

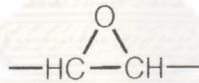
บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 อีพอกซีเรซิน (Epoxy resins)

2.1.1 การเตรียมอีพอกซีเรซิน

อีพอกซีเรซิน คือ พอลิอีเทอร์เรซินที่ประกอบด้วยหมู่อีพอกซี (epoxy group) ที่สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเทอร์โมเซตพลาสติกมากกว่า 1 หมู่ ในโมเลกุล ซึ่งหมู่เหล่านี้อาจอยู่ส่วนในของโมเลกุล แต่ปกติอยู่ส่วนปลายโมเลกุล บางครั้งอาจเรียกรวมสารที่มีหมู่อีพอกซีว่าเป็นออกไซด์ เช่น เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxides) ซึ่งก็คือ อีพอกซีอีเทน (epoxy ethane) หรือ 1,2-อีพอกไซด์ (1,2-epoxide) และหมู่อีพอกซียังรู้จักในชื่อว่ามีออกซิเรน (oxirane group) หรือหมู่เอทอกซิลีน (ethoxyline group) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงแหวนสามเหลี่ยม (3-membered ring) ที่ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเชื่อมต่อกับคาร์บอน 2 อะตอม [1] ดังแสดงในรูปที่ 2.1



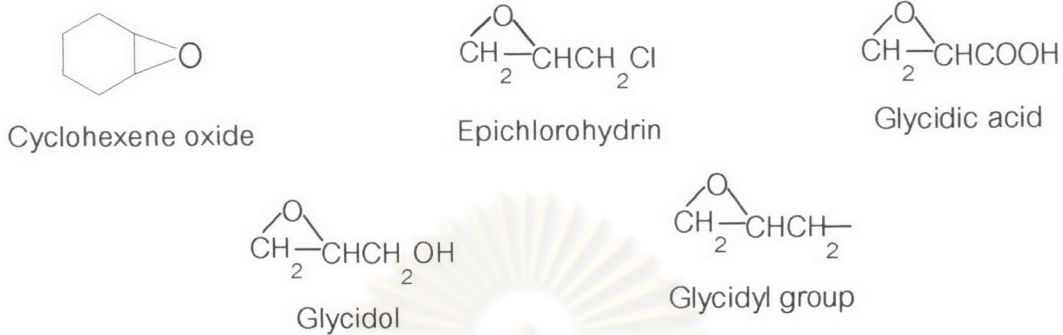
รูปที่ 2.1 หมู่อีพอกซี

เนื่องจากวงแหวนสามเหลี่ยมของหมู่อีพอกซีมีความเครียดสูงจึงว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับสารต่างๆ มากมาย โดยเฉพาะกับสารที่ให้โปรตอน (proton donors) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งปฏิกิริยานี้มีผลทำให้สายโซ่โมเลกุลขยายขนาดยาวขึ้นและ/หรือเกิดการเชื่อมขวางโมเลกุล โดยไม่มีการปลดปล่อยสารโมเลกุลเล็กๆ เช่น น้ำ ออกมา กล่าวคือ เป็นปฏิกิริยาแบบ rearrangement polymerization ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการบ่มมีการหดตัวต่ำกว่าเทอร์โมเซตพลาสติกอื่นๆ



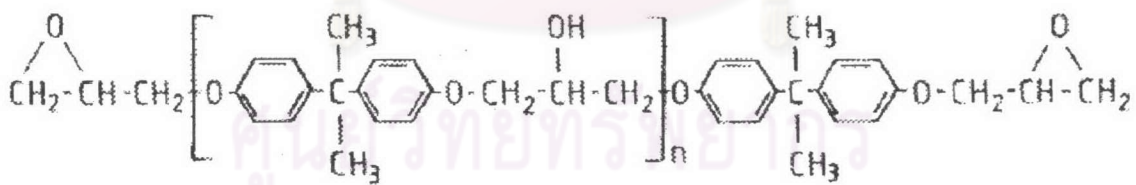
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับสารที่ให้โปรตอน [2]

อีพอกซีเรซินสามารถจำแนกได้หลายประเภท โดยพิจารณาจากหมู่อีพอกซีที่อยู่ส่วนปลายของโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 หมู่อีพอกซีแบบต่างๆ [1]

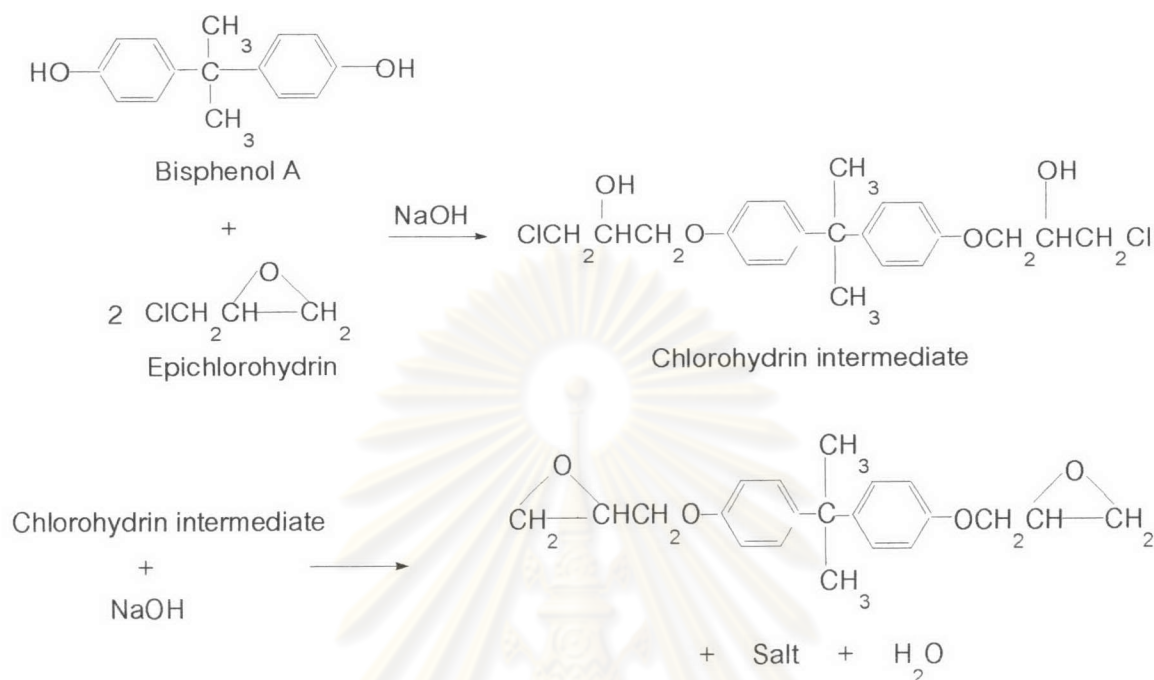
นอกจากนี้ ภายในโมเลกุลอาจเป็นอะลิฟาติก (aliphatic) ไซโคลอะลิฟาติก (cycloaliphatic) หรืออะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน (aromatic hydrocarbon) หรือไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน (non-hydrocarbon) และมีขั้วได้ และอาจมีส่วนที่ไม่อิ่มตัวด้วย จึงทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการบ่มมีสมบัติหลากหลาย อย่างไรก็ตาม อีพอกซีเรซินที่นิยมใช้มากที่สุดในทางการค้า (80-90%) สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างบิสฟีนอล-เอ (bisphenol A) และอีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin) ได้เป็นไดโกลซิไดลอีเทอร์ของบิสฟีนอล-เอ (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ DGEBA [1]

n มีค่าจาก 0 ถึง 25 ซึ่งค่านี้สามารถบอกถึงการใช้งานของเรซินได้ ถ้า $n = 0$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ไดโกลซิไดลอีเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 340 กรัม/โมล เรซินที่มีค่า n ประมาณ 1 หรือต่ำกว่าจะเป็นของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้า n มีค่ามากกว่า 1 จะเป็นของแข็งเปราะ ดังนั้น อีพอกซีที่ยังไม่ได้บ่มจะเป็นพอลิเมอร์ที่มีระดับพอลิเมอร์ไรเซชันต่ำ โดยเรซินเหลวทางการค้าส่วนใหญ่ประกอบด้วย DGEBA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำรวมอยู่กับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มีอยู่เพียงเล็กน้อย

การสังเคราะห์หมอนอเมอริก DGEBA ทำโดยนำอิพิคลอโรไฮดรินมาทำปฏิกิริยากับบิสฟีนอล-เอ ภายใต้ภาวะที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การสังเคราะห์หมอนอเมอริก DGEBA [1]

จากรูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาเกิดเป็นสองขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดคลอโรไฮดริน intermediate ขึ้นก่อน

ขั้นที่ 2 คลอโรไฮดริน intermediate ถูกดึงน้ำและหมู่ฮาโลเจนออก (dehydrohalogenation) ได้เป็นไกลซิดิลอีเทอร์ของบิสฟีนอล-เอ นอกจากนี้ กรดเกลือที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับ NaOH ได้เป็นเกลือโซเดียมคลอไรด์

จากสมการในรูปที่ 2.5 จะได้ว่าบิสฟีนอล-เอ 1 โมล เข้าทำปฏิกิริยากับอิพิคลอโรไฮดริน 2 โมล ซึ่งในความเป็นจริงพบว่าได้ไดไกลซิดิลอีเทอร์ออกมาปริมาณน้อยกว่า 10% ดังนั้น ในทางปฏิบัติ จำเป็นต้องใช้อิพิคลอโรไฮดรินมากเกินไป (2-10 เท่า) จึงจะได้เป็นหมอนอเมอริก DGEBA จำนวนมาก ทั้งนี้ อิพอกซีเรซินเหลวในทางการค้ามักมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 300-400 กรัม/โมล และถ้าต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นอาจทำได้โดยลดปริมาณอิพิคลอโรไฮดรินที่มากเกินไป และใช้ภาวะที่เป็นด่างเข้มข้นมากขึ้นเพื่อให้หมู่อิพอกซีทำปฏิกิริยากับบิสฟีนอล-เอเพิ่มขึ้น และต้องระวังในการกำจัด NaOH และสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ

อีพอกซีเรซินเหลว (Liquid epoxy resins)

การเตรียมอีพอกซีเรซินเหลวทำโดยป้อนอีพิดคลอโรไฮดรินและบิสฟีนอล-เอเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 10 : 1 แล้วเติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 20-40% เข้าไปในภาชนะอย่างช้าๆ ขณะที่ให้ความร้อนแก่สารละลายจนถึงจุดเดือด และให้สารละลายเดือดต่อไปจน NaOH จำนวน 2 โมล ต่อบิสฟีนอล-เอ 1 โมล ถูกเติมเข้าไปจนครบ โดยสารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น และอีพิดคลอโรไฮดรินที่เหลือจากปฏิกิริยาจะถูกกำจัดออกด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศ แล้วจึงเติมตัวทำละลายเฉื่อยเข้าไปในเรซิน ซึ่งปฏิกิริยาจะเสร็จสมบูรณ์ภายใต้ภาวะที่มีสารละลาย NaOH มากเกินพอ เรซินจะแยกอยู่ในน้ำเกลือ และทำการล้างด้วยน้ำจนได้เรซินใส ส่วนตัวทำละลายจะถูกกำจัดออกด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศต่อไป [3]

อีพอกซีเรซินแข็ง (Solid epoxy resins)

การเตรียมอีพอกซีเรซินแข็งทำโดยป้อนอีพิดคลอโรไฮดรินและบิสฟีนอล-เอเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ในอัตราส่วนตามทฤษฎี โดยมีอีพิดคลอโรไฮดรินมากเกินพอเล็กน้อย แล้วผสมสารละลาย NaOH เข้าไปให้เข้ากันอย่างดี ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์ภายหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง ผลที่ได้เป็นก้อนคล้ายท็อปปี้ ซึ่งทำให้เกิดการแยกเฟสด้วยการเติมตัวทำละลายเฉื่อย โดยน้ำเกลือจะถูกแยกออกมา และล้างสารละลายเรซินด้วยน้ำเพื่อกำจัดเกลือที่เหลือค้างอยู่ ซึ่งเมื่อกำจัดตัวทำละลายด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศ จะได้อีพอกซีเรซินแข็งออกมา [3]

2.1.2 การบ่มอีพอกซีเรซิน

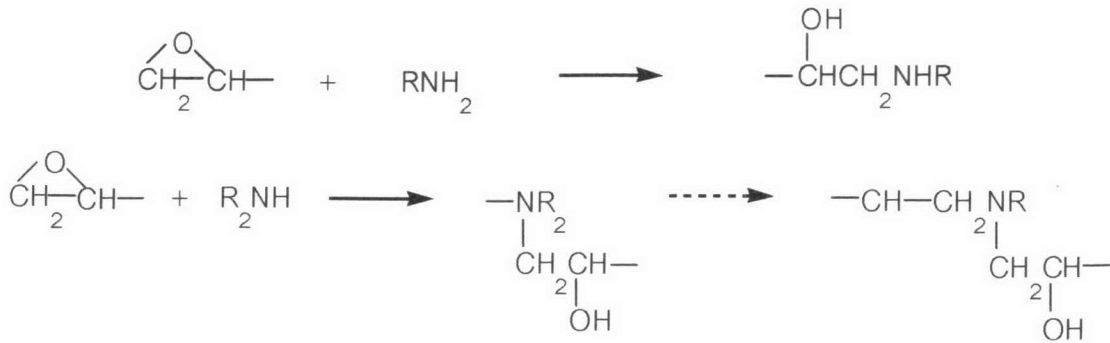
การบ่มอีพอกซีเรซินเพื่อเปลี่ยนเป็นเทอร์โมเซตพลาสติกซึ่งเป็นโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ ที่ไม่ละลายหรือหลอมเหลว สามารถเกิดได้ที่หมู่ฟังก์ชันซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาที่อยู่ในโมเลกุล จากการศึกษากลไกการบ่มของอีพอกซีเรซินชนิดไดโกลซิดิลอีเทอร์ พบว่า การเชื่อมขวางอาจเกิดได้ทั้งที่หมู่อีพอกซีหรือหมู่ไฮดรอกซิลของ DGEBA ของอีพอกซีเรซิน นอกจากนี้ การเชื่อมขวางยังสามารถเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของอีพอกซีด้วยตัวเอง หรือโดยปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับโมเลกุลอื่นที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาทั้งที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบบแรกเรียกว่า โฮโมพอลิเมอไรเซชัน (homopolymerization) หรือ corrective curing และแบบหลังเป็นแบบรวมตัว (addition reaction) หรือ catalytic curing reaction [3]

สารบ่ม (curing agent) หรือสารทำให้แข็ง (hardeners) จะมีหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาในโมเลกุลตั้งแต่ 2 หมู่ขึ้นไปที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกซีได้ สารบ่มที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ สารประกอบเอมีนทั้งชนิดอะลิฟาติกและอะโรมาติก เช่น ไดเอทิลีนไตรเอมีน (diethylene triamine, DETA) สมบัติของผลิตภัณฑ์นอกจากจะขึ้นกับชนิดของอีพอกซีพรีพอลิเมอร์แล้ว ยังขึ้นกับประเภทของสารบ่มที่ใช้อีกด้วย สารบ่มจะช่วยให้ใช้เวลาในการบ่มสั้นลง และได้สมบัติสุดท้ายที่ต้องการ สารบ่มจำพวกแอนไฮไดรด์ (anhydrides) จะให้อีพอกซีที่มีสมบัติความเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี มีเสถียรภาพทางความร้อนและดินฟ้าอากาศสูง สารบ่มจำพวกอะโรมาติกเอมีน (aromatic amines) ทำให้ได้อีพอกซีที่ทนอุณหภูมิสูง แต่ต้องใช้อุณหภูมิในการบ่มสูงด้วยเช่นกัน สารบ่มจำพวกเอมีนสายโซ่ตรงจะช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงอย่างรวดเร็ว และสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ ยังมีสารบ่มประเภทอื่นที่มีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น แอลกอฮอล์ ยูเรีย ยูรีเทน และไอโซไซยาเนต เป็นต้น

ในการบ่มอีพอกซีสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการบ่ม (catalysts or accelerators) จำพวกกรดลิวอิส (Lewis acids) ร่วมกับสารบ่ม เช่น โบรอนไตรฟลูออไรด์ (borontrifluoride) สารเชิงซ้อนของโบรอนไตรฟลูออไรด์กับโมโนเอทิลีนเอมีน (monoethyleneamine) หรือสแตนนัสออกโทเอท (stannous octoate) บางครั้งอาจใช้สารเจือจางหรือไดลูเอนต์ (diluent) ใส่เพื่อลดความหนืดและเพิ่มระยะเวลาการเก็บเรซินก่อนใช้ (shelf life) ลดการคายความร้อนจากปฏิกิริยา (exotherm) ลดการหดตัว และลดต้นทุนการผลิต ตัวอย่างของไดลูเอนต์ ได้แก่ บิวทิลไกลซิไดลอีเทอร์ (butyl glycidyl ether) ครีซิลไกลซิไดลอีเทอร์ (cresyl glycidyl ether) และฟีนิลไกลซิไดลอีเทอร์ (phenyl glycidyl ether) [4]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบเอมีน

การบ่มอีพอกซีเรซินชนิด DGEBA ด้วยไดเอมีนจะเกิดได้ 3 ขั้นตอน คือ การขยายขนาดของสายโซ่โมเลกุลเชิงเส้น การเกิดโครงสร้างกิ่ง และโครงสร้างเชื่อมขวาง โดยนิยมใช้เอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ (primary and secondary amines) แต่เอมีนปฐมภูมิจะว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเอมีนทุติยภูมิ โดยเอมีนปฐมภูมิเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกซีเกิดเป็นหมู่ -OH และหมู่เอมีนทุติยภูมิ ซึ่งหมู่เอมีนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่อีพอกซีเกิดเป็นหมู่เอมีนตติยภูมิ และหมู่ -OH ดังนั้น สารบ่มประเภทเอมีนปฐมภูมิทำให้เกิดเอมีนทุติยภูมิ 1 หมู่ และหมู่ -OH 2 หมู่ ต่อหมู่อะมิโน 1 หมู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ขณะที่สารบ่มเอมีนทุติยภูมิทำให้เกิดเอมีนตติยภูมิ 1 หมู่ และหมู่ -OH 1 หมู่ ต่อหมู่อะมิโน 1 หมู่

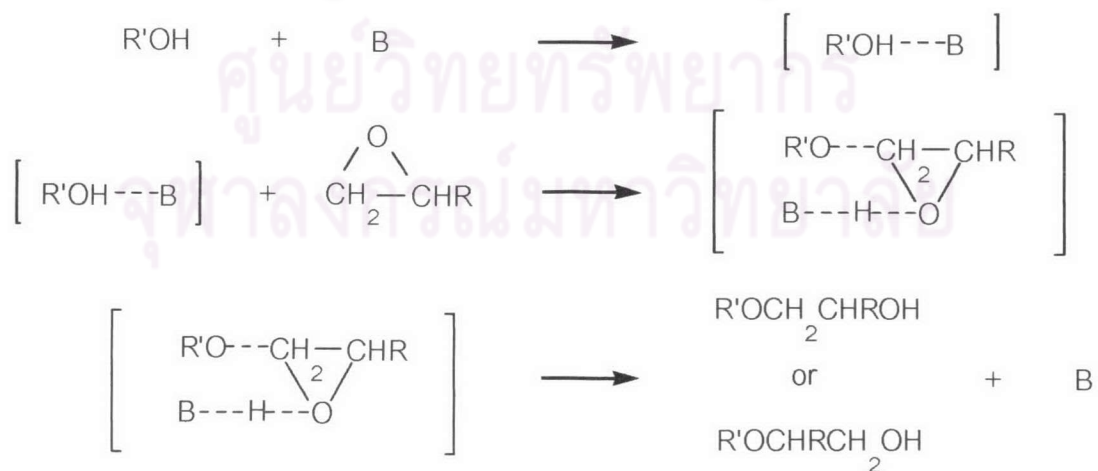


รูปที่ 2.6 ปฏิริยาการบ่มอพิพอกซีเรซินด้วยเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ [3]

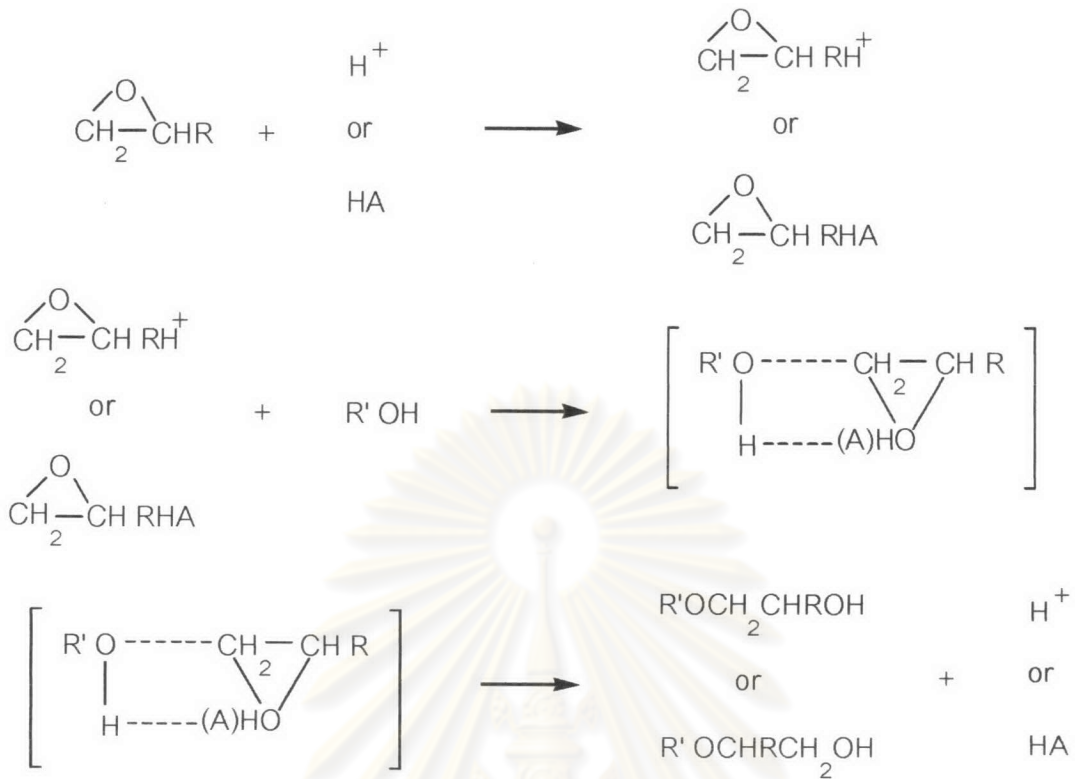
สำหรับเอมีนตติยภูมิ (tertiary amines) จะไม่ใช่เป็นสารบ่ม เพราะไม่มีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิริยา ดังนั้นจึงไม่เกิดปฏิริยาแบบรวมตัวระหว่างเอมีนตติยภูมิและหมู่อพิพอกซี แต่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิริยาในการบ่มอพิพอกซีเรซิน

ปฏิริยาการบ่มด้วยสารประกอบแอลกอฮอล์

ปฏิริยาระหว่างหมู่อพิพอกซีกับแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะต่างๆ จะได้ทั้งแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ($\text{R}'\text{OCHRCH}_2\text{OH}$) และทุติยภูมิ ($\text{R}'\text{OCH}_2\text{CHROH}$) โดยใช้ตัวเร่งและกรดเป็นตัวเร่งปฏิริยา ถ้าในภาวะที่ปราศจากตัวเร่งปฏิริยาจะสามารเกิดได้ที่อุณหภูมิสูง ปฏิริยาที่ถูกร่งปฏิริยาด้วยตัวเร่งและกรดแสดงไว้ในรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ



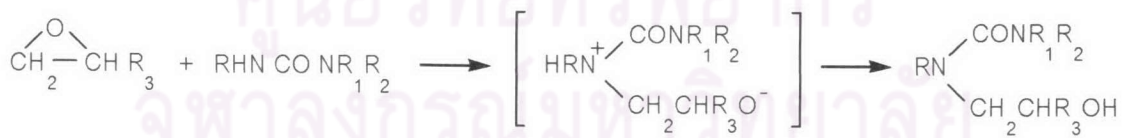
รูปที่ 2.7 ปฏิริยาระหว่างหมู่อพิพอกซีและแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะที่เป็นต่าง [3]



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอพอกซีและแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะที่เป็นกรด [3]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบยูเรีย

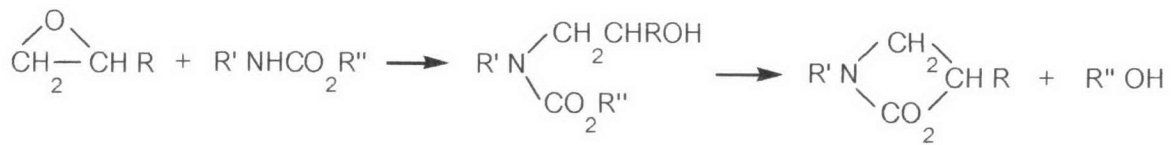
ยูเรียและอนุพันธ์สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอพอกซีได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอพอกซีและยูเรีย [3]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบยูรีเทน

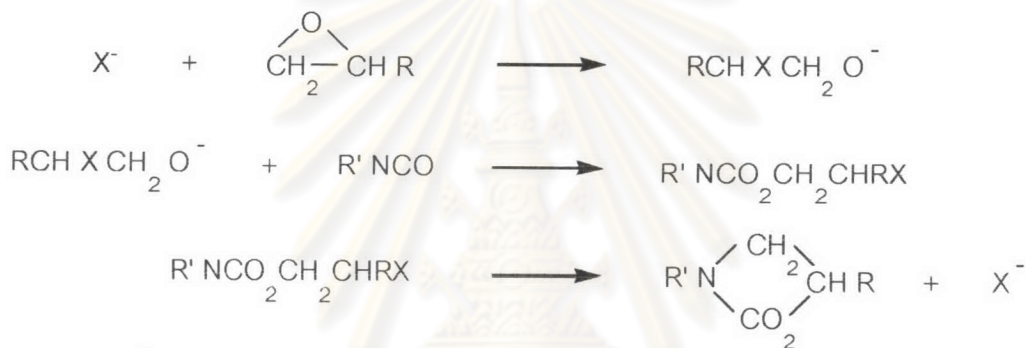
ผลที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างยูรีเทนและหมู่เอพอกซี คือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลยูรีเทน (2-hydroxy ethyl-urethane) และออกซะโซลิโดน (oxazolidone) ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่อิพอกซีและยูรีเทน [3]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบไอโซไซยานาต

ไอโซไซยานาตสามารถเป็นสารบ่มของอิพอกซีเรซินได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเฮไลด์ (quaternary ammonium halides) เอมีนตติยภูมิ (tertiary amines) และอินออแกนิกเฮไลด์ (inorganic halides) เป็นต้น ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยา แสดงไว้ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กลไกของปฏิกิริยาการบ่มอิพอกซีเรซินด้วยสารไอโซไซยานาต [3]

2.1.3 สมบัติและการใช้งานของอิพอกซีเรซิน

อิพอกซีเรซินมีน้ำหนักปานกลาง มีความถ่วงจำเพาะ 1.11-1.18 สามารถรับแรงดึงได้ดีมาก รับแรงอัดได้ดี และรับแรงกระแทกได้ดีพอสมควร มีความแข็งแรงสูง และเมื่ออยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ไฟเบอร์กลาสสามารถรับแรงดึงได้ถึง 65,000 psi โดยมากกว่าเหล็กโครงสร้าง (structural steel) ซึ่งรับได้เพียง 60,000 psi สมบัติพิเศษของอิพอกซีเรซิน คือ สามารถติดได้ดีกับวัสดุอื่น เช่น โลหะ แก้ว พลาสติก เซรามิก และยาง เป็นต้น โดยไม่จำเป็นต้องผิวจะเรียบหรือขรุขระ นอกจากนี้ ยังมีสมบัติอ่อนตัว (flexible) ซึ่งเหมาะสำหรับทำกาวยังยิ่ง อิพอกซีเรซินมีการหดตัวต่ำเมื่อเทียบกับเทอร์โมเซตชนิดอื่นๆ เช่น พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว นอกจากนี้ ยังเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี สามารถทนไฟอาร์คได้ดี ทนความร้อนได้ถึง 600°F และในสภาพการใช้งานปกติจะทนความร้อนได้ในอุณหภูมิ 200-300°F อิพอกซีติดไฟได้แต่เกิดช้าและดับได้เอง มีความทนต่อสารเคมีจำพวก กรด ด่าง และสารละลายได้ดี มีการดูดซึมน้ำในอัตราต่ำ อีกทั้งยังมีเสถียรภาพของรูปร่างสูง

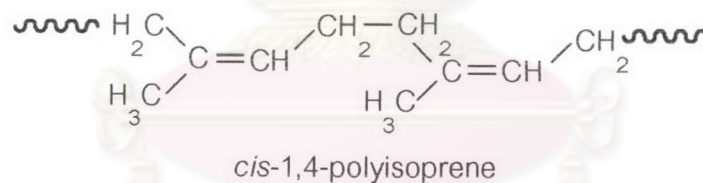
อิพอกซีเรซินได้ถูกนำมาใช้งานในทางการค้าอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถขึ้นรูปได้ง่าย ซึ่งเมื่ออยู่ในรูปของเหลวใช้ทำกาาตีดวัสดุต่างๆ ตีดโครงรังผึ้งอะลูมิเนียม (aluminium honeycomb) ในเครื่องบิน วัสดุเคลือบผิว เช่น พลาสติกเคลือบพื้นถนน โรงงาน และโรงยิมเนเซียม เคลือบกรอบหน้าเครื่องรับโทรทัศน์ ซึ่งทนและถูกกว่าการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ ยังนิยมนำไปหล่อทำแม่แบบระดับงานทดลอง หรือมีปริมาณการผลิตต่ำในอุตสาหกรรมพลาสติก และแม่แบบปั๊มแผ่นโลหะ

ในรูปผลิตภัณฑ์ อิพอกซีนียมนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ไฟเบอร์กลาสที่ต้องการใช้สมรรถนะสูง ใช้ทำชิ้นส่วนเครื่องบิน เฮลิคอปเตอร์ และรถยนต์ เป็นต้น

ในรูปของโฟม ใช้ทำเป็นไส้หรือแกนกลาง (core) เพื่อลดน้ำหนักเพิ่มความแข็งแรงในโครงสร้างแบบแซนด์วิช (sandwich construction)

2.2 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางธรรมชาติ คือ *cis*-1,4-polyisoprene โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติแสดงไว้ในรูปที่ 2.12 เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากต้นยางพารา ที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Hevea Brasiliensis* บางครั้งจึงเรียกว่า “ยางฮีเวีย” (*Hevea rubber*) ต้นยางพาราเป็นต้นไม้ยืนต้น สูงใหญ่ อายุยืน มีมากมายหลายพันธุ์ ซึ่งให้องค์ประกอบของน้ำยางที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.12 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-polyisoprene) [5]

2.2.1 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex)

น้ำยางธรรมชาติจากต้นยางพารามีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำนม เป็นสารแขวนลอยหรือคอลลอยด์ (colloids) ประกอบด้วยองค์ประกอบหลัก เรียกว่า “เซรัม” (serum) และมีอนุภาคของพอลิไอโซพรีนประมาณ 30-45% ขนาด 20-2,000 นาโนเมตร (nm) ลอยตัวแขวนลอยกระจายอยู่ในของเหลวเซรัมในลักษณะไมเซลล์ (micelles) นอกจากนี้ ยังประกอบด้วยสารอื่นๆ ที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber substances) เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และสารอินทรีย์อื่นๆ เช่น แมกนีเซียม แคลเซียม เหล็ก สังกะสี ทองแดง และแมงกานีส เป็นต้น ส่วนประกอบต่างๆ ของน้ำยางแสดงดังตารางที่ 2.1 น้ำยางธรรมชาติมี pH ประมาณ 6.5-7.0 ความหนาแน่นประมาณ 0.97-0.98 g/cm³ และมีความหนืด (viscosity) ไม่แน่นอน

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างส่วนประกอบและปริมาณของสารต่างๆ ในน้ำยางธรรมชาติ [5]

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
เนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC) – พอลิไอโซพรีน	33
โปรตีน	1.4
คาร์โบไฮเดรต	1.6
ไขมัน	1.0
ไกลโคไลปิด (glycolipids) และฟอสโฟไลปิด (phospholipids)	0.6
สารอินทรีย์	0.5
อื่นๆ	0.4
น้ำ	58.5

ความหนืด ปริมาณเนื้อยางแห้งของน้ำยาง และสารต่างๆ ในน้ำยางจะแตกต่างกันอย่างมาก ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุต้นยาง ฤดูกาลกรีดยาง และวิธีการกรีดยาง เป็นต้น ตัวอย่างเช่น การกรีดยางในฤดูฝน จะได้น้ำยางที่มีเนื้อยางแห้งปริมาณน้อยแต่น้ำปริมาณมาก เมื่อกรีดยางใหม่ๆ จะมีอัตราการไหลของน้ำยางสูงสุด และจะค่อยๆ ลดลงในอัตราที่คงที่ จนกระทั่งหยุดไหลในที่สุด การหยุดไหลของน้ำยางหลังกรีดยางเนื่องมาจากการแข็งตัวเป็นก้อนยาง (coagulum) อุดตันท่อน้ำยางที่ถูกตัดขาดจากการกรีดยาง

เสถียรภาพของน้ำยาง

การที่น้ำยางมีสถานะเป็นของเหลวแขวนลอยได้เนื่องจากอนุภาคยางถูกห่อหุ้มด้วยชั้นโปรตีน ซึ่งมีประจุลบ (negative charges) ล้อมรอบ ชั้นโปรตีนจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้แต่ละอนุภาคยางรวมตัวกันเป็นก้อนยางแข็งตกตะกอน เนื่องจากประจุลบที่ล้อมรอบอนุภาคยางจะผลัดกันทำให้อนุภาคยางไม่จับตัวรวมกันเป็นก้อน ยังสามารถลอยตัวกระจายตัวกระจายอยู่ในตัวกลางน้ำได้

การเสถียรภาพของน้ำยาง

เมื่อน้ำยางธรรมชาติไหลออกจากต้นยางไม่กี่ชั่วโมงก็เกิดการตกตะกอนเสถียรภาพ ระยะเวลาการตกตะกอนขึ้นกับอุณหภูมิแวดล้อมและเสถียรภาพของน้ำยางเอง โดยจะเกิดการจับตัวเป็นก้อน แยกส่วนกับน้ำเซรัมไซ และในที่สุดจะเกิดการเน่าเสีย (putrefaction) ให้กลิ่นเหม็น ดังนั้น ชาวสวนยางต้องทำการใส่ “สารรักษาสภาพน้ำยาง” (preservatives) เพื่อป้องกันการเสถียรภาพของน้ำยาง การเสถียรภาพของน้ำยางสามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะคือ

- การตกตะกอนตามธรรมชาติ (natural coagulation หรือ spontaneous coagulation) เมื่อน้ำยางไหลออกจากต้นยาง จะมีจุลินทรีย์ (micro-organisms) เช่นแบคทีเรียในอากาศและในสิ่งแวดล้อมปะปนอยู่ในน้ำยาง เมื่อเวลาผ่านไปจุลินทรีย์จะทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยาง เช่น โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และน้ำตาล เกิดเป็นกรดไขมันระเหยได้ (volatile fatty acid, VFA) เช่น กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก เป็นต้น ภาวะความเป็นกรด (acidity) จะทำลายชั้นโปรตีนที่ห่อหุ้มอนุภาคยางที่มีประจุลบ เป็นผลให้อนุภาคยางเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนแข็งขนาดเล็ก ที่ชาวบ้านเรียกว่า “เม็ดพริก” ซึ่งจะมีขนาดก้อนยางแข็งและปริมาณมากขึ้นเรื่อยๆ รวมทั้งมีกลิ่นเหม็นบูดอันเนื่องมาจากการสลายตัวของโปรตีน

สาเหตุที่คาดว่าเป็นอีกกลไกหนึ่งของการเสียสภาพของน้ำยางธรรมชาติ คือ การไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ของสารประเภทไขมัน (lipid) ซึ่งมีประมาณ 1-2% ในน้ำยาง เกิดเป็นกรดไขมันที่มีประจุลบ (fatty acid anions) สามารถแทนที่โปรตีนที่ห่อหุ้มก้อนอนุภาคยางซึ่งมีประจุลบเหมือนกัน ประจุลบของกรดไขมันเหล่านี้อาจทำปฏิกิริยากับประจุบวกของโลหะ เช่น แคลเซียม (Ca^{2+}) และ แมกนีเซียม (Mg^{2+}) เกิดเป็นตะกอนแข็งของเกลือของกรดไขมันกับโลหะที่ไม่ละลายน้ำ แยกสถานะในที่สุด ไอออนของโลหะเหล่านี้อาจมีอยู่ในน้ำยางอยู่แล้ว หรืออาจเกิดขึ้นภายหลังจากการย่อยของเอนไซม์ (enzymes) ในน้ำยาง เช่น เอนไซม์ไลเปส (lipases)

- การแข็งตัวเนื่องจากกรด (acid coagulation) เนื่องจากการจับตัวเป็นก้อนตามธรรมชาติของยางใช้เวลานาน (> 36 ชั่วโมง) และมีกลิ่นเหม็น ดังนั้น ในการผลิตยางแห้ง เช่น ยางแผ่นรมควัน ยางแท่ง ฯลฯ จึงมีการใช้สารตกตะกอน ได้แก่ สารช่วยให้น้ำยางจับตัวเป็นก้อนแข็ง หรือโคแอกคูแลนต์ (coagulant) ในกรณีของน้ำยางธรรมชาติจะนิยมใช้กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดซัลฟูริกเจือจาง (ประมาณ 2% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) เมื่อใส่กรดเจือจางในน้ำยาง กรดจะแตกตัวให้ไฮโดรเนียมไอออนที่มีประจุบวก เข้าทำปฏิกิริยากับคาร์บอกซิเลทไอออน (R-CO_2^-) ที่อยู่รอบๆ อนุภาคยางเกิดเป็นกรดไขมัน (RCO_2H) ที่ไม่ละลายน้ำรอบอนุภาคยาง เป็นผลให้แรงผลักระหว่างอนุภาคยางอันเนื่องมาประจุลดลงและหายไปในที่สุด เมื่อชั้นห่อหุ้มอนุภาคยางถูกทำลาย อนุภาคยางจึงจับตัวเป็นก้อนยางของแข็งหรือโคแอกคูแลนต์อย่างรวดเร็ว

ปัจจุบันชาวสวนยางนิยมใช้กรดหมดหรือกรดฟอร์มิกเป็นสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการผลิตยางแห้ง เนื่องจากมีราคาถูกและให้ยางแห้งที่มีสมบัติต่างๆ ดี กรดอะซิติกนิยมใช้ในการผลิตยางเครปสีจาง (pale crepe) ส่วนกรดซัลฟูริกสามารถใช้ในการจับตัวของหางน้ำยาง (skim latex) และนิยมใช้กับยางชนิดพิเศษบางชนิดเท่านั้น

การรักษาสภาพน้ำยาง

เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของน้ำยางชาวสวนต้อง “สารรักษาสภาพน้ำยาง” (preservatives) ซึ่งมีหน้าที่คือ

- ทำลาย กัดขวาง หรือระงับการทำงานของจุลินทรีย์ต่างๆ เช่น แบคทีเรียและเอนไซม์ที่จะทำให้น้ำยางเสื่อมสภาพ

- เพิ่มเสถียรภาพการเป็นสารแขวนลอยของน้ำยาง โดยการเพิ่มประจุลบของอนุภาคยาง และเพิ่มแรงยึดเกาะระหว่างพื้นผิวของอนุภาคยางและน้ำ (rubber-water interface) ทำให้สามารถลอยตัวกระจัดกระจาย ไม่รวมตัวเป็นก้อนของแข็งแยกสถานะ สารรักษาสภาพน้ำยางควรมีสมบัติเป็นด่าง เนื่องจากชั้นโปรตีนหุ้มอนุภาคยางมีประจุลบ และมีสมบัติเป็นด่าง ดังนั้น สารรักษาสภาพน้ำยางควรเพิ่ม pH หรือเพิ่มความเป็นด่างให้กับน้ำยาง

- ช่วยป้องกันหรือยับยั้งปฏิกิริยาของอนุมูลโลหะ โดยเฉพาะไอออนของโลหะหนักที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเป็นตะกอนเกลือของโลหะที่ไม่ละลายน้ำ เช่น แคลเซียม และแมกนีเซียม (Mg) อนุมูลของโลหะยังเป็นตัวช่วยในการเจริญเติบโตและอยู่ได้ของจุลินทรีย์ต่างๆ อันเป็นสาเหตุสำคัญของการเสื่อมสภาพของน้ำยาง

สารรักษาสภาพน้ำยางที่สำคัญ ได้แก่ แอมโมเนีย (ammonia) โซเดียมซัลไฟต์ (sodium sulphite, Na_2SO_3) และฟอร์มาลดีไฮด์ (formaldehyde) เป็นต้น

แอมโมเนีย เป็นสารเคมีที่ใช้รักษาสภาพน้ำยางมาเป็นเวลานาน น้ำยางสดจากสวน จะได้รับการเติมสารละลายแอมโมเนีย (ทำให้เจือจางแล้วประมาณ 25%) ลงไปประมาณ 0.03-0.06% ของน้ำหนักยาง ขึ้นกับระยะเวลาและระยะทางจากสวนมายังโรงงานแปรรูปยาง ซึ่งป้องกันการจับตัวของน้ำยางได้ประมาณ 5-11 ชั่วโมง ถ้าต้องการให้นานกว่านี้อาจเพิ่มปริมาณแอมโมเนียในน้ำยางได้ถึงประมาณ 0.35% แอมโมเนียที่เติมลงไปนอกจากช่วยรักษาสภาพน้ำยางแล้ว ยังช่วยหยุดชะงักการเพิ่มปริมาณของจุลินทรีย์ในน้ำยางไม่ให้เพิ่มขึ้น

โซเดียมซัลไฟต์ เป็นสารเคมีที่ช่วยรักษาสภาพน้ำยางในช่วงระยะเวลาสั้น โดยเติมสารละลายลงในถ้วยรองน้ำยางหรือถังรวบรวมน้ำยาง โดยใช้ 0.05% ต่อน้ำหนักยาง และเติมในรูปของสารละลายเข้มข้น 3% โดยหยดลงไปถ้วยรองน้ำยาง 2-3 หยด แล้วเติมส่วนที่เหลือลงในถังรวบรวมน้ำยาง

สารรักษาสภาพที่ดีควรมีลักษณะดังนี้

- ต้องไม่เป็นอันตรายต่อมนุษย์และต้นยางพารา
- ไม่เปลี่ยนสีน้ำยางหรือให้กลิ่นรุนแรง
- ไม่เกิดปฏิกิริยาขัดขวางหรือมีผลใดๆ ต่อกระบวนการแปรรูปยาง
- ควรมีราคาถูกและอยู่ในรูปที่ใช้้งานง่าย

การเลือกใช้ชนิดของสารรักษาสภาพน้ำยางขึ้นกับลักษณะของยางที่ต้องการผลิตเป็นหลัก เช่น ยางแห้ง (ยางแผ่น ยางเครพ หรือยางแท่ง) หรือน้ำยางข้น ปริมาณการใช้ขึ้นกับระยะเวลาของการเก็บรักษา น้ำยางก่อนการแปรรูป บางครั้งอาจเรียกสารรักษาสภาพน้ำยางระยะสั้นว่า “แอนติโคแอกกูแลนท์” (anticoagulants)

2.2.2 การแปรรูปยางธรรมชาติ

ในการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติ จะต้องทำการแปรรูปน้ำยางดิบให้อยู่ในรูปอื่นเพื่อความสะดวกในการใช้งาน การขนย้าย และการเก็บรักษา ได้แก่ ยางแห้ง และน้ำยางข้น

การผลิตยางแห้ง

ยางแห้งที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติมีหลายรูปแบบ ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (ribbed smoked sheet, RSS) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (air-dried sheet, ADS) ยางแท่ง (block rubber) ยางเครพ (crepe rubber) เป็นต้น ยางที่ใช้ผลิตส่วนมาก (ประมาณ 80-85%) ได้จากน้ำยางสดจากสวนยาง (field latex) และอีก 15-20% เป็นเศษยางแห้งที่แข็งตัวตามธรรมชาติที่เรียกว่า “ขี้ยาง” เช่น เศษยางแห้ง ก้นถ้วยยาง (cup lumps) เศษยางติดเปลือกไม้ (bark scrap) เศษยางแห้งติดรอยกรีด (tree lace) และเศษยางบนพื้นดิน (earth scrap) เป็นต้น

การผลิตน้ำยางข้น

น้ำยางสดมีเนื้อยางแห้งประมาณ 30-45% หรือเฉลี่ยประมาณ 35% เป็นน้ำ 65% ดังนั้น จึงต้องผลิตน้ำยางข้นให้มีเนื้อยางแห้งประมาณ 60% ซึ่งมีข้อดี ดังนี้

- สะดวกและลดต้นทุนในการขนย้ายน้ำยางจากสวนยางไปยังโรงงานผลิต
- น้ำยางข้นให้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีคุณภาพและความสม่ำเสมอดีกว่าน้ำยางสด
- การใช้น้ำยางข้นจะสะดวก และง่ายในการควบคุมกระบวนการผลิต ได้แก่ กระบวนการ

จุ่มแม่แบบ (dipping process) เช่น การผลิตลูกโป่ง และถุงมือยาง กระบวนการผลิตโฟมยาง (foam process) เช่น การผลิตที่นอนยาง และกระบวนการเคลือบยาง (coating process) เช่น การผลิตผ้าใบ ฉาบยาง

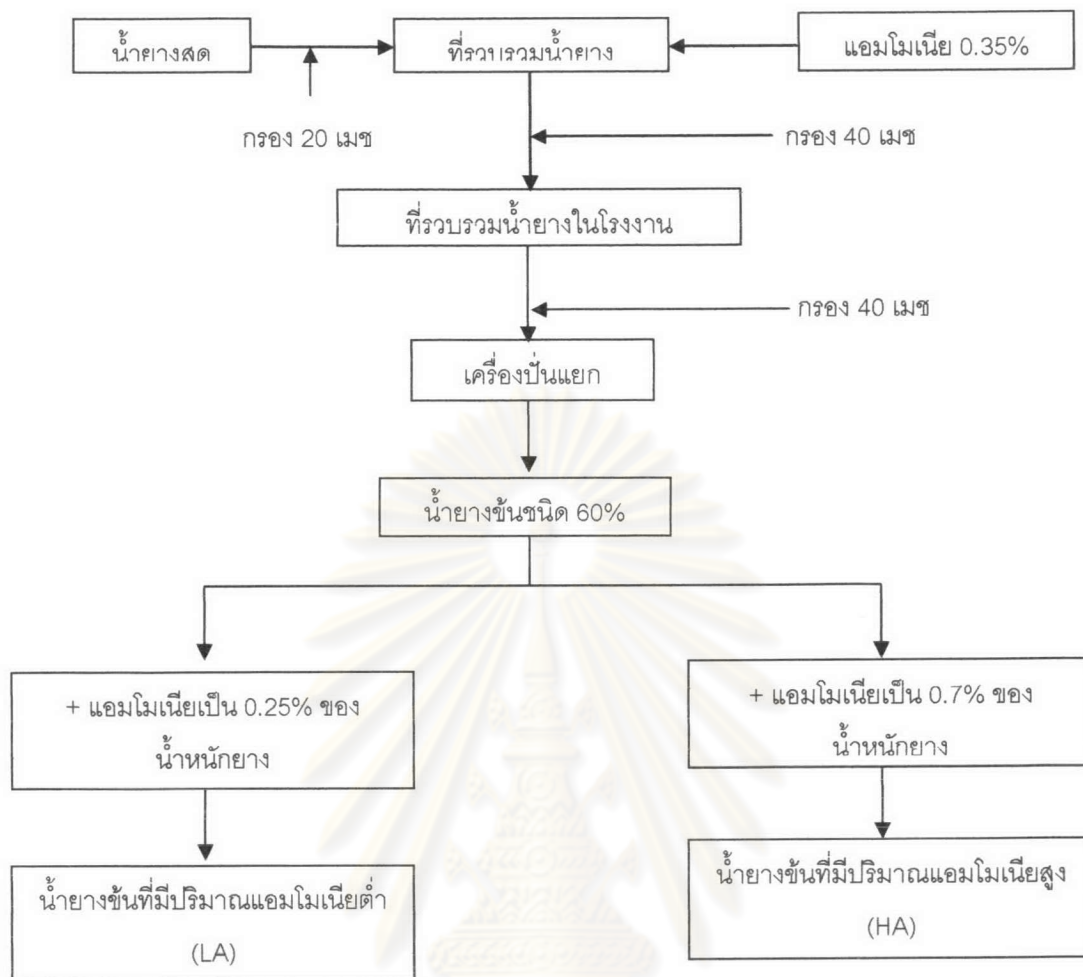
น้ำยางข้นสามารถผลิตได้ 4 วิธีหลักคือ

- **วิธีระเหยน้ำ (evaporation)** เป็นวิธีการทำให้น้ำส่วนหนึ่งในน้ำยางระเหยออกไป โดยการให้ความร้อนแก่น้ำยางในภาชนะ เช่น ถังหมุน โดยมีการเติมสารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizers) เช่น potassium soap ลงในน้ำยางสดก่อนให้ความร้อน น้ำยางข้นที่ได้โดยวิธีนี้มีเสถียรภาพดีมาก เหมาะสำหรับการขนส่งน้ำยางข้นระยะทางไกล และการใช้งานที่มีการเติมสารเพิ่มเนื้อ (filler) ปริมาณมาก เช่น การผลิตกาวลาเท็กซ์

- **วิธีทำให้เกิดครีม (creaming)** น้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยอนุภาคยางเคลื่อนที่แบบอิสระในทุกทิศทางอย่างไม่เป็นระเบียบ ไม่มีทิศทางที่แน่นอน หรือมีการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian motion) แขนงลอยอย่างอิสระเป็นสารละลายอิมัลชันแบบคอลลอยด์ในตัวกลางที่เป็นน้ำ การผลิตน้ำยางข้นวิธีนี้ทำโดยการเติมสารเคมี คือ สารทำให้เกิดครีม (creaming agent) เช่น โซเดียมอัลจิเนต (sodium alginate) ทำให้อนุภาคยางมีขนาดใหญ่ขึ้น เป็นผลให้อนุภาคยางที่แขวนลอยอยู่ในตัวกลางน้ำเคลื่อนที่ช้าลง จนกระทั่งรวมตัวลอยสู่ผิวหน้าคล้ายการเกิดครีม เป็นผลให้บริเวณส่วนบนของน้ำยางมีความเข้มข้นของเนื้อยางสูง การผลิตวิธีนี้มีความยุ่งยากและใช้เวลานาน จึงไม่เป็นที่นิยม

- **วิธีใช้เครื่องปั่นความเร็วสูงหรือเซนติฟิว (centrifuging)** เป็นวิธีผลิตน้ำยางข้นที่นิยมมากที่สุด ทำโดยใช้เครื่องปั่นความเร็วสูงหรือเครื่องเซนติฟิว (centrifuge) เนื่องจากอนุภาคของยางมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ จึงมีแนวโน้มที่จะลอยตัวสู่ผิวหน้า การใช้เครื่องปั่นความเร็วสูงหมุนเหวี่ยงเพิ่มแรงทำให้อนุภาคยางของแข็งเคลื่อนที่แยกออกจากส่วนที่เป็นของเหลวได้เร็วขึ้น น้ำยางจะไหลเข้าสู่เครื่องปั่นความเร็วสูงที่ช่องบนสุด น้ำยางจะไหลลงไปที่ส่วนกลางของเครื่อง แกนกลางของเครื่องจะหมุนด้วยความเร็วสูง (ประมาณ 6,000 รอบต่อนาที) ทำให้เกิดแรงเหวี่ยงส่วนที่หนักหรือมีความหนาแน่นสูง เช่น น้ำหรือเซรุ่ม ให้อยู่ด้านนอกของเครื่องแล้วไหลออกจากเครื่องในรูปน้ำยางเจือจางที่เรียกว่า หางน้ำยาง หรือสกิน (skim) ส่วนอนุภาคยางที่เบาที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าจะรวมกันที่แกนกลางเป็นน้ำยางข้นไหลออกเข้าสู่ถังเก็บน้ำยางข้นต่อไป โดยปกติน้ำยางข้นที่ได้จากการปั่นความเร็วสูงมีเนื้อยางแห้งประมาณ 60%

การผลิตน้ำยางข้นโดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงนี้สามารถผลิตน้ำยางข้นได้ 2 ชนิด คือ น้ำยางชนิดแอมโมเนียสูง (high ammonia, HA) และชนิดแอมโมเนียต่ำ (low ammonia, LA หรือ LA-TZ) ซึ่งขั้นตอนการผลิตแสดงไว้ในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 การผลิตน้ำยาเข้มข้นชนิด 60% [6]

น้ำยาเข้มข้นที่ผลิตด้วยเครื่องปั่นความเร็วสูงในทางการค้ายังจำแนกออกเป็น 4 ชนิดตามระบบรักษาสภาพน้ำยาที่ใช้ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 น้ำยาเข้มข้นที่ผลิตโดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงในทางการค้า [6]

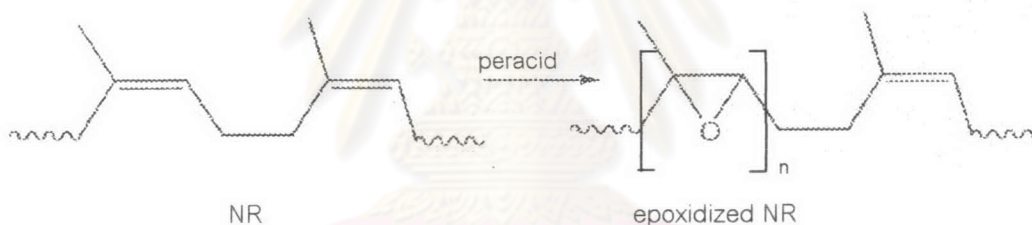
ชื่อเต็ม	ชื่อย่อ	ส่วนแบ่งทางการค้า (%)	ระบบรักษาสภาพน้ำยา (%โดยน้ำหนัก)
High or Full Ammonia	HA	66	0.7% แอมโมเนีย
Low Ammonia	LA-TZ	17	0.2% แอมโมเนีย, 0.025% ซิงก์ออกไซด์ 0.025% เตตระเมทิลไทูแรมโดซัลไฟด์ 0.2% แอมโมเนีย
Low Ammonia	LA-SPP	6	0.2% โซเดียมเพนตะคลอโรโรฟิเนต
Pentachlorophenate			0.2% แอมโมเนีย
Low Ammonia Boric Acid	LA-BA	5	0.24% กรดบอริก

- **วิธีแยกด้วยกระแสไฟฟ้า (electrodecentration)** วิธีแยกน้ำยางด้วยกระแสไฟฟ้านี้ ทำโดยผ่านกระแสไฟฟ้าลงไปในน้ำยาง ทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นภายในเซลล์ อนุภาคของยางจะเคลื่อนที่เข้าหาขั้วที่เป็นขั้วบวกซึ่งอยู่ใกล้ที่สุด ทำให้อนุภาคยางอยู่รวมกันอย่างหนาแน่นจนเกิดเป็นน้ำยางข้นขึ้น นอกจากนี้ ยังสามารถลอยตัวขึ้นสู่ข้างบน ซึ่งสามารถช้อนน้ำยางข้นส่วนนี้ออกจากถังได้ วิธีนี้จะได้น้ำยางข้นที่มี %total solid content (%TSC) 62-62% และ %Dry rubber content (%DRC) 60% หลังจากนั้นก็เก็บรักษาโดยเติมแอมโมเนีย 0.7% ของน้ำหนักยาง

2.3 ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) มีหมู่อีพอกซีบนโมเลกุลของยางธรรมชาติอย่างกระจายไม่สม่ำเสมอในปริมาณต่างๆ เช่น ENR 25 และ ENR 50 จะมีหมู่อีพอกซี 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

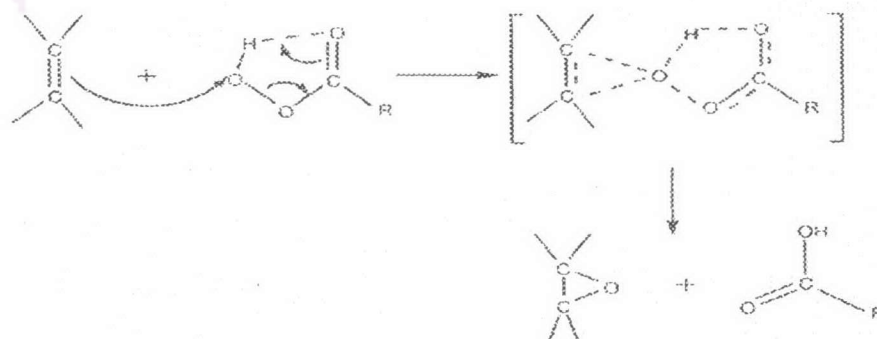
กระบวนการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติถูกค้นพบโดย Pummerer และ Burkard ในปี ค.ศ. 1922 ซึ่งยางทำปฏิกิริยากับเปอร์ออกไซด์ได้หมู่อีพอกซีบนโซ่โมเลกุลของยาง ดังแสดงในรูปที่ 2.14



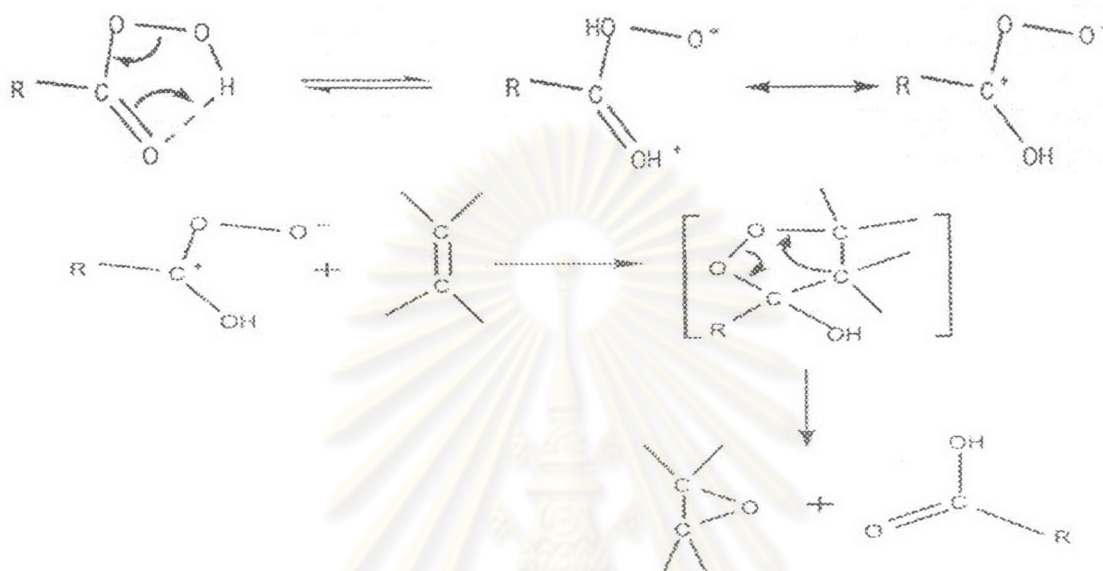
รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ [7]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโอเลฟินส์ด้วยกรดเปอร์ออกซี มี 2 กลไก [6] คือ

1. **Molecular mechanism** (หรือ 1,1-addition mechanism) เสนอครั้งแรกโดย Bartlett เป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเข้าเกาะของโอเลฟินส์บนโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี [8] ดังนี้

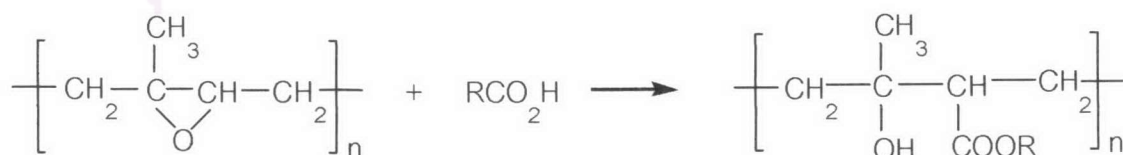


2. 1,3-Dipolar mechanism (หรือ 1,3-addition mechanism) เสนอโดย Kwart และ Hoffmann กลไกนี้เกี่ยวกับปฏิกิริยาการเข้าเติมแบบ 1,3-dipolar ของไฮดรอกซีคาร์บอนิลออกไซด์ (ได้จากการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโมเลกุลของกรดเปอร์ออกซี) บนโมเลกุลโอเลฟินส์ ดังนี้



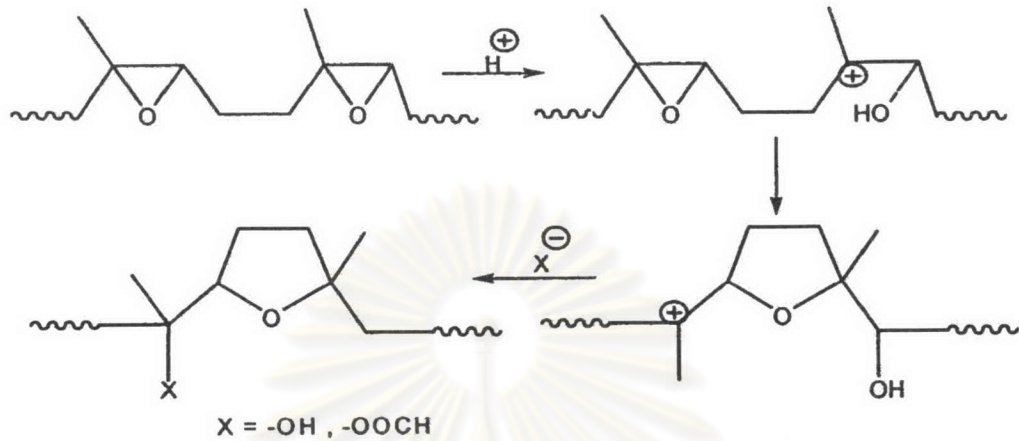
แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีการเปิดออกของวงแหวนหมู่อีพอกซี วิธีนี้จึงไม่เป็นที่น่าสนใจมากนัก และในช่วงยุคที่ 80 จึงเริ่มมีกระบวนการอีพอกซีเดชันโดยใช้กรดเปอร์แอซิดิก และกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งวิธีการนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ปราศจากการเปิดออกของวงแหวนอีพอกไซด์

ปี ค.ศ. 1985 I.R. Gelling พบว่าความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิของปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันเป็นตัวควบคุมปริมาณการเปิดวงที่เกิดขึ้น ซึ่งส่งผลถึงสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น เมื่อมีความเป็นกรดและ/หรืออุณหภูมิที่ต่ำสูง ยาง ENR สามารถทำปฏิกิริยากับกรด (ผลพลอยได้จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน) ทำให้วงแหวนอีพอกซีเปิดออกกลายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.15

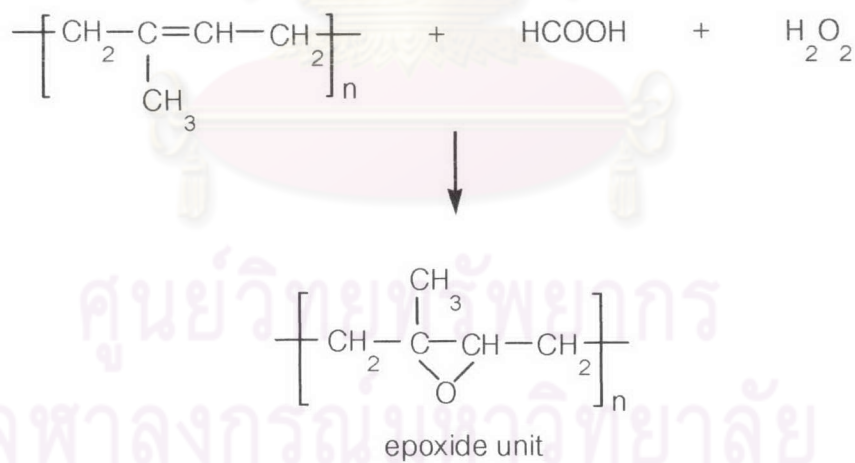


รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบไฮดรอกซีเอสเทอร์ [6]

อีกปฏิกิริยาหนึ่งที่น่าจะเกิดขึ้นโดยเฉพาะเมื่อมีหมู่เอพอกซีมากๆ คือ หมู่เอพอกซีที่อยู่ติดกัน (เมื่อมีกรดอยู่ด้วย) จะเกิดปฏิกิริยาซึ่งกันและกันกลายเป็นสารอนุพันธ์เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ดังนี้



วิธี 'in situ' epoxidation นำยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดฟอร์มิก เพื่อให้ได้ยาง ENR ถูกคิดค้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1982 (สิทธิบัตรของประเทศอังกฤษเลขที่ 2113692) ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



หลังจากที่ค้นพบวิธีนี้ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ได้กลายเป็นที่สนใจอีกครั้ง ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1988 เป็นต้นมา ประเทศมาเลเซียได้เริ่มผลิตยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ในเชิงการค้าขึ้นมา 2 เกรด คือ ENR 25 และ ENR 50 ซึ่งมีปริมาณหมู่เอพอกไซด์ประมาณ 25 และ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ

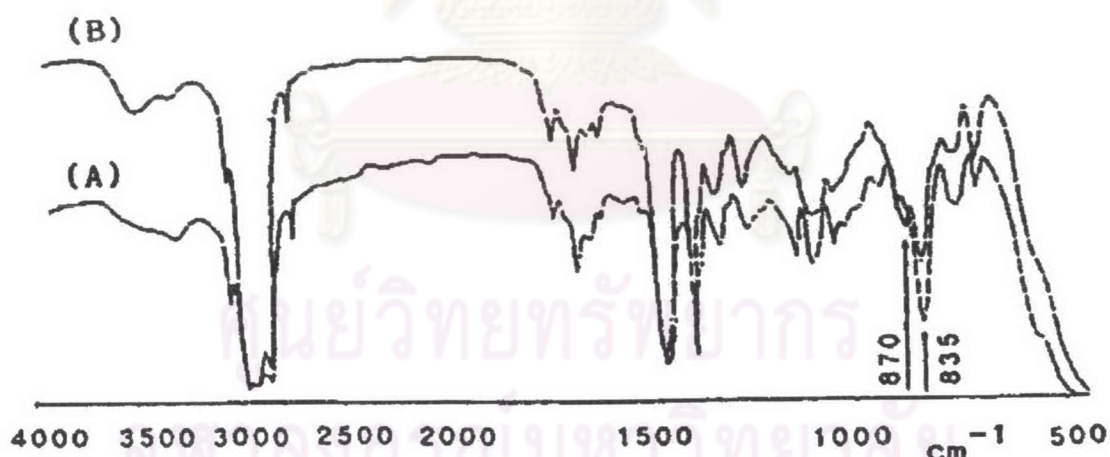
2.3.1 การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์

การวิเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ จะใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) ใช้วิเคราะห์เพื่อหาหมู่เฉพาะตัว ซึ่งการเกิดอิพอกไซด์สามารถพิสูจน์ได้จากการปรากฏของพีกที่เลขคลื่น 870 cm^{-1} และ 1240 cm^{-1} (การสั่นแบบเส้นของ C-O ของหมู่อิพอกไซด์) ในขณะที่พีกเลขคลื่น 835 cm^{-1} (การสั่นแบบวงของ C-H ใน *cis*-1,4-polyisoprene) จะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และเปอร์เซ็นต์อิพอกซิเดชัน อาจคำนวณได้โดยอาศัยวิธีของ Davey และ Loadman [9] ดังนี้

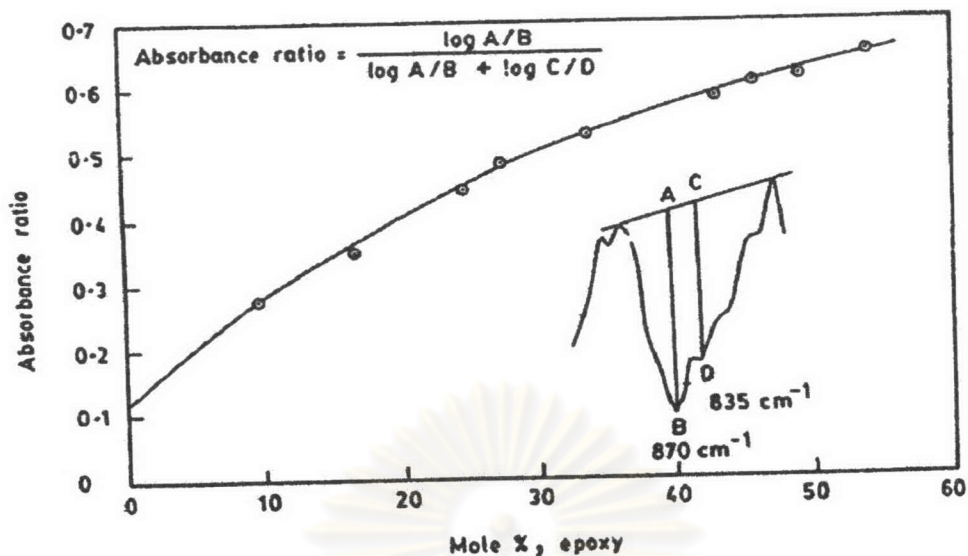
$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{835} + a_{870}}$$

เมื่อ	Ar	คือ	ค่าอัตราส่วนการดูดกลืนแสง
	a_{835}	คือ	ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 835 cm^{-1}
	a_{870}	คือ	ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 870 cm^{-1}



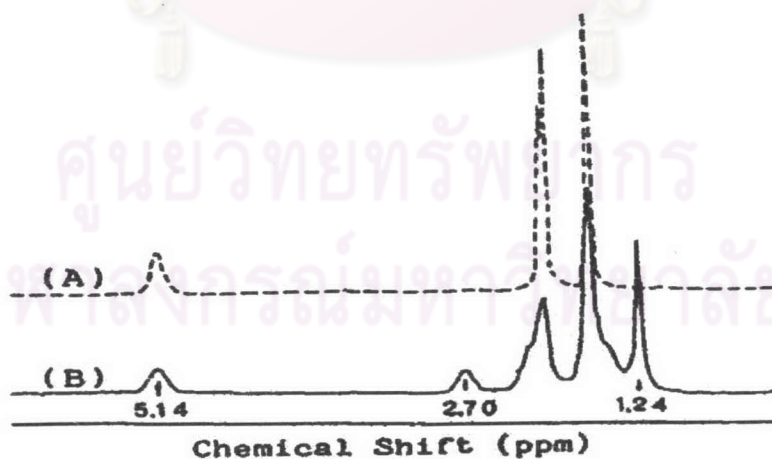
รูปที่ 2.16 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (A) ยางธรรมชาติ (B) ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ [9]

นำค่าอัตราการดูดกลืนแสงที่ได้ไปคำนวณปริมาณหมู่อิพอกไซด์ โดยการเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐานที่พล็อตระหว่างค่าโมลเปอร์เซ็นต์อิพอกซิไดซ์กับอัตราส่วนการดูดกลืนแสงของสเปกตรัมที่ตำแหน่งเลขคลื่น 835/870 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 กราฟมาตรฐานสำหรับหาโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของ ENR วิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR [8]

โปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Proton Nuclear Magnetic Resonance, ^1H NMR) ใช้ศึกษาตำแหน่งของโปรตอน ซึ่งสารอีพอกไซด์ที่เกิดขึ้นสามารถพิสูจน์ได้จากการลดลงของสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ 5.14 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนของโอเลฟินส์ของโมเลกุล cis-1,4-isoprene ($\text{CH}_3\text{-C}=\text{CH}$) ในขณะที่เกิดสัญญาณปรากฏที่ 2.70 ppm (สัญญาณวงแหวนอีพอกไซด์ -CH- ที่ต่อกับ -O-) นอกจากนี้ ยังปรากฏพีคที่ 1.24 ppm ซึ่งโปรตอนของหมู่เมทิลของอีพอกไซด์ (สัญญาณ CH_3 - ที่ต่อกับ -C- ที่ต่อกับ -O-) อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 สเปกตรัม ^1H NMR ของ (A) ยางธรรมชาติ และ (B) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ [6]

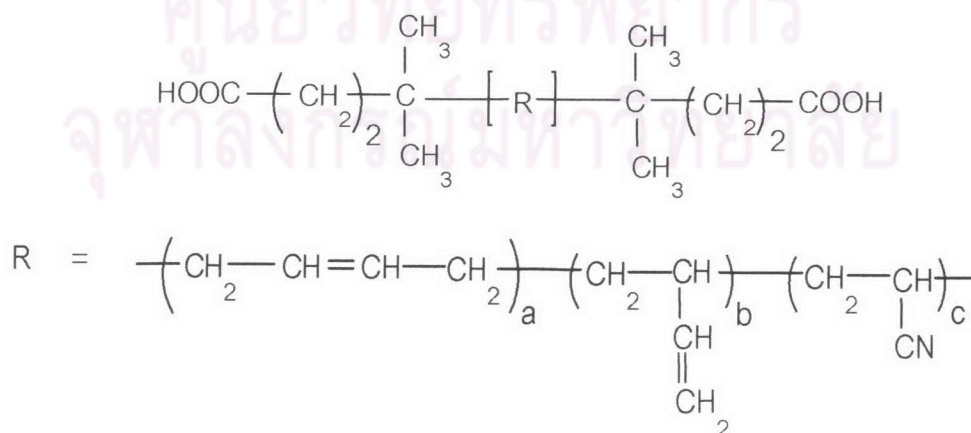
2.3.2 สมบัติของยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ [5]

ยาง ENR ผลิตโดยการทำปฏิกิริยาอิพอกซีไดซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยตัวออกซิไดซ์ (oxidizing agents) เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) การทำให้ยางธรรมชาติมีหมู่อิพอกซีเพิ่มขึ้นทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปดังนี้

- อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) เพิ่มขึ้น (ENR 25 มี $T_g = -45^\circ\text{C}$ ส่วน ENR 50 มี $T_g = -20^\circ\text{C}$)
- ยางหนักขึ้น มีความถ่วงจำเพาะ (specific gravity, SG) สูงขึ้น (ENR 25 มี SG = 0.97 ส่วน ENR 50 มี SG = 1.03)
- ความทนน้ำมัน (oil resistance) ของยางเพิ่มขึ้น สมบัติคล้ายยางคลอโรพรีน (chloroprene rubber, CR)
- การซึมผ่านของแก๊ส (gas permeability) ต่ำลง คล้ายยางบิวทิล (butyl rubber)
- ความมีขั้วของยางเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อิพอกซีที่อยู่ในโครงสร้าง มีประโยชน์ในการใช้งานประเภทสารยึดหรือกาว (adhesives) และผลิตพอลิเมอร์ผสม (polymer blends) กับพอลิเมอร์ที่มีขั้ว เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (polyvinyl chloride, PVC)

2.4 คาร์บอกซีเทอร์มินเตดบิวตะไดอินอะคริโลไนไตรล์ (Carboxy terminated butadiene acrylonitrile, CTBN)

CTBN เป็นยางเหลวที่ใช้ตัดแปรรอิพอกซีเรซินเพื่อเพิ่มความเหนียวของผลิตภัณฑ์ โดยมีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.19 เนื่องจาก CTBN เป็นของเหลวจึงสามารถผสมเข้ากับอิพอกซีเรซินโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย



รูปที่ 2.19 โครงสร้างของ CTBN [2]

ใน CTBN จะมีปริมาณอะคริไลโนไตรล์อยู่ในช่วง 0-26% และมีค่าพารามิเตอร์การละลายอยู่ในช่วง 8.04-9.14 และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number average molecular weight) อยู่ในช่วง 3,400-40,000 หมู่คาร์บอกซิลที่อยู่ในอีลาสโตเมอร์นี้สามารถทำให้เกิดการเชื่อมขวางได้กับหมู่คาร์บอกซิลอื่นหรือกับส่วนประกอบอื่นที่อยู่ในสารผสม เช่น อีพอกซี โดยหมู่คาร์บอกซิลของ CTBN จะสามารถทำปฏิกิริยากับอีพอกซีได้ 3 ทาง ดังนี้

Esterification



Etherication



Esterification with dehydration



ปฏิกิริยาแรกส่วนใหญ่ทำให้เกิดการขยายขนาดของสายโซ่โมเลกุล ปฏิกิริยาที่ 2 ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง และปฏิกิริยาที่ 3 เกิดเพียงเล็กน้อยเท่านั้น เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีน โดยหมู่คาร์บอกซิลจะเกิดเป็นเกลือคาร์บอกซีเอมีน (carboxy amine salt) ขึ้นก่อน แล้วจึงทำปฏิกิริยากับอีพอกซี ซึ่งจะมีหมู่อีพอกซีประมาณ 100 หมู่ สำหรับคาร์บอกซิล 1 หมู่ เมื่อ CTBN อีลาสโตเมอร์ถูกใช้เป็นสารเพิ่มความเหนียว (toughening agent) และการดัดแปรอีพอกซีเรซินด้วยอีลาสโตเมอร์ เช่น CTBN มากถึง 20% พบว่ามี fracture toughness เพิ่มขึ้น โดยอนุภาคของยางขนาด 0.5-5 μm กระจายอยู่ในเมทริกซ์ของอีพอกซีในระหว่างการบ่ม

2.5 พอลิเมอร์ผสมของเทอร์โมเซตพลาสติก

ในการผสมเทอร์โมเซตพลาสติกที่ดัดแปรด้วยอีลาสโตเมอร์ (elastomer) จะต้องการให้มีความสามารถในการเข้ากันได้ ซึ่งอีลาสโตเมอร์โดยทั่วไปเป็นของเหลวน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงสามารถละลายและกระจายตัวเข้ากันได้กับมอนอเมอร์ แต่จะเกิดการแยกวัฏภาคในระหว่างการบ่มเรซิน

กระบวนการแยกวัฏภาคสามารถควบคุมด้วยปัจจัย 2 อย่าง คือ เทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic) และจลศาสตร์ (kinetic) ตัวอย่างเช่น อีพอกซีเรซินดัดแปรด้วยยาง CTBN โดยเป็นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลในระหว่างการบ่มทั้งของยางและอีพอกซี นอกจากนี้ ยังลดเอนโทรปี (entropy) ของการผสม และมี เอนทาลปี (enthalpy) เป็นบวก จึงทำให้สัณฐานวิทยาของทั้งสองวัฏภาคดีขึ้น อีกทั้งในการผสมต้องคำนึงถึงความสามารถในการละลาย (solubility parameter, δ) ของยาง CTBN และอีพอกซีด้วย ซึ่งควรมีความสามารถในการละลายที่ใกล้เคียงกัน เพื่อให้เอนโทรปีเป็นลบ โดยจะส่งผลต่อพลังงานอิสระ (free energy) ของการผสม ดังนั้น ความเข้ากันได้ของพอลิเมอร์ผสมจึงขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ด้วย [10]

ทั้งนี้ CTBN กับมอนอเมอร์ของอีพอกซี (เช่น DGEBA) สามารถเข้ากันได้ดี เนื่องจาก CTBN มีหมู่เอคริไลน์ไตรลซึ่งมีขั้ว ที่อยู่ในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ตัวอื่นซึ่งไม่มีขั้ว โดยจะเกิดการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของ CTBN จากหมู่คาร์บอกซีให้เป็นหมู่อีพอกซี [11]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chikhii และผู้ร่วมงาน [12] ได้กล่าวถึงความพยายามที่จะเพิ่มความเหนียวของอีพอกซีเรซินที่ผ่านการบ่มแล้วด้วยการเติมอนุภาคที่แข็ง, ยาง, interpenetrating polymer networks และเทอร์โมพลาสติกวิศวกรรมเข้าไปในเมทริกซ์ โดยใช้โคพอลิเมอร์เหลวของ amine-terminated butadiene acrylonitrile (ATBN) ที่ประกอบด้วยอะคริไลน์ไตรล 16% ใส่เข้าไปในปริมาณต่างๆ กันเพื่อปรับปรุงความเหนียวของอีพอกซีเรซินชนิดไดโกลซิไดลอีเทอร์ของบิสฟีนอล-เอ ซึ่งใช้พอลิอะมิโนอิมิดาโซลีน (polyaminoimidazoline) เป็นสารบ่ม ทั้งนี้หลังการดัดแปรอีพอกซีเรซินด้วยยางเหลว (ATBN) แล้วพบว่าพารามิเตอร์การบ่ม (cure parameters) ทั้งหมดลดลง ซึ่งได้แก่ เวลาและอุณหภูมิการเกิดเจล เวลาการบ่ม และพีการคายความร้อน นอกจากนี้การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค IR พบว่าเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างอีพอกซีและ ATBN ซึ่งมีผลช่วยเพิ่มความสามารถในการเข้ารวมตัวกัน และลดอุณหภูมิกลาสแทรนซิชันลง การเติม ATBN ทำให้ความทนแรงดึงลดลง และการยืดตัว ณ จุดขาด มีค่าเพิ่มขึ้น และมอดุลัสลดลงเล็กน้อยจาก 1.85 เหลือประมาณ 1.34 GPa เมื่อปริมาณ ATBN เพิ่มขึ้น ขณะที่ความทนแรงกระแทกแบบ Izod เพิ่มขึ้น 3 เท่า เมื่อเติม ATBN เข้าไป 12.5 phr โดยเปรียบเทียบกับเรซินที่ไม่ได้เติมยางเหลว โดยความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นจาก 0.85 ถึง 2.86 kJ/m² และจาก 4.19 ถึง 14.26 kJ/m² สำหรับชิ้นทดสอบที่มีรอยบากและไม่มียูบบาก ตามลำดับ

Ozturk และผู้ร่วมงาน [13] ได้ศึกษาพฤติกรรมของอีพอกซีเรซินที่ถูกดัดแปรด้วยยางเหลว คือ hydroxy terminated polybutadiene (HTPB) ในปริมาณ 1 และ 1.5 % โดยน้ำหนัก และใช้สารคู่ควบ

ซิลเลน (silane coupling agent, SCA) เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้าร่วมตัวระหว่าง HTPB และ อีพอกซีเมตริกซ์ เขาได้ทำการทดสอบสมบัติด้านความทนแรงดึงและความทนแรงกระแทกเพื่อศึกษา ผลของสารดัดแปร สารคู่ควบ และกระบวนการผสมต่อสมบัติเชิงกลเหล่านี้ ซึ่งพบว่าความทนแรงดึง และความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นเมื่อขึ้นทดสอบประกอบด้วย HTPB 1% และ SCA 2% นอกจากนี้ ยังพบว่าการใช้ยางเหลวดัดแปรทำให้ความเครียดพลาสติก (plastic strain) ที่จุดขาดเพิ่มขึ้นอย่างเห็น ได้ชัด ทั้งนี้เนื่องจากเป็นไปได้ว่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลง และจากการศึกษาสมบัติ เชิงกลไดนามิกส์และสมบัติทางความร้อนพบว่า มอดุลัส อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และเสถียรภาพทาง ความร้อนของผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างมาก การใช้ SCA และขั้นตอนการผสมต่างกันสามารถปรับปรุง ความเข้ากันได้ระหว่าง HTPB และอีพอกซีเมตริกซ์ ซึ่งช่วยให้อีพอกซีเรซินมีความเหนียวเพิ่มขึ้น

Harani และผู้ร่วมงาน [14] ได้ทดลองใช้ hydroxy-terminated polyester resins ซึ่งเป็น พอลิเอสเตอร์ที่มีชื่อทางการค้าว่า Desmophen (800 และ 1200) เป็นสารดัดแปรอีพอกซีเรซินเพื่อเพิ่มความเหนียวเพิ่มขึ้น จากการวิจัยพบว่าความทนแรงกระแทกของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Desmophen ที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 7.65 J/m เมื่อใช้ Desmophen 800 ปริมาณ 10 phr และมีค่าสูงสุดเท่ากับ 9.36 J/m เมื่อใช้ Desmophen 1200 ปริมาณ 7.5 phr ซึ่งสรุปได้ว่าทั้งชนิดและ ปริมาณของ Desmophen มีผลต่อสมบัติความทนแรงกระแทกของอีพอกซีเรซิน โดย Desmophen 1200 มีน้ำหนักโมเลกุลและความยาวของสายโซ่โมเลกุลมากกว่า และมีกิ่งก้านสาขาน้อยกว่า ทำให้มี พันธะไฮโดรเจนระหว่างอีพอกซีและ Desmophen มากกว่า จากการยืนยันด้วย FTIR สเปกโทรสโกปี

Lopez และผู้ร่วมงาน [15] ได้ทดลองดัดแปรอีพอกซีเรซินด้วยพลาสติกซอลที่เตรียมจากพีวีซี เรซิน และ diethylhexyl phthalate (DOP) ปริมาณต่างๆ กัน ซึ่งภายหลังการบ่มอีพอกซีเรซินพบว่า จะ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติแข็งเกร็งของเทอร์โมเซตพลาสติกไปจนถึงยืดหยุ่นของพลาสติกซอล นอกจากนี้ ยังสามารถเตรียมชิ้นงานที่มีสมบัติใกล้เคียงกับเทอร์โมพลาสติกทั่วไป (PP, ABS หรือ SB) ทั้งนี้ขึ้นกับ อัตราส่วนระหว่างอีพอกซี/พลาสติกซอล โดยจุดประสงค์เพื่อเพิ่มความเหนียวของอีพอกซีเรซิน ซึ่ง พิจารณาจากสมบัติเชิงกล เช่น ความทนแรงดึง มอดุลัส การยืดตัว ความทนแรงกระแทก และ ความแข็ง จากการทดลองพบว่า การเติมพลาสติกซอลมีผลทำให้สมบัติด้านความทนแรงดึง และมอดุลัส ลดลง แต่การยืดตัวและความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยการเลือกอัตราส่วนระหว่าง อีพอกซี/พลาสติกซอลขึ้นกับลักษณะของการใช้งาน

Davies และผู้ร่วมงาน [7] พบว่า *cis*-1,4-polyisoprene สามารถถูกดัดแปรทางเคมีด้วยกรด เปอร์แอกซิดิก ซึ่งวิธีนี้ทำให้ได้หมู่อิพอกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติแบบสุ่ม โดยวัสดุที่ได้มีสมบัติที่

น่าสนใจหลายประการ เช่น มีความต้านทานน้ำมันปิโตรเลียม และมีความแข็งแรงสูง จากการศึกษาด้วยเทคนิค X-ray พบว่าวัสดุนี้สามารถเกิด strain crystallization ได้ และความสามารถในการเกิดผลึกเมื่อถูกดึงจะยังคงอยู่ แม้จะมีหมู่อิพอกไซด์ถึง 95 โมลเปอร์เซ็นต์ จากการที่สามารถเกิดผลึกนี้ทำให้วัสดุมีความทนแรงดึงสูง และมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันเพิ่มขึ้นอีกด้วย

จริญญา เยาว์แสง [6] ได้ทำการศึกษาความต้านทานน้ำมันและสมบัติเชิงกลของยาง ENR 20, ENR 45, ENR 65 พบว่า ยาง ENR บวมตัวในน้ำมันได้น้อยกว่ายางธรรมชาติ โดยยาง ENR 65 มีความต้านทานน้ำมันใกล้เคียงยางไนไตรล์ นอกจากนี้ยังมีค่าความแข็งแรงสูงกว่ายาง ENR ชนิดอื่นๆ แต่ยาง ENR 20 มีค่าความทนแรงดึงสูงกว่ายาง ENR ชนิดอื่นๆ

นงนุช จิรภาไพศาล [16] ศึกษาผลของชนิดยางเหลวที่ใช้ ปริมาณยางเหลว และชนิดของสารบ่ม ที่มีต่อสมบัติของอิพอกซีเรซิน พบว่า การใช้ยางเหลวสังเคราะห์ CTBN, ยางเหลวธรรมชาติ (LNR) และยางธรรมชาติเหลวอิพอกซีไดซ์ (ELNR) ไม่สามารถช่วยปรับปรุงค่าความทนแรงกระทำของอิพอกซีเรซินที่บ่มด้วย 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM) และ 4,4' diaminodiphenyl sulfone (DDS) เนื่องจากยางเหลวที่เติมลงไปทำให้เกิดจุดบกพร่องในอิพอกซีเรซิน ซึ่งเป็นผลมาจากค่าความหนืดที่แตกต่างกันมากของอิพอกซีเรซินและยางเหลว อีกทั้งจากการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาแสดงให้เห็นถึงการติดกันที่ไม่ดีระหว่างอิพอกซีเรซินและยางเหลว

จุฑารัตน์ พันธุ์ไม้ [17] ศึกษาผลของยางธรรมชาติดัดแปร คือ ยางธรรมชาติเหลว (LNR) และยางธรรมชาติเหลวอิพอกซีไดซ์ (ELNR) ที่มีต่อสมบัติการเกาะติดของอิพอกซีเรซินที่ใช้เป็นสารเคลือบผิวสำหรับโลหะและกาวสำหรับติดระหว่างโลหะกับโลหะ และโลหะกับยาง พบว่ายางธรรมชาติดัดแปรสามารถเติมลงในอิพอกซีเรซินได้ถึง 25% โดยไม่ทำให้สมบัติการยึดติดของสารเคลือบผิวลดลง ซึ่ง LNR ให้ผลในการยึดติดดีกว่า ELNR และเมื่อนำยางธรรมชาติดัดแปรนี้มาใช้เป็นกาวติดระหว่างโลหะกับโลหะ ทำให้ค่าแรงยึดติดของกาวสูงขึ้น โดยจะให้ค่าสูงสุดเมื่อเติมยางเหล่านี้นี้ 20% ในช่วงน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน LNR จะให้ผลที่ดีกว่า ELNR การเติมสารวัลคาไนซ์ในยาง ในกาวติดระหว่างโลหะกับโลหะ และโลหะกับยาง พบว่าไม่ช่วยเพิ่มสมบัติในการยึดติด