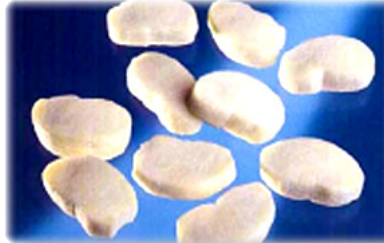


# ยางคลอโรพรีน

แปลและเรียบเรียงโดย ชินรัตน์ ลากพูลธนะอนันต์

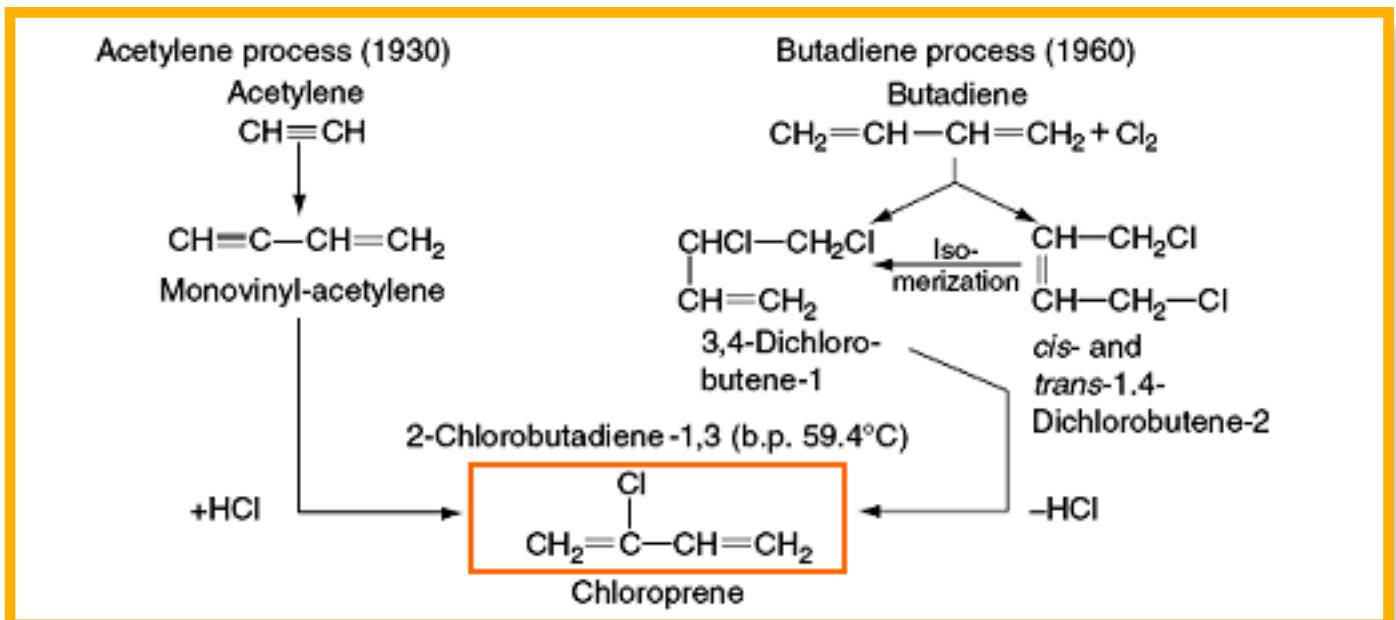
ยางคลอโรพรีนนับเป็นยางสังเคราะห์ชนิดแรกที่เกิดขึ้นในเชิงการค้าและยังคงใช้กันจนถึงปัจจุบัน บริษัท DuPont เป็นผู้ผลิตยางคลอโรพรีนรายใหญ่มาตั้งแต่ปี พ.ศ.2475 จนถึง พ.ศ.2503 ต่อมาจึงได้มีบริษัท Bayer เริ่มผลิตยางคลอโรพรีนที่มีชื่อทางการค้าว่า Baypren ออกมาจำหน่าย และตามมาด้วยผู้ผลิตในประเทศญี่ปุ่น 2-3 บริษัท ได้แก่ บริษัท Denka Kagaku ผลิตยางคลอโรพรีนที่มีชื่อทางการค้าว่า Denka และบริษัท Toya Soda ผลิตยางคลอโรพรีนที่มีชื่อทางการค้าว่า Skyprene เป็นต้น



รูปที่ 1 ยางคลอโรพรีน [1]

## การผลิตคลอโรพรีนโมโนเมอร์

กระบวนการผลิตคลอโรพรีนโมโนเมอร์เดิมจะใช้กระบวนการอะเซทิลีน (acetylene process) แต่เนื่องจากเป็นระบบที่มีการลงทุนสูงและควบคุมการแลกเปลี่ยนอะเซทิลีนได้ยาก จึงได้เปลี่ยนมาใช้ระบบใหม่ คือ “กระบวนการบิวทาไดเอิน (butadiene process)” ซึ่งเป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์คลอโรพรีนโมโนเมอร์ในปัจจุบัน เพราะกระบวนการนี้ปลอดภัยและสามารถควบคุมกระบวนการผลิตได้ง่าย ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 การผลิตคลอโรพรีนโมโนเมอร์ [1]

น้ำยางคลอโรพรีนเป็นน้ำยางสังเคราะห์ชนิดแรกที่ได้จากกระบวนการโพลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) (ดังแสดงในรูปที่ 3) สารเคมีที่ใช้ในระบบนี้ ได้แก่

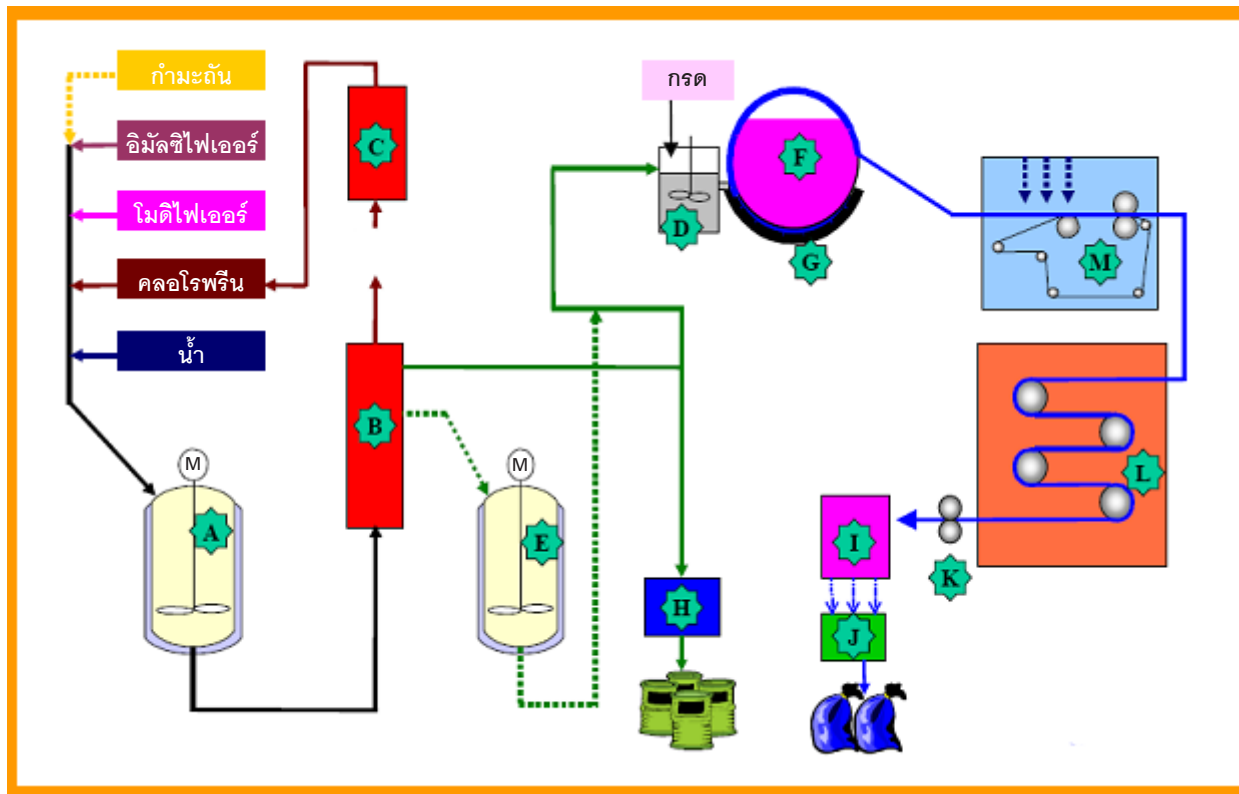
1. โคโมโนเมอร์ (comonomer) ที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้น้อยมาก ได้แก่ คลอโรพรีน
2. ตัวกลาง (dispersing media) ได้แก่ น้ำ
3. สารอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ได้แก่ สบู่ ทำหน้าที่ลดความตึงผิวของน้ำเพื่อให้เกิดสถานะอิมัลชัน
4. สารริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ที่สามารถละลายน้ำได้ ได้แก่ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต
5. สารย้ายลูกโซ่ (chain transfer agent) ทำหน้าที่ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่ได้ ได้แก่ สารจำพวกเมอร์แคปแทน (mercaptan; RSH)

ในตารางที่ 1 และรูปที่ 3 เป็นการโพลิเมอไรเซชันน้ำยางคลอโรพรีนแบบอิมัลชันที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ โดยใช้สารโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (potassium peroxydisulfate) เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา จากรูปที่ 3 ในถังกวน A จะมีการเติมคลอโรพรีน โมโนเมอร์ลงไปก่อน จากนั้นจึงเติมกำมะถัน กรดโรซิน (rosin acid) และน้ำที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide) และโซเดียมอัลคิลแนฟทาไลน์ซัลโฟเนต (sodium alkyl naphthalenesulfonates) ละลายอยู่ในสารละลาย ขั้นตอนนี้จะเกิดการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกรดโรซินและโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้เป็นสบู่คาร์บอกซิเลต (carboxylate soap) ที่มีชื่อว่า โซเดียมเรซิเนต (sodium resinate emulsifier) ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นโซไฮโดรคาร์บอนที่ไม่ชอบน้ำจะมีทิศทางหันเข้าข้างใน และหมู่คาร์บอกซิเลตที่ชอบน้ำจะชี้ออกด้านนอก โดยส่วนของสบู่ที่เป็นโซไฮโดรคาร์บอนนั้นจะเกาะอยู่บริเวณผิวรอบหยดคลอโรพรีนโมโนเมอร์ ทำให้หยดคลอโรพรีนมีความเสถียรและไม่เกิดการรวมตัวกันในขณะที่กระจายตัวอยู่ในน้ำ อิมัลชันที่ได้จะถูกกวนให้เข้ากัน หลังจากนั้นจึงค่อยเติมโพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต (potassium peroxydisulfate) ซึ่งเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยาการโพลิเมอไรเซชัน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ที่ 40°C และจะต้องกวนสารละลายในถังปฏิกิริยาตลอดเวลา เมื่อครบระยะเวลาที่ต้องการ (เกิดการโพลิเมอไรเซชันได้ถึงร้อยละ 91 และมีความถ่วงจำเพาะ 1.069) จึงเติมสารเทตระเอทิลไทอรัมไดซัลไฟด์ (tetraethylthiuram disulfide) เพื่อหยุดปฏิกิริยาการโพลิเมอไรเซชัน จากนั้นนำน้ำยางคลอโรพรีนที่ได้มาพักไว้ในถัง B เพื่อทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ 20°C เป็นเวลาประมาณ 8 ชั่วโมง แยกโมโนเมอร์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยากลับไปใช้ใหม่ในถัง C และน้ำยางคลอโรพรีนบางส่วนจะถูกนำไปผลิตเป็นยางคลอโรพรีน ซึ่งน้ำยางคลอโรพรีนที่ได้จากการโพลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 40°C (ถัง H) จะมีปริมาณสัดส่วนของโครงสร้างไอโซเมอร์คิ ดังตารางที่ 2 และรูปที่ 4 โดยทั่วไปโครงสร้างของยางคลอโรพรีนจะประกอบด้วยโครงสร้างแบบ trans มากกว่า และมีโครงสร้างแบบ cis บางส่วน ซึ่งสมบัติของผลิตภัณฑ์จากยางคลอโรพรีนที่ได้จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลทั้งปริมาณและสัดส่วนของ cis/trans ความยาวของสายโซ่โมเลกุล และปริมาณการเชื่อมโยง โดยกลไกหลักที่ทำให้โครงสร้างโมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลง ได้แก่

1. สภาพการโพลิเมอไรเซชัน เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของโมโนเมอร์ และกระบวนการโพลิเมอไรเซชัน
2. ตัวช่วยในการโพลิเมอไรเซชัน เช่น ชนิดและความเข้มข้นของสายโซ่ดัดแปร (chain modifier) โคโมโนเมอร์ และอิมัลซิไฟเออร์ เป็นต้น

ตารางที่ 1 การผลิตยางคลอโรพรีนกลุ่มที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบโดยการโพลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันที่อุณหภูมิ 40°C (Neal and Mayo) [3]

สูตรผสม	น้ำหนักโดยมวล (กรัม)
ยางคลอโรพรีน	100
โรซิน (N wood)	4
กำมะถัน	0.6
น้ำ	150
โซเดียมอัลคิลแนฟทาไลน์ซัลโฟเนต	0.7
โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.8
โพแทสเซียมเปอร์ออกไซด์ซัลเฟต	0.2-1.0

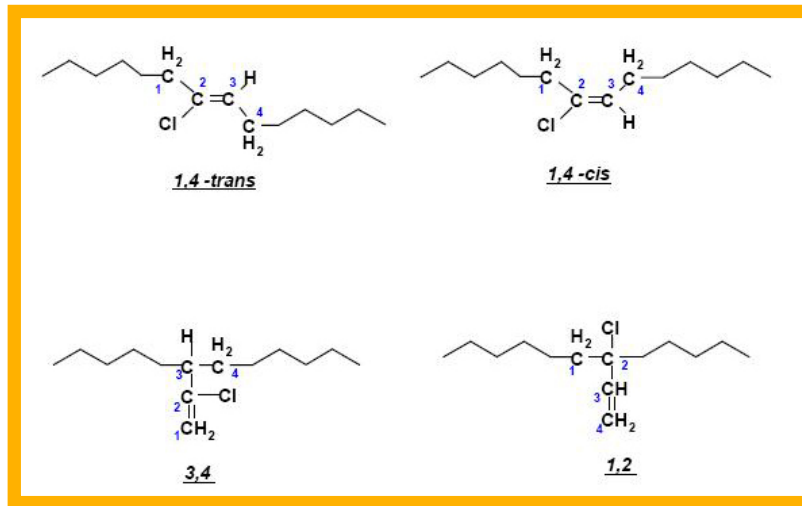


รูปที่ 3 กระบวนการสังเคราะห์ยางโพลีคลอโรพรีน โดย

- A) การโพลีเมอไรเซชัน B) ถังสกัดแยก C) การทำให้เป็นริสคิวท์ D) การทำให้เป็นกลาง E) เเพปไทเซชัน F) ลูกกลิ้งหล่อเย็น (-15°C) G) การทำให้จับตัวด้วยความเย็น H) น้ำยางชั้น I) เครื่องตัด J) เครื่องกรองเศษ K) เครื่องรีดสาย L) เครื่องอบแห้ง และ M) เครื่องล้าง [1]

ตารางที่ 2 ผลของอุณหภูมิการโพลีเมอไรเซชันต่อสัดส่วนโครงสร้างไอโซเมอริกของยางคลอโรพรีน [3]

อุณหภูมิการโพลีเมอไรเซชัน (°C)	สัดส่วนโครงสร้างไอโซเมอริก (%)			
	1,2	3,4	cis-1,4	trans1,4
-40	0.9	0.3	5	94
10	1.1	1.0	9	84
40	1.6	1.0	10	86,81
100	2.4	2.4	13	71



#### รูปที่ 4 ลักษณะของโครงสร้างไอโซเมอร์ของยางคลอโรพรีน [1]

จากตารางที่ 2 แสดงให้เห็นถึงคุณสมบัตินิโพลีเมอร์ของยางคลอโรพรีน (ดังรูปที่ 4) ซึ่งโครงสร้างโมเลกุลของยางจะมีผลโดยตรงต่อการตกผลึก ความยืดหยุ่นและสมบัติทางกายภาพของยาง การโพลีเมอไรซ์ที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้มีปริมาณของ trans-1,4 ในปริมาณสูง ส่งผลให้อัตราเร็วในการตกผลึกสูงขึ้นไปด้วย โดยยางที่โครงสร้างแบบ tran-1,4 สูง จึงเหมาะสำหรับนำไปผลิตกาวที่ต้องการสมบัติเหนียวติดในทันที การเพิ่มอุณหภูมิการโพลีเมอไรซ์ให้สูงขึ้นจะทำให้มีปริมาณ trans-1,4 ลดลง ปริมาณ cis-1,4 และปริมาณโครงสร้างไอโซเมอร์ 1,2 และ 3,4 เพิ่มขึ้น น้ำยางคลอโรพรีนที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างที่สม่ำเสมอ น้อยลง สายโซ่โพลีเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้นและเร็วขึ้น ทำให้การตกผลึกของยางต่ำลง

#### การจัดแบ่งเกรดยางคลอโรพรีน

ยางคลอโรพรีนสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มตามชนิดของสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ และในแต่ละกลุ่มยังสามารถแบ่งย่อยออกเป็นเกรดต่างๆ ได้อีก ดังนี้

1. ยางคลอโรพรีนกลุ่มที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ (sulfur-modified หรือ thiuram-modified หรือ S-grades) กลุ่มนี้จะใช้กำมะถันเป็นตัวควบคุมขนาดโมเลกุล โดยกำมะถันที่เติมเข้าไปจะทำปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันร่วม (copolymerization) และแทรกอยู่ในสายโซ่โพลีเมอร์ในรูปของ  $S_x$  ( $x = 2-6$ ) จากนั้นจึงเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มไทอูรามไดซัลไฟด์ลงไป ตัวอย่างยางคลอโรพรีนของบริษัท DuPont ได้แก่ยางชนิด G

2. ยางคลอโรพรีนกลุ่มที่ไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ (non-sulfur-modified หรือ general purpose grades) สามารถแบ่งเป็น 2 เกรดด้วยกันคือ

- เกรด mercaptan modified (M-grades) ยางกลุ่มนี้จะใช้สาร n-dodecyl mercaptan เติมลงไปเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ยางกลุ่มนี้จะมีค่าความหนืด (ML 1+4 ที่ 100 °C) ประมาณ 30-140 MU และการตกผลึกมีตั้งแต่เล็กน้อยไปจนถึงปานกลาง การผสมกับสารเคมีอื่นๆ จะสามารถเกิดได้เร็วกว่าและเกิดความร้อนต่ำกว่า

- เกรด xanthogen-Disulfide (XD-grades) เป็นกลุ่มที่ผลิตด้วยโมดิไฟเออร์ชนิดพิเศษ (special modifier) ยางกลุ่มนี้จะมีค่าความหนืด (nerve) ต่ำหรือมีการยืดหยุ่นน้อยกว่ายาง CR เกรด M ทำให้สามารถทำการอัดรีด (calendar) หรือการเอ็กซ์ทรูดได้ง่ายกว่า นอกจากนี้ความต้านแรงระหว่างการผสมยังลดลงและมีผลทำให้คอมพาวด์มีความต้านทานการสกรอว์ชัตขึ้น

3. ยางคลอโรพรีนกลุ่ม Precrosslinked Grades เป็นเกรดที่ประกอบด้วยโพลีคลอโรพรีนที่สามารถละลายได้ (soluble polychloroprene) และโพลีคลอโรพรีนที่เชื่อมโยงพันธะ (crosslinked polychloroprene) ซึ่งการทำ precrosslinking จะช่วยลดความเป็นยางหรือความหนืดตัวของยางดิบหรือยางคอมพาวด์ลง ทำให้ยางคลอโรพรีนกลุ่มนี้มีการบวมพองต่ำหลังผ่านการเอ็กซ์ทรูด ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีผิวเรียบ ซึ่งปริมาณการ precrosslinking ที่เพิ่มขึ้นจะมีผลต่อสมบัติของยางคอมพาวด์และช่วยปรับปรุงการวัลคาไนซ์

ตารางที่ 3 ปรอองยงคอรโพรนของบรโษทต่าง ๆ [4]

บรโษทผ้ผลิต	DuPont		Bayer		Denki Kagaku Kogyo		Enichem		Showa DDE Mfg		TOSOH Corporation				
	Neoprene	เกรด	ค่าความหนืดมูนนี่ (MU)	เกรด	ค่าความหนืดมูนนี่ (MU)	Denka Chloroprene	เกรด	ค่าความหนืดมูนนี่ (MU)	Butaclor	เกรด	ค่าความหนืดมูนนี่ (MU)	Skyprene			
ชอทธงการค้															
กลุ่มขงยงคอรโพรน															
กลุ่มส้ก้ก้มกันเป็นองค้ปรอองบ (sulfur-modified grades)															
- ชนดท้ตกผล้ก้ช้	GW		45	510	45	DCR		45	SC-202		45	GW	43	R-10	45
	GRT		45	611	45	PS-40		50	SC-10		43	GRT	47	-	-
- ชนดท้ตกผล้ก้ปานกลดง	GNA		50	712	43	PM-40		50	-		-	GS	47	R-22	45
กลุ่มท้เม้ก้ก้มกันเป็นองค้ปรอองบ (general purpose grades)															
- ชนดท้ตกผล้ก้ช้	WRT-M1		38	110	45	S-40V		48	MC-10		45	WRT	45	B-5	49
	WRT-M2		46	111	42	S-40/41		48	MC-20		46	WX-J	46	B-5A	45
- ชนดท้ตกผล้ก้ปานกลดง	W		49	210	45	M-40/41		48	MC-30		46	W	46	B-30	49
	WM-1		38	211	39	M-30/31		38	MC-31		38	WM-1	37	B-31	40
กลุ่ม Precrosslinked															
- ชนดท้ตกผล้ก้ช้	WB		47	214	55	ES-70		75	DE-102		48	WXX	80	E-20H	64
	TRT		47	215	50	ES-40		43	-		-	TRT	46	E-20H	48
- ชนดท้ตกผล้ก้ปานกลดง	TW		48	235	95	MT-40		48	DE-302		48	TW	46	E-33	48
	TW-100		93			MT-100		95	DE-305		92	TW-100	95		

การเลือกใช้ยางคลอโรพรีนเกรดต่างๆ ให้เหมาะสมกับการคอมพาวด์และสมบัติการวัลคาไนซ์ที่ต้องการเป็นสิ่งสำคัญ ตารางที่ 4 แสดงยางคลอโรพรีนเกรดต่างๆ ที่เหมาะกับสมบัติของยางคอมพาวด์ที่ต้องการ ขณะที่ ตารางที่ 5 เป็นการเลือกเกรดยางคลอโรพรีนให้ได้สมบัติการวัลคาไนซ์ตามที่ต้องการ

ตารางที่ 4 สมบัติในการคอมพาวด์ของยางคลอโรพรีนเกรดต่างๆ [4]

สมบัติ	เกรด
ช่วยในการผลิตดีที่สุดใน	เกรดที่มีความหนืดต่ำหรือเกรด Precrosslinked
การบดดีที่สุดใน	เกรด S
การเหนียวติดดีที่สุดใน	เกรด S ที่เป็นเกรดที่มีการตกผลึกต่ำ
ความแข็งแรงมากที่สุดใน	เกรดที่ตกผลึกเร็วปานกลาง เกรดที่มีความหนืดสูง
คอมพาวด์มีการยึดตัวได้สูง	เกรดที่มีความหนืดสูงหรือเกรด XD
ความสามารถในการเอ็กซ์ทрудดีที่สุดใน	เกรด Precrosslinked

ตารางที่ 5 สมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคลอโรพรีนเกรดต่างๆ [4]

สมบัติ	เกรด
ความทนต่อแรงดึงและการฉีกขาดได้ดีที่สุดใน	เกรด M และเกรด XD
การเสียรูปถาวรหลังกดอัดต่ำที่สุดใน	เกรด M
ความทนต่อความร้อนได้ดีที่สุดใน	เกรด M
ความทนต่ออุณหภูมิต่ำได้ดีที่สุดใน	เกรด M และเกรด XD ที่มีการตกผลึกช้า
ความยืดหยุ่นสูงสุด	เกรด S
สมบัติเชิงพลวัตดีที่สุดใน	เกรด S และเกรด XD
การยึดติดกับเส้นใยและโลหะได้ดีที่สุดใน	เกรด S

### เอกสารอ้างอิง

1. <http://www.iisrp.com/>
2. <http://www.azom.com/>
3. Blackley, D.C., "Polymer Latices Science and Technology" Chapman & Hall., London, 1997, 326
4. Robert, C.K., "Handbook of Specialty Elastomers" CRC Press., 2008.
5. ชัยวัฒน์ เจนวานิชย์, เคมีโพลีเมอร์พื้นฐาน. พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2527
6. พรพรรณ นิธิอุทัย, ยาง เทคนิคการออกสูตร. ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ (วิทยาเขตปัตตานี), พ.ศ. 2540.
7. พงษ์ธร แซ่ฮุย, ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน. พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2547.