

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผล

#### 4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยางธรรมชาติ

ผลจากการเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้ *tert*-butyl hydroperoxide และ Cobalt acetylacetonate ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง วิเคราะห์ผลการหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวโดย Gel permeation chromatography (GPC) ได้ข้อมูลดังในตารางที่ 4.1

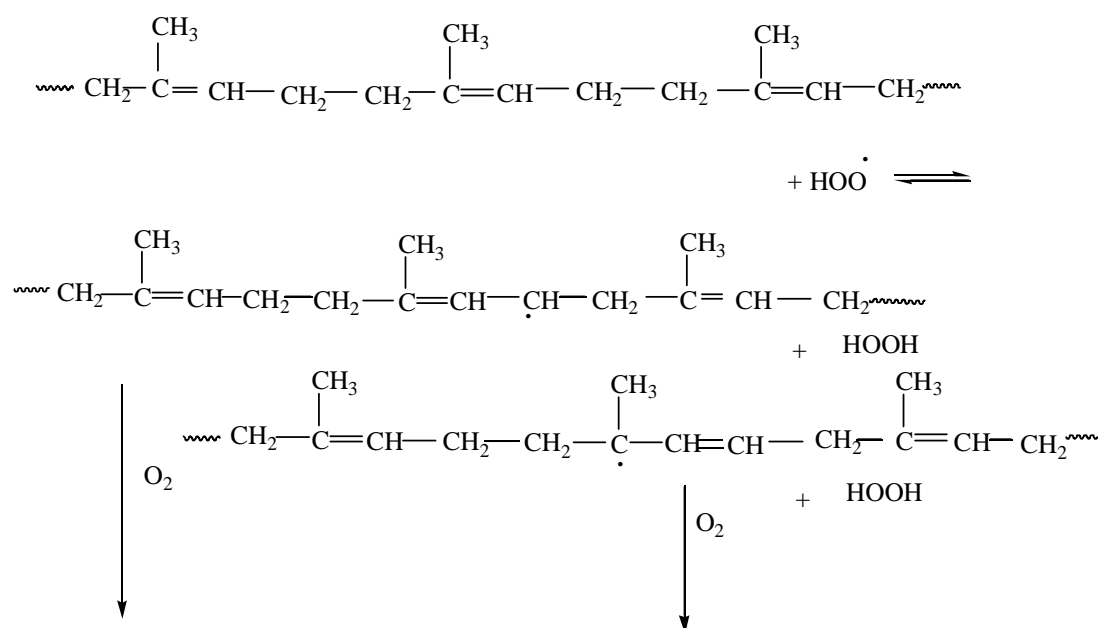
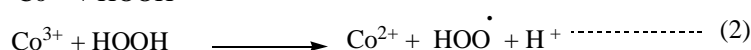
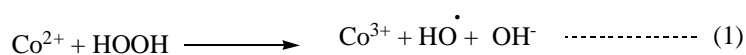
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลวที่ตรวจวัดโดย GPC

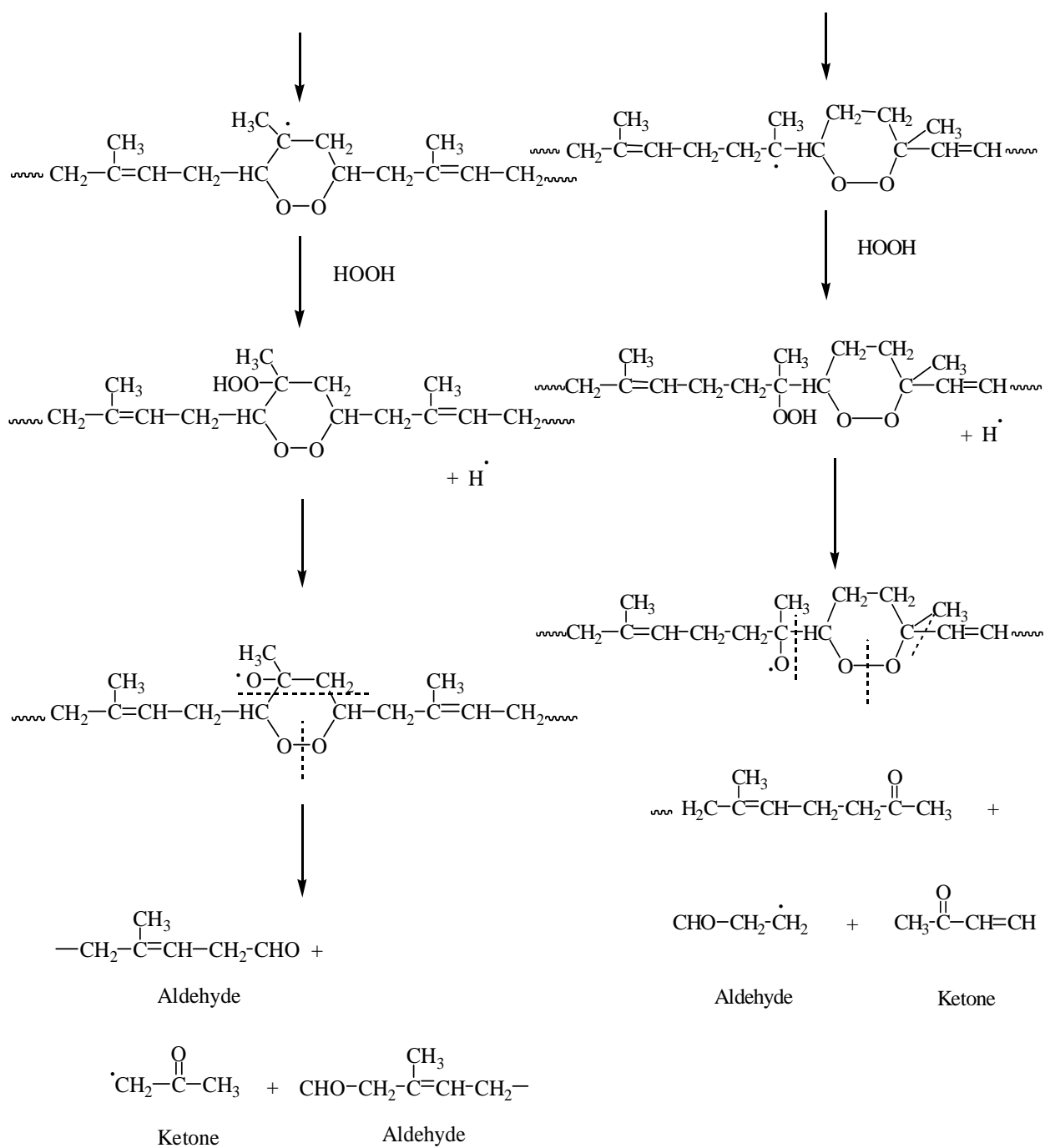
ตัวอย่าง	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$
ยางธรรมชาติ (NR)	412,240	2,833,380
ยางธรรมชาติเหลว (LNR)	30,190	99,380

โดย  $\overline{M}_n$  : Number-average molecular weight  
 $\overline{M}_w$  : Weight-average molecular weight

จากตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลระหว่างยางธรรมชาติ (NR) และ ยางธรรมชาติเหลว (LNR) ปรากฏว่ายางธรรมชาติ มีค่า  $\overline{M}_n$  และ  $\overline{M}_w$  เท่ากับ 412,240 และ 2,833,380 ส่วนยางธรรมชาติเหลวมีค่า  $\overline{M}_n$  และ  $\overline{M}_w$  ลดลงเท่ากับ 30,190 และ 99,380 ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวตัดสลายสายโซ่ โดยส่วนที่เป็นโลหะไอออน ( $\text{Co}^{2+}$ ) ของโคบอลต์อะซิติลอะซิโตนัท ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัวโดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ เกิดเป็นอนุมูลอิสระของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{HOO}^\bullet$ ) ดังสมการ (1) และ (2) โดยทำหน้าที่ดึงโปรตอนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ ทำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ ปฏิกิริยาดำเนินภายใต้สภาวะแก๊สออกซิเจน ทำให้ออกซิเจนเกาะติดบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติตรงตำแหน่งที่เกิดเป็นอนุมูลอิสระสามารถเกิดโครงสร้างเป็นวงและเมื่อผ่านการตัดสลายสายโซ่ขึ้น ทำให้ได้ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่อัลดีไฮด์ และคีโตน ในขณะที่โคบอลต์อะซิติลอะซิโตนัทไม่สามารถ

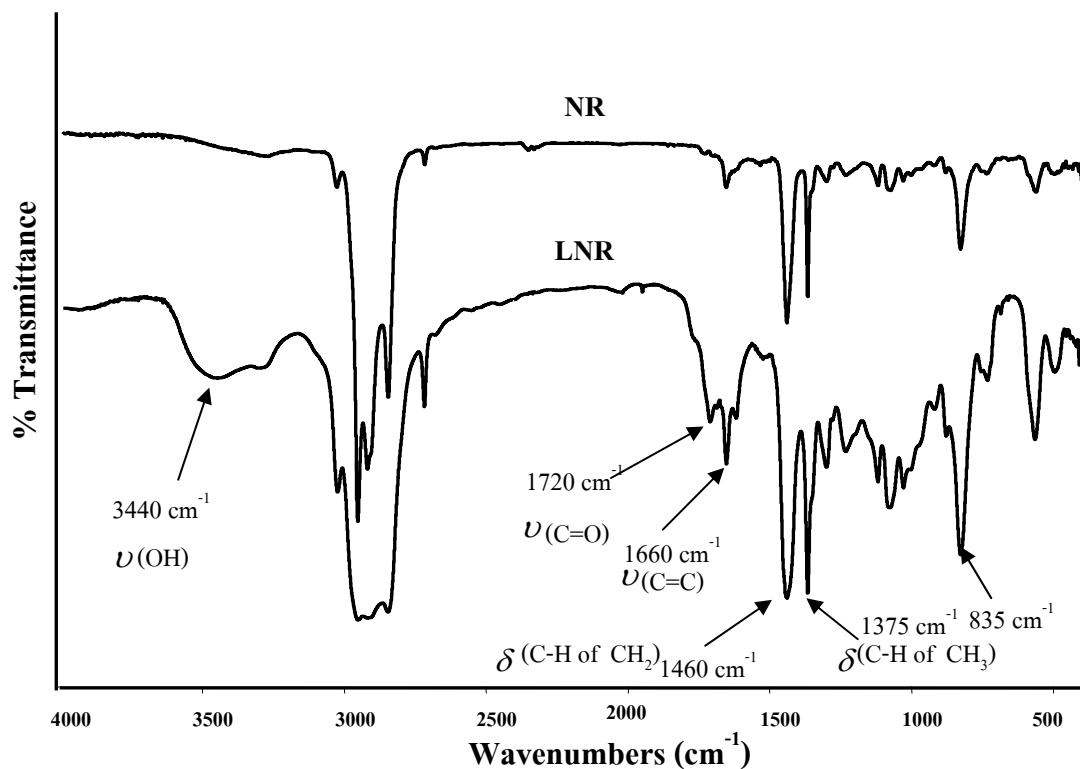
กำจัดออกจากยางได้เนื่องจากเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน ปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการตัดสลาย ดังรูปที่ 4.1 และเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักโมเลกุล ( $\overline{M}_n$ ) ของยางธรรมชาติเหลวจากงานวิจัยของ Tangpakdee *et al.* (2001) ศึกษาการตัดสลายยางธรรมชาติด้วยการออกซิเดชันยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้  $\text{Co}(\text{acac})_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ( $\overline{M}_n$ ) ประมาณ  $6.6 \times 10^3$  และงานวิจัยของ Tangpakdee *et al.* (1998) ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยการตัดสลายยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วยวิธีการออกซิเดชันโดยใช้  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  และ โพรพานอล ผลการทดลองพบว่าน้ำหนักโมเลกุล ( $\overline{M}_n$ ) เท่ากับ  $1.4 \times 10^4$  เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลกับงานวิจัยในครั้งนี้พบว่ามือน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า เนื่องมาจากงานวิจัยนี้ใช้การทำงานร่วมกันระหว่างอนุมูลอิสระกับสารประกอบอัลดีไฮด์ได้สารประกอบคาร์บอนิล ทำให้หมู่ปลายที่เกิดจากการตัดสลายสายโซ่มีความเสถียรมากกว่า ทำให้ยากที่หมู่ปลายโมเลกุลของยางกลับมารวมตัวกันใหม่ จึงส่งผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวที่ได้





**รูปที่ 4.1** กลไกปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในกระบวนการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และโคบอลต์อะซิเตตที่อุณหภูมิ 65°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง (Shelton, 1971)

ยางธรรมชาติเหลว (LNR) ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีน้ำตาล มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ไหลง่าย พิสูจน์โครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวโดยเทคนิค FT-IR ปรากฏเลขคลื่นและ vibration modes ของยางธรรมชาติเหลวดังแสดงในรูปที่ 4.2



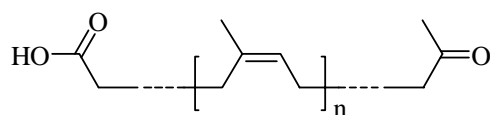
รูปที่ 4.2 FT-IR spectra ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติเหลว

จากรูปที่ 4.2 แสดง FT-IR spectra ของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว ปรากฏเลขคลื่นสำคัญที่  $1720\text{ cm}^{-1}$  เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ซึ่งเป็นหมู่คีโตน เกิดมาจากหมู่ปลายที่มาจาก การตัดสลายสายโซ่ของปฏิกิริยา และปรากฏแบนด์การดูดคลื่นรังสีอินฟราเรดที่สำคัญ ดังในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แบบคัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว (LNR)

NR		LNR	
Vibration modes	Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Vibration mode	Wavenumber(cm <sup>-1</sup> )
C=C stretching	1660	C-H stretching of CH <sub>3</sub>	2956, 2851
C-H bending of CH <sub>2</sub>	1460	=CH stretching	3025
C-H bending of CH <sub>3</sub>	1375	C-H stretching of CH <sub>2</sub>	2915
C-H wagging of isoprene unit	835	C-H bending of CH <sub>3</sub>	1375
		C-H bending of CH <sub>2</sub>	1460
		C=C stretching	1660
		C=O stretching	1720
		C-H wagging of isoprene unit	835

จากตารางที่ 4.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเหลว ปรากฏเลขคลื่นที่ 835 cm<sup>-1</sup> แสดงว่ามี *cis*-double bond เหมือนกับยางธรรมชาติ และปรากฏเลขคลื่นสำคัญที่ 1720, 1660 และ 3440 cm<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของ C=O, C=C และ OH แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล และไฮดรอกซิลเป็นหมู่ปลาย และมีหน่วยไอโซพรีนแสดงพันธะคู่ คาดว่าโครงสร้างที่เป็นไปได้เป็นดังนี้

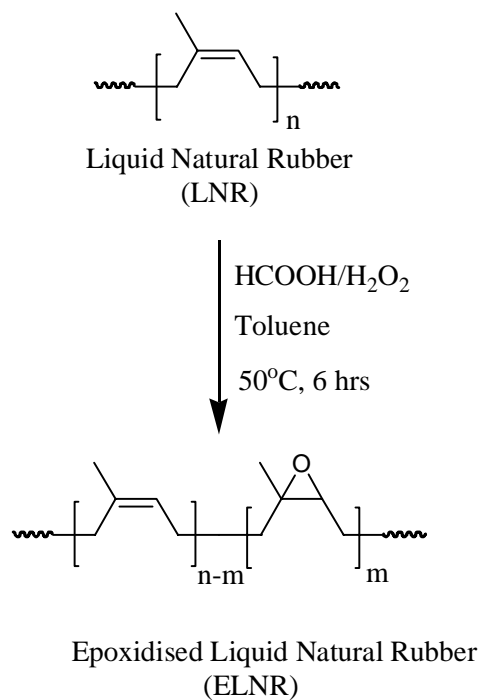


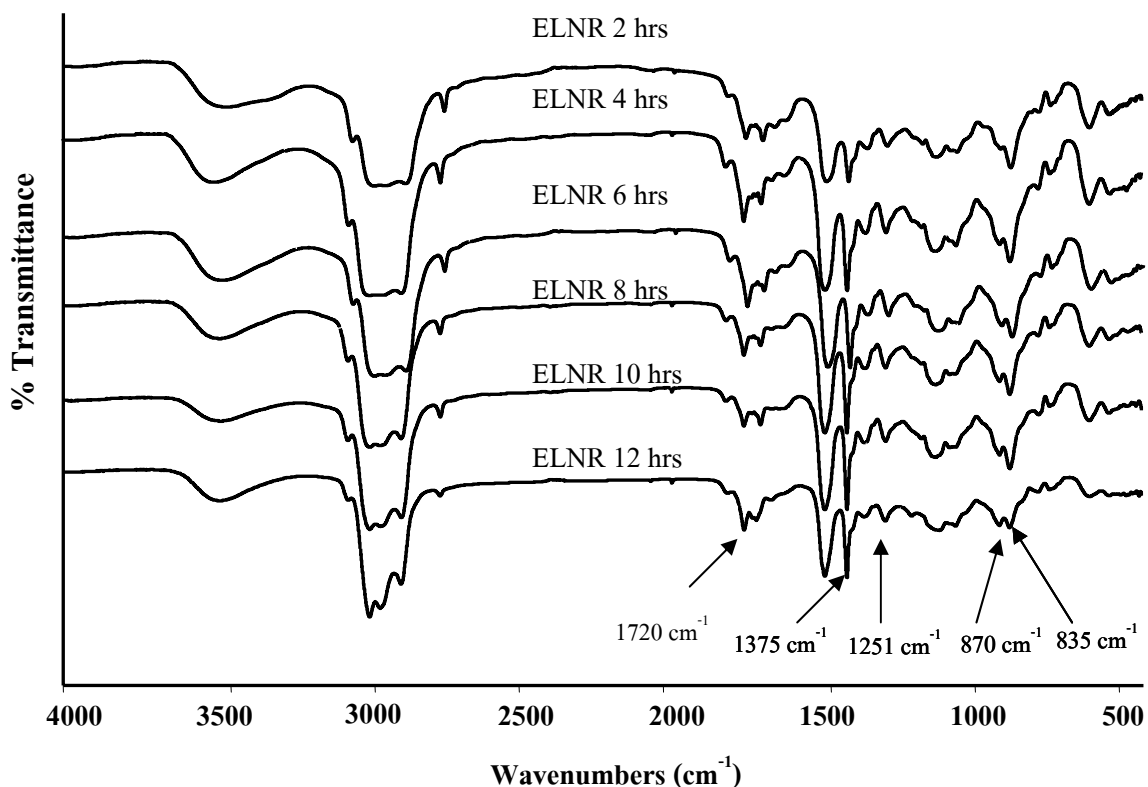
Possible liquid natural rubber structure

อย่างไรก็ตามเพื่อความสะดวกในการเขียนปฏิกิริยาในขั้นตอนต่างๆ ในงานวิจัยแสดงเฉพาะหน่วยไอโซพรีนเท่านั้น

## 4.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติปรากฏสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.3 และการดูคลื่นรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ ดังตารางที่ 4.3 ปฏิบัติการของการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลวแสดงได้ดังนี้





รูปที่ 4.3 FT-IR spectra ของยางธรรมชาติเหลวฟลูออไรด์ที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาต่าง ๆ

จากรูปที่ 4.3 ปรากฏเลขคลื่นที่สำคัญคือ  $870$  และ  $1251\text{ cm}^{-1}$  เป็นของหมู่ฟลูออไรด์ และปรากฏแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของยางธรรมชาติเหลวฟลูออไรด์จาก FT-IR

Vibration modes	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )
=CH stretching	3025
C-H stretching of $\text{CH}_3$	2956, 2851
C-H stretching of $\text{CH}_2$	2915
C-H bending of $\text{CH}_3$	1375
C-H bending of $\text{CH}_2$	1453
C=C stretching	1663
C-H wagging	835
	870, 1251

จากรูปที่ 4.3 และ ตารางที่ 4.3 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันอีพอกซี ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันระหว่างยางธรรมชาติเหลวกับกรดเปอร์ฟอร์มิก ปรากฏพีคของวงแหวนอีพอกไซด์ขึ้นที่เลขคลื่น  $870\text{ cm}^{-1}$

ร้อยละการเกิดอีพอกซีเดชันหาได้ โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น  $870\text{ cm}^{-1}$  (*cis*-epoxy) และ  $835\text{ cm}^{-1}$  (*cis*-double bond) จากค่า Absorbance ratio (Ar) นำไปคำนวณหาร้อยละโมลอีพอกซีของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่เวลาต่างๆ จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Davey and Loadman, 1984)

$$Ar = \frac{a_{870}}{a_{870} + a_{835}}$$

โดย Ar = อัตราส่วนของค่าการดูดกลืนรังสี (Absorbance ratio)  
 $a_{870}$  = ค่าการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่  $870\text{ cm}^{-1}$   
 $a_{835}$  = ค่าการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติที่  $835\text{ cm}^{-1}$

ร้อยละโมลอีพอกไซด์คำนวณได้จากผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR ได้ข้อมูลแสดงในตารางที่ 4.4

**ตารางที่ 4.4** ร้อยละโมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ โดยเทคนิค FT-IR

เวลา (ชม.)	ร้อยละโมลอีพอกไซด์
2	19
4	21
6	24
8	25
10	25
12	28



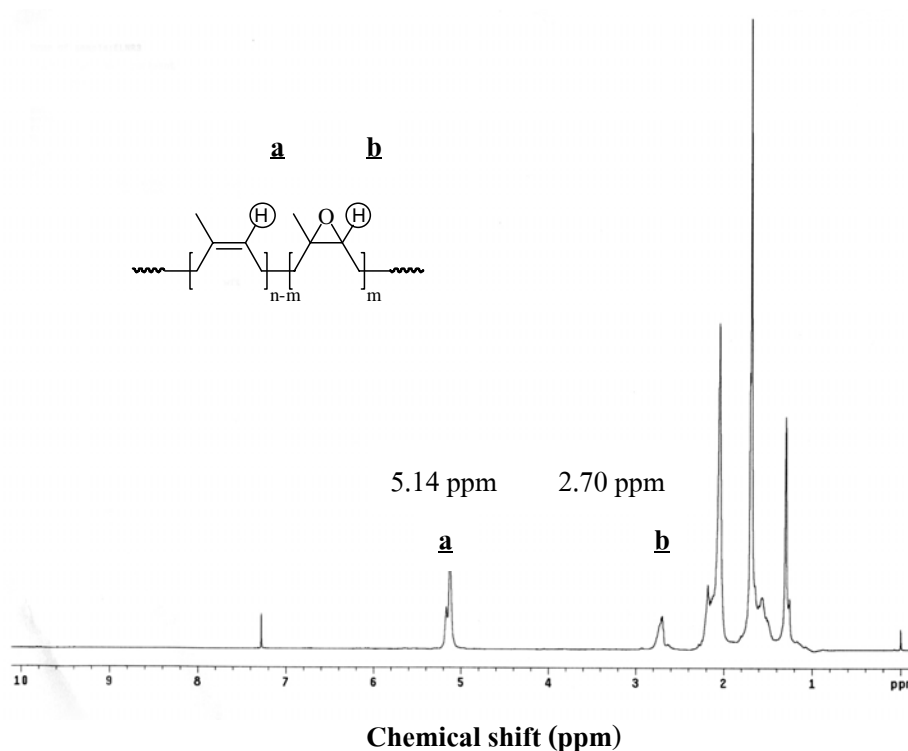
จากตารางที่ 4.4 ร้อยละโมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์เท่ากับ 19, 21, 24, 25, 25, 28 ที่เวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าร้อยละโมลอีพอกไซด์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาของกรดฟอร์มิคกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดเป็นกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับ โครงสร้างโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวของยางธรรมชาติ ได้โมเลกุลยางธรรมชาติที่มีวงแหวนอีพอกไซด์ (Epoxide rings) บนโครงสร้าง ซึ่งกรดเปอร์ฟอร์มิกจะเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องจนกว่าปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำปฏิกิริยาจะหมด ดังนั้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้กรดฟอร์มิคที่เข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่ไม่อิ่มตัวบนโมเลกุลยางธรรมชาติมากขึ้น แล้วทำให้ได้โมเลกุลยางที่มีวงแหวนอีพอกไซด์ (Epoxide rings) ในโครงสร้างมากขึ้นตามไปด้วย

นอกจากนี้ร้อยละโมลอีพอกไซด์สามารถหาได้โดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ซึ่งแสดงค่า chemical shift ดังตารางที่ 4.5 จากพื้นที่พีคที่สัญญาณ 5.14 ppm (olefinic proton) และ 2.7 ppm (proton adjacent to epoxide ring) ดังนี้

$$\text{Mol \% epoxy} = \frac{A_{2.70}}{A_{2.70} + A_{5.14}} \times 100$$

$A_{2.70}$  = พื้นที่พีคที่สัญญาณ 2.70 ppm (proton adjacent to epoxide ring)

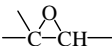
$A_{5.14}$  = พื้นที่พีคที่สัญญาณ 5.14 ppm (olefinic proton)



**รูปที่ 4.4**  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์

จากรูปที่ 4.4 ปรากฏสัญญาณโปรตอนของหมู่อีพอกไซด์ที่สัญญาณ 2.70 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนที่ติดกับวงอีพอกไซด์ และปรากฏสัญญาณโปรตอน ที่ตำแหน่ง 5.14 ppm ของหน่วยไอโซพรีน

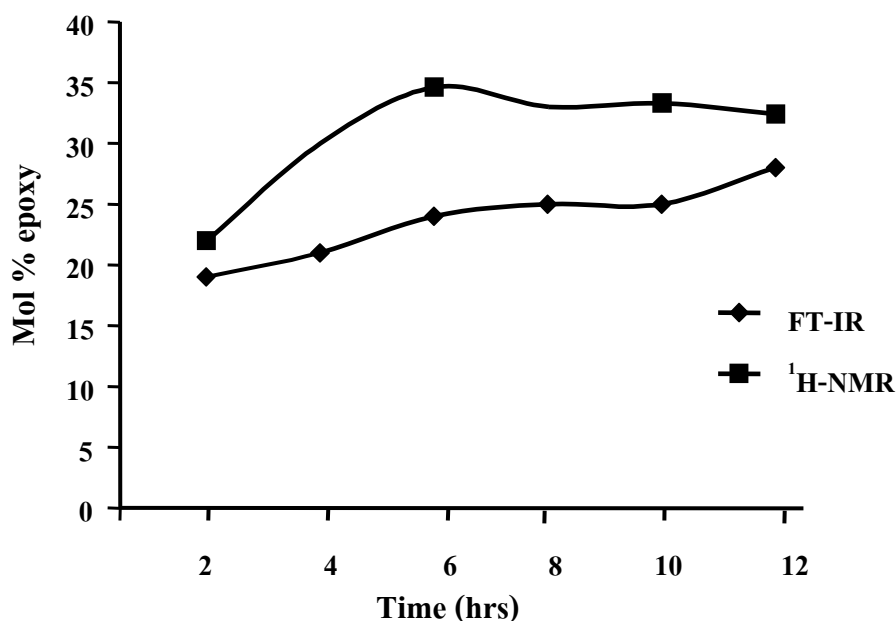
**ตารางที่ 4.5** สัญญาณ  $^1\text{H-NMR}$  ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์

Proton Resonance	Chemical Shift (ppm)
$\text{CH}_3$	1.66
$\text{CH}_2$	2.06
$-\text{C}=\underline{\text{CH}}$ - of isoprene unit	5.14
	2.70

ร้อยละการเกิดอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (ELNR) อุณหภูมิ  $50^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2, 4, 6, 8, 10 และ 12 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ดังแสดงในตารางที่ 4.6

**ตารางที่ 4.6** ร้อยละโมลอีพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ ที่เวลาต่าง ๆ โดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

เวลา (ชม.)	ร้อยละโมลอีพอกไซด์
2	21.8
6	34.6
10	33.3
12	32.4



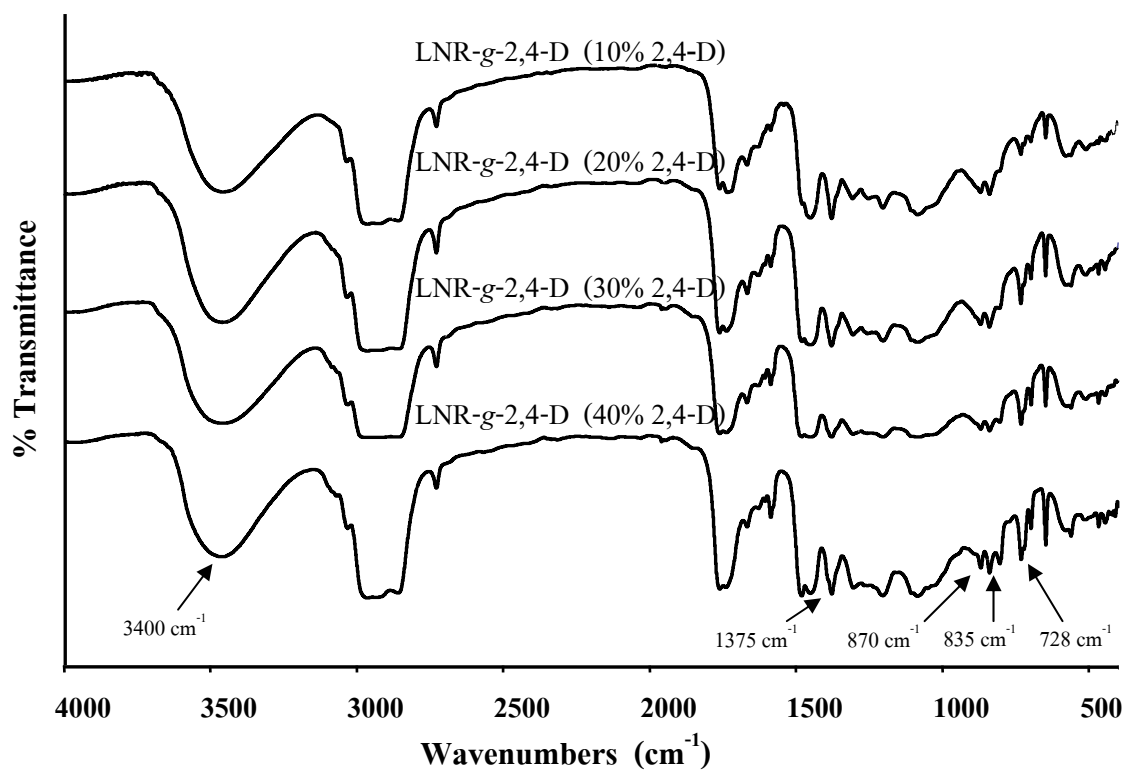
**รูปที่ 4.5** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโมลอีพอกไซด์กับเวลาในการเกิดอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์ โดยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR

จากรูปที่ 4.5 ร้อยละการอีพอกซิเดชัน คำนวณได้จากเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR พบว่ามีปริมาณมากกว่าเทคนิค FT-IR และร้อยละโมลอีพอกไซด์เพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ในช่วงเวลา 2-6 ชั่วโมง ร้อยละโมลอีพอกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นร้อยละโมลอีพอกไซด์เริ่มลดลง ดังนั้นจึงเลือกใช้ยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์จากการเกิดอีพอกซิเดชันที่เวลา 6 ชั่วโมง เนื่องจากมีร้อยละโมลอีพอกไซด์เท่ากับ 34.6 ซึ่งให้ปริมาณอีพอกซิเดชันสูงที่สุด

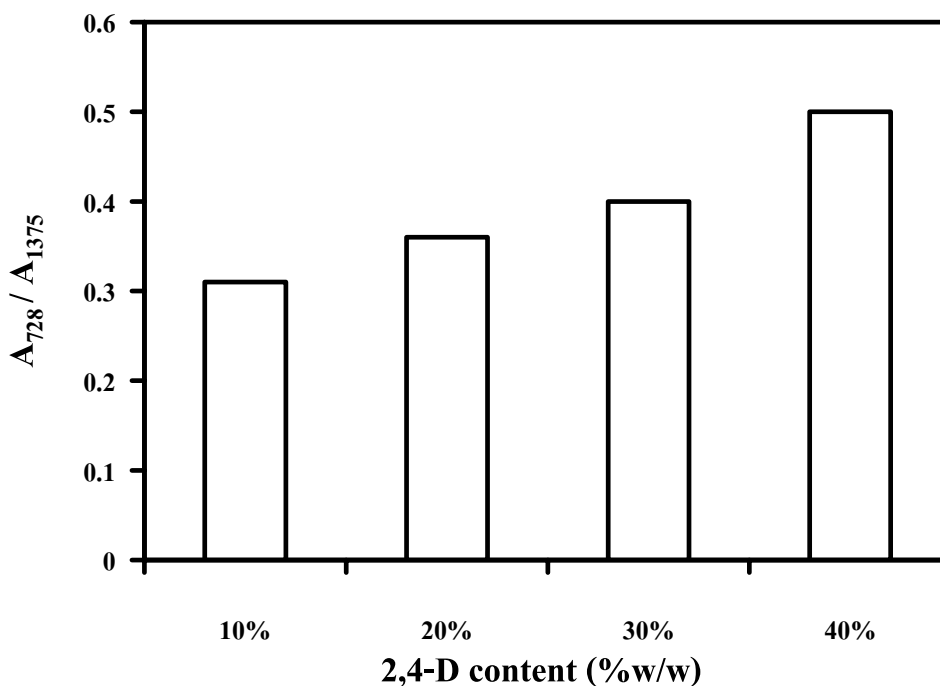
### 4.3 เตรียมสารนำวัชพืชพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์กับอนุพันธ์ของกรดฟีนอกซีแอซิดิก

#### 4.3.1 เตรียมสารนำวัชพืชพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนิลนอกซีแอซิดิก

การเตรียมสารนำวัชพืชรูปแบบใหม่ในรูปร่างธรรมชาติเหลือกราฟต์ ด้วยกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนิลนอกซีแอซิดิก (LNR-g-2,4-D) จากยางธรรมชาติเหลืออีพอกไซด์ (34.6 % mol) กับ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนิลนอกซีแอซิดิก แสดงดังรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 วิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR



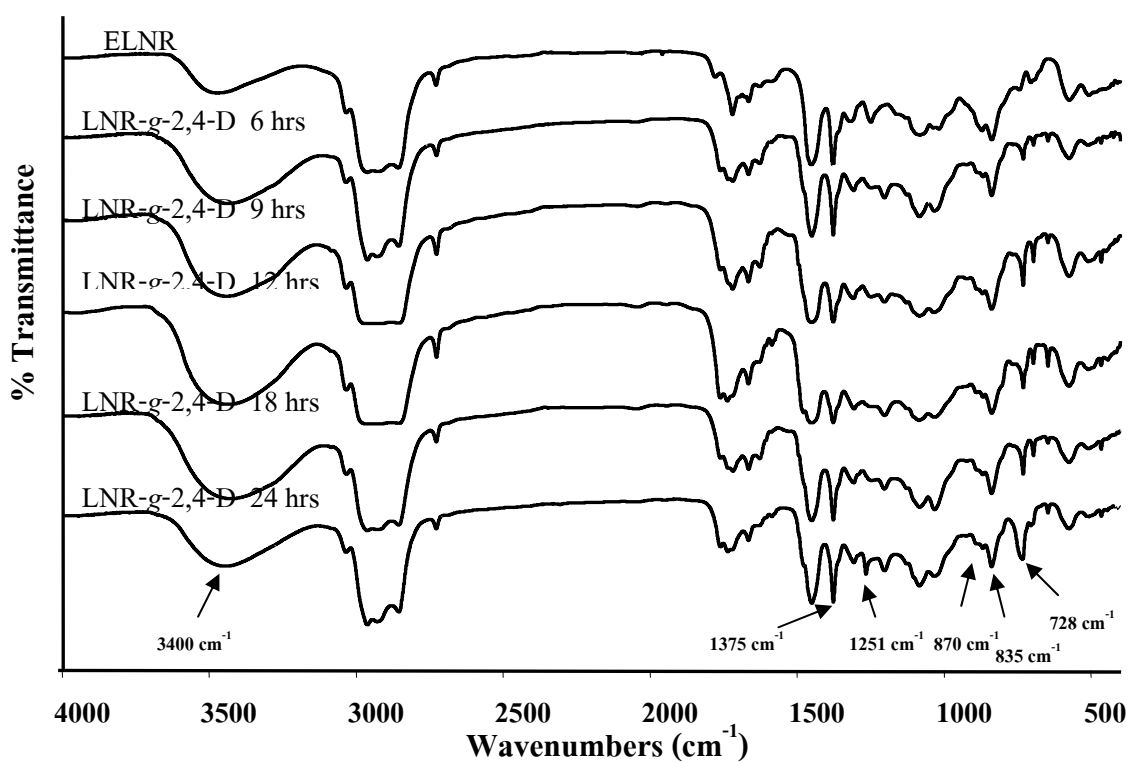
รูปที่ 4.6 FT-IR spectra ของปริมาณ 2,4-D ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ในการเตรียม LNR-g-2,4-D ที่อุณหภูมิ  $90^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 18 ชั่วโมง



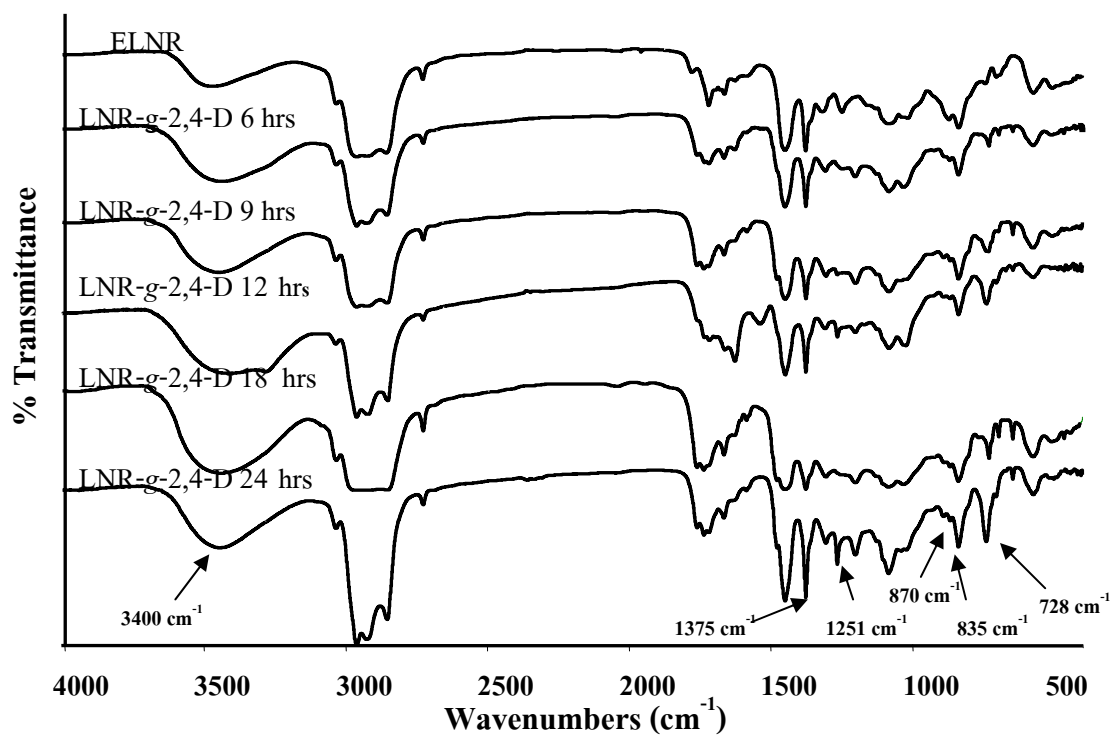
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1375}}$  กับปริมาณ 2,4-D ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ในการเตรียม LNR-g-2,4-D ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.6 และรูปที่ 4.7 ใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1375}}$  กับปริมาณ 2,4-D ที่ใช้ โดยเลขคลื่นที่ 728  $\text{cm}^{-1}$  เป็นหมู่ C-Cl และเลขคลื่น 1375  $\text{cm}^{-1}$  เป็นหมู่ของ C-H bending ของ  $\text{CH}_3$  โดยเลือกใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง  $A_{728}/A_{1375}$  แทนการใช้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสง  $A_{1758}/A_{1375}$  เพราะที่ตำแหน่งนี้เกิดการซ้อนกันของพีคระหว่าง C=O ซึ่งเป็นหมู่เอสเทอร์ของ 2,4-D และ C=O ซึ่งเป็นหมู่คีโตนของยางธรรมชาติที่เกิดการตัดสาย ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณของ 2,4-D ที่ใช้มีผลต่อแนวโน้มการกราฟต์ของ 2,4-D บนยางธรรมชาติเหลว โดยเลือกใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1375}}$  กับปริมาณ 2,4-D ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w โดยพบว่าปริมาณของ 2,4-D ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือที่ 40 % w/w ทำให้มีปริมาณสัดส่วนการเกาะติดเกิดขึ้นมากที่สุด ถ้าใช้ปริมาณของ 2,4-D ที่สูงมากกว่า 40 % w/w มีผลปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นทำให้เกิดเจล เนื่องจาก มีโอกาสเกิดการเชื่อมโยงของหมู่ฮิพอกไซค์ที่เหลืออยู่ภายในสถานะที่เป็นกรด

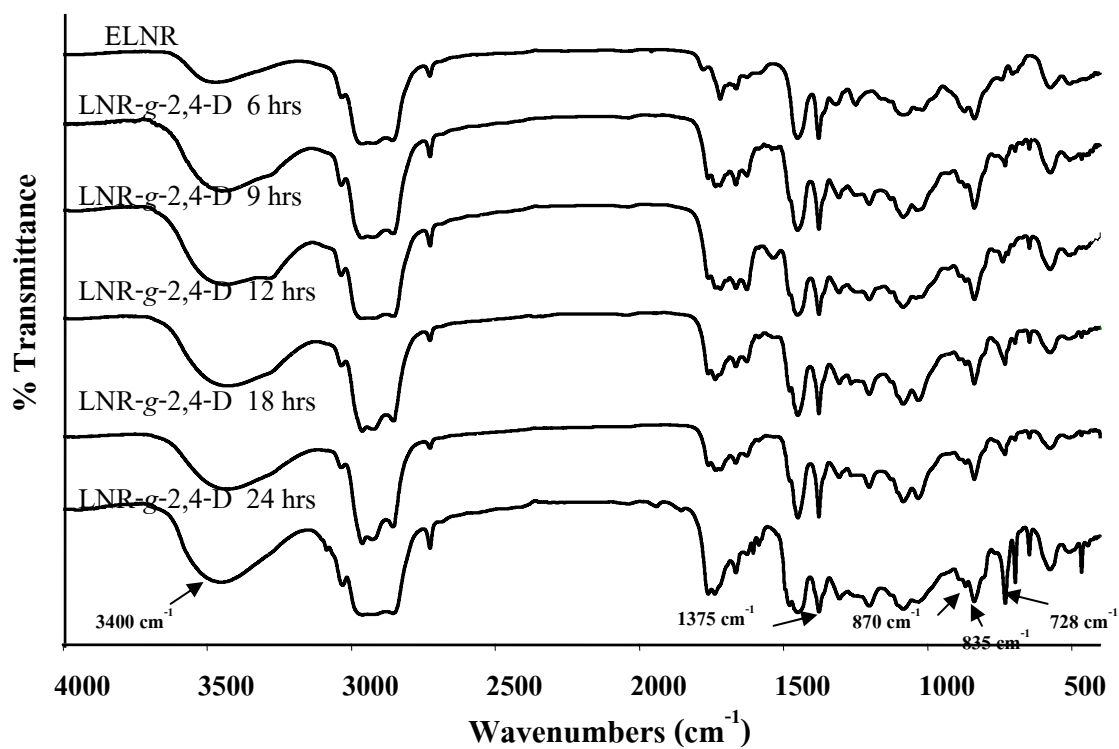
ในการเตรียม LNR-g-2,4-D จากยางธรรมชาติเหลือวิพอกไซค์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิกเลือกใช้ปริมาณของ 2,4-D ที่ 40 % w/w เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิโดยแปรอุณหภูมิที่ 70, 80 และ 90°C ที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมง (รูปที่ 4.8, 4.9 และ 4.10)



รูปที่ 4.8 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-2,4-D ที่อุณหภูมิ 70°C ที่เวลาต่าง ๆ



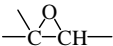
รูปที่ 4.9 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-2,4-D ที่อุณหภูมิ 80°C ที่เวลาต่าง ๆ



รูปที่ 4.10 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-2,4-D ที่อุณหภูมิ 90°C ที่เวลาต่าง ๆ

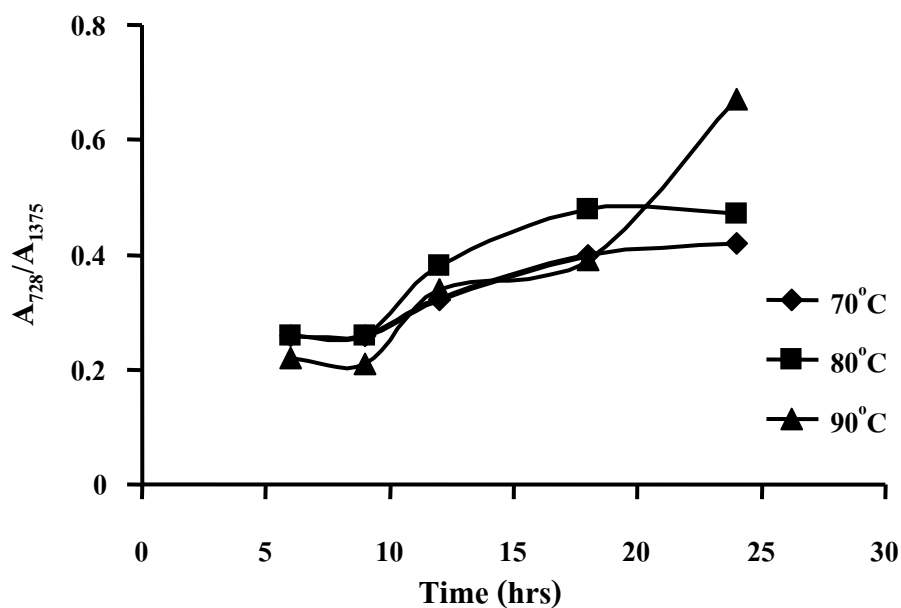
จากรูปที่ 4.8, 4.9 และ 4.10 แสดง FT- IR spectra ของ LNR-g-2,4-D ปรากฏเลขคลื่นที่สำคัญ คือ  $728\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีคที่เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-Cl และเลขคลื่น  $1375\text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นแบบงอของ C-H ของ  $-\text{CH}_3$  ในโครงสร้างยางธรรมชาติ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้พีคที่เลขคลื่น 728 ซึ่งเป็นพันธะ C-Cl เพิ่มขึ้นตามระยะเวลา แสดงว่ามีการกราฟต์ติดของ 2,4-D บนสายโซ่โพลิเมอร์ของยางธรรมชาติ และปรากฏแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ LNR-g-2,4-D โดยเทคนิค FT-IR

Vibration modes	Wavenumbers ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{CH}_3$	2956, 1375
$\text{CH}_2$	2925, 1446
=C-H <i>cis</i>	835
	870
C-Cl	728
OH	3440
C=O (ester)	1758
C-O (ester)	1059

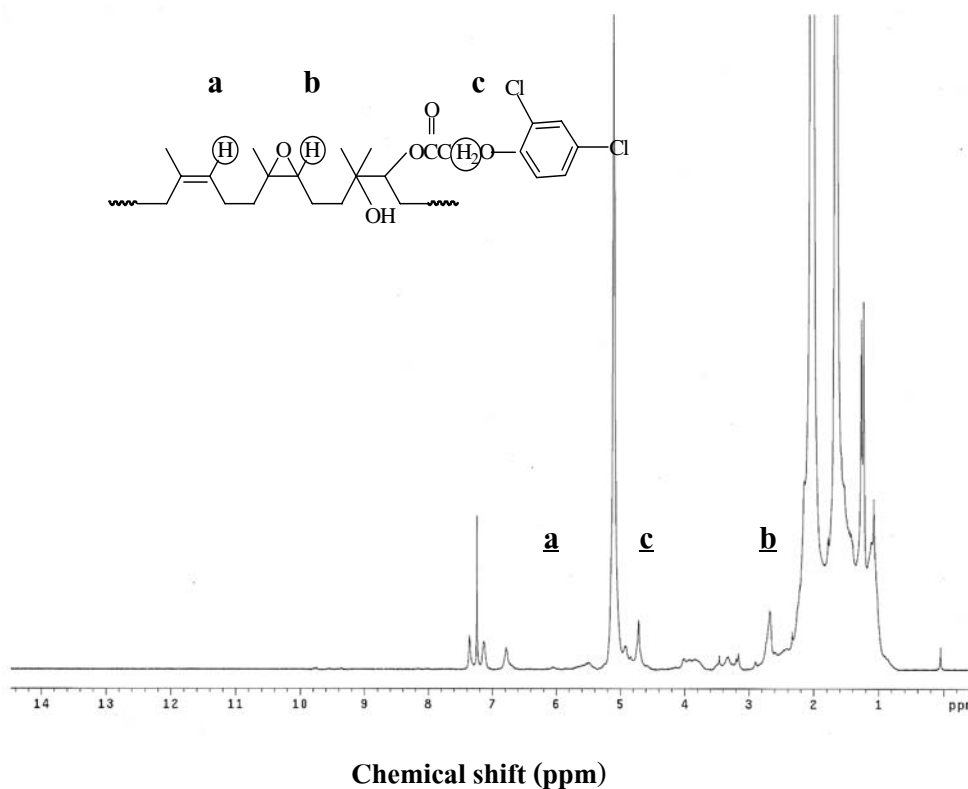
การเตรียมสารนำวัชพืชพอลิเมอร์หรือ LNR-g-2,4-D จากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ  $90^\circ\text{C}$  หาแนวโน้มการกราฟต์จากความสัมพันธ์ระหว่าง  $A_{728}/A_{1375}$  กับเวลา แสดงในรูปที่ 4.11





รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างแนวโน้มการกราฟต์ ( $A_{728}/A_{1375}$ ) กับเวลาของ 2,4-D บน LNR ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C วิเคราะห์โดย FT-IR

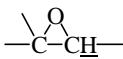
จากรูปที่ 4.11 แนวโน้มการกราฟต์เป็นไปในทิศทางเดียวกันคือ แนวโน้มการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทั้งที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C เนื่องจากปฏิกิริยาการกราฟต์เกิดขึ้นมาจากการที่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้มากขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น จึงส่งผลต่อปฏิกิริยาการกราฟต์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวกับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดมากขึ้นด้วยและเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นที่เวลา 24 ชั่วโมง แนวโน้มการกราฟต์สูงสุด กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดมีโอกาสเข้าไปทำปฏิกิริยาบนโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวมากขึ้นด้วย และจากผลการศึกษาจึงเตรียมยางธรรมชาติเหลวอิมพอกไซค์กราฟต์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิด ที่อุณหภูมิ 90°C เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 4.12  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ LNR-g-2,4-D

จาก รูปที่ 4.12 สัญญาณ  $^1\text{H-NMR}$  ของ LNR-g-2,4-D ปรากฏสัญญาณโปรตอนที่มีสัญญาณ 4.71 ppm เป็นตำแหน่งโปรตอนของ  $-\text{OCOCH}_2\text{O}-$  ใน 2,4-D และปรากฏสัญญาณโปรตอนที่มีสัญญาณ 5.14 ppm เป็นตำแหน่งโปรตอนของ  $-\text{C}=\text{CH}-$  ในหน่วยไอโซพรีนบนโครงสร้างโมเลกุลข้างธรรมชาติ

ตารางที่ 4.8 สัญญาณ  $^1\text{H-NMR}$  ที่สำคัญของ LNR-g-2,4-D

Proton Resonance	Chemical shift (ppm)
$\text{CH}_3$	1.66
$\text{CH}_2$	2.03
$-\text{C}=\text{CH}-$ of isoprene unit	5.14
$-\text{OCOCH}_2\text{O}-$ of 2,4-D	4.71
	2.70

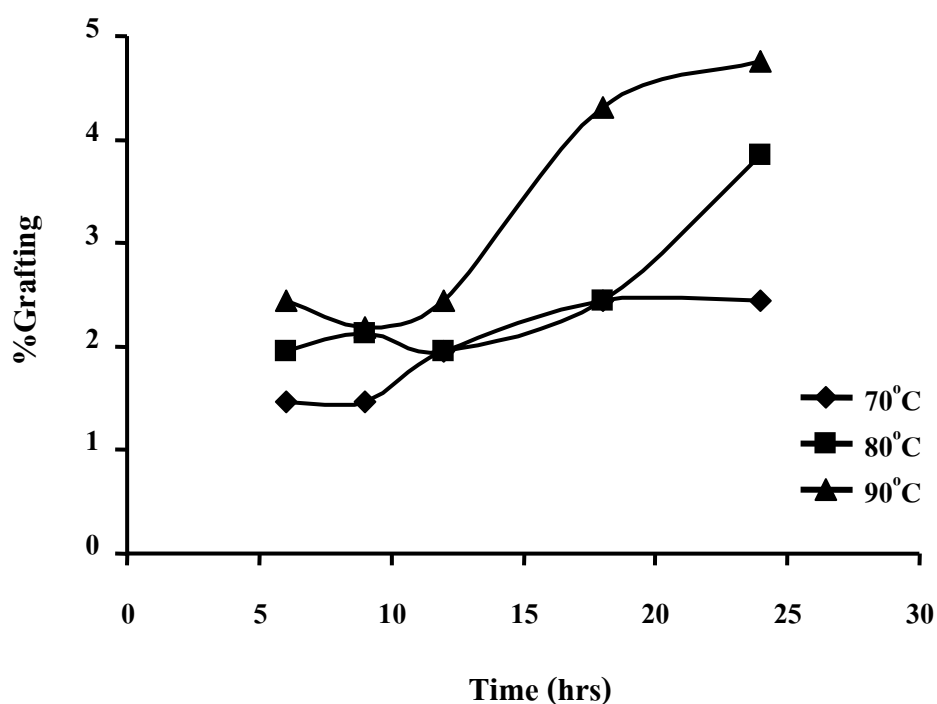
ร้อยละการกราฟต์ของสารฆ่าวัชพืช 2,4-D บนโมเลกุลของยางธรรมชาติ หาได้โดยใช้เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ดังนี้

$$\% \text{ Grafting} = \frac{A_{4.71}}{A_{4.71} + 2A_{5.14}} \times 100$$

เมื่อ  $A_{4.71}$  = พื้นที่ใต้พีคของโปรตอนในโครงสร้างของ  $-\text{OCOCH}_2\text{O}-$  ของ 2,4-D

$A_{5.14}$  = พื้นที่ใต้พีคของโปรตอนในโครงสร้างของ  $-\text{C}=\text{CH}-$  ของหน่วยไอโซพรีนบนโมเลกุลยางธรรมชาติ

ร้อยละการกราฟต์ของยางธรรมชาติเหลวไอพอกไซค์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก หาโดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  แสดงในรูปที่ 4.13

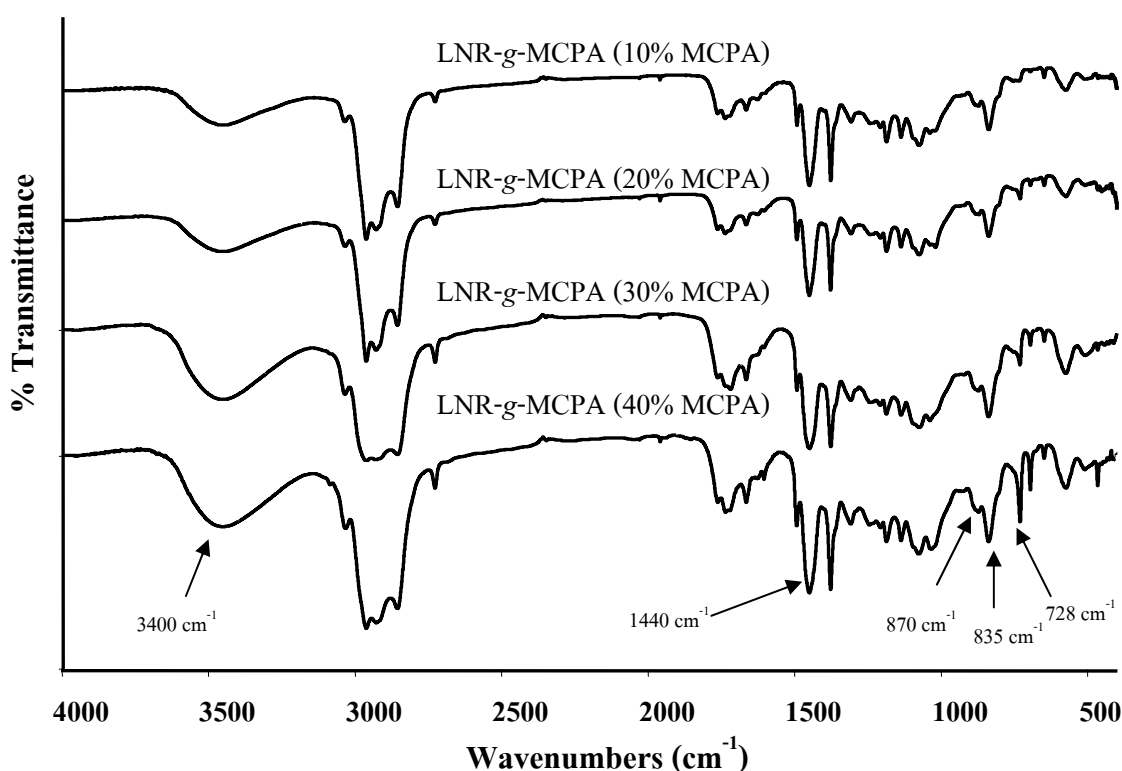


รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างการกราฟต์กับเวลา ของ 2,4-D บน LNR ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C วิเคราะห์โดย  $^1\text{H-NMR}$

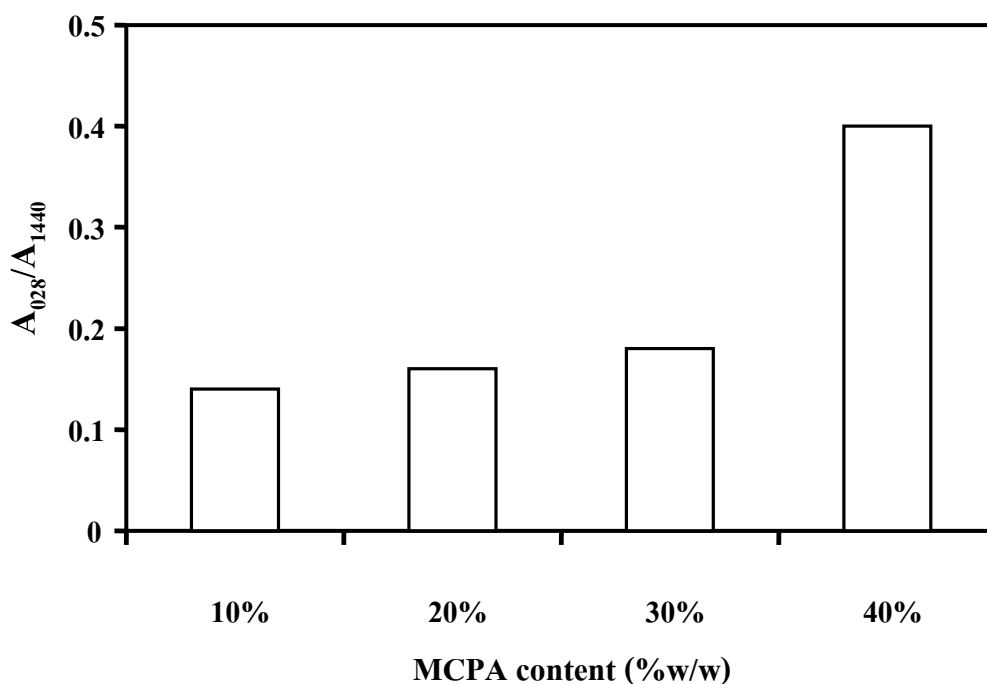
จากรูปที่ 4.13 พบว่าสัดส่วนการกราฟต์มีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิคาดว่าทำให้เพิ่มโอกาสมากขึ้นที่โมเลกุลของสารตัวเร่งไตรเอทิลามีนเข้าทำปฏิกิริยา เกิดสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนของไตรเอทิลามีน กับกรด 2,4-D และจากผลการทดลองเลือกใช้ปฏิกิริยาการกราฟต์ระหว่างยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์ กับ 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ในการเตรียม LNR-g-2,4-D เพื่อศึกษาการปลดปล่อย

#### 4.3.2 เตรียมสารนำวัชพืชพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์กับกรด 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซิดิก (MCPA)

การเตรียม LNR-g-MCPA จากยางธรรมชาติเหลววิพอกไซค์กับกรด 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) สามารถติดตามแนวโน้มการกราฟต์ของ MCPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลว โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1440}}$  กับปริมาณ MCPA ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ดังแสดงในรูปที่ 4.14 และรูปที่ 4.15



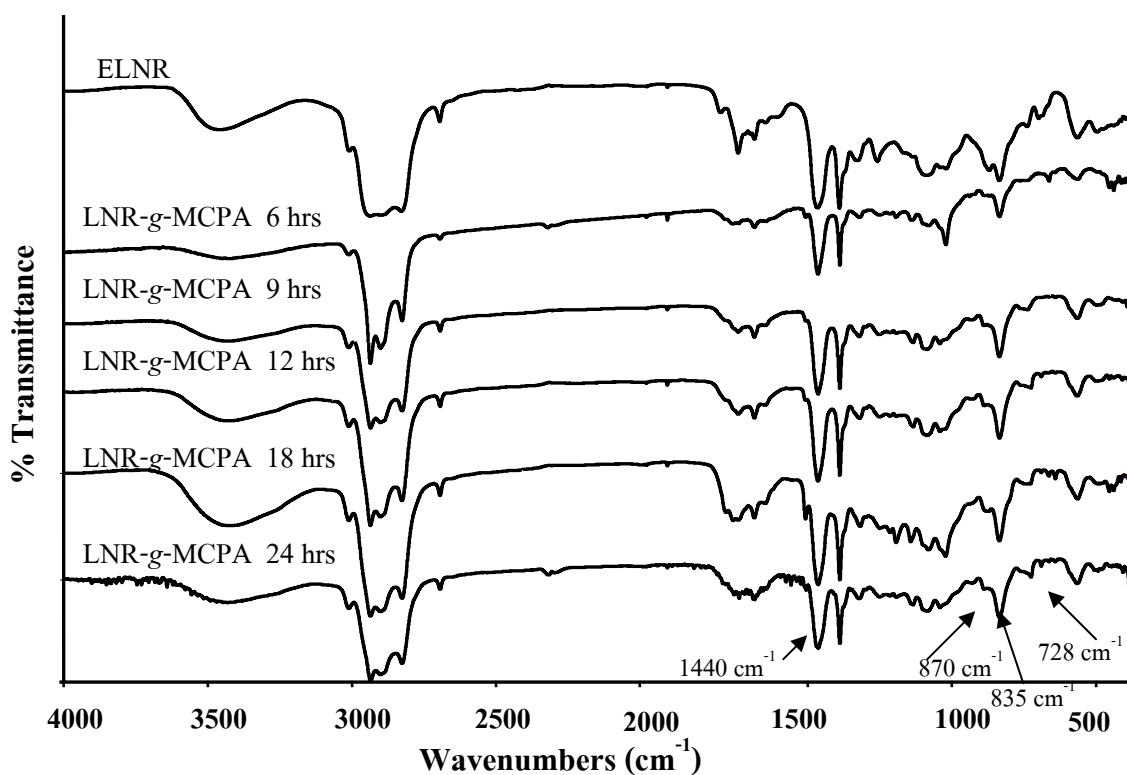
รูปที่ 4.14 FT-IR spectra ของปริมาณ MCPA ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ในการเตรียม LNR-g-MCPA ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง



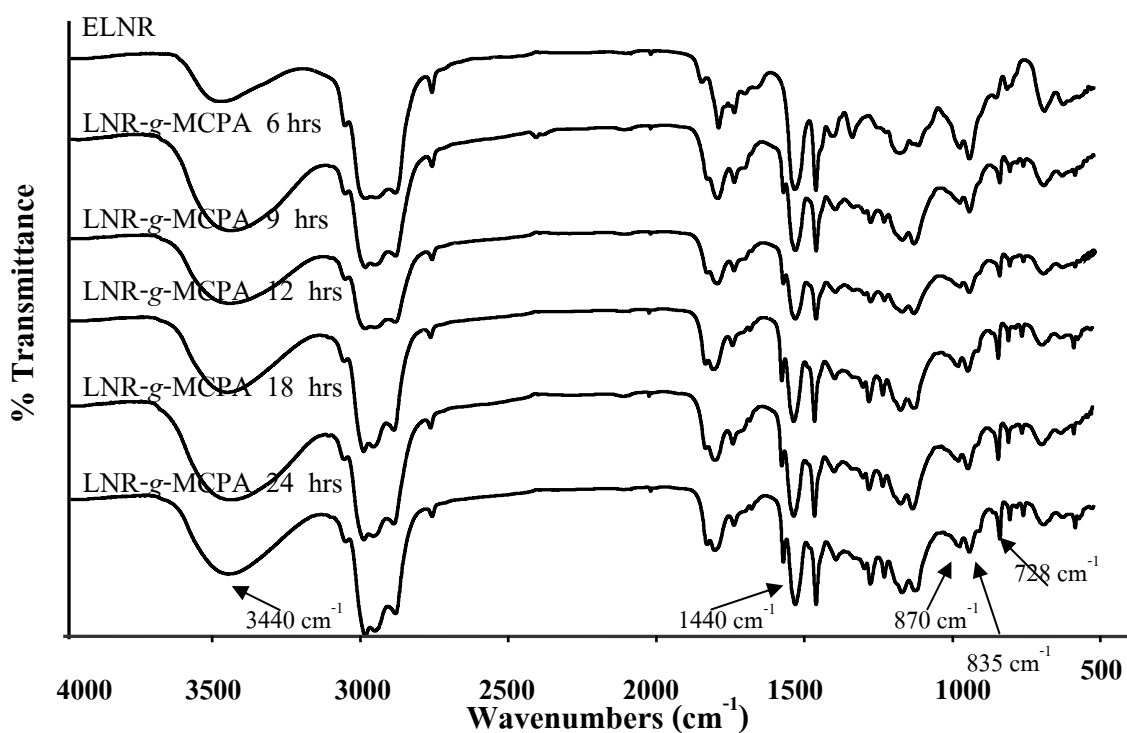
รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1440}}$  กับปริมาณ MCPA ที่ใช้ 10, 20, 30 และ 40 % w/w ในการเตรียม LNR-g-MCPA ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.14 ปรากฏเลขคลื่นที่สำคัญคือ  $728 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของพันธะระหว่าง C-Cl และเลขคลื่น  $1440 \text{ cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นแบบงอของ C-H ของ  $\text{CH}_2$  ดังนั้นจึงเลือกใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{A_{728}}{A_{1440}}$  กับปริมาณ MCPA ในการเตรียม LNR-g-MCPA ปรากฏว่าปริมาณของ MCPA ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่ 40 % w/w เกิดแนวโน้มการกราฟต์มากที่สุด ดังรูปที่ 4.15 ถ้าใช้ปริมาณของ MCPA สูงมากกว่า 40 % w/w มีผลปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นทำให้เกิดเจล เนื่องจาก มีโอกาสเกิดการเชื่อมโยงของหมู่อีพอกไซด์ที่เหลืออยู่ภายในสถานะที่เป็นกรด

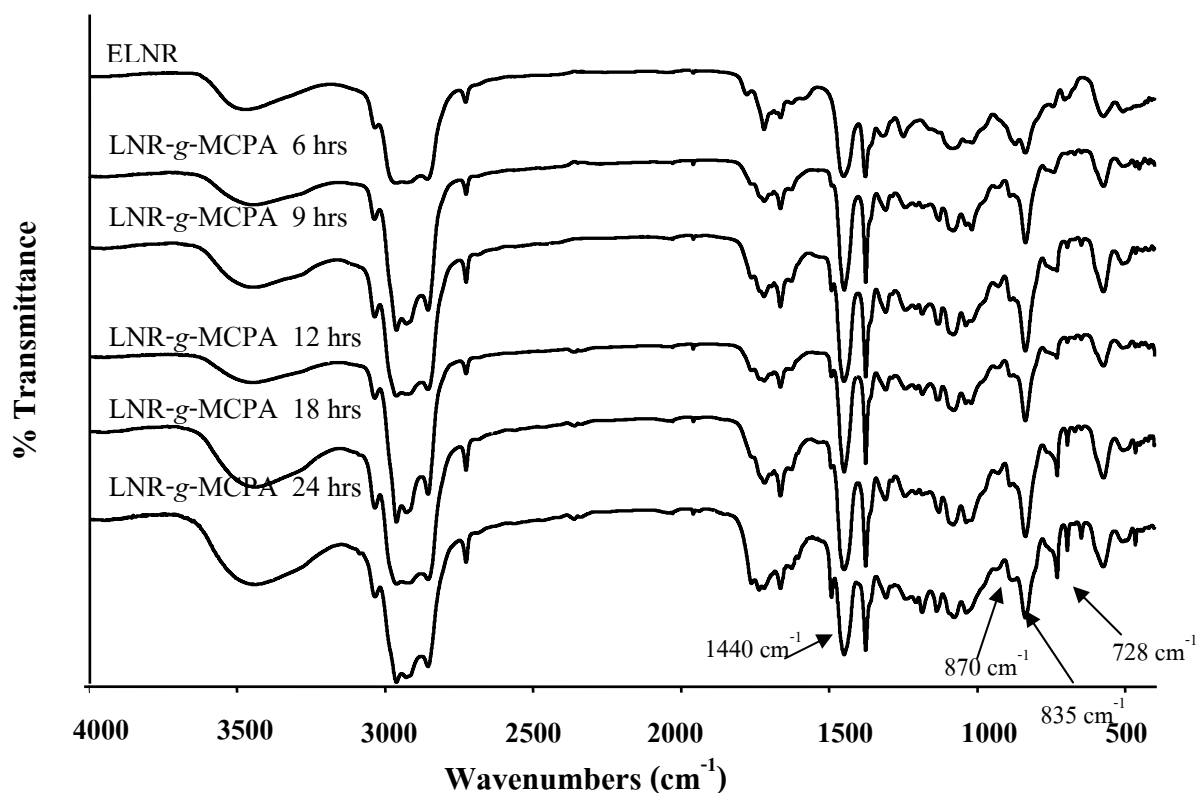
การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับ กรด 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid 40 % w/w ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C ที่เวลา 6, 9, 12, 18 และ 24 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.16, 4.17 และ 4.18



รูปที่ 4.16 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-MCPA ที่อุณหภูมิ 70°C ที่เวลาต่าง ๆ



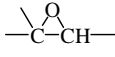
รูปที่ 4.17 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-MCPA ที่อุณหภูมิ 80°C ที่เวลาต่าง ๆ



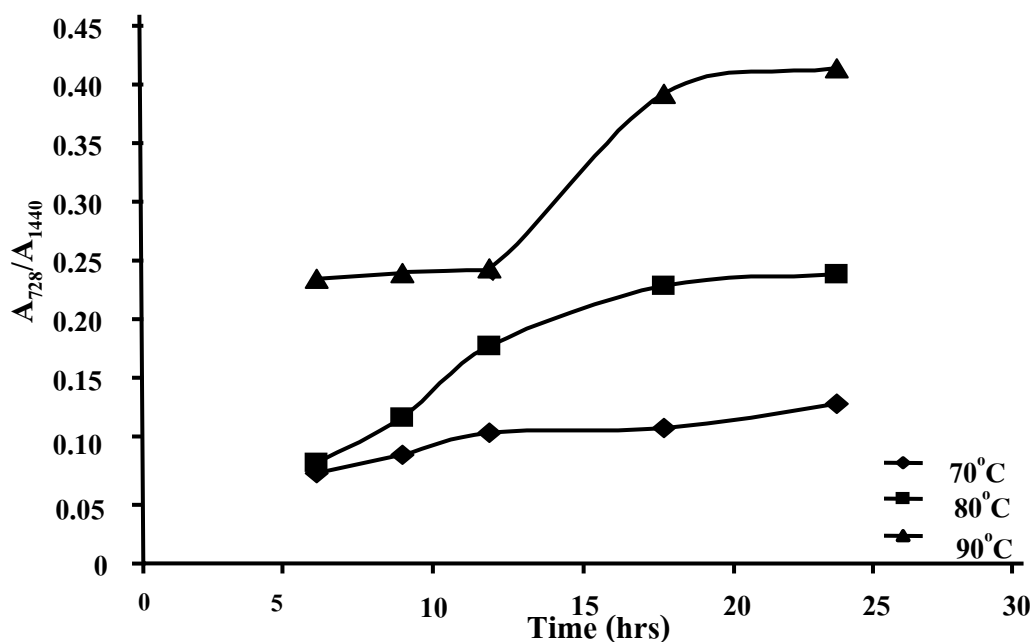
รูปที่ 4.18 FT-IR spectra ของ ELNR และ LNR-g-MCPA ที่อุณหภูมิ 90°C ที่เวลาต่าง ๆ

รูปที่ 4.16, 4.17 และ 4.18 แสดง FT-IR spectra ของ LNR-g-MCPA ปรากฏเลขคลื่นที่สำคัญ คือ 728 cm<sup>-1</sup> เป็นพีคที่เกิดจากการสั่นแบบยืดของพันธะ C-Cl และเลขคลื่น 1440 cm<sup>-1</sup> เกิดจากการสั่นแบบงอของ C-H ของ CH<sub>3</sub> ในโครงสร้างยางธรรมชาติ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้พีคที่เลขคลื่น 728 ซึ่งเป็นพันธะ C-Cl เพิ่มขึ้นตามระยะเวลา แสดงว่ามีการกราฟต์ติดของ MCPA บนสายไซโมเลกุลของยางธรรมชาติ และปรากฏแบนด์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แบบแผนการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของ LNR-g-MCPA โดยเทคนิค FT-IR

Vibration modes	Wavenumbers (cm <sup>-1</sup> )
C-H bending of CH <sub>3</sub>	1375
C-H bending of CH <sub>2</sub>	1440
=C-H <i>cis</i>	835
	870
C-Cl	728
OH	3400
C=O (ester)	1758
C-O (ester)	1059

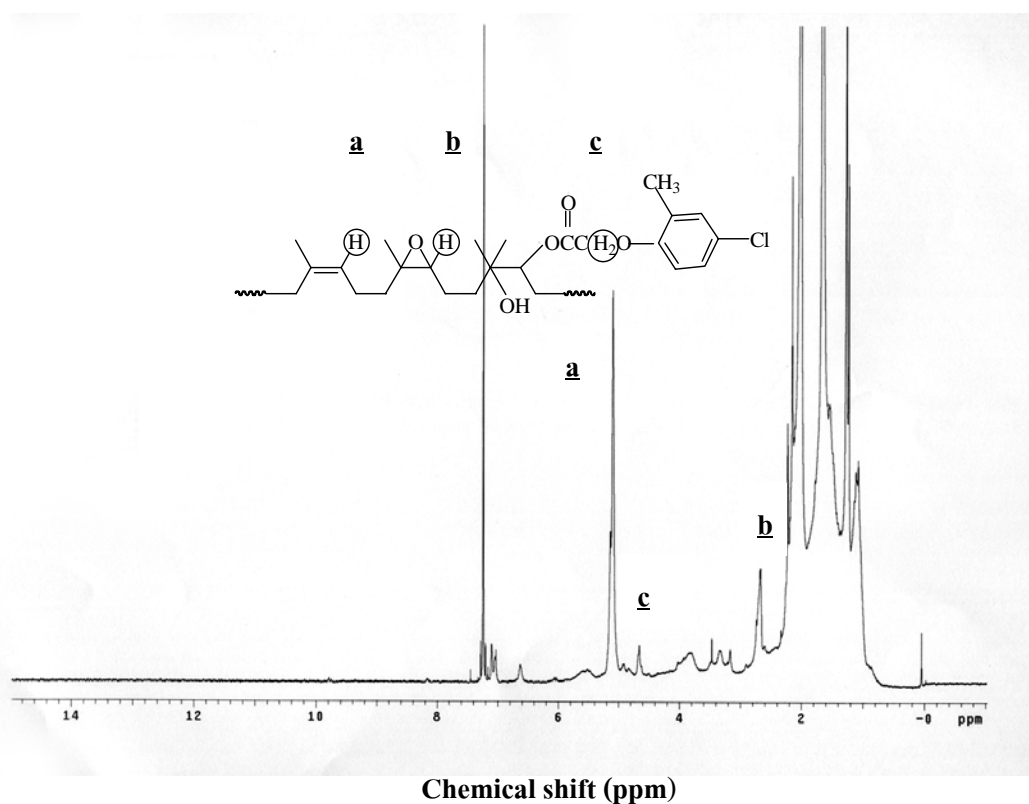
การเตรียมสารนำวัชพืชพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C วิเคราะห์ผลโดย FT-IR สามารถคำนวณเปอร์เซ็นต์การกราฟต์โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่าง  $A_{728}/A_{1440}$  กับเวลาของ MCPA บน LNR



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างแนวโน้มการกราฟต์  $A_{728}/A_{1440}$  กับเวลาของ MCPA บน LNR ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C วิเคราะห์โดย FT-IR

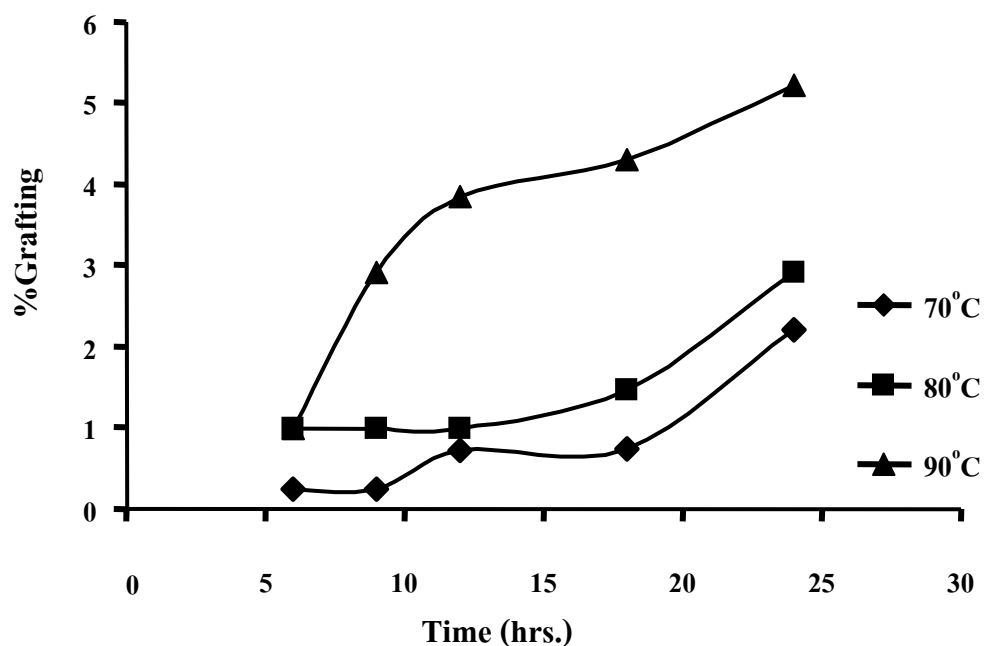


จากรูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างแนวโน้มการกราฟต์  $A_{728}/A_{1440}$  กับเวลาของ MCPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลว พบว่าแนวโน้มสัดส่วนการกราฟต์เพิ่มขึ้นตามลำดับเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน แบนด์การดูดกลืนแสงที่สำคัญของหมู่ฟังก์ชันของ LNR-g-MCPA แสดงในตารางที่ 4.8



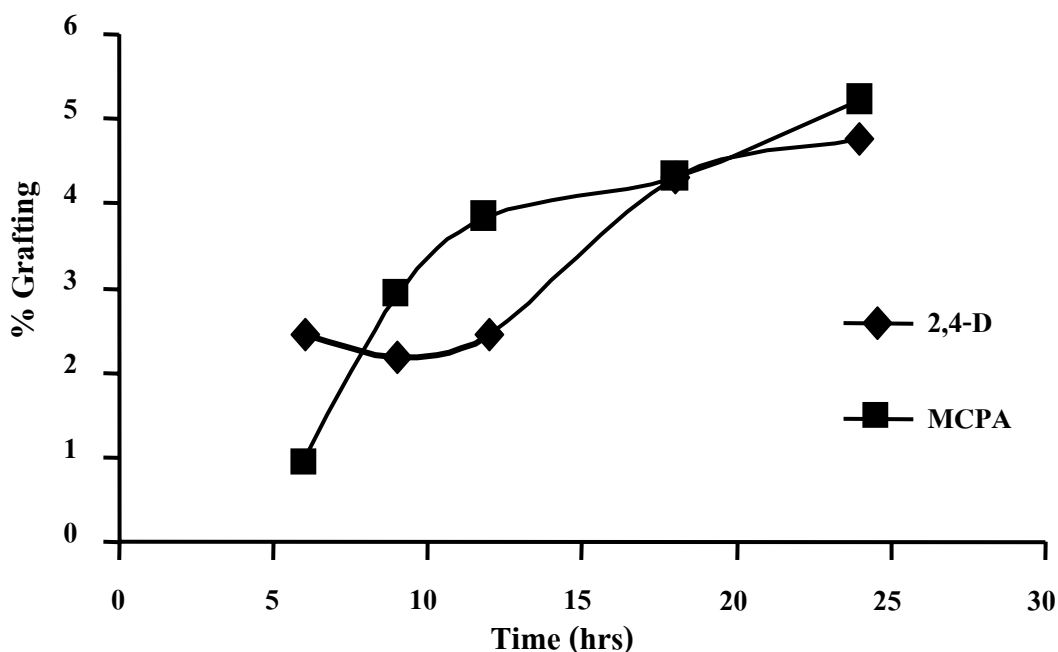
รูปที่ 4.20  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของ LNR-g-MCPA

จากรูปที่ 4.20 ปรากฏสัญญาณโปรตอนของ  $-\text{OCOCH}_2\text{O}-$  ในสารฆ่าวัชพืช MCPA ที่สัญญาณ 4.65 ppm และปรากฏสัญญาณโปรตอนของ  $-\text{C}=\text{CH}-$  ในยางธรรมชาติที่สัญญาณ 5.14 ppm ร้อยละการกราฟต์ของ MCPA บนยางธรรมชาติแสดงผลในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 ความสัมพันธ์ระหว่างการกราฟต์กับเวลาของ MCPA บน LNR ที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C วิเคราะห์โดย  $^1\text{H-NMR}$

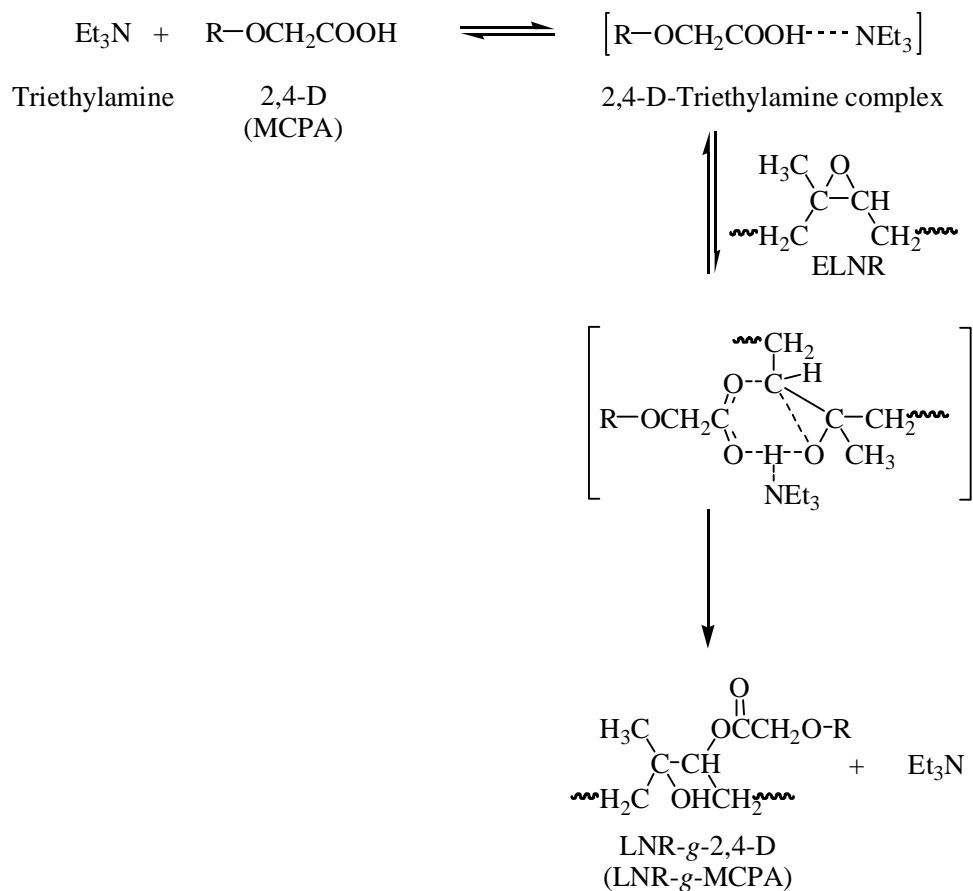
จากรูปที่ 4.21 แนวโน้มการกราฟต์เป็นไปในทิศทางเดียวกัน คือ แนวโน้มการกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทั้งที่อุณหภูมิ 70, 80 และ 90°C เนื่องจากปฏิกิริยาการกราฟต์เกิดขึ้นมาจากการที่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้มากขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นจึงส่งผลต่อปฏิกิริยาการกราฟต์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวกับกรด 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซิดิก มากขึ้นด้วยและเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น กรด 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซิดิก มีโอกาสเข้าไปทำปฏิกิริยาบนโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวมากขึ้นด้วย และจากผลการทดลองเลือกทำปฏิกิริยาการกราฟต์ระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ กับกรด 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง คำนวณร้อยละการกราฟต์ได้เท่ากับ 5.2



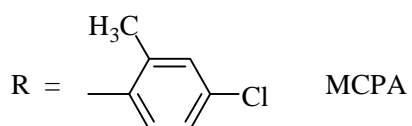
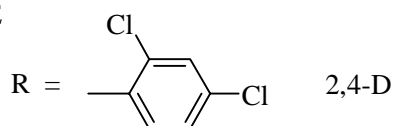
รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างการกราฟต์กับเวลาของ 2,4-D และ MCPA บน LNR ที่อุณหภูมิ 90°C

จากรูปที่ 4.22 ผลปรากฏว่าแนวโน้มการกราฟต์ระหว่าง 2,4-D และ MCPA บนโมเลกุลยางธรรมชาติเหลวมีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกันคือ เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

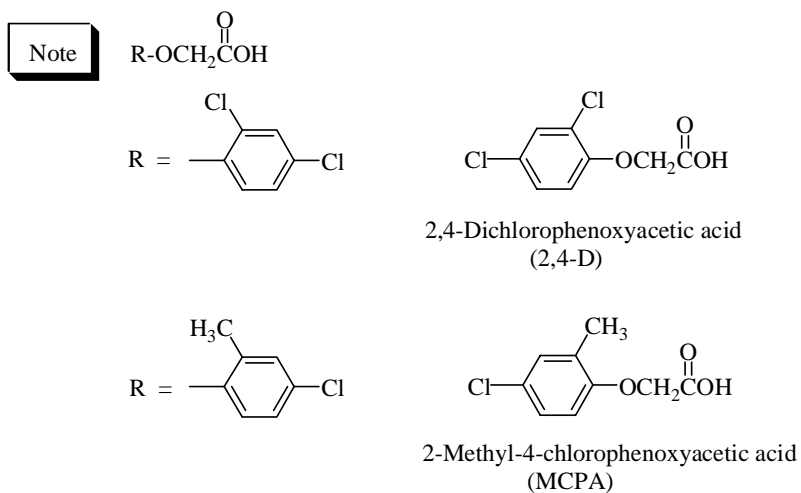
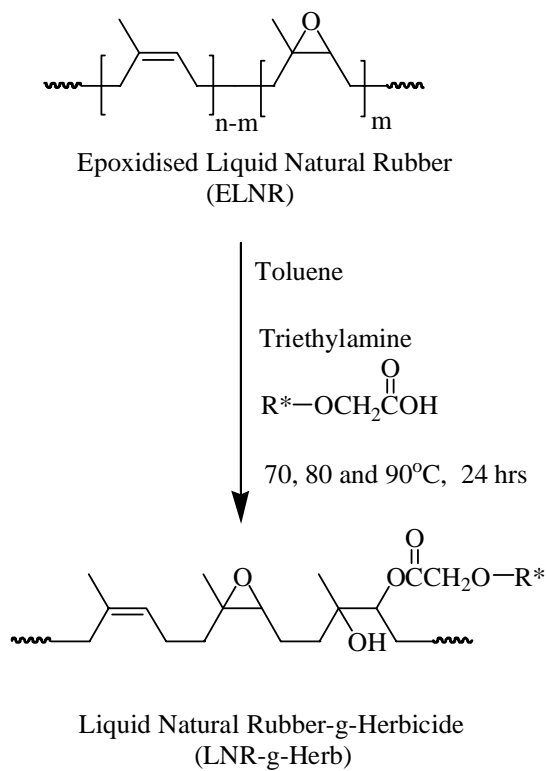
ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง ELNR กับ MCPA โดยใช้ไตรเอทิลามีนในโทลูอีน กลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ที่คาดว่าจะเกิดขึ้นคือ สารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนของไตรเอทิลามีนกับกรด (2,4-D หรือ MCPA) บทบาทสำคัญของไตรเอทิลามีน ในการช่วยเร่งปฏิกิริยาของ ELNR และ 2,4-D หรือ MCPA คาดว่าเป็นเช่นเดียวกับปฏิกิริยาระหว่าง Phenyl glycidyl ether กับกรดเบนโซอิก (Tanaka, 1967) นำเสนอกลไกที่คาดว่าจะเกิดขึ้น ในกรณีที่ใช้อิมินตติยภูมิเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้



NOTE

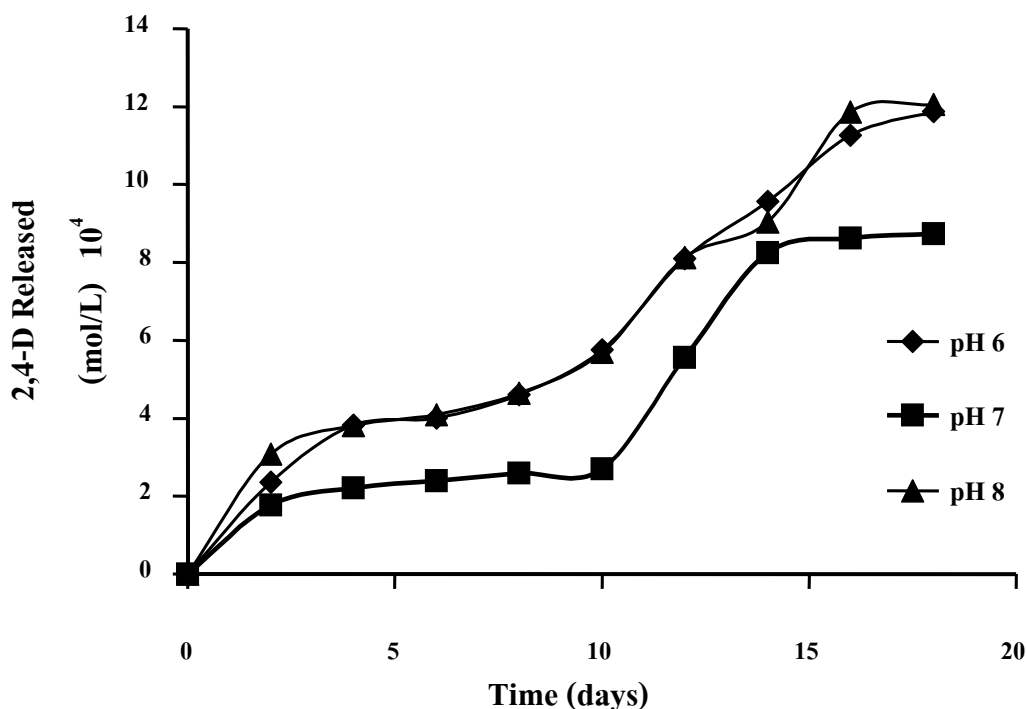


ขั้นตอนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการเตรียมขามาวัวพืชพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติอีพอกไซด์  
กับอนุพันธ์ของกรดฟีนอกซีแอซิดิก



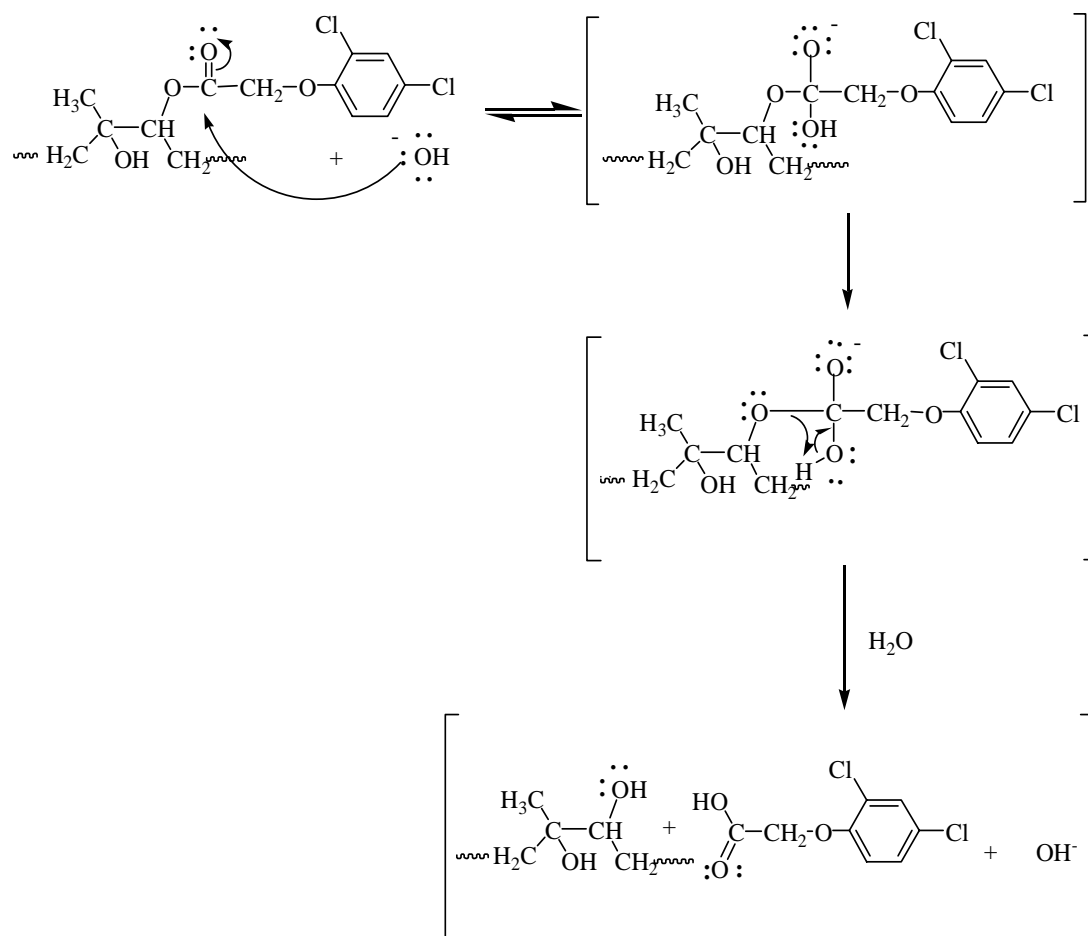
#### 4.4 ศึกษาการปลดปล่อยของสารฆ่าวัชพืชพอลิเมอร์

4.4.1 ศึกษาปริมาณการปลดปล่อยของ 2,4-D จาก LNR-g-2,4-D ที่ pH 6, 7 และ 8 ที่ อุณหภูมิห้อง (27°C) เป็นเวลา 20 วัน โดยใช้ UV-visible Spectrophotometer แสดงดังรูปที่ 4.23

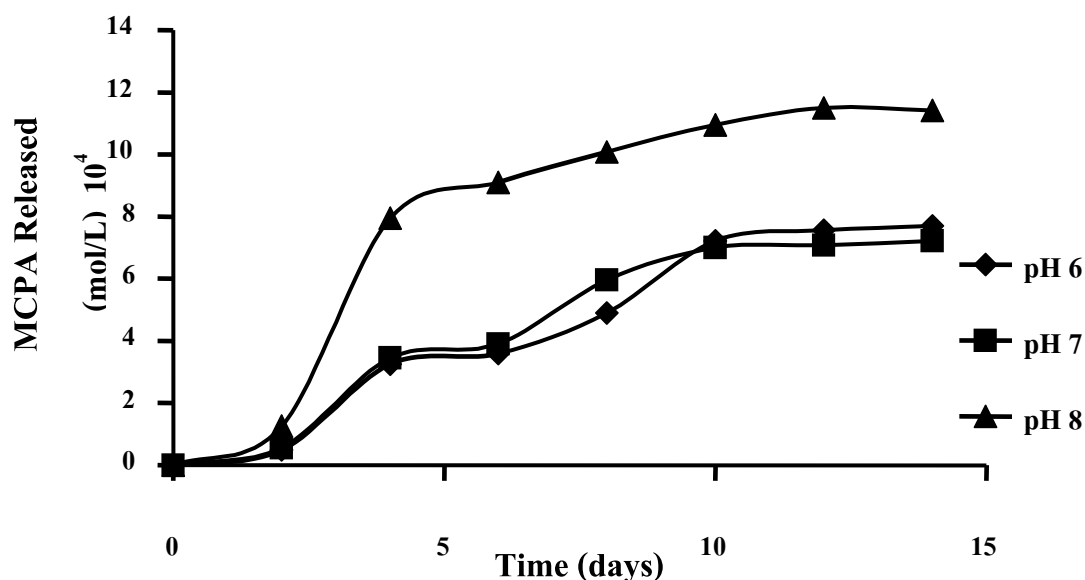


รูปที่ 4.23 ปริมาณการปลดปล่อยของ 2,4-D กับเวลา จาก LNR-g-2,4-D ที่ pH 6, 7 และ 8

จากรูปที่ 4.23 การปลดปล่อยของ 2,4-D จาก LNR-g-2,4-D ที่ pH 6, 7 และ 8 พบว่า แนวโน้มการปลดปล่อยเป็นไปในทิศทางเดียวกันคือ มีการปลดปล่อยแบบช้า ๆ ในช่วงแรก จนถึง ในระยะเวลา 10 วัน พบว่ามีการปลดปล่อยที่เร็วขึ้น และพบว่าเมื่อระยะเวลาผ่านไป 14 วัน ที่ระดับ pH 7 มีแนวโน้มการปลดปล่อยค่อนข้างคงที่ โดยปริมาณความเข้มข้นของ 2,4-D ที่ปลดปล่อย ออกมาเท่ากับ  $8.24 \times 10^{-4}$  mol/L ในขณะที่ pH 6 และ pH 8 ปริมาณความเข้มข้นของ 2,4-D ที่ ปลดปล่อยออกมามีค่าสูงขึ้น เป็นผลมาจากการที่สารฆ่าวัชพืชกราฟด์บนโมเลกุลของธรรมชาติ ซึ่งมีหมู่เอสเทอร์อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล หมู่เอสเทอร์เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีที่สภาวะกรด และเบส เนื่องจากโครงสร้างของ 2,4-D มีหมู่คลอโรซึ่งเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอนและอยู่ที่ตำแหน่ง ออโธมีผลต่อการที่กรดและเบสเข้าทำปฏิกิริยาในกระบวนการไฮโดรไลซิส การไฮโดรไลซิสที่ดีทั้ง ในสภาวะกรดและเบส จึงส่งผลต่อปริมาณความเข้มข้นของ 2,4-D ที่ปลดปล่อยออกมาสูงที่ระดับ pH 6 และ 8 กลไกการไฮโดรไลซิสที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้



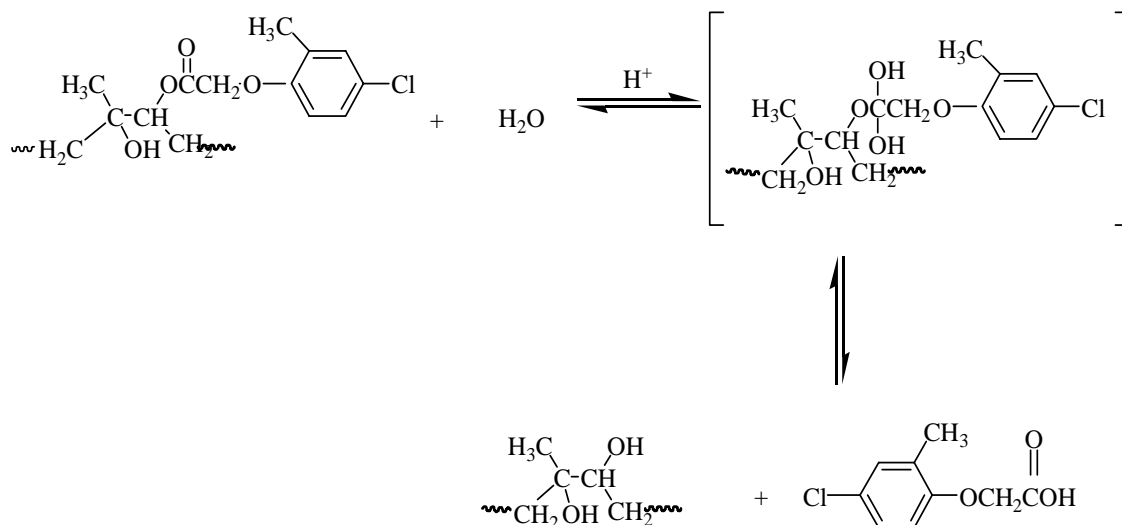
4.4.2 ศึกษาปริมาณการปลดปล่อยของ MCPA จาก LNR-g-MCPA ที่ pH 6, 7 และ 8 ที่อุณหภูมิห้อง (27°C) เป็นเวลา 15 วัน โดยใช้ UV-visible Spectrophotometer ดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 ปริมาณการปลดปล่อยของ MCPA กับเวลา จาก LNR-g-MCPA ที่ pH 6, 7 และ 8

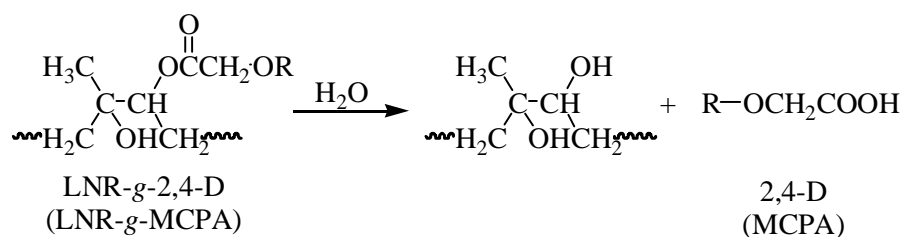
จากรูปที่ 4.24 การปลดปล่อยของ MCPA จาก LNR-g-MCPA มีการปลดปล่อยออกเป็น 2 ส่วน คือ ที่ pH 8 พบว่าการปลดปล่อยแบบเร็วในช่วงแรก และมีแนวโน้มการปลดปล่อยแบบค่อย ๆ ปลดปล่อย ซึ่งที่ pH 8 มีแนวโน้มการปลดปล่อยสูงที่สุด ส่วนที่ pH 6 และ pH 7 มีแนวโน้มการปลดปล่อยมีลักษณะเดียวกันคือ ปลดปล่อยเร็วในช่วงแรก จนถึงระยะเวลา 10 วัน ที่ระดับ pH 7 การปลดปล่อยมีแนวโน้มค่อนข้างคงที่ โดยปริมาณความเข้มข้นของ MCPA ที่ปลดปล่อยออกมาเท่ากับ  $7.01 \times 10^{-4}$  mol/L ในขณะที่ pH 6 มีการปลดปล่อยปริมาณความเข้มข้นของ MCPA ที่ค่อนข้างใกล้เคียงกับ pH 7 อาจเนื่องมาจากโครงสร้างของ MCPA ที่มีหมู่เมทิลซึ่งอยู่ที่ตำแหน่งออโรเป็นหมู่ที่ใหญ่เมื่อเทียบกับหมู่คลอโรของ 2,4-D ทำให้เกิดการไฮโดรไลซ์ยากขึ้นในสภาวะกรด กลไกการไฮโดรไลซิสที่คาดว่าจะเกิดขึ้นโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้





เมื่อเปรียบเทียบการปลดปล่อยระหว่าง 2,4-D และ MCPA พบว่า ปริมาณการปลดปล่อยของ MCPA สูงกว่าของ 2,4-D ระยะเวลาที่ใช้ในการปลดปล่อย 2,4-D ใช้ระยะเวลานานกว่าของ MCPA แต่ขณะเดียวกันค่าความเป็นพิษระหว่าง 2,4-D และ MCPA พบว่า 2,4-D มีค่า LD<sub>50</sub> เท่ากับ 764 mg/kg ส่วน MCPA มีค่า LD<sub>50</sub> เท่ากับ 1,160 mg/kg แสดงให้เห็นว่า 2,4-D มีค่าความเป็นพิษมากกว่า MCPA

ปฏิกิริยาการปลดปล่อยที่เกิดขึ้นจากสารฆ่าวัชพืชในรูปพอลิเมอร์ โดยการไฮโดรไลซิสพันธะเอสเทอร์ในยางธรรมชาติ ได้สารฆ่าวัชพืช คือ 2,4-D และ MCPA และยางธรรมชาติเหลวในรูปไดออกไซด์ เช่นเดียวกับ กรณีการไฮโดรไลซิสของสารเร่งน้ำยางในรูปพอลิเมอร์ดังนี้ (Soutif *et al.*, 1993)



NOTE

