

ยางอีพดีเอ็ม (EPDM) ใหม่ที่สังเคราะห์ด้วย 5-vinyl-2-norbornene

ธีรรัตน์ ลากพูลธน:อนันต์

บทนำ

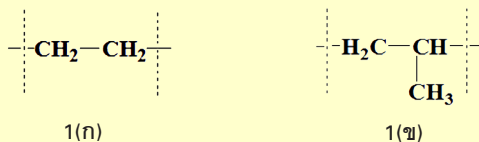
ยางอีพดีเอ็ม (ethylene propylene diene rubber; EPDM) เป็นยางที่มีสมบัติเด่น คือ มีความทนต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากแสงแดด ออกซิเจน ความร้อน โอโซน แลสารเคมี เหนือกว่ายางธรรมชาติ ยางบิวทาไดอัน (butadiene rubber; BR) และยางสไตรีนบิวทาไดอัน (styrene butadiene rubber; SBR) ยาง EPDM จึงนิยมใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ใช้ภายนอกอาคาร กลางแจ้ง และงานที่สัมผัสกับอุณหภูมิสูง เช่น ซีลยางในอุปกรณ์รถยนต์ ยางขอบกระจก แผ่นยางมุงหลังคา ผนวมน ยางหุ้มสายไฟ สายพานตัววีส่งกำลัง และจากการพัฒนาอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ พ.ศ. 2493 ปัจจุบันยาง EPDM มีการใช้งานในส่วนของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช่ยางล้อ (non-tyre) มากที่สุด ปริมาณการใช้งานทั่วโลกประมาณ 1.3 ล้านตันต่อปี โดยมีบริษัท DSM และ Exxon เป็นผู้ผลิตยาง EPDM รายใหญ่ของโลก และจากความก้าวหน้าทางด้านเทคโนโลยีที่มากขึ้นในปัจจุบันจึงได้มีการพัฒนาอะตาดิซิสต์ (catalyst) ใหม่เพื่อใช้ในการผลิตยาง VNB-EPDM เกรดใหม่ที่สามารถลดการใช้สารเคมี กลิ่น และปัญหาเรื่องการบลูม (bloom) ของผลิตภัณฑ์ได้ในขณะที่สมบัติยางยังคงเดิม

โครงสร้างทางเคมี

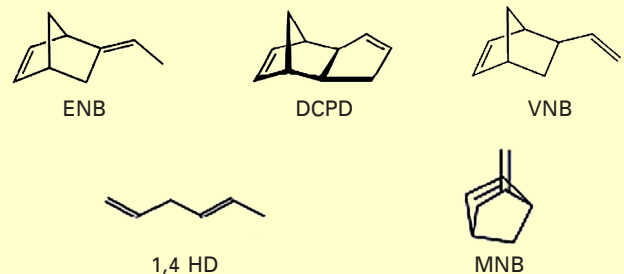
ยาง EPDM เป็นเทอร์พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยการทำปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันระหว่างเอทิลีน (ethylene) โพรพิลีน (propylene) ดังรูปที่ 1 และไดอีน (diene) ดังรูปที่ 2 โดยไดอีนที่เติมลงไปจะไปเกาะอยู่ที่สายโซ่หลักในลักษณะกิ่งก้านสาขา ทำให้ยาง EPDM มีส่วนของพันธะคู่ (ส่วนที่ไม่อิ่มตัว) จึงสามารถวัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันและเพอร์ออกไซด์ได้ ยางที่มีขายทั่วไปจะมีเอทิลีนอยู่ประมาณร้อยละ 50-70 โดยโมล และมีปริมาณไดอีนอยู่ในช่วงร้อยละ 3-11 โดยโมล โดยไดอีนที่มีการใช้ในอุตสาหกรรมมีอยู่ 5 ชนิด ได้แก่

- 1) 5-ethylidene-2-norbornene (ENB)
- 2) dicyclopentadiene (DCPD)
- 3) 5-vinyl-2-norbornene (VNB)
- 4) trans-1,4-hexadiene (1,4 HD)
- 5) 2-methylidene-5-norbornene (MNB)

ปัจจุบันไดอีนที่นิยมใช้เป็นโมโนเมอร์ตัวที่สาม (third monomer) มากที่สุด คือ ENB เนื่องจากจะทำให้โมเลกุลของยาง EPDM ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันสูงสุด ขณะที่การใช้สาร VNB เป็นโมโนเมอร์ตัวที่สามจะช่วยให้การปรับปรุงระบบการวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ให้ดีขึ้น ส่วนสาร 1,4 HD และ MNB ปัจจุบันไม่มีการใช้เป็นไดอีนเพื่อผลิตยาง EPDM ในเชิงการค้าแล้ว



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้าง (น) เอทิลีน (ข) โพรพิลีน



รูปที่ 2 สูตรโครงสร้างของไดอีนที่ใช้ในยาง EPDM

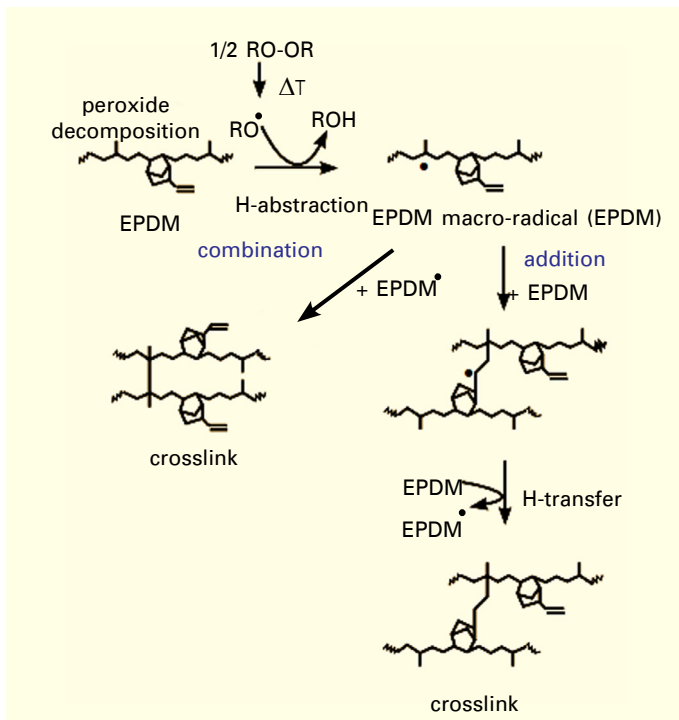
ระบบการวัลคาไนซ์ของยาง EPDM

เป็นที่ทราบกันดีว่ายาง EPDM ประกอบไปด้วยเอทิลีน โพรพิลีน และไดอีน ซึ่งเอทิลีนและโพรพิลีนต่างก็มีสมบัติเป็นพลาสติกที่อุณหภูมิห้อง ขณะที่ไดอีนที่เติมลงไปจะมีส่วนของพันธะคู่ ทำให้อยาง EPDM สามารถที่จะวัลคาไนซ์ได้ทั้งระบบกำมะถัน เพอร์ออกไซด์ หรือเรซิน ยาง EPDM ที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบกำมะถันจะเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยพันธะระหว่างคาร์บอนกับกำมะถัน (C-S bond) หรือพันธะระหว่างกำมะถันกับกำมะถัน (S-S bond) ซึ่งจะมีความแข็งแรงของพันธะต่ำกว่ายาง EPDM ที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ที่มีการเชื่อมโยงโมเลกุลด้วยพันธะคาร์บอนกับคาร์บอน (C-C bond) (ดูค่าพลังงานพันธะในตารางที่ 1 ประกอบ) ด้วยเหตุนี้ทำให้อยาง EPDM ที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์มีความทนต่อความร้อนและมีสมบัติการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 100°C ดีกว่ายาง EPDM ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

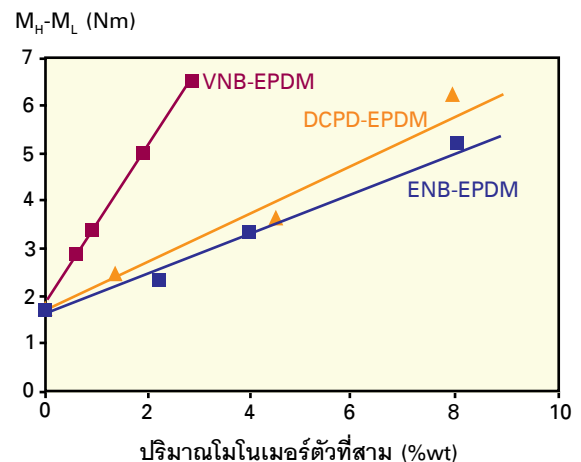
ตารางที่ 1 พลังงานพันธะของการเชื่อมโยงรูปแบบต่างๆ

รูปแบบการเชื่อมโยง	พลังงานพันธะ (kJ/mol)
-C-C-	351
-C-S-C-	285
-C-S-S-C-	267
-C-S* _x -C-	<267

*เมื่อ x เท่ากับ 3-8 หรือมากกว่านั้น



รูปที่ 3 กลไกการเชื่อมโยงพันธะด้วยเพอร์ออกไซด์ในยาง VNB-EPDM



รูปที่ 4 ผลของปริมาณโมโนเมอร์ตัวที่สามที่วัลคาไนซ์ด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ต่อแรงบิดของยาง EPDM

สมบัติของยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงและสูงพิเศษ

โดยทั่วไปยาง EPDM มีหลายเกรด แต่ละเกรดจะมีสัดส่วนของเอทิลีน โพรพิลีน และไดอีนที่แตกต่างกัน นอกจากนั้นยังมีกระบวนการผลิตและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่แตกต่างกัน โดยยาง ENB-EPDM และ DCPD-EPDM นิยมใช้ Ziegler-Natta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนกรณีของยาง VNB-EPDM การใช้ Ziegler-Natta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ปริมาณการแทรกตัวของไดอีนต่ำ (ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) ซึ่งทำให้ยาง EPDM มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก จึงได้มีการพัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผลิตขึ้นจากเทคโนโลยี Keltan ACE (Advanced Catalysis Elastomer) ซึ่งจะทำให้ VNB สามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ในสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ในปริมาณสูง (มากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก) และไม่ก่อให้เกิดโพลิเมอร์สายโซ่กิ่ง (ป้องกันปฏิกิริยาข้างเคียงในขั้นตอนการโพลิเมอร์ไรส์ที่จะทำให้เกิดการแตกกิ่งของ EPDM ได้) ดังตารางที่ 2 และ 3 แสดงลักษณะและสมบัติของยาง EPDM ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

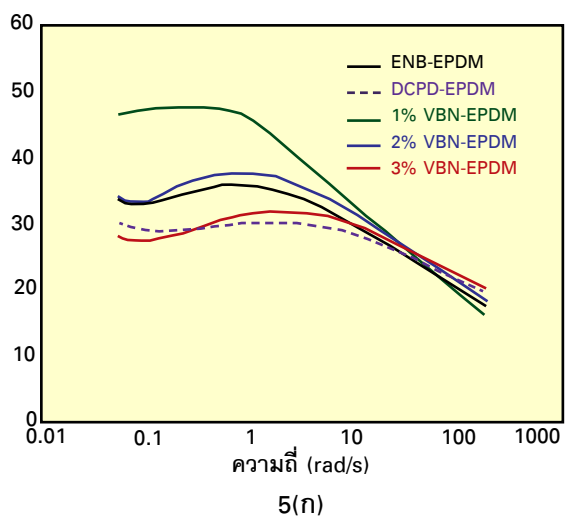
ตารางที่ 2 ลักษณะและสมบัติของยาง EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูง

ยาง EPDM	1% VNB-EPDM	2% VNB-EPDM	3% VNB-EPDM	ENB-EPDM	DCPD-EPDM
ตัวเร่งปฏิกิริยา	Keltan ACE	Keltan ACE	Keltan ACE	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
ความหนืดมูนี ML (1+4) ที่ 125°C (MU)	82	80	78	80	63
เอทิลีน (%wt)	48	48	48	55	58
ENB (%wt)	0.5	0.5	0.5	5.5	-
VNB (%wt)	1.1	2.1	2.9	0.5	-
DCPD (%wt)	-	-	-	-	4.5
$\bar{M}_n$ (kg/mol)	110	75	87	88	51
$\bar{M}_w$ (kg/mol)	320	280	320	320	310
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2.9	3.8	3.7	3.7	6.2
$\Delta\delta$ (°)	29	13	7	7	8
ข้อมูลจากเครื่อง DSC					
อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดผลึก (°C)	-47	-47	-48	-33	-18
ΔH (J/g)	-3	-3	-2	-5	-5

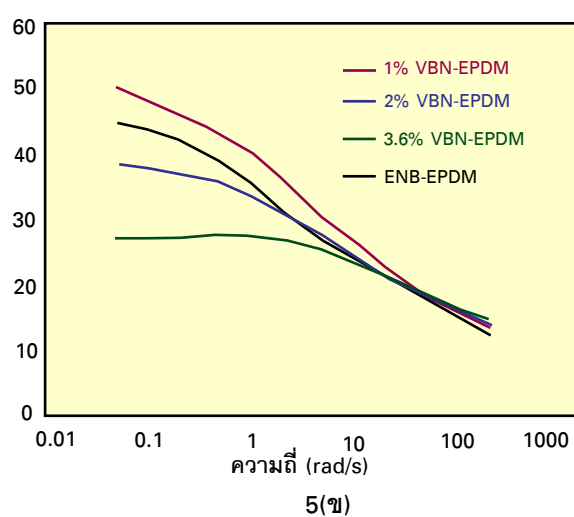
ตารางที่ 3 ลักษณะและสมบัติของยาง EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษ

ยาง EPDM	1% VNB-EPDM	2% VNB-EPDM	3.6% VNB-EPDM	ENB-EPDM
คะตะลิสต์	Keltan ACE	Keltan ACE	Keltan ACE	Ziegler-Natta
ความหนืดมูนนี่ ML (1+4) ที่ 125°C (MU)	51	51	56	50
เอทิลีน (%wt)	63	62	62	63
ENB (%wt)	0.4	0.6	0.6	4.5
VNB (%wt)	1	2	3.6	0.2
น้ำมัน (%wt)	47	50	50	50
$\bar{M}_n$ (kg/mol)	185	193	125	155
$\bar{M}_w$ (kg/mol)	590	680	940	510
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	3.2	3.5	7.5	3.3
$\Delta\delta$ (°)	36	25	11	30
ข้อมูลจากเครื่อง DSC				
อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดผลึก (°C)	1	0	-1	-9
ΔH (J/g)	-23	-22	-20	-18

มูมสูญเสีย (°)



มูมสูญเสีย (°)



รูปที่ 5 มูมสูญเสียต่อความถี่ของยาง EPDM จากเครื่อง DMS ที่อุณหภูมิ 125°C (ก) น้ำหนักโมเลกุลสูง (ข) น้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษ

ในปี ค.ศ. 2009 Dees, M. และคณะ ได้ศึกษาการเกิดผลึกของโพลิเมอร์ด้วยเครื่อง differential scanning calorimeter (DSC) โดยมีผลดังแสดงในตารางที่ 2 หลังจากให้ความร้อนแก่ชิ้นงานทดสอบที่อุณหภูมิ 200°C และทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ -70°C โดยใช้อัตราเร็ว 10°C/ต่อนาที พบว่า ยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสัณฐานมากกว่ายาง ENB-EPDM เนื่องจากยาง VNB-EPDM มีสัดส่วนเอทิลีนต่ำกว่า แต่เมื่อเทียบกับยาง ENB-EPDM ที่มีปริมาณเอทิลีนเท่ากัน (ตารางที่ 3) พบว่า ยาง VNB-EPDM จะมีค่าอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดผลึกที่สูงกว่ายาง ENB-EPDM ขณะที่ค่าพลังงานที่ใช้ในการเกิดผลึกซึ่งก็คือ ค่าพลังงานเอนทัลปี (enthalpy; H) นั้นมีค่าไม่แตกต่างกันมาก เมื่อโพลิเมอร์มีค่าอุณหภูมิในการเกิดผลึกที่สูงขึ้น แสดงว่าส่วนที่เป็นการแตกกิ่งลดลง ความเป็นระเบียบหรือความสม่ำเสมอของโครงสร้างก็จะสูงขึ้น

นอกจากนี้ปัจจัยที่มีผลต่อ EPDM อีกประการหนึ่ง คือ การมีปริมาณของสายโซ่กิ่งแบบยาว (long chain branching level; LCB) ในโครงสร้างถ้าปริมาณ LCB สูงจะส่งผลต่อกระบวนการผลิตคอมพาวด์ทั้งการผสมและการเอ็กซ์ทรูด แต่ถ้า LCB มีปริมาณต่ำจะทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการวัลคาไนซ์ เนื่องจากสว่นปลายของโซ่กิ่งที่มีอยู่น้อยนี้เป็นส่วนที่สามารถเกิดการวัลคาไนซ์ได้

ปริมาณของ LCB สามารถวัดได้จากเครื่อง dynamic mechanical spectrometer (DMS) ซึ่งแสดงค่าการเปลี่ยนแปลงเดลต้า ($\Delta\delta$) (ความแตกต่างระหว่างมุมวัฏภาค (δ)) ที่ความถี่ตั้งแต่ 10^{-1} ถึง 10^{-2} รอบต่อวินาที ที่อุณหภูมิ 125°C (ดังรูปที่ 5(ก) และ 5(ข)) พบว่าถ้าโพลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน โพลิเมอร์ที่มีปริมาณ LCB มาก จะเกิดการพันกันของสายโซ่โพลิเมอร์ ดังนั้นจึงมีค่า δ ต่ำ ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนเมื่อทดสอบการบิดรูปที่ความถี่ต่ำ ขณะที่ค่า δ ที่ความถี่ของการบิดรูปสูงๆ นั้นเกี่ยวข้องกับน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยของโพลิเมอร์ ค่า $\Delta\delta$ จะลดลงตามระดับของ LCB ที่เพิ่มขึ้น โดยไม่ขึ้นกับความหนืดของโพลิเมอร์

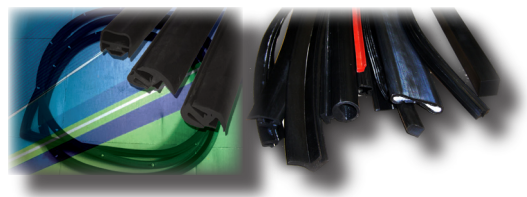
จากตารางที่ 2 และ 3 เมื่อปริมาณของ VNB เพิ่มขึ้นเป็นผลให้ระดับ LCB เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าจะเพิ่มปริมาณ VNB ขึ้นไปในระดับที่สูงมาก คือ ร้อยละ 3.6 โดยน้ำหนัก ค่า $\Delta\delta$ ก็ยังคงอยู่ในช่วงเดียวกับยาง EPDM ที่ผลิตโดยใช้คะตะลิสต์ Ziegler-Natta ในทางการค้า ($\Delta\delta$ ประมาณ 5-40°) แต่การใช้คะตะลิสต์ชนิดโลหะอินทรีย์เคมี (metallocene) จะไม่สามารถควบคุมปริมาณการเกิด LCB ได้

การวัลคาไนซ์ยาง EPDM ด้วยเพอร์ออกไซด์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เกิดการเปลี่ยนสีเมื่อต้องสัมผัสกับแสงและทนต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนได้ดีกว่ายาง EPDM ที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน จึงได้มีการศึกษาถึงสมบัติยาง VNB-EPDM ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (มากกว่า 250 kg/mol) โดยนำมาผลิตเป็นขอบกระจกและนำมาทดสอบตามมาตรฐาน DIN7863¹ ขณะที่ยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษ (มากกว่า 400 kg/mol) นำมาใช้ในงานเชิงพลวัตเนื่องจากง่ายต่อการแปรรูป เพราะยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษมีน้ำมันผสมอยู่ด้วย (oil-extended grade) และนำไปทดสอบตามมาตรฐาน DBL 5557² ของบริษัท Daimler Chrysler

การประยุกต์ใช้งาน

1. ยางขอบกระจก

ในปี ค.ศ. 2007 Van Duin, M. และคณะ ได้ศึกษาการใช้ยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงที่วัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์ในการผลิตยางขอบกระจกดังแสดงในตารางที่ 4 โดยการแปรปริมาณเพอร์ออกไซด์และเปรียบเทียบสมบัติที่ได้นับกับยาง ENB-EPDM และยาง DCPD-EPDM ดังรูปที่ 6 และ 7 ผลต่างของค่าแรงบิด ($M_H - M_L$) มักนิยมใช้ในการบอกระดับปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล กล่าวคือถ้าปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลมาก (เพิ่มขึ้นตามปริมาณเพอร์ออกไซด์) จะทำให้ผลต่างของค่าแรงบิดมีค่าสูง (รูปที่ 6) และความแข็ง (รูปที่ 7) มีค่าสูง จากรูปที่ 6 และ 7 จะเห็นว่ายาง 3% VNB-EPDM จะให้ปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลสูงกว่ายางอื่น (ที่ปริมาณเพอร์ออกไซด์เท่ากัน) และถ้าพิจารณาที่ปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่เท่ากันจะพบว่า ยาง 3% VNB-EPDM จะใช้ปริมาณเพอร์ออกไซด์ต่ำกว่า ดังนั้นการใช้ยาง 3% VNB-EPDM จึงทำให้สามารถลดปริมาณการใช้เพอร์ออกไซด์ลงได้ถึงร้อยละ 30-40 เมื่อเทียบกับยาง ENB-EPDM และยาง DCPD-EPDM ซึ่งการปรับลดปริมาณเพอร์ออกไซด์ที่ใช้ลงไม่เพียงแต่จะช่วยในการลดต้นทุนลงเท่านั้น แต่ยังลดการบวมและการมีกลิ่นไม่พึงประสงค์ของผลิตภัณฑ์ลงด้วย



¹ มาตรฐาน DIN7863 (Non cellular elastomer glazing and panel gaskets; technical delivery conditions)

² มาตรฐาน DBL 5557 (Elastomer parts subject to mechanical-dynamic stress, suitable for thermal stressing up to 175°C) เป็นมาตรฐานทดสอบของ

ตารางที่ 4 สูตรผสมเคมีของผลิตภัณฑ์ยางขอบกระจก

ยาง EPDM	ปริมาณ (phr)		
	เพอร์ออกไซด์		โคเอเจนต์
	Trigonox 29-40	Perkadox 14-40	TAC-70
1% VNB-EPDM	1.0	2.0	0.43
	1.5	3.0	0.71
	2.0	4.0	1.0
	3.0	6.0	1.43
2% VNB-EPDM	1.0	2.0	0.43
	1.5	3.0	0.71
	2.0	4.0	1.0
	3.0	6.0	1.43
3% VNB-EPDM	1.0	2.0	0.43
	1.5	3.0	0.71
	2.0	4.0	1.0
	3.0	6.0	1.43
ENB-EPDM	1.0	2.0	0.43
	1.5	3.0	0.71
	2.0	4.0	1.0
	3.0	6.0	1.43
DCPC-EPDM	1.0	2.0	0.43
	1.5	3.0	0.71
	2.0	4.0	1.0
	3.0	6.0	1.43

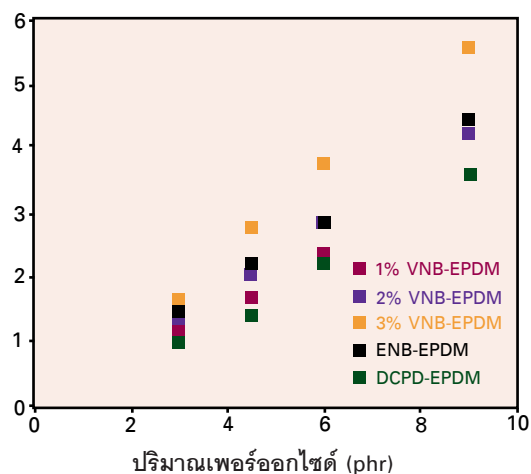
หมายเหตุ: 1. จากตาราง สูตรผสมเคมีข้างเป็นดังนี้ ยาง EPDM 100 phr, กรดสเตียริก 0.5 phr, โพลีเอทิลีนไกลคอล 2 phr, แคลเซียมออกไซด์ (CaO-80) 7.5 phr, เขม่าดำ (N550) 150 phr, สารตัวเติม (whiting) 45 phr, น้ำมัน (Tudalen) 90 phr, กำมะถัน (S-80) 0.15 phr

2. Trigonox 29-40 = 1,1-bis (tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane

3. Perkadox 14-40 = 2,5-bis (tert-butylperoxy)-isopropyl benzene, 40% masterbatch

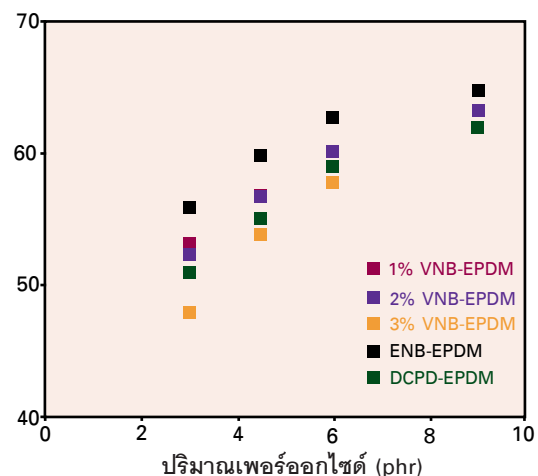
4. TAC-70 = triallycyanurate

$M_H - M_L$ (Nm)



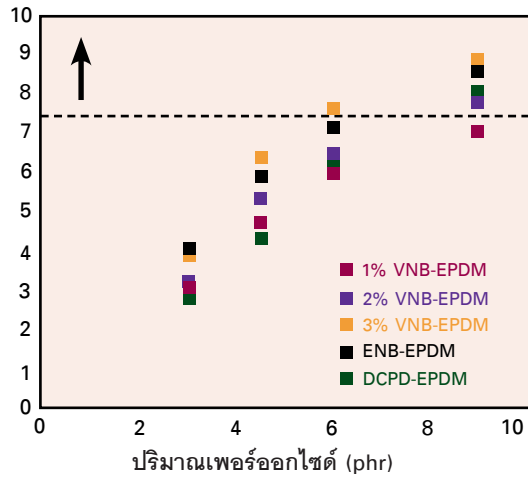
รูปที่ 6 ผลของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ ต่อแรงบิดของยาง EPDM

ความแข็ง (IRHD)



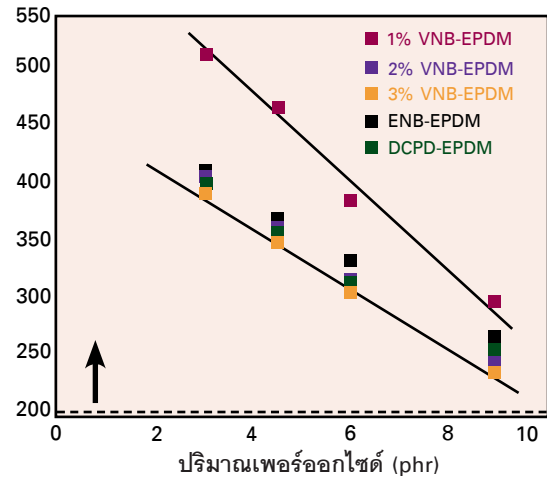
รูปที่ 7 ผลของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ ต่อความแข็งของยาง EPDM

ความทนต่อแรงดึง (MPa)



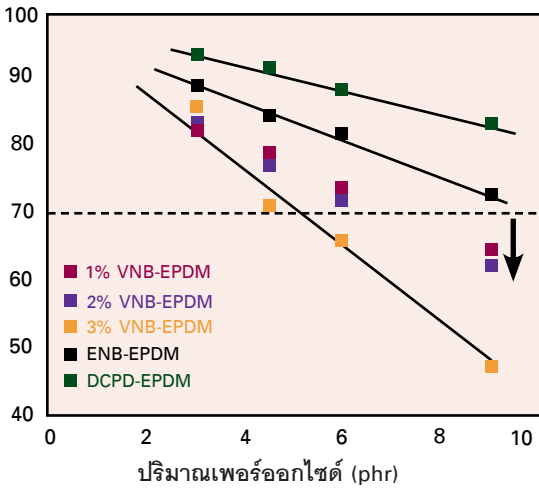
8(ก)

การยืดตัว ณ จุดขาด (%)



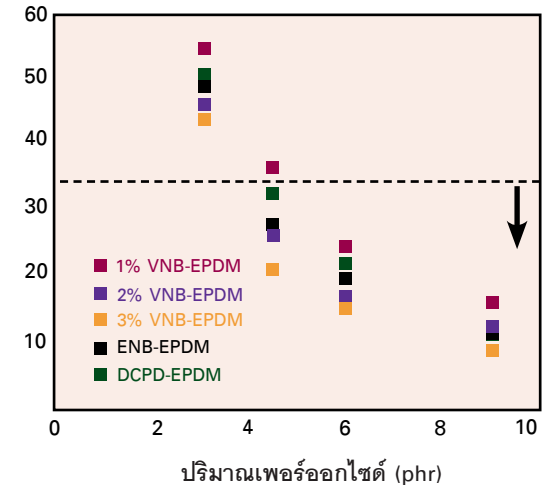
8(ข)

การเสียรูปถาวรหลังกดที่ -25°C (%)



8(ค)

การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 125°C (%)



8(ง)

รูปที่ 8 ผลของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ต่อสมบัติต่างๆ ของยาง EPDM (ก) ความทนต่อแรงดึง (ข) การยืดตัว ณ จุดขาด (ค) การเสียรูปถาวรหลังกดที่ -25°C (ง) การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 125°C

ตามมาตรฐาน DIN 7863 ได้ระบุถึงสมบัติเชิงกลที่เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ยางขอบกระจก โดยกำหนดค่าความทนต่อแรงดึงไม่ต่ำกว่า 7.5 MPa ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดไม่ต่ำกว่าร้อยละ 200 ค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ -25°C ไม่เกินร้อยละ 70 และค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C ไม่เกินร้อยละ 35 ดังเส้นประ (specification) จากรูปที่ 7 เมื่อเพิ่มปริมาณเพอร์ออกไซด์ ทำให้ปริมาณการเชื่อมโยงพันธะเพิ่มขึ้น (อยู่ในช่วง 50-65 IRHD) ซึ่งส่งผลให้ค่าความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย โดยยาง 3% VNB-EPDM มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุด (รูปที่ 8(ก)) และเมื่อพิจารณาถึงค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ยาง 1%VNB-EPDM จะให้ค่าสูงสุดที่ทุกปริมาณเพอร์ออกไซด์ (รูปที่ 8(ข)) ขณะที่ค่าการเสียรูปถาวรหลังกดจะเปลี่ยนแปลงตามปริมาณ VNB และสารวัลคาไนซ์ (Trigonox และ Perkadox) โดยยาง VNB-EPDM ที่มีปริมาณ VNB สูง จะมีค่าการเสียรูปถาวรหลังกดต่ำและยาง VNB-EPDM จะให้ผลที่ดีกว่ายาง EPDM เกรดทางการค้า (ENB-EPDM และ DCPD-EPDM) ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง อย่างเห็นได้ชัดในรูปที่ 8(ค) และ 8(ง)

2. ยางรองแท่นเครื่อง

ในปี ค.ศ. 2008 Van Duin, M. และ Dees, M. ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของการนำยาง VNB-EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษ ($\bar{M}_w > 400$ kg/mol) ไปใช้ในการผลิตยางรองแท่นเครื่อง โดยใช้เพอร์ออกไซด์เป็นสารวัลคาไนซ์ในปริมาณ 0.5 1.25 และ 2.5 phr แต่ยาง ENB-EPDM ใช้เพอร์ออกไซด์ในปริมาณ 0.5 1.25 2.5 และ 3.75 phr ดังแสดงในตารางที่ 5 หลังจากการผสมคอมพาวด์แล้ว นำไปทดสอบการวัลคาไนซ์ของยาง ซึ่งยางที่คงรูปแล้วจะมีค่าผลต่างของแรงบิด (M_H-M_L) (ดังรูปที่ 9) และความแข็ง (ดังรูปที่ 10) โดยค่าผลต่างของแรงบิด (M_H-M_L) แปรผันตรงกับปริมาณหรือความหนาแน่นในการเชื่อมโยง ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเพอร์ออกไซด์มากขึ้น ปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลจึงเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความทนต่อแรงดึงเพิ่มขึ้น แต่ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ความทนต่อการฉีกขาด และค่าการเสียรูปถาวรหลังกดมีค่าลดลง จากรูปที่ 9 และ 10 จะพบว่ายาง 3.6% VNB-EPDM มีปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลสูงสุดจึงเป็นผลให้ความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์สูงสุดเช่นกัน ขณะที่ยาง ENB-EPDM มีปริมาณการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลต่ำที่สุด

ตารางที่ 5 สูตรผสมเคมีของยางรองแท่นเครื่อง

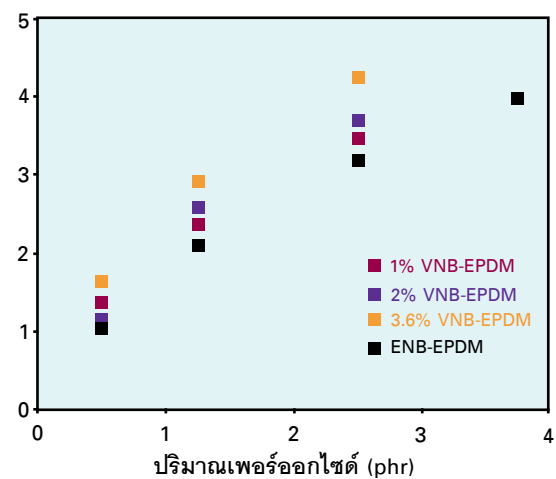
ยาง EPDM	ปริมาณ (phr)	
	เพอร์ออกไซด์	โคเคเจนต์
	Perkadox 14-40	TAC-70
1% VNB-EPDM	0.5	0.15
	1.25	0.35
	2.5	0.7
2% VNB-EPDM	0.5	0.15
	1.25	0.35
	2.5	0.7
3.6% VNB-EPDM	0.5	0.15
	1.25	0.35
	2.5	0.7
ENB-EPDM	0.5	0.15
	1.25	0.35
	2.5	0.7
	3.75	1.1

หมายเหตุ: 1. จากตาราง สูตรผสมเคมีข้างนี้เป็นดังนี้ ยาง EPDM 100 phr, ซิงก์ออกไซด์ 2.5 phr, กรดสเตียริก 0.25 phr, เซมาดำ (Spheron 5000) 40 phr, octylated diphenylamine (ODPA) 0.375 phr, zinc salt of 2-mercaptotoluimiazole (ZMTI) 0.375 phr

2. Perkadox 14-40 = 2,5-bis (tert-butylperoxy)-isopropyl benzene, 40% masterbatch

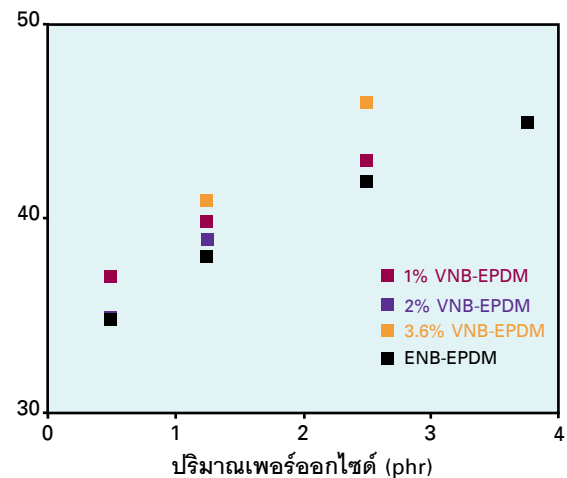
3. TAC-70 = triallylcyanurate

M_H-M_L (Nm)

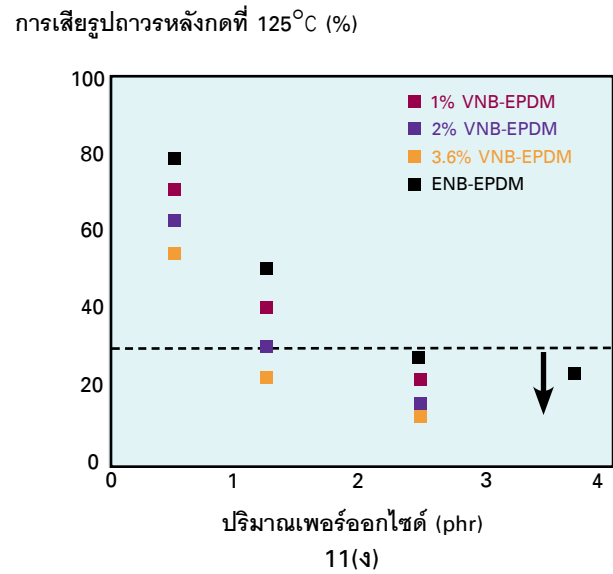
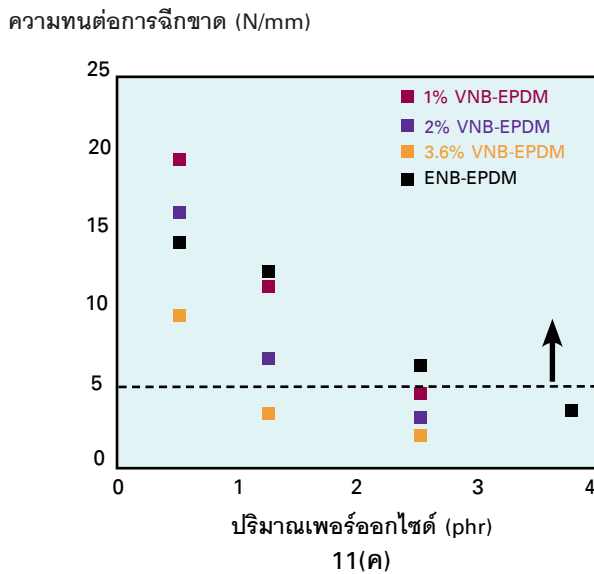
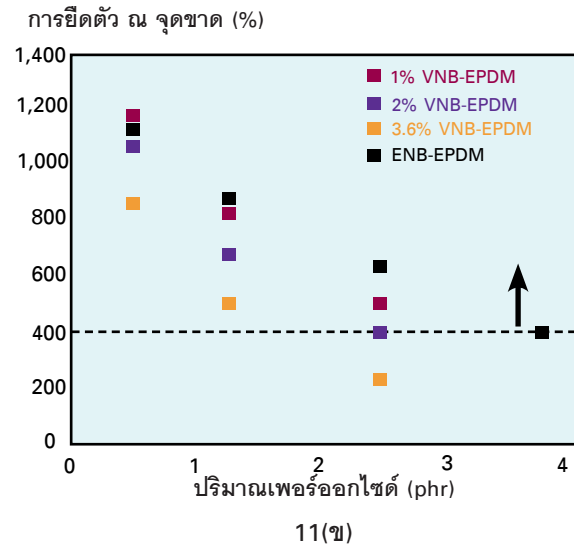
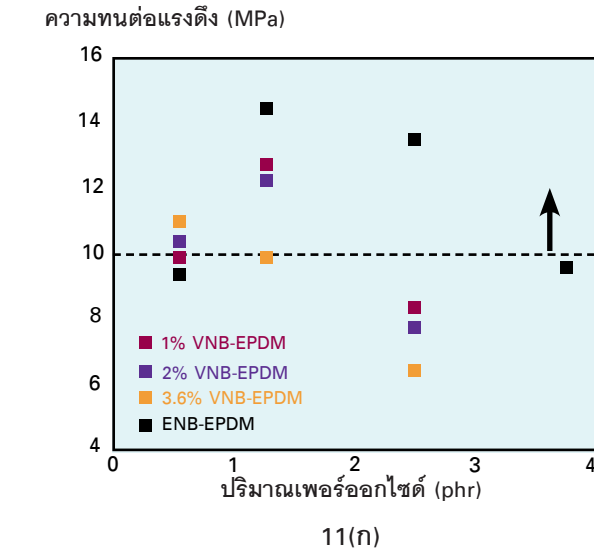


รูปที่ 9 ผลของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ต่อแรงบิดของยาง EPDM

ความแข็ง (Shore A)



รูปที่ 10 ผลของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ต่อความแข็งของยาง EPDM



รูปที่ 11 พลาของชนิดโมโนเมอร์และปริมาณเพอร์ออกไซด์ต่อสมบัติต่างๆ ของยาง EPDM
(ก) ความทนต่อแรงดึง (ข) การยืดตัว ณ จุดขาด (ค) ความทนต่อการฉีกขาด (ง) การเสียรูปถาวรหลังกดที่ 125°C

เมื่อนำสมบัติของยาง EPDM ที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อกำหนดของบริษัท Daimler Chrysler ตามมาตรฐาน DBL 5557 ดังเส้นประจากรูปที่ 11 พบว่ายาง ENB-EPDM มีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุดตามด้วยยาง 1% VNB-EPDM 2% VNB-EPDM และ 3.6% VNB-EPDM ตามลำดับ ถึงแม้ว่า ยาง 3.6% VNB-EPDM จะมีค่าความทนต่อแรงดึงสูงสุด (11 MPa) เมื่อใช้เพอร์ออกไซด์ 0.5 phr ซึ่งถือว่ามีความค่อนข้างต่ำ แต่ก็ยังผ่านตามข้อกำหนดมาตรฐาน DBL 5557 ที่ระบุค่าความทนต่อแรงดึง >10 MPa ขณะที่ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดของยาง EPDM ทุกสูตรจะลดลงตามปริมาณเพอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้น โดยยาง EPDM ที่มีปริมาณพันธะไม่อิ่มตัวสูง ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดจะลดลงอย่างรวดเร็ว (ดังรูปที่ 11(ข)) ส่วนค่าความทนต่อการฉีกขาดให้ผลตรงกันข้ามกับค่าความทนต่อแรงดึง โดยยางที่มีค่าความทนต่อการฉีกขาดสูงสุดคือ ยาง 1% VNB-EPDM และยาง 2% VNB-EPDM ส่วนยาง 3.6% VNB-EPDM มีค่าความทนต่อการฉีกขาดต่ำที่สุด (ดังรูปที่ 11(ค)) ซึ่งค่าความทนต่อการฉีกขาดทุกสูตรผ่านมาตรฐาน DBL 5557 โดยที่ใช้เพอร์ออกไซด์ในปริมาณที่ไม่สูงมากนัก ค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C เป็นอีกค่าหนึ่งที่ได้แสดงให้เห็นได้ชัดถึงผลของปริมาณ VNB กล่าวคือ ยิ่งถ้ายาง EPDM มีปริมาณ VNB สูง จะยังมีค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C ต่ำ (ดังรูปที่ 11(ง)) ซึ่งแสดงให้เห็นได้ชัดเจนว่ายาง VNB-EPDM มีประสิทธิภาพที่เหนือกว่ายาง ENB-EPDM โดยยาง

2% VNB-EPDM และ 3.6% VNB-EPDM ที่ใช้เพอร์ออกไซด์ 1.25 phr ให้ค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C ต่ำกว่าร้อยละ 30 (มาตรฐาน DBL 5557 กำหนดค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C ไม่เกินร้อยละ 30) ในขณะที่ยาง ENB-EPDM ที่ใช้เพอร์ออกไซด์ 1.25 phr มีค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C สูงกว่าร้อยละ 40 ซึ่งหากต้องการปรับค่าการเสียรูปถาวรหลังกดที่อุณหภูมิ 125°C ให้ต่ำกว่าร้อยละ 30 จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณเพอร์ออกไซด์มากขึ้นเป็น 2 เท่า

สรุป

การใช้คะตะลิสต์ที่ผลิตจากเทคโนโลยี Keltan ACE นี้สามารถจะนำไปผลิตยาง EPDM น้ำหนักโมเลกุลสูงที่มีปริมาณ VNB อยู่ในโมเลกุลสูงได้ ซึ่งประสิทธิภาพการเชื่อมโยงด้วยพันธะเพอร์ออกไซด์ของยาง VNB-EPDM นี้จะมีค่าสูงกว่าประสิทธิภาพการเชื่อมโยงพันธะของยาง ENB-EPDM และยาง DCPD-EPDM โดยทั่วไปเราสามารถลดปริมาณเพอร์ออกไซด์และสารโคเอเจนต์ลงได้ร้อยละ 30-50 โดยที่วัลคาไนเซชันที่ได้ยังคงมีสมบัติอยู่ในระดับเดิม ซึ่งจะช่วยให้ลดต้นทุนได้ นอกจากนั้นยังสามารถลดการบวม กลิ่น และช่วยในการปรับปรุงสมบัติหลังการบ่มเร่งได้อีกด้วย

การนำยาง EPDM ที่วัลคาไนส์ด้วยเพอร์ออกไซด์ไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต้องพิจารณาปัจจัยต่างๆ เช่น ชนิดและปริมาณของโมโนเมอร์ตัวที่สามในยาง EPDM ปริมาณเพอร์ออกไซด์ที่ใช้ ระดับการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล เพราะปัจจัยเหล่านี้จะส่งผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์

เอกสารอ้างอิง

1. Dees, M. and Van Duin, M., "Improved peroxide curing efficiency of EPDM with VNB as third monomer in an engine mount formulation-part 1", *Rubber World*, **238 (5)**, 19, (2008)
2. Dees, M. and Van Duin, M., "Improved peroxide curing efficiency of EPDM with VNB as third monomer in an engine mount formulation-part 2", *Rubber World*, **238 (6)**, 38, (2008)
3. Dees, M., Van Duin, M., Twigg, C. and Dikland, H., "High/very high molecular weight EPDM with 5-vinyl-2-norbornene as third monomer", *Rubber World*, **240 (5)**, 13, (2009)
4. Osswald, T W., "Applied Rubber Technology", Hanser Publishers, Munich, Germany, 2001.
5. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
6. <http://en.wikipedia.org>
7. http://www.columbiaerd.com/epdm_rubber.html
8. <http://rubber.confex.com>
9. <http://www.thefreelibrary.com>
10. <http://www.sercovam.com>
11. พงษ์ธร แซ่ฮุย "ยาง: ชนิด สมบัติและการใช้งาน" พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.
12. พรพรรณ นิธิอุทัย "เทคนิคการออกสูตรยาง" มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2535.

ธีรรัตน์ ลากพูนอนันต์

การศึกษา: วิศวกรรมโท (เทคโนโลยีพอลิเมอร์)

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (วิทยาเขตปัตตานี)

สถานที่ทำงานปัจจุบัน: เจ้าหน้าที่สารสนเทศ

ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย มหาวิทยาลัยมหิดล