วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์เบื้องต้น

บทที่ 8 ยาง (Elastomer)

ยาง (rubber) หรือ อีลาสโตเมอร์ (elastomer)

- คุณสมบัติเด่น
  - น้ำหนักโมเลกุลสูง
  - มีสภาพอิลาสติก (elasticity) สูง
  - มีความเหนียว (toughness) สูง
  - ทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance)
  - ป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดี
  - สามารถยึดติดกับวัตถุอื่น เช่น โลหะ สิ่งทอ ได้ดี

ยางดิบแบ่งเป็น 2 ประเภท

1. ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR)
2. ยางสังเคราะห์ (Synthetic rubber, SR)

ซึ่งจะอยู่ในรูปของยางแห้ง (dry rubber) หรือ น้ำยาง (latex) ก็ได้

1. ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR)

1.1 ส่วนประกอบของยาง NR

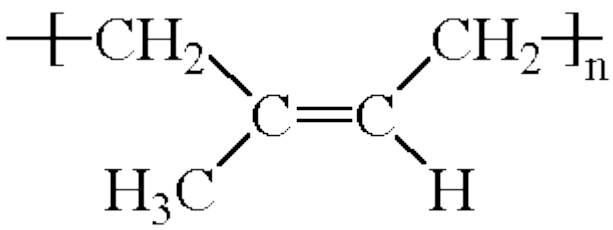
- ได้จากต้นยาง Havea Braziliensis ต้นกำเนิดจากทวีปอเมริกาใต้
- น้ำยางสีขาวข้น (latex)
- ความหนาแน่น 0.975 – 0.980 g.cm^{-3}
- pH 6.5 – 7.0
- เป็นอนุภาคยางเล็กๆ (0.05 – 5 ไมครอน) แขวนลอยอยู่ในน้ำ
- ประกอบด้วยน้ำ 70% เนื้อยาง 30%
- ผิวของอนุภาคยางถูกหุ้มด้วยไขมันและโปรตีน ทำให้อนุภาคยางมีประจุลบและแขวนลอยในน้ำได้

1.2 การรักษาสภาพน้ำยาง

- น้ำยางที่กรีดจากต้นยางคงสภาพได้ไม่เกิน 6 ชั่วโมง เนื่องจากแบคทีเรียจากเปลือกของต้นยางและในอากาศ
- แบคทีเรียย่อยโปรตีน คาร์โบไฮเดรต ฟอสโฟไลปิด ในน้ำยาง เกิดก๊าซมีเทน ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ น้ำยางเปลี่ยนสภาพเป็นกรด และเน่าเสีย
- สารเคมีสำหรับรักษาสภาพน้ำยาง เรียกว่า สารป้องกันการจับตัว (anticoagulant) เช่น แอมโมเนีย โซเดียมซัลไฟด์ ฟอร์มาลดีไฮด์

1.3 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

- ยางธรรมชาติ cis-1,4-poly isoprene
- Molecular weight: 200,000 – 400,000, PDI กว้างมาก



1.3 โครงสร้างของยางธรรมชาติ (ต่อ)

- เป็น amorphous polymer
- ยืดหยุ่นได้ดี T_g -72°C
- สามารถเกิดผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) หรือเมื่อถูกดึงยืด (strain induced crystallization) ทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ดี
  - ทนต่อแรงดึง (tensile strength)
  - ทนต่อการฉีกขาด (tear resistance)
  - ทนต่อการขัดสี (abrasion resistance)
- ใน 1 หน่วย isoprene มี พันธะคู่และหมู่ α-methylene ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เอื้อต่อการเกิดปฏิกิริยาการคงรูป (vulcanization or curing) กับกำมะถัน แต่ก็ทำให้น้ำยางเสื่อมสภาพง่ายเมื่อทำปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือโอโซนด้วย

1.4 รูปแบบของยางธรรมชาติ

น้ำยางสด (latex)

- กรีดจากต้นยาง
- คอลลอยด์สีขาวข้น
- ยางแห้ง 30% น้ำ 70%

น้ำยางข้น (concentrate latex)

- ผ่านการเพิ่มความเข้มข้นโดยการปั่นเหวี่ยง
- เนื้อยาง 50 - 60%

น้ำยางเติมแอมโมเนียเพื่อรักษาสภาพ (Ammonia latex)

- High latex ammonia เติม ammonia 0.7%
- Low latex ammonia เติม ammonia 0.2% ร่วมกับ ZnO หรือ กรดบอริก

ยางแผ่นรมควัน (Ribbed smoke sheet)

- ได้จากการเติมกรดอะซิติก หรือกรดฟอร์มิก ลงในน้ำยางสดเพื่อให้จับตัวเป็นก้อน
- รีดด้วย เครื่องรีด two-roll mill ให้เป็นแผ่นก่อนรมควันที่ 60 – 70°C นาน 3 วัน
- ส่งออกมากที่สุด ให้แก่ สหรัฐอเมริกา จีน ญี่ปุ่น

เศษยางหรือยางเครพ

- ติดบนเปลือกต้นยาง ก้นถ้วย บนดิน หรือเศษยางจากการผลิตยางแผ่นรมควัน
- รีดด้วยเครื่องเครพ ล้าง ผึ่งหรืออบให้แห้ง
- ยางแห้งที่ได้เรียก ‘ยางเครพ’

ยางแท่ง (Ribbed smoke sheet)

- มีคุณภาพดีและสม่ำเสมอกว่ายางรมควัน
- ยางแท่งเกรดดีผลิตจากน้ำยาง
- ยางแท่งเกรดรองผลิตจากยางแผ่นหรือเศษยาง

1.5 สมบัติของยางธรรมชาติและการใช้งาน

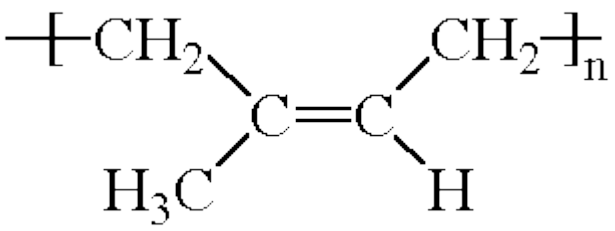
- มีความยืดหยุ่นสูง (elasticity)
- ทนต่อแรงดึง (tensile strength) แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรง เพราะยางธรรมชาติเกิดผลึกได้เมื่อถูกดึงยืด จึงเหมาะกับการผลิตถุงมือยาง ถุงยางอนามัย หรือยางรัดของ
- ทนต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง และมีสมบัติการกระดอน (rebound resilience) ที่ดี
- มีความร้อนภายใน (heat build-up) ขณะใช้งานต่ำ
- มีสมบัติดีเยี่ยมด้านความเหนียวติดกัน (tack) เหมาะสำหรับการผสมกับยางสังเคราะห์สำหรับผลิตยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน
- ต้านทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) สูง ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง เหมาะกับดารผลิตกระเป๋าน้ำร้อน
- ทนทานต่อสารเคมีและตัวทำละลาย (chemical and solvent resistance) ยางธรรมชาติไม่มีขั้วจึงทนต่อสารละลายมีขั้ว แต่ไม่ทนน้ำมัน
- **ข้อเสีย** เสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน

2. ยางสังเคราะห์ (Synthetic rubber, SR)

- สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเคมีเพื่อทดแทนการขาดแคลนยางธรรมชาติ
- ได้ยางที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ ทนต่อสารเคมี น้ำมัน และความร้อนสูง

2.1 ยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีน (polyisoprene rubber, IR)

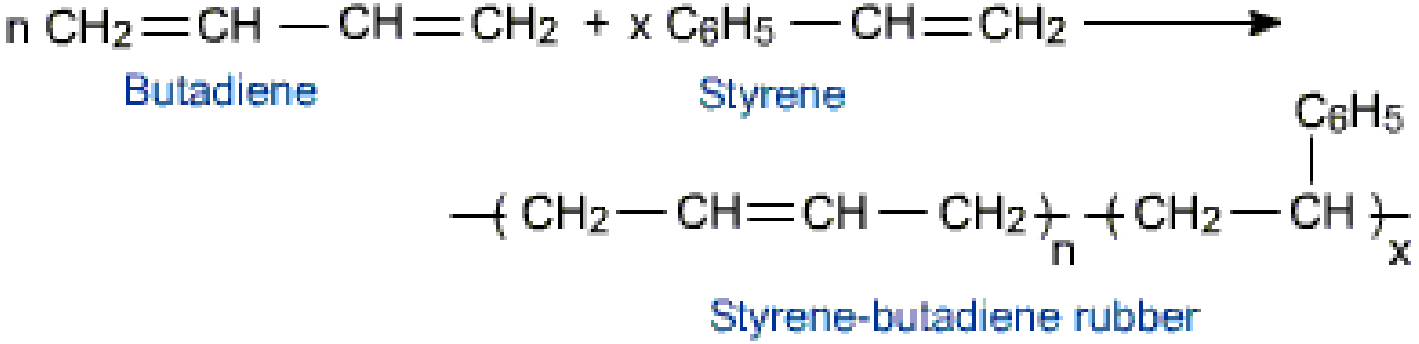
- ค.ศ. 1954 Goodrich สังเคราะห์ยาง IR จาก isoprene monomer โดยใช้ Ziegler – Natta catalyst ให้ชื่อว่า ‘ยางธรรมชาติสังเคราะห์’ (synthetic natural rubber)
- โครงสร้างเหมือนยางธรรมชาติ cis-1,4-poly isoprene



- ทนแรงดึงและทนต่อการฉีกขาดได้น้อยกว่ายางธรรมชาติ
- ราคาสูงกว่ายางธรรมชาติ แต่คุณภาพยางสม่ำเสมอกว่า สิ่งเจือปนน้อย สีขาวกว่า
- ใช้ในการผลิตอุปกรณ์ทางการแพทย์

2.2 ยางสไตรีนบิวตะไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)

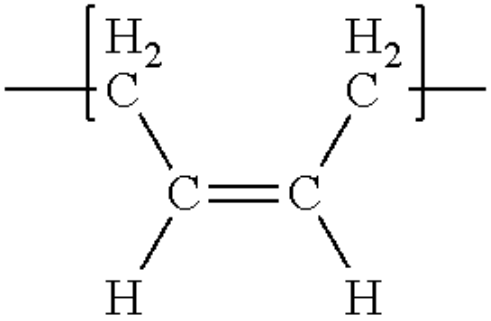
- โคพอลิเมอร์ของ styrene กับ butadiene โดยกระบวนการ emulsion polymerization (E-SBR) หรือ solution polymerization (L-SBR)



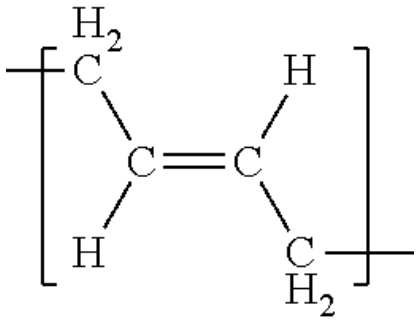
- ยาง SBR ประกอบด้วย styrene 23.5% และ butadiene 76.5% จัดเรียงตัวแบบ random copolymer
- ไม่ตกผลึกเมื่อเกิดการดึงยืด ทนต่อแรงดึงต่ำ ต้องมีการเติมสารเสริมแรง
- มีความสม่ำเสมอและสิ่งเจือปนน้อยกว่ายางธรรมชาติ แต่เสื่อมสภาพเร็วเมื่ออยู่ในสภาพที่มีออกซิเจน โอโซน และแสงแดด
- ยาง SBR ใช้ผลิตสายพาน พื้นรองเท้า ฉนวนหุ้มสายไฟ ยางยานพาหนะขนาดเล็ก

2.3 ยางบิวตะไดอีน (Butadiene Rubber, BR)

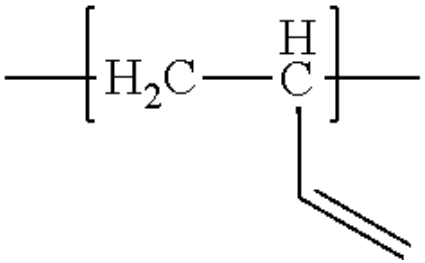
- ได้จาก solution polymerization ของ butadiene monomer
- มีโครงสร้าง 3 แบบ Cis-1,4-polybytadiene, Trans-1,4-polybutadiene และ 1,2-polybutadiene



Cis-1,4-polybutadiene



Trans-1,4-polybutadiene



1,2-polybutadiene

- ยาง BR ทนต่อการขัดสีสูงมาก แต่ความทนต่อแรงดึงต่ำ
- เพิ่มสมบัติเชิงกลโดยผสมกับยางธรรมชาติ หรือยาง SBR เพื่อใช้ผลิตดอกยางรถยนต์

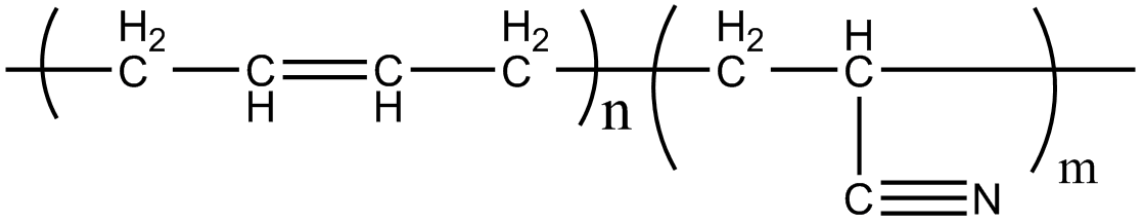
- ยางรถยนที่ผลิตจากยาง BR + NR + SBR จะมีความทนทาน ทนต่อการขัดสี และลดความร้อนสะสมขณะใช้งาน

2.3 ยางบิวตะไดอีน (Butadiene Rubber, BR) (ต่อ)

- ยาง BR ทนต่อการสึกกร่อนและการขัดสี นิยมใช้ผลิต ยางพื้นรองเท้า ยางสายพาน ลำเลียง ยางกันกระแทก ไส้ในของลูกกอล์ฟและลูกฟุตบอล

2.4 ยางไนไตรล์ (Nitrile Rubber, NBR)

- ยาง NBR เป็นโคพอลิเมอร์ของ acrylonitrile monomer (20-50%) กับ butadiene monomer

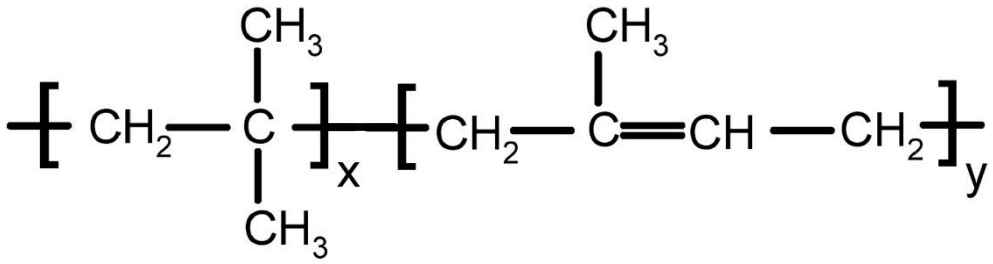


Butadiene unit Acrylonitrile unit

- หมู่ –CN ทำให้ยาง NBR มีขั้ว ทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ดี
- ยาง NBR ไม่ตกผลึดเมื่อถูกดึงยืด จึงทนต่อแรงดึงต่ำ
- ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสน้ำมัน เช่น ประเก็นน้ำมัน ยาง O-ring สายพาน ลำเลียง ท่อส่งน้ำมัน

2.5 ยางบิวไทล์ (Butyl Rubber, IIR)

- ยาง IIR เป็นโคพอลิเมอร์ของ isoprene (0.5 – 3 % mole) กับ isobutylene
- Isoprene ช่วยให้เกิดหาร crosslink ระหว่างกระบวนการ vulcanization เท่านั้น จึงเติมเพียงเล็กน้อย



Isobutylene unit Isoprene unit

- ยาง IIR ประกอบด้วยส่วนที่อ่มตัวเป็นส่วนใหญ่ จึงทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากออกซิเจน โอโซน และความร้อน
- ทนต่อน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ได้ดีมาก
- ทนต่อกรด ด่าง และการถูกออกซิไดซ์โดยสารเคมี
- ป้องกันการซึมผ่านของน้ำและอากาศได้ดีมาก
- เหมาะสำหรับผลิตยางในรถยนต์ ฉนวนหุ้มสายไฟ และแผ่นยางที่ใช้ภายนอกอาคาร

3. กระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง

- มี 7 ขั้นตอนหลัก

3.1 การออกสูตรยาง (Compounding design)

3.2 การบดยางให้นิ่ม (Mastication)

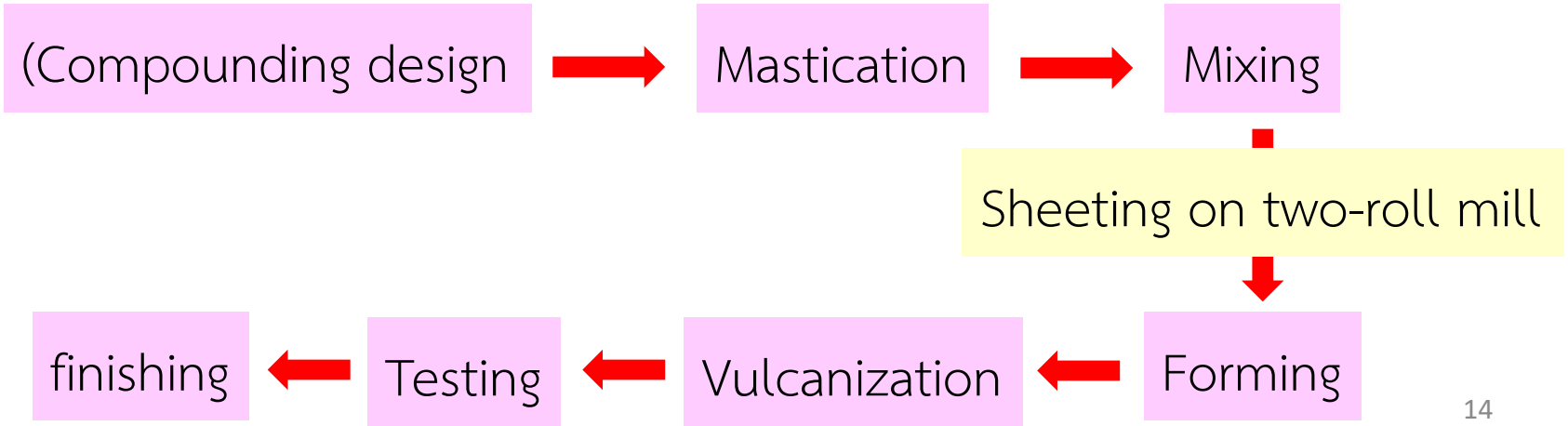
3.3 การบดผสม (Mixing)

3.4 การขึ้นรูปยาง (Forming)

3.5 การทำให้ยางคงรูป (Vulcanization or Curing)

3.6 การขดสอบ (Testing)

3.7 การตกแต่งผลิตภัณฑ์ยาง (finishing)



3.1 การออกสูตรยาง (Compounding design)

- สำคัญต่อคุณภาพและต้นทุนการผลิต
- กำหนดปริมาณสารต่างๆ ต่อยาง 100 ส่วน (part per hundred of rubber)
- ส่วนผสมแบ่งเป็น 5 กลุ่มหลัก

1. ยาง (Rubber)

- ต้องทราบข้อดี-ข้อเสียของยางแต่ละชนิด
- นิยมผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพและลดต้นทุนการผลิต

2. สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanization agent or Curing agent)

- ทำให้ยางยืดหยุ่นและคงรูป เรียกว่า ยางสุก

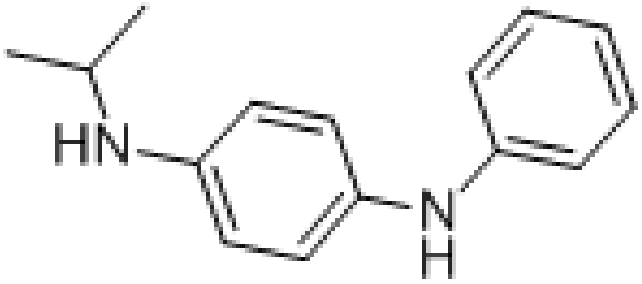
ระบบกำมะถัน: ใช้กับยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล เช่น ยางธรรมชาติ ยาง SBR ได้ยางที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ทนความร้อนต่ำ

ระบบเปอร์ออกไซด์: ใช้ได้กับยางทุกชนิด โดยเฑพาะยางที่ไม่มี หรือมีพันธะคู่ต่ำ แต่จะได้ยางที่มีสมบัติเชิงกลไม่ค่อยดี และต้นทุนสูงกว่าการใช้กำมะถัน แต่ทนความร้อนสูง ยางที่ได้มักมีกลิ่น acetophenone ซึ่งเป็น by product ของกระบวนการ vulcanization

3. สารป้องกันยางเสื่อม (Antidegradant)

- ยางทั่วไปมีพันธะคู่มาก จึงอ่อนแอต่อ ออกซิเจน โอโซน และแสงแดด
- นิยมใช้สารกลุ่มเอมีนและฟีนอล เช่น

  N-isopropyl-N’-phenyl-p-phenylene diamine



4. **สารตัวเติม (Filler)**

- ช่วยเสริมแรง (reinforcement) ให้กับผลิตภัณฑ์ยาง หรือเพื่อลดต้นทุน
- สารเสริมแรง เช่น carbon black, silica
- สารลดต้นทุนการผลิต เช่น ดินขาว (clay) แป้ง (starch) แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$)

5. **สารกลุ่มอื่นๆ (Miscellaneous ingredients)**

- สารช่วยในการผลิต (processing aids) เช่น oils ช่วยให้ยางนิ่มระหว่างบดผสม
- สารทำให้เกิดฟอง (blowing agent) ทำให้ยางฟูในการทำฟองน้ำ เช่น sodium bicarbonate
- สารทำให้เกิดสี (pigments) สีอินทรีย์ หรือสีอนินทรีย์ก็ได้
- สีแดงเข้ม ส้ม เหลือง: cadmium sulphide
- สีเขียวขุ่น: chromium oxide
- สีขาว: titanium dioxide

3.2 การทำให้ยางนิ่ม (Mastication)

- ความหนืด มีผลต่อการบดผสม (mixing) ยางหนืดจะทำให้บดผสมยาก และใช้พลังงานมาก
- ต้องบดยางให้นิ่ม ก่อนการบดผสม
  - เครื่องบดระบบปิด (internal mixer)
  - เครื่องบดระบบเปิด (two-roll mill)
- ยางฉีกขาดเนื่องจากแรงบด ยางหนืด ใช้เวลาบดนาน
- อุณหภูมิในการบดไม่เกิน 100°C เพื่อป้องกันยางเสื่อม

3.3 การบดผสม (Mixing)

- เครื่องบดระบบปิด (internal mixer) และ เครื่องบดระบบเปิด (two-roll mill)
- สารเติมแต่งที่กระจายในเนื้อยางได้ยาก: ZnO, Stearic acid, Carbon black
- เติม Filler สารตัวเร่งให้ยางคงรูป และกำมะถัน
- ยางที่บดผสมแล้วเรียก compound rubber

3.4 การขึ้นรูปยาง (Forming)

- การใช้แม่พิมพ์ (molding)
- การอัดผ่านหัวดายน์ (extrusion)
- การใช้เครื่องฉีด (extruder)

3.5 การทำให้ยางคงรูป (Vulcanization or Curing)

- ระบบทำให้ยางคงรูปด้วยกำมะถัน (sulphur vulcanization system)
- ระบบทำให้ยางคงรูปด้วยเปอร์ออกไซด์ (peroxide vulcanization system)

3.6 การขดสอบ (Testing)

- การทดสอบคุณภาพยางดิบ
- การทดสอบสมบัติของยางคงรูป

3.7 การตกแต่งผลิตภัณฑ์ยาง (finishing)