

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

แหล่งผลิตยางธรรมชาติที่ใหญ่ที่สุดในโลกคือ แถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้คิดเป็นร้อยละ 90 ของแหล่งผลิตทั้งหมด ส่วนที่เหลือมาจากแอฟริกากลาง ซึ่งพันธุ์ยางที่ปลูกในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ คือ พันธุ์ฮีเวียบราซิลเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) น้ำยางที่กรีดได้จากต้นจะเรียกว่าน้ำยางสด (Field latex) น้ำยางที่ได้จากต้นยางมีลักษณะเป็นอนุภาคเล็ก ๆ กระจายอยู่ในน้ำ มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว มีสภาพเป็นคอลลอยด์ มีปริมาณของแข็งประมาณร้อยละ 27 - 48 pH 6.5 - 7 น้ำยางมีความหนาแน่นประมาณ 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีความหนืด 12-15 เซนติพอยส์ ส่วนประกอบในน้ำยางสดแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยาง 35% ส่วนที่ไม่ใช่ยาง 65 %

2.1.1 ส่วนประกอบของน้ำยาง (เสาวนีย์, 2540)

น้ำยางธรรมชาติเป็นสารที่ไม่บริสุทธิ์ เมื่อกรีดมาจากต้นยางมีปริมาณของเนื้อยางแห้งอยู่ระหว่าง 25-45 เปอร์เซ็นต์ ความแตกต่างระหว่างปริมาณสารที่เป็นของแข็งและสารที่เป็นเนื้อยางแห้งประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด	27-48
เนื้อยางแห้ง	25-45
สารพวกโปรตีน	1-1.5
สารพวกเรซิน	1-1.25
จีเอ็ม	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
น้ำ	ส่วนที่เหลือจนครบ 100

ส่วนประกอบต่างๆ ในน้ำยางสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ

1. ส่วนที่เป็นเนื้อยาง

1.1 อนุภาคยาง

อนุภาคยางถูกห่อหุ้มด้วยสารจำพวกไขมันและโปรตีน โดยโปรตีนนี้จะอยู่ชั้นนอกและอาจมีโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โปแตสเซียม และทองแดง ปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อยประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยปกติอนุภาคยางจะแขวนลอยในน้ำ ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีชื่อทางเคมีว่า ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4 Polyisoprene) มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.92 กรัมต่อมิลลิลิตร ลักษณะอนุภาคยางเป็นรูปค่อนข้างทรงกลมมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันมาก คือ อยู่ระหว่าง 0.02 μm จนถึง 4 μm อนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดมากกว่า 0.4 μm โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.2 μm เมื่อนำน้ำยางสดมาปั่นด้วยความเร็วสูง พบว่าอนุภาคยางที่มีขนาดใหญ่จะแยกตัวออกจากชั้นน้ำขึ้นมาอยู่ด้านบนซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นน้ำยางข้น ส่วนอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กจะปนอยู่กับหางน้ำยาง สามารถแยกออกโดยการทำให้จับตัวเป็นก้อนด้วยกรด

1.2 โปรตีน

ส่วนของสารพวกโปรตีนที่ห่อหุ้มอยู่ตรงผิวรอบนอกของอนุภาคยางมีอยู่ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ของโปรตีนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำยาง ส่วนที่เหลือประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์จะอยู่ในชั้นน้ำและอีก 25 เปอร์เซ็นต์จะปะปนอยู่ในส่วนของลูทอยด์

1.3 ไขมัน

ไขมันซึ่งเกาะอยู่ระหว่างผิวของอนุภาคยางและโปรตีน ส่วนใหญ่เป็นสารพวกฟอสโฟไลปิดชนิด α -Lecithin เชื่อว่าทำหน้าที่ยึดโปรตีนให้เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคยาง

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
เนื้อยางไฮโดรคาร์บอน	86
น้ำ กระจายอยู่ในเนื้อยาง	10
สารโปรตีน	1
สารพวกไขมัน	3

2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง

2.1 ส่วนที่เป็นน้ำ หรือ เซรัม

เซรัม (Serum) ของน้ำยางมีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่างๆ คือ

2.1.1 คาร์โบไฮเดรต เป็นสารพวกแป้งและน้ำตาลมีอยู่ในน้ำยางประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ น้ำตาลส่วนใหญ่เป็นชนิด คิวบาซิทอล มีน้ำตาลชนิด กลูโคส ซูโครส ฟรุคโตส ปริมาณเล็กน้อย

2.1.2 โปรตีนและกรดอะมิโนเป็นส่วนที่อยู่ในเซรัมของน้ำยาง ส่วนใหญ่เป็นโปรตีนประเภท อัลฟาไกลูโบลิน

2.2 ส่วนของลูทอยด์ และสารอื่น

2.2.1 ลูทอยด์ มีลักษณะเป็นอนุภาคค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.5 - 3 ไมครอน ห่อหุ้มด้วยเยื่อบาง ๆ ภายในเยื่อบางนี้ จะมีทั้งสารละลายและสารแขวนลอยมีค่า pH = 5.5 ส่วนใหญ่ประกอบด้วยโปรตีน โดยมีโปรตีนที่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ และมีส่วนของโปรตีนที่ไม่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์

2.2.2 อนุภาคเฟรย์-วิสลิง (Frey - wysling) เป็นสารที่ไม่ใช่ยางมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่ายางแต่ความหนาแน่นน้อยกว่า มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีผนังล้อมรอบสองชั้น มีปริมาณไม่มากนักประกอบด้วยสารเม็ดสีพวกคาโรทีนอยด์ซึ่งทำให้ยางมีสีเหลืองเข้ม สามารถรวมตัวกับแอมโมเนียและแยกตัวออกจากยางมาอยู่ในส่วนของเซรัม

น้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยาง จะคงสภาพความเป็นน้ำยางอยู่ได้ไม่เกิน 6 ชั่วโมง เนื่องจากแบคทีเรียในอากาศ และจากเปลือกของต้นยางขณะกรี๊ดยางจะลงไปในน้ำยาง และกินสารอาหารที่อยู่ในน้ำยาง เช่น โปรตีน น้ำตาล ฟอสโฟไลปิด โดยแบคทีเรียจะเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นหลังจากแบคทีเรียกินสารอาหาร คือ จะเกิดการย่อยสลายได้เป็นก๊าซชนิดต่างๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน เริ่มเกิดการบูดเน่าและส่งกลิ่นเหม็น การที่มีกรดที่ระเหยง่ายเหล่านี้ในน้ำยางเพิ่มมากขึ้น จะส่งผลให้ค่า pH ของน้ำยางเปลี่ยนแปลงลดลง ดังนั้นน้ำยางจึงเกิดการสูญเสียสภาพ ซึ่งสังเกตได้จาก น้ำยางจะค่อย ๆ หนืดขึ้น เนื่องจากอนุภาคของยางเริ่มจับตัวเป็นเม็ดเล็กๆ และจับตัวเป็นก้อนใหญ่ขึ้น จนน้ำยางสูญเสียสภาพโดยน้ำยางจะแยกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยาง และส่วนที่เป็นเซรัม ดังนั้นเพื่อป้องกันการสูญเสียสภาพของน้ำยางไม่ให้อนุภาคของเม็ดยางเกิดการรวมตัวกันเองตามธรรมชาติ จึงมีการใส่สารเคมีลงไปในน้ำยางเพื่อเก็บรักษาน้ำยางให้คงสภาพเป็นของเหลว โดยสารเคมีที่ใช้ในการเก็บรักษาน้ำยางเรียกว่า สารป้องกันการจับตัว (Anticoagulant) ได้แก่ แอมโมเนีย โซเดียมซัลไฟด์ ฟอรัมาลดีไฮด์ เป็นต้น เพื่อที่รักษาน้ำ

ยางไม่ให้อายุเสียหาย การนำยางธรรมชาติไปใช้งานมีอยู่ 2 รูปแบบ คือ ในรูปน้ำยาง และรูปยางแห้ง ในรูปแบบน้ำยางนั้น น้ำยางสดจะถูกนำมาแยกน้ำออกเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของเนื้อยาง โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วรอบสูง ในขณะที่การเตรียมยางแห้งนั้นใช้วิธีการใส่กรดอะซิติกลงในน้ำยางสด การใส่กรดอะซิติกเจือจางลงในยางทำให้น้ำยางจับตัวเป็นก้อน เกิดการแยกชั้นระหว่างเนื้อยางและน้ำ ส่วนน้ำที่ปนอยู่ในยางจะถูกกำจัดออกไปโดยการรีดด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูกกลิ้ง

2.1.2 รูปแบบของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกเป็นหลายประเภทตามลักษณะรูปแบบของยางดิบ ได้แก่

1. น้ำยาง

- น้ำยางสด มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำนม มีสภาพเป็นคอลลอยด์ หรือ สารแขวนลอย มีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 0.975-0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่า pH ประมาณ 6.5-7.0 ความหนืดของน้ำยางมีค่าประมาณ 12-15 เซนติพอยส์

- น้ำยางข้น คือน้ำยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการเพิ่มความเข้มข้น แล้วจะมีปริมาณเนื้อยางประมาณร้อยละ 55-65 ซึ่งสูงกว่าน้ำยางสดที่มีปริมาณเนื้อยางประมาณร้อยละ 25 - 30 ทำให้สามารถทำการขนส่งได้ง่ายขึ้นเป็นอย่างมาก

2. ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางที่ได้จากการนำน้ำยางมาจับตัวเป็นแผ่นโดยสารเคมีที่ใช้จะต้องตามเกณฑ์ที่กำหนด ส่วนการทำให้แห้งอาจใช้วิธีการผึ่งลมในที่ร่ม หรือ อบในโรงอบก็ได้แต่ต้องปราศจากควัน

3. ยางแผ่นรมควัน วัตถุดิบที่ใช้ คือ น้ำยางพาราสด กระบวนการผลิตคือ นำน้ำยางสดมาผ่านกระบวนการทำเป็นยางดิบ พิมพ์ลาย อบ รมควัน คัดคุณภาพแผ่นยางและส่งจำหน่าย

4. ยางเครพ (Crepe Rubber) เป็นยางที่ได้จากการนำเศษยางไปรีดด้วยเครื่องรีดยางสองลูกกลิ้ง โดยทั่วไปเรียกว่า เครื่องเครพ จะมีการใช้น้ำในการทำความสะดวกในระหว่างการรีดเพื่อนำสิ่งสกปรกออกจากยางในขณะที่รีดยาง เนื่องจากยางที่ใช้โดยมากเป็นยางที่มีมูลค่าต่ำมีสิ่งสกปรกเจือปนค่อนข้างมาก หลังจากรีดในเครื่องเครพแล้วจะนำยางไปผึ่งแห้ง หรืออบแห้งด้วยลมร้อน ยางเครพที่ได้จะมีสีค่อนข้างเข้ม และมีหลายรูปแบบ เช่น ยาง Brown crepe, Flat bark crepe, Skim crepe และ Blanket crepe เป็นต้น ทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์และชนิดของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิต ส่วนยางเครพขาวเป็นยางเครพที่ได้มาจากน้ำยาง ที่มีการกำจัดสารเกิดสีในน้ำยางคือ สารเบต้าแคโรทีน ซึ่งมีสีเหลืองอ่อน โดยการฟอกสียางให้มีสีขาวด้วยสารเคมี

5. ยางแท่ง ก่อนปี 2508 ยางธรรมชาติที่ผลิตขึ้นมา ส่วนใหญ่จะผลิตในรูปของยางแผ่นรมควัน ยางเครพ หรือน้ำยางข้น ซึ่งยางธรรมชาติเหล่านี้จะไม่มีกระบวนการมาตรฐานการจัดชั้นยางที่ชัดเจน ตามปกติจะใช้สายตาในการพิจารณาตัดสินชั้นยาง ต่อมาในปี 2508 สถาบันวิจัยยาง

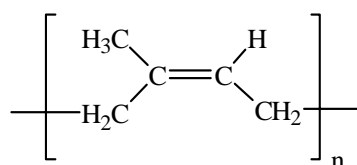
มาเลเซีย (Rubber Research Institute of Malaysia) ได้มีการผลิตยางแท่งขึ้นเป็นแห่งแรก เพื่อปรับปรุงและพัฒนาคุณภาพของยางธรรมชาติให้ได้มาตรฐาน เหมาะสมกับการใช้งาน จนทำให้ยางแท่งเป็นยางธรรมชาติชนิดแรกที่ผลิตมาโดยมีการควบคุมคุณภาพให้ได้มาตรฐาน ตลอดจนมีการระบุคุณภาพของยางดิบที่ผลิตได้แน่นอน

6. ยางแท่งความหนืดคงที่เป็นยางที่ผลิตขึ้นเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการควบคุมความหนืดของยางที่ใช้ในการแปรรูป เช่น อุตสาหกรรมยางท่อ, อุตสาหกรรมทำกาว เป็นต้น

7. ยางskim เป็นยางธรรมชาติที่ได้จากการจับตัวน้ำยางskim (Skim latex) ด้วยกรด แล้วนำยางที่ได้ไปทำการรีดแผ่นและทำให้แห้ง โดยน้ำยางskimเป็นน้ำส่วนที่เหลือจากการทำน้ำยางข้นด้วยการนำน้ำยางสดมาทำการเซนตริฟิวส์ แยกอนุภาคเม็ดยางออกจากน้ำ ซึ่งอนุภาคเม็ดยางเบา กว่าน้ำ ส่วนใหญ่จึงแยกตัวออกไปเป็นน้ำยางข้น น้ำยางข้นที่ได้มีปริมาณเนื้อยางอยู่ร้อยละ 60-63 ส่วนน้ำยางskim คือ ส่วนที่เหลือจากการเซนตริฟิวส์แยกเนื้อยางส่วนใหญ่ออกไปแล้ว ก็ยังมีส่วนของเนื้อยางออกมาด้วย เป็นเนื้อยางที่มีขนาดอนุภาคเล็กๆ มีปริมาณเนื้อยางอยู่ร้อยละ 3-6

2.1.3 โครงสร้างโมเลกุลและสมบัติของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วย *cis*-1,4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1,4-Polyisoprene) มากกว่า 99.99% มีหน่วยไอโซพรีน (Isoprene unit) ประมาณ 3,000-5,000 หน่วยต่อโมเลกุล มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) กว้าง ทำให้มีความสามารถในการแปรรูปได้ดี แสดงโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (*cis*-1, 4-Polyisoprene) ดังนี้



2.1.3.1 สมบัติของยางธรรมชาติ

1. ยางธรรมชาติมีสมบัติดีเยี่ยมในด้านความต้านทานต่อแรงดึง แม้ไม่ได้เติมสารเสริมแรงและความยืดหยุ่นสูงมาก จึงเหมาะที่จะใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์บางชนิด เช่น ถูมือ ยาง ถูยางอนาแม็ ยางรัดของ เป็นต้น

2. ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงพลวัต (Dynamic properties) ที่ดี มีความยืดหยุ่น (Elasticity) สูง ในขณะที่มีความร้อนภายใน (Heat build-up) ที่เกิดขึ้นใช้งานต่ำ และมีสมบัติการ

เหนียวติดกันที่ดี จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางรถบรรทุก ยางล้อเครื่องบิน หรือใช้ผสมกับยางสังเคราะห์ในการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

3. ยางธรรมชาติมีความต้านทานต่อการฉีกขาด (Tear resistance) สูง ทั้งที่อุณหภูมิต่ำและอุณหภูมิสูง จึงเหมาะสำหรับการผลิตยางกระเป๋าน้ำร้อน เพราะในการแกะชิ้นงานออกจากเบ้าในระหว่างกระบวนการผลิตจะต้องดึงชิ้นงานออกจากเบ้าพิมพ์ในขณะที่ร้อน ยางที่ใช้จึงต้องมีค่าความต้านทานต่อการฉีกขาดขณะร้อนสูง

4. ความยืดหยุ่น (Elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับมันหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว

5. สมบัติทางกายภาพ มีค่าความถ่วงจำเพาะของยางธรรมชาติที่ 20°C เท่ากับ 0.934 และมีค่าเพิ่มขึ้นถ้ายางถูกแช่แข็ง หรือถูกยืด ค่าความร้อนจำเพาะที่ 20°C เท่ากับ 0.502 มีความต้านทานไฟฟ้า 10^{15} Ohms-cm ซึ่งใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี

6. ความสามารถในการแปรรูป ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงทำให้แปรรูปได้ยาก จึงต้องทำการบดก่อนแปรรูปทุกครั้ง การบดยางทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลง ทำให้ยางนิ่มลง แต่อาจทำให้เกิดปัญหาต่างๆ เช่น ในกรณีการอัดเบ้าจะเกิดอากาศขัง (Air trap) ในยางได้ง่าย นอกจากนี้ยางธรรมชาติมีสมบัติความเหนียวติด (Tack) ที่ดี ไหลได้ง่าย และมีความต้านทานต่อการฉีกขาดที่อุณหภูมิสูงได้ดี จึงไม่มีปัญหาในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางโดยการอัดเบ้า

7. พฤติกรรมในตัวทำลาย ยางธรรมชาติสามารถเกิดการบวมพองและในบางกรณีสามารถละลายในตัวทำลายอินทรีย์บางชนิดได้สารละลายที่มีความหนืดสูง ยางธรรมชาติที่เกิดการเชื่อมโยงแล้วจะบวมพองในตัวทำลายได้น้อยมาก ขึ้นอยู่กับชนิดตัวทำลายและระดับการเชื่อมโยง ดังนั้นการเชื่อมโยงทางเคมีจะช่วยปรับปรุงความทนทานต่อการบวมพองในตัวทำลายของยางธรรมชาติได้

แม้ว่ายางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีเหมาะสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลักคือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความร้อน เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่อยู่มาก ทำให้ยางว่องไวต่อปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นในระหว่างการผลิตผลิตภัณฑ์จึงต้องมีการเติมสารเคมีบางชนิด (สารในกลุ่มของ Antidegradants) เพื่อยืดอายุการใช้งาน นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีประสิทธิภาพการทนต่อสารละลายไม่มีขี้ น้ำมันและสารเคมีต่ำ จึงไม่สามารถใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับสิ่งต่าง ๆ

2.2 ยางธรรมชาติเหลว (Liquid natural rubber, LNR)

ยางธรรมชาติเหลว มีชื่อย่อเรียกว่า LNR ได้จากการนำยางธรรมชาติมาทำให้โมเลกุลของยางเกิดการสลายตัวตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือเป็นกระบวนการตัดโซ่โมเลกุลของไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทำให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำลง จนกระทั่งยางมีความหนืดต่ำ สามารถไหลได้ที่อุณหภูมิห้อง หรือที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส

2.2.1 สมบัติทางกายภาพ

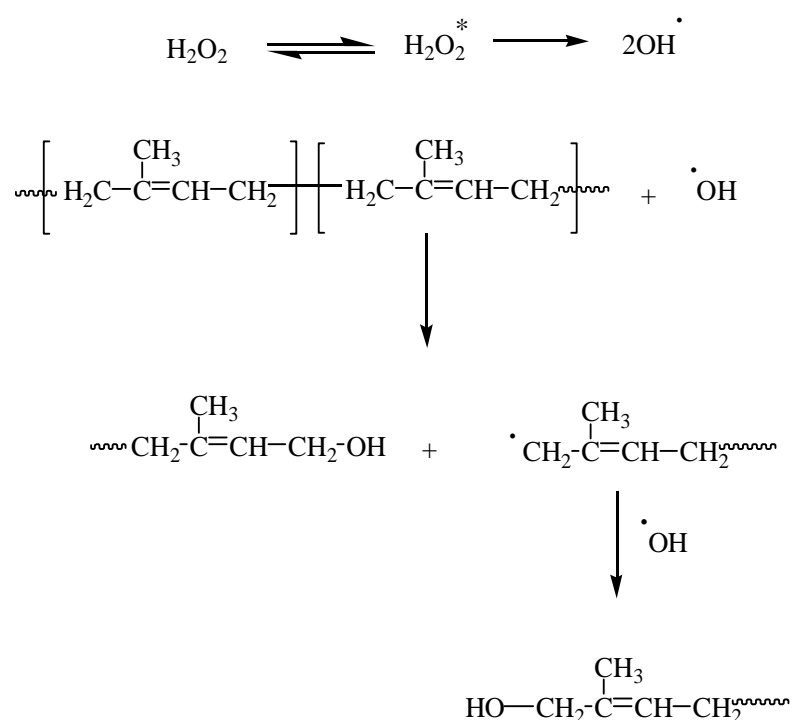
ยางธรรมชาติเหลวประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียวกับยางธรรมชาติ และมีองค์ประกอบอื่น ๆ เหมือนกับยางธรรมชาติ ได้แก่ สี กลิ่น ลักษณะทางกายภาพ สมบัติการใช้งาน อีกทั้งยังมีความหนาแน่น ระดับของความไม่อึดตัวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) เท่ากับยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติเหลวจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 100,000 มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มและสามารถใช้งานเป็นสารทำให้ยางนิ่ม (Plasticiser) ยางธรรมชาติเหลวมีหลายเกรด เกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าจะมีความหนืดตั้งแต่ 400-4,000 พอยส์ (Poise) ยางธรรมชาติเหลวสามารถทำให้เกิดการคงรูปได้โดยใช้กำมะถัน เปอร์ออกไซด์หรือโลหะออกไซด์ ข้อดีของยางธรรมชาติเหลว คือ กระบวนการผลิตง่ายและการปรับปรุงสมบัติการใช้งานทำได้ง่าย เมื่อนำยางธรรมชาติเหลวไปใช้เป็นสารทำให้ยางนิ่ม ยางธรรมชาติเหลวจะช่วยให้สามารถเติมผงเขม่าดำในปริมาณที่สูงขึ้นลงไปในยางคอมพาวด์ โดยใช้รักษาสสมบัติการคงรูปของยางได้ เพราะว่ายางธรรมชาติเหลวจะวัลคาไนซ์ไปพร้อมกับยางธรรมชาติ ข้อดีอื่นๆ ที่เด่นชัดของยางธรรมชาติเหลวก็คือ ช่วยลดอัตราเสี่ยงในการทำให้ยางตาย (Scorch) ใช้พลังงานในการผลิตต่ำลง สมบัติการไหลดีขึ้นและมีค่าพลาสติกซิตี (Plasticity) ต่ำลง เป็นต้น

2.2.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลว

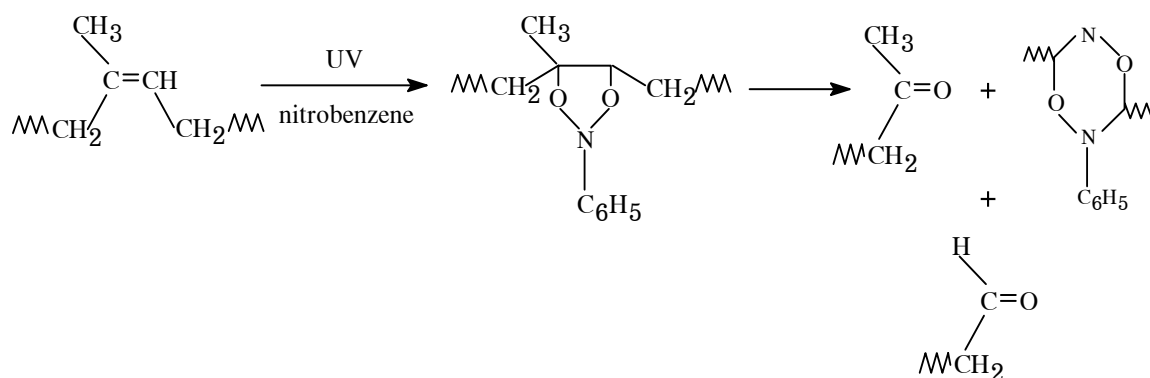
การเตรียมยางธรรมชาติเหลวสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น

2.2.2.1 การตัดสลายสายโซ่โดยโฟโตเคมีคอล เป็นวิธีการทำลายสายโซ่โมเลกุลที่ใช้พลังงานแสง เช่น แสงอัลตราไวโอเล็ต ร่วมกับสารเคมี เช่น ไนโตรเบนซีน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เบนโซฟีโนน ศึกษาการตัดสลายสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับสารเคมีต่างๆ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ คลอรีนและเบนโซฟีโนน เกิดหมู่คีโตนที่ปลายสายโซ่ (Tanaka *et al.*, 1999)

ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากโฟโตเคมีคอล โดยการแตกตัวของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต เกิดเป็นอนุมูลไฮดรอกซิล (Hydroxyl radical) อนุมูลดังกล่าวไปทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางแล้วจะได้หมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลและอนุมูลอิสระที่ใหญ่ของโมเลกุลยาง ซึ่งเมื่อทำปฏิกิริยาต่อกับอนุมูลไฮดรอกซิลที่เหลือจะเป็นการเพิ่มปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลในยางเพิ่มขึ้น ดังนี้

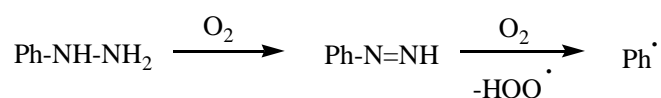


ตัวอย่างการเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยการใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับไนโตรเบนซีน (Hashim *et al.*, 2002) ดังนี้

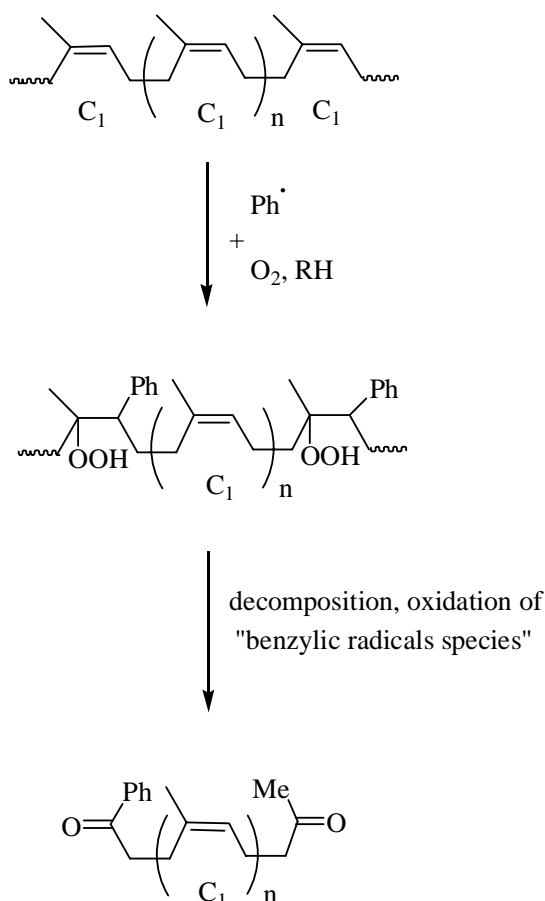


2.2.2.2 การใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ในการลดน้ำหนักโมเลกุลทางธรรมชาติ วิธีการนี้ใช้สารรีดิวซ์ (Reducing agent) เช่น กรดพาราเมทิลเบนซีนซัลฟินิก (*p*-Methyl-benzene sulfonic acid), ฟีนิลไฮดราซีน (Phenylhydrazine), โซเดียมคลอไรท์ (Sodium chlorite), โซเดียมไฮโปคลอไรท์ (Sodium hypochlorite) และใช้สารออกซิไดซ์ (Oxidizing agent) เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) หรืออนุพันธ์ ตัวอย่างของการเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยใช้ระบบฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจน (Hashim *et al.*, 2002) เขียนแสดงปฏิกิริยา ดังนี้

Oxidation of phenylhydrazine :



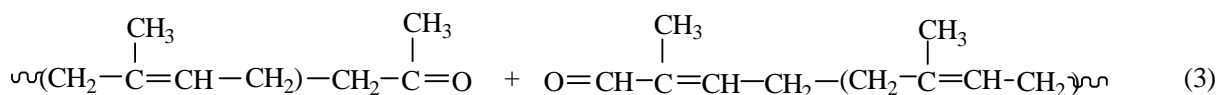
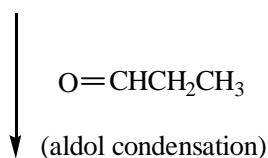
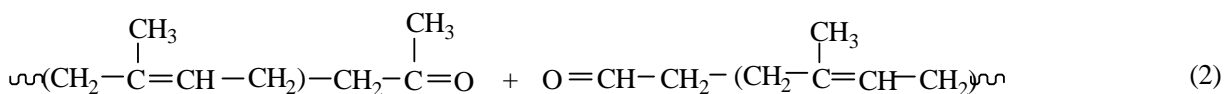
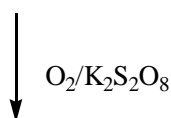
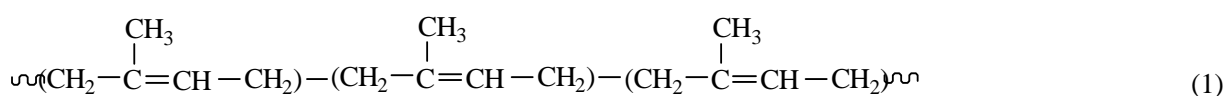
Depolymerization by Ph radical :



การเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยใช้ระบบฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนโดยออกซิเจนทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์ ส่วนสารประเภทอะโรมาติกไฮดราซีนทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ โดยออกซิเจนจะออกซิไดซ์ ฟีนิลไฮดราซีน เปลี่ยนรูปเป็นอนุมูลของฟีนิล ($\text{Ph}\cdot$) โดยอนุมูล

ของฟีนิล (Ph•) เข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ของยางธรรมชาติ ทำให้เปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัว เมื่อผ่านการตัดสลายสายโซ่ ทำให้ได้ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายของสายโซ่อยู่ในรูปเมทิลคีโตน และ ฟีนิลคีโตน

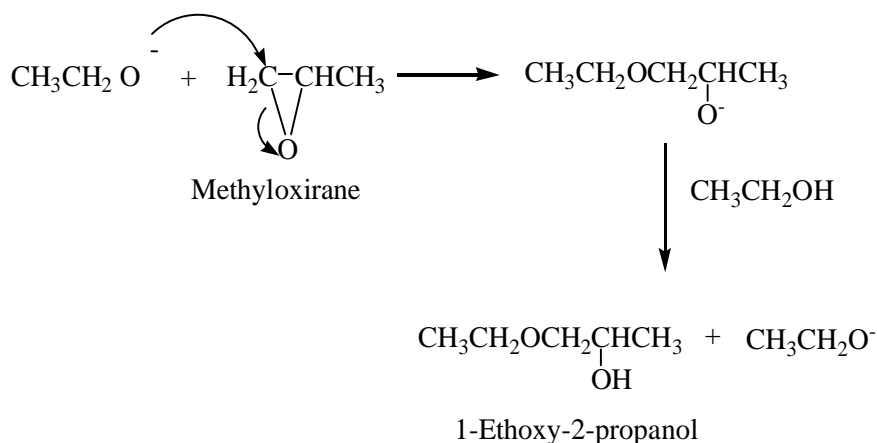
การตัดสลายสายโซ่ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) ภายใต้บรรยากาศแก๊สออกซิเจน โดยใช้ DPNR ผสมกับ 30% H₂O₂ และตัวเร่ง เช่น โคบอลต์คลอไรด์ (Cobalt chloride, CoCl₂) โคบอลต์อะซิetylอะซิโตน (Cobalt acetylacetonate) ตัวอย่างการเตรียมยางธรรมชาติเหลวในลักษณะนี้ โดยการตัดสลายของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วยวิธีการออกซิเดชัน โดยการเข้าร่วมของ โปแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตและโพรพานาล แสดงปฏิกิริยาดังนี้ (Tangpakdee *et al.*, 1998)



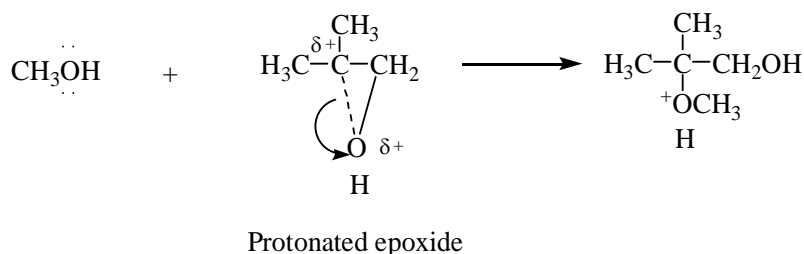
กลไกที่คาดว่าเกิดขึ้นของการดีพอลิเมอไรซ์ยาง DPNR สายโซ่ของยางถูกออกซิไดซ์ โดย radical initiator เกิดโครงสร้างที่อาจเป็นไปได้ (2) การเติมโพรพานาลคาดว่าเข้าทำปฏิกิริยากับ reactive aldehydic carbon ทำให้เกิด stable oxidative degraded product (3) ผลที่เกิดขึ้นพบว่าหมู่ปลายประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของคีโตนและอัลดีไฮด์ ในขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา

2.3.1 ปฏิกิริยาการเปิดวงของอีพอกไซด์

อีพอกไซด์ที่เป็นแบบไม่สมมาตร ในกรณี Base-catalyzed ring opening การ Alkoxide ion ชนิดที่อะตอมของคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่น้อย ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาของ Methyloxirane กับ Alkoxide ion โดยส่วนใหญ่เกิดที่อะตอมคาร์บอนปฐมภูมิ



Acid-catalyzed ring opening ของอีพอกไซด์ที่ไม่สมมาตร เมื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าชนตำแหน่งคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่มาก ตัวอย่างเช่น



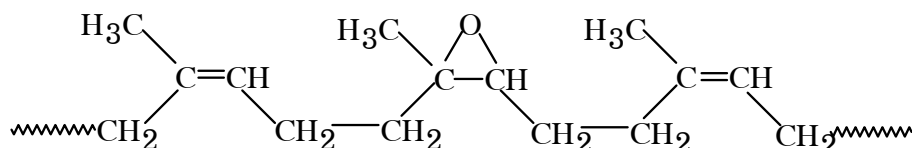
2.4 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถเตรียมได้จากการดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) ทำให้เกิดวงแหวนอีพอกไซด์หรือวงแหวนออกซิเรน (Oxirane ring) ตรงตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งสามารถปรับปรุงหรือเพิ่มสมบัติความทนต่อน้ำมัน และความต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศ ทำให้สามารถประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมต่างๆ ได้แพร่หลายมาก จากการศึกษพบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์ (ENR-50) สามารถทนต่อน้ำมันและต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศได้เทียบเท่ากับสังเคราะห์บางชนิด เช่น ยางคลอโรพรีนและยางบิวไทล์ นอกจากนี้ยาง

ธรรมชาติของอีพอกไซด์ยังสามารถเกิดการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลในขณะที่ดึงยึดเป็นผลึกได้ เช่นเดียวกับ
 ยางธรรมชาติที่ไม่ดัดแปลง โมเลกุลทำให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีความต้านทานต่อแรงดึง

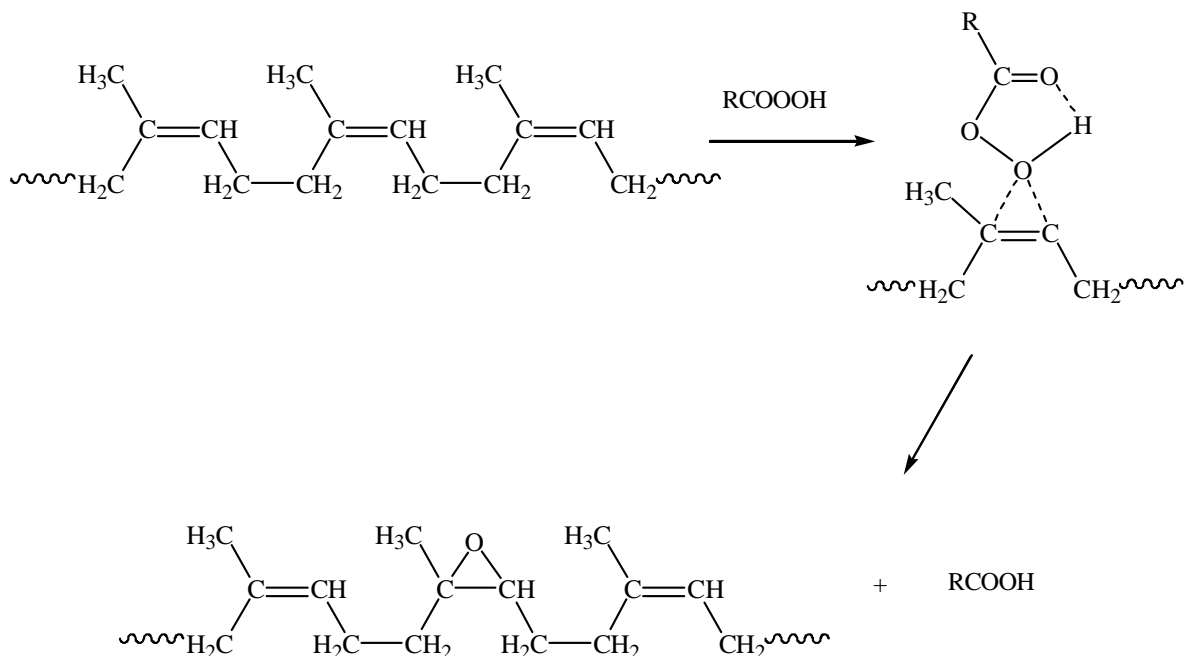
2.4.1 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเริ่มต้นครั้งแรกในปี ค.ศ 1922
 แต่ยังไม่มีการผลิตในเชิงการค้า และการใช้งานยางธรรมชาติอีพอกไซด์ยังไม่เป็นที่นิยมจนกระทั่ง
 ปี ค.ศ 1980 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งในสถานะสารละลายและสถานะที่เป็น
 นํ้ายาง แต่ในเชิงการค้ามักจะผลิตในสถานะนํ้ายาง โดยใช้วิธีการเติมกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์
 ออกไซด์ ซึ่งทำให้เกิดเปอร์ฟอร์มิกในระหว่างปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* Performic
 epoxidation) โดยควบคุมสถานะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิด
 วงแหวนอีพอกไซด์ นํ้ายางธรรมชาติที่นำมาใช้จะต้องนำมาทำให้มีความเสถียรต่อกรดเสียก่อน โดย
 การเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรชนิดที่ไม่มีประจุ (Non-ionic surfactant) จากนั้นจึงนำมาทำ
 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60-70°C นำชนิดนํ้ายางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้มาปรับสภาพให้
 เป็นกลาง หลังจากนั้นจับตัวด้วยเมทานอล ล้างด้วยนํ้าแล้วอบแห้งด้วยอากาศร้อนที่อุณหภูมิ 40°C
 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีสูตร โครงสร้างแสดงดังนี้ (Hashim *et al.*, 2002)

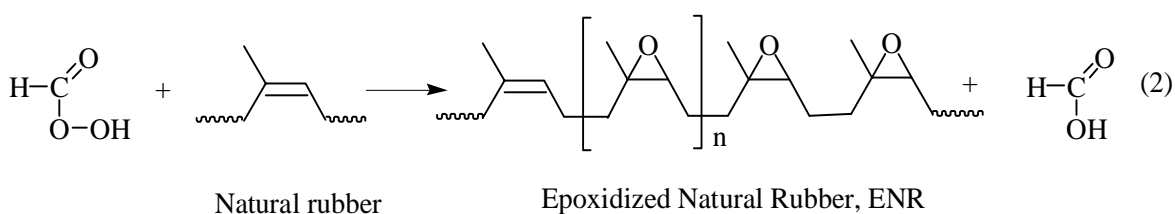
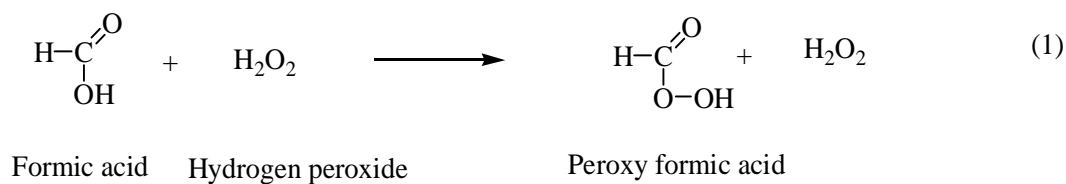


นอกจากนี้สามารถใช้กรดเปอร์ออกซี (Peroxy acid) หรือเปอร์แอซิด (Peracid) ในการทำ
 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันในสถานะนํ้ายาง โดยกลไกปฏิกิริยาเริ่มจากการเกิดแรงดึงดูดของขั้วลบตรง
 ตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้เกิดสถานะทรานซิชันไบไซคลิก (Bicyclic transition state) หลังจากนั้นเกิด
 การจัดเรียงตัวใหม่ได้โมเลกุลที่มีหมู่อีพอกไซด์ และกรด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติกับเปอร์ออกไซด์ แสดงปฏิกิริยาดังนี้



กรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ได้แก่ เปอร์อะซิติค หรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งในการทดลองอาจจะเตรียมเปอร์ออกไซด์ก่อน หรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* Epoxidation) ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโมเลกุลยางธรรมชาติโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงปฏิกิริยาดังนี้ (Roy *et al.*, 1993)



2.4.2 การอ็อกซิเดชันไดอินอีลาสโตเมอร์

ปฏิกิริยาการอ็อกซิเดชันไดอินอีลาสโตเมอร์โดยใช้เปอร์ออกไซด์ และ เปอร์แอซิดซึ่ง สารรีเอเจนต์ที่ใช้ในการอ็อกซิไดซ์สามารถแบ่งออกเป็น 5 กลุ่ม ดังนี้ (Roy *et al.*, 1993)

1. เปอร์แอซิดและไฮโดรเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของพอลิไอโซพรีนสามารถใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ในการอ็อกซิไดซ์ ขณะที่พอลิบิวตะไดอินใช้ *t*-Butyl hydroperoxide และใช้ Dioxomolybdenum *bis* (acetyl acetate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน

2. การใช้เปอร์แอซิดโดยตรง

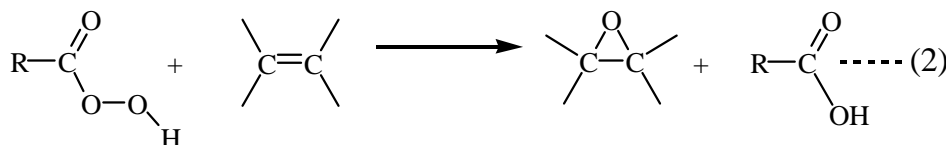
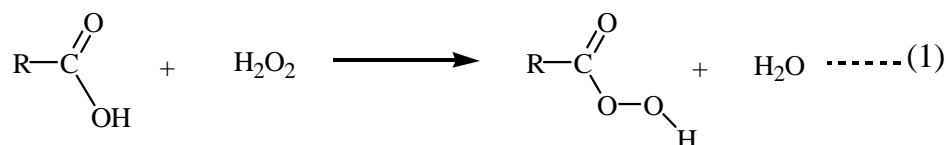
ในกรณีของยางบิวตะไดอินและยางธรรมชาติ เปอร์แอซิดที่ใช้สำหรับการอ็อกซิไดซ์ คือ Peroxy benzoic acid ทั้งในสถานะสารละลายหรือในสถานะน้ำยาง ในกรณีการอ็อกซิไดซ์ ยางไดอิน ซิส และ ทรานส์ พอลิไอโซพรีน สไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) บิวตะไดอิน (BR), พอลิคลอโรพรีน (CR), Ethylene propylene diene rubber (EPDM) มีการใช้ Monoperphthalic acid สำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน เปอร์แอซิดที่นิยมใช้ คือ กรดเปอร์อะซิติก มีการใช้เปอร์แอซิดในการอ็อกซิไดซ์ยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง และในกระบวนการอ็อกซิเดชันของบิวตะไดอินกับกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิ 60°C ดังตารางที่ 2.3 แสดงรีเอเจนต์ที่ใช้ในปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันของอีลาสโตเมอร์ทั้งในสถานะสารละลายและสถานะน้ำยาง

ตารางที่ 2.3 รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเกิดอีพอกซิเดชัน (Roy *et al.*, 1993)

Epoxidizing agents	Elastomers	Conditions
Benzoyl peroxide	Polyisoprene	Solution
<i>t</i> -Butyl hydroperoxide+	Polybutadiene	Solution
Dioxomolybdenum <i>bis</i> (acetyl-acetonate)		
Perbenzoic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Monoperphthalic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
<i>m</i> -Chloroperbenzoic acid	EPDM, Butyl, Polybutadiene, Polyisoprene	Solution
Peracetic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution and latex
Hydrogen peroxide + Acetic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Hydrogen peroxide and Acetic acid + Toluene- <i>p</i> -sulfonic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Hydrogen peroxide + Formic acid	Natural rubber, Polybutadiene, EPDM, SBS	Solution and latex solution
Hydrogen peroxide + Formic Acid + A second acid	SBS and SIS TPE, Natural rubber	Solution and latex solution
<i>N</i> -phenylcarbamoyl azoformate	Natural rubber	Solution
H ₂ O ₂ + Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O+	Polybutadiene	Solution
Polyether or polyether ester		
H ₂ O ₂ + Ammonium-tetrakis (diperioxotungsto)-phos-phate(3-) [(C ₈ H ₁₇) ₃ NCH ₃] ₃ [PO ₄ [W(O)(O ₂) ₂] ₄]	SBS (TPE), butyl EPDM, SBR	Solution

3. การใช้เปอร์ออกไซด์ในสถานะ *in situ*

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติจะใช้กรดเปอร์อะซิติกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งอาจจะเตรียมเป็นเปอร์ออกไซด์ก่อน หรืออาจใช้แบบเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* epoxidation) การเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ดังสมการนี้



กรดอะซิติก/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิสูงกว่า 40°C ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C อัตราการก่อตัวของกรดเปอร์อะซิติกค่อนข้างช้า แสดงให้เห็นว่าการเกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเหมาะสม ที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง และขึ้นอยู่กับสัดส่วนของกรดอะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้สำหรับการอีพอกซิเดชันด้วย เช่น การทำปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60-70°C ในกระบวนการอีพอกซิไดซ์ พอลิไดอิน ยางธรรมชาติ และบิวตะไดอิน

ในระบบปฏิกิริยาของกรดอะซิติก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีการเติมตัวเร่งเข้าไปเพื่อเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรือในกรณีที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ เช่น การอีพอกซิไดซ์ liquid BR โดยใช้กรดอะซิติกและ สารละลาย 50 % ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และใช้ Toluene-*p*-sulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กรดฟอร์มิก/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดเป็นกรดเปอร์ฟอร์มิกที่สถานะ *in situ* ในกระบวนการอีพอกซิเดชันของพอลิไดอินอีลาสโตเมอร์ ดังเช่นกระบวนการอีพอกซิไดซ์ยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ฟอร์มิกที่สถานะ *in situ* ของ 2,5-di-*tert*-

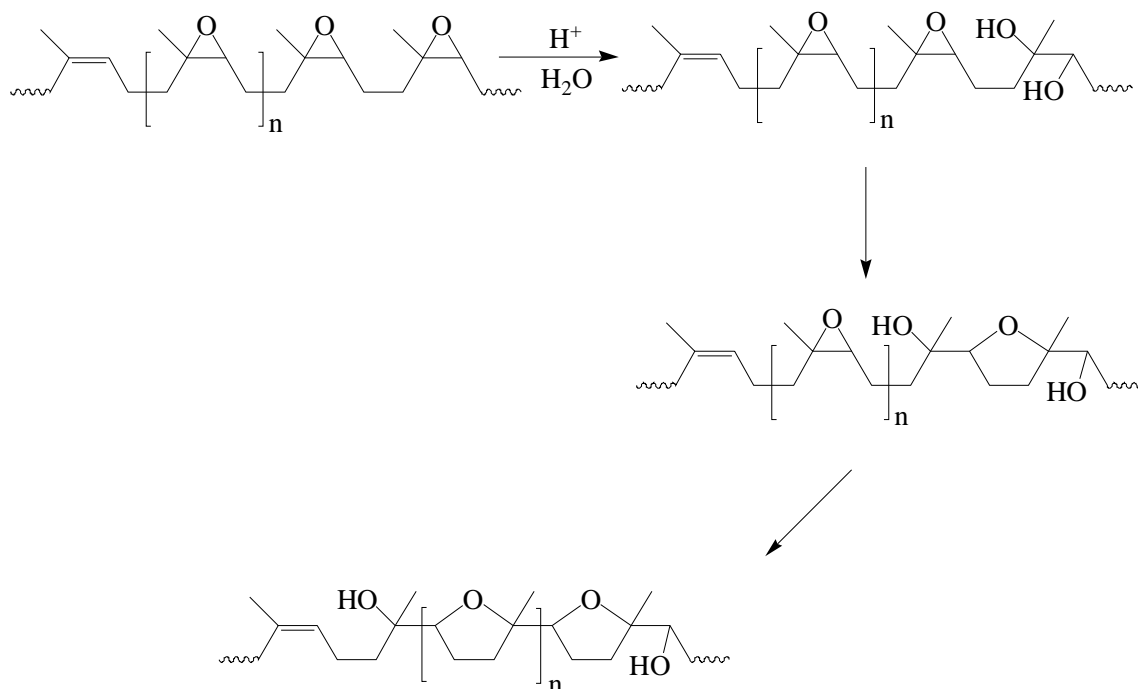
Phenylhydroquinone ที่อุณหภูมิ 60°C ปฏิกิริยาโมล % อีพอกไซด์เท่ากับ 50 mol % อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติ

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการเข้าร่วมของสารอินทรีย์ หรือ ตัวเร่งที่เป็นโลหะอินทรีย์ เมื่อระดับร้อยละโมลอีพอกไซด์น้อยกว่า 50 % เกิดเปอร์เซนต์ผลผลิตที่สูง เมื่อระดับร้อยละโมลอีพอกไซด์มากกว่า 50% จะเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งที่เป็นโลหะอินทรีย์

หมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกไซด์มีมุมพันธะประมาณ 60°C ทำให้มีความเครียดในวงแหวนสูง หมู่อีพอกไซด์จึงมีความว่องไวภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูง และกรณีที่มีสารเคมีชนิดอื่นๆ เช่น เอมีนและกรดอยู่ในระบบ ทำให้เกิดการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ

- (1) หมู่อีพอกไซด์เกิดการแตกออกกลายเป็นไกลคอล (หมู่ไฮดรอกซิล)
- (2) หมู่ไฮดรอกซิลจากการเปิดวงแหวนเกิดแรงดึงดูดภายในโมเลกุลกับหมู่อีพอกไซด์ที่อยู่ติดกัน ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นไซคลิกอีเทอร์ (Cyclic ethers)

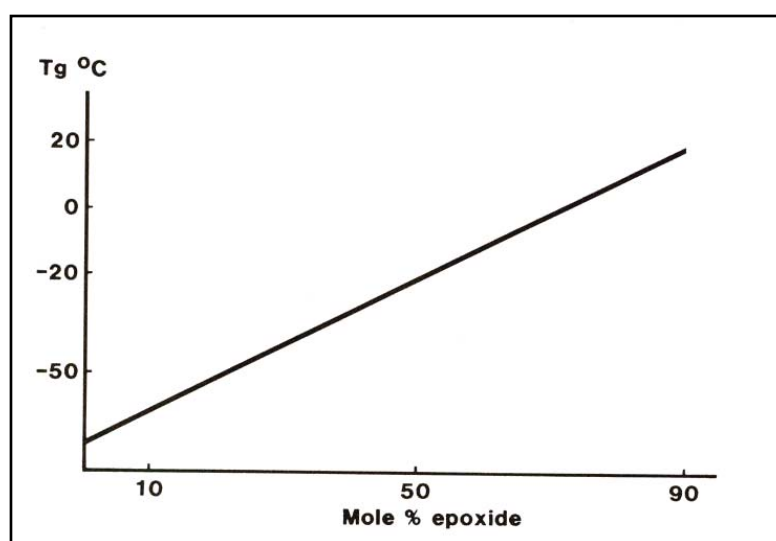
กลไกการเปิดวงแหวนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ กลายเป็นไซคลิกอีเทอร์ ดังนี้ (Gelling and Porter, 1988)



2.4.3 สมบัติและการใช้งานของยางธรรมชาติอีพอกไซค์

2.4.3.1 สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกไซค์

ยางธรรมชาติอีพอกไซค์จะมีสภาพความเป็นขี้ผึ้งเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซค์ที่มีในโครงสร้างโมเลกุล ส่วนความสามารถในการละลายของยางธรรมชาติอีพอกไซค์ ขึ้นอยู่กับระดับของการเกิดอีพอกซิเดชัน และชนิดของตัวทำละลาย ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกไซค์สามารถละลายได้ง่ายขึ้นหากมีการบดขยักก่อน ตัวทำละลายที่เหมาะสมได้แก่ โทลูอิน คลอโรฟอร์ม และเตตระไฮโดรฟิวเรน (THF) เป็นต้น การเกิดหมู่อีพอกไซค์ที่เพิ่มขึ้นทุกๆ 1 เปอร์เซ็นต์โมล บนโมเลกุลยางธรรมชาติ จะทำให้ค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) เพิ่มขึ้น 0.93°C ซึ่งพบว่า ENR-25 มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วประมาณ -47°C และ ENR-50 มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วประมาณ -22°C ดังนั้น สามารถนำค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกไซค์ในโครงสร้างโมเลกุลได้ นอกจากนี้ยังพบว่าในกรณีที่เกิดการเปิดวงแหวนอีพอกไซค์ จะมีช่วงของการทรานซิชันที่กว้าง การเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วจะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิคล้ายแก้วที่ระดับหมู่อีพอกไซค์ต่างๆ

(Gelling and Porter, 1988)

2.4.3.2 การประยุกต์ใช้งานยางธรรมชาติอิพอกไซค์

จากสมบัติเด่นหลายประการของยางธรรมชาติอิพอกไซค์ทำให้สามารถทำผลิตภัณฑ์ที่หลากหลาย ตัวอย่างการใช้งานยางธรรมชาติอิพอกไซค์ (ENR-25 และ ENR-50) แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 การใช้งานยางธรรมชาติอิพอกไซค์

สมบัติเด่น	การใช้งาน	เกรดของยาง ENR
- ทนทานต่อน้ำมัน	ท่อ ข้อต่อ และสายยาง	ENR-25, ENR-50
- การซึมผ่านอากาศต่ำ	เบลคเตอร์ ยางใน เคลือบภายในท่อ	ENR-25
- เสริมประสิทธิภาพได้ด้วยซิลิกา	ใช้งานที่ต้องการความแข็งแรงสูงแต่ไม่ต้องการให้เป็นสีดำ	ENR-25
- มีความต้านทานต่อการหมุนต่ำ	ดอกยางรถยนต์ พื้นยางพื้นรองแท็กีฬา	ENR-25, ENR-50
- การหน่วง	ป้องกันการสั่นของเครื่อง และใช้งานกับเครื่องกลทางวิศวกรรม	ENR-25, ENR-50
- การติดประสาน	กาว เคลือบสายพาน PVC	ENR-25, ENR-50

2.4.4 การวิเคราะห์หาปริมาณการเกิดอิพอกซิเดชันโดยวิธีทางเคมีและทางสเปกโทรสโกปีของยางธรรมชาติอิพอกไซค์

2.4.4.1 การวิเคราะห์โดยวิธีทางเคมี

1. การไทเทรต โดยนำยางธรรมชาติอิพอกไซค์ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำมาไทเทรตกับไฮโดรเจนโบรไมด์ในกรดอะซิติก กรดคาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์ อีเทอร์ เอสเทอร์ และเปอร์ออกไซด์ซึ่งสารเหล่านี้ไม่เข้าไปรบกวนปฏิกิริยา การไทเทรตหาปริมาณอิพอกซิของวงออกซิแรนกับ HBr พบว่าที่ปริมาณอิพอกซิเดชันของพอลิไอโซพรีนที่มีระดับอิพอกไซค์ต่ำเหมาะสำหรับการหาปริมาณอิพอกซิโดยวิธีการไทเทรต เนื่องจากมีสารรบกวนอยู่น้อย แต่มีข้อจำกัด

สำหรับการหาปริมาณอ็อกไซค์มากกว่า 15 % mol เนื่องจากข้อจำกัดของสารละลายที่ระดับอ็อกซิเดชันสูงมีปฏิกิริยาไซโคลเซชันเกิดขึ้น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างหมู่อ็อกซีที่อยู่ใกล้ ซึ่งปฏิกิริยาไซโคลเซชันจะไม่เกิดที่ระดับอ็อกไซค์ต่ำ เนื่องจากความถี่ของวงออกซิเรนที่อยู่ใกล้ต่ำ ดังนั้นการใช้เทคนิคการไทเทรตในการหาปริมาณอ็อกไซค์เป็นเทคนิคที่ไม่ซับซ้อนและรวดเร็ว เหมาะสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณอ็อกไซค์น้อยกว่า 15 % mol (Burfield *et al.*, 1983)

2. การไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration) ใช้ไดออกแซน (Dioxane) ละลายตัวอย่างยั้งทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง ในกรดไฮโดรคลอไรด์ที่ความเข้มข้นมากเกินไป หลังจากนั้นไทเทรตกรดไฮโดรคลอริกที่มากเกินไปกับสารละลายเบสมาตรฐาน

2.4.4.2 การวิเคราะห์ทางกายภาพ

วิธีการวัดความหนาแน่น โดยวิธี Density gradient อุณหภูมิ 298 K ซึ่งความหนาแน่นของ ENR มีค่าเพิ่มขึ้นเป็นแนวเส้นตรงกับค่า T_g แสดงว่าค่า T_g จะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับความหนาแน่นของพอลิเมอร์ (Burfield *et al.*, 1984)

2.4.4.3 วิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopic analysis)

1. ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer)

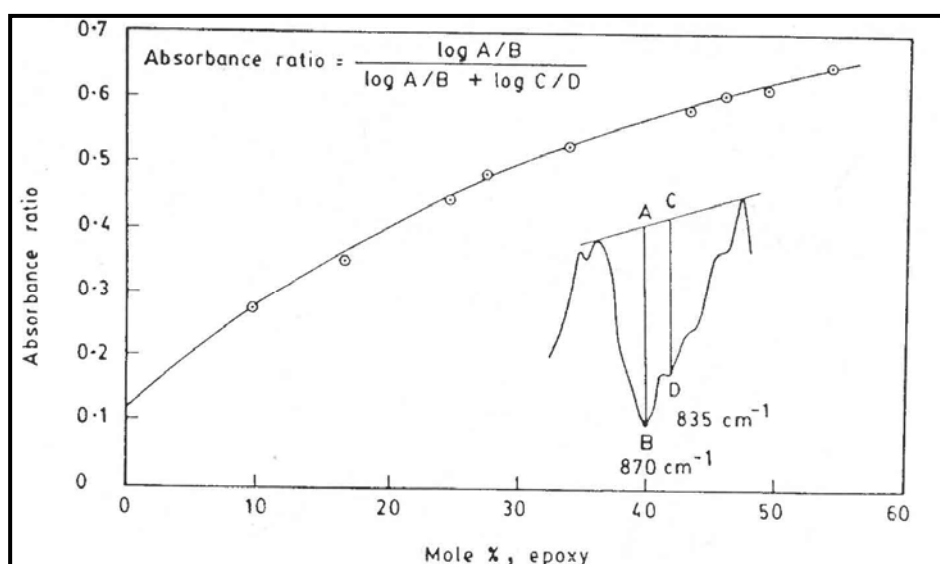
โดยปกติเมื่อ โมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดกลืนพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด จะทำให้เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่ ซึ่งทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ จะมีตำแหน่งการดูดกลืนเฉพาะตัวที่ต่างกัน โดยทั่วไปสามารถบอกตำแหน่งของการดูดกลืนรังสีเป็นเลขคลื่น โดยสัมพันธ์กับความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง

แถบการดูดกลืนแสงของออกซิเรนปรากฏที่เลขคลื่น $800 - 950 \text{ cm}^{-1}$ ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของสายโซ่หลักของไดอินพอลิเมอร์ สายโซ่หลักของ *cis*-1,4-Polyisoprene ที่ถูกเปลี่ยนให้เป็นโครงสร้างของ *cis*-epoxy ปรากฏแถบการดูดกลืนรังสีที่เลขคลื่น 870 cm^{-1} การคำนวณหาปริมาณของอ็อกซีได้โดยการสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration internal standard) (Davey and Loadman, 1984)

กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเคชัน โดยได้จากการเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนการดูดกลืนรังสีเทียบกับร้อยละ โดยโมลของอีพอกซีเป็นดังรูปที่ 2.2 โดยอาศัยความสัมพันธ์ดังสมการ

$$Ar = \frac{\log A/B}{\log A/B + \log C/D}$$

โดย Ar = Absorbance ratio
 $\log A/B$ = แถบการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ 870 cm^{-1}
 $\log C/D$ = แถบการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติที่ 835 cm^{-1}



รูปที่ 2.2 กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาร้อยละอีพอกซีเคชันด้วยเทคนิค IR (Davey and Loadman, 1984)

2. การวิเคราะห์โดย Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer (NMR)

การวิเคราะห์โดย $^1\text{H-NMR}$

ยางอีพอกไซด์สามารถหาร้อยละการเกิดอีพอกซีเคชันด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จากสัญญาณโปรตอนของโอลิฟินิกโปรตอนที่สัญญาณ 5.14 ppm สำหรับของยางอีพอกไซด์ โปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่อีพอกไซด์ปรากฏที่สัญญาณ 2.70 ppm สามารถวัดปริมาณอีพอกซีจากการอินทิเกรตที่เรโซแนนซ์ของโปรตอนที่อยู่ติดกับอีพอกซี ดังสมการ (Burfield *et al.*, 1984)

$$\text{Mol \% epoxy} = \frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.14}}$$

$A_{2.7}$ = พื้นที่พีคที่สัญญาณ 2.7 ppm (Proton adjacent epoxide unit)

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

การวิเคราะห์โดย $^{13}\text{C-NMR}$

การวิเคราะห์โครงสร้างเคมีโดยใช้เทคนิค $^{13}\text{C-NMR}$ ของ 1,4-Polyisoprene พบการเรโซแนนซ์ของคาร์บอนของโอลิฟินส์เกิดที่สัญญาณ 125 ppm และคาร์บอนของอีพอกซีเกิดการเรโซแนนซ์ที่ 64 ppm ดังนั้นเป็นไปได้ที่สามารถหาปริมาณอีพอกซีเดชันจากพื้นที่สัญญาณที่ 64 ppm โดยการรวมพื้นที่สัญญาณที่ 64 ppm และ 125 ppm ดังนั้นสามารถหาร้อยละโมลอีพอกไซด์ได้ดังนี้ (Burfield *et al.*, 1984)

$$\text{mol \% epoxide} = 100 \left(\frac{A_{64.5}}{A_{64.5} + A_{124.4,125,125.7}} \right)$$

ตารางที่ 2.5 หมู่ฟังก์ชัน เลขคลื่น และสัญญาณโปรตอนทีวิเคราะห์โดย เทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ (Roy *et al.*, 1993)

Functional groups	IR absorption (cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ signals (ppm)
Hydroxyl (-OH)	3600-3200	-
-C-H (OH)	-	3.85
Ester	1720-1740	-
Carbonyls	1710-1730	-
Formate	1725	9.75
Tetrahydrofuran	1065	3.65
Aliphatic ether	1115	-
Aliphatic ether	870, 1240	2.70

2.5 การดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาการกราฟต์ (Modification by grafting reaction)

การดัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยวิธีการกราฟต์เริ่มทำตั้งแต่ในช่วงปี 1930-1939 โดยศึกษาปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซของยางธรรมชาติในสถานะสารละลาย ยางแห้ง และสถานะน้ำยาง โดยปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไซในสถานะน้ำยางเป็นวิธีที่ใช้มากที่สุด เช่น ผลการวิจัยของ Klinpitaksa *et al.* (2000) ศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์ยางเคลวกราฟต์กับยางธรรมชาติเคลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก โดยยางธรรมชาติเคลวอีพอกไซด์เตรียมได้จากการออกซิเดชันยางธรรมชาติเคลวด้วยกรดฟอร์มิค และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเคลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ในตัวทำละลายโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 80, 90, 100, 110 และ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Tetrabutyl ammonium bromide, N-Ethylmethylamine, Pyridine หรือ N,N,N',N'-Tetramethylene diamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วิเคราะห์ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการกราฟต์ โดย UV-VIS Spectrophotometer พบว่า Tetrabutyl ammonium bromide เป็นตัวเร่งที่ดีที่สุด โดยทำให้เกิดการเกาะติดของ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก บนโมเลกุลของยางเคลวร้อยละ 13.70 ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาปฏิกิริยาการกราฟต์สารฆ่าวัชพืช หรือ Active compound บนโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังมีรายงานของ Zhu and Zhuo (2001a) ศึกษาการใช้ Starch-g-poly (vinyl alcohol) เพื่อควบคุมการปลดปล่อยของ 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) โดยใช้ Polyvinyl alcohol-grafted starch เป็นสารห่อหุ้ม ผลการดัดแปลงโมเลกุลโดยการกราฟต์เพื่อควบคุมอัตราการปลดปล่อยของสารฆ่าวัชพืช พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นทำให้ลดอัตราการบวมพอง ส่งผลให้อัตราการปลดปล่อยสารฆ่าวัชพืชช้าลง

Zhu and Zhuo (2001b) ศึกษาการใช้ Starch-g-poly (butyl acrylate) เป็นสารสำหรับห่อหุ้มสารกำจัดวัชพืช คือ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid และ 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid เพื่อศึกษาการควบคุมการปลดปล่อยสารกำจัดวัชพืช โดยใช้แป้งเป็นตัวยึดเกาะซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันกับ Butyl acrylate ผลพบว่าก่อให้เกิดพฤติกรรมที่ไม่ชอบน้ำ ทำให้การบวมพองลดลง ซึ่งส่งผลให้อัตราการปลดปล่อยช้าลงด้วย

2.6 สารกำจัดวัชพืช (Herbicides)

สารกำจัดวัชพืช หมายถึง สารเคมีชนิดใด ๆ ก็ตาม ที่นำมาใช้เพื่อฆ่าทำลายหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของวัชพืช ไม่ว่าจะเป็ยขณะที่วัชพืชงอกขึ้นมาแล้วหรือยังเป็นเมล็ดอยู่ ตลอดจนขึ้นส่วนต่างๆ ของวัชพืชที่ขยายพันธุ์ได้ที่อยู่ในดินหรือบนดิน (ทศพล, 2547)

2.6.1 ประโยชน์จากสารกำจัดวัชพืช

สารกำจัดวัชพืชได้มีการใช้ประโยชน์ในวงการเกษตรหลายประการ ทั้งในส่วนของการเพาะปลูก การผลิตและวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยว โดยกระบวนการผลิตสารกำจัดวัชพืชได้เป็นเครื่องมือในการเพิ่มผลผลิตพืชโดยใช้เป็นสารฆ่าหรือยับยั้งการเจริญเติบโตของวัชพืชอันเป็นศัตรูพืชสำคัญที่ทำให้พืชปลูกได้รับความเสียหายไม่กรณีใดกรณีหนึ่ง ในเกือบทุกระบบ การผลิตพืชกรรมนี้เป็นบทบาทหลักของสารกำจัดวัชพืชทุกชนิดที่มีในท้องตลาดทั่วโลก

2.6.2 การแบ่งกลุ่ม

1) การจำแนก ตามความเฉพาะเจาะจงในการเข้าทำลายวัชพืช (Selectivity)

สามารถจำแนกได้ 2 แบบ คือ แบบเลือกทำลาย (Selective) และแบบไม่เลือกทำลาย (Nonselective) แบบเลือกทำลาย หมายถึง สารฆ่าวัชพืชเข้าทำลายวัชพืชแต่ไม่ทำลายพืชปลูก ส่วนแบบไม่เลือกทำลาย หมายถึง สารฆ่าวัชพืชที่ทำลายพืชทุกชนิดทั้งวัชพืชและพืชปลูก

2) การจำแนกตามการเคลื่อนย้ายของสารในต้นพืช (Translocation)

สามารถจำแนกได้ 2 แบบ คือ สารที่ไม่เคลื่อนย้ายหรืออาจเรียกว่าออกฤทธิ์แบบสัมผัส (Contact herbicides) และสารที่เคลื่อนย้ายได้ในต้นพืช (Translocated herbicides) สารที่ออกฤทธิ์โดยการสัมผัสนั้นจะเข้าทำลายวัชพืชตรงบริเวณที่สัมผัสเท่านั้น ไม่สามารถเคลื่อนย้ายในต้นพืชได้ ส่วนสารที่เคลื่อนย้ายได้ในต้นพืชนั้นสามารถดูดซึมเข้าสู่ต้นพืชผ่านทางรากหรือทางส่วนอื่นของพืชที่อยู่เหนือดินแล้วเคลื่อนย้ายไปสู่ส่วนต่าง ๆ ของพืชได้ สามารถควบคุมวัชพืชข้ามฤดูได้ดี โดยเฉพาะวัชพืชที่มีส่วนราก ไหล หรือไรโซมอยู่ใต้ดิน ดังนั้นการฉีดพ่นสารประเภทนี้ไม่จำเป็นต้องฉีดพ่นให้ครอบคลุมทุกส่วนของพืชก็ได้

3) การจำแนกตามเวลาของการฉีดพ่นสาร (Timing of application)

สามารถจำแนกได้ 3 แบบคือ สารที่ใช้ก่อนปลูก (Preplanting) สารที่ใช้ก่อนงอก และสารที่ใช้หลังงอก สารที่ใช้ก่อนปลูกใช้ฉีดพ่นกำจัดวัชพืชฤดูเดียวก่อนการเตรียมดินเพื่อใช้ปลูกพืชในฤดูปลูกถัดไป สารที่นิยมใช้ฉีดพ่นในกรณีดังกล่าวเช่น สารพาราควอท สารที่ใช้ก่อนงอกจะใช้ฉีดพ่นหลังปลูกพืชแล้ว แต่เมล็ดของวัชพืชและพืชปลูกยังไม่งอก ส่วนสารที่ใช้หลังงอกจะฉีดพ่นหลังจากที่วัชพืชหรือพืชปลูกงอกแล้ว

4) การจำแนกตามการครอบคลุมพื้นที่ของสาร (Coverage)

สามารถจำแนกได้ 4 แบบด้วยกันคือ ฉีดพ่นเป็นแถบ (Band), การหว่าน (Broadcast), การพ่นเป็นจุด (Spot treatment) และการพ่นบนวัชพืชโดยตรง (Directed spraying) การฉีดพ่นเป็นแถบจะฉีดตามระหว่างแถวของพืชปลูก เช่น การฉีดกำจัดวัชพืชในสวนยางพารา การหว่านจะหว่านครอบคลุมทั้งพื้นที่รวมทั้งบริเวณพืชปลูกด้วย ส่วนการพ่นเป็นจุดจะพ่นเฉพาะบริเวณที่มีวัชพืชเท่านั้น ในขณะที่การพ่นโดยตรงบนวัชพืชจะฉีดพ่นบนวัชพืชโดยหลีกเลี่ยงไม่ให้สัมผัสกับพืชปลูก ปัจจุบันมีเทคนิคใหม่เรียกว่า Over-the-top-application จะฉีดพ่นครอบคลุมทั้งพืชปลูกและวัชพืชหลังจากที่งอกใหม่ ๆ แต่พืชปลูกนั้นจะต้องต้านทานต่อสารเคมีซึ่งมีการพัฒนาโดยใช้เทคโนโลยีชีวภาพในการผลิตพันธุ์พืชต้านทานต่อสารฆ่าวัชพืช ได้แก่ ฝ้าย ข้าวโพด ถั่วเหลือง ข้าว เป็นต้น

5) การจำแนกตามลักษณะทางเคมี (Chemical nature)

สามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่คือ สารอนินทรีย์ (Inorganic herbicides) และสารอินทรีย์ (Organic herbicides) สารอนินทรีย์ได้กล่าวในเบื้องต้นไปแล้วส่วนใหญ่เป็นสารที่เคยใช้ในอดีต เช่น เกลือ จุนสี สารหนู เป็นต้น ปัจจุบันไม่นิยมใช้เนื่องจากมีสารอินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพการใช้ดีกว่ามาทดแทน

2.6.3 กลไกการออกฤทธิ์ของสารฆ่าวัชพืช (Mode of action of herbicides)

การออกฤทธิ์ของสารวัชพืช หมายถึง ผลของการสารฆ่าวัชพืชที่มีต่อพืชในระดับเนื้อเยื่อหรือระดับเซลล์ สารฆ่าวัชพืชที่มีกลไกการออกฤทธิ์เหมือนกันจะก่อให้เกิดความเป็นพิษต่อพืชเหมือนกัน หรืออาจมีรูปแบบการเคลื่อนย้ายในดินพืชเหมือนกัน อย่างไรก็ตามสมบัติในการเลือกทำลาย พฤติกรรมในดิน รูปแบบการใช้ อาจแตกต่างกันออกไปได้ในสารฆ่าวัชพืชที่มีกลไกการออกฤทธิ์เหมือนกัน

2.6.4 ความสำคัญและสถานะการใช้สารฆ่าวัชพืชในปัจจุบัน

ปัจจุบันการใช้สารเคมีในการควบคุมวัชพืชได้เข้ามาทดแทนการควบคุมโดยวิธีกล เนื่องจากการใช้สารเคมีมีข้อได้เปรียบกว่าการใช้วิธีกล เช่น

- 1) มีประสิทธิภาพในฤดูฝนที่มีสภาพเปียกและ เนื่องจากในฤดูฝนทำการกำจัดวัชพืชโดยใช้วิธีกลลำบาก
- 2) การใช้สารฉีดพ่นแบบก่อนงอกสามารถคุมเมล็ดวัชพืชได้ดี วัชพืชจะไม่ออกมาแข่งแย่งกับพืชปลูก ในขณะที่กำจัดด้วยวิธีกลต้องรอให้วัชพืชงอกขึ้นมาก
- 3) ช่วยลดปัญหาการขาดแคลนแรงงาน

- 4) ช่วยป้องกันและลดการชะล้างพังทลายของดิน
- 5) ปลอดภัยต่อรากพืช เพราะการควบคุมโดยวิธีกลอาจก่อให้เกิดแผลแก่รากพืชแล้วทำให้เกิดโรคที่เข้าทำลายรากทางบาดแผลมากยิ่งขึ้น
- 6) ประสิทธิภาพในการกำจัดวัชพืชดีกว่าการไถพรวน
- 7) ในกรณีที่มีการควบคุมโดยวิธีกลเข้าไปไม่ถึงหรือทำไม่ได้ การใช้สารเคมีสามารถฉีดพ่นได้ทั่วถึง
- 8) ต้นทุนถูกกว่าจ้างแรงงานกำจัดด้วยวิธีกล
- 9) สามารถทำได้รวดเร็วภายในเวลาอันสั้น

จากข้อได้เปรียบในการใช้สารฆ่าวัชพืชส่งผลให้มีการใช้สารดังกล่าวทั่วโลกคิดเป็นสัดส่วนมากที่สุดเมื่อเทียบกับสารกลุ่มอื่น โดย American Crop Protection Association ประมาณการมูลค่าการตลาดของสารฆ่าศัตรูพืชและสัตว์ทั่วโลก ในปี ค.ศ. 1996 มีประมาณ 31 พันล้านดอลลาร์สหรัฐ โดยสารฆ่าวัชพืชมีส่วนแบ่งการตลาดสูงสุดคิดเป็น 48 % รองลงมาได้แก่สารฆ่าแมลง 28 % และสารฆ่าเชื้อรา 19 % ตามลำดับ

2.6.5 ปฏิกริยาที่ทำให้เกิดการสลายตัวของยากำจัดวัชพืชในต้นพืช

เป็นปฏิกริยาการแยกโมเลกุลของน้ำ แล้วนำเอาส่วนของไฮดรอกซิลที่หนึ่งหรือทั้งสองนั้นไปรวมกับสารอื่น หลังจากปฏิกริยาไฮโดรไลซิสมักจะได้อาร์ 1 หรือ 2 ชนิด ตัวอย่างเช่น ปฏิกริยาการไฮโดรไลซิสเกลือจะให้กรดและเบส และปฏิกริยาการไฮโดรไลซิสเอสเทอร์ จะให้กรดและ แอลกอฮอล์ การย่อยสลายยากำจัดวัชพืชในพืชชั้นสูงส่วนใหญ่เกิดจากกระบวนการไฮโดรไลซิส ปฏิกริยาการไฮโดรไลซิสของโมเลกุลของยากำจัดวัชพืชจะให้สารใหม่สองชนิด แสดงปฏิกริยาไฮโดรไลซิสของกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกดังนี้ (รังสิต, 2547)



2.6.6 กลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก

โครงสร้างโมเลกุลของสารกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก ประกอบด้วย (1) แอโรเมติกหรือวงแหวนเบนซีน (Benzene ring) (2) มีอะตอมออกซิเจน 1 อะตอม แทนที่ไฮโดรเจนในวงแหวนเบนซีน (3) มีกลุ่มคาร์บอกซิลยึดติดกับปลายโซ่ข้างซึ่งเชื่อมกับอะตอมของออกซิเจน (4) มีการแทนที่ตรงตำแหน่งต่างๆ ภายในวงแหวน การแทนที่ด้วยสารชนิดต่างๆ หรือความยาวของโซ่ข้างที่แตกต่างกัน หรือทั้ง 2 อย่างทำให้มีสารชนิดต่าง ๆ ในกลุ่มนี้ แต่ปัจจุบันในประเทศไทยมีสารกลุ่มนี้

จำหน่ายเพียงชนิดเดียว คือ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก (2,4-D) ในอดีตเคยมี 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซิดิก (MCPA) เนื่องจากสารกลุ่มนี้อยู่ในรูปกรดซึ่งละลายน้ำได้น้อยจึงถูกเปลี่ยนให้อยู่ในรูปเกลือ นอกจากนี้ยังเปลี่ยนเป็นรูปเอสเทอร์ แม้ว่ารูปนี้จะไม่ละลายน้ำแต่ก็ให้อยู่ในรูปอิมัลชันเข้มข้น (Emulsifiable concentrate)

2,4-D อยู่ในรูปเกลือ 2 ชนิด คือ เกลือแอมิน และเกลือโซเดียม เกลือแอมินเป็นอนุพันธ์ของแอมโมเนียมแอลกอฮอล์ เชื่อมเข้ากับโมเลกุลของสารกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก ทั้งนี้เพราะแอมโมเนียมแอลกอฮอล์เป็นประจุบวก จึงเข้าไปแทนที่ไอออนของไฮโดรเจนในกลุ่มกรดคาร์บอกซิลิก ในส่วนของไอออนของแอมิน อะตอมของไฮโดรเจนจากแอมโมเนียมจะถูกแทนที่โดยแอลกอฮอล์ นอกจากนี้เมทิลหรือ เอทิลก็สามารถเข้าแทนที่ไฮโดรเจนในแอมโมเนียม

เกลือแอมินของสารกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกจะละลายน้ำได้ทันที เช่นเดียวกับเกลือละลายในน้ำ แต่ในน้ำกระด้าง ไอออนของแคลเซียม และแมกนีเซียมอาจจะเข้าทำปฏิกิริยากับส่วนที่เป็นประจุลบของสารเหล่านี้ ทำให้ได้สารที่ไม่ละลายน้ำแล้วก็ตกตะกอน เป็นผลให้ปริมาณสารป้องกันกำจัดวัชพืชลดลง และตะกอนจะไปเกาะอยู่ที่ตะแกรงที่กรองซึ่งอยู่ติดกับหัวฉีด อย่างไรก็ตามเกลือแอมินจะได้รับผลกระทบจากน้ำกระด้าง น้อยกว่าเกลือแอมโมเนียม

เกลือของสารฟีนอกซีอาจจะถูกชะล้างออกจากใบพืชได้ง่าย เมื่อมีฝนตก แต่เมื่อถูกชะล้างออกจากผิวใบ สารจะลงสู่ดินและเข้าสู่ต้นวัชพืชทางรากได้ ภายใต้อากาศในประเทศไทย สารฟีนอกซีรูปเกลือจะไม่ระเหย อย่างไรก็ตามการนำภาชนะที่บรรจุสารที่ใช้แล้วไปเผา จะทำให้เกิดสารที่ระเหยได้ และเมื่อสารนั้นปลิวไปตามลมก็อาจจะเป็นพิษต่อพืชที่อ่อนแอได้

สารกลุ่มฟีนอกซีรูปเอสเทอร์จะละลายได้ในน้ำมันแต่ไม่ละลายในน้ำ ดังนั้นเพื่อให้สะดวกในการใช้ จึงให้อยู่ในรูปอิมัลชันเข้มข้น ซึ่งสามารถใช้ผสมกับน้ำหรือน้ำมันก็ได้

สารในรูปเอสเทอร์ทำขึ้นจากปฏิกิริยาของสาร (เดิม) รูปกรดกับแอลกอฮอล์ โดยมีการแทนที่กลุ่มไฮดรอกซี (OH) ที่อยู่ในส่วนของคาร์บอกซีแอลกอฮอล์ กลุ่มไฮดรอกซีของคาร์บอกซีที่รวมกับไฮโดรเจนที่ได้มาจากโมเลกุลของแอลกอฮอล์จะได้น้ำ และแอลกอฮอล์จะเกิดมีพันธะกับคาร์บอนของกลุ่มคาร์บอกซีด้วยอะตอมของออกซิเจน ซึ่งเป็นลักษณะของเอสเทอร์ทั่วไป และเป็นผลให้โมเลกุลของเอสเทอร์เป็นสารที่ไม่แตกตัวในน้ำ จึงไม่ทำปฏิกิริยากับ Ca^{+} และ Mg^{+} ในน้ำกระด้างและตกตะกอน

เอสเทอร์ของกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิกจำแนกออกได้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่เข้ามาแทนที่ในกลุ่มคาร์บอกซี เอสเทอร์ที่มีโซ่สั้นของสารกลุ่มฟีนอกซีจะระเหยได้ง่ายภายใต้อุณหภูมิปกติที่ทำให้พืชเจริญเติบโต ซึ่งผลการระเหยทำให้เกิดอันตรายต่อพืชปลูกที่อ่อนแอที่อยู่บริเวณใกล้เคียง เอสเทอร์ที่มีโซ่ยาวจะระเหยได้น้อยกว่าดังนั้นจึงมีโอกาสที่จะเกิดการปลิวละเกิดพิษได้เช่นกัน

2.6.7 สมบัติเฉพาะกลุ่มพีนอกซีคาร์บอกซิลิก

1. ไม่ว่าจะอยู่ในรูปเกลือหรือเอสเทอร์ สารจะถูกเมแทบอลิซึม ภายในต้นพืชไปเป็นรูป กรดซึ่งจะทำให้เกิดพิษแก่พืช ในพืชวงศ์หญ้าซึ่งทนทานนั้นสารอาจจะถูกเมแทบอลิซึมต่อไป
2. พืชปลูกที่เป็นใบเลี้ยงคู่ เช่น ฝ้าย องุ่น มะเขือเทศ ถั่วเขียว ถั่วเหลือง มันฝรั่ง จะอ่อนแอต่อสารกลุ่มพีนอกซี
3. ใช้ในข้าว อ้อย ข้าวโพด ข้าวฟ่าง และหญ้าสนาม การใช้ 2,4-D ในสวนปาล์มนั้นจะทำให้ปาล์มไม่ติดลูก
4. 2,4-D ในรูปเอสเทอร์มีประสิทธิภาพในการควบคุมวัชพืชใบเลี้ยงคู่อายุข้ามปีได้ดีกว่ารูปเกลือ 2,4-D รูปเกลือ จะถูกชะล้างจากผิวดินลงสู่ดินชั้นล่างในดินทรายได้ง่ายกว่าดินเหนียว ในดินทรายและมีฝนตกหนักจะพบในระดับลึก 30-40 เซนติเมตร ดังนั้นจึงอาจจะเป็นพิษต่อไม้ยืนต้น เมื่อใช้ฉีดพ่นบริเวณโคนต้นพืชเหล่านั้น
5. 2,4-D สลายตัวโดยจุลินทรีย์มีครึ่งชีวิตในดินประมาณ 10 วัน ในประเทศไทยมีผลตกค้างเพียง 2-4 สัปดาห์หลังใช้
6. MCPA เป็นสารกลุ่มพีนอกซีอีกชนิดหนึ่งที่เคยมีจำหน่ายในประเทศไทยโดยอยู่ในรูปที่ผสมกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และไดยูรอน MCPA มีสมบัติเหมือนกับ 2,4-D แต่ที่แตกต่าง คือ เป็นพิษต่อธัญพืชที่มีเมล็ดเล็กเช่น ข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ต่ำกว่า 2,4-D เมื่อใช้ขณะที่ธัญพืชเหล่านั้นเป็นต้นกล้า ดังนั้น MCPA จึงเหมาะที่จะใช้กับธัญพืชที่มีเมล็ดเล็ก (รังสิต, 2547)

2.7 กรด 2,4-ไดคลอโรพีนอกซีแอซิดิก (2,4-D)

2.7.1 ลักษณะโดยทั่วไปและรูปแบบของ 2,4-D

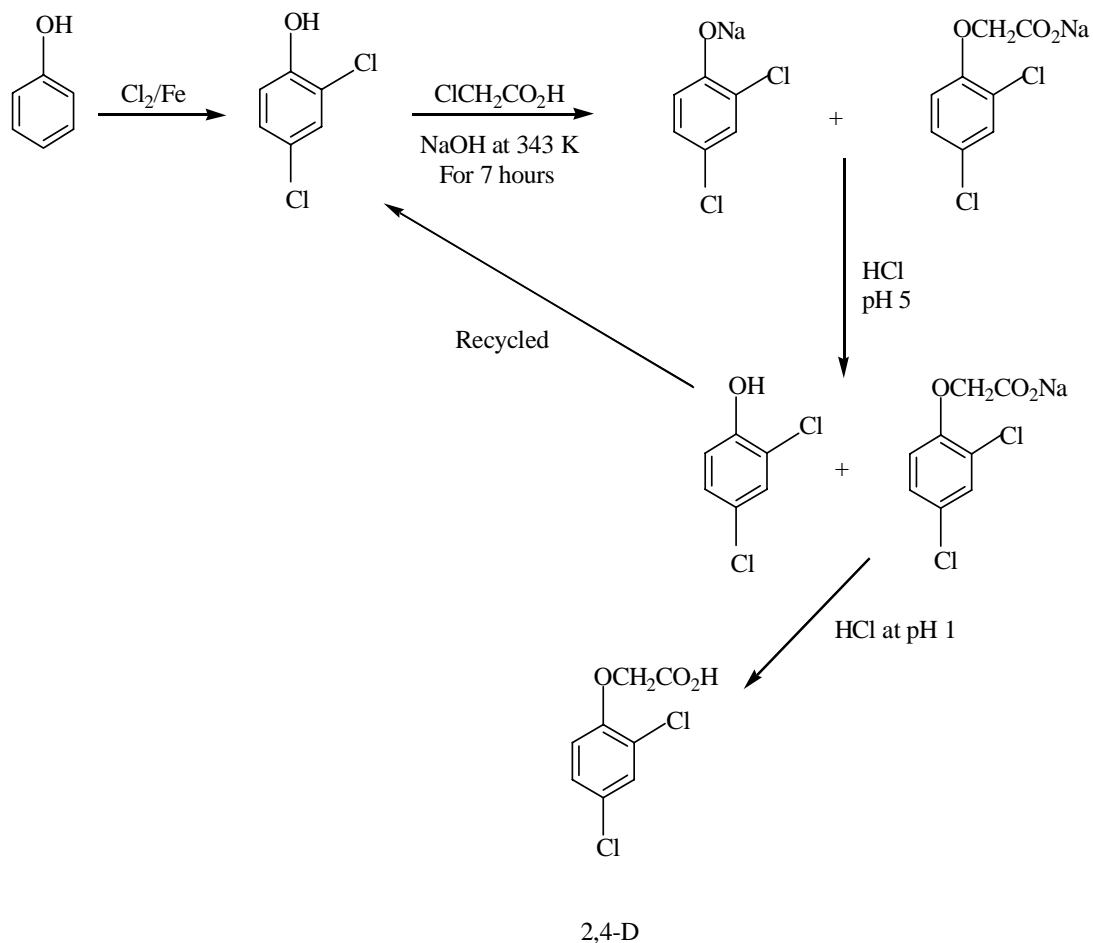
สารในกลุ่มนี้มีการใช้มานานกว่า 50 ปีแล้ว ในปัจจุบันนี้ก็ยังคงใช้กันอย่างกว้างขวางทั่วโลก สำหรับในประเทศไทยในช่วงปี พ.ศ. 2540 มีการใช้มากเป็นอันดับสองของประเทศ นิยมใช้ควบคุมวัชพืชใบกว้างในพืชปลูกชนิดต่างๆ เช่น ข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าวบาร์เลย์ ข้าว และ อ้อย นอกจากนี้ยังสามารถใช้ในบริเวณที่ไม่ได้ทำการปลูกพืชไม้พุ่ม และใช้กับวัชพืชน้ำได้ด้วย สารในกลุ่มนี้จะมีคุณสมบัติคล้ายฮอร์โมนพืช เนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับพืชเป็นตำแหน่งเดียวกับ Auxin นิยมใช้ควบคุมวัชพืชใบกว้างในพืชปลูกใบแคบชนิดต่างๆ กลไกการทำลายของสารนั้นจะเข้าไปทำลายโครงสร้างของพืชและยับยั้งการเจริญเติบโตโดยจะไปมีผลทำให้เกิดการขยาย โป่งพอง ยับยั้งจุดลำเลียงต่างๆ

โครงสร้างโมเลกุลของ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนติดกับวงแหวนที่ตำแหน่งที่ 1 อะตอมของคลอรีนแทนที่ในตำแหน่งที่ 2 และ 4 ในวงแหวน มีกรดอะซิติคเกาะกับออกซิเจน มีลักษณะเป็นผงสีขาวเหลือง

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของ 2,4-D (ทศพล, 2545)

สมบัติทางกายภาพ	
สูตรโมเลกุล	$C_8H_6Cl_2O_3$
น้ำหนักโมเลกุล	221.0 g/mol
ความหนาแน่น	1.56 g/ml ที่ $30^{\circ}C$
จุดหลอมเหลว	$140 - 141^{\circ}C$
จุดเดือด	$160^{\circ}C$
สภาพการละลาย	ในรูปกรดละลายน้ำ 900 mg/L ที่ $25^{\circ}C$

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) แสดงปฏิกิริยาดังนี้
(<http://en.wikipedia.org/wiki/2,4-D>, 2008)



โดยทั่วไปรูปแบบของ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) มีลักษณะดังนี้

- 1) กรด ไม่นิยมใช้เพราะไม่ละลายน้ำส่วนใหญ่ใช้ในรูปเกลือ และเอสเทอร์เท่านั้น
- 2) เกลือ มีจำหน่ายอยู่ในรูปเกลือเอมีน เกลือโซเดียมหรือเกลือแอมโมเนียม ส่วนเกลือโปแทสเซียมและเกลือลิเทียมนั้นก็เหมือนกันแต่น้อยมาก ยาที่อยู่ในรูปเกลือนี้เข้าสู่ภายในใบพืชได้ช้า
- 3) เอสเทอร์ ละลายในน้ำมันแต่ไม่ละลายในน้ำ ดังนั้นจึงต้องผสมสารอิมัลซิไฟเออร์ลงไปด้วยเพื่อให้สามารถละลายน้ำได้ยาที่อยู่ในรูปเอสเทอร์จะดีกว่ารูปเกลือในการเข้าสู่ภายในใบและการเกาะตัวกับผิวใบ

การสังเคราะห์ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) ในรูปเอสเทอร์

การใช้เอสเทอร์ของ 2,4-D ในรูปของยาฆ่าวัชพืช โดยทั่วไปมีการเตรียมได้ 3 วิธีการ คือ (Salunkhe *et al.*, 1989)

1. รีฟลักซ์แอลกอฮอล์ กับ 2,4-D แสดงถึงส่วนของ Acid catalyst
2. ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ กับ Acid chloride ของ 2,4-D
3. ปฏิกิริยาของ 2,4-Dichlorophenol กับ กรดคลอโรแอซิดิก เอสเทอร์ในอะซิโตนในส่วนของ โปแทสเซียมคาร์บอเนต

2.7.2 พฤติกรรมในพืช

การเข้าสู่ต้นพืช สารสามารถเข้าสู่ต้นพืชได้ทั้งทางใบ ราก และลำต้น ดังนี้

1. ทางใบ สารจะเข้าทาง Cuticle ผ่านไปยัง Stomata หรืออาจเข้าทางช่องเปิดธรรมชาติ พืชที่มี Cuticle บาง จะทำให้สารซึมผ่านเข้าไปได้อย่างรวดเร็ว รูปของสารที่เป็น Ester form จะเข้าได้ดีกว่า Acid form และ Salt form การใช้สารจับใบ (Surfactant) จะช่วยทำให้การดูดซึมน้ำเข้าสู่พืชที่มีประสิทธิภาพดีขึ้น
2. ทางลำต้น ลำต้นที่มีสีเขียว สารจะเข้าทาง Cuticle และ Epidermis คล้ายกับใบ ถึงแม้ว่า Surface area จะเล็กกว่าใบ แต่การเข้าทางลำต้นก็มีความสำคัญ เนื่องจากปริมาณของสารที่ผ่านเข้าไปจะมีการเคลื่อนย้ายได้เท่ากับหรือมากกว่าทางใบ
3. ทางราก การเข้าสู่รากจะเกิดขึ้นที่บริเวณ Root hairs และ Cortical cell ที่อยู่หลัง Root tip แล้วเข้าสู่ Xylem

2.8 กรด 2-เมทิล-4-คลอโรฟีนอกซีแอซติก (MCPA)

2.8.1 สมบัติทางกายภาพ

MCPA เป็นสารกำจัดวัชพืชในกลุ่มฟีนอกซีคาร์บอกซิลิก โดยทั่วไปอยู่ในรูปเกลือ หรือ เอสเทอร์ 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic acid (MCPA) ลักษณะเป็นของแข็งสีขาว - เหลือง

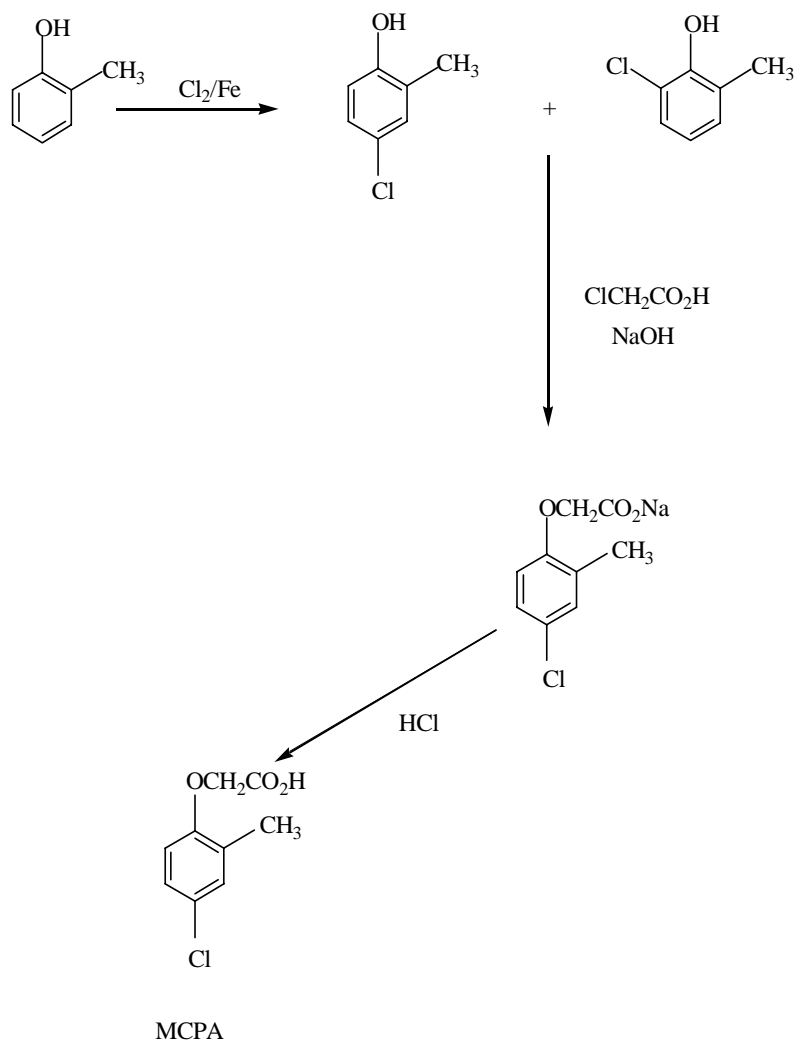
ตารางที่ 2.7 สมบัติทางกายภาพของ MCPA (ทศพล, 2545)

สมบัติทางกายภาพ	
สูตรโมเลกุล	$C_9H_9ClO_3$
น้ำหนักโมเลกุล	200.62 g/mol
ความหนาแน่น	1.18-1.21 g/cm ³
จุดหลอมเหลว	114-118°C (387-391 K)
สภาพการละลาย	ในรูปกรดละลายน้ำ 825 mg/L ที่ 25°C

2.8.2 การนำไปใช้ทางการเกษตร

ใช้เป็นแบบ Post-emergence ในธัญพืชชนิดต่าง ๆ เช่น ในข้าวสาลี บาร์เลย์ ไร้ด ตลอดจนถึงหญ้าและสนามหญ้า ใช้สำหรับควบคุมวัชพืชใบกว้างฤดูเดียวได้หลายชนิด พฤติกรรมในพืชจะแสดงอาการบิดเบี้ยวโค้งงอของลำต้นและก้านใบ ลำต้นจะโป่งพองมีการยืดขยายของลำต้น หลังจากที่พืชได้รับสาร พืชจะค่อย ๆ แสดงอาการได้รับพิษภายใน 3-5 สัปดาห์ พฤติกรรมในดิน ค่าความคงทนในดิน มีค่าครึ่งชีวิตที่ 5-6 วัน

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ MCPA แสดงปฏิกิริยาดังนี้ (<http://en.wikipedia.org/wiki/MCPA>, 2008)



2.9 เทคโนโลยีการควบคุมการปลดปล่อย

เทคโนโลยีการควบคุมการปลดปล่อยสามารถที่จะแก้ปัญหาคือความเป็นพิษในระบบ โดยใช้พอลิเมอร์เป็นตัวควบคุมการปลดปล่อยทั้งในระบบของยา ปุ๋ย ยาฆ่าวัชพืช หรือ Bioactive อื่นๆ เช่น ผลการวิจัยของ Shavit *et al.* (1996) ได้พัฒนาปุ๋ยควบคุมการปลดปล่อยแบบใหม่ ซึ่งทำให้สามารถควบคุมทั้งอัตราการปลดปล่อย และรูปแบบของการปลดปล่อยโดยใช้ Na-polyacrylamide และ Na-carboxymethylcellulose เป็นตัวหุ้มเพื่อควบคุมในการปลดปล่อย Zhu and Zhuo (2001b) ศึกษาการใช้ Starch-g-poly (butyl acrylate) เป็นสารตัวใหม่สำหรับห่อหุ้มสารกำจัดวัชพืช คือ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid และ 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid เพื่อศึกษาการควบคุมการ

ปลดปล่อยสารกำจัดวัชพืช อัตราการปลดปล่อยสารขึ้นอยู่กับสมบัติของพอลิเมอร์ และปัจจัยทางสิ่งแวดล้อมเช่น สภาพความเป็นกรด-เบส ระบบควบคุมการปลดปล่อยสารที่สามารถที่จะปล่อยสารอย่างช้า ๆ และต่อเนื่องเป็นเวลาถึงหลายปี กลไกการปลดปล่อย ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน

1. ควบคุมการแพร่กระจาย (Diffusion controlled)
2. ควบคุมลักษณะทางเคมี (Chemically controlled)
3. การเคลื่อนไหวกของตัวทำละลาย (Solvent activated) เช่น ความดันออสโมติก และการบวมพอง)

ระบบการควบคุมการปลดปล่อยมีการออกแบบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการควบคุมความเข้มข้นของสารที่ปลดปล่อยออกมา เมื่อ Bioactive agent เกิดพันธะทางเคมีกับพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาทางเคมีที่ใช้คือ Enzymatic, Hydrolytic, Thermal, หรือ Photochemically ความแตกต่างของสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพส่งผลต่ออัตราของการแตกสลายพันธะ (Bond cleavage) และ การปลดปล่อยที่เกิดขึ้นภายหลังของพันธะทางเคมีที่ยึดกับสารจากพอลิเมอร์ เช่น ธรรมชาติของพันธะระหว่างความยาวของหมู่ น้ำหนักโมเลกุล Hydrophilicity และ ผลของหมู่ข้างเคียง ปัจจัยทางสิ่งแวดล้อม และลักษณะทางกายภาพ ซึ่งมีความจำเป็นที่ต้องคำนึงถึงผลเหล่านี้ในการออกแบบระบบควบคุมการปลดปล่อย

การนำเทคโนโลยีการควบคุมการปลดปล่อยเข้ามาใช้กับสารกำจัดวัชพืช เกิดขึ้นเพราะทั่วโลกมีความต้องการที่จะเพิ่มผลผลิตทางการเกษตร แต่ไม่ต้องการให้ปริมาณการใช้สารกำจัดวัชพืชเพิ่มขึ้น จึงได้หาวิธีการลดการใช้สารเคมีในธรรมชาติน้อยลง

การขนส่งสารกำจัดวัชพืชผ่านระบบควบคุมการปลดปล่อย ตอบสนองความต้องการลดปริมาณการใช้สารเคมีและมีการคงสภาพของสารเคมีในธรรมชาติน้อยลงได้ สรุปข้อสังเกตว่า การควบคุมการปลดปล่อยเสนอทางสายกลางระหว่างความต้องการทางเศรษฐศาสตร์ของเกษตรกร และสำหรับการคงสภาพในธรรมชาติ และความกังวลที่มีเหตุผลของประชาชนเกี่ยวกับการสลายตัวมากที่สุดของสารเคมีออกฤทธิ์ แนวความคิดของการคงสภาพ 2 ข้อ คือ คงสภาพเป็นระยะเวลานานในบริเวณที่มีการใช้สารกำจัดวัชพืช และคงสภาพในระยะสั้นเมื่อปลดปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม ในแง่ทฤษฎีสามารถแก้ไขได้โดยใช้สารกำจัดวัชพืชแบบควบคุมการปลดปล่อยอย่างระมัดระวัง

2.10 สารกำจัดวัชพืชพอลิเมอร์ (Polymeric Herbicide) (McCormick and Fooladi, 1980)

การใช้พอลิเมอร์ในการควบคุมการปลดปล่อย เป็นการนำเสนอเกี่ยวกับประสิทธิภาพของความเป็นไปได้ของการคงอยู่ของวัชพืชต่อการลดปัญหาที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ระบบการควบคุมการปลดปล่อยที่ดีจะส่งผลต่อการลดลง การสูญหาย การระเหย การสลายตัวด้วยแสง การละลาย และการส่งผ่านจากพื้นที่ของสารวัชพืช อย่างมีนัยสำคัญ

ระบบที่ใช้พอลิเมอร์ในการควบคุมการปลดปล่อยสารฆ่าวัชพืช มีกลไกการปลดปล่อย อยู่ 2 กลุ่ม คือ

1. ลักษณะทางกายภาพของสารฆ่าวัชพืช เช่น การละลาย การดูดซับ การยึดติด หรือการกระจายตัวอยู่ในอนุภาคของพอลิเมอร์

2. เกิดพันธะเคมีระหว่างสารฆ่าวัชพืชกับสายโซ่หลักของพอลิเมอร์

การปลดปล่อยโดยส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของพันธะเคมีภายในแมโครโมเลกุล (Macromolecule) ในระบบของพอลิเมอร์กับสารฆ่าวัชพืช เป็นส่วนที่แสดงให้เห็นว่า Macromolecule backbone เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้ง โครงสร้างทางเคมี น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล Hydrophilicity สมบัติทางกายภาพ และขนาดพื้นที่ที่อาจจะเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโดยขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของสารตั้งต้นและสภาวะที่ใช้

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.11.1 ยางธรรมชาติเหลว

Tangpakdee *et al.* (1998) เตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยการตัดสลายยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ด้วยวิธีการออกซิเดชันโดยใช้ $K_2S_2O_8$ และ โพรพานอลปีนกวานที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ พบว่าได้ค่าความหนืดของยางเหลว $[\eta] = 5.5$ ลดลงเมื่อเทียบกับค่าของยางธรรมชาติ $[\eta] = 7.2$ เมื่อเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง และจากนั้น $[\eta]$ เพิ่มขึ้น 6.5 เมื่อเวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง เมื่อเติมโพรพานอล พบว่า $[\eta]$ ของยางเหลวที่ได้ มีค่า 0.5 เมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมง ในขณะที่ยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูงค่า $[\eta]$ จะลดลงเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้พบว่าความเข้มข้นของน้ำยางข้นและสารลดแรงตึงผิวจะมีผลน้อยมากต่อการอัตราการตัดสลาย เมื่อนำยางธรรมชาติเหลววิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^1H-NMR พบว่าหมู่ปลายประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันของคีโตนและอัลดีไฮด์

Tangpakdee *et al.* (2001) ศึกษาการตัดสลายยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้โลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองนำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำในรูปน้ำยาง เติม $Co(acac)_2$ 1 phr แล้วป่นกวานที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง วัดความหนืดโดย Ubbelohde viscometer และหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจากเทคนิค Vapour pressure osmometry (VPO) วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง FT-IR, ^1H-NMR และ $^{13}C-NMR$ ค่าความหนืดของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ และยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่สกัดมีค่า $[\eta] = 12$ และ $[\eta] = 0.7$ ตามลำดับ ได้ค่า Degree of polymerization (\overline{DP}) ประมาณ 97 คิดเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\overline{M}_n) ประมาณ 6.6×10^3

Dragunski *et al.* (1999) ศึกษาผลของ Iron (III) chloride ต่อปฏิกิริยาการตัดสลายสายโซ่ของพอลิไอโซพรีน และพอลิบิวตะไดอิน โดยแปรอุณหภูมิและปริมาณความเข้มข้นของ FeCl_3 พิสูจน์โครงสร้างด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR ผลการทดลองพบว่า FeCl_3 เป็นตัวตัดสลายสายโซ่ของพอลิไอโซพรีน มากกว่า พอลิบิวตะไดอิน เนื่องจากว่าการตัดสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่ของพอลิเมอรัสายโซ่ของพอลิบิวตะไดอินเสถียรน้อยกว่าของพอลิไอโซพรีน

Curti *et al.* (2003) ศึกษาการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดคือ คลอรานิล (Chloranil) และ FeCl_3 ในสถานะสารละลาย ในกรณีใช้คลอรานิลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการตัดสลายเป็นแบบอนุมูลอิสระ กรณีใช้ FeCl_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการตัดสลายเป็นแบบแคตไอออนิก พบว่าเกิดการตัดสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่บนสายโซ่โมเลกุลของยาง ซึ่งใช้พลังงานกระตุ้นในการตัดสลายของ ยางธรรมชาติ/คลอรานิล เท่ากับ 60.1 kJ mol^{-1} และ ยางธรรมชาติ/ FeCl_3 เท่ากับ 41.9 kJ mol^{-1}

Okiemen and Akinlasi, (2002) ศึกษาลักษณะและสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติเหลว ซึ่งได้จากการตัดสลายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยใช้ไนโตรเบนซีนเป็นตัวตัดสลายพอลิเมอรั (Depolymerizing agent) เพื่อให้ได้น้ำยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงโดยเฉลี่ยประมาณ 21% ของน้ำหนักของยางธรรมชาติเริ่มต้น ความเข้มข้นของไนโตรเบนซีนที่เหมาะสมในการตัดสลายสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ คือ 2.0 และ 2.5 phr

Perera *et al.* (1988) เตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยเจือจางน้ำยางข้นให้มีปริมาณ 20 %DRC เดิมสารลดแรงตึงผิวชนิดนอนไอออนิก 2% เดิมฟีนิลไฮดราซีน 10 % โดยน้ำหนัก ผ่านแก๊สออกซิเจนเข้าในระบบ ปั่นกวนเป็นเวลา 24-48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70°C สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้เท่ากับ 4500 (วัดโดยวิธีการหาความหนืด)

De Livonniere (1988) ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลว โดยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ระบบฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 65° เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจากประมาณ $0.6 \times 10^6 - 1.0 \times 10^6$ ลดลงเป็น $8 \times 10^3 - 20 \times 10^3$

2.11.2 ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซค์

Burfield *et al.* (1984) ศึกษาลักษณะโครงสร้างเคมีและสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพอกไซค์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ การไทเทรต การวิเคราะห์ธาตุ และ Differential scanning calorimetry (DSC) โดยจากวิธีการไทเทรตสามารถวิเคราะห์หาที่ปริมาณอีพอกไซค์ได้ที่ระดับอีพอกซิเดชันต่ำกว่า 15 เปอร์เซนต์โมล ส่วนเทคนิค NMR ได้ค่าความถี่ตรงเมื่อเปอร์เซนต์อีพอกไซค์โมลอยู่ในช่วง 20-75 ส่วนเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชื่อถือได้น้อย การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC สามารถวัดค่า T_g และสามารถเชื่อถือได้สูง

Ng and Gan (1981) ศึกษาปฏิกิริยาของยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ฟอร์มิกซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์โดยแปรปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดเปอร์เซ็นต์โมลลิกพอกไซด์เป็น 1.71 และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าวงแหวนอีพอกไซด์เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเตตระไฮโดรฟิวแรนและไกลคอล โดยที่เมื่อเพิ่มปริมาณความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ส่งผลให้เกิดวงเตตระไฮโดรฟิวแรนเพิ่มมากขึ้นด้วย

2.11.3 การใช้พอลิเมอร์ในการควบคุมการปลดปล่อย

Alemzadeh and Vossoughi (2001) ศึกษาผลของโครงสร้างร่างแหพอลิเมอร์ ของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ กับ Glutyaldehyde ซึ่งเป็นตัวเชื่อมโยงสายโซ่ โดยแปรอุณหภูมิ และปริมาณความเข้มข้นของ Glutyaldehyde ในการเตรียมไฮโดรเจลพาราควอทเพื่อใช้ในระบบควบคุมการปลดปล่อย พบว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวเชื่อมโยงสายโซ่เพิ่มขึ้นทำให้การปลดปล่อยในระบบลดลง และไฮโดรเจลมีการดูดซับได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ

Kenawy (1997) ศึกษาการเตรียมอนุพันธ์ของเจลพอลิอะคริลาไมด์ โดยการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์กับไดอะมีน ชนิดต่าง ๆ (Ethylenediamine, Hydrazine hydrate, Jeffamine 148 ($H_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2NH_2$), bis(3-aminopropyl) poly(tetrahydrofuran) 750 (BAPPTHF-750) และ bis(3-aminopropyl) polytetrahydrofuran) 1100 (BAPPTHF1100) เตรียมโดยใช้กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบอนุโมลิสระของมอนอเมอร์อะคริลาไมด์ โดยใช้อนุพันธ์ของพอลิอะคริลาไมด์ กับ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ โดยใช้ไตรเอทิลามีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาสมบัติการบวมพองอนุพันธ์เจล ขนาดอนุพันธ์เอมีนของ Aminated gel และปริมาณการปลดปล่อยของ 2,4-D ที่ pH ต่าง ๆ วิเคราะห์ผลโดยใช้ UV-spectrophotometer

Piletska *et al.* (2005) ศึกษาการพัฒนาสารที่เหมาะสมในการควบคุมสิ่งแวดล้อมของวัชพืชน้ำ ใช้ Molecularly imprinted polymers (MIPs) เป็นตัวพาสาร์ Simazine ที่สามารถควบคุมการปลดปล่อย Simazine ลงไปในน้ำ มีการออกแบบพอลิเมอร์ 2 ชนิด เพื่อใช้จำลองการคำนวณโดยเลือก Methacrylic acid (MA) และ Hydroxyethyl methacrylate (HEM) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของมอนอเมอร์ พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์เตรียมจากมอนอเมอร์ที่ไม่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นตัวควบคุม ศึกษาการปลดปล่อย Simazine จากพอลิเมอร์ทั้ง 2 ชนิด จากการทดลองพบว่าหมู่ฟังก์ชันมอนอเมอร์มีความสำคัญกับการดึงดูดพอลิเมอร์ และควบคุมการปลดปล่อยสารกำจัดวัชพืช โดยความเร็วในการปลดปล่อยสารกำจัดวัชพืชสัมพันธ์กับลักษณะการจับตัวกัน พอลิเมอร์ที่มี MA มีการยึดเหนี่ยวได้สูงมีการปลดปล่อยประมาณ 2% และพอลิเมอร์ที่มี HEM มีการยึดเหนี่ยวต่ำมีการ

ปลดปล่อยประมาณ 27 % ภายในเวลา 25 วัน จลนศาสตร์การปลดปล่อยของ Simazine จากพอลิเมอร์ที่มี HEM สามารถปลดปล่อยได้หมดนานกว่า 3 สัปดาห์ แสดงให้เห็นว่าเกิดการอิมัลชันมีความเป็นไปได้ที่จะใช้ พอลิเมอร์เหล่านี้ในการควบคุมการปลดปล่อย

Klinpituksa *et al.* (2000) ศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์ยางเหลวจากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์เตรียมได้จากการออกซิเดชันยางธรรมชาติเหลวด้วยกรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ปฏิกริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก ทำในโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 80, 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้ Tetrabutyl ammonium bromide, N-Ethylmethylamine, pyridine หรือ N,N,N',N'-Tetramethylene diamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัดค่าการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติเหลวกราฟต์ด้วยกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิกที่ 285 nm วิเคราะห์ผลโดย UV-VIS Spectrophotometer พบว่า Tetrabutyl ammonium bromide เป็นตัวเร่งที่ดีที่สุด โดยทำให้เกิดการเกาะติดของ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีแอซิดิก บนโมเลกุลของยางเหลวร้อยละ 13.70 ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

McCormick and Kim (1988) ศึกษาส่วนประกอบโคพอลิเมอร์ในสถานะสารละลายระหว่าง Acrylamide (AM) กับอ็อกซิน ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์ 2-(1-Naphthylacetyl), Ethyl acrylate (NAEA), 2-(1-Naphthylacetyl) butyl acrylate (NABA), 2-(1-Naphthylacetyl) ethyl methacrylate (NAEMA) และ 2-(Indole-3-acetyl) ethyl acrylate (IAEA) โดยใช้ 4-Pyrrolidinopyridine และ Dicyclohexylcarbodiimide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหาค่าความหนืด น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และปริมาณของมอนอเมอร์ ผลการทดลองพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $5.5 - 18.0 \times 10^4$ การคำนวณค่าประสิทธิภาพของสัดส่วนก็คือ ค่าที่ได้จากผลของการโคพอลิเมอร์เซชันสามารถทำนายโครงสร้างโคพอลิเมอร์โดยใช้วิธีการทางสถิติ การออกแบบโครงสร้างนี้เพื่อเป็นประโยชน์ต่อการประเมินโครงสร้าง/ การไฮโดรไลซิส

Shavit *et al.* (1997) ศึกษาควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ยแบบใหม่ซึ่งสามารถควบคุมทั้งปริมาณการปลดปล่อยและรูปแบบของการปลดปล่อย เตรียมโดยผสมปุ๋ยแห้งที่ละลายได้ และสารเพิ่มความหนืดที่น้ำไม่สามารถซึมผ่านเข้าไปได้ ซึ่งมีรูเปิดอย่างน้อยหนึ่งรูที่น้ำสามารถซึมผ่านไปได้ ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการซึมผ่านของน้ำ และการปลดปล่อยสารอาหาร ได้แก่ ชนิดของปุ๋ย ชนิดของสารเพิ่มความหนืด (Na-Polyacrylamide and Na-Carboxymethylcellulose) ความเข้มข้นของตัวห่อหุ้มขนาด และ เส้นผ่านศูนย์กลางของรูเปิด ผลการทดลองพบว่าอัตราการเปียกน้ำและการแตกตัวของเม็ดปุ๋ยเพิ่มขึ้นตามการละลายของปุ๋ย แสดงให้เห็นว่าอัตราการปลดปล่อยสารอาหารโดยทั่วไปมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าการละลายของปุ๋ย ดังนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเพิ่มความหนืด และลดเส้นผ่าน

ศูนย์กลางของรูเปิด ทำให้ลดทั้งอัตราการเปียกน้ำ การแตกตัว อัตราการเปียกผิว และการปลดปล่อยของสารอาหารลดลงอย่างมีนัยสำคัญ การลดลงของเส้นผ่านศูนย์กลางรูเปิดให้ผลการปลดปล่อยแบบเส้นตรง แสดงให้เห็นว่าสามารถควบคุมทั้งอัตราเร็ว และเวลาในการปลดปล่อย

Trimnell and Shasha (1989) ศึกษาประสิทธิภาพของสารฆ่าวัชพืช Atrazine [2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine] โดยให้สารฆ่าวัชพืชในเม็ดแข็งติดเข้าไปในระบบของดิน-น้ำ ให้ลดน้อยลง กระบวนการนำส่งของ Atrazine จากเม็ดเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการปลดปล่อย Atrazine จากเม็ดไปยังระบบของดินและน้ำ โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการปลดปล่อยคือการที่ Atrazine เข้าสู่ระบบดิน และน้ำ เปรียบเทียบกับการปลดปล่อยในน้ำ การทดสอบการปลดปล่อยในดิน - น้ำ ใช้เวลา 15 นาที อัตราการปลดปล่อย Atrazine มีค่าระดับคงที่ และเมื่อลดขนาดเม็ดให้เล็กลง และมีการปรับปรุงค่าการกระจายตัวของ Atrazine ผลพบว่า การปลดปล่อย Atrazine ลดน้อยลงเมื่อทดสอบในดินและในน้ำ ใช้เวลามากกว่า 20 วัน ขนาดเม็ดใหญ่ขึ้น (14-20 เมตร) ผลการปลดปล่อยของ Atrazine ช้ากว่าเม็ดขนาด (20-40 เมตร) เม็ดที่ใหญ่ขึ้น 35% มีสภาพอึมน้ำในเวลา 6 วัน และเม็ดเล็ก 45% อึมตัวในเวลา 3 วัน การควบคุมการปลดปล่อยตามทฤษฎีการควบคุมการกระจายตัว เม็ดใหญ่ ๆ สามารถอยู่ในน้ำได้ในสถานะที่มีการปลดปล่อยช้า ๆ เกินกว่า 70% ของการอึมตัวในเวลา 4 วัน และเป็นตัวชี้แนะว่าเกินกว่า 60% ที่ Atrazine สามารถดูดซึมเข้าไปในดิน Atrazine ในสภาพสารละลายอึมตัวประมาณ 80% พื้นดินได้ภายใต้สถานะของการกรองและการสกัด เมื่อสังเกตในส่วนผสมของดินและน้ำที่ไม่มีการควบคุมการปลดปล่อย

Zhu and Zhuo (2001b) ศึกษาการใช้ Starch-g-poly (butyl acrylate) เป็นสารตัวใหม่สำหรับห่อหุ้มสารกำจัดวัชพืช คือ 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid และ 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid เพื่อควบคุมการปลดปล่อยสารกำจัดวัชพืช โดยใช้แป้งเป็นตัวยึดเกาะซึ่งกราฟต์โคพอลิเมอร์ เซชันกับ Butyl acrylate ผลการทดลองพบว่าเกิดการบวมพองลดลงซึ่งส่งผลต่ออัตราการปลดปล่อยที่ช้าลงด้วย เหมาะสำหรับใช้กับสารฆ่าวัชพืชที่มีค่าการละลายน้ำสูง