่วไปกลุ่มยางที่กระจายตัวดังกล่าวจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางน้อยกว่า 1 μm . น้ำยางดังกล่าวนี้จะได้จากต้นยางธรรมชาติที่เป็นพืชยืนต้นอยู่ในตระกูล Hevea brasiliensis ปกติจะเป็นพืชในเขตอบอุ่นขึ้นเช่นลาตินอเมริกาและทวีปเอเชียใต้ และยังมีพืชอีกหลายพันธุ์ที่ให้น้ำยางธรรมชาติเช่นเดียวกันคือ Dandelion, Guayoule Golden Rod, Osage Orange เป็นต้น แต่ที่สำคัญมากที่สุดยังคงเป็นตระกูล Hevea ^{๔๑}

เมื่อกัดเปลือกไม้ของต้นยาง น้ำยาง (Latex) จะไหลออกมา ส่วนประกอบหยาบ ๆ ของน้ำยางทั่วไปคือ ^{๔๑-๔๒}

ยางหรือกลุ่มยางไฮโดรคาร์บอน	35%
กลุ่มของแข็งไม่ใช่ยาง	5%
น้ำ	60%

โมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนโซ่ตรงประกอบด้วย C และ H เท่านั้น โดยมีหน่วยซ้ำ ๆ กัน เป็น C_5H_8 และมีการจัดตัวแบบ Cis กล่าวคือ CH_2 ของทุกหน่วยจะอยู่ข้างเดียวกันตลอด ตามรูป ^{๔๒}



ยางธรรมชาติจะมีโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000-3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุล เหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุล สูงกว่า 1,300,000 ^{๔๒}

3.1.1 การผลิตยางเข้มข้นและวิธีการเก็บรักษา น้ำยางสดก่อนทำเป็นน้ำยางข้น ^{๔๓.๕๐}

เนื่องจากยางสดจากต้นยางโดยปกติมีเนื้อยางประมาณ 25-45% และมีพวกส่วนที่ไม่ใช่ยางประมาณ 5% นอกนั้นเป็นน้ำ ซึ่งในทางปฏิบัติจะไม่เป็นการประหยัดหากจะขนย้ายน้ำยางจากสวนสู่โรงงานเลย วิธีปฏิบัติในกรณีที่จะใช้น้ำยางไปผลิตเป็นวัตถุดิบคือการทำให้น้ำยางมีความเข้มข้นเป็น 60% ของเนื้อยางแห้ง จะมีผลให้ ผลผลิตมีคุณภาพสม่ำเสมอดีกว่าน้ำยางสด ทั้งนี้เพราะสารพวกที่ไม่ใช่ยางบางส่วนถูกแยกออกไป

กรรมวิธีสำคัญสำหรับการผลิตน้ำยางข้น ปัจจุบันมีอยู่ ^{๔๓.๔๑.๕๐} สี่วิธีคือ

วิธีการระเหยน้ำ (Evaporation)

วิธีการทำให้เกิดครีม (Creaming)

วิธีการปั่น (Centrifuging)

วิธีการแยกด้วยไฟฟ้า (Electro-decantation)

การรักษาสภาพน้ำยางสดที่จะนำไปผลิตเป็นน้ำยางชั้น^{๓๕-๓๖.๔๓} ปกติน้ำยางสด ถ้าไม่ใส่สารเคมีป้องกันน้ำยางจับตัว น้ำยางจะเสียสภาพเกิดการจับตัวในเวลาไม่นานนัก ทั้งนี้เกิดจากปฏิกิริยาของแบคทีเรียกับสารที่ไม่ใช่ยาง ฉะนั้นก่อนจะผลิตเป็นน้ำยางชั้นจะต้องใช้สารเคมีรักษาสภาพของน้ำยาง โดยทั่วไปจะใช้แอมโมเนีย ทั้งนี้ขึ้นกับเวลาที่จะผลิตถ้าหากใช้เวลานานจึงจะนำเข้ามาผลิตเป็นยางชั้นต่อต้องใช้ปริมาณแอมโมเนียมากปกติจะใช้ปริมาณแอมโมเนียระหว่าง ๐.๓-๐.๗% ของน้ำยางสด และจะต้องเติมลงในน้ำยางสดทันทีหลังกรี๊ดหรือต้องเติมให้เร็วที่สุด น้ำยางสดเมื่อถึงโรงงานผลิตน้ำยางชั้น จะต้องกรองผ่านตะแกรงขนาด ๘๐ เมช หลังจากนั้นก็ต้องหาปริมาณเนื้อยางแห้งถ้าหากต่ำกว่า ๒๕% จะไม่นำไปผลิตน้ำยางชั้นถ้าหากน้ำยางมีปริมาณแมกนีเซียมสูงก็เติมโดแอมโมเนียไฮโดรเจนเพอซเฟต ตกตะกอนแมกนีเซียมก่อน ทดสอบหาค่ากรดไขมันระเหย กรณีที่สูงกว่า ๐.๐๕% จะไม่นำมาผลิตเป็นน้ำยางชั้น

3.1.1.1 การผลิตน้ำยางชั้นโดยวิธีการระเหยน้ำ^{๓๕-๓๖.๔๓} น้ำยางสดที่รวมมาผลิตโดยการระเหยน้ำจะต้องเติมสารที่ทำให้ยางคงตัว (Stabilizers) เช่น Potassium Soap เสียก่อน การระเหยน้ำออกจากน้ำยางจะเกิดขึ้นภายในถังที่ออกแบบให้หมุนได้และความร้อนจะถูกส่งเข้าภายในถังตลอดเวลา และน้ำยางที่ได้จากการระเหยจะมีองค์ประกอบ ๗๕% เป็นของแข็งทั้งหมด ๕๐% เนื้อยาง ๑.๕% เป็นคอสติกโปแตส อีก ๑๓.๕% เป็นสารช่วยและโปรตีนน้ำยางที่ได้มีความคงตัวของสภาพน้ำยางดีมาก เหมาะสำหรับขนส่งระยะไกลและนำไปผลิตเป็นวัตถุที่ต้องการเติม Filler มาก

3.1.1.2 วิธีการทำให้เกิดครีม^{(๓๕-๓๖).๔๓} เนื่องจากในระบบน้ำยางจะเป็นสารละลายคอลลอยด์แบบอิมัลชัน และอนุภาคยางอยู่ในตัวกลาง เซรัม อนุภาคเล็ก ๆ ของยางที่แขวนลอยอยู่จะมีการเคลื่อนไหวแบบบราวเนียนตลอดเวลา ในลักษณะที่ลอยขึ้นสู่วิวหน้ายางตามกฎของสโตคจะได้รับความเร็วของอนุภาคเป็นสมการ

$$v = \frac{2}{9} g \frac{(d - d_1)}{\eta} r^2$$

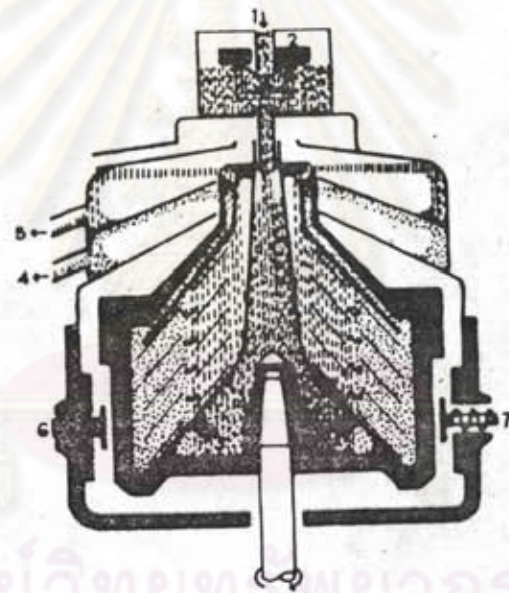
เมื่อ v = ความเร็วอนุภาคยาง (mm/sec) g = ความเร่งโน้มถ่วง (cm/sec^๒)
 d = ความหนาแน่นของเซรัม (1.021 g/cm^๓) d_1 = ความหนาแน่นอนุภาคยาง (๐.๙๑g/cm^๓)
 r = รัศมีอนุภาคยาง (๐.๕ μ m) η = ความหนืดเซรัม (๐.๐๒ poise)

ปกติการเคลื่อนที่ตามธรรมชาติดังกล่าวนี้จะมีระยะ ๕ ซม. ต่อเดือน ตามสมการความเร็วของอนุภาคจะสูงตามรัศมียาง ถ้าทำให้อนุภาคยางมีขนาดใหญ่ขึ้นความเร็วก็จะมากขึ้นด้วย โดยการเติมสารที่ไปเคลือบผิวยางให้มีขนาดใหญ่ขึ้น สารดังกล่าวเป็นตัวกลางทำให้เกิดครีมเรียก Creaming Agent เช่น พวก Sodium Alginate Locust Bean gum , gum karaya ,

gum tragacanth น้ำยางชั้นที่ผลิตโดยวิธีนี้จะมีลักษณะพิเศษ คือ มีความบริสุทธิ์สูงและมีโปรตีนน้อยลง

3.1.1.3 วิธีการแยกด้วยไฟฟ้า^{๔๑.๔๑.๕๐} จากสภาพน้ำยางที่อนุภาคยางที่แขวนลอยอยู่ในเซรัม ถูกห่อหุ้มด้วยคาร์บอิกซีเลทอออน ที่มีประจุเป็นลบ จากสภาวะที่มีประจุนี้เองจึงสามารถที่จะแยกเม็ดยางจากเซรัมโดยไฟฟ้า โดยจุ่มขั้วไฟฟ้าที่เป็นบวก ลงในน้ำยางที่เติมสารเคมีช่วยทำให้ยางคงตัวไว้แล้ว อนุภาคยางจะค่อย ๆ เคลื่อนไปรวมอยู่ทางขั้วบวกและลอยตัวสูงขึ้นสู่ผิวหน้าของน้ำยางในที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากความหนาแน่นของอนุภาคยางต่ำกว่าความหนาแน่นของเซรัม

3.1.1.4 วิธีการปั่น^{๔๑.๔๑.๕๐} จากสมการการเคลื่อนที่ของน้ำยางตามกฎของสโตคข้างต้นนั้น จะเห็นว่าอัตราการเคลื่อนที่ขึ้นอยู่กับค่า ϵ ของโลก ในทางปฏิบัติสามารถเพิ่มความเร่งดังกล่าวให้สูงขึ้นเพื่อเพิ่มความเร็วในการเคลื่อนที่ของอนุภาคยางด้วย โดยการปั่น (Centrifuge) ซึ่งสามารถจะเพิ่มแรงดึงดูดได้เป็น 2000 ถึง 3000 เท่าของค่า ϵ ได้ จากหลักการนี้ นำมาสร้างเป็นเครื่องปั่นน้ำยางเพื่อผลิตน้ำยางชั้นได้ เครื่องปั่นที่นิยมคือแบบดังรูปที่ 3.1 เครื่องปั่นจะมีความเร็วสูงประมาณ 6000 รอบ/นาที ภายในเครื่องประกอบด้วยชุดของจานแยก (Separation bowl) ที่วางซ้อน ๆ กัน จำนวนหลายชั้น



Longitudinal section through rotor and upper part of the machine
1 Feed
2 Feed cup with float
3 Distribution
4 Outlet for the skim
5 Outlet for the concentrate
6 Mechanical brake
7 Magnetic brake

รูป 3.1 แสดงเครื่องปั่นน้ำยาง

น้ำยางจะถูกป้อนเข้าเครื่องผ่านที่จ่ายน้ำยาง (Distributor) สู้กันของถังปั่นจากนี้ น้ำยางจะไหลผ่านชุดของจานแยกซึ่งมีรูให้น้ำยางไหลเข้าสู่ภายในของถังปั่น น้ำยางจะถูกแยกออกเป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งของเนื้อยางจะไหลเข้าหาศูนย์กลางของเครื่องปั่นและลอยตัวไหลออกตามทางออกน้ำยางชั้น อีกส่วนหนึ่งเป็นน้ำที่ถูกแยกออกเป็นส่วนหางน้ำยาง (Skin latex) จะไหลออกจาก

ศูนย์กลางเครื่องปั่นสูกทางออกของน้ำยาง ประสิทธิภาพของเครื่องปั่นหาได้จากสูตรต่อไปนี้

$$(1) \text{ Efficiency\%} = \frac{\text{wt of concentrate} \times \text{DRC of concentrate} \times 100}{\text{wt of field latex} \times \text{DRC of field latex}}$$

$$(2) \text{ Efficiency\%} = \frac{\text{wt of concentrate} \times \text{DRC of concentrate} \times 100}{\text{wt of conc} \times \text{DRC of conc} + \text{wt. of skim} \times \text{DRC of conc}}$$

$$(3) \text{ Efficiency\%} = \frac{\text{wt of concentrate} \times \text{DRC of concentrate} \times 100}{(\text{wt. of Conc} + \text{skim}) \times \text{DRC of field latex}}$$

สมการที่ (1) จะเป็นประสิทธิภาพรวมทั้งหมด แต่จะมีค่าต่ำกว่าอีกสองสมการทั้งนี้ เพราะอย่างยิ่งมี latex ตกค้างในระบบอยู่

สมการที่ (2) จะเป็นประสิทธิภาพจริง ๆ ของการแยกของเครื่อง

สมการที่ (3) จะเป็นการประมาณสมการที่ 2 เมื่อไม่คิดน้ำหนัก latex ที่บ้อนเข้าในการควบคุมประสิทธิภาพ น้ำหนัก , DRC ของน้ำยางที่บ้อนเข้า และ DRC ของหางน้ำยางจะต้องทราบค่า แต่สมการที่ 1 จะเป็นตัวควบคุมประสิทธิภาพประจำวันของเครื่องปั่น

หลักกว้าง ๆ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องคือ

อัตราการบ้อนน้ำยางเข้าเครื่องสูง ประสิทธิภาพการแยกจะตก DRC น้ำยางสดที่บ้อนต่ำ ประสิทธิภาพการแยกจะตก

3.1.1.5 วิธีการเก็บรักษาน้ำยางข้น ที่เก็บหรือวัสดุที่ใช้เก็บจะต้องหลีกเลี่ยงสภาวะต่าง ๆ ดังนี้

3.1.1.5.1 การสัมผัสกับวัตถุที่ไม่เหมาะสมโดยเฉพาะวัตถุที่สามารถดูดซึมหรือมีผนังที่ดูดซึมได้ หรือวัตถุที่ทำปฏิกิริยาทางเคมีกับน้ำยางได้ ตัวอย่างวัสดุที่ไม่เหมาะสมเช่น เหล็ก ทองแดงหรือ alloys ของทองแดงทุกชนิด วัสดุที่แนะนำให้ใช้คือเหล็กสเตนเลสที่ได้รับการขัดผิวมันแล้วหรือได้รับการเคลือบผิวด้วยสี, พิโนลิก หรือ อีพอกซีเรซิน หรือจะดีมากกว่าเคลือบผิวด้วยแก้วซึ่งจะต้านสภาพค่าความเป็นกรดต่าง (PH) สูงได้

3.1.1.5.2 อุปกรณ์ที่ใช้เก็บจะต้องสะอาดปราศจากสิ่งแปดเปื้อนและสามารถป้องกันการแปดเปื้อนจากภายนอก สิ่งแปดเปื้อนทำอันตรายต่อน้ำยางมากที่สุดคือ พวกที่มีสภาพเป็นกรด หรือโอกรด และผิวหน้าต้องให้สัมผัสอากาศน้อยที่สุด

3.1.1.5.3 จะต้องพยายามหลีกเลี่ยงสภาวะเฉือน (shear conditions) เพราะจะมีผลต่อเสถียรภาพของยางโดยตรง ยกตัวอย่างเช่น บีมแบบเกียร์, ลูกสูบ หรือแบบห้องสลัดเหวี่ยง (closed-impeller centrifugal pump) และใช้บีมแบบใบพัดเปิด (open-impeller) หรือแบบสลัดเหวี่ยงความเร็วต่ำหรือบีมแบบใช้ไดอะแฟลม กรณีต้องใช้ compressor บีม ช่วยจัดส่งตามสายส่งจะต้องใช้ compressor ชนิดที่ให้อากาศที่สะอาดหรือชนิด oil Free

3.1.1.5.4 สภาพอุณหภูมิสูงหรือต่ำเกินไป โดยไม่ควรให้อุณหภูมิต่ำกว่า 10

องศาเซลเซียสและเกิน 40 องศาเซลเซียส ที่เหมาะสมควรอยู่ระหว่าง 10-30 องศาเซลเซียส เพราะว่าถ้าอุณหภูมิต่ำความเข้มข้นสูง

3.1.1.5.5 สภาพการแยกชั้นหรือการเกิดเป็นครีม ตามปกติการเกิดสภาพแยกตัวหรือเป็นครีมนี้จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของอนุภาคและการกระจาย , ความหนืดและรูปร่างของสิ่งที่ใช้บรรจุและอุณหภูมิซึ่งสามารถป้องกันได้โดยการกวนด้วยความเร็วต่ำโดยกวนเป็นระยะ ไม่ควรกวนติดต่อกัน

3.1.1.5.6 การผสมอากาศกับเนื้ออย่างควรให้เกิดน้อยที่สุด เพราะจะทำให้การถ่ายยามีปัญหามากขึ้น ผลของการผสมกับอากาศนี้เกิดจากการกวนติดต่อกัน และการส่งผ่านท่อโดยใช้ การกดอากาศ

3.1.1.5.7 การระเหยของน้ำที่ผิวหน้ายาง จะทำให้เกิดการสูญเสียทางวัสดุมาก การระเหยน้ำที่ผิวหน้าที่เกิดจากอุณหภูมิหรือจากการปล่อยให้แห้ง จะต้องหลีกเลี่ยง และปิดภาชนะให้แน่น

3.1.1.5.8 การสูญเสียสารรักษาสภาพจากการระเหย เช่น แอมโมเนีย ทำให้เกิดการสูญเสียสภาพ ต้องป้องกันโดยปิดภาชนะให้แน่นเก็บในที่อุณหภูมิต่ำและให้อากาศล้นผิวหน้ายางน้อยที่สุด

3.1.2 ชนิดน้ำยางเข้มข้นตามลักษณะของสารรักษาสภาพยาง 35-36, 39, 40, 49. ปกติการรักษาสภาพน้ำยางจะใช้แอมโมเนีย ซึ่งก็ใช้ได้ดี ทั้งนี้เพราะโดยสภาพของตัวมันเองสามารถระงับการเจริญของแบคทีเรีย และสามารถตกตะกอนแมกนีเซียมอ็อกไซด์ที่อยู่ในน้ำยาง โดยมีสมการ เป็น



แต่เนื่องจากแอมโมเนียเป็นสารระเหยง่ายการผลิตตัวถูกล้างเร็วรูปบางประเภทต้องระเหยแอมโมเนียก่อน เช่นการผลิตฟองน้ำยางต้องลดแอมโมเนียให้น้อยกว่า 0.2% เพื่อช่วยให้เกิดสภาพเจล (gelation) จึงเกิดความคิดหาสารตัวอื่น หรือลดปริมาณแอมโมเนียลง ปกติถ้าแอมโมเนีย 0.7% เรียก HA ถ้าแอมโมเนีย 0.2% เรียก LA. กรณี LA จะต้องใช้ร่วมกับสารอื่น ๆ ที่เป็นสารช่วยเสถียร (Secondary Preservative) น้ำยางชนิดบับในทางการค้าปัจจุบันแบ่งเป็น 5 กลุ่ม และมีลักษณะดังนี้

รักษาด้วย 0.7% Ammonia	มีสัญลักษณ์	HA
รักษาด้วย 0.2% Ammonia	มีสัญลักษณ์	LA - SPP
+0.2 Sodium pentachlorophenate		
รักษาด้วย 0.2% Ammonia + 0.2 Boric acid	มีสัญลักษณ์	LA-BA
+ 0.05% Lauric acid		
รักษาด้วย 0.2% Ammonia + 0.05% Lauric acid	มีสัญลักษณ์	LA-ZDC
+ 0.1% Zinc diethyldithiocarbamate		

รักษาด้วย 0.2% Ammonia + 0.013% zinc oxide มีสัญลักษณ์ LA-TZ
 + 0.05% Lauric acid
 + 0.013 Tetramethyl thiuram disulphide

และยังมีกลุ่มพิเศษที่รักษาสภาพโดยใช้แอมโมเนียสูงกว่า 0.8% ร่วมกับฟอร์มมาดิไฮรด์มีสัญลักษณ์เป็น XA ถ้าเป็นพวกที่ได้จากการระเหยน้ำจะมีสัญลักษณ์เพิ่มอีกตามสารรักษาสภาพและปริมาณของแข็ง เช่น KHS น้ำยางที่รักษาสภาพด้วย KOH และมีปริมาณของแข็งสูง ส่วน KLS ใช้ KOH และมีของแข็งต่ำ

3.1.3 ขีดจำกัดคุณสมบัติน้ำยางชั้นจากการปั่นตาม ISO 2004

คุณสมบัติ	ข้อกำหนด
ปริมาณของแข็งทั้งหมด (% , ต่ำสุด)	61.5
ปริมาณเนื้อยางแห้ง (% , ต่ำสุด)	60.5
ความเป็นด่าง (gm NH ₃ /100gm Latex)	1.6 Min HA 0.8 Max LA
เวลาการคงตัวต่อเครื่องกล (วินาที , ต่ำสุด)	540
จำนวนกรดไขมันระเหยได้ (VFA No. สูงสุด)	0.2 หรือระดับที่ตกลงกัน
จำนวนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH No. สูงสุด)	1.0 หรือระดับที่ตกลงกัน

3.1.3.2 ขีดจำกัดคุณสมบัติน้ำยางชั้นจากการปั่นตาม BS4355 (1968)

การจำแนก HA- น้ำยางชั้นที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย หรือแอมโมเนียกับฟอร์มัลดีไฮด์ในอัตรา 1.6% ของแอมโมเนียต่อน้ำ

LA- น้ำยางชั้นที่รักษาสภาพโดยมีแอมโมเนียหรือกับสารอื่นในปริมาณน้อยกว่า 0.8% ต่อน้ำ

XA- น้ำยางที่รักษาสภาพโดยมีแอมโมเนียหรือกับสารอื่นโดยมีปริมาณมากกว่า 0.8% ต่อน้ำ

คุณสมบัติ	ข้อกำหนดชนิด HA	ชนิด LA	ชนิด XA
ปริมาณของแข็งทั้งหมด (TSC% Min)	61.5	61.5	61.5
ปริมาณเนื้อยางแห้ง (DRC% Min)	60.0	60.0	60.0
TSC-DRC (% , Max)	2.0	2.0	2.0
ความเป็นด่าง (gm NH ₃ /100น้ำ)	16 (Min)	0.8 (Max)	>0.8
ปริมาณ Sludge (% , Max)	0.10	0.10	0.10
ปริมาณ Coagulum (% , Max OF TSC)	0.08	0.08	0.08
KOH No. (Max)	1.00	1.00	1.00
ความคงตัวต่อเครื่องกล (วินาที, Min)	540	540	540
ปริมาณทองแดง (% , Max of TSC)	0.0008	0.008	0.008
ปริมาณแมงกานีส (% , Max of TSC)	0.2	0.2	0.2
การตรวจสี	ปราศจากสีฟ้าหรือเทา		
การตรวจกลิ่น	ปราศจากกลิ่นบูดเน่า		

3.1.3.3 ชีตจำกัดคุณสมบัติน้ำยางชั้นจากวิธีทำให้เกิดคริมและวิธีระเหยน้ำตามมาตรฐาน BS4566 (1970)

KHS - น้ำยางที่ใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์รักษาสภาพและเป็นน้ำยางที่มีปริมาณของแข็งสูง

KLS - น้ำยางที่ใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์รักษาสภาพและเป็นน้ำยางที่มีปริมาณของแข็งต่ำ

a - น้ำยางที่รักษาสภาพด้วยกรดบอริก จำนวนโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์อาจเกินกว่าชีตจำกัด โดยปริมาณที่เกิดขึ้นเท่ากับปริมาณของกรดบอริก

คุณสมบัติ	คริม		ระเหยน้ำ		
	HA	LA	HA	KHS	KLS
TSC (% Min)	66.0	66.0	61.5	72.0	67.0
TSC-DRC (Max)	2.0	2.0	5.5	8.0	7.5
ความเป็นด่าง(gmNH ₄ /100gmน้ำ)	1.6(Min)	1.0(Max)	1.5(Min)	-	-
ความเป็นด่าง(meg.KOH/100gmน้ำ)	-	-	-	50(Min)	45(Min)
MST (วินาที , Min)	540	540	540	-	-
ปริมาณ Coagulum(% ,Max/TSC)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
ปริมาณทองแดง(% ,Max/TSC)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
ปริมาณแมงกานีส(% ,Max/TSC)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
ปริมาณSludge(% ,Max)	0.10	0.10	0.40	0.40	0.40
VFA No. (Max)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
KOH No. (Max)	1.00	1.00(a)	-	-	-
การตรวจสี	ปราศจากสีน้ำหรือเทา				
การตรวจกลิ่น	ปราศจากกลิ่นบูดเน่า				

3.1.4 คุณสมบัติของ Latex ที่สำคัญและการปรับปรุงค่า

3.1.4.1 ค่าคุณสมบัติความคงตัว^{๑๐}ของน้ำยางชั้นต่อเครื่องกล(Mechanical Stability Time , MST) ค่า MST นี้เป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถต้านทานไม่คงตัวที่เกิดจากสภาวะที่มีแรงเฉือน ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างขนส่งหรือในขบวนการผลิต เช่น การดูดของปั๊ม ช่วงการก่อนผสมสารอื่น ๆ ค่าดังกล่าวนี้สามารถเพิ่มให้สูงขึ้นจากค่ากำหนด 540 วินาที เป็น 800 ถึง 1600 วินาที

ค่า MST นี้จะมีค่าสูงขึ้นถ้าผสมสารกลุ่ม Surface - active เช่น Fatty-acid Soaps , Sulphates และ Sulphonates โดยเฉพาะ Fatty-acid Soaps ที่ได้จากการทำ

hydrolysis สาร phospholipids และประสิทธิภาพของกลุ่ม

Fatty-acid Soap จะขึ้นกับความยาวของสาย alkyl ตามค่ารายงานผลเมื่อใช้ Fatty acid Soaps 0.03 phr พบว่ากลุ่ม C_{10} - C_{12} จะเหมาะสมที่สุดโดย Potassium Soaps จะดีกว่ากลุ่ม Ammonium Soap ตามตารางที่ 3.1

ตาราง 3.1 ผลของ FATTY ACID SOAPS ท่อ ค่า MST

Additives, (phr)	(Hours)	MST (s)		EFFECTS OF TYPES OF FATTY ACID SOAPS (@ 0.03 PHR) ON MECHANICAL STABILITY		
		0	48	Relative MST values		
				Potassium	Ammonium	
1. Latex		300				
2. Latex + 0.50 KOH		515				
3. Latex + 0.10 AC		825	890	Caprylic, C_8	3.2	1.3
4. Latex + 0.10 AC + 0.5 KOH		1400	1860	Capric, C_{10}	6.5	5.8
				Lauric, C_{12}	6.9	3.9
5. Latex + 0.50 AC		>3600	>3600	Palmitic, C_{18}	2.0	2.2
6. Latex + 0.50 AC + 0.50 KOH		>3600	>3600			
7. (4) + 1.0 Zinc oxide		150	-	Viscosity (cps)		
8. (6) + 1.0 Zinc oxide		1200	760	0 Hr	48 Hr	
9. (6) + (1:1:1) ZBuD/ZnO/S.		1290	1610	52	122	

3.1.4.2 ความหนืดของน้ำยาง⁴³⁻⁵⁰ ความหนืดของน้ำยางเป็นค่าที่สำคัญมากในขบวนการผลิตบางประเภท เช่น จุ่ม หรืออัดเข้า เพื่อให้ได้ผลผลิตที่มีความสม่ำเสมอ โดยปกติน้ำยางที่มีส่วนผสมของซิงค์ออกไซด์ จะมีความหนืดสูงขึ้นตามเวลาที่เก็บ ทั้งนี้เนื่องจากผลการจับตัวเป็นซิงค์เอไมน์ ทำให้เสถียรภาพน้ำยางต่ำลงนอกจากนี้ความหนืดน้ำยางยังเพิ่มขึ้นด้วยสาเหตุอื่น ๆ เช่น เสถียรภาพเดิมของน้ำยาง ธรรมชาติและระดับของสารที่ช่วยทำให้คงตัว (Stabilizers) อุณหภูมิ และความเป็นกรดต่าง จากตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ผลของ Latex Compound ที่ 28-30°
LATEX^a COMPOUND VISCOSITY
STABILITY AT 28-30°

Formulation	Storage (days)	Compound @ 55% TSC								
		+0.25 KOH			+0.5 KOH			+0.4 KOH		
		HA	SPP	TZ	HA	SPP	TZ	HA	SPP	TZ
ZDC/S/ZnO	0	39	30	32	32	32	34	31	36	37
(1:1:1)	1	34	29	30	56	35	31	55	33	36
	3	50	58	68	48	34	36	116	38	41
	6	48	278	282	46	37	38	105	44	48

ตารางที่ 3.2 (ต่อ)

ZDC/MBT/S/ZnO (0.5:0.5:1:1)	0	53	337	430	30	40	76	29	54	71
	1	48	362	830	30	38	72	30	70	120
	3	46	1314	*	29	51	120	32	76	171
	6	52	1910	*	32	70	202	34	81	186
ZBuD/S/ZnO (1:1:1)	0	30	30	34	30	31	30	30	33	35
	1	29	93	160	29	42	38	35	39	41
	3	29	2680	3900	30	170	197	32	61	70

^a Four months old latices

* Thickened/gelled

จากตาราง 3.2 เปรียบเทียบทดสอบเสถียรภาพทางความหนืดของยางสามสูตรโดย HA จะให้ค่าเสถียรภาพทางความหนืดที่ดีที่สุด ในขณะที่ยาง LA จะมีเสถียรภาพต่ำ และจะต้องใช้ความเข้มข้นสูงขึ้นเพื่อรักษาเสถียรภาพความหนืดไว้ได้ ถ้าผลจากเสถียรภาพความหนืดของ LA ที่ต่ำกว่าเป็นผลจากซิงค์ออกไซด์ การเพิ่มความเข้มข้น (KOH) จะมีผลลบถึงอิทธิพลของซิงค์ออกไซด์ และเป็นผลให้เสถียรภาพความหนืดดีขึ้น ฉะนั้นถ้าเพิ่มปริมาณแอมโมเนียในยาง LA-17 เป็น 0.7% ให้เหมือน HA จะทำให้เสถียรภาพยางดีขึ้นอีก

3.1.4.3 ค่ากรดไขมันระเหยได้ (Volatile fatty acid)^{31,44,50}

ปกติค่า VFA เกิดจากแบคทีเรียที่ผสมอยู่ในน้ำอวยย่อยสลายสารที่ไม่ใช่ยางเป็นอาหารเช่นพวกน้ำตาลกลูโคสหรือฟรุกโตสที่มีอยู่ในน้ำยาง ให้กรดไขมันระเหยได้ผลจากการวิเคราะห์ทราบว่าเป็น VFA ส่วนใหญ่เป็นพวกกรดฟอร์มิก, อะซิติก, โพรไพโอนิก และกรดอื่น ๆ บ้างเล็กน้อย นอกจากนี้สารประเภท lipid ที่มีอยู่ในน้ำยางเกิดการทำปฏิกิริยากับน้ำ (Hydrolysis) ก็กลายเป็นกรดอีกส่วนหนึ่ง ผลของ VFA จะทำปฏิกิริยากับอ็อกซิเจน แคลเซียม แมกนีเซียม ทำให้ยางอัดตัวเป็นก้อนดังนั้นจำนวนกรดไขมันระเหยได้จึงเป็นตัวบ่งถึงคุณภาพน้ำยางที่เก็บมาว่าได้รับการรักษาดีเพียงใด ในการผลิตวัตถุดิบบางบางมากเช่น Condom จะต้องการน้ำยางที่มี VFA ต่ำมาก เพราะ VFA จะมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของฟิล์มยางมาก พบว่าค่า Tensile strength ของฟิล์มยางเพิ่มขึ้นเมื่อค่า VFA ลดลง กรณีที่น้ำยางจะใช้ผลิต Condom จะต้องมีข้อกำหนดขั้นต่ำ ดัง
^{31,36,44,51}

DRC%	60 ± 0.2%
TRC-DRC %	(1.3 - 1.6) %
Viscosity latex	70 - 90 cps
NH ₃ Content	0.6 - 0.8
VFA Less than	0.02
MST	1800 second

3.2 การวัลแคนไนซ์ยางธรรมชาติ

3.2.1 ความเป็นมาของการวัลแคนไนซ์

ตามปกติแล้วขบวนการวัลแคนไนซ์ เซชันคือการเปลี่ยนแปลงสถานะพลาสติกของยางเป็นสถานะอีลาสติกของยาง ทั้งนี้เกิดจากการเชื่อมต่อระหว่างส่วนว่องไวด้านข้างของสารโมเลกุลใหญ่^{37, 38} เป็นที่โต้แย้งกันว่าขบวนการวัลแคนไนซ์นี้เกิดขึ้นก่อนปี 1790 แต่โดยทั่วไปยกย่องให้ Charles Goodyear เป็นผู้พบในปี 1893³⁹ เขาพบว่าเมื่อให้ความร้อนกับยางผสมกำมะถัน จะให้ยางที่มีคุณสมบัติดีกว่ายางดิบธรรมชาติมาก เขาได้จดทะเบียนสิทธิการค้นพบดังกล่าวไว้หลัง Hancock เล็กน้อย William Hancock เป็นผู้ตั้งชื่อขบวนการดังกล่าวว่า Vulcanization ซึ่งมาจาก Valcan หมายถึงเทพเจ้าแห่งไฟและ Valcanoes หมายถึงภูเขาไฟที่มีทั้งไฟและกลิ่นกำมะถัน ในขณะที่ Goodyear ใช้คำว่า Cure

ในเวลาต่อมาได้พบว่ายังมีสารอีกหลายชนิดที่สามารถทำให้เกิดการวัลแคนไนซ์ได้ทั้งนี้ เป็นทั้งพวกที่ให้กำมะถันได้ (Sulphur Donate) และสารตัวอื่น ๆ พอจำแนกออกได้คือ^{37, 38, 40} Sulphur, Sulphur Chloride, Antimony Pentasulphide, Polynitrobenzene, Benzoyl Peroxide, Selenium, quinone halogens, Tellurium, quinone amines

3.2.2 ค่าความหนาแน่นของการครอสลิงค์ (Crosslink Density)

ค่าความหนาแน่นครอสลิงค์ของกลุ่ม elastomer คือค่าที่ระบุจำนวนตำแหน่งที่เกิดครอสลิงค์เนื่องจากคุณสมบัติทางการยืดหยุ่นของกลุ่มอีลาสโตเมอร์นี้จะขึ้นโดยตรงกับจำนวนครอสลิงค์ไม่ได้ขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีเช่นค่าแรงเค้น (Tensile stress) ที่ความยาวที่กำหนดสัมพันธ์กับปริมาณการเกิดครอสลิงค์ดังนี้

$$f = pRTA_0^{-1} M_c^{-1} (\lambda - \lambda^{-2})$$

f คือแรงกระทำที่ความยาว λ , P=ความหนาแน่นยาง, R=ค่าแก๊ส, T=องศาสมบูรณ์
A=พ.ท.หน้าตัด, M_c =น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Mean) ของโมเลกุลยางที่อยู่ระหว่างครอสลิงค์ หรือในรูปความยาวจะได้

$$f = vkT(\lambda - \lambda^{-2})$$

เมื่อ V=ปริมาตร λ = ความยาว

ค่า elasticity (W) ในสามมิติ จะได้

$$(Elasticity = f \text{ (crosslink density)})$$

$$W = \frac{1}{2} pRTM_c^{-1} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

In Equation W is the elasticity, p the density of the rubber, R the gas constant, T the absolute temperature, Mc the mean molecular weight

ในการบวมตัว (Swelling) ที่เกิดจากสารละลายซึมเข้าสู่เนื้อยาง และทำลายแรง Cohesion ภายใน แสดงโดยสมการของ Flory - Huggin ดังนี้

(Osmotic pressure)

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) C$$

คือแรงดันออสโมติก C =ความเข้มข้น, R =ค่าแก๊ส T =องศาสมบูรณ์ M_2 =น.น. โมเลกุล โพลีเมอร์ M_1 =น้ำหนักโมเลกุลสารละลาย u =ค่าคงที่ระบบสารละลายและชนิดโพลีเมอร์ d_1 = ความหนาแน่นตัวละลาย d_2 = ความหนาแน่นโพลีเมอร์กรณีแสดงความสัมพันธ์เทียบกับ ปริมาตรที่เพิ่มขึ้นจะแสดงโดยสมการของ P.J. Flory, J.Rehner ดังนี้

$$-\left[(1-v_2) + v_2 + \kappa v_2^2\right] = \left(\frac{V_1}{V_2 M_c}\right) \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(v_2 \chi - \frac{v_2}{2}\right)$$

เมื่อ V_2 = อัตราส่วนปริมาตรข้างที่เพิ่มขึ้น V_1 = Molar Volume ของ Solvent V_2 = ปริมาตรจำเพาะของโพลีเมอร์ χ =ค่าคงที่ของระบบสารละลายและโพลีเมอร์ M =น้ำหนักโมเลกุล ก่อนครอสลิงค์ M_c =น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ครอสลิงค์แล้วหรือในกรณีที่ละลายด้วยเมทิลีนคลอไรด์ จะสามารถหาได้จากสมการ

$$V^{5/3} = (0.5 - \mu) \cdot \frac{M_c}{\rho \cdot V_0}$$

V = degree of Swelling (volume after swelling/initial volume)

μ = ค่าคงที่ของ Huggin (ระบบยางธรรมชาติ-เบนซิล = 0.45)

ρ = ความหนาแน่นของโพลีเมอร์

V_0 = Molar Volume ของ swelling medium

M_c = average Molecular weight between two Crosslinks

หรือ
$$V_0 = \left\{ (0.5 - \mu) \frac{N}{3} V^{-5/3} \right\}$$

เมื่อ V_0 = Crosslinking Density (C.L./ cm³)

N = Avogadro constant

3.2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลแคนไนซ์กับความหนาแน่นครอสลิงค์ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นครอสลิงค์กับค่าแรงดึงจะเป็นความสัมพันธ์ตรงต่อกันคือถ้าค่าความหนาแน่นสูงค่าแรงดึงจะสูงตาม ถ้าต่ำก็จะต่ำตามกัน ค่าแรงดึงเมื่อขาดก็เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นครอสลิงค์เช่นกัน ถ้าการครอสลิงค์สูงหรือต่ำเกินไปก็จะให้ค่า σ_{ring} ไม่ได้ ค่า σ_{ring} จะดีที่สุดในช่วงการวัลแคนไนซ์ที่เหมาะสม แต่ ค่าการต่อต้านไอโซน ไม่ขึ้นกับค่าความหนาแน่นครอสลิงค์ ผลรวมของความสัมพันธ์ แสดงจากรูปที่ 3.2

3.2.4 ผลของโครงสร้างของครอสลิงค์ต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลแคนไนซ์ จากผลข้างต้นส่วนใหญ่จะเห็นว่าขึ้นกับค่าครอสลิงค์เป็นหลักในทางปฏิบัติแล้วชนิดของครอสลิงค์หรือโครงสร้างก็มีความสำคัญไม่แพ้กัน โครงสร้างของครอสลิงค์แบ่งเป็นสามกลุ่มคือ C-C, C-S-C, C-(S)_x-C กลุ่มสุดท้ายนี้จะขึ้นกับค่า x สะพานเชื่อมสายโมเลกุลใหญ่จะยาวขึ้นเมื่อค่า x สูงขึ้น แต่จะสามารถคลาดหรือขาดง่ายถ้าพบกับความเครียดทางกลแต่ความยาว x นี้จะไม่มีความแตกต่างกันมาก แต่จะต่างกันมากในกรณี C-C ครอสลิงค์ ครอสลิงค์ชนิดนี้โมเลกุลจะยึดกันเองด้วยความ

คือแรงต้านเอสโมติก C =ความเข้มข้น, R =ค่าแก๊ส T =องศาสมบูรณ์ M_2 =น.น. โมเลกุล โพลีเมอร์ M_1 =น้ำหนักโมเลกุลสารละลาย u =ค่าคงที่ระบบสารละลายและชนิดโพลีเมอร์ d_1 = ความหนาแน่นตัวละลาย d_2 = ความหนาแน่นโพลีเมอร์ที่แสดงความสัมพันธ์เทียบกับ ปริมาตรที่เพิ่มขึ้นจะแสดงโดยสมการของ P.J. Flory, J.Rehner ดังนี้

(Flory-Rehner equation)

$$-\left[(1-v_2) + v_2 + \kappa v_2^2\right] = \left(\frac{V_1}{v_2 M_c}\right) \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right) \left(v_2 \frac{1}{2} - \frac{v_2}{2}\right)$$

เมื่อ v_2 = อัตราส่วนปริมาตรยางที่เพิ่มขึ้น V_1 = Molar Volume ของ Solvent V_2 = ปริมาตรจำเพาะของโพลีเมอร์ κ =ค่าคงที่ของระบบสารละลายและโพลีเมอร์ M =น้ำหนักโมเลกุลก่อนครอสลิงค์ M_c =น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ครอสลิงค์แล้วหรือในกรณีที่ละลายด้วยเมทิลีนคลอไรด์ จะสามารถหาได้จากสมการ

$$V^{5\beta} = (0.5 - \mu) \cdot \frac{M_c}{\rho \cdot V_0}$$

V = degree of Swelling (after swelling/initial Volume)

μ = ค่าคงที่ของ Huggin (ระบบยางธรรมชาติ-เบนซิน = 0.45)

ρ = ความหนาแน่นของโพลีเมอร์

V_a = Molar Volume ของ swelling medium

M_c = average Molecular weight between two Crosslinks

หรือ
$$V_0 = \left[(0.5 - u) \frac{N}{V_a} \right] V^{-5/3}$$

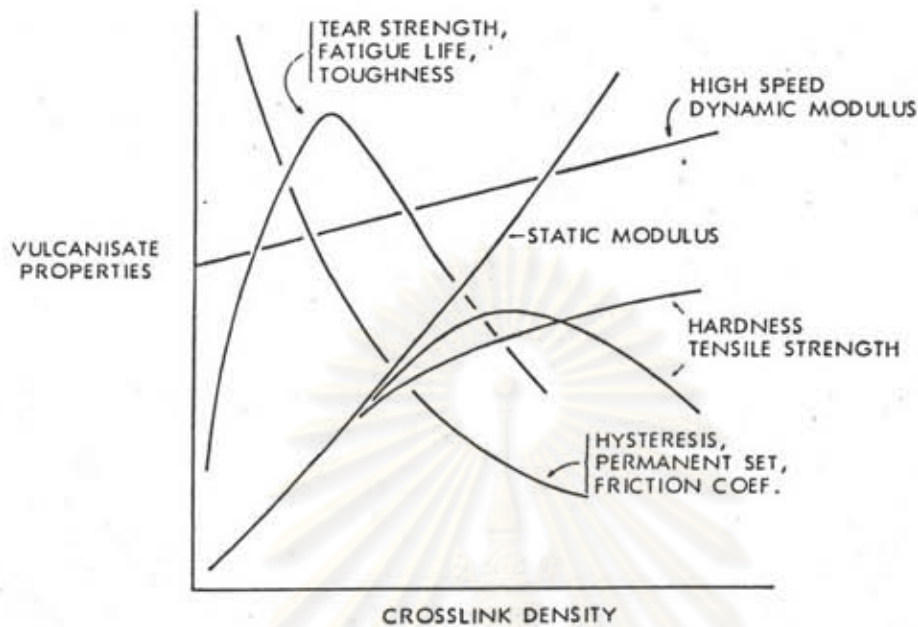
เมื่อ V_0 = Crosslinking Density (C.L./ cm³)

N = Avogadro constant

3.2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลแคนไนซ์กับความหนาแน่นครอสลิงค์ ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นครอสลิงค์กับค่าแรงดึงจะเป็นความสัมพันธ์ตรงต่อกันคือถ้าค่าความหนาแน่นสูงค่าแรงดึงจะสูงตาม ถ้าต่ำก็จะต่ำตามกัน ค่าแรงดึงเมื่อขาดก็เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นครอสลิงค์เช่นกัน ถ้าการครอสลิงค์สูงหรือต่ำเกินไปก็จะให้ค่า σ_{eng} ไม่ดี ค่า σ_{eng} จะดีที่สุดในช่วงการวัลแคนไนซ์ที่เหมาะสม แต่ ค่าการต่อต้านไอโซน ไม่ขึ้นกับค่าความหนาแน่นครอสลิงค์ ผลรวมของความสัมพันธ์ แสดงจากรูปที่ 3.2

3.2.4 ผลของโครงสร้างของครอสลิงค์ต่อคุณสมบัติทางกายภาพของยางวัลแคนไนซ์ จากผลข้างต้นส่วนใหญ่จะเห็นว่าขึ้นกับค่าครอสลิงค์เป็นหลักในทางปฏิบัติแล้วชนิดของครอสลิงค์หรือโครงสร้างก็มีความสำคัญไม่แพ้กัน โครงสร้างของครอสลิงค์แบ่งเป็นสามกลุ่มคือ C-C, C-S-C, C-(S)_x-C กลุ่มสุดท้ายนี้จะขึ้นกับค่า x สะพานเชื่อมสายโมเลกุลใหญ่จะยาวขึ้นเมื่อค่า x สูงขึ้น แต่จะสามารถคลาดหรือขาดง่ายถ้าพบกับความเครียดทางกลแต่ความยาว x นี้จะ ไม่มีความแตกต่างกันมาก แต่จะต่างกันมากในกรณี C-C ครอสลิงค์ ครอสลิงค์ชนิดนี้โมเลกุลจะยึดกันเองด้วยความ

แข็งแรงมากกว่าและระยะทางก็มากกว่ายังผลให้ความยืดหยุ่นระหว่างสายโซ่ดีกว่าด้วย นอกจากนี้โครงสร้างทางตำแหน่งและพลังงานของพันธะทางเคมีก็แตกต่างกัน

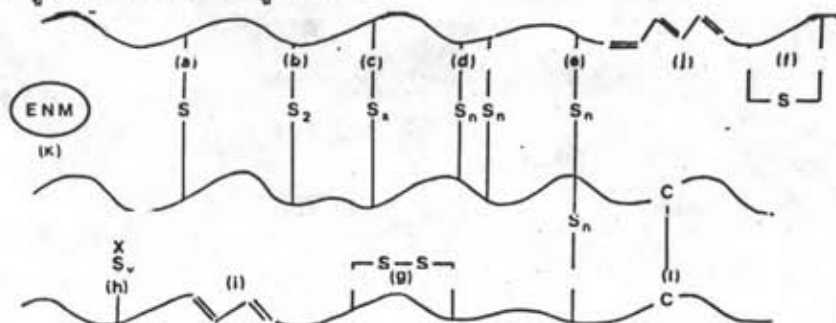


รูปที่ 3.2 รูปแสดงคุณสมบัติทางกายภาพต่าง ๆ กับค่า crosslink density

ค่าพลังงาน พันธะชนิดต่าง ๆ แสดงมีค่าดังนี้³⁷⁻³⁸

ชนิดพันธะ	-----C-S _x -----C-----	พลังงาน	<64 kcal/mol
ชนิดพันธะ	-----C-S-----S-C--	พลังงาน	=64 kcal/mol
ชนิดพันธะ	-----C---S---C---	พลังงาน	=68 kcal/mol
ชนิดพันธะ	-----C-C-----	พลังงาน	=84 kcal/mol

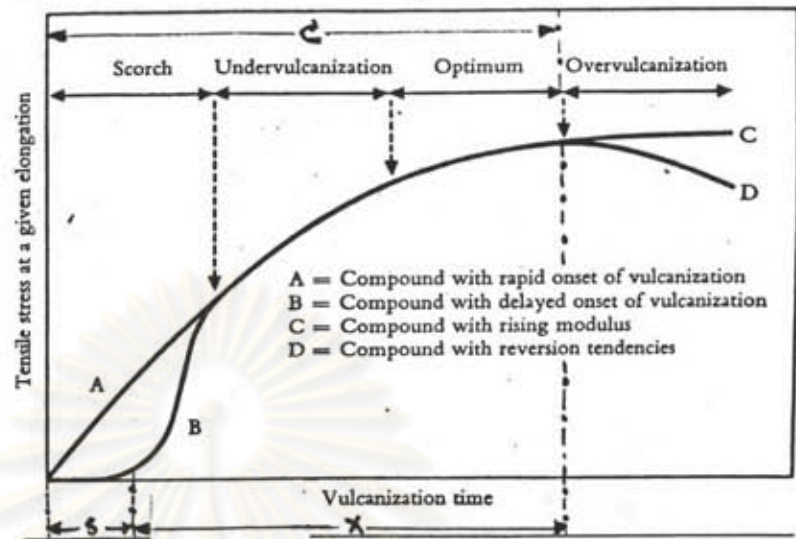
จะเห็นว่า -C-C-- จะมีพลังงานพันธะสูงกว่าพันธะชนิดอื่น ๆ โดย -C-S_x-C- จะมีค่าเอนทัลปีที่สุด สรุปรูปเป็นข้อดีของโครสลิงค์แบบ -C-C-, C-S-C จะให้ค่าคุณสมบัติ Permanent set, Compression set, Heat stability, Marten's compression rolling-ball test (ค่า heat-build-up), Resistance to reversion ดีที่สุด ส่วนข้อดีของกลุ่มโครสลิงค์ยาว -C-(S)_x-C- คือ Tensile Strength, Rebound resilience, Abrasion resistance, Fatigue cracking จะดีที่สุดในแง่ที่ว่าอย่างไรก็ตามบางครั้งการวัลแคนไนซ์ก็เกิดรวม ๆ กัน หลายรูปพร้อมกันก็ได้เป็นรูปที่ 3.3³⁷⁻⁴⁶



รูปที่ 3.3 รูปแสดงโครงข่ายแบบต่าง ๆ ของ crosslink

ขั้นตอนของการวัลแคนไนซ์และลักษณะของการวัลแคนไนซ์จากภาพ ระยะเวลาของการวัลแคนไนซ์สัมพันธ์กับค่าเทนไซส์ที่ระยะความยาวที่กำหนดตาม รูปที่ 3.4

รูปที่ 3.4 รูปแสดงลำดับ
ขั้นของการเกิดวัลแคนไนซ์



จะประกอบด้วยปฏิกิริยาที่ระยะต่าง ๆ คือ ระยะ Scorch หรือระยะเข้าสู่การวัลแคนไนซ์ ระยะวัลแคนไนซ์ยังไม่เต็มที่ , ระยะการวัลแคนไนซ์พอ , ระยะการวัลแคนไนซ์มากเกินไปโดยระยะเวลาต่าง ๆ จะมีดังนี้ ระยะ S คือช่วงเวลาหน่วง (definite delay³⁸) ระยะเวลา X คือช่วงเวลาครอสลิงค์ (Crosslinking Period) ระยะ S+X หรือ C คือระยะเวลาบ่มทั้งหมด (Cure time) ที่ระยะเวลาแสดงเป็นการวัลแคนไนซ์มากเกินไปจะแสดงถึงลักษณะการวัลแคนไนซ์ที่เส้น C จะแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของค่า tensile ตลอดหรือบางครั้งเรียกว่า marching cure เส้น D แสดงถึงค่า Tensile ที่ลดลงหรือเรียก reversion cure ส่วนอีกแบบไม่แสดงในรูปคือจะขนานกับเส้นเวลาวัลแคนไนซ์เป็นการแสดงถึงค่า Tensile คงที่หรือเรียกว่า Plateau cure

ระยะ Scorch หรือระยะเข้าสู่การวัลแคนไนซ์ เป็นระยะเวลาที่ส่วนผสมเริ่มแข็งหรือหนืด เป็นผลให้สภาพการไหล ลดลง

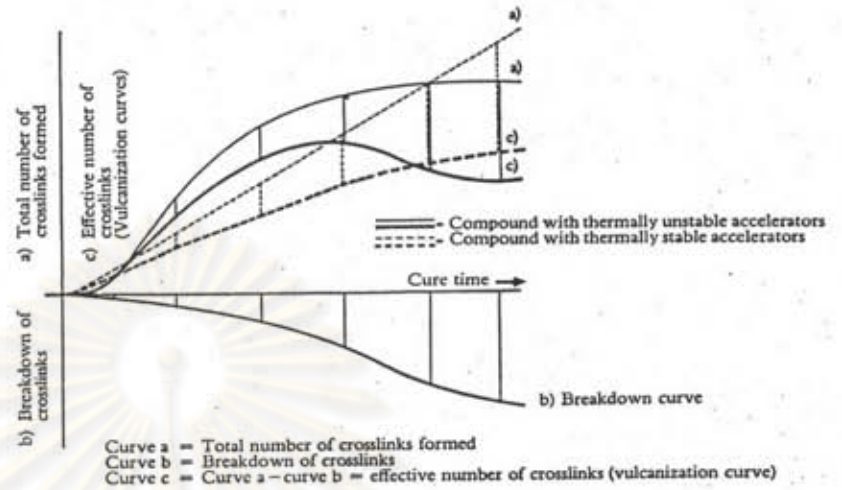
ระยะ undervulcanization ระยะที่ค่าความหนาแน่นครอสลิงค์จะสูงพอเหมาะ แต่ค่า Tensile อาจจะไม่สูงขึ้นตลอด แต่ความหนาแน่นครอสลิงค์ยังไม่สูงเต็มที่ แต่ค่าโดยทั่วไปยังไม่ถึงจุดที่มันควรจะเป็น โดยเฉพาะค่า Tensile ยังสูงไม่มากพอ และค่าสูงสุดที่ขาดยิ่งสูงมากค่าความต่อต้านความร้อนยังต่ำ และค่าต่อต้านการฉีกขาดจะดี พร้อม ๆ กับค่าต่อการลิก

ระยะ optimum Vulcanization ระยะนี้ค่าความหนาแน่นครอสลิงค์จะสูงพอเหมาะแต่ค่า Tensile อาจจะไม่สูงที่สุดก็ได้แล้วแต่ชนิดของธรรมชาติในการเกิดวัลแคนไนซ์ซึ่งในทางปฏิบัติการต้องการค่า tensile เท่าไรนั้นจะขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการใช้งานในแต่ละประเภทเป็นหลัก

ระยะ Overvulcanization³⁸⁻⁴⁰ ระยะที่ค่า tensile จะขึ้นกับธรรมชาติของยางในกลุ่มยางสังเคราะห์บางตัวจะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย แต่ในยางธรรมชาติค่านี้จะลดลงเป็นลักษณะของ reversion ตามเส้นกราฟ D ในรูปที่ 3.4 แต่ยังขึ้นกับชนิดของสารที่ใส่ลงเป็นตัวเร่งผิว

(Accelerator) ที่จุดมีค่าการครอสลิงค์จะแสดงถึงค่าเสถียรภาพความร้อนด้วยในกรณีของ reversion จะเกิดจากการย้อนแยกกันของปฏิกิริยาสองชนิด คือ ปฏิกิริยา crosslinking หรือบางทีเกิด Cyclic และปฏิกิริยาการย้อนกลับของโพลิเมอร์ (Depolymerizing reaction) ที่เกิดจากอุณหภูมิของปฏิกิริยาในขณะนั้นตามรูปแสดงที่ 3.5 ผลคือเส้นกราฟ C เป็น reversion

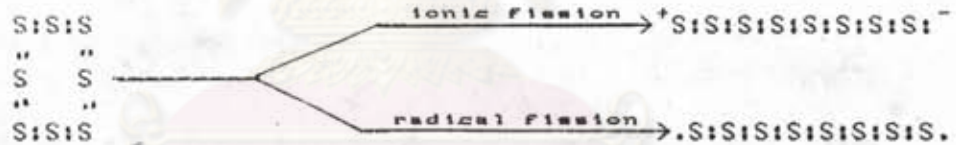
Vulcanization curves for accelerators of varying stability. Reversion and rising characteristic of modulus



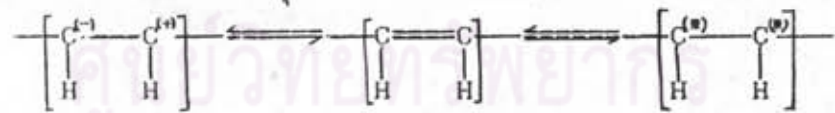
รูป 3.5 รูปแสดงการวัลแคนไนซ์ที่มีตัวเร่งเข้าร่วมปฏิกิริยา

3.2.5 การวัลแคนไนซ์โดยซัลเฟอร์ (Sulphur Vulcanization)^{37,40}

3.2.5.1 การวัลแคนไนซ์โดยซัลเฟอร์ที่ปราศจากตัวเร่ง กลไกของการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจาก Sulphur แตกตัว โดยสองลักษณะคือ ionic และ radical

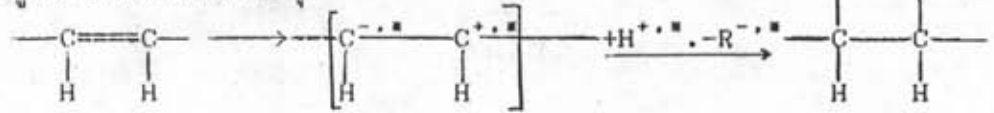


ในขณะที่เดียวกันสายโซ่อย่างก็จะมีเตรียมพร้อมสำหรับการเข้าปฏิกิริยา เช่นกัน โดยที่ตำแหน่ง - methylene เกิดเป็นสถานะสมดุล (Mesomeric equilibrium) ใน olefine ขึ้นต้น



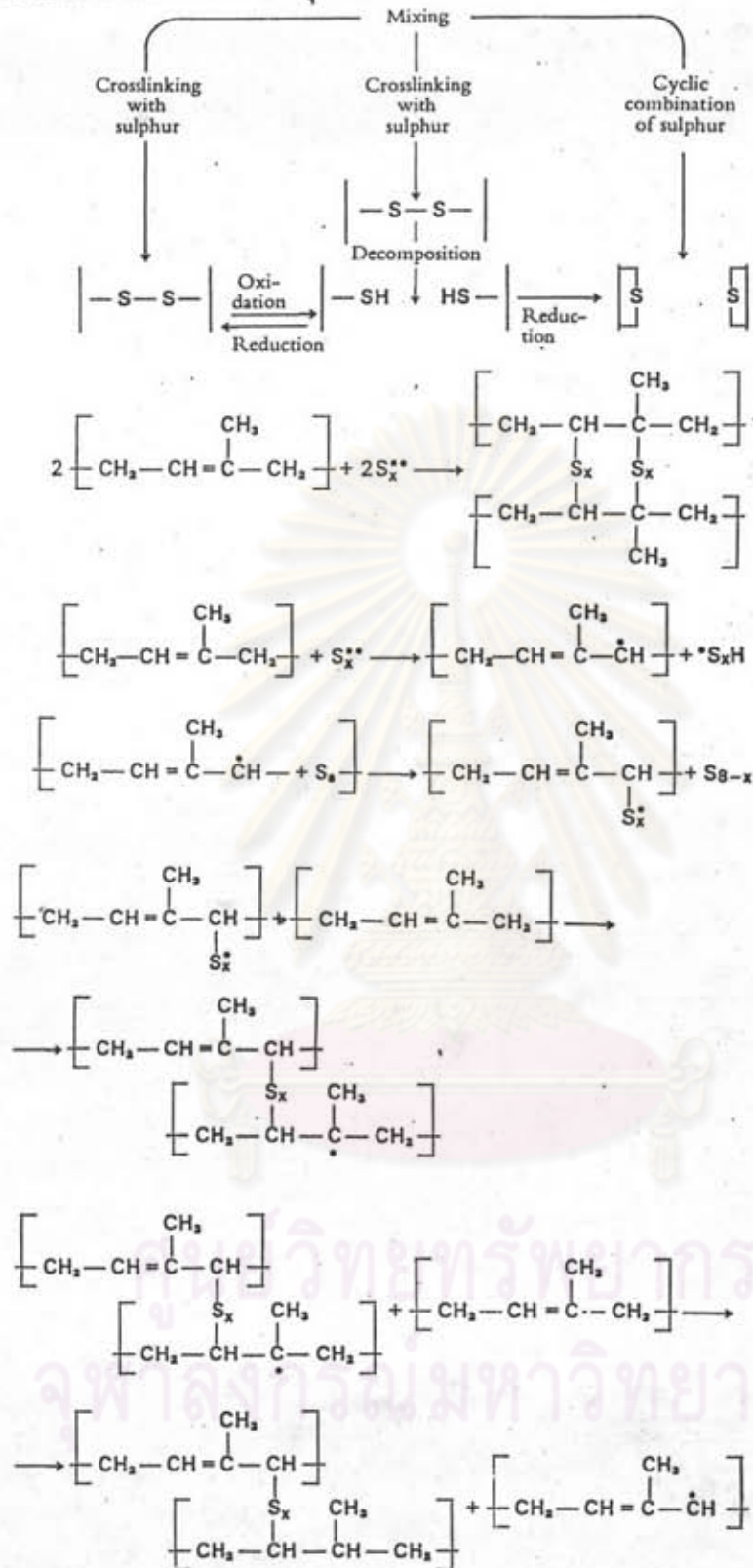
ถ้าเป็นผลทาง ionic คู่ -electron จะ shifts สมบูรณ์ที่ข้างหนึ่งข้างใดของอะตอม ประจุ + ก็จะไปจับพอดี เกิดปฏิกิริยาเพิ่มที่ C อะตอม

ถ้าเป็นผลทาง radical อิเล็กตรอนตัวหนึ่งของคู่ จะ Shifts บน C อะตอมที่เป็นพันธะคู่เดิมโดยไม่เปลี่ยนประจุ

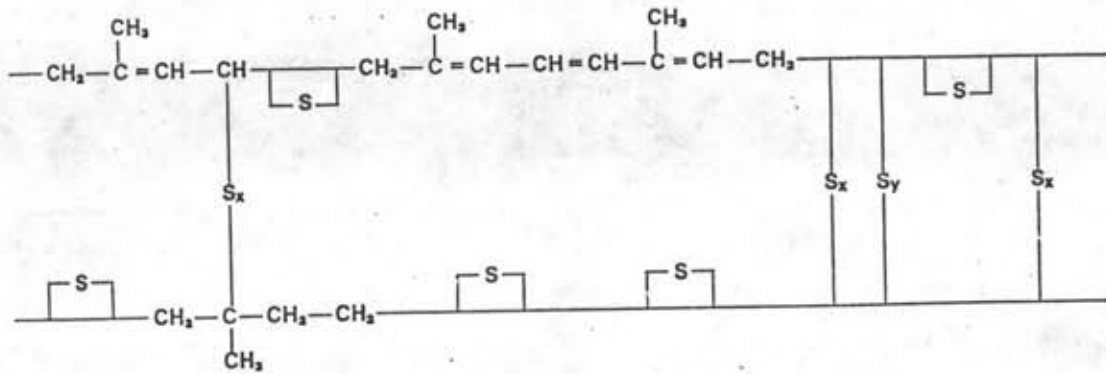


-,+ ionic addition *,* radical addition

ในกรณีที่เป็นยางจะแสดงเป็นภาพสรุปได้ดังนี้

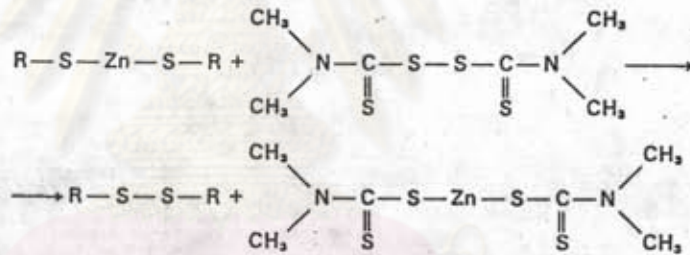
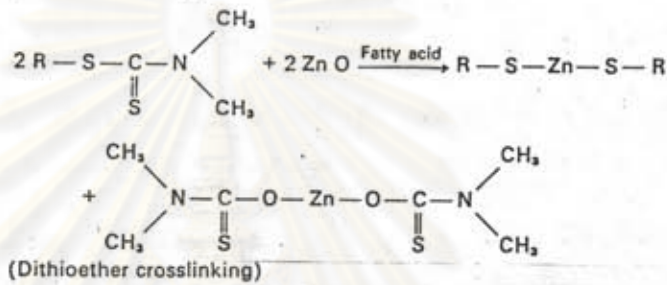


จากกลไกข้างต้นเป็นของ L. Bateman จะได้โครงสร้างทั่วไป⁴⁰ เป็น

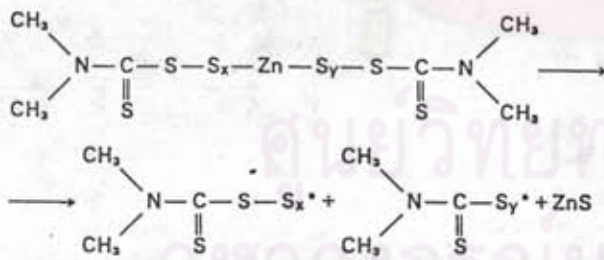


3.2.5.2 การวัลแคนไนซ์โดยซัลเฟอร์ที่มีตัวอย่างร่วมปฏิกิริยา⁴⁰

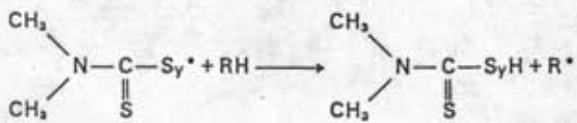
กลไกของปฏิกิริยาที่มี Polythiocarbamic acid เป็นตัวเร่งและมี Zinc oxide เป็นตัว reconvert โดยหลักกว้างที่สุดในการนี้ จะมีสมการปฏิกิริยา เป็น (Zinc crosslinking)



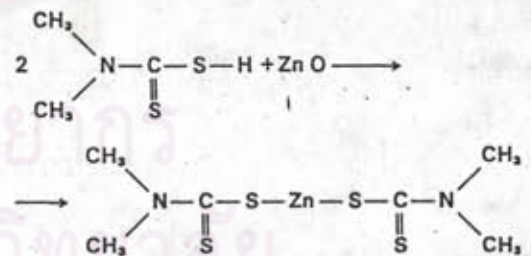
(Fission of accelerators)



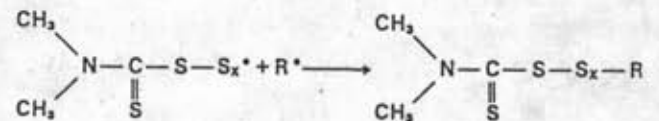
(Formation of chain radicals)



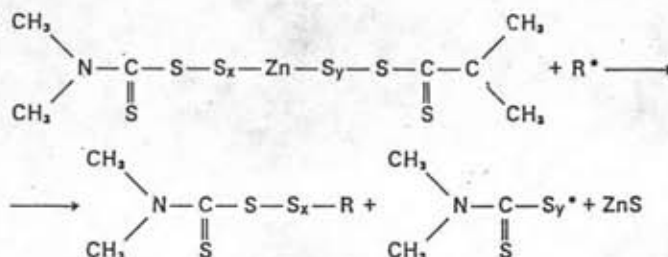
(Regeneration of accelerators)

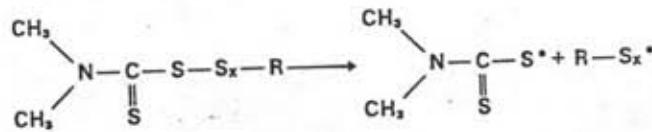


(Addition of polythiocarbamate to polymer chain)



(Reproduction of polythiocarbamate radicals)



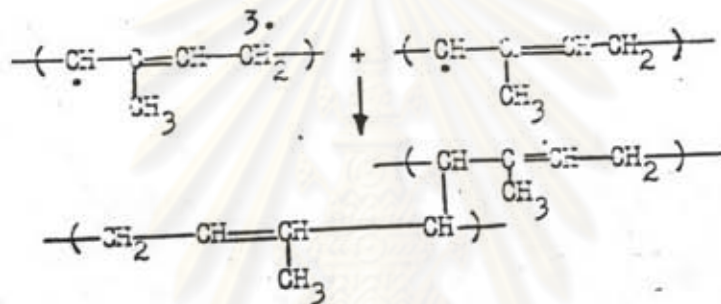
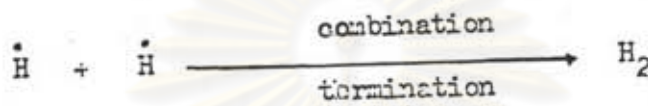


(Crosslinking)

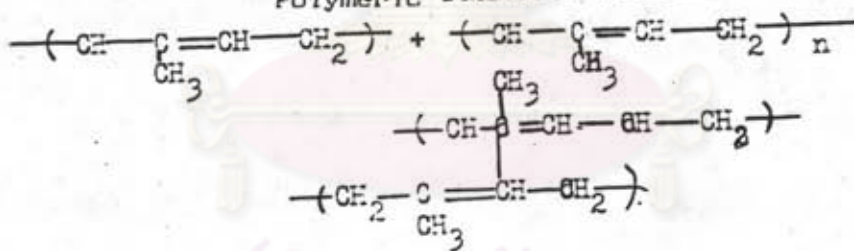


3.2.6 การวัลแคนไนซ์โดยรังสีที่ปราศจากตัวไวปฏิกิริยา^{20,33,34}

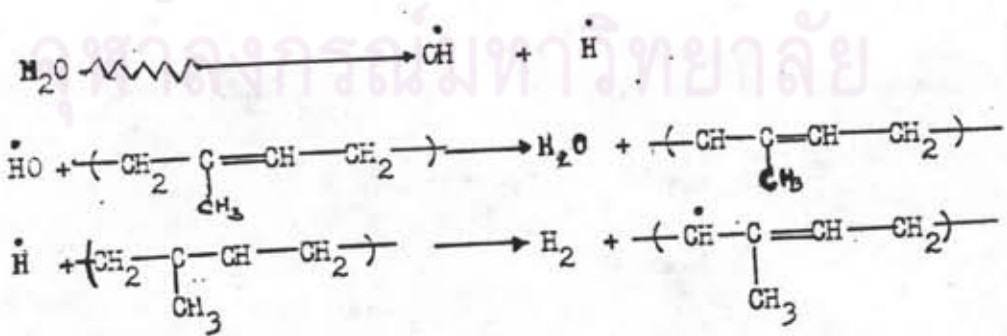
การเกิด Polymeric Radical เกิด H[•] ที่ตำแหน่ง - Methylene



Polymeric radical + Natural rubber

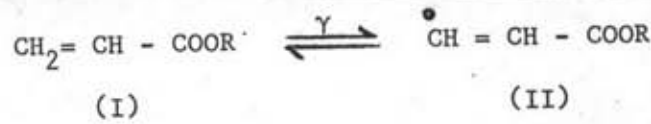
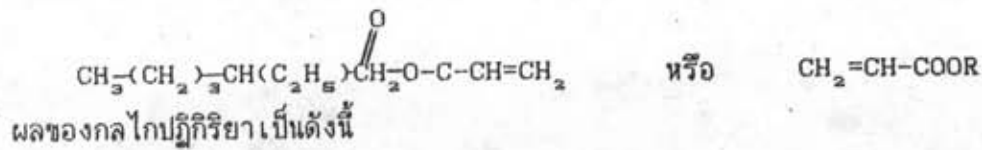


ถ้ามีน้ำเข้าร่วมจะเกิด ionize น้ำเพิ่ม radical เป็น

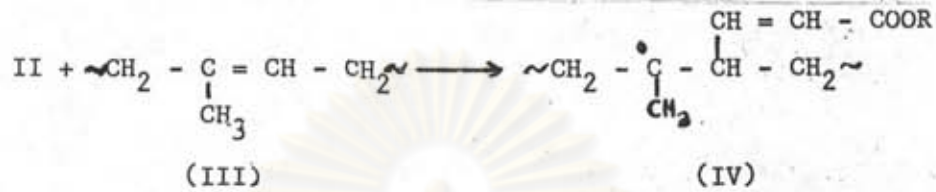


3.2.7 การวัลแคนไนซ์โดยรังสีที่มีตัวไวปฏิกิริยาเข้าร่วม^{20,33,34}

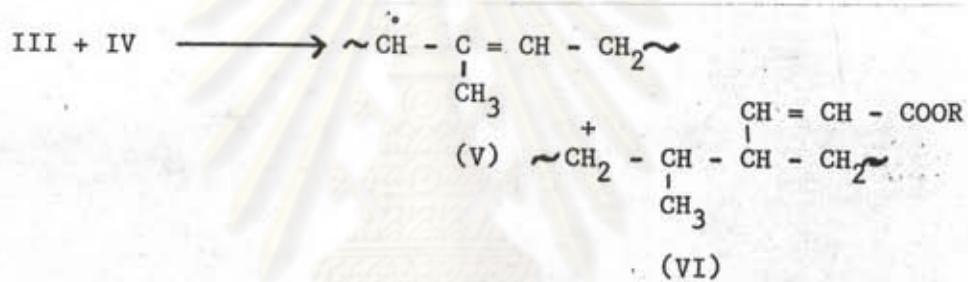
โดยตัวไวปฏิกิริยาในที่นี้คือ 2 EHA มีสูตรทั่วไปเป็น¹⁶



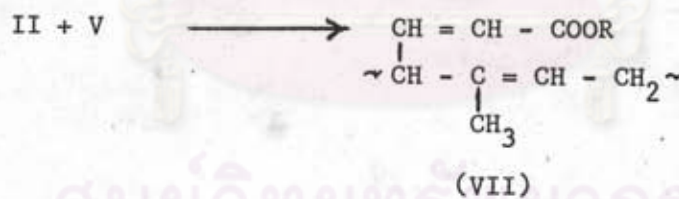
โดย acrylate free radicals จะว่องไวกว่าสายโพลิเมอร์ จะไปจับ double bond ที่ใกล้ที่สุด



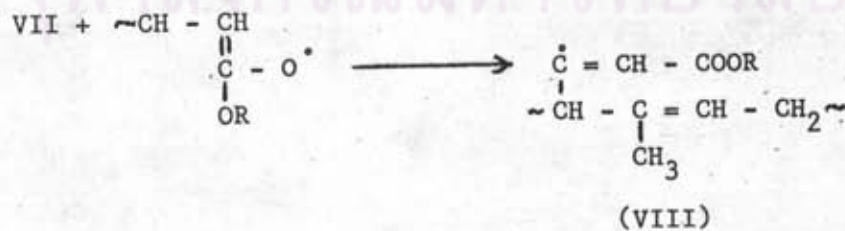
rubber free radicals จะดึง H อะตอมจากกลุ่ม α - methylene จากสายโพลิเมอร์ใกล้ที่สุด ทำให้เกิด rubber free radicals ใหม่ขึ้น



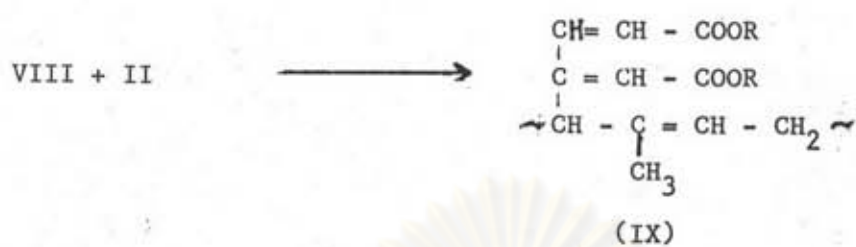
และ



2EHA จับกับ Intermediate ข้างบนเกิดเป็นดังนี้



หรือเพิ่มกิ่งเป็น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย