

การลดปริมาณเจลในยางธรรมชาติ

พัชรา อินทะแสง และ กิตติคุณ บุญวานิช

กลุ่มอุตสาหกรรมยาง สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร

ยางธรรมชาติมีโครงสร้างโมเลกุลเป็น ซิส -1, 4-พอลิไอโซพรีน (cis-1.4 polyisoprene) ซึ่งจากการวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) และเทคนิคนิวเคลียร์ แมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (Nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR) ซึ่งให้เห็นว่าโมเลกุลยางประกอบด้วย หมู่ปลาย 2 ชนิด ได้แก่ ปลายที่ต่อกับโปรตีนเรียกว่า ω - Terminal และปลายที่มีหมู่ฟอสเฟตหรือไดฟอสเฟต (Mono or di-phosphate) ต่อกับฟอสโฟไลปิดเรียกว่า α - Terminal ดังแสดงโครงสร้างโมเลกุลยางในภาพที่ 1 (Yungyongwattanakorn *et al.*, 2007) โดยหมู่ปลายทั้งสองนี้เป็นส่วนประกอบหลักที่อยู่ในส่วนที่ไม่ใช่ยาง ซึ่งถึงแม้จะมีปริมาณน้อยแต่กลับเป็นส่วนประกอบสำคัญที่มีผลต่อสมบัติยาง ซึ่งโดยทั่วไปยางธรรมชาตินั้นจะถูกแบ่งเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง (Linear structure) ซึ่งละลายในตัวทำละลายเรียกว่า ส่วนโซล (Sol fraction) และส่วนที่มีโครงสร้างแบบโซ่กิ่ง (Branching structure) หรือแบบร่างแห (Network structure) เป็นส่วนที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย เรียกว่า ส่วนที่เป็นเจล (Gel fraction) ซึ่งส่วนเจลนี้เองที่เกิดจากปฏิกิริยาเชื่อมโยง (Crosslinked reaction) ระหว่างหมู่ปลายทั้งสองกับโมเลกุลยาง (Amnuaypornsri *et al.*, 2009) แสดงโครงสร้างส่วนโซลและเจลดังภาพที่ 2

การเกิดเจลในยางธรรมชาตินั้นมีผลทำให้ค่าความหนืดในยางธรรมชาติดีค่าเพิ่มขึ้น เรียกว่าการเกิดความแข็งขณะเก็บในยางธรรมชาติ (Storage hardening phenomena) ทำให้ยากต่อการควบคุมการ

ผลิตและต้องใช้พลังงานสูงขึ้นในกระบวนการบดยาง (Mastication) ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตมีค่าเพิ่มขึ้น (Li *et al.*, 1998) ถือเป็นข้อด้อยของยางธรรมชาติเมื่อเปรียบเทียบกับยางสังเคราะห์ ดังนั้นการลดปริมาณเจลในยางธรรมชาติจึงเป็นแนวทางในการลดข้อเสียดังกล่าว

การลดปริมาณเจลในยางธรรมชาติอาศัยกระบวนการเติมสารควบคุมความหนืดไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต (Hydroxylamine neutral sulphate; HNS) ลงไปทำปฏิกิริยากับหมู่อัลดีไฮด์ (Yungyongwattanakorn and Sakdapipanich, 2006) เพื่อเกิดเป็นสารประกอบ Oxime ซึ่งเฉื่อยต่อการสร้างพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยาง ส่งผลให้เกิดเจลได้น้อยลง และกระบวนการล้างด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant washing) ซึ่งใช้สารละลาย โซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate; SDS) จับกับโปรตีนรอบอนุภาคยาง และกำจัดออกโดยอาศัยกระบวนการปั่นเหวี่ยง (Centrifugation process) ซึ่งสามารถกำจัดโปรตีนและสารประกอบที่ไม่ใช่ยางอื่นๆ อันเป็นสาเหตุของการเกิดเจลในยางธรรมชาติได้ (Yungyongwattanakorn and Sakdapipanich, 2006)

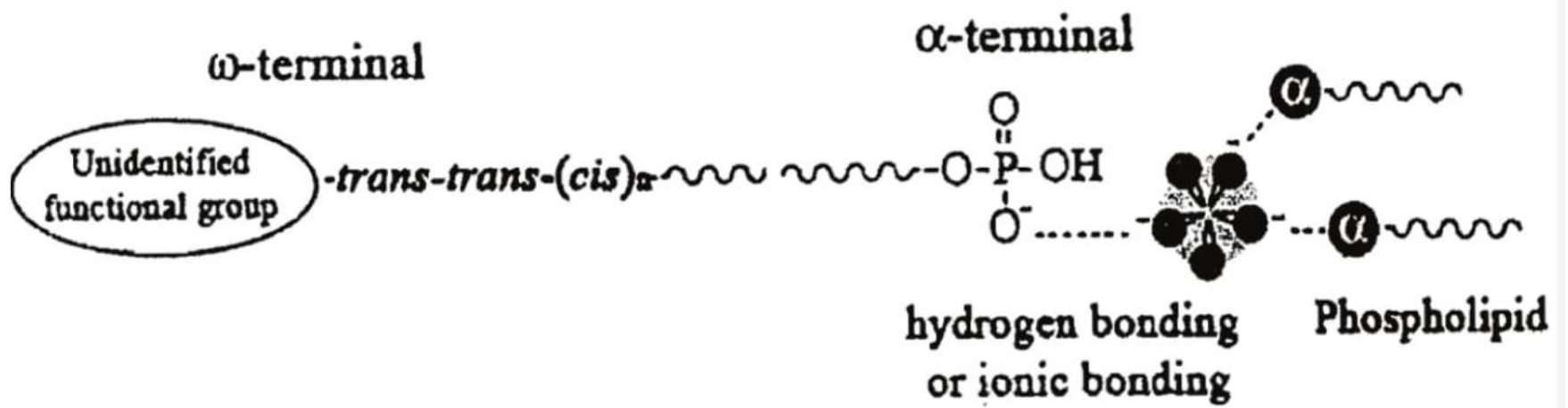
วิธีการทดลอง

การเตรียมยางแท่ง 3 ชนิด

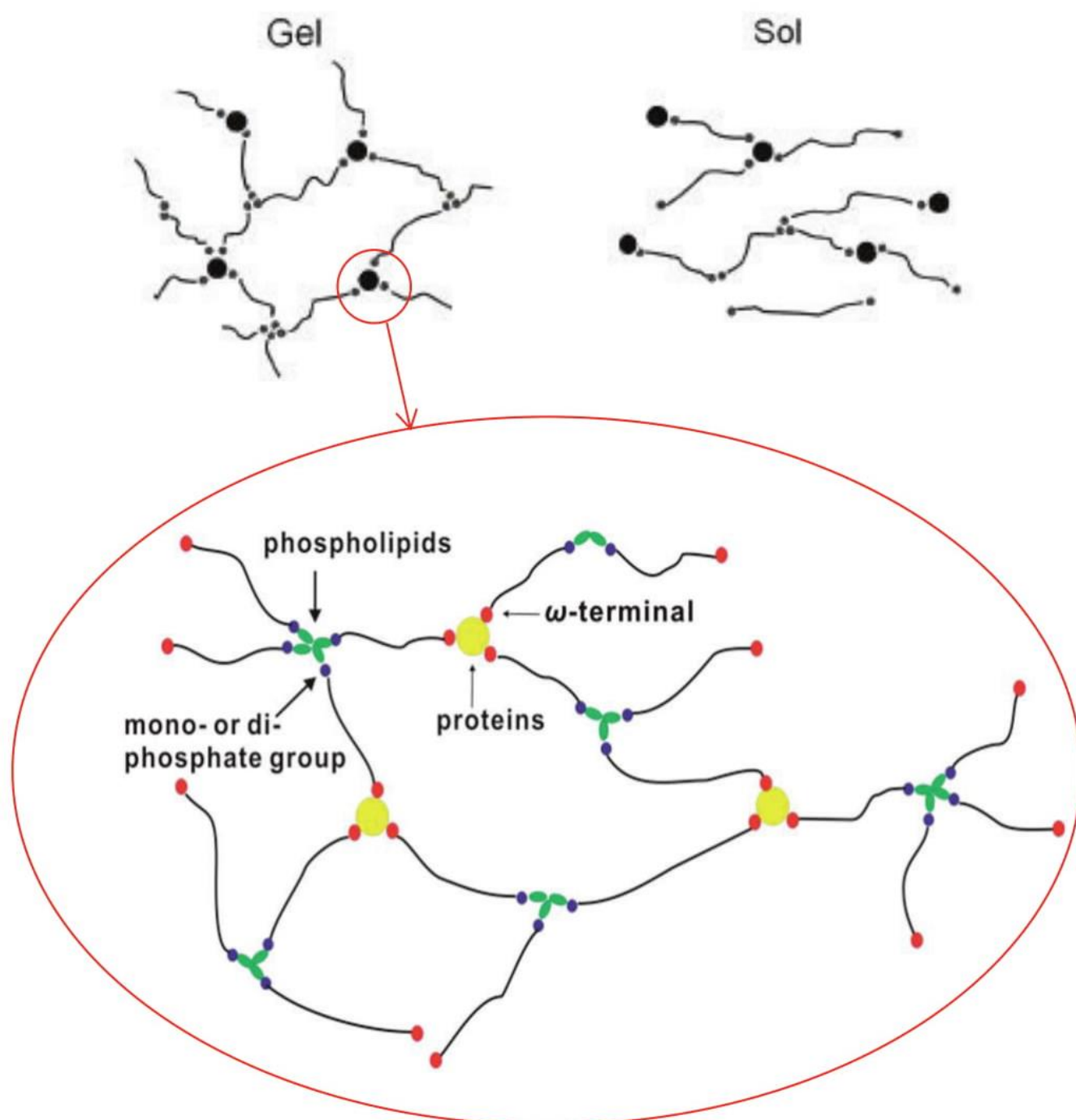
มีขั้นตอนดังแสดงไว้ในภาพที่ 3

การทดสอบสมบัติของยางที่เตรียมได้

- การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างยางโดยใช้เทคนิค ฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform



ภาพที่ 1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

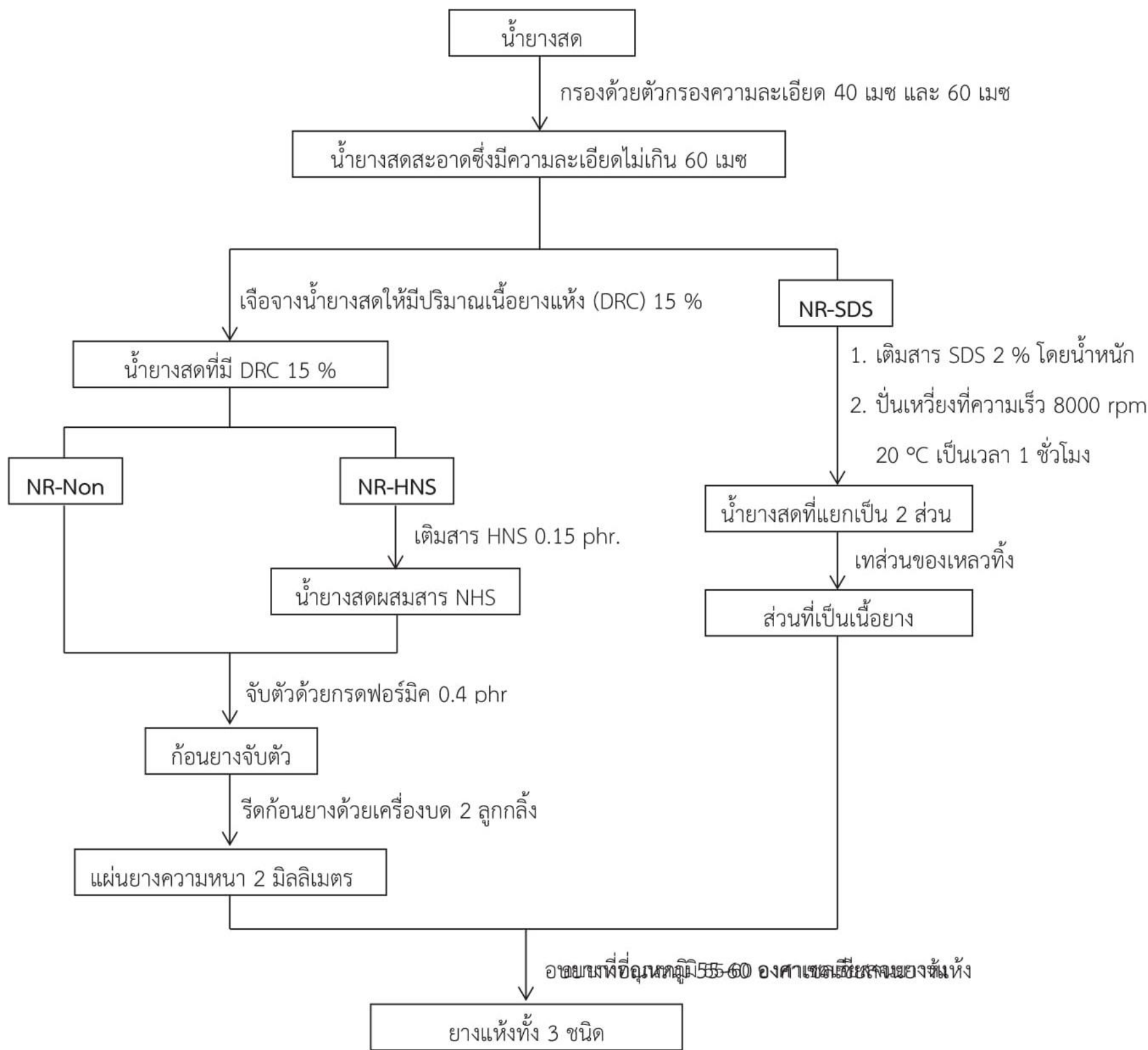


ภาพที่ 2 โครงสร้างส่วนโซลและเจลในยางธรรมชาติ

Infrared Spectrophotometer (รุ่น PerkinElmer Frontier FT-IR) ทำการบันทึกผลในช่วงความยาวคลื่น

650 cm^{-1} ถึง 4000 cm^{-1} ที่ความละเอียด 4 cm^{-1}

- การทดสอบหาปริมาณเจล (Gel content) โดย



ภาพที่ 3 กระบวนการผลิตยางธรรมชาติ 3 ชนิด ได้แก่ NR (ยางธรรมชาติ), NR-HNS (ยางธรรมชาติเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต) และ NR-SDS (ยางธรรมชาติเติมสารโซเดียม ไดเตซิล ซัลเฟต ร่วมกับการปั่นเหวี่ยง)

นำตัวอย่างยางน้ำหนักประมาณ 0.1 กรัม ละลายในตัวทำละลายโทลูอีน (Toluene) ปริมาตร 30 มิลลิลิตร เก็บไว้ในที่มืด ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16-20 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำไปปั่นเหวี่ยงที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส ความเร็ว 8,000 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แยกส่วนที่เป็นของเหลวออกจากเจล และตกตะกอนเจลด้วยอะซิโตน (Acetone) นำส่วนเจลใสจากรวบรวม และอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส จนกระทั่งน้ำหนักที่ได้คงที่

- การทดสอบสมบัติความแข็งที่ภาวะเร่ง (Ac-

celerated storage hardening test; A.S.H.T.) ตามมาตรฐาน SMR bulletin No.7 part C.1 (1973)

- การทดสอบสมบัติความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity; MV) ตามมาตรฐาน SMR bulletin No.7 part B.9 (1973)

- การทดสอบสมบัติความอ่อนตัวเริ่มแรก (Initial plasticity; P_0) ตามมาตรฐาน SMR bulletin No.7 part B.8 (1973)

- การทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิคเจล เพอร์มิเอชัน

โครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC) โดยวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gel Permeation Chromatometer รุ่น Waters e2695 (ประเทศอังกฤษ) ดีเทคเตอร์ชนิด Refractive โดยใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran) เกรด จี พี ซี เป็นตัวทำละลายและเฟสเคลื่อนที่ อัตราการไหล (Flow rate) 1 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส วิเคราะห์ผลทดสอบโดยเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานพอลิสไตรีน (Polystyrene) ความเข้มข้นดังนี้

- พอลิสไตรีนน้ำหนักโมเลกุล 500 - 30,000 ความเข้มข้นร้อยละ 0.25 ต่อปริมาตรพอลิสไตรีน น้ำหนักโมเลกุล 5,000 - 600,000 ความเข้มข้นร้อยละ 0.10 ต่อปริมาตร

- พอลิสไตรีนน้ำหนักโมเลกุล 50,000-4,000,000 ความเข้มข้นร้อยละ 0.02 ต่อปริมาตร

ผลการทดลอง

การศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างยางโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโคปี

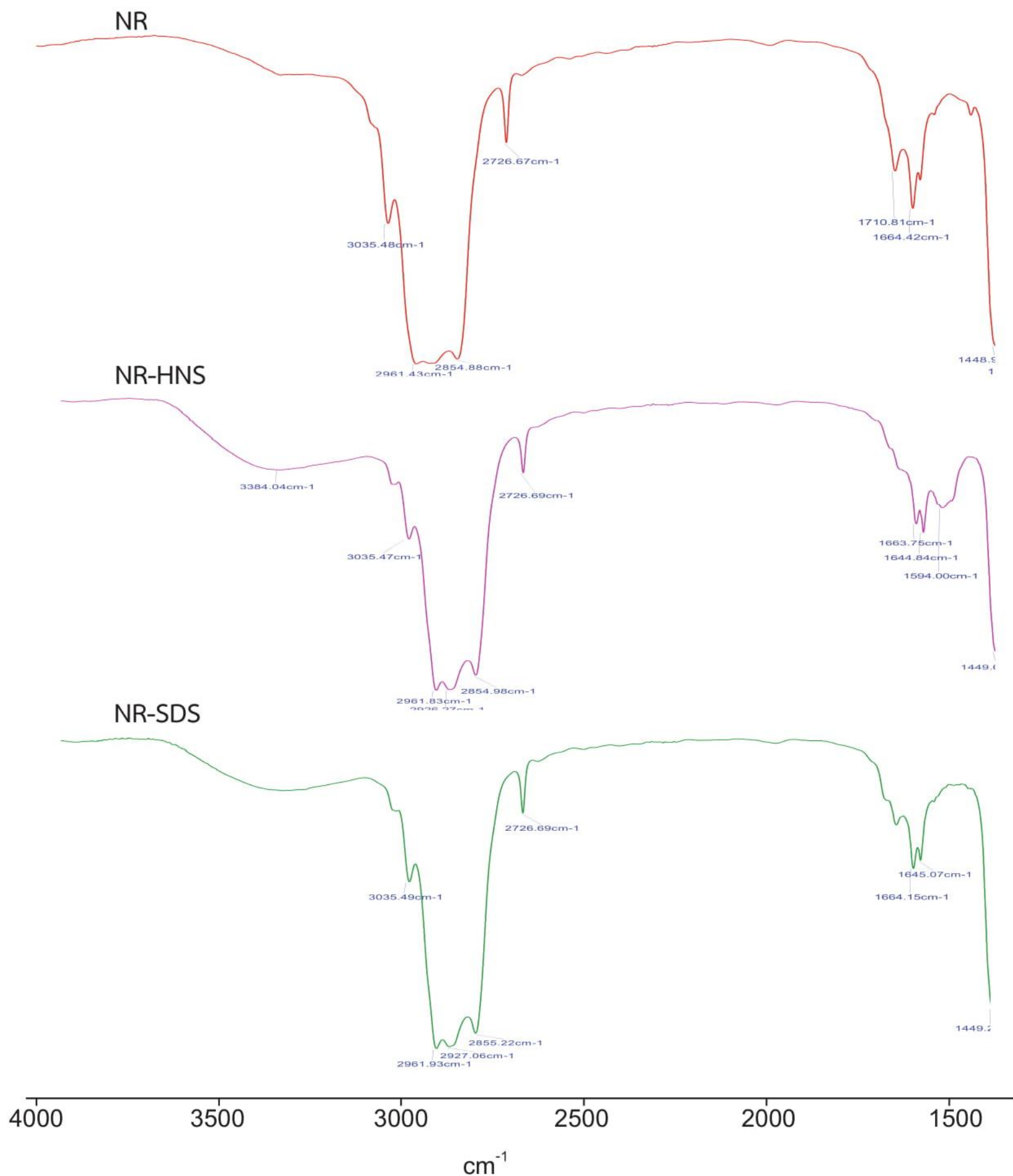
จากการศึกษาหมู่ฟังก์ชันทางเคมีของตัวอย่างยางที่เตรียมได้ แสดงผลการทดลองดังภาพที่ 4 พบว่าตัวอย่างยางทั้ง 3 ชนิดแสดงสเปกตรัมของโครงสร้างยางธรรมชาติ cis-1,4 polyisoprene ได้แก่ สเปกตรัม C-H stretching ของหมู่แอลคีน ที่ตำแหน่ง $3035.47 - 3035.49 \text{ cm}^{-1}$, C-H stretching ของหมู่แอลเคนที่ตำแหน่ง $2854.88-2961.93 \text{ cm}^{-1}$ และ C=C stretching ของหมู่แอลคีนที่ตำแหน่ง $1644.84 - 1663.75 \text{ cm}^{-1}$ แต่ยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาแสดงโครงสร้างที่แสดงความเข้มสูง (Strong band) ของหมู่คาร์บอนิล C=O stretching ที่ตำแหน่ง 1710.81 cm^{-1} ในขณะที่ยางธรรมชาติที่เติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต และยางธรรมชาติจากกระบวนการล้างด้วยสารลดแรงตึงผิว มีความเข้มของหมู่คาร์บอนิลลดลง ซึ่งให้เห็นว่าการเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต และการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วมกับการบั่นเหวี่ยงนั้นให้ประสิทธิภาพในการกำจัดหมู่คาร์บอนิลในส่วนที่ไม่ใช่ยางในโครงสร้างของโปรตีนและไขมันในยางธรรมชาติ

การทดสอบหาปริมาณเจล

ปริมาณเจลคือส่วนที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย ซึ่งในการทดลองนี้ใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย แสดงปริมาณเจลในยางธรรมชาติที่เตรียมได้ดังตารางที่ 1 พบว่ายางธรรมชาติมีปริมาณเจลสูงถึง 15.27 % ในขณะที่ยางธรรมชาติเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต มีปริมาณเจลลดลงเหลือ 8.59 % เนื่องจากสารที่เติมจะจับกับสารประกอบคาร์บอนิล เช่น หมู่อัลดีไฮด์ ลดโอกาสการเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางและยางธรรมชาติ เติมน้ำตาลดแรงตึงผิวร่วมกับการบั่นเหวี่ยงมีปริมาณเจลต่ำที่สุด คือ 4.78 % เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวสามารถกำจัดโปรตีนและสารที่ไม่ใช่ยางอันเป็นสาเหตุของการเกิดเจลในยางธรรมชาติ

ความแข็งที่ภาวะเร่ง

การทดสอบความแข็งที่ภาวะเร่ง เป็นการวัดค่าความอ่อนตัวของยางแห้งก่อนและหลังการเก็บภายใต้ภาวะปฏิกิริยาเร่งให้เกิดความแข็ง โดยเก็บตัวอย่างยางไว้ภายใต้อากาศที่มีสารฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (P_2O_5) ที่ความดันบรรยากาศและที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง ซึ่งเป็นกระบวนการที่เร่งให้ยางธรรมชาติเกิดการสร้างเจลภายในระยะเวลาอันสั้น ผ่านกลไกการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยาง อธิบายสมมติฐานกลไกที่เกิดขึ้นได้ดังนี้ โมเลกุลยางเริ่มต้นนั้นโครงสร้างด้านที่ต่อกับหมู่โปรตีนและหมู่ฟอสโฟไลปิดจะแยกกันเป็นอิสระทำให้โครงสร้างส่วนใหญ่เป็นแบบเส้นตรง แต่เมื่อเก็บยางไว้เป็นเวลานานในภาวะความชื้นต่ำเมื่อโมเลกุลน้ำถูกกำจัดออกจากโมเลกุลของยางส่วนปลายที่ต่อกับโปรตีนหรือส่วนที่ต่อกับฟอสโฟไลปิดเกิดพันธะไฮโดรเจนเชื่อมกับโมเลกุลยางเกิดเป็นโครงสร้างแบบโซ่กิ่งและโครงสร้างแบบร่างแห ส่งผลให้ปริมาณเจลมีค่าเพิ่มขึ้น กลไกของการเกิดปฏิกิริยาแสดงไว้ในภาพที่ 5 (Yungyongwat-tanakorn *et al.*, 2003) โดยจากผลการทดลอง พบว่ายางธรรมชาติแสดงค่าความอ่อนตัวเริ่มแรกที่ภาวะเร่งมากกว่าที่ภาวะเริ่มแรกถึง 35 หน่วย



ภาพที่ 4 FT-IR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ 3 ชนิด ได้แก่ NR (ยางธรรมชาติ), NR-HNS (ยางธรรมชาติเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรีล ซัลเฟต) และ NR-SDS (ยางธรรมชาติเติมสารโซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต ร่วมกับการบั่นเหวี่ยง)

ในขณะที่ยางธรรมชาติอีก 2 ชนิดที่มีปริมาณเจลลดลง แสดงค่าความความแข็งที่ภาวะเร่งเพียง 3-7 หน่วย แสดงให้เห็นว่าการกำจัดเจลในยางธรรมชาติสามารถลดการเกิดความแข็งขณะเก็บ ซึ่งเป็นข้อด้อยยางธรรมชาติได้

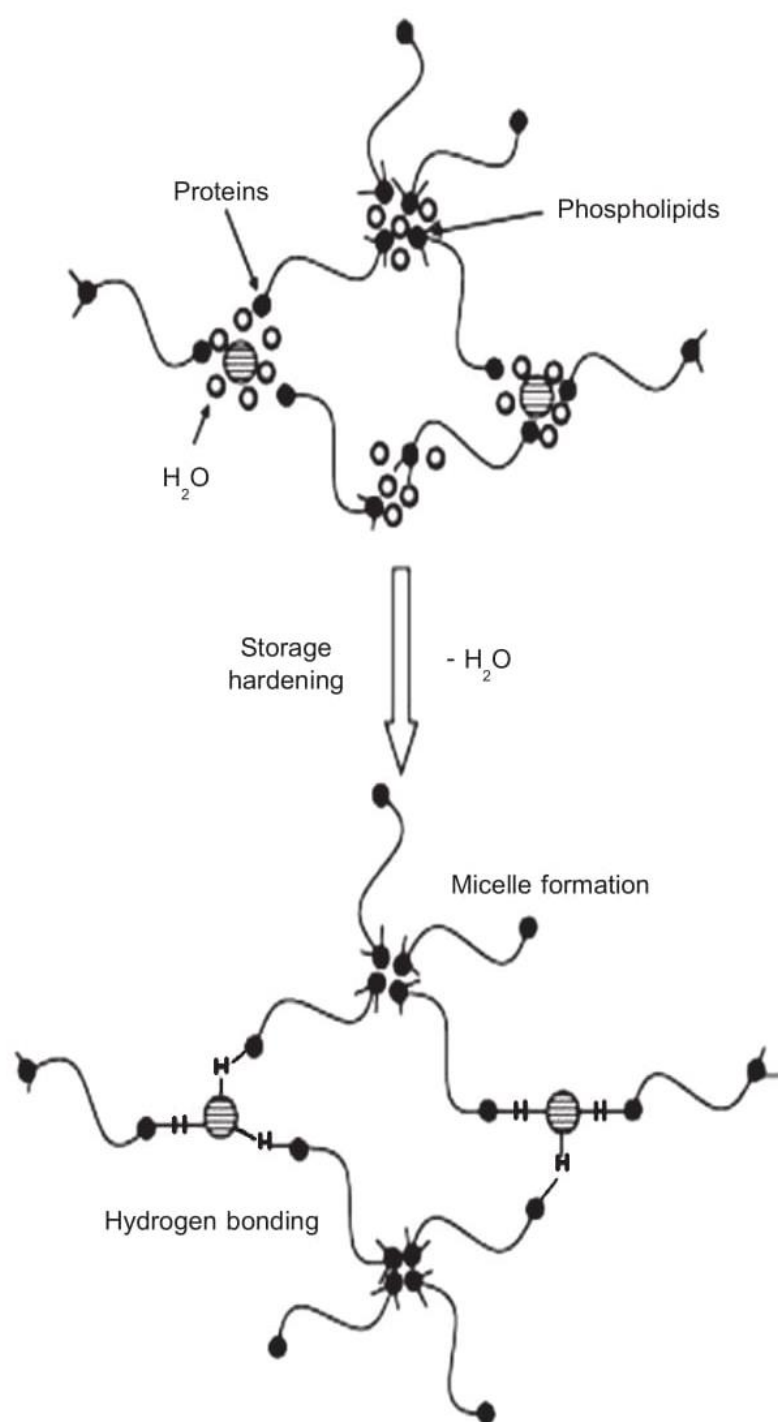
ความหนืดมูนีและความอ่อนตัวเริ่มแรก

การทดสอบความหนืดมูนีและความอ่อนตัวเริ่มแรกเป็นการทดสอบสมบัติความหนืดในยางธรรมชาติ โดยความหนืดมูนีเป็นการทดสอบค่าแรงต้านการหมุนของโรเตอร์ที่ใช้ในการเฉือนยางที่อุณหภูมิที่กำหนด ส่วนความอ่อนตัวเริ่มแรกนั้นใช้

ตารางที่ 1 สมบัติของยางธรรมชาติทั้ง 3 ตัวอย่าง

ตัวอย่าง	MV (units)	P _o (units)	A.S.H.T. (units)	Gel (%)	M _w (x10 ⁻⁶ g/mol)	PDI (M _w /M _n)
NR	77.4	41.5	35.0	15.27	2.34	1.27
NR-HNS	60.7	33.5	3.0	8.59	1.86	1.89
NR-SDS	64.8	34.0	7.0	4.78	1.71	1.50

NR = ยางธรรมชาติ, NR-HNS = ยางธรรมชาติเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต, NR-SDS = ยางธรรมชาติเติมสารโซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต
 MV = ความหนืดมูนิ, P_o = ความอ่อนตัวเริ่มแรก, A.S.H.T. = การทดสอบความแข็งที่ภาวะแรง, M_w = น้ำหนักโมเลกุล,
 PDI = ดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล



ภาพที่ 5 กลไกการเกิดเจลในยางธรรมชาติที่ภาวะแรงการเกิดความแข็ง

หลักการกดขึ้นทดสอบด้วยแรงคงที่ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แล้ววัดความหนาของขึ้นทดสอบ

โดยสมบัติทั้งสองนี้จะมีแนวโน้มในทิศทางเดียวกัน สอดคล้องกับโครงสร้างของยางธรรมชาติ กล่าวคือ ยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างในลักษณะโซ่กิ่ง (Branching) หรือตาข่าย (Network) จะแสดงสมบัติความหนืดสูง สูญเสียเวลาและพลังงานในการบดยาง (Mastication) ก่อนนำไปเข้ากระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ซึ่งเป็นโครงสร้างทั่วไปของยางธรรมชาติ แต่สำหรับยางที่มีปริมาณเจลลดลงจะมีส่วนที่เป็นโครงสร้างดังกล่าวลดลง แต่จะแสดงโครงสร้างที่เป็นเส้นตรง (Linear structure) เพิ่มขึ้น ค่าความหนืดจึงลดลง สามารถลดพลังงานการบดยางและต้นทุนการผลิตได้ อย่างไรก็ตาม หากยางมีความหนืดต่ำมาก ยางจะนิยมจับผสมกับสารต่างๆ เพื่อให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกันยาก (วราภรณ์, 2549) ผู้ใช้ยางแต่ละการผลิตจึงมีความต้องการยางที่มีความหนืดต่างกัน ซึ่งโดยทั่วไปมีค่าความหนืดมูนิประมาณ 60 ± 5 หน่วย และความอ่อนตัวเริ่มแรกไม่ต่ำกว่า 30 หน่วย ซึ่งจากการทดสอบยางธรรมชาติที่ผลิตได้ แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 1 พบว่ายางธรรมชาติมีความหนืดมูนิและความอ่อนตัวเริ่มแรกสูงถึง 77.4 หน่วยและ 41.5 หน่วย ตามลำดับ ในขณะที่ยางธรรมชาติเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรัล ซัลเฟต และยางธรรมชาติล้างด้วยสารลดแรงตึงผิวมีสมบัติความหนืดทั้ง 2 สมบัติลดลงโดยอยู่ในช่วงที่ผู้บริโภคนำไปใช้งานได้

น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

จากการทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight average; M_w) และดัชนีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Polydispersity index; PDI) แสดงผลการทดลองดังตารางที่ 1 และภาพที่ 6 พบว่ายางธรรมชาติมี M_w สูงที่สุดคือที่ 2.34×10^6 กรัมต่อโมล เนื่องจากโมเลกุลยางธรรมชาติเริ่มต้นนี้มีขนาดยาวและแสดงโครงสร้างเชื่อมต่อกันเป็นร่างแห จึงมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ในขณะที่ยางธรรมชาติเติมสารลดแรงตึงผิวรวมกับการปั่นเหวี่ยงนั้นมี M_w ลดลงเล็กน้อยโดยมีค่า 1.86×10^6 กรัมต่อโมล และยางแห้งเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรีล ซัลเฟต มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงอยู่ที่ 1.71×10^6 กรัมต่อโมล เนื่องจากหมู่ซัลเฟตในสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรีล ซัลเฟต ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดมีผลให้โมเลกุลยางบางส่วนเสื่อมสภาพซึ่งนอกจากจะส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลยางแล้วนั้นยังส่งผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีค่าสูงขึ้น บ่งบอกถึงความไม่สม่ำเสมอของสายโซ่ยาง

สรุปผลการทดลอง

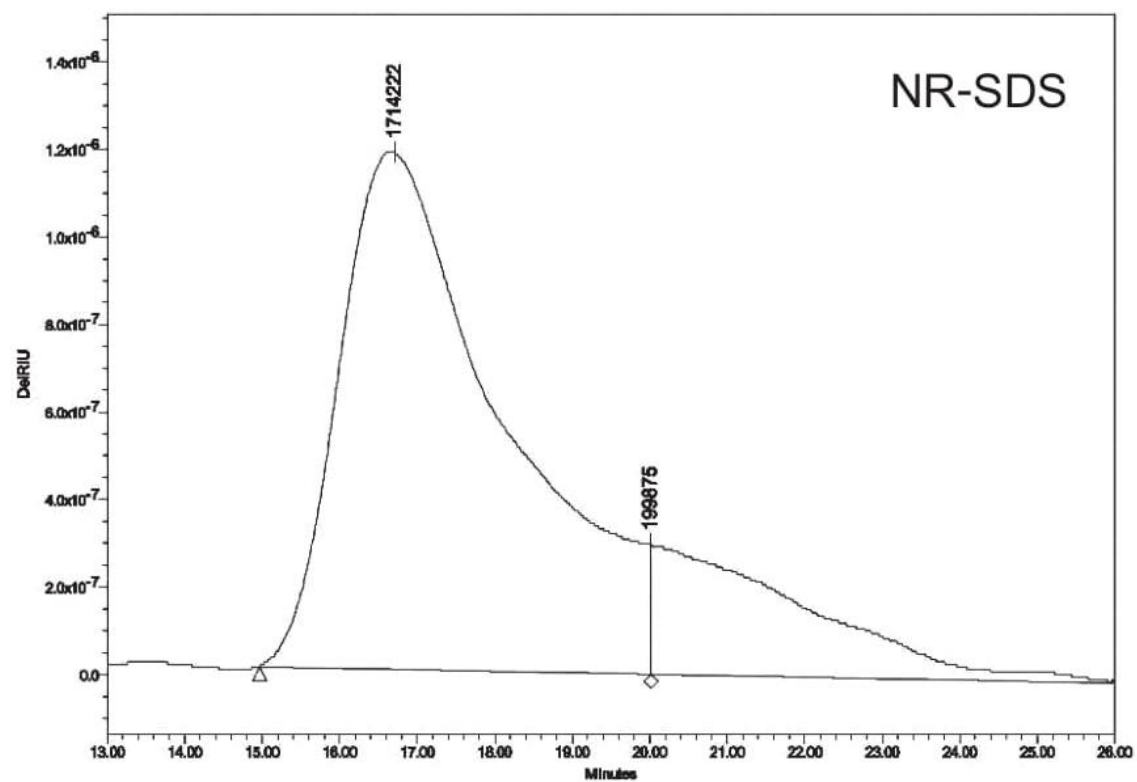
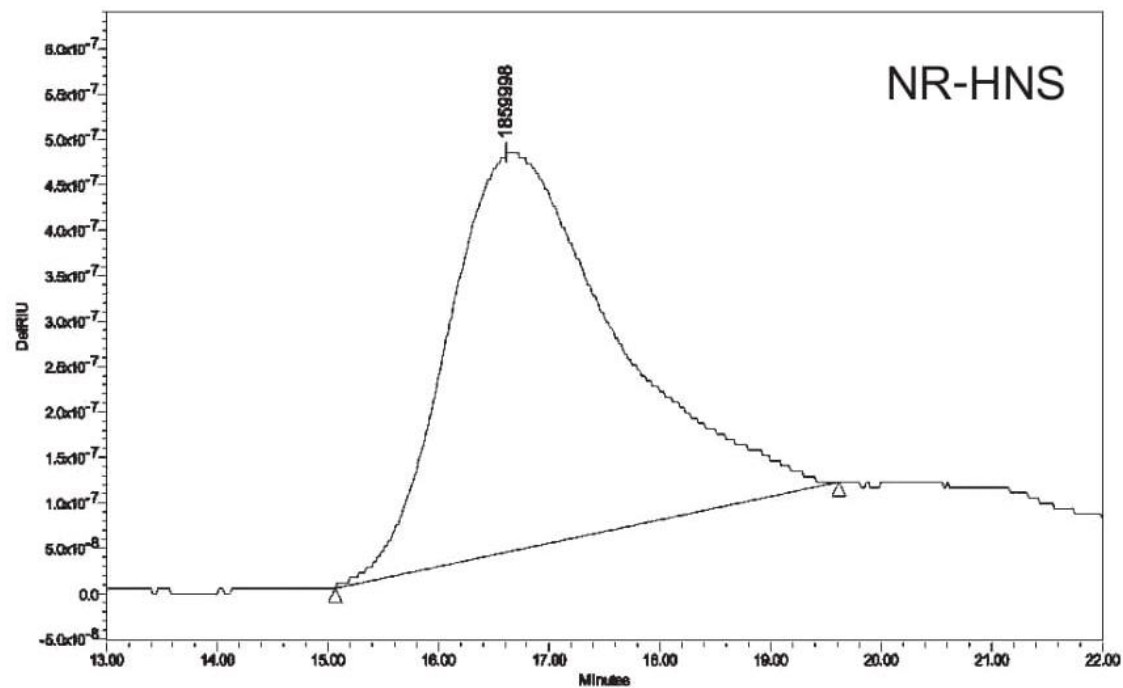
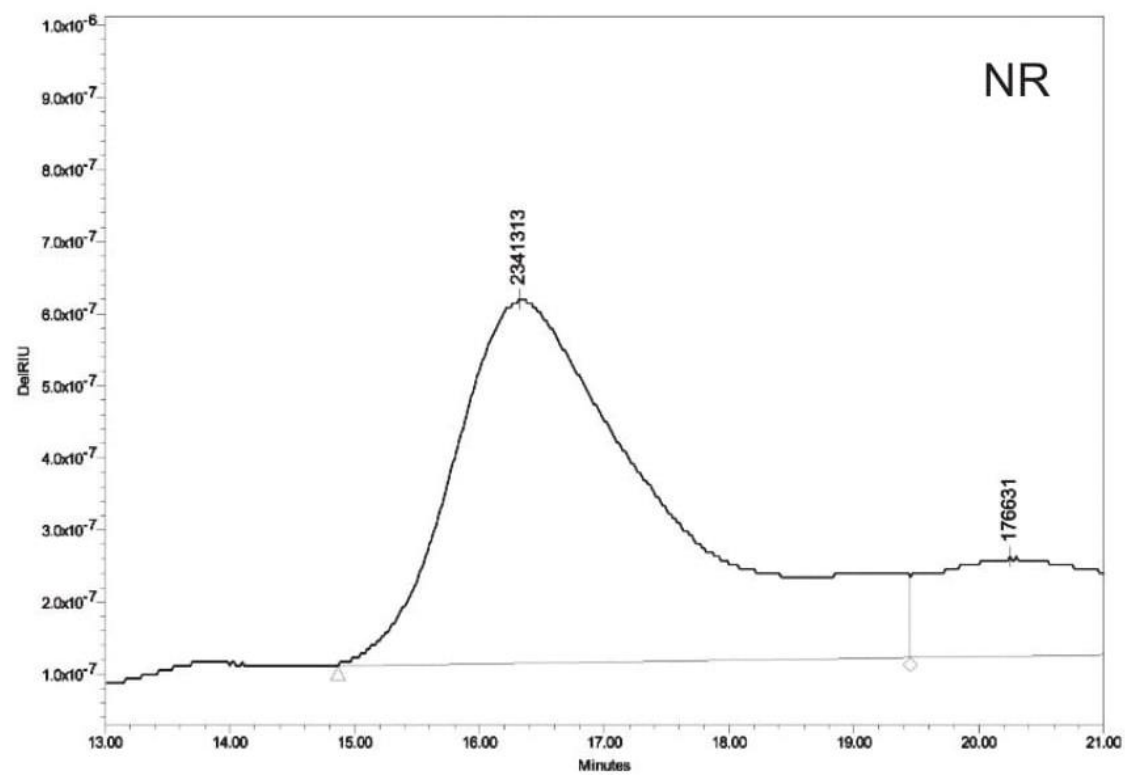
จากการทดลองลดปริมาตรเจลในยางแห้งธรรมชาติด้วยวิธีเติมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรีล ซัลเฟต และการล้างด้วยสารลดแรงตึงผิว พบว่า ปริมาณเจลในยางดังกล่าวมีปริมาณลดลง อีกทั้งมีสมบัติความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลลดลง ช่วยลดพลังงานในการบดยาง แต่อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างยางธรรมชาติแห้งที่ผลิตได้ยังจำเป็นต้องทดสอบสมบัติตามมาตรฐานยางแห่งต่อไป

เอกสารอ้างอิง

วรารักษ์ ขจรไชยกุล. 2549. ยางธรรมชาติ: การผลิต

และการใช้งาน. โรงพิมพ์ห้างหุ้นส่วนจำกัด ซีโนดิไซด์ : กรุงเทพมหานคร.

- Amnuaypornsr, S., L. Tarachiwin and J. Sakdapipanich. 2009. Character of long-chain branching in highly purified natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 115 : 3645.
- Li, S., H. Yu, Z. Peng and P. Li. 1998. Study on variation of structure and properties of natural rubber during accelerated storage. *J. Appl. Polym. Sci.* 70 : 1779.
- Rubber Research Institute of Malaya. 1973. R.R.I.M. Test Methods for Standard Malaysian rubbers. SMR Bulletin No.7 (Revised Edition).
- Yungyongwattanakorn, J., Y. Tanaka, S. Kawahara, W. Klinklai and J. Sakdapipanich. 2003. Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various condition. *Rubber Chem. Technol.* 76 :1228.
- Yungyongwattanakorn, J. and J. Sakdapipanich. 2006. Physical property changes in commercial natural rubber during long term storage. *Rubber Chem. Technol.* 79 : 72.
- Yungyongwattanakorn, J., J. Sakdapipanich, S. Kawahara, M. Hikosaka, and Y. Tanaka. 2007. Effect of gel on crystallization behavior of natural rubber after accelerated storage hardening test. *J. Appl. Polym. Sci.* 106 : 455.



ภาพที่ 6 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของ NR (ยางธรรมชาติ), NR-HNS (ยางธรรมชาติเดิมสารไฮดรอกซิลเอมีน นิวทรีล ซัลเฟต) และ NR-SDS (ยางธรรมชาติเดิมสารโซเดียม โดเดซิล ซัลเฟต ร่วมกับการบ่มเหวี่ยง)