



ภาพรวมของกระบวนการคงรูปยางด้วยกำมะถัน Sulfur vulcanization of rubber compounds – Overview

โหมศรี ศิริวงศ์^{1*} และ สุชาลีณี บุญเชียงมา¹

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ต. ในเมือง อ. เมือง จ. ขอนแก่น 40002

*Corresponding Author, E-mail: schoms@kku.ac.th

บทคัดย่อ

กระบวนการคงรูปคือขั้นตอนในการเปลี่ยนสภาพยางคอมพาวด์ที่สามารถเปลี่ยนรูปร่างได้ ให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นสูงด้วยการทำให้เกิดโครงสร้างเชื่อมขวางเป็นร่างแหแบบ 3 มิติในเนื้อยางโดยใช้ปฏิกิริยาเคมี ระบบการคงรูปหลากหลายแบบได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อใช้คงรูปยางคอมพาวด์ ซึ่งระบบการคงรูปโดยใช้กำมะถันและเพอร์ออกไซด์เป็นวิธีที่นิยมใช้มากที่สุดระบบการคงรูปด้วยกำมะถันเป็นการทำให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันระหว่างสายโซ่โพลีเมอร์ บทความฉบับนี้ได้นำเสนอภาพรวมของระบบการคงรูปยางโดยใช้กำมะถันในด้านองค์ประกอบ โอกาสในการนำไปใช้งาน กลไกการเกิดปฏิกิริยา โครงสร้างของการเกิดการเชื่อมขวาง และคุณสมบัติเด่นของวัสดุยางที่ผ่านการเชื่อมขวางแล้ว

ABSTRACT

Vulcanization is a process of transforming a thermoplastic rubber compound into a highly elastic product by forming a three-dimensional cross-linked network structure by chemical reaction in the rubber matrix. Many systems have been developed to vulcanize rubber compounds, among which sulfur and peroxide curing systems remain the most desirable. The application of sulfur system leads to the forming of sulfidic cross-links between elastomer chains. The present work aims to provide an overview on sulfur vulcanization system; its composition, possibilities of its applications, reaction mechanisms, structure of the crosslinks formed and the main feature of the final crosslinked vulcanizates.

คำสำคัญ: การคงรูปด้วยกำมะถัน ยางคงรูป ปริมาณพันธะเชื่อมขวาง โครงสร้างของการเกิดพันธะเชื่อมขวาง

Keywords: Sulfur vulcanization, Vulcanizate, Crosslinked density, Crosslinked structure

บทนำ

วัสดุอีลาสโตเมอร์หรือยาง เป็นวัสดุโพลีเมอร์ที่จำแนกคุณลักษณะได้จากพฤติกรรมของวัสดุที่สามารถเปลี่ยนรูปให้กลับคืนสภาพได้ภายใต้อิทธิพลของแรงกระทำจากภายนอก หรือเป็นสมบัติที่รู้จักกันในชื่อของความยืดหยุ่น ตามทฤษฎีด้านความยืดหยุ่นของยาง กล่าวคือ ปริมาณแรงดึงหดกลับที่ต้านทานการ

เปลี่ยนรูปร่างจะเป็นสัดส่วนโดยตรงขึ้นกับปริมาณของแรงที่กระทำต่อโครงร่างสายโซ่ต่อปริมาณยาง 1 หน่วย หากยังมีจุดเชื่อมต่อหรือยังมีการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น จะทำให้มีจำนวนโครงร่างตาข่ายของสายโซ่โพลีเมอร์เพิ่มมากขึ้นไปด้วย สำหรับวัสดุอีลาสโตเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงสายโซ่ตรงที่ไม่ได้มีการเชื่อมขวาง

จะมีเฉพาะส่วนที่เกี่ยวข้องของสายโซ่เท่านั้นที่ทำให้เกิดสภาพสมบัติหยุ่นหนืด (viscoelasticity) (Orza et al., 2009)

หลักฐานงานเขียนชิ้นแรกทีกล่าวถึงยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) พบในต้นศตวรรษที่ 16 ครั้งที่โคลัมบัสค้นพบทวีปอเมริกา โดยตัวอย่างยางธรรมชาติชุดแรกที่มีการนำเข้าไปยังทวีปยุโรปเกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1736 ในเวลานั้นมีการใช้งานยางในรูปแบบที่เป็นน้ำยาง หรือ ลาเท็กซ์ แต่ทว่าการใช้งานให้เกิดประสิทธิภาพสูงสุดนั้นถูกจำกัด เนื่องจากการจับตัวกันเป็นก้อนของน้ำยางตามธรรมชาติที่ทำให้ไม่สามารถนำไปใช้งานได้ การใช้งานยางธรรมชาติในเชิงพาณิชย์เกิดขึ้นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1791 โดยใช้ผลิตเป็นแผ่นยางกันน้ำสำหรับเรือ กุ้งไปรษณีย์ และชุดกันฝน (Mark, 1988) อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์เหล่านี้มีความอ่อนนุ่มและเหนียวติดในช่วงฤดูร้อน แต่กลับแข็งและแตกหักในช่วงฤดูหนาว

การพัฒนายางธรรมชาติครั้งสำคัญเกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1820 เมื่อ Thomas Hancock ค้นพบว่าสมบัติของยางจะเปลี่ยนไปโดยการให้แรงเชิงกลกับยาง ซึ่งทำให้ยางที่แข็งและไม่เหมาะกับการใช้งานเปลี่ยนเป็นวัสดุที่นิ่มลงและไหลได้ แต่การค้นพบครั้งยิ่งใหญ่ที่ปฏิวัติด้านการใช้งานนั้นเกิดขึ้นเมื่อมีการให้ความร้อนแก่ยางร่วมกับกำมะถัน โดยทำให้ยางเกิดคุณสมบัติอ่อนตัวโค้งงอได้ที่อุณหภูมิห้องและไม่เหนียวติดเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งการทดลองนี้เกิดขึ้นเป็นครั้งแรกโดย Charles Goodyear (เกิดขึ้นในปี ค.ศ. 1839 และได้รับสิทธิบัตร ปี ค.ศ. 1844) และ Thomas Hancock (ได้รับสิทธิบัตรปี ค.ศ. 1843) (Blow และ Hepburn, 1981; Cowie, 1998; Coran, 2003) จึงกล่าวได้ว่า Goodyear และ Hancock เป็นผู้ค้นพบพื้นฐานของกระบวนการคงรูปยางและผลิตภัณฑ์ยางทั้งหมด และคำว่า การคงรูปยาง (vulcanization) ถูกใช้เป็นครั้งแรกโดย William Brockedon (ในปี ค.ศ. 1842) เนื่องจากกลิ่นที่เกิดขึ้นจากยางและกำมะถันที่ได้รับความร้อนคล้ายกลิ่นจากการระเบิดของภูเขาไฟ

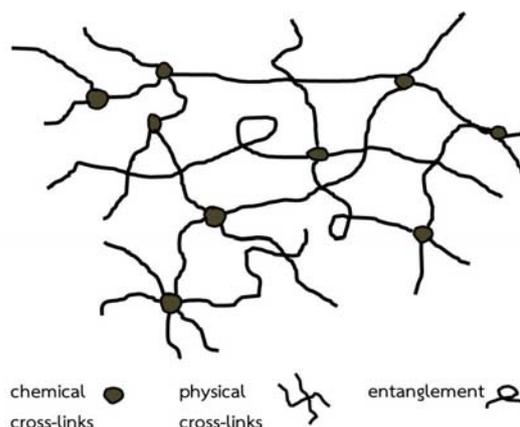
ในปัจจุบัน การเชื่อมขวาง (vulcanize) หรือที่รู้จักโดยทั่วไปคือ การคงรูปยาง เป็นกระบวนการสำคัญสำหรับเทคโนโลยียาง ผลิตภัณฑ์ยางเกือบทั้งหมดต้องผ่านกระบวนการคงรูป โดยผ่านกระบวนการด้านกายภาพควบคู่กับปฏิกิริยาเคมีตามลำดับ ทำให้ยางคอมพาวด์ที่อ่อนนุ่มเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นสูง เรียกว่า ยางคงรูป (vulcanizate) (Baranwal

and Stephens, 2001) หลักพื้นฐานของการคงรูปยางคือการสร้างพันธะเชื่อมขวางทางเคมีระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง ซึ่งก่อให้เกิดการสร้างโครงข่ายแบบ 3 มิติระหว่างเนื้อยางจากปฏิกิริยาระหว่างพันธะคู่ของยางกับสารคงรูปที่เหมาะสม ในโครงข่ายการเชื่อมขวางนั้นจะเกิดการคู่ควบทางกายภาพ (physical coupling) ขึ้นด้วย เช่นพันธะไฮโดรเจน การเกิดขั้วแรงแผ่กระจายระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง และการเกี่ยวพันกันทั้งภายในสายโซ่โมเลกุล และระหว่างสายโซ่โมเลกุล (รูปที่ 1) (Kyselá et al., 2010) การใช้ระบบการคงรูปยางแต่ละรูปแบบนั้นพิจารณาได้จากโครงสร้างและคุณภาพของการคงรูป นอกจากนี้ จะต้องพิจารณาชนิดของยางที่นำมาเข้าสู่กระบวนการคงรูป โดยเฉพาะในด้านโครงสร้างและจำนวนพันธะคู่ที่เหมาะสม ปัจจุบันระบบการคงรูปด้วยกำมะถันและเพอร์ออกไซด์เป็นที่นิยมมากที่สุดในกระบวนการคงรูปวัสดุยางบทความฉบับนี้จะกล่าวเฉพาะการคงรูปยางด้วยกำมะถันเท่านั้น

การคงรูปยางด้วยกำมะถัน

สารเคมีคงรูปยางด้วยระบบกำมะถัน

การคงรูปยางด้วยระบบกำมะถันเป็นวิธีดั้งเดิมและยังใช้อย่างแพร่หลายในปัจจุบันโดยทั่วไปนิยมใช้ในการคงรูปยางที่มีโครงสร้างแบบไม่อิมิตัว การคงรูปที่มีประสิทธิภาพและรวดเร็วจะเกิดขึ้นเมื่อใช้กำมะถันร่วมกับสารตัวเร่งและตัวกระตุ้นเท่านั้น (Coran, 2003) หากไม่มีตัวเร่งและตัวกระตุ้น กำมะถันจะทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางได้ช้ามากนอกจากนั้นกำมะถันจะก่อโครงสร้างเป็นวงและเกาะบริเวณด้านข้างสายโซ่โมเลกุลทำให้เกิดกระบวนการเชื่อมขวางได้อย่างไม่มีประสิทธิภาพ



รูปที่ 1 โครงข่ายการเชื่อมขวางของยางคงรูป

สารตัวเร่งและตัวกระตุ้นจะส่งผลต่อปัจจัยของการคงรูปในเชิงจลนศาสตร์ เช่นเวลาอุณหภูมิ และส่งผลต่อความปลอดภัยของยางคงรูป รวมถึงปริมาณที่เหมาะสมของกำมะถันที่จะต้องใช้ในกระบวนการคงรูปของยาง (Heideman, 2004) นอกจากนี้ชนิด ปริมาณ และสัดส่วนของสารตัวเร่งต่อกำมะถันในส่วนผสมของยางยังส่งผลต่อสมบัติของยางคงรูป โดยเฉพาะในด้านเสถียรภาพต่ออนุมูลและการเกิดออกซิเดชัน รวมถึงสมบัติเชิงกล และเชิงพลวัตอีกด้วย (Kresja and Koenig, 1993a)

สารเคมีคงรูปยางที่นิยมใช้คือผงกำมะถันที่ใช้ร่วมกับน้ำมันเฉพาะเพื่อใช้ผสมให้เข้ากันโดยทั่วไปแล้วกำมะถันจะอยู่ในรูปของโมเลกุลที่มีอะตอม 8 อะตอมเกาะกันเป็นวงมีค่าพลังงานพันธะระหว่างกำมะถัน-กำมะถัน (S - S) 252 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งในระหว่างกระบวนการคงรูปยางที่มีการใช้สารตัวเร่งและตัวกระตุ้น กำมะถันจะแตกตัวเพื่อจับตัวกับสารตัวเร่งและตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นสารเชิงซ้อนและเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโมเลกุลของยางเพื่อเกิดเป็นพันธะเชื่อมขวาง (Morrison และ Porter, 1984) นอกจากนี้ แม้ไม่ได้ใช้กำมะถันในกระบวนการคงรูป แต่ใช้สารตัวเร่งที่ให้กำมะถันได้ก็สามารถสร้างการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลยางได้เช่นกัน สารตัวเร่งเป็นส่วนผสมที่จำเป็นสำหรับระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถัน สารนี้จะช่วยเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาและเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง รวมทั้งปรับปรุงผลที่ได้จากการก่อการเชื่อมขวาง และยังใช้ปรับอัตราส่วนระหว่างระยะเวลาเหนียวนำ ความเร็วของปฏิกิริยาและชนิดของการเชื่อมขวาง และลดปริมาณของกำมะถันที่ใช้ในส่วนผสมได้ สารตัวเร่งที่กล่าวถึงนี้เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ส่วนใหญ่มีไนโตรเจนและกำมะถันในโมเลกุล (Hofmann, 1994) จากกระบวนการการคงรูป สามารถจำแนกสารตัวเร่งได้เป็น 4 กลุ่ม (Gupta et al., 2014) ได้แก่ 1. กลุ่มช้า (กลุ่มกวานิดีนและอัลดีไฮด์บางชนิด) 2. กลุ่มเร็ว (กลุ่มไฮดรอกซิลและกลุ่มซัลฟิโนไซด์) 3. กลุ่มเร็วมาก (กลุ่มไฮยู-แรม) และ 4. กลุ่มเร่งปฏิกิริยาสูงสุด (กลุ่มไดไฮโอคาร์บาเมตและกลุ่มแซนเธต) นอกจากนี้ปฏิกิริยาของสารตัวเร่งยังขึ้นอยู่กับชนิดของยาง องค์ประกอบของยางคอมพาวด์ และสภาวะที่ใช้ในการคงรูป หากตัวเร่งมีประสิทธิภาพสูง จะสามารถลดปริมาณตัวเร่งที่ใช้ลงได้ และเป็นการลดการใช้กำมะถันในยาง

ตัวกระตุ้นที่ใช้พบว่ามีส่วนทำให้ระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถันเป็นไปอย่างเหมาะสม ตัวกระตุ้นที่นิยมใช้มากที่สุด

คือ ซิงก์ออกไซด์ (Zinc oxide) ซึ่งต้องใช้ร่วมกับกรดไขมันที่เหมาะสม เช่น กรดสเตียริก กรดลอริก หรือเกลือของสังกะสี (González et al., 2005) โดยมีสมมติฐานว่าซิงก์ออกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน แล้วอยู่ในรูปของเกลือ ซึ่งเมื่อใช้ร่วมกับสารตัวเร่งจะได้สารประกอบในรูปของสารเชิงซ้อน (Nieuwenhuizen et al., 1999) โดยสารเชิงซ้อนนี้จะไวต่อปฏิกิริยายิ่งขึ้นในการกระตุ้นให้กำมะถันในยางคอมพาวด์เกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาด้วย

นอกจากนี้สารตัวหน่วง และสารยับยั้งการคงรูปก่อนกำหนด ยังมีบทบาทในระบบการคงรูปด้วยกำมะถันอีกด้วย โดยสารตัวหน่วงทำหน้าที่ยืดระยะเวลาเหนียวนำได้เล็กน้อย แต่จะช่วยลดความเร็วของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง การใส่สารตัวหน่วงสามารถลดปริมาณความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของยางคงรูปได้ โดยสารตัวหน่วงเป็นกรดอินทรีย์อย่างอ่อน เช่น กรดพทาสิก กรดซาลิซิลิก กรดเบนโซอิกส่วนสารยับยั้งการคงรูปก่อนกำหนดจะทำหน้าที่ช่วยยืดระยะเวลาเหนียวนำ แต่ไม่ส่งผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาเชื่อมขวาง และปริมาณความหนาแน่นของการเชื่อมขวางในผลิตภัณฑ์ยางคงรูปที่ได้ (ยกเว้นจะทำการเติมลงไปปริมาณที่สูงมากเท่านั้น) ตัวอย่างสารยับยั้งการคงรูปก่อนกำหนด (pre-vulcanization inhibitor, PVI) เช่น N-ไซโคลเฮกซิลโรโอพทาไลไมด์ (CTP) (White and De, 2001)

กลไกของการคงรูปด้วยกำมะถัน

แม้ว่ากระบวนการคงรูปยางจะเป็นที่รู้จักกันมากกว่า 150 ปี แต่การศึกษาด้านเคมีของการคงรูปด้วยกำมะถันที่เต็มสารตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีความซับซ้อนและยังไม่เป็นที่เข้าใจทั้งหมด ในส่วนของการคงรูปด้วยกำมะถัน จะนำเสนอลำดับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างง่ายไว้ในรูปที่ 2 ซึ่งเกิดขึ้นในยางธรรมชาติจากการนำเสนอโดย Chapman และ Porter (1988) Chapman และ Johnson, (2005) ซึ่งเป็นที่ยอมรับกันโดยทั่วไป แต่ทว่ายังไม่เป็นที่เข้าใจกันดีนักในส่วนที่เกี่ยวข้องกับสารที่สามารถให้กำมะถันออกมาได้ รวมถึงกลไกการเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลยาง โดยเฉพาะเมื่อมีและไม่มีสังกะสีเข้ามาเกี่ยวข้อง

จากรูปที่ 2 นอกจากสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสีแล้ว (สาร (1)) Coleman และคณะ (1974) และ Coran (1994) ยังเสนอให้สารตัวเร่งที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบหลายตัว (โพลีซัลไฟด์) เป็นสารที่พร้อมให้กำมะถันด้วย (สาร (2)) Chapman และ Porter (1988) เสนอว่า ทั้งสารประกอบเชิงซ้อนของสังกะสี

(สาร (1)) และสารโพลีซัลไฟด์ (สาร (2)) สามารถแสดงสมบัติเป็นสารที่พร้อมให้กำมะถัน ขึ้นอยู่กับสภาวะและระดับของการคงรูป นอกจากนั้นสำหรับยางธรรมชาติมีหลักฐานว่าสังกะสีมีบทบาทสำคัญในขั้นตอน D และ E (Chapman และ Porter, 1988) ดังนั้น การผสมตัวกระตุ้นที่เป็นสังกะสีลงในกระบวนการคงรูปยางธรรมชาติ จะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเล็กน้อย แต่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการเชื่อมขวางได้อย่างมาก ซึ่งเป็นผลที่เกิดขึ้นอย่างเด่นชัดตามกลไกทางเคมีดังนี้ :

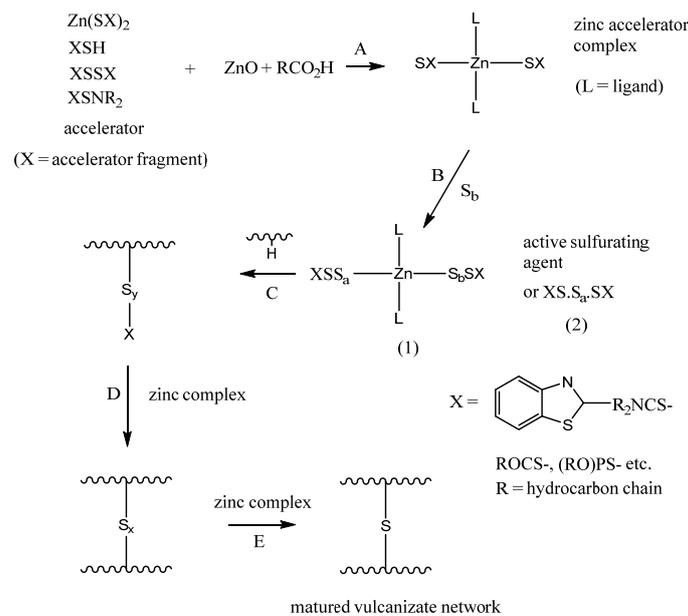
การแทนที่ของกำมะถันเกือบทั้งหมดเกิดขึ้นโดยการเข้าแทนที่อะตอมของไฮโดรเจน (H) ในตำแหน่งพันธะคู่มากกว่าการเกิดทั้งการแทนที่และการเติมลงในตำแหน่งพันธะคู่ C = C ซึ่งจะเกิดเมื่อไม่มีสังกะสีผสมอยู่ในพันธะเชื่อมขวางเป็นแบบพันธะสั้น ๆ เนื่องจากถูกเร่งให้เกิดปฏิกิริยา ทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นโครงข่ายร่างแหที่มีอัตราส่วนของพันธะเชื่อมขวางด้วยกำมะถันเพียง 1 หรือ 2 อะตอมสูงมาก และลดการเกิดรีเวอร์ชัน การเติมซิงค์ออกไซด์ยังเป็นการเพิ่มระยะเวลาหน่วง และระยะเวลาการคงรูปยางอีกด้วยโดยทั่วไป การคงรูปด้วยกำมะถันในยางได้อินที่ไม่อิมตัว สามารถเกิดได้ใน 3 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนแรก อันตรกิริยาของสารเคมีต่าง ๆ ในระบบการคงรูป จะก่อให้เกิดสารเชิงซ้อนในขณะสภาวะเปลี่ยนผ่านไปพร้อม ๆ กับยางในการก่อให้เกิดสารที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

ขั้นตอนที่ 2 จะถูกจำแนกโดยการก่อตัวของโครงร่างของการคงรูปแบบปฏิกิริยา โดยมีอิทธิพลของการเกิดการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันหลายอะตอม

ขั้นตอนที่ 3 โครงสร้างแบบร่างแหของยางคงรูปจะเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากผลของการเปลี่ยนรูปแบบของการเชื่อมขวาง (จากพันธะเชื่อมขวางด้วยกำมะถันหลายอะตอม กลายเป็นกำมะถัน 1 หรือ 2 อะตอม) และการเปลี่ยนรูปแบบของสายโซ่โมเลกุลยาง (การเปลี่ยนโครงสร้างแบบไอโซเมอร์ การหลุดออกของไฮโดรเจนและการก่อตัวขึ้นเป็นวงของกำมะถัน) และการเกิดโครงร่างตาข่ายที่แผ่ขยายไปอย่างกว้างขวางของยางคงรูปเป็นขั้นตอนสุดท้ายในด้านของกลไกทางเคมี จะพิจารณาเพียง 2 กลไกในระหว่างกระบวนการเกิดปฏิกิริยา คือ กลไกแบบไอออนิกและกลไกแบบอนุมูลอิสระ ซึ่งทั้ง 2 กลไกนี้อาจจะเกิดขึ้นไปพร้อม ๆ กัน

ลำดับปฏิกิริยาของการคงรูปด้วยกำมะถันดังแสดงในรูปที่ 2 นั้นมีความซับซ้อนมาก อีกทั้งกลไกของปฏิกิริยาเฉพาะก็ยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน และยังเป็นที่ยกเถียงในบางกรณี กลไกแบบอนุมูลอิสระและไอออนิกนั้นนำเสนอโดย Akiba และ Hashim (1997) และ Quirk (1988) แสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ



รูปที่ 2 ลำดับปฏิกิริยาการคงรูปยางด้วยระบบกำมะถันอย่างง่าย (Chapman and Johnson, 2005)

จลนศาสตร์ของการคงรูปยางด้วยกำมะถันได้รับการรวบรวมและยอมรับในการเกิดการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวของมันเองด้วยสัดส่วนทางจลนศาสตร์ที่มากกว่า 1 สำหรับกำมะถัน (Waddell et al., 1991) ที่อุณหภูมิสูง วงโมเลกุลของกำมะถันจะแตกออกได้ทั้งแบบแตกตัวไม่เสมอภาค (heterolytic) เกิดเป็นประจุที่ต่างกันที่ปลายทั้งสองด้าน หรือแบบเสมอภาค (homolytic) เกิดเป็นอนุมูลอิสระที่ปลายทั้ง 2 ด้าน (สมการ (1)) ค่าพลังงานกระตุ้นอาร์เรเนียสในปฏิกิริยาคงรูปของอีลาสโตเมอร์ด้วยกำมะถันใกล้เคียงกับค่าพลังงานในการสลายพันธะกำมะถันแบบเสมอภาคในพันธะระหว่าง S-S หรือในโมเลกุลที่มีกำมะถันหลายตัว (Kresja and Koenig, 1993b) โดยสอดคล้องกับกลไกแบบอนุมูลอิสระ ซึ่งการเกิดพันธะเชื่อมขวางแบบโพลีซัลไฟด์อย่างสม่ำเสมอในช่วงแรกของกระบวนการ กล่าวได้ว่าเป็นปฏิกิริยาแตกตัวแบบเสมอภาค ดังแสดงในสมการเคมีที่ (2) ของรูปที่ 3 ซึ่งสอดคล้องกับกลไกแบบอนุมูลอิสระโมเลกุลของโพลีซัลไฟด์สามารถแตกตัวออกเป็นกลุ่มโพลีซัลไฟด์ ซึ่งเป็นกลุ่มอนุมูลอิสระในสมการเคมีที่ (3) มีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่เนื่องจากอนุมูลอิสระ ดังแสดงในสมการที่ (4) – (9) แล้วเกิดการเร่งความเร็วของอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้น นอกจากนี้กลไกที่เกิดขึ้นแบบไอออนิกสามารถเกิดร่วมกับกลไกแบบอนุมูลอิสระในปฏิกิริยาลูกโซ่ได้ ตามกฎของ Markovnikov ที่กล่าวถึงตำแหน่งจำเพาะที่เข้าทำปฏิกิริยาเคมีชนิดนั้น ๆ ดังแสดงในสมการที่ (10) กลไกแบบไอออนิกสามารถเกิดขึ้นได้ โดยเกิดเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ดังแสดงในรูปที่ 4 โดย R หมายถึง หมู่อัลคิลหรืออัลคีนิล ส่วน a และ b เป็นจำนวนเต็มตั้งแต่ 2 ถึง 8 โดยธรรมชาติของกลไกปฏิกิริยาแบบไอออนิกนั้นมีพื้นฐานมาจากการทำความเข้าใจองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในกลุ่มโอลิฟินทุกประเภทและ 1,5 ไดอิน (Akiba and Hashim, 1997) และมีความเป็นไปได้ว่ากลไกทั้ง 2 แบบต่างก็สามารถแสดงบทบาทที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการคงรูปยาง ถึงแม้ว่าข้อสันนิษฐานดังกล่าวนี้จะไม่ได้รับการยืนยันก็ตามในระหว่างกระบวนการคงรูป จะมีการเกิดลำดับของปฏิกิริยาในรูปแบบที่ซับซ้อนทั้งแบบที่เกิดไปพร้อมกัน และแบบที่เกิดในภายหลังต่อเนื่องจากปฏิกิริยาก่อนหน้า ทั้งรูปแบบของปฏิกิริยาแทนที่ ปฏิกิริยาการเติม และปฏิกิริยาการขจัดออก ไม่เพียงแต่ในระบบการคงรูปเท่านั้นที่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ แต่ยังเกิดขึ้นกับกระบวนการย้อนกลับได้ด้วย นอกจากนี้ โมเลกุลยางไม่อิ่มตัวที่มีหมู่ฟังก์ชันหลายแบบใน

โครงสร้าง (โดยหลักคือไฮโดรเจนที่เกาะอยู่กับตำแหน่งพันธะคู่ซึ่งไวต่อการเข้าทำปฏิกิริยา และตำแหน่งพันธะคู่) สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับระบบการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันด้วยอัตราเร็วและรูปแบบของกลไกที่แตกต่างกันในการก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ชั้นกลางหรือผลิตภัณฑ์ยางคงรูป และในส่วนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างเคียง เช่น การเกิดไอโซเมโรเซชัน การขจัดหมู่ไฮโดรเจน การก่อตัวเป็นวง การเกิดโครงสร้างของไดอินและไตรอินในสายโซ่โมเลกุล ก็เป็นส่วนสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการนี้รูปแบบของปฏิกิริยาอาจได้รับอิทธิพลจากปัจจัยต่าง ๆ ของระบบการคงรูป โดยเฉพาะประเภทและปริมาณของสารตัวเร่งและตัวกระตุ้น การเติมสารตัวหน่วงหรือตัวยับยั้งการคงรูปก่อนกำหนด รวมถึงสารตัวเติมอื่น ๆ ในองค์ประกอบของยางคอมพาวด์

โครงสร้างของยางที่คงรูปด้วยระบบกำมะถัน

แผนภาพทั่วไปของระบบคงรูปยางด้วยกำมะถันแสดงดังรูปที่ 5 โครงสร้างของยางที่คงรูปด้วยระบบนี้ผ่านการตรวจสอบด้วยการวิเคราะห์ที่ใช้เทคนิคที่มีความจำเพาะ เช่น UV IR NMR ESR และ Raman (Yu and Guo, 1990; Dikland and Van Duin, 2002; Orza et al., 2009; Che et al., 2012) และด้วยวิธีการทางเคมี (Gupta et al., 2014) พิสูจน์แล้วว่าปรากฏอยู่ในโครงร่างตาข่ายการเชื่อมขวางในยางคงรูป (Akiba and Hashim, 1997; Koenig, 2000) ซึ่งประกอบด้วยพันธะคู่ที่เป็นไอโซเมอร์ (แบบ cis/trans) พันธะคู่แบบไม่อิ่มตัว วงของกำมะถัน หมู่แทนที่ด้านข้างสายโซ่โมเลกุล (เช่น สารตัวเร่งที่ทำให้ปฏิกิริยาไม่หมด) และการเชื่อมขวางโดยมีกำมะถันเป็นตัวเชื่อมขวางอยู่หลายรูปแบบ (โดยหลักคือ การเชื่อมขวางที่มีกำมะถัน 1 อะตอม (C – S – C) เรียกว่า mono-sulfidic bond การเชื่อมขวางที่มีกำมะถัน 2 อะตอม (C – S – S – C) ซึ่งเรียกว่า di-sulfidic bond และการเชื่อมขวางที่มีกำมะถันหลายอะตอม (C – S_x – C โดยที่ x = 3 - 6) ที่เรียกว่า poly-sulfidic bond โครงสร้างการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นอาจได้รับอิทธิพลมาจากปัจจัยทางเทคโนโลยีของกระบวนการคงรูปที่หลากหลาย ขึ้นอยู่กับประเภทและปริมาณของสารตัวเร่งในส่วนผสมยาง เช่น การเติมสารตัวเร่งกลุ่มซัลไฟ จะทำให้เกิดการเชื่อมขวางแบบมีกำมะถันหลายอะตอมส่วนการเติมสารตัวเร่งในกลุ่มรีวและใช้เวลาในการคงรูปต่ำจะได้ poly-sulfidic bond เป็นส่วนใหญ่ แต่ถ้าเพิ่มระยะเวลาให้นานขึ้น ก็จะเกิด reversion และได้ mono- and di-sulfidic bond มากขึ้นการเชื่อมขวางในยางคงรูปส่งผลสำคัญ

ต่อสมบัติของยางคงรูป (González et al., 2005) เช่น การเชื่อมขวางด้วยกำมะถันหลายอะตอมจะทำให้สมบัติของยางคงรูปเปลี่ยนแปลงได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนและมีความทนทานต่ออุณหภูมิสูงได้ลดลงไม่ทนต่อความร้อนและการกดอัด (โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง) เนื่องจากพลังงานพันธะของการเชื่อมขวางด้วยกำมะถันจะมีค่าลดลงเมื่อมีจำนวนอะตอมของกำมะถันเรียงต่อกันมากขึ้นในทางตรงกันข้าม ยางคงรูปที่มีสมบัติเช่นนี้จะแสดงสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตได้ดี และยังมีมีความต้านทานต่อความล้าในเชิงพลวัตด้วย ทั้งนี้เนื่องจากส่วนของพันธะที่เชื่อมขวางด้วยกำมะถันที่ถูกจัดเรียงใหม่ภายใต้แรงดึงจากภายนอก จะช่วยกระจายแรงเหล่านี้โดยไม่มีกรลดจำนวนของจุดที่มีการเชื่อมขวางลง ในยางคงรูปที่มีพันธะเชื่อมขวางแบบโพลีซัลไฟด์ สายโซ่โมเลกุลระหว่างยางจะถูกเชื่อมต่อกันระหว่างกันด้วยกำมะถันที่เป็นสายโซ่ยาว ทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลระหว่างยางกับส่วนของพันธะเชื่อมขวางเป็นแบบไม่โคจรบราวเนียนได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ความยืดหยุ่นและสมบัติเชิงพลวัตของยางคงรูปดีขึ้น

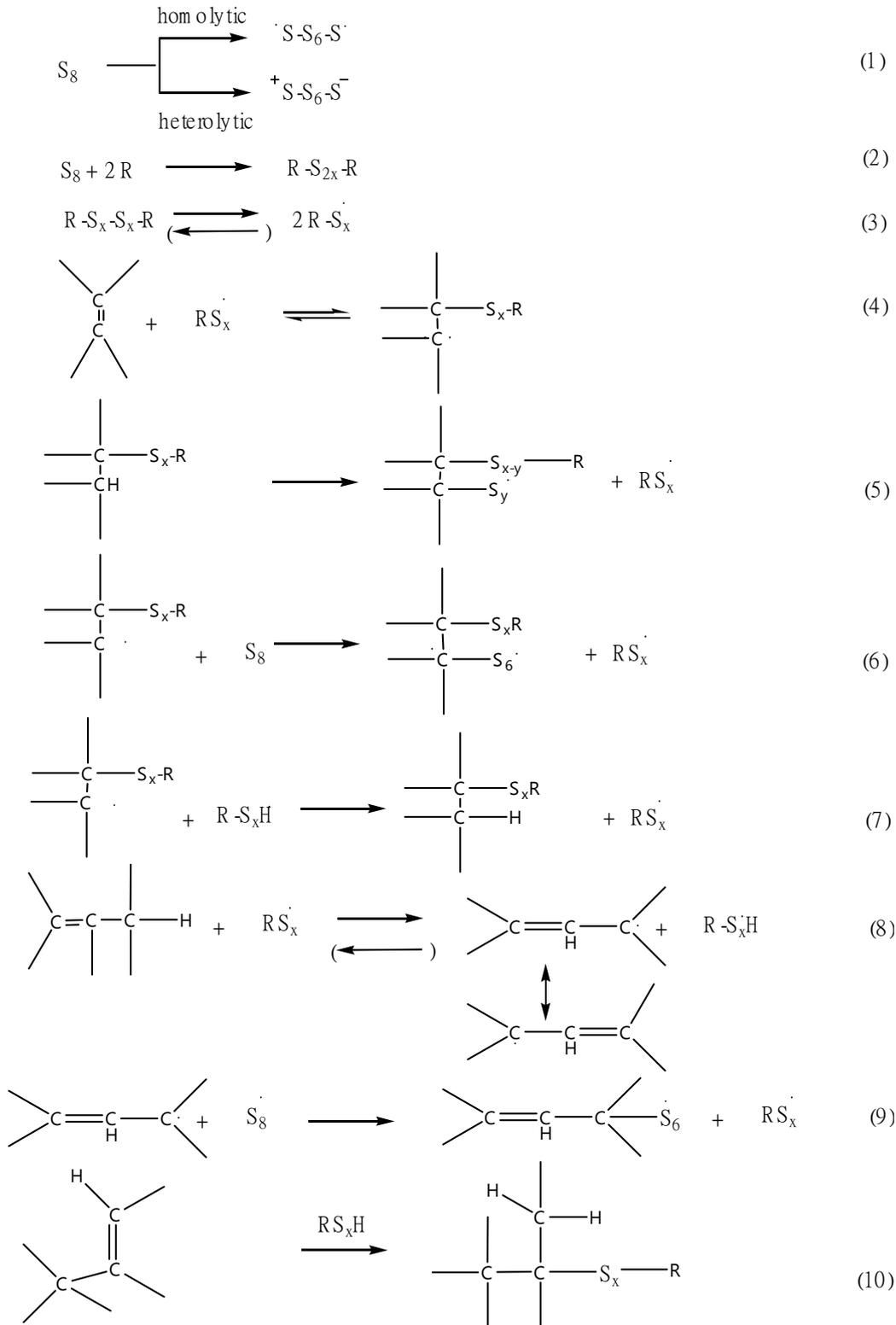
ปริมาณของกำมะถันที่ใช้ และอัตราส่วนระหว่างสารตัวเร่งกับกำมะถันเป็นตัวแปรสำคัญที่บ่งบอกถึงจำนวนอะตอมของกำมะถันในพันธะเชื่อมขวาง จากหลักการนี้ ระบบการคงรูปด้วยกำมะถันจึงแบ่งเป็น ระบบการคงรูปแบบปกติ (conventional vulcanization, CV) แบบกึ่งประสิทธิภาพ (semi-efficiency vulcanization, semi-EV) และแบบ

ประสิทธิภาพ (efficiency vulcanization, EV) ดังแสดงในตารางที่ 1 (Gupta และคณะ, 2014) ระบบที่มีการใช้ปริมาณกำมะถันต่อตัวเร่งสูงเรียกว่าระบบการคงรูปแบบปกติ (CV) เมื่อเกิดการเชื่อมขวางในยางแล้วจะเกิดพันธะเชื่อมขวางแบบโพลีซัลไฟด์เป็นหลัก (ประมาณ 70-80%) จะทำใหยางคงรูปที่ได้มีความยืดหยุ่น มีสมบัติเชิงกล เช่นความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อแรงฉีกขาด และคุณสมบัติพลวัตรวมถึงความต้านทานต่อการล้าตัวที่ดี

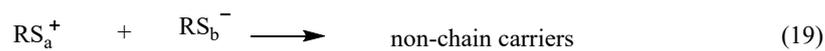
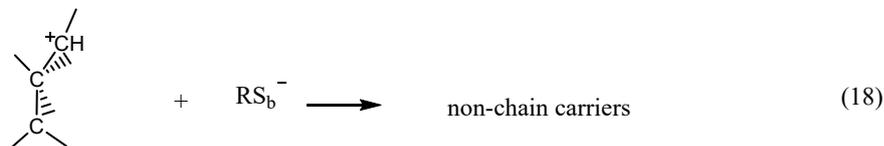
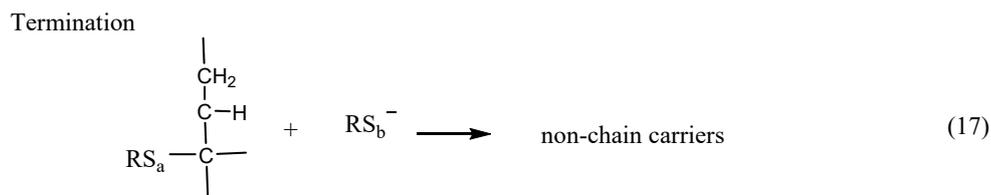
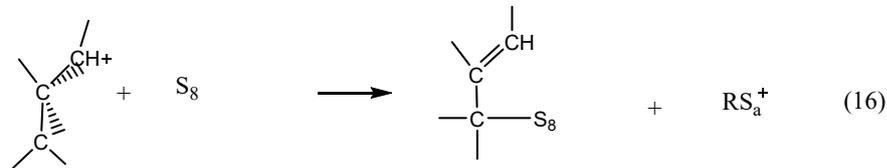
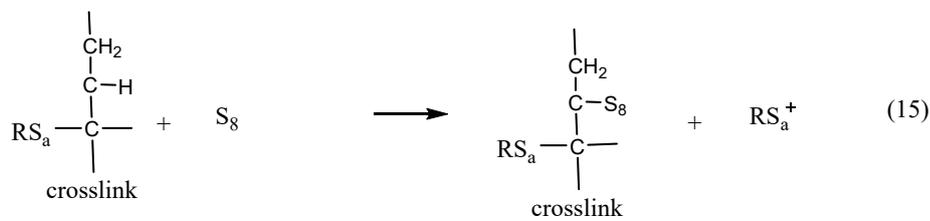
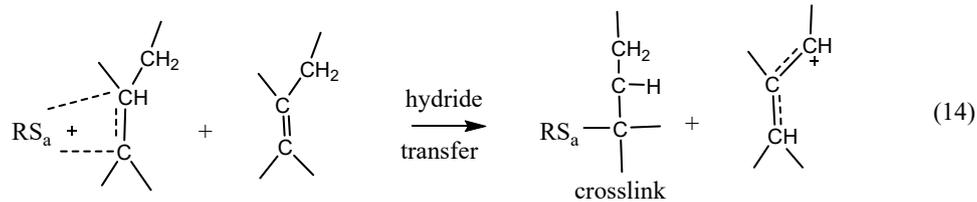
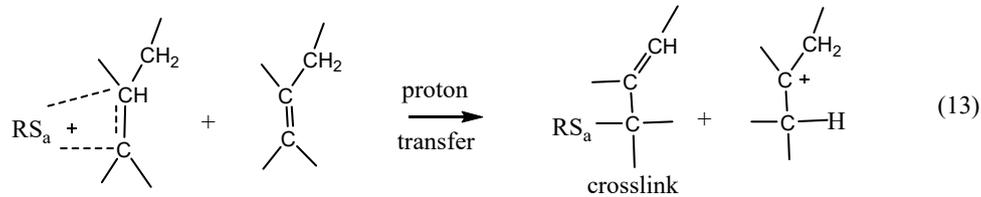
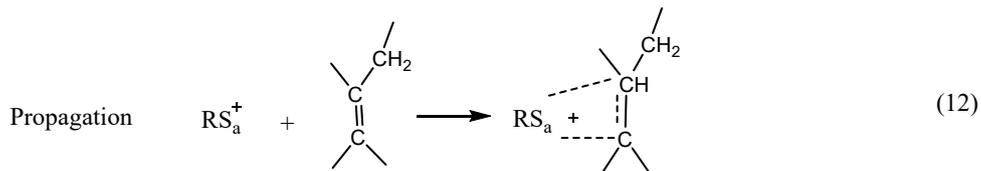
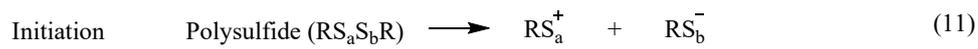
ส่วนระบบการคงรูปแบบประสิทธิภาพ (EV) นั้นจะมีการใช้ปริมาณกำมะถันต่อตัวเร่งต่ำ จึงทำให้ได้ยางที่มีการเชื่อมขวางส่วนใหญ่เป็นแบบ mono-sulfidic หรือ di-sulfidic ซึ่งพันธะแบบนี้จะส่งผลให้ยางที่ได้มีสมบัติความทนทานต่อความร้อนสูงกว่ายางที่คงรูปด้วยระบบ CV ส่วนระบบกึ่งประสิทธิภาพ (Semi-EV) จะเป็นระบบที่มีการใช้ปริมาณกำมะถันต่อตัวเร่งอยู่ระหว่าง 2 ระบบที่กล่าวมาข้างต้น โดยยางที่ได้จากการคงรูปแบบ semi-EV จะเป็นยางที่มีพันธะการเชื่อมขวางแบบ mono-sulfidic หรือ di-sulfidic หรือ poly-sulfidic โดยทั่วไปแล้ว ยางที่ผ่านการคงรูปด้วยระบบกำมะถันจะแสดงสมบัติการมีแรงต้านทานการดึงที่ดี มีความทนต่อการฉีกขาดสูง มีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี แต่มีเสถียรภาพต่ออุณหภูมิสูงไม่ดึนนัก และมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพจากการใช้งานต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับยางที่ผ่านการคงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ (Kyselá et al., 2010)

ตารางที่ 1 ระดับของกำมะถันและสารตัวเร่งในระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถัน

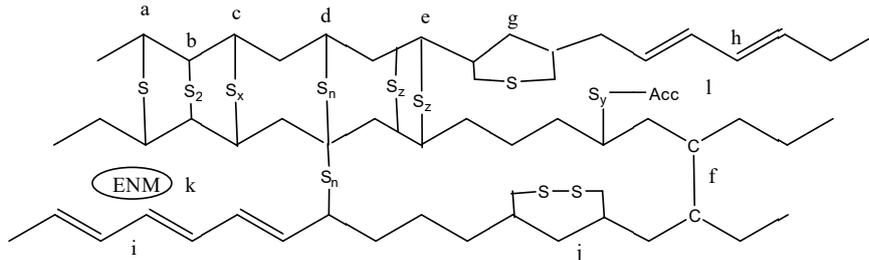
ระบบการคงรูป	กำมะถัน(S)/ phr	สารตัวเร่ง(A)/ phr	อัตราส่วน A / S
ระบบปกติ	2.0 – 3.5	1.2 – 0.4	0.1 – 0.6
ระบบกึ่งประสิทธิภาพ	1.0 – 1.7	2.4 – 1.2	0.7 – 2.5
ระบบประสิทธิภาพ	0.4 – 0.8	5.0 – 2.0	2.5 – 12.0



รูปที่ 3 กลไกแบบอนุมูลอิสระของกระบวนการคงรูปด้วยกำมะถัน (Akiba and Hashim, 1997)



รูปที่ 4 กลไกแบบไอออนิกของกระบวนการคงรูปด้วยกำมะถัน (Quirk, 1988)

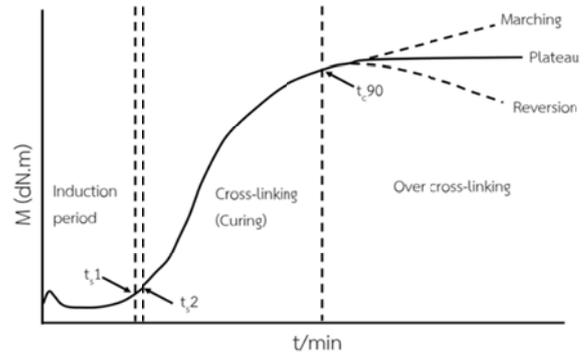


รูปที่ 5 แผนภาพทั่วไปของระบบการคงรูปร่างด้วยระบบกำมะถัน a คือ การเชื่อมขวางแบบกำมะถัน 1 อะตอม, b คือ การเชื่อมขวางแบบกำมะถัน 2 อะตอม, c คือ การเชื่อมขวางแบบมีกำมะถันหลายอะตอม (x= 3-6), d คือ การเชื่อมขวางแบบมีกำมะถันหลายอะตอมที่เชื่อมต่อกับสายโซ่โมเลกุลหลายโมเลกุล, e คือ การเชื่อมขวางแบบเกิดแทรกที่จุดเดียวกัน, f คือ การเชื่อมขวางระหว่างคาร์บอน-คาร์บอน, g และ j คือ การก่อตัวเป็นวงของกำมะถัน, h และ i คือ ส่วนที่เป็นพันธะคู่ของโพลิเมอร์, l คือ หมู่แทนที่ด้านข้างสายโซ่โมเลกุล (Acc คือ สารตัวเร่งที่ทำให้ปฏิกิริยาไม่หมด), k คือ สารตัวเติมที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง

ลักษณะของปฏิกิริยาการคงรูปร่างในด้านการวัดการไหล

การขึ้นวัดระดับการคงรูปร่างของยางคอมพาวด์ตามเวลาสามารถทำได้โดยใช้เครื่องวัดการคงรูปร่างของยาง (rotorless torsional shear rheometer) โดยการนำยางคอมพาวด์ใส่เข้าไปในช่องว่างระหว่างด้ายบนและด้ายล่างของเครื่องทดสอบ (ด้ายบนยึดตรึงอยู่กับที่ ส่วนด้ายล่างสามารถแกว่งไป-มาได้) และมีการให้แรงบิดแก่ด้ายเพื่อให้ด้ายแกว่งไป-มาเป็นมุมแคบๆ โดยอยู่ในสภาวะอุณหภูมิที่ใช้คงรูปตัวแปรที่ต้องระบุโดยทั่วไปคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการคงรูป (150-190 องศาเซลเซียส) ความถี่ของการบิดหมุนกลับไปมา (1.7 เฮิรตซ์) ที่มุมบิด ±0.5 องศา การคงรูปร่างโดยการให้อุณหภูมิคงที่เช่นนี้สามารถบอกคุณลักษณะด้านเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาการคงรูปได้ โดยแรงต้านที่เกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางโครงสร้างของยาง วัดค่าออกมาได้เป็นตัวแปร M ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของพันธะเชื่อมขวางที่เชื่อมระหว่างสายโซ่โมเลกุล และจะให้แรงบิดเป็นตัวชี้วัดเมื่อมีการเปลี่ยนรูปจากยางคอมพาวด์ไปเป็นยางคงรูป

จากรูปที่ 6 แสดงลักษณะการคงรูปร่างโดยการให้อุณหภูมิคงที่โดยทั่วไปสามารถแบ่งกระบวนการคงรูปของยางออกเป็น 3 ช่วง คือช่วงแรก เป็นช่วงเวลาเหนียวนำ (induction period) หรือ ระยะเวลาที่ย่างเริ่มเกิดการคงรูป (scorch time) เป็นช่วงที่องค์ประกอบของยางเริ่มทำปฏิกิริยากัน ในขั้นนี้จะไม่เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง หรือถ้าเกิดขึ้นก็มีน้อยมากช่วงที่ 2 เริ่มมีความเกี่ยวข้องกับกระบวนการคงรูปของยาง โดยจะเกิดพันธะเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลขึ้นเป็นโครงข่ายพันธะของยางคงรูปขึ้นอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 6 กราฟจากเครื่องมือวัดการไหลของยาง (Rheometer) ในระหว่างกระบวนการคงรูป

ในช่วงที่ 3 ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดการคงรูปมากเกินไป (over cure) นั่นคือปฏิกิริยาเชื่อมขวางเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว แต่ยังคงทำการทดสอบต่อไป ค่าแรงบิดหรือโมดูลัสของยางอาจจะขนานไปตามแกน X หรือคงที่ตามเวลา เรียกว่าเกิด “plateau” หรือในบางกรณีอาจพบว่ายางเมื่อทดสอบต่อไปค่าแรงบิดจะมีค่าสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งเรียกว่าการเกิด marching หรือค่าแรงบิดมีค่าลดต่ำลงที่เรียกว่า การเกิด reversion ซึ่งรูปร่างกราฟของการคงรูปร่างนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของยางที่นำมาคงรูป อุณหภูมิที่ใช้ และองค์ประกอบภายในระบบของการคงรูปที่ใช้จากพื้นฐานของการคงรูปโดยให้อุณหภูมิคงที่ คุณลักษณะพื้นฐานตลอดทั้งกระบวนการสามารถพิจารณาได้ดังนี้

- M_L คือ แรงบิดต่ำสุด (นิวตันเมตร)
- M_H คือ แรงบิดสูงสุด (นิวตันเมตร)

ΔM คือ ผลต่างระหว่างแรงบิดสูงสุดและต่ำสุด (นิวตันเมตร)

t_{s1}, t_{s2} คือ ระยะเวลาที่ย่างเริ่มเกิดการคองรูป (นาทิจ หรือ เวลาที่แรงบิด M สูงกว่า M_L อยู่ 1 (หรือ 2) เดซินิวตันเมตร

t_{c90} คือ ระยะเวลาที่ใช้ในการคองรูปที่เหมาะสม หรือ ระยะเวลาที่ทำให้แรงบิดมีค่าเท่ากับ $M_{c90} = M_L + 0.9\Delta M$

พฤติกรรมการคองรูปยาง มีความสำคัญทั้งทางทฤษฎี (เช่น การพิจารณาปัจจัยทางจลนศาสตร์ของการเชื่อมขวาง) และ ทางปฏิบัติ ยกตัวอย่างเช่นในการคองรูปยางที่มีความหนา มาก ๆ หรือมีการวางให้เป็นชั้น ๆ เป็นต้น เนื่องจากการคองรูปวัสดุยาง จะต้องนำไปผ่านกระบวนการต่าง ๆ ทั้งขึ้นงานในเวลาเดียวกัน จึงต้องมีการให้ความร้อนแก่วัสดุยางนั้นอย่างทั่วถึง จึงควรออก สูตรยางให้มีระยะเวลาที่ย่างเริ่มเกิดการคองรูป (scorch time) ที่ ค่อนข้างยาว นอกจากนี้ในช่วงการผสมยางคอมพาวด์ก็ควร ระมัดระวังไม่ปล่อยให้อุณหภูมิในระหว่างการผสมสูงขึ้นเรื่อย ๆ เพราะจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในระหว่างขั้นตอนการผสม ยางนั้นส่วนระยะเวลาคองรูปที่เหมาะสมจะสัมพันธ์กับระดับการ เชื่อมขวางที่ต้องการ เพื่อให้ได้ยางคองรูปที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสม ผลต่างของแรงบิด ΔM เป็นสัดส่วนโดยตรงอย่างคร่าว ๆ กับ ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางของยางคองรูป

หนึ่งในตัวแปรสำคัญด้านโครงสร้างการเชื่อมขวางยาง คือ ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง v หรือปริมาณของพันธะ เชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุล และมวลโมเลกุลเฉลี่ยของสาย โซ่ระหว่างจุดเชื่อมขวาง 2 จุด (M_c) โดย

$$v = \rho / M_c \quad (1)$$

เมื่อ v คือ ความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (โมลต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

ρ คือ ความหนาแน่นของยาง (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)

M_c คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของสายโซ่ระหว่างจุดเชื่อม ขวาง 2 จุด (กรัมต่อโมล)

โครงข่ายร่างแหของยางคองรูปสามารถจำแนกได้จาก จำนวนของการเชื่อมขวางที่เกิดขึ้นในยางคองรูป 1 หน่วย สามารถ คำนวณได้จากความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่อนุมานได้ว่าการ เชื่อมขวางเกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุลยาง 2 ช่วง โดย

$$n = v/2$$

เมื่อ n คือ จำนวนของการเชื่อมขวางในยางคองรูป 1 หน่วย

ในการหาโครงสร้างการเชื่อมโยงที่เกิดในกระบวนการ คองรูปยางนั้นได้มาจากการทดลองในรูปแบบที่หลากหลาย เช่น การวิเคราะห์สมบัติทางกลเชิงไดนามิก (DMA) (Lian and Cheng, 1998) การวัดการเสียรูป (Kruželák et al., 2012a) การทดลองการบวมตัวที่สภาวะสมดุล (Kruželák et al., 2012b) การวัดสมบัติไดอิเล็กตริก (Hernández et al., 2010, 2012) การวิเคราะห์ NMR แบบของแข็งที่ความละเอียดสูง (Che et al., 2012) หรือใช้เทคนิคการกระเจิงแสง (Hernández et al., 2011) เป็นต้น

อิทธิพลของความหนาแน่นของการเชื่อมขวางและโครงสร้าง ของการเชื่อมขวางต่อสมบัติยางคองรูป

ยางคองรูปเป็นระบบโครงสร้างซับซ้อนที่มีพื้นฐานมาจาก โครงข่าย 3 มิติที่เชื่อมโยงกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลด้วยพันธะ เชื่อมขวางทางเคมี (ขึ้นอยู่กับระบบการคองรูปที่นำมาใช้) และ พันธะที่มีความเกี่ยวพันกันทางกายภาพนอกเหนือจากเรื่อง โครงสร้างทางเคมี (เช่น พันธะไฮโดรเจนและแรงดึงดูดระหว่าง ขั้ว) การเกี่ยวพันกันภายในโมเลกุลและระหว่างโมเลกุลใน โครงข่ายโมเลกุลยางคองรูป และสารตัวเติมในยางคอมพาวด์ทั้งใน รูปแบบดั้งเดิมหรืออยู่ในรูปที่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปแล้วจะ กระจายอยู่ทั่วหรือละลายอยู่ในเนื้อยางคอมพาวด์ หรือแม้กระทั่ง สร้างพันธะทั้งแบบเคมีหรือกายภาพกับสายโซ่โมเลกุลความ ซับซ้อนของกระบวนการคองรูปยางและโอกาสของการเกิด โครงสร้างเชื่อมขวางใหม่ รวมถึงส่วนผสมที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มี ส่วนทำให้โครงข่ายของยางคองรูปไม่เป็นแบบอุดมคติความ หนาแน่นของการเชื่อมขวางที่เปลี่ยนแปลงไปส่งผลต่อสมบัติทาง กายภาพและสมบัติเชิงกลของยางคองรูปในหลาย ๆ รูปแบบ เช่น ยางที่คองรูปแล้วจะไม่สามารถละลายได้อีกต่อไป แต่จะเกิดการ บวมตัวขึ้นในตัวทำละลาย ซึ่งระดับของการบวมตัวในตัวทำ ละลายจะขึ้นอยู่กับระดับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง

ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางหาได้หลายวิธี ยกตัวอย่างเช่น การหาปริมาณความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง โดยสมการของ Flory-Rehner (Flory, 1953) ซึ่งขึ้นอยู่กับ ปริมาตรของตัวทำละลายในยางคองรูปเมื่อเกิดการบวมตัวที่ภาวะ สมดุล ยิ่งความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูงขึ้น ปริมาตรของตัว ทำละลายที่แทรกซึมอยู่ในโครงสร้างยางคองรูปก็จะยิ่งลดต่ำลง

ความทนต่อแรงดึงของยางคงรูปจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญขึ้นอยู่กับระดับการเชื่อมขวางที่เหมาะสม หากระดับการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้นจนเกินระดับที่เหมาะสมค่าความทนต่อแรงดึงก็จะลดลง ค่าโมดูลัสและค่าความแข็งจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางการยึดตัวจะมีค่าลดลงตามการเพิ่มความหนาแน่นของการเชื่อมขวางการซึมผ่านของก๊าซจะลดต่ำลงเมื่อความหนาแน่นของการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 7

ตัวแปรถัดมาที่ส่งผลต่อสมบัติของยางคงรูปคือ โครงสร้างของการเชื่อมขวาง (คุณภาพของการเชื่อมขวาง) (González et al., 2005) ในส่วนของการคงรูปยางด้วยระบบกำมะถัน ยังมีพันธะเชื่อมขวางของกำมะถันยาวขึ้น จะทำให้ยางนั้นมีโครงสร้างเชื่อมขวางที่มีความยืดหยุ่นและโค้งงอมากขึ้น และพันธะเชื่อมขวางจากระบบกำมะถันก็มีพลังงานในการสลายพันธะที่ต่ำจึงทำให้ยางคงรูปที่ได้มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากอนุมูลสูงหรือจากปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำ

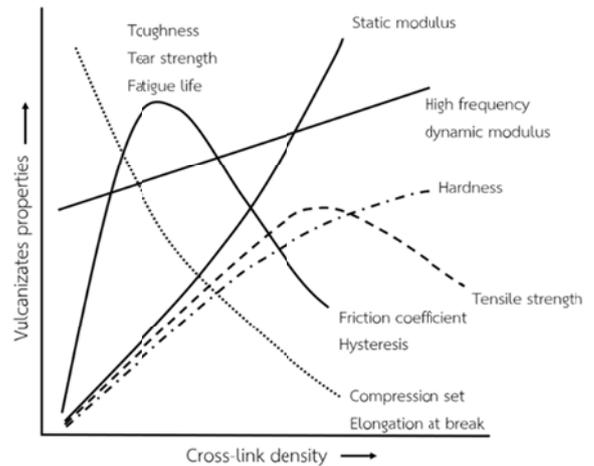
สมบัติของยางที่ผ่านการคงรูปด้วยระบบกำมะถัน (เมื่อเปรียบเทียบกับระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์)

จุดเด่น

1. มีความทนต่อแรงดึงและการฉีกขาดสูง
2. มีสมบัติเชิงพลวัตที่ดี
3. มีความทนทานต่อการขีดสี
4. สามารถควบคุมการเกิดยางตายและควบคุมระยะเวลาคงรูปที่เหมาะสมได้
5. มีความทนต่อความล้าเชิงพลวัต

จุดด้อย

1. มีความทนต่ออนุมูลและการเกิดออกซิเดชันต่ำ
2. มีความสามารถในการคืนตัวหลังการกดอัดที่อนุมูลต่ำ
3. อาจเกิดรีเวอร์ชันในระหว่างกระบวนการคงรูป



รูปที่ 7 ภาพรวมของสมบัติยางคงรูปที่เปลี่ยนแปลงไป ขึ้นกับความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (Coran, 2003)

บทสรุป

จากอดีตที่ผ่านมา การคงรูปยางด้วยระบบกำมะถันนับว่าเป็นวิธีการคงรูปแบบดั้งเดิมและยังใช้กันอย่างกว้างขวางมากที่สุดในปัจจุบัน การคงรูปยางจะต้องผ่านกระบวนการที่ซับซ้อนเพื่อทำให้เกิดพันธะเชื่อมขวางด้วยกำมะถันในรูปแบบที่แตกต่างกันการเลือกใช้ระบบการคงรูปขึ้นอยู่กับสมบัติของยางที่ต้องการ นอกจากนั้นควรพิจารณาถึงโครงสร้างของโมเลกุลยางเพื่อเลือกใช้สารเคมีที่ใช้ในการคงรูปอย่างเหมาะสม การพิจารณาภาพรวมของยางนั้นไม่เพียงแต่จะต้องพิจารณาถึงระดับของการเชื่อมขวาง (ลักษณะเชิงปริมาณ) แต่จะต้องพิจารณาโครงสร้างพันธะเชื่อมขวาง (ลักษณะเชิงคุณภาพ) รวมถึงการพิจารณาโมเลกุลทั้งระดับย่อยและระดับโครงสร้างใหญ่ ที่ล้วนส่งผลต่อสมบัติของยางคงรูปทั้งสิ้น

เอกสารอ้างอิง

- Akiba, M. and Hashim, A.S. (1997). Vulcanization & crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science* 22: 475–521.
- Baranwal, K.C. and Stephens, H.L. (2001). *Basic elastomer technology* (1st Ed). Akron: American Chemical Society. pp. 135–142.
- Blow, C.M. and Hepburn, C. (1981). *Rubber technology & manufacture* (2nd Ed.). London: Butterworth Scientific. pp. 74–82.
- Chapman, A.V. and Porter, M. (1988). *Sulphur vulcanization chemistry*. Oxford: Oxford University Press. pp. 63–92.

- Chapman, A.V. and Johnson, T. (2005). The role of zinc in the vulcanization of styrene-butadiene rubbers. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58: 358–361.
- Che, J.T., Toki, S., Valentin, J.L., Brasero, J., Nimpaiboon, A., Rong, L.X. and Hsiao, B.S. (2012). Chain dynamics and strain-induced crystallization of pre- and post vulcanized natural rubber latex using proton multiple quantum NMR and uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction. *Macromolecules* 45: 6491–6503.
- Coleman, M.M., Shelton, J.R. and Koenig, J.L. (1974). Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers. *Industrial & Engineering Chemistry, Product Research & Development* 13: 154–166.
- Coran, A.Y. (1994). Vulcanization. In J.E. Mark, B. Erman, & F.R. Eirich (Eds.), *Science & technology of rubber*. San Diego, CA, USA: Academic Press. pp. 113–143.
- Coran, A.Y. (2003). Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements. *Journal of Applied Polymer Science* 87: 24–30.
- Cowie, J.M.G. (1998). *Polymers: chemistry & physics of modern materials* (2nd Ed.). Cheltenham: Stanley Thornes. pp. 78–93.
- Flory, P.J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. New York: Cornell University Press. pp. 28–56.
- González, L., Rodríguez, A., Valentin, J.L., Marcos-Fernández, A. and Posadas, P. (2005). Conventional and efficient crosslinking of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58: 638–643.
- Gupta, S.D., Mukhopadhyay, R., Baranwal, K.C. and Bhowmick, A.K. (2014). *Reverse engineering of rubber products. Concepts, tools & techniques*. Florida: CRC press. pp. 93–108.
- Heideman, G. (2004). *Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanization of rubber compounds*. Ph.D. thesis. Enschede: University of Twente.
- Hernández, M., Carretero-González, J., Verdejo, R., Ezquerra, T.A. and López-Manchado, M.A. (2010). Molecular dynamics of natural rubber/layered silicate nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy. *Macromolecules* 43: 643–651.
- Hernández, M., López-Manchado, M.A., Sanz, A., Nogales, A. and Ezquerra, T.A. (2011). Effects of strain-induced crystallization on the segmental dynamics of vulcanized natural rubber. *Macromolecules* 44: 6574–6580.
- Hernández, M., Ezquerra, T.A., Verdejo, R. and López-Manchado, M.A. (2012). Role of vulcanizing additives on the segmental dynamics of natural rubber. *Macromolecules* 45: 1070–1075.
- Hofmann, W. (1994). *Rubber technology handbook*. New York NY, USA: Hanser Publishers. pp. 75–84.
- Koenig, J.L. (2000). Spectroscopic characterization of the molecular structure of elastomeric networks. *Rubber Chemistry & Technology* 73: 385–404.
- Kresja, M.R. and Koenig, J.L. (1993a). The nature of sulfur vulcanisation. *Elastomer technology handbook*. New Jersey: CRC press. pp. 135–147.
- Kresja, M.R. and Koenig, J.L. (1993b). A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization. *Rubber Chemistry & Technology* 66: 376–410.
- Kruželák, J., Hudec, I. and Dosoudil, R. (2012a). Influence of thermo-oxidative & ozone ageing on the properties of elastomeric magnetic composites. *Polymer Degradation & Stability* 97: 921–928.
- Kruželák, J., Hudec, I., & Dosoudil, R. (2012b). Elastomeric magnetic composites — physical properties & network structure. *Polimery* 57: 25–32.
- Kyselá, G., Hudec, I. and Alexy, P. (2010). *Manufacturing & processing of rubber* (1st Ed). Bratislava: Slovak University of Technology Press. pp. 201–218.
- Lian, W.B. and Cheng, K.C. (1998). Dynamic mechanical relaxation of lightly cross-linked natural rubber. *Polymer* 39: 6007–6012.
- Mark, H.F. (1988). *Elastomers – past, present, and future*. *Rubber Chemistry & Technology* 61: 73–96.
- Morrison, N.J. and Porter, M. (1984). *Crosslinking of rubbers. The synthesis, characterization, reactions & applications of polymers*. Oxford: Pergamon Press. pp. 92–138.
- Nieuwenhuizen, P.J., Van Duin, M., Haasnoot, J.G., Reed-ijk, J. and McGill, W.J. (1999). The limiting value of ZDMC formation: New insight into the reaction of ZnO and

- TMTD. *Journal of Applied Polymer Science* 73: 1247–1257.
- Orza, R.A., Magusin, P.C.M.M., Litvinov, V.M., Van M. and Michels, M.A.J. (2009). Mechanism for peroxide cross-Linking of EPDM rubber from MAS 13C NMR spectroscopy. *Macromolecules* 42: 8914–8924.
- Quirk, R.P. (1988). Overview of curing & cross-linking of elastomers. *Progress in Rubber & Plastics Technology* 4: 31–45.
- Waddell, W.H., Benzing, K.A., Evans, L.R., Mowdood, S., Weil, D.A., McMahon, J.M., Cody, R.H., Jr. and Kinsinger, J.A. (1991). Laser mass spectral investigations of rubber compound surface species. *Rubber Chemistry & Technology* 64: 622–634.
- White, J.R. and De, S.K. (2001). *Rubber technologist's handbook*. Shrewsbury: Rapra Technology Ltd. pp 38–62.

