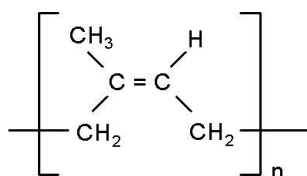


การตัดแปรรูปยางธรรมชาติทางเคมี

บทนำ

ยางธรรมชาติ มีความยืดหยุ่นสูง มีความแข็งแรง และมีสมบัติเชิงพลวัตดีเยี่ยม แต่ข้อจำกัดของยางธรรมชาติคือจะเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับความร้อน โอโซน หรือแสงแดด และไม่ทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เนื่องจากโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติแบบ cis-1,4-polyisoprene (ดังรูปที่ 1) เป็นโครงสร้างที่มีพันธะคู่อยู่ปริมาณมาก จึงมีความไม่อิ่มตัวสูง และมีความเป็นขั้วต่ำ ดังนั้นการนำยางธรรมชาติมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการตัดแปรรูปโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ เพื่อปรับปรุงข้อด้อยดังกล่าว



รูปที่ 1 cis-1,4-polyisoprene

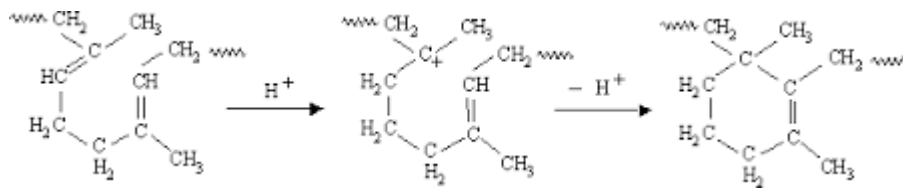
การตัดแปรรูปโครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติ

การตัดแปรรูปทางเคมีของยางธรรมชาติสามารถทำได้ในรูปของน้ำยาง สารละลายยาง และยางแห้ง ประเภทของการตัดแปรรูปทางเคมีของยางสามารถแบ่งได้เป็น 3 แบบ ดังนี้

1. การตัดแปรรูปโครงสร้างเคมีโดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่

การตัดแปรรูปโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่ในโมเลกุลโดยที่ไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่ บนโครงสร้าง เช่น การเกิดปฏิกิริยาเป็นวงแหวน (cyclization) การเกิดปฏิกิริยาตัดสายโซ่โมเลกุล (depolymerization)

- *ยางไซโคลซ์ (cyclized rubber)* ยางธรรมชาติที่ปรับสภาพโครงสร้างโมเลกุลยางให้มีสัดส่วนของพันธะที่ไม่อิ่มตัวในโมเลกุลยางลดลง โดยการทำให้โมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการจัดเรียงโมเลกุลใหม่ เชื่อมโยงเป็นแบบวงแหวน (cyclize) วิธีการเตรียมยางไซโคลซ์ทำได้โดยการนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับกรดแก่ หรือสารประกอบพวกเฮไลด์ เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (titanium tetrachloride) อะลูมิเนียมไตรคลอไรด์ (aluminium trichloride) หรือการให้ความร้อนกับยางธรรมชาติ



รูปที่ 2 โครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาไซโคลเซชัน

ในปี พ.ศ. 2549 อาชีชัน แกสมาน และคณะ [5] ทำการศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติไซโคลซ์จากน้ำยางสดเพื่อใช้เป็นสารเติมแต่งในยาง วิธีการเตรียมยางธรรมชาติไซโคลซ์จากน้ำยางสดและน้ำยางข้นโดยใช้กรดซัลฟิวริก และ Teric N30 ทางผู้วิจัยทำการศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาไซโคลเซชัน คือ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก อุณหภูมิ และความเข้มข้นของ Teric N30 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก จะทำให้เกิดปฏิกิริยาไซโคลซ์ได้เร็วขึ้น ทำให้พันธะที่ไม่อิ่มตัวในยางลดลง และเมื่อการศึกษาอิทธิพลของปริมาณยางธรรมชาติไซโคลซ์ที่ได้ โดยการใช้เนื้อยางกับกรดซัลฟิวริกสัดส่วนโมลเท่ากับ 1:1.5 โดยแปรปริมาณ 0, 10, 20, 30, 40, 50 และ 60 phr พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณยางธรรมชาติไซโคลซ์จะให้ ค่าความหนืดมูนนี่ โมดูลัสที่ 300% และความแข็งจะมีค่าสูงขึ้น สำหรับค่าการยืดตัว ณ จุดขาด ความทนต่อแรงดึง และความทนต่อการฉีกขาดมีค่าลดลง

ยางไซโคลซ์จะมีความแข็งสูงกว่ายางธรรมชาติ ทนต่อการสึกกร่อนที่ดี ทนต่อกรด ต่าง และตัวทำละลายอินทรีย์ นิยมนำยางไซโคลซ์มาผลิตกาว หรือการนำมาผสมกับยางอื่นเพื่อเพิ่มความแข็งแรง หรือการผลิตผลิตภัณฑ์สารเคลือบผิวที่สามารถกันน้ำ สารเคมี และความชื้นได้ดี

- ยางธรรมชาติเหลว (*liquid natural rubber; LNR*) เป็นยางธรรมชาติที่มีการลดน้ำหนักโมเลกุลลง โดยการตัดสายโซ่โมเลกุลด้วยวิธีการต่างๆ เช่น การใช้ความร้อน รังสี สารเคมี หรือการย่อยเชิงกล เป็นต้น

นอกจากนี้ยังมีการดัดแปรยางธรรมชาติเป็นยางธรรมชาติเหลวและมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ของยางธรรมชาติ (*telechelic liquid natural rubber; TLNR*) ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ เช่น หมู่คาร์บอนิล หมู่ฟีนิลไฮดรอกซิล หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น ยางธรรมชาติเหลวที่ได้จะนำมาใช้เป็นพรีพอลิเมอร์ (*prepolymer*) โดยการเตรียมด้วยปฏิกิริยารีดอกซ์ ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นต้น ยางธรรมชาติเหลวที่เคยมีการผลิตและจำหน่ายเชิงการค้า แต่ปัจจุบันไม่มีการผลิตแล้ว แสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ยางธรรมชาติเหลวที่เคยมีการจำหน่ายเชิงการค้า [1]

ชื่อทางการค้าของยางธรรมชาติ	ความหนืด (P)	น้ำหนักโมเลกุล
Lorival R5	5,000 (ที่ 23 °C)	13,500
Lorival R25	25,000 (ที่ 23 °C)	23,000
Lorival R200	200,000 (ที่ 23 °C)	52,000
Hardman DPR-35	300-360 (ที่ 38 °C)	38,000
Hardman DPR-40	360-550 (ที่ 38 °C)	40,000
Hardman DPR-75	550-950 (ที่ 38 °C)	45,000
Hardman DPR-400	3000-5000 (ที่ 38 °C)	80,000

ชื่อทางการค้าของยางธรรมชาติ	ความหนืด (P)	น้ำหนักโมเลกุล
Hardman DPR-01	120 (ที่ 150 °C)	155,000

ยางธรรมชาติเหลวนิยมนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตกาว พลาสติกไซเซอร์

2. การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง

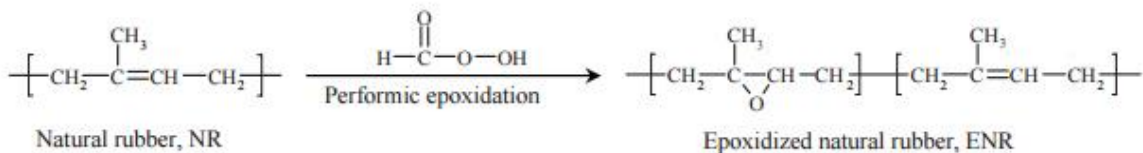
การตัดแปรรูปโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการเพิ่มหมู่เคมีบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติโดยผ่านกลไกของปฏิกิริยาการเติม (addition reaction) หรือปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งพันธะคู่ ตัวอย่างการตัดแปรรูปยางธรรมชาติในกลุ่มนี้ เช่น

- ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber; ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เตรียมได้จากการตัดแปรรูปโครงสร้างยางธรรมชาติด้วยกรดเพอร์ออกซี (peroxy acid) เช่น กรดเพอร์อะซิติก (peracetic) และไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิก ยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปแบบน้ำยางและยางแห้ง แต่ในทางการค้านิยมใช้ในรูปแบบน้ำยางมากกว่าซึ่งโครงสร้างและกลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ดังรูปที่ 3



ปัจจุบันมียางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่จำหน่ายในเชิงพาณิชย์ เช่น Epoxyrene 25, Epoxyrene 50 มีระดับการเกิดอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 (ENR 25) และร้อยละ 50 (ENR 50) ตารางที่ 3 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ระหว่างยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกไซด์



รูปที่ 3 การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

ตารางที่ 2 การซึมผ่านของอากาศในยางชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส [1]

ยาง	การซึมผ่านของอากาศ (air permeability)
ยางธรรมชาติ	100
ENR-25	32
ENR-50	8
SBR/500	48
ยางบิวไทล์	6
ยางไนไตรล์ (34% ACN)	4

ตารางที่ 3 การเปรียบเทียบสมบัติของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิพอกไซด์ [1]

สมบัติ	NR	ENR-25	ENR-50
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	28	27	25
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	560	530	520
โมดูลัส 300% (MPa)	13	13	12
ความแข็ง (IRHD)	65	66	68
การกระด้างตัวที่อุณหภูมิ 23°C (%)	61	44	26
ความทนต่อการฉีกขาด (แบบ crescent) (N/mm)	150	71	57
ความทนต่อการกดอัด เวลา 1 วัน; อุณหภูมิ 70 °C (%)	25	21	37
การสึกกร่อนแบบ DIN (%)	100	79	65
การสึกกร่อนแบบ Akron (ปริมาตร สูญเสีย mm ³ /1000 rev)	0.05	0.03	0.03
ความร้อนสะสม (°C)	18	20	27
การล้าตัว (Ring fatigue, 0-100%, kcs)	88	77	237
การบ่มแรง 3 วัน ที่อุณหภูมิ 100 °C (% retention in properties)			
ความทนต่อแรงดึง	86	86	89
การยืดตัว ณ จุดขาด	79	83	73
โมดูลัส 300%	128	128	149
ความแข็งเปลี่ยนแปลง	+4	+4	+2

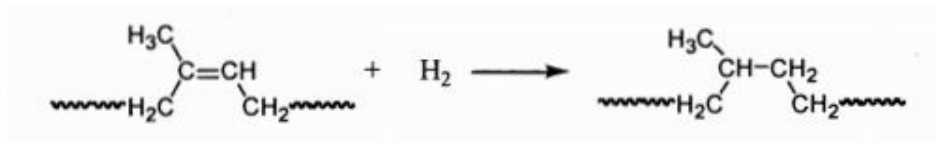
หมายเหตุ: สูตรผสมเคมีข้างต้นนี้ ยาง 100 phr (สูตร NR ยางที่ใช้ คือ SMR-L, สูตร ENR-25 ยางที่ใช้คือ Epoxyrene 25, สูตร ENR-50 ยางที่ใช้คือ Epoxyrene 50) ซิงก์ออกไซด์ 5 phr, กรดสเตียริก 2 phr, สารต้านออกซิเดชัน (poly-2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline) 1 phr, MOR 1.7 phr, กำมะถัน 1 phr, เขม่าดำ (เกรด N330) 50phr, Dutrex 737MB 4 phr

จากตารางที่ 3 พบว่า ยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะมีสมบัติที่ดีกว่ายางธรรมชาติในด้านความแข็งเพิ่มขึ้น ยางทนต่อการสึกกร่อนสูงขึ้น แต่ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ก็จะมีสมบัติบางประการที่ด้อยกว่ายางธรรมชาติ เช่น ความทนต่อแรงดึง ความทนต่อการฉีกขาดที่ลดลง

ยางธรรมชาติอิพอกไซด์จะช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น เช่น ยางมีความเป็นขั้วสูงขึ้น ทำให้สามารถทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้มากขึ้น และสามารถทนต่อโอโซนและทนต่อการซึมผ่านของอากาศได้ดี นิยมนำยางธรรมชาติอิพอกไซด์มาประยุกต์ใช้เป็นสารยึดติด หรือนำไปผสมกับยางหรือพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น ยางสไตรีนบิวทาไดอีน พอลิอะคริลิกแอซิด เพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการของพอลิเมอร์ จะนิยมใช้ในอุตสาหกรรมกาวหรือสารยึดติด เช่น รองเท้า สี เป็นต้น

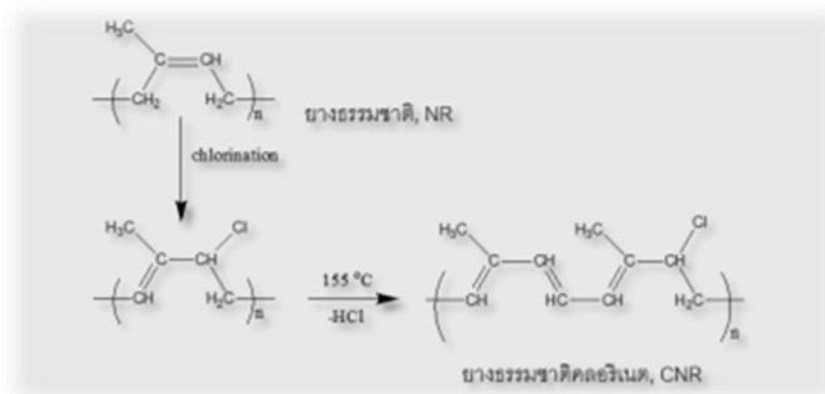
- *ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนต (hydrogenated natural rubber; HNR)* เตรียมโดยการนำยางธรรมชาติมาเติมตัวทำละลาย เช่น โทลูอีน หรือไซโคลเฮกเซน แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับก๊าซไฮโดรเจน ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนตที่ได้จากการตัดแปรงยางธรรมชาติจะช่วยปรับปรุงสมบัติความทนต่อโอโซน

ความเสถียรต่อความร้อนสูงขึ้น นิยมนำยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตมาผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสมบัติทางความร้อนที่ดี เหมาะกับการนำมาผลิตผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานด้านการรองรับการสั่นสะเทือน



รูปที่ 4 การเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

- ยางธรรมชาติคลอรีเนต (chlorinated natural rubber; CNR) ปฏิกิริยาคลอรีเนชันสามารถเกิดในรูปร่างแห้ง สารละลายและน้ำยาง แต่ในเชิงพาณิชย์นิยมเตรียมในรูปของสารละลายมากกว่าโดยการนำยางธรรมชาติมาละลายในตัวทำละลายก่อน (เช่น คลอโรฟอร์ม คาร์บอนเตตระคลอไรด์) แล้วมาทำปฏิกิริยากับก๊าซคลอรีน



รูปที่ 5 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติคลอรีเนตจากยางธรรมชาติ



ยางคลอรีเนตที่ได้จากการตัดแปรงยางธรรมชาติจะมีสมบัติการทนต่อแรงดึง ทนต่อการเสื่อมสภาพจากโอโซนและแสงได้ดี ทนต่อกรด-ด่าง นิยมนำยางคลอรีเนตมาผลิตสารเคลือบผิวเพื่อป้องกันการผุกร่อนนำมาใช้เป็นวัสดุปิดในอุตสาหกรรมสี

3. การกราฟต์หมู่ฟังก์ชัน/พอลิเมอร์ บนสายโซ่โมเลกุลยาง

กระบวนการตัดแปรงโครงสร้างยางธรรมชาติ โดยการนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ หรือพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะสมในการใช้งาน สมบัติของยางธรรมชาติตัดแปรงจะมีสมบัติร่วมระหว่างยางธรรมชาติและพอลิเมอร์

ปฏิกิริยาการกราฟต์ของยางธรรมชาติสามารถทำได้ทั้งในรูปสารละลาย น้ำยาง และยางแห้ง กระบวนการเตรียมยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์ในระบบสารละลายต้องมีการใช้สารละลายในปริมาณมากเพื่อละลายยางธรรมชาติ เช่น โทลูอีน คลอโรเบนซีน เป็นต้น ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่นำมากราฟต์กับยาง

ธรรมชาติมีทั้งแบบมีขั้ว เช่น อะคริเลต อะคริโลไนไตรล์ มาลิกแอนไฮไดรด์ และแบบไม่มีขั้ว เช่น สไตรีน เป็นต้น

- *ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต*

ในปัจจุบันยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลต โดยมีโครงสร้างของยางเป็นสายโซ่หลัก (backbone chain) และโครงสร้างของพอลิเมทิลเมทาคริเลต (polymethyl methacrylate) เป็นสายโซ่ที่มาต่อกับยางธรรมชาติ มีจำหน่ายทางการค้าในชื่อ Heveaplus MG มีจำหน่าย 2 เกรด คือ MG 30 และ MG 49 ซึ่งเกรด MG 30 จะมีปริมาณพอลิเมทาคริเลตอยู่ร้อยละ 30 ส่วนเกรด MG49 จะมีปริมาณพอลิเมทาคริเลตอยู่ร้อยละ 49 สมบัติเด่นของยาง Heveaplus MG จะมีค่าความแข็ง โมดูลัสสูง และมีความทนต่อการสึกกร่อนได้ดี นอกจากนี้มีการศึกษาการใช้ยาง MG มาใช้เป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติโดยการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆ ของยาง MG กับสารตัวเติมชนิดต่างๆ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบสมบัติยาง MG กับสารตัวเติมชนิดต่างๆ [2]

สมบัติ	ชนิดของสารตัวเติม			
	ไม่เติมสารตัวเติม	MG49	PVAc	Polystyrene
ก่อนการบ่มเร่ง				
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	31.8	29.45	22.68	30.00
โมดูลัส 300% (MPa)	1.17	3.03	4.14	2.34
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	904	761	576	751
หลังการบ่มเร่ง ที่อุณหภูมิ 100°C, 2 วัน				
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	15.72	15.58	7.76	9.62
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	823	707	495	615

การใช้งานนิยมนำน้ำยาง MG ใช้เป็นสารเสริมแรงแก่ยางธรรมชาติ จะช่วยลดการบวมพองในตัวทำละลายอินทรีย์ และน้ำยาง MG จะช่วยปรับปรุงสมบัติความทนต่อการฉีกขาดให้ดีขึ้น

นอกจากนี้ยังมียางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตและบิวทิลเมทาคริเลต เรียกว่า MBG49 โดยการเตรียมจากการผสมเมทิลเมทาคริเลตกับบิวทิลเมทาคริเลตในสัดส่วน 70:30 แล้วทำการพอลิเมอไรเซชันกับยางธรรมชาติ ยาง MBG49 จะช่วยปรับปรุงสมบัติการยืดตัว ณ จุดขาดสูงขึ้น [4]

ในปี พ.ศ. 2543 เจริญ นาคะสรรค์ และคณะ [6] ได้ศึกษาการเตรียมฟองน้ำจากการผสมน้ำยางธรรมชาติกับกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและเมทิลเมทาคริเลต ทางคณะวิจัยได้ศึกษาน้ำยางธรรมชาติ 2 ชนิด คือ น้ำยางโปรตีนต่ำและน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง มาทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรซ์กับเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้อัตราส่วนของยางต่อเมทิลเมทาคริเลต 95:5, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40 เปอร์เซนต์โดยโมล เมื่อทำการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติ พบว่า การกราฟต์ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำกับเมทิลเมทาคริเลต จะให้ประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง หลังจากนั้นได้นำยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์มาทำเป็นฟองน้ำแล้วทำการศึกษาสมบัติของฟองน้ำ พบว่า กราฟต์โคพอลิเมอร์มาผสมกับน้ำยางจะมีค่าความแข็ง การกระด้างตัว ความหนาแน่น

ตามปริมาณเมทิลเมทาคริเลตที่ใช้ในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันที่ใช้น้ำยางโปรตีนต่ำกว่าเมทิลเมทาคริเลตจะให้ค่าความหนาแน่น ความแข็ง มีค่าสูงกว่าน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงเล็กน้อย แต่ค่าการกระเดื่องตัว จะมีค่าค่อนข้างใกล้เคียงกัน

สรุป

การนำยางธรรมชาติดัดแปรมาใช้งานสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น และถือเป็นทางเลือกหนึ่งในการใช้ยางธรรมชาติดัดแปรมาใช้แทนยางสังเคราะห์ได้บางส่วน

เอกสารอ้างอิง

1. Bhowmick. A.N., Stephens, Howard L., “Handbook of Elastomers”, Marcel Dekker, 1988.
2. Robert Francis Mausser, “The Vanderbilt Latex Handbook”, R.T. Vanderbilt Company, Inc., 1987
- 3 . Andersion, C.D., Daniels, E.S., “Emulsion Polymerisation and Latex Application, Rapra Review Reports volume 14, Number 4 (2003)
4. Robert, A.D., “Natural Rubber Science and Technology”, Oxford: Oxford University Press, 1988 .
3. พร้อมศักดิ์ สงวนอำมรงค์ ยางธรรมชาติดัดแปร วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยียาง ปีที่ 2 ฉบับที่ 3 กรกฎาคม-กันยายน 2551
4. วราภรณ์ ขจรไชยกูล เทคโนโลยีน้ำยาง กรุงเทพฯ: สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) 2555
5. อาชีชัน แกสมาน กลุ่มโครงการวิจัยขนาดเล็กวิจัยและพัฒนาสารเติมแต่งและสูตรผลิตภัณฑ์ยาง-มอ. 9 สำนักงานสนับสนุนการวิจัย (สกว.) 2549
6. เจริญ นาคะสรรค์ และคณะ วารสารยางและพอลิเมอร์ ปีที่ 4 ฉบับที่ 4 ตุลาคม-ธันวาคม 2543