

# การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยเพอร์ออกไซด์



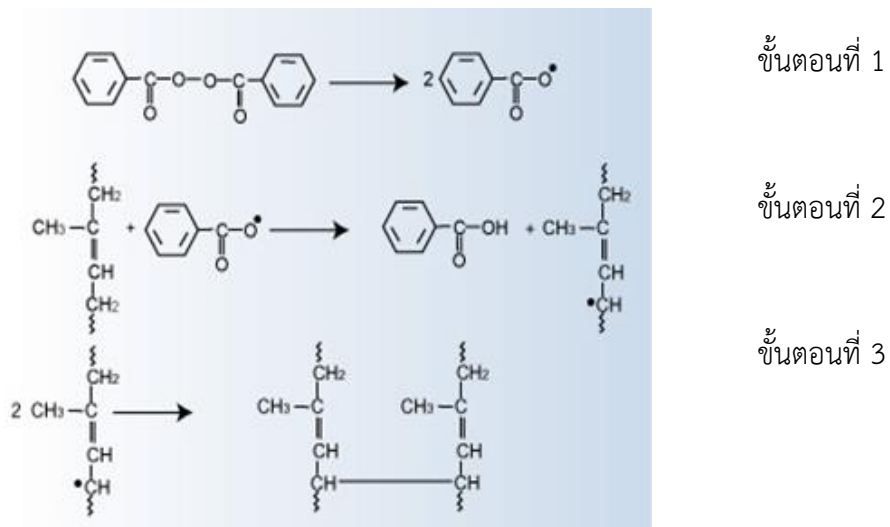
การวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์ถือเป็นระบบการวัลคาไนซ์ที่เก่าแก่รองลงมาจาก การวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน โดยเมื่อปี ค.ศ. 1858 B.C. Brodie [1] สามารถสังเคราะห์เพอร์ออกไซด์อินทรีย์ (organic peroxide) ได้เป็นครั้งแรก คือ benzoyl peroxide ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง benzoyl chloride กับ hydrated barium peroxide และ benzoyl peroxide ได้ถูกพัฒนาขึ้นจนสามารถผลิตเป็นเพอร์ออกไซด์ในเชิงพาณิชย์ได้

เป็นตัวแรกและเป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางมาจนถึงปัจจุบัน

เพอร์ออกไซด์เริ่มเป็นที่รู้จักในอุตสาหกรรมยางเมื่อปี ค.ศ.1915 โดย Ostromislenski ได้ค้นพบว่า benzoyl peroxide สามารถใช้ในการวัลคาไนซ์ยางได้เช่นกันและ Fisher กับ Gray ได้อธิบายถึง กลไกการวัลคาไนซ์ด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ แต่การวัลคาไนซ์ด้วย benzoyl peroxide ไม่เป็นที่นิยมนักเนื่องจากผลิตภัณฑ์ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถัน เช่น ค่าความทนต่อแรงดึง สมบัติหลังการบ่มแรงที่ลดต่ำลง จนกระทั่งในปี ค.ศ. 1950 ได้มีการค้นพบ di-t-butyl peroxide ซึ่งเป็นสารที่ระเหยเป็นไอสามารถนำไปใช้ในการวัลคาไนซ์แทน benzoyl peroxide ได้และทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีสมบัติที่ดีขึ้นแต่เพอร์ออกไซด์ชนิดนี้จะระเหยเป็นไอได้ง่าย ซึ่งในขณะที่ทำการผสมยางจะต้องระวังเป็นพิเศษ ดังนั้นจึงได้มีการนำ dicumyl peroxide (Di-Cup ของบริษัท Hercules) มาใช้ เนื่องจากเป็นเพอร์ออกไซด์ที่ระเหยเป็นไอได้ต่ำ และสามารถวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูงได้ดี ขณะที่เวลาสกอร์ช (scorch time) ก็สามารถปรับได้เหมาะสมต่อการผลิตในระดับอุตสาหกรรม [2]

## กลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์

การวัลคาไนซ์ยางด้วยเพอร์ออกไซด์มีกลไก 3 ขั้นตอน ดังรูปที่ 1



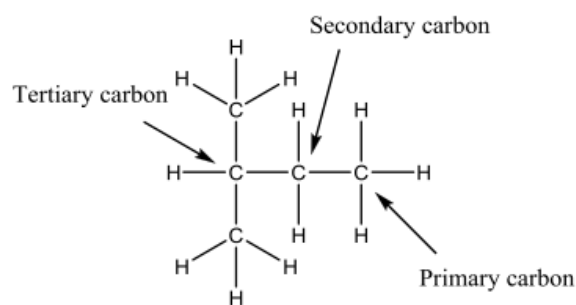
รูปที่ 1 กลไกการวัลคาไนซ์ยางด้วยเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ [3]

1. เพอร์ออกไซด์เกิดการแตกตัวที่อุณหภูมิสูง ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ
2. อนุมูลอิสระทำปฏิกิริยากับยาง ด้วยการดึงไฮโดรเจนอะตอมจากยาง ทำให้ยางเกิดเป็นอนุมูลอิสระ
3. ยางที่มีอนุมูลอิสระเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยาง เกิดเป็นพันธะคาร์บอน [2]

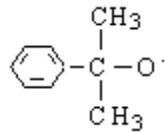
### อัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์

การสลายตัวของเพอร์ออกไซด์ขึ้นกับอุณหภูมิ แสงหรือรังสี และการทำปฏิกิริยากับสารอื่น [3] เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเพอร์ออกไซด์จะสลายตัวกลายเป็นอนุมูลอิสระได้เร็วขึ้น นอกจากนี้ ความเสถียรของสารเพอร์ออกไซด์ขึ้นอยู่กับจำนวนคาร์บอนอะตอมที่เกาะอยู่ เช่น คาร์บอนที่มีหมู่แอลคิล (alkyl group) มาเกาะหนึ่งหมู่จะเรียกคาร์บอน ประเภทนี้ว่า primary carbon คาร์บอนที่มี หมู่แอลคิลมาเกาะสองหมู่จะเรียกคาร์บอนชนิดนี้ว่า secondary carbon และ คาร์บอนที่มีหมู่แอลคิลมาเกาะสามหมู่จะเรียกว่า tertiary carbon ตามลำดับ (ดังรูปที่ 2)

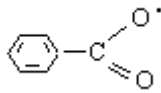
โดยทั่วไปแล้วอัตราเร็วในการแตกตัวของเพอร์ออกไซด์จะดูจากค่าครึ่งชีวิต (half-life) ของการแตกตัว อัตราความเร็วในการแตกตัวของเพอร์ออกไซด์ยังขึ้นกับหมู่ที่เข้าไปแทนที่ในคาร์บอนอะตอมนั้นๆ เช่น สารเพอร์ออกไซด์ที่มีการเข้าเกาะที่ตำแหน่ง primary carbon จะมีครึ่งชีวิตสั้นและสามารถเกิดการแตกตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำ หากเป็น secondary carbon ครึ่งชีวิตของเพอร์ออกไซด์สั้น แต่การสลายแตกตัวจะอยู่เหนืออุณหภูมิห้องเล็กน้อย ดังนั้น tertiary carbon จึงเป็นที่นิยมนำมาใช้งาน เนื่องจากมีความเสถียรสูง ใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งในรูปที่ 3 เป็นอนุมูลอิสระของเพอร์ออกไซด์ที่แตกตัวที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะ เช่น อนุมูลอิสระ Methyl radical (สาร Diacyl peroxide) และ acyloxy radical (สาร Dibenzoyl peroxide) จัดเป็น primary carbon และอนุมูลอิสระ cumyloxy radical (สาร Dicumyl peroxide) จัดเป็น tertiary carbon ซึ่งสาร dicumyl peroxide มีอุณหภูมิการแตกตัวของเพอร์ออกไซด์ที่ค่าครึ่งชีวิตที่ 6 นาที อยู่ที่ 155 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิในการเกิดพันธะเชื่อมโยง crosslink อยู่ที่ 170 องศาเซลเซียส แต่สาร Dibenzoyl peroxide จะมีอุณหภูมิการแตกตัวของเพอร์ออกไซด์ที่ค่าครึ่งชีวิตที่ 1 ชั่วโมง อยู่ที่ 92 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการแตกตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อน



รูปที่ 2 ตำแหน่งชื่อเรียกของการเข้าเกาะคาร์บอนอะตอม [4]



cumyloxy-  
radical



acyloxy-  
radical



methyl-  
radical

รูปที่ 3 อนุมูลอิสระของเพอร์ออกไซด์ที่แตกตัวที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงพันธะ [5]

### การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยเพอร์ออกไซด์

การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยเพอร์ออกไซด์ จะให้สมบัติเชิงกลของยาง เช่น ค่าการเสียรูปถาวรหลังกด (Compression set) และค่าความคืบ (creep; การเพิ่มขึ้นของการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง ภายใต้แรงกระทำคงที่ เมื่อเวลาเปลี่ยนแปลงไป) มีค่าต่ำ (แสดงถึงความยืดหยุ่นมาก) และยางจะมีความโปร่งใสสูงและไม่เกิดการตกสีเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน แต่ระบบนี้มีข้อด้อยคือ ค่าความทนต่อแรงดึง (tensile strength) และค่าความทนต่อการฉีกขาด (tear strength) ต่ำ และสมบัติเชิงกลส่วนใหญ่จะต่ำกว่าของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน ซึ่งจากรายงานของ R.J. Del Vecchio และคณะ [6] ได้ศึกษาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยระบบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่า ยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน ทั้งระบบวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization; EV) ระบบวัลคาไนซ์แบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficient vulcanization; Semi EV) และ ระบบวัลคาไนซ์แบบดั้งเดิม (conventional vulcanization; CV) จะให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ แต่สมบัติค่า compression set ของยางธรรมชาติที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จะต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับระบบกำมะถัน ซึ่งสมบัติ compression set ของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ที่ต่ำกว่า แสดงว่า เมื่อวัสดุได้รับแรงกดทับเป็นเวลานาน วัสดุสามารถคืนกลับสู่ขนาดหรือรูปร่างได้อย่างใกล้เคียงกับขนาดหรือรูปร่างเดิมเมื่อปล่อยแรง ซึ่งถือเป็นการเสียสภาพถาวรที่น้อยกว่ายางคอมพาวด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

ตารางที่ 1 การวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยระบบต่างๆ

ส่วนผสมเคมียาง (phr)	EV	Semi EV	CV	Peroxide
Natural Rubber	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearic Acid	2	2	2	2
N990	47	47	47	47
Napthenic Oil	6	6	6	6
Sulfur	-	1.25	2.25	-
N-t-Buthyl-2 Benzothiazole Sulfenamide	-	1	-	-

ส่วนผสมเคมียาง (phr)	EV	Semi EV	CV	Peroxide
Benzothiazyl Disulfide	-	-	0.1	-
Zinc Dimethyl Dithiocarbamae	1.75	-	-	-
N-Oxydiethylene Benzothiazole Sulfenamide	-	-	0.9	-
Tetramethyl Thiuram disulfide	-	-	0.1	-
Tetramethyl Thiuram monosulfide	-	0.2	-	-
Di-morpholino disulfide	2	-	-	-
Di-cumyl peroxide (40%)	-	-	-	6
<b>สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางที่อุณหภูมิ 155 °C</b>				
t <sub>90</sub> 155 °C (sec.)	427	490	316	732
Shore A	47.9	47.6	49.9	45.8
M100 (MPa)	1.68	1.68	1.91	1.61
Tensile Strength (MPa)	22.68	22.4	21.97	17.27
Elongation (%)	491	507	512	382
Compression Set	15.10%	17.20%	30.30%	11.10%

ต่อมาได้มีการพัฒนาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยเพอร์ออกไซด์เพื่อให้เหมาะกับการใช้งานเฉพาะทาง และได้มีการจดสิทธิบัตร EP0248271A1 [7] เป็นการวัลคาไนซ์ยางเพื่อปรับปรุงค่าโมดูลัส ซึ่งสูตรยางคอมพาวด์ดังตารางที่ 2 พบว่า เมื่อทำการปรับปรุงสูตรยางคอมพาวด์ด้วยการใช้สาร bis-(t-butylperoxy) diisopropyl benzene เป็นสารวัลคาไนซ์ระบบเพอร์ออกไซด์ และเพิ่มสาร N, N' -meta-phenylenedimaleimide ซึ่งเป็นสารวัลคาไนซ์ร่วม (co-curing agent) ทำให้สมบัติเชิงกลของยางคอมพาวด์ดีขึ้นอย่างชัดเจน (ดังสูตร 3, 4 และ 5 ในตารางที่ 2) เมื่อเทียบกับยางคอมพาวด์ที่ไม่มีการเติมสารวัลคาไนซ์ร่วม และเมื่อเปลี่ยนสารตัวเร่งจาก zinc dimethacrylate (สูตร 3) เป็น magnesuim dimethacrylate (สูตร 6) พบว่า ยางคอมพาวด์มีสมบัติเชิงกลลดลงจากเดิมอย่างชัดเจนและต่ำกว่ายางคอมพาวด์สูตร 1 ที่ไม่มีการใส่สารวัลคาไนซ์ร่วม

ตารางที่ 2 สมบัติของยางคอมพาวด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบเพอร์ออกไซด์

ส่วนผสมเคมียาง	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6
Natural Rubber	100	100	100	100	100	100
Zinc dimethacrylate	70	60	70	70	90	-

ส่วนผสมเคมียาง	สูตร 1	สูตร 2	สูตร 3	สูตร 4	สูตร 5	สูตร 6
Magnesium dimethacrylate	-	-	-	-	-	70
Sodium dodecyl sulfate	-	-	2	2	2	2
Hexamethoxymethyl melamine resin	-	5	-	-	-	-
Aliphatic hydrocarbon resin	-	5	-	5	-	-
Zinc stearate	2	-	-	-	-	-
Bis-(t-butylperoxy) diisopropyl benzene	2	1.5	1.5	2	1.5	1.5
N, N' -meta-phenylenedimaleimide (co-curing agent)	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5
Cure Time ที่ 160 °C (minutes)	28	28	32	32	32	32
10% modulus, MPa	78.6	58.8	87.8	89.0	153.0	69.7
Tensile, MPa	15.1	22.9	16.5	16.8	16.2	13.0
Elongation at break, %	125	135	114	110	46	105

นอกจากนี้ยังมีการปรับปรุงยางธรรมชาติเพื่อให้สามารถวัลคาไนซ์กับเพอร์ออกไซด์ได้ดีขึ้นด้วยการทำให้ยางธรรมชาติมีความบริสุทธิ์ [8] เพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาใช้ในทางการแพทย์ ซึ่งการทำยางธรรมชาติให้บริสุทธิ์เป็นการสกัดเอาโปรตีนออกด้วยเอนไซม์และตามด้วยการปั่นแยก 2 ครั้ง ผลการศึกษาพบว่า ยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ ทั้งยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์” (PNR) ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ (WNR) และยางสังเคราะห์ไอโซพรีน (IR) มีสมบัติเชิงกลต่างๆ ที่ใกล้เคียงกัน ดังตารางที่ 3 แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่างระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันกับเพอร์ออกไซด์ ค่าความทนแรงดึงสูงสุดที่ได้ของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์อยู่ในช่วง 10 MPa ซึ่งต่ำกว่าค่าความทนแรงดึงสูงสุดที่ได้จากระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันมาก ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงทำการปรับปรุงสมบัติของยางที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ โดยการใช้ไตรเมทิลอลิโพรเพนไตรเมทาคริเลตเป็นสารวัลคาไนซ์ร่วม (co-curing agent) และใช้ซิลิกาทั้งชนิดที่มีและไม่มีสารคู่ควบไซเลน (silane coupling agent) พบว่า การใช้ซิลิกาปริมาณ 40 phr ทั้งที่มีและไม่มีสารคู่ควบไซเลน ค่าของความทนแรงดึง ค่าความแข็งแรงสูงสุด ค่าความทนต่อการการฉีกขาดสูงสุด และค่าความแข็งแรงจะเพิ่มขึ้นอย่างน้อย 2 เท่า นอกจากนี้ ยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์” (PNR) ที่เตรียมได้จะให้สมบัติการทนต่อการเสื่อมสภาพด้วยการใช้ความร้อนดีขึ้น และเมื่อทำการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ไปจนถึง

98.4% เพื่อศึกษาการสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปผลิตผลิตภัณฑ์พบว่า สีของยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์” (PNR) จะอ่อนกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ (WNR) แต่จะมีสีปนน้ำตาลอ่อนเมื่อผ่านกระบวนการทางความร้อน ในขณะที่ยางสังเคราะห์ไอโซพรีน (IR) จะให้ผลตรงกันข้าม คือ จะยังคงความไม่มีสี แม้ว่าจะผ่านกระบวนการทางความร้อน อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์” (PNR) ให้สมบัติการประสานรอยรั้วที่ดีกว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ (WNR) และยางสังเคราะห์ไอโซพรีน (IR)

ตารางที่ 3 สมบัติของยางคอมพาวด์ที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์\*

สมบัติ	WNR	PNR	IR
100% Modulus (MPa)	0.59	0.58	0.57
300% Modulus (MPa)	1.3	1.24	1.14
Tensile strength (MPa)	9.1	8.2	11.8
Elongation at break (%)	645	620	726
Hardness (Shore A)	33	32.1	26.6

\*หมายเหตุ การคอมพาวด์ใช้ DCP 1 phr วัลคาไนซ์ที่ 155 °C ที่ระดับการวัลคาไนซ์ร้อยละ 98.4

### สรุป

การวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและเพอร์ออกไซด์ย่อมมีผลต่อสมบัติสุดท้ายของยางคอมพาวด์ที่แตกต่างกัน ซึ่งขึ้นอยู่กับความต้องการใช้งานเป็นหลัก ในปัจจุบันได้มีการพัฒนาระบบการวัลคาไนซ์ให้ดีขึ้น เช่น การใช้สารโคเอเจนต์ในระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ หรือ การใช้ระบบผสมระหว่างกำมะถันกับเพอร์ออกไซด์ ซึ่งส่งผลดีต่อสมบัติเชิงกลของยางคอมพาวด์เป็นอย่างมาก นอกจากนี้ สารเพอร์ออกไซด์ที่มีในปัจจุบันมีความหลากหลายมากขึ้น ดังนั้นการเลือกใช้สารเพอร์ออกไซด์หรือสารโคเอเจนต์ได้อย่างเหมาะสม จะช่วยให้ตั้งสมบัติเด่นของยางออกมาได้อย่างดี

### แหล่งอ้างอิง

1. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie50660a004>
2. J.B. Class and P.R. Dluzneki, “Vulcanization of Rubber-B. Peroxides”, Basic Elastomer Technology, The Rubber Division, p 191-207. (2001)
3. พรพรรณ นิธิอุทัย “สารเคมีสำหรับยาง” 2528
4. [http://www.mwit.ac.th/~teppode/Chapter1\\_Organic.pdf](http://www.mwit.ac.th/~teppode/Chapter1_Organic.pdf)
5. R.N. Datta “Rubber Curing Systems”, Rapra Technology Limited, p26-30 (2002)
6. [http://www.corryrubber.com/documents/Austria\\_Paper\\_2010.pdf](http://www.corryrubber.com/documents/Austria_Paper_2010.pdf)
7. [http://www.corryrubber.com/documents/Austria\\_Paper\\_2010.pdf](http://www.corryrubber.com/documents/Austria_Paper_2010.pdf)
8. สุพรรณิภา นิมสุวรรณ, “การศึกษาการวัลคาไนซ์ด้วยเปอร์ออกไซด์และสมบัติที่ได้ของยางธรรมชาติ “บริสุทธิ์”, 2542
9. [http://www.qschem.com/products\\_detail\\_en/id/7.html](http://www.qschem.com/products_detail_en/id/7.html)

10. <http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>
11. <http://u8.psu.ac.th/blog/scient1/38206>