



**การเตรียมยางธรรมชาติเหลวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล**  
**Preparation of liquid natural rubber with controlled molecular weight**

**โสภภาพรรณ จินดาไพศาล**  
**Sopapun Jindapaisan**

**วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา**  
**วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์**  
**มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**  
**for the Degree of Master of Science in Polymer Science and Technology**  
**Prince of Songkla University**

**2553**

**ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์**

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมยางธรรมชาติเหลวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล  
ผู้เขียน นางสาวโสภภาพรรณ จินดาไพศาล  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

---

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....  
(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

.....ประธานกรรมการ  
(ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

.....กรรมการ  
(ดร.วิรัช ทวีปรีดา)

.....  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กฤษฎา สุชีวะ)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กฤษฎา สุชีวะ)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยฉบับนี้เป็น  
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์  
และเทคโนโลยีพอลิเมอร์

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)  
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์ การเตรียมยางธรรมชาติเหลวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล  
ผู้เขียน นางสาวโสภภาพรรณ จินดาไพศาล  
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีพอลิเมอร์  
ปีการศึกษา 2552

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุลในรูปของน้ำยาง โดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ คือใช้ฟีนอลไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ ร่วมกับก๊าซออกซิเจนเป็นสารออกซิไดซ์ในปริมาณที่มากพอ พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของยางจะลดลงมากที่สุด มีค่าประมาณ 30,000 กรัมต่อโมล โดยน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับคุณภาพของน้ำยางสดและสารเคมีที่เติมในน้ำยางเช่น ฟีนอลไฮดราซีน, สารละลายแอมโมเนีย และกรดบอริก ที่ใช้ในการรักษาเสถียรภาพของน้ำยางสด การผสมน้ำยางสดเข้ากับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุล เมื่อทำให้ง่ายจับตัวโดยกรดฟอร์มิก พบว่าค่าความหนืดของยางจะลดลงตามปริมาณการเพิ่มขึ้นของน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุล โดยยางที่ได้จะมีความหนืดคงที่เมื่อทำการเก็บยางไว้ที่ระยะเวลาต่างๆ ในขณะที่ความหนืดของยาง STR 5L จะเพิ่มสูงขึ้น จึงเรียกยางชนิดนี้ว่ายางลดพลังงาน ยางลดพลังงานจะใช้พลังงานในการบดย่อย และการผสมยางเข้ากับสารเคมีน้อยกว่าในยางธรรมชาติ (STR-5L) ยางลดพลังงานสามารถแปรรูปเป็นยางเหลวโดยการนำไปบดที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะได้ยางเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่ำสุดประมาณ 55,000 กรัมต่อโมล

**Thesis Title** Preparation of liquid natural rubber with controlled molecular weight.  
**Author** Sopapan Jindapaisan  
**Major** Polymer Science and Technology  
**Academic Year** 2009

### **ABSTRACT**

The low molecular weight natural rubber (LMW-NR) was prepared from redox reaction of fresh natural rubber latex (NRL) with phenyl hydrazine as reducing agent and excess oxygen gas as oxidizing agent. The molecular weight average by viscosity of prepared LMW-NR is 30,000 g/mol and variation with fresh NRL quality and adding chemicals such as phenylhydrazine, ammonia solution, and boric acid (for latex stability). Mixing of LMW-NR with fresh NRL before coagulation with formic acid can reduce the viscosity of dry rubber. The viscosity of dry rubber decreased with increasing of LMW-NR concentration and not increased with storage time as found in STR 5L. The new rubber is called reducing energy natural rubber (RE-NR). The RE-NR uses less energy in mastication and mixing with chemicals than STR-5L. The RE-NR can be processed to liquid natural rubber with hot 2-rolls mill. The molecular weight average by weight of prepared liquid natural rubber is 50,000 g/mol.

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยครั้งนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้ดีเนื่องจากการช่วยเหลือจากอาจารย์ ดร.วิรัช ทวีปรีดา ที่กรุณาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาคอยให้คำแนะนำและแก้ไขวิทยานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กฤษฎา สุชีวะ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์เป็นอย่างสูง ที่คอยให้คำแนะนำ และชี้แนะแนวทางในการทำวิจัยนี้ และขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.พลพัฒน์ รวมเจริญ ที่กรุณารับเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมทั้ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.จิราภรณ์ ไชยบัญญัติษฐ์ ที่รับเป็นกรรมการสอบและตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ เป็นอย่างสูงที่ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัย และทุนการพัฒนาบุคลากรในระดับปริญญาโท ประจำปี 2550 รหัสโครงการ MT-B-50-POL-18-393-G และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ สำหรับทุนสนับสนุนการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณสถานวิจัยความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยียางพารา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี และภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่เอื้อเพื่อให้ใช้เครื่องมือต่างๆ

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณเพื่อน ๆ และน้องทุกท่านที่คอยให้กำลังใจ และให้ความช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา

โสภภาพรรณ จินดาไพศาล

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ.....	(6)
รายการตาราง.....	(10)
รายการภาพประกอบ.....	(11)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ.....	(13)
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตและวิธีการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2. เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ยางธรรมชาติ.....	3
2.1.1 สมบัติทางเคมี.....	3
2.1.2 การแข็งตัวขณะเก็บรักษา.....	4
2.1.3 การเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโมเลกุล.....	4
2.2 สมบัติทั่วไปของน้ำยางธรรมชาติ.....	5
2.2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ.....	6
2.3 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	10
2.4 การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติ.....	11
2.5 วิธีลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้สารเคมีในยางธรรมชาติ.....	12
2.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์.....	15
2.6.1 การตรวจสอบหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC).....	17
2.6.2 การตรวจสอบหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามความหนืดของพอลิ เมอร์.....	22
2.7 การเพิ่มขึ้นของความหนืดของยาง.....	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8 การตรวจสอบเอกสาร.....	27
2.8.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติ.....	27
2.8.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมความหนืดในยางธรรมชาติ.....	40
3. วิธีการวิจัย	
3.1 สารเคมี.....	42
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	44
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง.....	47
3.3.1 ศึกษาสมบัติของน้ำยางธรรมชาติก่อนนำมาลดน้ำหนักโมเลกุล.....	47
3.3.1.1 การหาปริมาณของแข็งทั้งหมด.....	47
3.3.1.2 การหาปริมาณเนื้อยางแห้ง.....	47
3.3.1.3 การหาปริมาณความเป็นต่างหรือปริมาณแอมโมเนีย.....	48
3.3.1.4 การหาปริมาณกรดที่ระเหยได้ในน้ำยาง.....	48
3.3.2 ศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีทางเคมีในน้ำยางสด.....	49
3.3.2.1 ศึกษาผลของฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับกำซอกซิเจนต่อ	
สมบัติของยาง.....	49
3.3.2.2 ศึกษาผลของปริมาณกำซอกซิเจนในการทำปฏิกิริยา	
ต่อสมบัติยาง.....	50
3.3.2.3 ศึกษาผลของชนิดของสารจับตัวอย่างต่อสมบัติของยาง.....	51
3.3.2.4 ศึกษาผลของชนิดของสารรักษาสภาพน้ำยางต่อสมบัติ	
ของยาง.....	51
3.3.2.5 ศึกษาผลของคุณภาพน้ำยางสดต่อ ความหนืดและ	
สมบัติของยาง.....	51
3.3.3 ศึกษาการผสมน้ำยางสดกับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลเพื่อผลิตเป็น	
ยางลดพลังงาน.....	52
3.3.4 ศึกษาผลของระยะเวลาในการเก็บรักษายางต่อสมบัติของยาง.....	52
3.3.5 ศึกษาสมบัติของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	53
3.3.5.1 การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เทคนิค Gel	
Permeation Chromatography (GPC).....	53

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.5.2 การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดด้วย เครื่อง Capillary Viscometer.....	53
3.3.5.3 การทดสอบหาความหนืดมูนี่ (Mooney Viscosity) ของ ยางแห้ง.....	55
3.3.5.4 ศึกษาโครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	55
3.3.5.4.1 วิเคราะห์โครงสร้างของยางด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer : FT-IR.....	55
3.3.5.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างของยางด้วยเครื่อง Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : <sup>1</sup> H-NMR .....	56
3.3.6 ศึกษาผลของยางลดพลังงานต่อการบดย่อย.....	56
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 การลดน้ำหนักโมเลกุลยางโดยใช้ฟินิลไฮดราซีนร่วมกับกำซอกซีเจน.....	57
4.1.1 ผลของปริมาณฟินิลไฮดราซีนและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	57
4.1.2 ผลของปริมาณออกซีเจนในการทำปฏิกิริยา.....	57
4.1.3 ผลของชนิดสารจับตัวยาง.....	59
4.1.4 ผลของชนิดสารรักษาสภาพน้ำยางสด.....	60
4.1.5 ผลของคุณภาพน้ำยางสด.....	61
4.2 ยางลดพลังงาน.....	63
4.2.1 โครงสร้างของยางวิเคราะห์โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR .....	64
4.2.2 หมู่ฟังก์ชันวิเคราะห์โดยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy : <sup>1</sup> H-NMR .....	66
4.2.3 ผลของ Storage hardening.....	67
4.2.4 การบดยางลดพลังงาน.....	67
5.สรุปผลการทดลอง	
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	76
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	77



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บรรณานุกรม.....	78
ภาคผนวก.....	81
ประวัติผู้เขียน.....	90

## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ.....	6
2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง.....	6
2.3 แสดงเอกสารที่เกี่ยวข้องกับ Telechelic Liquid Rubber.....	37
3.1 สูตรคำนวณค่า relative viscosity, specific viscosity และ inherent viscosity.....	54
4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ของยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่สภาวะต่างๆ.....	57
4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด โดยแปรปริมาณของก๊าซออกซิเจน .....	58
4.3 แสดงค่าความหนืดมูนิซของยางลดน้ำหนักโมเลกุลโดยแปรชนิดของสารจับตัว.....	59
4.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด ของยางลดน้ำหนักโมเลกุลโดยแปรระยะ เวลาก่อนการจับตัว.....	60
4.5 น้ำหนักโมเลกุลของยางลดน้ำหนักโมเลกุลโดยแปรชนิดของสารรักษาสภาพ น้ำยาง.....	60
4.6 ค่าความหนืดมูนิซของยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากน้ำยางสดที่มีสมบัติต่างๆ.....	61
4.7 ผลของคุณภาพและแหล่งของน้ำยางสดต่อปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล .....	62
4.8 สมบัติต่างๆของยางลดน้ำหนักโมเลกุล.....	63
4.9 ค่าความหนืดมูนิซของยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากน้ำยางสดที่มีสมบัติต่างๆ.....	64
4.10 การเปลี่ยนแปลงความหนืดมูนิซของยางลดพลังงานเปรียบเทียบกับยาง STR-5L.....	67
4.11 น้ำหนักโมเลกุลของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดย่อยที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	70
4.12 ค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางลดพลังงาน ที่ทำการบดที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ.....	74
ตารางภาคผนวก	
1ก ค่าการดูดกลืนแสงใน FTIR Spectroscopy ของยางธรรมชาติ .....	82

## รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ.....	3
2.2 ผลของโครงสร้างโมเลกุลต่อการเกิด crystallize ของพอลิเมอร์.....	4
2.3 ลักษณะอนุภาคยางธรรมชาติ.....	7
2.4 โครงสร้างของ $\alpha$ -Lecithin .....	8
2.5 กระบวนการบดยางในบรรยากาศที่มีออกซิเจนกับบรรยากาศเฉื่อย.....	13
2.6 การแตกตัวของของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, ครอรีน และเบนโซฟีโนน โดยใช้พลังงานแสง.....	14
2.7 ตัวอย่างเส้นโค้งการแจกแจงของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์.....	18
2.8 การแยกตามขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ภายในคอลัมน์ของเครื่อง GPC.....	19
2.9 แสดงการแยกตามขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ภายในคอลัมน์.....	20
2.10 Elution Curve แสดงขีดจำกัดในการแยกของคอลัมน์.....	21
2.11 ส่วนประกอบของ capillary viscpmeter.....	23
2.12 แสดง capillary viscometer ชนิดต่าง ๆ (a) Ostwald U – tube viscometer (b) Ubbelohde suspended level viscometer (c) modified Ubbelohde viscometer ที่สามารถเจือจางสารละลายได้.....	23
2.13 วิธีการหาค่า intrinsic viscosity[ $\eta$ ].....	25
2.14 กราฟ calibration ที่ได้จากเทคนิค capillary viscometry.....	26
2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของฟินิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนในยางธรรมชาติ.....	28
2.16 โครงสร้างปลายสายโซ่ของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้ฟินิลไฮดราซีน ร่วมกับออกซิเจน.....	29
2.17 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการใช้แสง UV ร่วมกับไนโตรเบนซีนในยางธรรมชาติ .....	30
2.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลของยางธรรมชาติร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์..	31
2.19 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลของยางธรรมชาติร่วมกับคาร์บอนเตตระครอไรด์...33	
2.20 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์....34	
2.21 กลไกการเกิดปฏิกิริยาไอโซไนซิสของยางธรรมชาติกับสังกะสีร่วมกับกรดอะซิติก.....35	
3.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้.....	44
3.2 เครื่องวัดน้ำหนักโมเลกุล (Gel Permeation chromatography).....	46

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.3 หม้อทำปฏิกิริยาสำหรับการลดน้ำหนักโมเลกุลยาง.....	50
4.1 FT-IR spectra ของยางธรรมชาติ (NR) เปรียบเทียบกับยางลดน้ำหนักโมเลกุล (LMW-NR).....	65
4.2 FT-IR spectra ของยางลดพลังงาน (RE-NR).....	65
4.3 NMR spectra ของยางธรรมชาติ(NR)เปรียบเทียบกับยางลดน้ำหนักโมเลกุล (LMW-NR).....	66
4.4 ตำแหน่งของโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	67
4.5 ลักษณะของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิต่างๆ (A) อุณหภูมิห้อง (B) 130°C (C) 150°C และ (D) 170°C.....	68
4.6 ภาพแสดงลักษณะของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิต่างๆ (A) อุณหภูมิห้อง (B) 130°C (C) 150°C และ (D) 170 °C.....	69
4.7 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 130, 150, 170 และ 190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	69
4.8 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 130 °C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 h.....	71
4.9 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 h .....	71
4.10 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 4.5 h .....	72
4.11 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1, 2, และ 2.5 h .....	72
4.12 ลักษณะของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 60 และ 90 นาที.....	73
4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก กับเวลาที่ใช้ในการบดของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิ 130,150,170 และ 190 °C.....	75
4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล กับเวลาที่ใช้ในการบดของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิ 130,150,170 และ 190 °C.....	75

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

ตัวย่อ

ตัวย่อ	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
NR	Natural rubber	ยางธรรมชาติ
LMW-NR	Low molecular weight Natural rubber	ยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุล
RE-NR	Reducing Energy Natural Rubber	ยางธรรมชาติลดพลังงาน
FL	Fresh latex	น้ำยางธรรมชาติสด
VFA	Volatile fatty acid	กรดไขมันที่ระเหยได้
TSC	Total solid content	ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง
DRC	Dry rubber content	ปริมาณเนื้อยางแห้งทั้งหมดในยาง
THF	Tetrahydrofuran	เตตระไฮโดรฟิวราน
SDS	Sodium dodecyl sulphate	โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต
NH <sub>3</sub>	Ammonia	แอมโมเนีย
GPC	Gel Permeation Chromatography	เจลเพอเมชันโครมาโตกราฟี
$\bar{M}_n$	Average molecular weight by number	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน
$\bar{M}_w$	Average molecular weight by weight	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก
$\bar{M}_v$	Average molecular weight by viscosity	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด
MWD	Molecular weight distribution	การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

### สัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ชื่อภาษาอังกฤษ	ชื่อภาษาไทย
°C	degree celsius	องศาเซลเซียส
%	Percent	เปอร์เซ็นต์
mm	millimeter	มิลลิเมตร
phr	part per hundred rubber	ส่วนในร้อยส่วนของยาง
psi	pounds per square inch	ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
g/mol	gram per mole	กรัมต่อโมล

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำ

ยางธรรมชาติถือเป็นพืชเศรษฐกิจอันดับต้นๆ ของประเทศไทย และประเทศไทยยังเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติส่งออกเป็นอันดับ 1 ของโลก โดยปัจจุบันมีการผลิตยางธรรมชาติประมาณ 3.2 ล้านตันต่อปี (สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรมยาง, 2552) จึงทำให้มีการก่อตั้งอุตสาหกรรมด้านยางรองรับภายในประเทศ ทั้งโรงงานอุตสาหกรรมแปรรูปยาง และอุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง ส่วนผลผลิตยางธรรมชาติของไทยแยกตามประเภทระหว่างปี 2543-2551 นั้นพบว่าไทยผลิตยางแท่งเป็นสัดส่วนมากที่สุด รองลงมาคือ ยางแผ่นรมควัน, น้ำยางข้น และยางผสม ตามลำดับ (สถาบันวิจัยยางพารา, 2552) โดยสัดส่วนการผลิตยางแผ่นรมควันมีแนวโน้มลดลง ขณะที่มีการผลิตยางแท่งเป็นสัดส่วนเพิ่มสูงขึ้น

โดยทั่วไปยางธรรมชาติในรูปของยางแท่งจะต้องผ่านกระบวนการบดยางก่อนนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลสูงคือประมาณ  $1.0-2.5 \times 10^6$  (Tanaka, 1997) ทำให้มีสมบัติเป็นของแข็งและเหนียว จึงทำให้ต้องทำการบดเพื่อทำการลดน้ำหนักโมเลกุลก่อนที่จะผสมกับสารเคมี ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมจะใช้วิธีการทางกลโดยใช้แรงเฉือนด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง (Two-Roll Mill) หรือเครื่องบดผสมแบบปิด (Internal Mixer) ทำให้เกิดค่าใช้จ่ายในเครื่องค้ำไฟฟ้า ซึ่งถือเป็นต้นทุนในการผลิต ในขณะที่ยางสังเคราะห์ไม่จำเป็นต้องทำการบดก่อนผสมสารเคมี จึงทำให้ต้นทุนในการผลิตผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติมีค่าสูงกว่ายางสังเคราะห์ อีกทั้งยางธรรมชาติเมื่อทำการเก็บรักษาไว้เป็นระยะเวลาอันนานจะทำให้ความหนืดของยางเพิ่มสูงขึ้นหรือเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Storage Hardening ซึ่งความหนืดของยางที่เพิ่มขึ้นจะมีผลกระทบต่อกระบวนการแปรรูปในหลายด้าน เช่น ต้องใช้พลังงานในการบดผสมมากกว่าปกติ จากปัญหาที่กล่าวข้างต้นได้มีวิธีการแก้ไขโดยวิธีทางเคมีเพื่อช่วยยับยั้งการเพิ่มขึ้นของความหนืด เมื่อเก็บยางธรรมชาติไว้ที่ระยะเวลาต่างๆ ทำให้ได้ยางพิเศษชนิดความหนืดคงที่ (Constant Viscosity, CV) อย่างไรก็ตามยางพิเศษชนิดนี้มีราคาค่อนข้างสูงจากสารเคมีที่ต้องใช้เติมในน้ำยาง คือ hydroxylamine hydrochloride, hydroxylamine neutral-sulphate หรือ semicarbazide hydrochloride ซึ่งมีราคาแพง และกระบวนการผลิตที่ต้องมีการควบคุมเป็นพิเศษ จึงทำให้การศึกษาการแก้ไขปัญหาดังกล่าวในยางธรรมชาติเป็นเรื่องที่น่าสนใจ

ดังนั้นงานวิจัยครั้งนี้จึงได้ทำการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติ จากยางธรรมชาติสองรูปแบบ คือจากน้ำยางธรรมชาติ และจากยางแห้ง โดยจะใช้วิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน คือใช้วิธีทางเคมีสำหรับน้ำยางธรรมชาติ โดยใช้สารเคมีฟีนิลไฮไดรราซีน (Phenylhydrazine) ร่วมกับออกซิเจน สำหรับกรณียางแห้งจะใช้วิธีทางกลด้วยการบดยางด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่สามารถให้ความร้อนได้ และได้มีการนำน้ำยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลไปผสมกับน้ำยางธรรมชาติสด เพื่อผลิตเป็นยางลดพลังงาน เพื่อศึกษาการปรับลดความหนืด และน้ำหนักโมเลกุล ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ ได้แก่ เทคนิค, วิธีการ และเครื่องมือที่ใช้ในการผลิตยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุล ตลอดจนถึงปัจจัยที่ใช้ในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อทำการผลิตยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุลทั้งจากน้ำยางสด และยางแห้ง
2. เพื่อผลิตยางธรรมชาติที่มีค่าความหนืดต่ำ
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างของยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุลที่ผลิตได้

## 1.3 ขอบเขตและวิธีการดำเนินงานวิจัย

1. ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในรูปของน้ำยางสดโดยทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีกับฟีนิลไฮไดรราซีน (Phenylhydrazine) ร่วมกับออกซิเจน
2. ศึกษาสมบัติของน้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลที่ระยะเวลาต่างๆ เช่นค่า VFA การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุล และความหนืดในยาง
3. ศึกษาโครงสร้างของยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุล
4. เตรียมยางแห้งโดยใช้น้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุล และศึกษาความแปรปรวนเมื่อผสมน้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลเข้ากับน้ำยางสดที่สัดส่วนต่างๆ

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ยางแห้งเกรดพิเศษโดยใช้น้ำยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล
2. ได้ยางแห้งเกรดพิเศษเพื่อช่วยลดพลังงานสำหรับโรงงานแปรรูปยาง
3. ช่วยลดความแปรปรวนความหนืดของยางแห้งที่ผลิตได้จากน้ำยางธรรมชาติ



## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

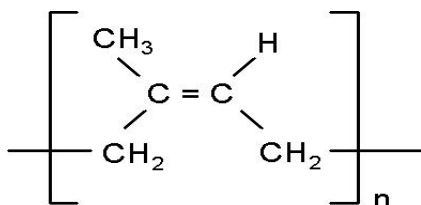
#### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)

ยางพาราเริ่มแรกรู้จักกันในชื่อ “caouchouc” ซึ่งเป็นคำที่เรียกตามที Charles de la Condamine ใช้(มาจากภาษาอินเดียน หมายถึงต้นไม้ร้องไห้) เป็นสารไอโซพรีน (isoprene) ที่ได้จากต้นยางพารา ปัจจุบันรู้จักวัตถุดิบนี้ในนาม ยางธรรมชาติ

ยาง (Rubber) เป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ (macromolecule) มีสมบัติพิเศษประการหนึ่งที่เป็นเอกลักษณ์ คือมีความยืดหยุ่น (elasticity) สูง จากสมบัติความยืดหยุ่นดังกล่าวทำให้ยางถูกใช้เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในอดีตก่อนสงครามโลกครั้งที่ 1 ประมาณ พ.ศ. 2457 วัตถุดิบยางที่ใช้ทำผลิตภัณฑ์ยางมีเพียงยางที่ได้มาจากธรรมชาติคือต้นพีชในสกุล Hevea Brasiliensis จึงทำให้ถูกเรียกว่า ยางธรรมชาติ (Natural Rubber; NR)

##### 2.1.1 สมบัติทางเคมี

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เขียนเป็นสูตรทางเคมีคือ  $C_5H_8$  มีชื่อทางเคมีว่า ไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) ดังรูปที่ 2.1 มีน้ำหนักโมเลกุลสูงคือประมาณ  $1.6 \times 10^6 - 2.3 \times 10^6$  และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง จึงทำให้ยางธรรมชาติมีลักษณะกระบวนการแปรรูปที่ดีเลิศ (excellent process behavior) อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปยางธรรมชาติ นอกจากมีสารไฮโดรคาร์บอนแล้ว ยังมีสารเจือปนอื่นประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ด้วย ได้แก่ สารโปรตีน ถ้า สารที่สกัดได้ด้วยอะซิโตน (acetone extractables) และความชื้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (cis- 1,4 polyisoprene)

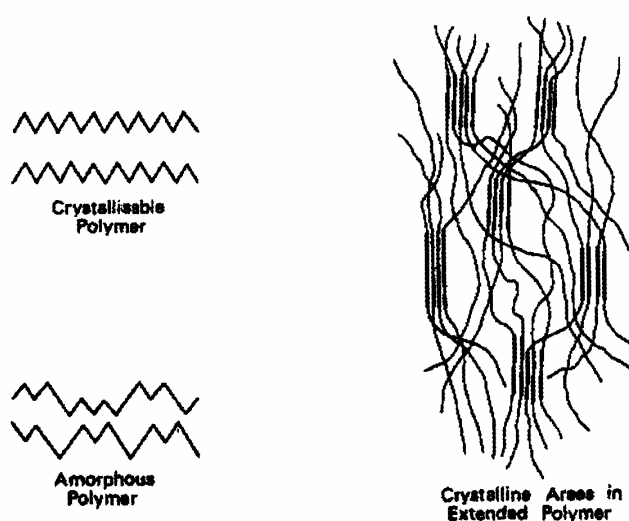
จากสูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ จะเห็นว่าเป็นไฮโดรคาร์บอนล้วน จึงทำให้ไม่มีสภาพความเป็นขั้ว และเนื่องจากแต่ละหน่วยของไอโซพรีนของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (double bond) และหมู่แอลฟาเมทิลีน ( $\alpha$ -methylene group) จึงทำให้พันธะคู่ของยางธรรมชาติมีความว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน แต่ในทางกลับกันก็สามารถออกซิไดซ์ได้ง่ายเช่นกัน ทำใหยางธรรมชาติไม่ทนต่อการออกซิเดชัน

### 2.1.2 การแข็งตัวของกะเก็บรักษา (Storage Hardening)

ยางธรรมชาติที่มีการเปลี่ยนแปลงความนิ่มหรือ viscosity (plasticity) เมื่อเก็บรักษาไว้ช่วงระยะเวลาหนึ่ง โดยที่ปฏิกิริยาการเกิดยางแข็งตัวของกะเก็บรักษาจะยิ่งเพิ่มมากขึ้นภายใต้เงื่อนไขอุณหภูมิสูง และความชื้นต่ำ ซึ่งเชื่อว่าปฏิกิริยาของแข็งตัวดังกล่าวเป็นผลเนื่องมาจากหมู่ผิดปกติ (abnormal group) ในโมเลกุลยางซึ่งอาจเป็นสารกลุ่มอัลดีไฮด์ (aldehyde) โดยสารนี้ทำปฏิกิริยากับหมู่อะมิโนของอะมิโนอิสระและโปรตีนเกิดพันธะเชื่อมโมเลกุล ซึ่งสารดังกล่าวสามารถถูกทำให้ไม่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี และกีดขวางการเกิดปฏิกิริยาของแข็งตัวของกะเก็บรักษาได้ โดยให้ยางทำปฏิกิริยากับ 0.15 % hydroxylamine salt จะได้อย่างที่มีค่า viscosity เสถียร โดยมีความเปลี่ยนแปลงของค่า viscosity เพียง 4 – 8 หน่วย ภายหลังจากเก็บไว้ที่อุณหภูมิปกติประมาณ 5 ปี

### 2.1.3 การเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของสายโมเลกุล (crystallisation)

คำว่า crystallization ในกรณีของ high polymer หมายถึงบริเวณที่สายโซ่โมเลกุลเกิดการเรียงตัวเป็นระเบียบมากกว่าหมายถึงการเกิดผลึก (discrete crystals)



รูปที่ 2.2 ผลของโครงสร้างโมเลกุลต่อการเกิด crystallize ของพอลิเมอร์ (วารสาร, 2549)

ยางธรรมชาติในสภาวะอุณหภูมิต่ำมีสถานะเป็นอสัณฐาน (amorphous) แต่โดยที่สายโมเลกุลมีลักษณะ high stereoregularity ดังนั้นยางธรรมชาติจึงเกิดการเรียงตัวเป็นระเบียบของสายโมเลกุลได้ในสภาวะอุณหภูมิต่ำหรือสภาวะที่ถูกแรงยืด (low temperature or strain-induced crystallization) การเรียงตัวของสายโมเลกุลที่อุณหภูมิต่ำเกิดได้เมื่อยางถูกเก็บอยู่ในสภาวะประมาณ -26 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามถ้าเก็บยางไว้ที่อุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส นานๆประมาณ 2 – 3 สัปดาห์ ยางก็อาจเกิดการเรียงตัวเป็นระเบียบของสายโมเลกุลได้ ลักษณะที่เกิดดังกล่าวเกิดประมาณ 25 – 30 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น การเกิดการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบขึ้นในยางจะทำให้ยางกระด้างขึ้น แต่ต่างจากลักษณะของ storage hardening และสามารถทำใหยางที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบกลับสู่สภาวะเดิมโดยการให้ความร้อน นั่นคือการเก็บยางไว้ในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำจนทำให้ยางสามารถเกิดการจัดเรียงตัวระเบียบได้ จำเป็นต้องทำใหยางอ่อนตัวลงโดยให้ความร้อนก่อนนำไปผสมกับสารต่างๆ สามารถป้องกันยางเกิดการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบขึ้นได้โดยการเปลี่ยนหมู่ cis เพียงเล็กน้อยให้เป็นหมู่ trans (isomerising a few of the cis-group to trans-group) โดย treat กับ sulphur dioxide

## 2.2 สมบัติทั่วไปของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางสด เป็นส่วนของไซโตพลาสซึมที่อยู่ภายในท่อน้ำยางของต้นยางพารา สามารถทำให้ไหลออกมาจากท่อน้ำยางได้โดยวิธีการกรีดหรือเจาะ จะพบนิวเคลียสจำนวนมากติดอยู่ข้างๆท่อน้ำยาง แต่ไม่ค่อยพบปะปนอยู่ในส่วนของน้ำยางหลังกรีดเป็นไปได้นิวเคลียสนี้มีส่วนสำคัญในการควบคุมขบวนการสร้างน้ำยางขึ้นมา

ส่วนของท่อน้ำยางมีลักษณะเป็นท่อที่เกิดจากเซลล์ต่อกัน โดยตรงปลายของแต่ละเซลล์จะทะลุถึงกัน และมีส่วนเชื่อมโยงถึงกันเป็นตาข่าย หากดูตามแนวตัดขวางของท่อน้ำยาง จะเห็นเป็นรูปค่อนข้างกลมเรียงอยู่รอบแกนของลำต้น แต่ถ้าดูตามแนวลำต้นจะพบท่อน้ำยางเรียงเป็นแนวยาวเชื่อมติดกันหลายๆท่อ ซึ่งท่อน้ำยางจากท่อหนึ่งสามารถไหลไปอีกท่อหนึ่งได้ และท่อน้ำยางจะไหลเวียนจากขวาไปซ้าย เมื่อท่อน้ำยางถูกตัดจากการกรีดยาง น้ำยางจึงไหลออกมาสู่ภายนอกเป็น น้ำยางสด

น้ำยางสดที่ได้มาจากการกรีดจากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่นเหมือนน้ำนม มีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 0.975 - 0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าความเป็นกรดต่าง 6.5-7.0 ความหนืดของน้ำยางมีค่าประมาณ 12-15 เซนติพอยส์ (น้ำบริสุทธิ์มีความหนืด 1 เซนติพอยส์) และอาจมีค่าแปรปรวนขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนประกอบในน้ำยาง นอกจากนั้นยังขึ้นอยู่กันปัจจัยอื่นๆอีกเช่นพันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาลกรีดยาง เป็นต้น

### 2.2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ

น้ำยางธรรมชาติ เป็นสารไม่บริสุทธิ์ มีส่วนประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 เมื่อกรีตน้ำยางมาจากต้นยางมีปริมาณของเนื้อยางแห้งประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ (แต่เมื่อนำน้ำยางมาปั่นด้วยเครื่องเซนติฟิวจ์แล้วความแตกต่างจะลดลงเหลือเพียงประมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์)

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ (Blackley, 1997)

ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด	27-48
เนื้อยางแห้ง	25-45
สารพวกโปรตีน	1-1.50
สารพวกเรซิน	1-1.25
ซีเถ้า	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
น้ำ	ส่วนที่เหลือจนครบ 100

ส่วนประกอบต่าง ๆ ในน้ำยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ ๆ คือ

- |                              |    |             |
|------------------------------|----|-------------|
| 1. ส่วนที่เป็นเนื้อยาง       | 35 | เปอร์เซ็นต์ |
| 2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง          | 65 | เปอร์เซ็นต์ |
| 2.1 ส่วนที่เป็นน้ำ           | 55 | เปอร์เซ็นต์ |
| 2.2 ส่วนของลูทอยด์และสารอื่น | 10 | เปอร์เซ็นต์ |

สำหรับส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง (Blackley, 1997)

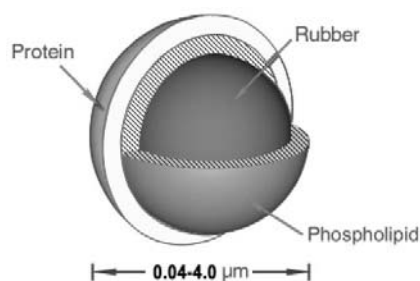
ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์
เนื้อยางไฮโดรคาร์บอน	86
น้ำกระจายอยู่ในเนื้อยาง	10
สารโปรตีน	1
สารพวกไขมัน	3

### 2.2.1.1 ส่วนที่เป็นเนื้อเยื่อแห้ง

ส่วนของเนื้อเยื่อแห้ง มีส่วนประกอบหลัก ๆ ดังนี้

#### 2.2.1.1.1 อนุภาคยาง

ในน้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยอนุภาคยางขนาดต่าง ๆ อนุภาคยางถูกห่อหุ้มด้วยสารจำพวกไขมันและโปรตีน ดังรูปที่ 2.3 โดยโปรตีนนี้จะอยู่ชั้นนอก และอาจมีโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โปแตสเซียม และทองแดงปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อยประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 2.3 ลักษณะอนุภาคยางธรรมชาติ (Blackley, 1997)

โดยปกติอนุภาคยางจะแขวนลอยในน้ำ ประกอบด้วยสารประกอบพวกไฮโดรคาร์บอนมีชื่อโครงสร้างทางเคมีว่า ไอโซพรีน (cis-1,4 polyisoprene) ดังรูปที่ 2.1 มีความหนาแน่นเท่ากับ 0.92 กรัมต่อมิลลิลิตร ลักษณะอนุภาคยางเป็นรูปค่อนข้างทรงกลมหรือคล้ายลูกแพร์ มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันมากอยู่ระหว่าง 0.04 - 4 ไมครอน อนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดเกิน 0.4 ไมครอน ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของต้นยางที่เจริญเติบโตเต็มที่ที่มีค่าประมาณ 1 ไมครอน (หรือ 1,000 อังสตรอม, °A) เมื่อนำน้ำยางสดมาปั่นด้วยความเร็วสูงพบว่าอนุภาคยางที่มีขนาดใหญ่จะแยกตัวออกจากชั้นน้ำขึ้นมาอยู่ด้านบนซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นน้ำยางชั้นส่วนอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กจะปนอยู่กับหางน้ำยาง สามารถแยกออกโดยการทำให้จับตัวเป็นก้อนด้วยกรด

#### 2.2.1.1.2 โปรตีน

ส่วนของสารพวกโปรตีนที่ห่อหุ้มอยู่ตรงผิวรอบนอกของอนุภาคยางมีอยู่ประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ของโปรตีนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำยาง ส่วนที่เหลือประมาณ 50 เปอร์เซ็นต์

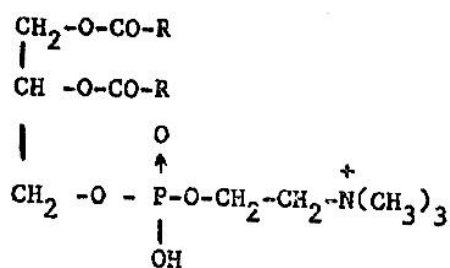
จะอยู่ในชั้นน้ำ และอีก 25 เปอร์เซ็นต์จะปะปนอยู่ในส่วนของสารลูทอยด์ โปรตีนส่วนที่อยู่ในน้ำ ยาง ส่วนใหญ่เป็นชนิดแอลฟาไกลูบูลิน และฮีวิน ( $\alpha$ -Globulin และ Hevein)

ส่วนนอกสุดของอนุภาคยางมีโปรตีนห่อหุ้มอยู่ประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ของอนุภาคยาง ส่วนใหญ่เป็นโปรตีนชนิดแอลฟาไกลูบูลิน ซึ่งไม่ละลายในน้ำกลั่นแต่ละลายในกรดต่าง และเกลือ มีค่า Isoelectric point ที่ pH = 4.8 ดังนั้นอนุภาคยางจะรวมตัวกันอย่างรวดเร็วที่ pH ของแอลฟาไกลูบูลินละลายน้อยที่สุด สำหรับโปรตีนที่ห่อหุ้มผิวรอบนอกของอนุภาคยางซึ่งเป็นโปรตีนพวกฮีวิน สามารถละลายในน้ำได้ มีค่า Isoelectric point ที่ pH = 4.5 จะป้องกันอนุภาคยางมารวมตัวกัน เมื่อมีการสูญเสียยา เช่นการเติมแอลกอฮอล์หรือกรดอะซิติก อนุภาคยางจะเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนเรียก Coagulum แยกออกจากส่วนของเซรุ่ม

โปรตีนบนผิวของอนุภาคยางนี้มีส่วนประกอบของกำมะถัน(Cystine disulphide linkage) อยู่ประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นขณะที่น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพจะเกิดการบดเน่าโดยโปรตีนส่วนนี้จะสลายตัวให้สารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสารเมอร์แคปแทน (Mercaptan) ทำให้มีกลิ่นเหม็น

### 2.2.1.1.3 ไขมัน (Lipid)

ไขมันซึ่งอยู่ระหว่างผิวของอนุภาคยางและโปรตีน ส่วนใหญ่เป็นสารพวกฟอสโฟไลปิดชนิด  $\alpha$ -Lecithin ดังรูปที่ 2.4 เชื่อว่าทำหน้าที่ยึดโปรตีนให้เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคยาง



R คือ Hepadecyl ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ ) หรือ Heptaderyl ( $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ )

รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ  $\alpha$ -Lecithin (เสาวนีย์, 2546)

น้ำยางในสถานะที่เป็นต่างเช่นมีแอมโมเนียอยู่(ประมาณ 0.6 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไป) ฟอสโฟไลปิดจะถูกไฮโดรไลซ์เป็นกรดไขมันที่มีโมเลกุลยาว (Long chain fatty acid) ซึ่งจะรวมตัวกับแอมโมเนียกลายเป็นสบู่ ทำให้น้ำยางมีความเสถียรยิ่งขึ้น แต่กรณีที่มีแอมโมเนียปริมาณ

น้อย (ประมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์ในน้ำยาง) การไฮโดรไลซิสจะเกิดขึ้นน้อย การเพิ่มความเสถียรของน้ำยาง จึงจำเป็นต้องเพิ่มสบู่หรือสารอื่นที่ช่วยในการเก็บรักษา น้ำยางเพิ่มลงไป

### 2.2.1.2 ส่วนที่ไม่ใช่น้ำยาง

#### 2.2.1.2.1 ส่วนที่เป็นน้ำ หรือเซรัม (Serum)

เซรัมของน้ำยาง มีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัมต่อมิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่าง ๆ คือ

##### ก. คาร์โบไฮเดรต

คาร์โบไฮเดรตเป็นสารพวกแป้งและน้ำตาลมีอยู่ในน้ำยางประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ น้ำตาลส่วนใหญ่เป็นชนิดคิวบราซิโทล (Quebrachitol) มีน้ำตาลชนิด กลูโคส ซูโครส ฟรุคโตสปริมาณเล็กน้อย น้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียใช้เป็นอาหาร เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายตัวให้กรดโมเลกุลที่มีขนาดเล็กๆ (Short chain fatty acid) ทำให้น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพและรวมตัวเป็นก้อนกรดเหล่านี้เป็นกรดที่ระเหยได้ง่าย (Volatile fatty acid, VFA) ประกอบด้วยกรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดโพลีไอนิกเป็นต้น

ดังนั้น ค่า VFA จึงเป็นตัวเลขที่บ่งถึงความสามารถในการรักษาสภาพของน้ำยางโดยมาตรฐานสากลของน้ำยางชั้น กำหนดให้มีค่า VFA ไม่เกิน 0.2 หน่วย

##### ข. โปรตีนและกรดอะมิโน

โปรตีนและกรดอะมิโนเป็นส่วนที่อยู่ในเซรัมของน้ำยาง มีค่า Isoelectric point หลายค่า โปรตีนที่มีค่า Isoelectric point สูงสามารถสลายตัวให้ประจุบวกได้เป็นสาเหตุให้น้ำยางสูญเสียสภาพ โปรตีนที่พบกันมากในน้ำยางสดส่วนใหญ่เป็นโปรตีนประเภทอัลฟาไกลูโบลิน ซึ่งมีคุณสมบัติของสารตรงผิวของโมเลกุลมีความว่องไว (Surface active) ดังนั้นโดยทั่วไปจะอยู่ระหว่างรอยเชื่อมต่อของน้ำ-อากาศ และน้ำมัน-น้ำ

### 2.2.1.2.2 ส่วนของลูทอยด์และสารอื่น ๆ

#### ก. ลูทอยด์ (Lutoids)

ลูทอยด์เป็นอนุภาคค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5-3 ไมครอน ห่อหุ้มด้วยเยื่อบางๆ ภายในเยื่อบางๆ นี้จะมีทั้งสารละลายและสารที่แขวนลอย มีค่า pH = 5.5 ส่วนใหญ่ประกอบด้วยโปรตีน โดยมีโปรตีนที่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 3 เปอร์เซ็นต์ และมีส่วนของโปรตีนที่ไม่ละลายน้ำอยู่ประมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังมีส่วนของสารพวกฟอสโฟไลปิดแขวนลอยอยู่ประมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์ และมีสารโพลีฟีนอลออกซิเดส ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้ยางมีสีเหลือง หรือสีคล้ำเมื่อสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ

ลูทอยด์ห่อหุ้มด้วยเนื้อเยื่อชั้นเดียวสามารถเกิดการออสโมซิส(Osmosis)ได้ง่าย ดังนั้นการเติมน้ำลงในน้ำยางสด จะทำให้ลูทอยด์บวมและแตกง่าย ขณะที่ลูทอยด์เกิดการพองตัวมีผลทำให้น้ำยางมีความหนืดเพิ่มขึ้น และเมื่อลูทอยด์แตกความหนืดก็จะลดลง โดยในสภาพอากาศร้อน อุณหภูมิสูงขึ้นมีผลทำให้ลูทอยด์แตกได้เช่นกัน โดยของเหลวภายในลูทอยด์จะขยายตัวและแตกออก เมื่อลูทอยด์แตกของเหลวภายในซึ่งเป็นสารแขวนลอยที่มีประจุบวกและอิออนของโลหะ เช่นแคลเซียมอิออน และแมกนีเซียมอิออน จะปะปนรวมกันอยู่ในเซรุ่ม ทำให้อนุภาคยางเกิดการรวมตัวกัน ก่อให้เกิดการอุดตันของท่อน้ำยาง มีผลทำให้น้ำยางหยุดไหล หลังกรี๊ด ส่วนเนื้อเยื่อบางของลูทอยด์ที่แตกออกมีรูปร่างไม่แน่นอน จะเกิดจากการจับตัวกันเอง เป็นก้อนติดอยู่บนผิวนอกของอนุภาคยาง ทำให้อย่างมีขนาดโตขึ้นและเกิดการเคลื่อนที่ได้ช้าลง เป็นสาเหตุหนึ่งทำให้น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพได้

หากเติมแอมโมเนียลงไปให้น้ำยางสด จะพบว่าส่วนของลูทอยด์และสารพวกโลหะแมกนีเซียมจะรวมตัวกับแอมโมเนีย เกิดการตกตะกอนเป็นตะกอนน้ำตาลและสีม่วง แยกตัวออกจากเนื้อยาง และเกาะรวมกันอยู่ด้านล่างสามารถแยกออกได้

### ข. อนุภาคเฟรย์-วิสลิง (frey-wyssling)

อนุภาคเฟรย์-วิสลิง เป็นสารไม่ใช่ยางมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่ายางแต่ความหนาแน่นน้อยกว่า มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีผนังล้อมรอบสองชั้น มีปริมาณไม่มากนักประกอบด้วยสารเม็ดสีพวกคาโรทีนอยด์ซึ่งทำให้น้ำยางมีสีเหลืองเข้มสามารถรวมตัวกับแอมโมเนียและแยกตัวออกจากยางมาอยู่ในส่วนของเซรุ่ม

## 2.3 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติมีค่าแตกต่างกันขึ้นอยู่กับพันธุ์และอายุของต้นยาง โดยค่าของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยทั่วไปจะแบ่งเป็น 2 ช่วง(Bimodal) ซึ่งจะเห็นค่าของน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักที่  $1.0-2.0 \times 10^5$  และ  $1.0-2.5 \times 10^6$  (Tanaka, 1997) โดยสัดส่วนระหว่างส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำต่อส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าลดลงเมื่ออายุของต้นยางมากขึ้น นั่นคือส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเห็นได้ชัดเจนในต้นยางที่มีอายุน้อยๆ และจะมีค่าลดลงเมื่ออายุของต้นยางมากขึ้น ยางส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมีค่าลดลงเมื่อผ่านการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ทั้งนี้เพราะคาดว่ายางส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นส่วนกิ่งก้าน(Branching) ของสายโซ่ซึ่งเมื่อผ่านการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ส่วนกิ่งก้านสายโซ่จะถูกตัดเปลี่ยนเป็นสายโซ่ตรง



## 2.4 การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติ

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยทั่วไปแล้วต้องพิจารณาถึงการนำไปใช้ประโยชน์และการเลือกใช้สารเคมีในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีการศึกษามาแล้วแบ่งตามระดับของน้ำหนักโมเลกุลที่ได้ออกเป็น 4 ประเภท (Gazeley and Mente, 1987)

การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติตามระดับของการเกิดการแตกย่อย (Degradation)

1. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในระดับต่ำ ที่มีการควบคุมการเกิดการแตกย่อยของพันธะ โดยจะทำให้ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ( $\bar{M}_w$ ) อยู่ในระดับ  $4 \times 10^5 - 1.0 \times 10^6$  จุดมุ่งหมายของการดำเนินการลดความหนืดของยางดิบ และเป็นการจัดสวนที่เป็นโครงสร้างร่างแหที่เป็นเจลที่อยู่ในยาง ซึ่งทำได้ง่ายในโรงงานทั่วไป โดยการใส่สารเคมีลงไปในยางธรรมชาติในรูปน้ำยาง หรือยางแห้งเพื่อตัดสายโซ่ของโมเลกุลยางให้สั้นลงโดยที่ความหนืดของยางไม่มีการเปลี่ยนแปลง สารที่ใช้เติมในยางจะต้องไม่ทำปฏิกิริยาที่ทำให้ความแข็งแรงของยางระหว่างการเก็บเพิ่มขึ้น

2. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในระดับกลาง โดยจะทำให้ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ( $\bar{M}_w$ ) อยู่ในระดับ  $1.5 \times 10^5 - 4.0 \times 10^5$  ยางที่ได้จะนิ่ม และมีสมบัติการติดที่ดีทำให้ยางประเภทนี้ถูกนำไปใช้งานหลักในโรงงานทำกาว ข้อจำกัดของการทำวิธีนี้คือ สารที่ใช้จะต้องไม่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้เพื่อให้การออกซิเดชันมีความเสถียรเพื่อรักษาระดับของน้ำหนักโมเลกุลของยางไม่ให้ลดลงกว่าที่กำหนด เพื่อประโยชน์ในการใช้งานต่อไป

3. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในระดับที่สูง ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง หรือที่เรียกว่า ยางเหลว (Liquid Rubber) โดยจะทำให้ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ( $\bar{M}_w$ ) อยู่ในระดับต่ำกว่า 150,000

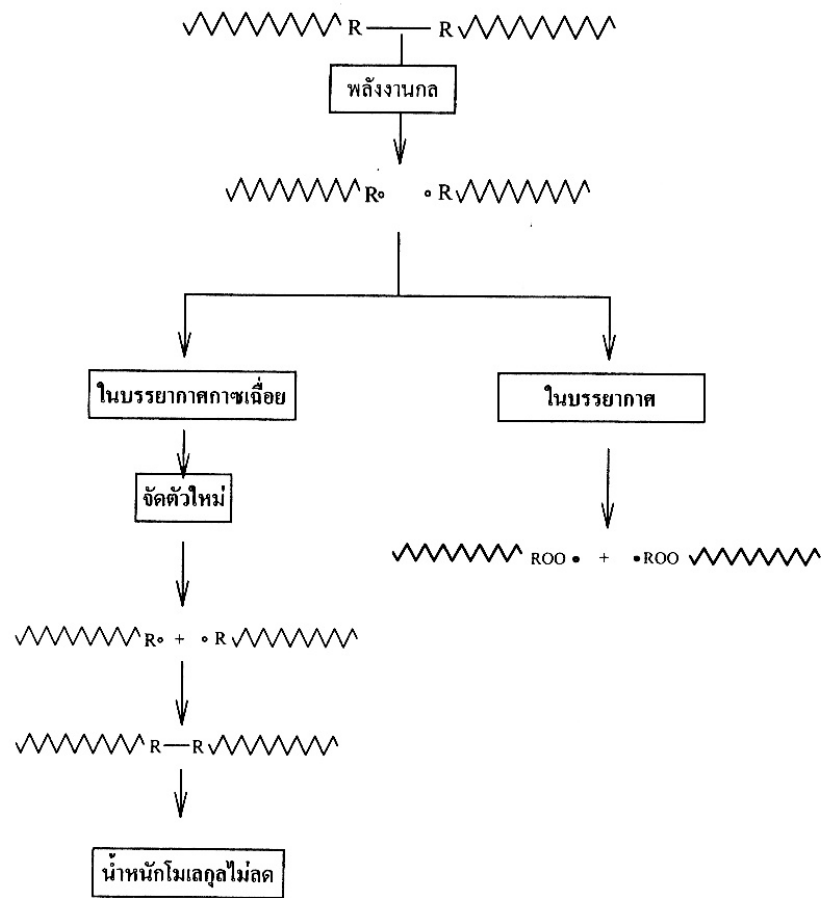
4. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในระดับพิเศษ โดยจะทำให้ให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ( $\bar{M}_w$ ) อยู่ในระดับต่ำกว่า 500 วิธีที่เคยทำมาแล้วคือการทำไพโรลิซิส (Pyrolysis) ยางที่ได้เป็นที่น่าสนใจทางด้านเคมีแต่ยังไม่เป็นที่ยอมรับ

## 2.5 วิธีลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้สารเคมีในยางธรรมชาติ

การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติมีผลทำให้ยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลมีสมบัติเด่นๆ คือมีค่าการติด (Adhesive) ที่สูง และมีความว่องไวต่อการเกิดพันธะเชื่อมโยง (Crosslinking) ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น การทำกาว (Pressure-sensitive adhesive), วัสดุกันรั่วซึม (Sealing material), ยางที่ใช้ในการประสาน (Caulking compound) และใช้เป็นสารพลาสติกไซเซอร์ เพื่อช่วยในการแปรรูปของยางแห้งเพื่อทำยางรถยนต์ ปัจจุบันความสนใจในเรื่องการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติมีเพิ่มขึ้นค่อนข้างมาก ทั้งนี้เพราะเมื่อเปรียบเทียบระหว่างยางแห้งกับยางเหลวแล้ว พบว่ายางเหลวมีข้อได้เปรียบหลายอย่าง เช่น สามารถทำผลิตภัณฑ์ได้หลากหลายและใช้พลังงานในการแปรรูปที่น้อยกว่า

โดยทั่วไปการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติทำได้หลายวิธีดังนี้ (Tanaka, 1999)

1. การบดยาง (Mastication) เป็นวิธีเร่งการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยการทำลายสายโซ่ของโมเลกุลยางด้วยวิธีทางกลและความร้อน ซึ่งจะใช้เครื่องผสมแบบลูกกลิ้ง (Mixing roller mill) พลังงานที่ใช้มีค่าประมาณ 15-35 GJ/m<sup>3</sup> หรือเครื่องผสมแบบเปิด (Internal mixer) พลังงานที่ใช้มีค่าประมาณ 3-4 GJ/m<sup>3</sup> เมื่อโมเลกุลของยางถูกบดโดยงานกลให้ขาดออกจากกัน หากทำการบดในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อยหรือบรรยากาศของไนโตรเจน อนุมูลที่เกิดขึ้นจะจับตัวกันใหม่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลไม่ลดลง แต่ถ้าทำการบดในบรรยากาศที่มีออกซิเจน หรือบดในอากาศ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกไซด์ และ ไฮดรอลิกไดเปอร์ออกไซด์ หรือ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ทำให้เกิดการจับตัวและตัดโมเลกุลของต่อเนื่องไปเรื่อยๆ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางไม่สามารถต่อกันดังเดิมได้ ดังรูปที่ 2.5 ดังนั้นการบดที่มีประสิทธิภาพจึงต้องกระทำในบรรยากาศที่มีออกซิเจนอยู่



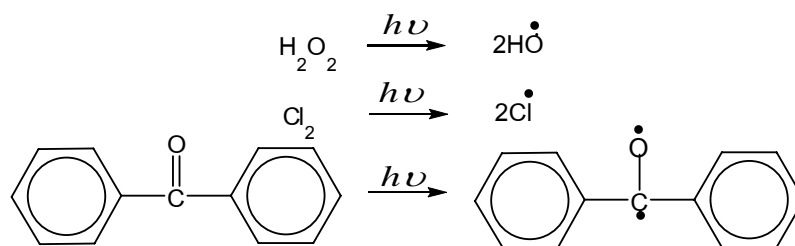
รูปที่ 2.5 กระบวนการบดยางในบรรยากาศที่มีออกซิเจนกับบรรยากาศเฉื่อย (เสาวนีย์, 2546)

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพของการตัดโมเลกุลที่สำคัญมี 4 ชนิด คือ งานกล (mechanical energy), ออกซิเจน, อุณหภูมิ และสารช่วยย่อย (peptizing agent)

การเติมสารย่อยยาง เช่นการใช้สารประกอบอินทรีย์ทำให้ยางนิ่มขึ้นแม้จะเติมในปริมาณเพียงเล็กน้อยและยังช่วยลดระยะเวลาในการบด ดังนั้นจึงเรียกสารดังกล่าวว่าสารเร่งการบดยาง (Mastication accelerator) และการใช้เมอร์แคปแทน (Mercaptan) มีผลในการป้องกันการรวมใหม่ของโมเลกุลที่ขาดออกจากกันได้ซึ่งวิธีดังกล่าวจะได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ แต่จะมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างและยากต่อการควบคุม ซึ่งเมื่อระยะเวลาในการบดยางเพิ่มขึ้นจะมีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลง

2. ไพโรไลซิส(Pyrolysis) จะอาศัยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นสามารถเกิดได้ทั้งการทำลายสายโซ่ และการเชื่อมโยง หรือการกลับมารวมกันใหม่ได้ ทำให้ยากต่อการควบคุมน้ำหนักโมเลกุล

3. โฟโตเคมีคอล (Photochemical) เป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าแสงที่มีความยาวคลื่นระหว่าง 300 – 600 นาโนเมตร จะให้พลังงานเท่ากับ 200 – 400 KJ/mol ซึ่งเทียบได้กับพลังงานของพันธะโควาเลนต์ จึงทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะเกิดเป็นฟรีเรดิคอล (free radical) ได้ โดยตัวอย่างของการแตกพันธะโดยใช้วิธีโฟโตเคมีคอลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ), คลอรีน ( $Cl_2$ ) และเบนโซฟีโนน (benzophenone) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การแตกตัวของของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, คลอรีน และเบนโซฟีโนน โดยใช้พลังงานแสง (Grassie, 1988)

ดังนั้นการทำลายสายโซ่โมเลกุลที่ใช้พลังงานต่ำ เช่น ใช้แสงอัลตราไวโอเลต (Ultraviolet light) ร่วมกับสารเคมีเช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, คลอรีน และเบนโซฟีโนน (benzophenone) ซึ่งสามารถแตกเป็นอนุมูลอิสระได้ วิธีนี้จะเกิดขึ้นพร้อมๆกับการเสียไปของเปอร์ออกไซด์หรือส่วนของคีโตนที่ปลายสายโซ่ ทำให้เกิดการทำลายสายโซ่ได้อย่างสมบูรณ์ แต่การที่มีความยาวที่สั้นสูงทำให้การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลทำได้ยาก และเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization reaction) ทำให้โครงสร้างของยางเปลี่ยนแปลงจาก cis-1,4-structure เป็น trans-1,4-structure

4. การเสื่อมสภาพทางเคมี (Chemical decomposition), การเสื่อมสภาพด้วยโอโซน (ozone decomposition) และการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidative degradation) โดยใช้สารออกซิไดซ์ เช่น hydrogen peroxide หรือ phenylhydrazine และ oxidative degradation เช่น metal ionic catalyst ส่วนการใช้ ozone degradation จะใช้เฉพาะในการวิเคราะห์ทางอุตสาหกรรมเท่านั้นโดยปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิที่ต่ำแต่จะเกิดโอโซนไนด์ (ozonide) ที่เป็นอันตรายได้

การทำให้ยางเสื่อมสลายพันธะในทางธรรมชาติเป็นวิธีที่ประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ที่ไม่อิมมัตวหลายชนิดแต่ที่ให้ผลดีที่สุดก็ใช้กับพวกที่เป็นอิลาสโตเมอร์ สังเกตได้จากการทำในทางธรรมชาติและพอลิไอโซพรีนสังเคราะห์ จุดประสงค์หลักในการทำในระบบริดออกซ์ในยางที่ไม่อิมมัตว เช่น ไอโซพรีน ซึ่งสารออกซิไดซ์โดยทั่วไปคือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารรีดิวซ์

ที่ใช้คือ กรดซัลฟินิกและอนุพันธ์ หรือใช้ฟิวไฮดราซินและอนุพันธ์ เมื่อพิจารณาถึงระบบการลดน้ำหนักโมเลกุลในโอลิโกเมอร์จะขึ้นกับ สัดส่วนของสารเคมีทั้งสอง โดยทั่วไปในการผลิตจะให้ได้อย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 5,000-100,000 ซึ่งทำได้ด้วยการปรับสัดส่วนโมลของสารออกซิไดซ์ต่อสารรีดิวซ์ โดอนสัดส่วนที่ให้ผลดีอยู่ในช่วง 0.5-0.6 และสัดส่วนของสารรีดิวซ์ต่ออิลาสโตเมอร์ที่เหมาะสมคือ 5-80 มิลลิโมลต่อ 100 กรัมของอิลาสโตเมอร์ ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของอิลาสโตเมอร์จะไม่มีการใช้ตัวใดตัวหนึ่ง และสภาวะที่เหมาะสมต้องมีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของปฏิกิริยา และอยู่ภายใต้ความดันบรรยากาศเพราะถ้าทำในสภาวะที่เหมาะสมจะทำให้ได้โครงสร้างที่สม่ำเสมอ

## 2.6 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

พอลิเมอร์มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเกิดขึ้น ค่าของน้ำหนักเฉลี่ยโดยจำนวน (average molecular weight by number,  $\bar{M}_n$ ) สามารถนิยามทางคณิตศาสตร์ดังนี้

$$\bar{M}_n = \frac{W}{N} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} N_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} N_x} \quad (2.1)$$

เมื่อ  $N_x$  คือ จำนวนโมเลกุลที่มีน้ำหนัก  $M_x$

$$\frac{N_x}{N} = \frac{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_x}{N} = \text{เศษส่วนโดยโมลของโมเลกุลที่น้ำหนัก } M_x \quad (2.2)$$

จากสมการที่ 2.2 อาจเขียนในอีกรูปหนึ่งดังนี้

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x \quad (2.3)$$

เมื่อ  $N_x$  คือเศษส่วนโมล (หรือเศษส่วนตามจำนวนของโมเลกุลที่มีน้ำหนัก  $M_x$ )

นอกจากวิธีการหาจำนวนโมเลกุลแต่ละขนาดที่มีอยู่ในตัวอย่างพอลิเมอร์แล้ว ยังสามารถที่จะแสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (average molecular weight by

weight,  $\bar{M}_w$ ) ของพอลิเมอร์ตัวอย่างได้ด้วย ซึ่งเป็นการหาค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุลโดยอาศัยน้ำหนักของโมเลกุลทั้งหมดในพอลิเมอร์ที่มีขนาดสายโซ่แตกต่างกัน จะได้

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $w_x = n_x M_x$  = น้ำหนักของ  $x$ -mer ในพอลิเมอร์ตัวอย่าง  
 $w_x/W$  = เศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุลที่มีน้ำหนัก  $M_x$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} w_x M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} w_x} = \sum_{x=1}^{\infty} \left( \frac{w_x}{W} \right) M_x = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} (n_x M_x) M_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x} = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x^2}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x M_x} \quad (2.5)$$

สามารถแสดงขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ในรูปของ degree of polymerization (หรือ chain length,  $x$ ) แทนน้ำหนักโมเลกุลได้ โดยพบว่า

$$M_x = mx \quad (2.6)$$

เมื่อ  $M_x$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของ  $x$ -chain length

$m$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำ

$x$  คือ degree of polymerization or chain length

$$\bar{M}_n = m\bar{X}_n \quad (2.7)$$

$$\bar{M}_w = m\bar{X}_w \quad (2.8)$$

เมื่อ  $\bar{X}_n$  และ  $\bar{X}_w$  คือ จำนวน และน้ำหนักเฉลี่ยของ degree of polymerization or chain length

ในกรณีที่พอลิเมอร์ตัวอย่างประกอบด้วยโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากัน เราเรียกโมเลกุลพอลิเมอร์ว่ามีการกระจายแบบ Monodisperse แต่ถ้าพอลิเมอร์ตัวอย่างประกอบด้วย

โมเลกุลที่มีขนาดแตกต่างกันปนกันอยู่ ลักษณะนี้เราเรียกว่า Polydisperse และอัตราส่วนของค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนักต่อค่าเฉลี่ยโดยจำนวน ถูกเรียกว่า polydisperse index,  $PI$

$$PI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} \quad (2.9)$$

ค่า  $PI$  มีค่าตั้งแต่ประมาณ 1.02 สำหรับ anionic addition polymer ไปจนถึง 50 สำหรับ commercial polymer บางตัว

พอลิเมอร์สังเคราะห์ทั่วไปมักประกอบด้วยโมเลกุลที่มีขนาดของสายโซ่ ( $x$ ) ตั้งแต่ 1 ไปจนถึง 1,000,000 การกระจายของโมเลกุลที่มีขนาดแตกต่างกันในตัวอย่างพอลิเมอร์ใด มักจะแสดงในรูปของ  $\bar{M}_n$  และ  $\bar{M}_w$  หรือ  $\bar{X}_n$  และ  $\bar{X}_w$

### 2.6.1 การตรวจสอบหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

เจลเพอร์มีเอชัน โครมาโตกราฟี (Gel permeation chromatography) หรือเรียกย่อว่า GPC ให้ถูกนิยามและนำมาใช้เป็นครั้งแรกโดย Moor ในปี พ.ศ. 1964 (Moor, 1964) โดยการใช้ เจลพอลิสไตรีนเชื่อมโยง (rigid crosslinked polystyrene gel) ที่มีรูพรุนหรือช่องว่าง (pore size) ต่างๆ ในช่วงที่เหมาะสมแก่การแยกพอลิเมอร์สังเคราะห์ในตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากกลไกการแยก (separation mechanism) เป็นการแยกตามขนาดหรือ ตามปริมาตรไฮโดรไดนามิกส์ (hydrodynamic volume,  $V_h$ ) ทำให้เทคนิคนี้ในบางครั้งถูกเรียกว่า Size exclusion chromatography (SEC) เทคนิคนี้ได้กลายมาเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันในการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ (Average molecular weight,  $\bar{M}_w$ ) และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution,  $MWD$ )

GPC มีประโยชน์มากทั้งในด้านการวิเคราะห์ และการเตรียมโดยสามารถใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ต่ำจนถึงสูงมาก เทคนิคนี้สามารถใช้ได้กับตัวทำละลาย และพอลิเมอร์หลากหลายชนิดขึ้นอยู่กับ การเลือกชนิดของเจลที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์แยก ในปัจจุบันได้มีการใช้เครื่องวัดสัญญาณ (detector) ประกอบกันหลายประเภท (multidetector) เช่น การใช้ refractometer ร่วมกับ UV spectrophotometer หรือการใช้ refractometer ร่วมกับ viscometer และ light scattering detector เป็นต้น ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพและได้ข้อมูลจากการทดสอบมากขึ้น รวมถึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบโคพอลิเมอร์ และองศาของกิ่งโซ่ (degree of branching) ของพอลิเมอร์ได้ ตัวอย่างเช่นการใช้ refractometer ร่วมกับ UV spectrophotometer ในการวิเคราะห์โคพอลิเมอร์ของสไตรีนกับมาลิกแอนไฮไดรด์

นอกจากจะทราบค่า  $MWD$  แล้ว จะทำให้ทราบปริมาณของสไตรีนในโซโคพอลิเมอร์ (styrene content) หรือทราบค่าความเป็นกรด (acid number) ของโคพอลิเมอร์ด้วย

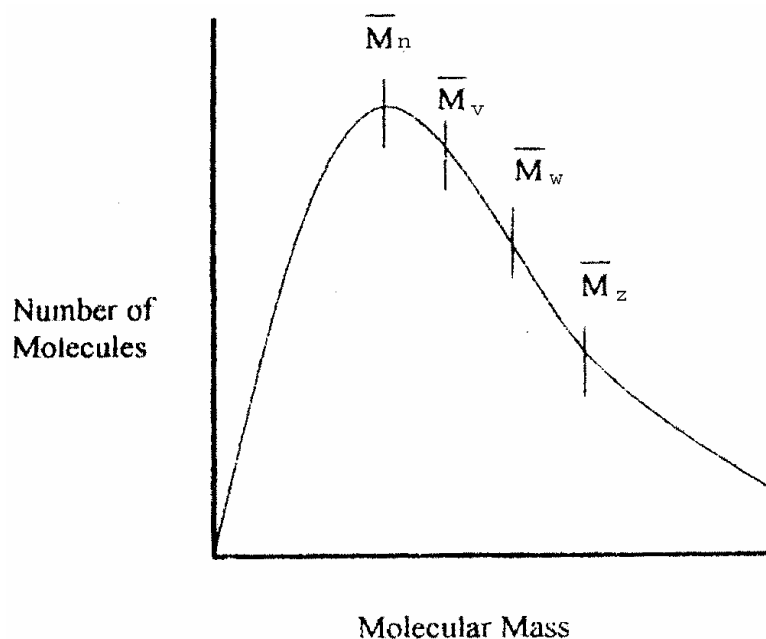
เนื่องจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ทุกชนิดมีความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ไม่เท่ากัน ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงรายงานเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล โดยได้คำนวณจากความสัมพันธ์กับผลการทดสอบสมบัติทางฟิสิกส์บางอย่างของพอลิเมอร์ เช่น ดรรชนีหักเหของแสง การกระเจิงของแสง และความหนืด เป็นต้น

เมื่อกำหนดให้  $N_i$  และ  $W_i$  คือ จำนวนและน้ำหนักของโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ  $M_i$  ตามลำดับ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักนั้นคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum (W_i/M_i)} \quad (2.10)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2.11)$$

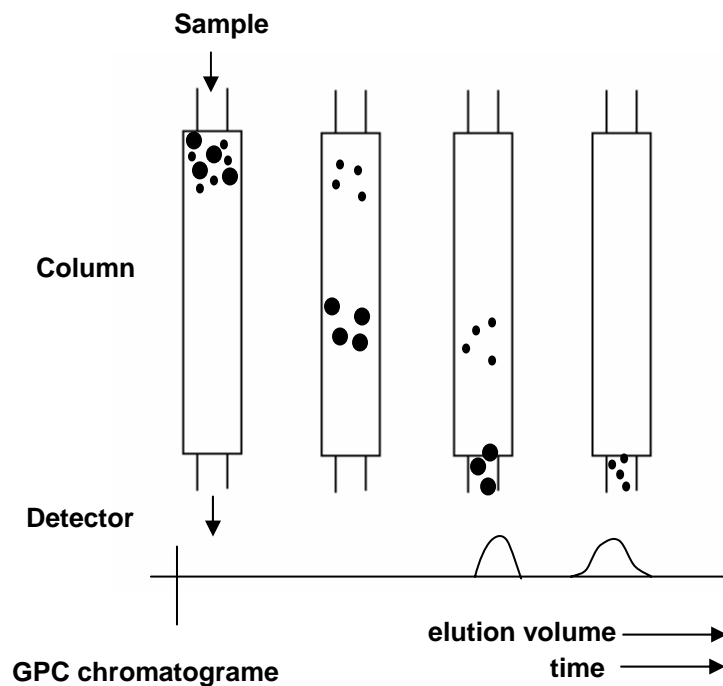
ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution,  $MWD$ ) คือ  $M_w/M_n$



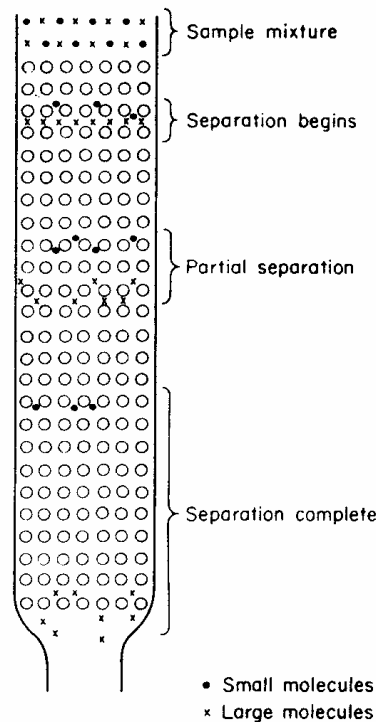
รูปที่ 2.7 ตัวอย่างเส้นโค้งการแจกแจงของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Campbell *et al.*, 2001)



ในการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิค GPC โมเลกุลของพอลิเมอร์จะถูกแยกโดยขนาด (size) หรือปริมาตรไฮโดรไดนามิกส์ (hydrodynamic volume) อันเป็นผลมาจากความสามารถในการแทรกเข้าไปในช่องว่างของอนุภาคเจลที่เป็นเฟสอยู่นิ่ง (stationary phase) ที่แตกต่างกัน เมื่อตัวอย่างสารละลายของพอลิเมอร์เคลื่อนผ่านคอลัมน์พร้อมกับตัวพา (mobile phase) โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่จะไม่สามารถเข้าไปในช่องว่างที่มีขนาดเล็กกว่าได้จึงเคลื่อนออกมาจากคอลัมน์ก่อน ส่วนโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจะออกมาทีหลังอันเนื่องมาจากจะใช้เวลาในการแทรกสอดเข้าไปในช่องว่างต่างๆ ของอนุภาคเจลในคอลัมน์ ยิ่งโมเลกุลมีขนาดเล็กลงจะยิ่งใช้เวลาในคอลัมน์นานขึ้น ลักษณะการแยกที่เกิดขึ้นในคอลัมน์ แสดงในรูปที่ 2.8 และ 2.9



รูปที่ 2.8 การแยกตามขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ภายในคอลัมน์ของเครื่อง GPC (Budd, 1997)



รูปที่ 2.9 แสดงการแยกตามขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ภายในคอลัมน์ (Reich, 1971)

ความเข้มข้นของโมเลกุลพอลิเมอร์ขนาดต่างๆที่เคลื่อนที่ออกมาจากคอลัมน์พร้อมตัวพาจะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องวัดสัญญาณ (detector) ที่วงไว โดยการวัดสมบัติที่วงไวต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักโมเลกุล เช่น ดรรชนีหักเหของแสง (refractive index) การกระเจิงของแสง (light scattering) เป็นต้น

กระบวนการแยกของโมเลกุลพอลิเมอร์ขนาดต่างๆ ในสารละลาย ถูกกำหนดโดยค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient,  $K_{sec}$ ) ซึ่งควบคุมเศษส่วนของปริมาตรของช่องว่างภายในเจลที่โมเลกุลพอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่เข้าไปได้ เมื่อกำหนดให้  $V_i$  คือ ปริมาตรของช่องว่างภายในเจล (internal pore volume) และ  $V_0$  คือ ปริมาตรของตัวทำละลายภายนอกเจล (mobile phase volume)

$$\text{ปริมาตรทั้งหมดภายในคอลัมน์, } V_{total} = V_0 + V_i$$

$$\text{และ } K_{sec} = \frac{V_i}{V_{total}}$$

ค่า retention volume หรือเรียกว่า elution volume ( $V_e$ ) ซึ่งเป็นปริมาตรที่โมเลกุลพอลิเมอร์ใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ คำนวณได้จาก

$$V_e = V_0 + K_{\text{sec}} V_i \quad (2.12)$$

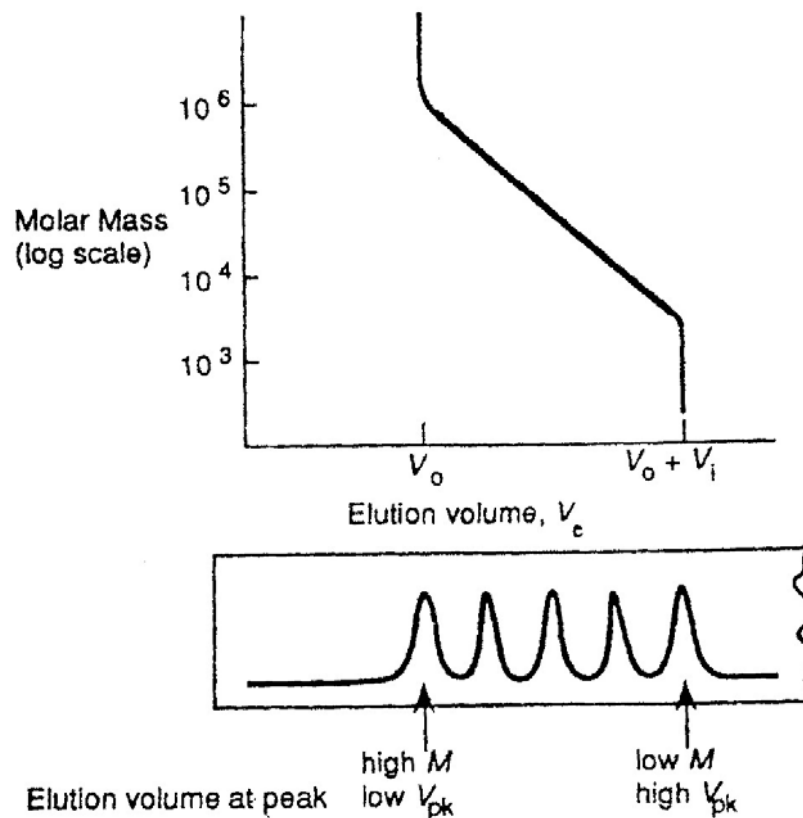
- สำหรับโมเลกุลขนาดใหญ่มากที่ไม่สามารถเข้าไปในช่องว่างภายในเจลได้เลย

$$V_e = V_0, K_{\text{sec}} = 0 \text{ (ไม่เกิดการแยกชั้น)}$$

- และสำหรับโมเลกุลที่มีขนาดเล็กมากจะเคลื่อนที่อย่างอิสระในส่วนของ stationary phase และ mobile phase

$$V_e = V_0 + V_i, K_{\text{sec}} = 1 \text{ (ไม่เกิดการแยกชั้น)}$$

ซึ่งทั้งสองกรณีไม่เกิดการแยกชั้น โดยทั่วไปแล้วการแยกจะเกิดขึ้นเมื่อ  $0 < K_{\text{sec}} < 1$



รูปที่ 2.10 Elution Curve แสดงขีดจำกัดในการแยกของคอลัมน์ที่  $V_e = V_0$  และ  $V_e = V_0 + V_i$   
(Budd, 1997)

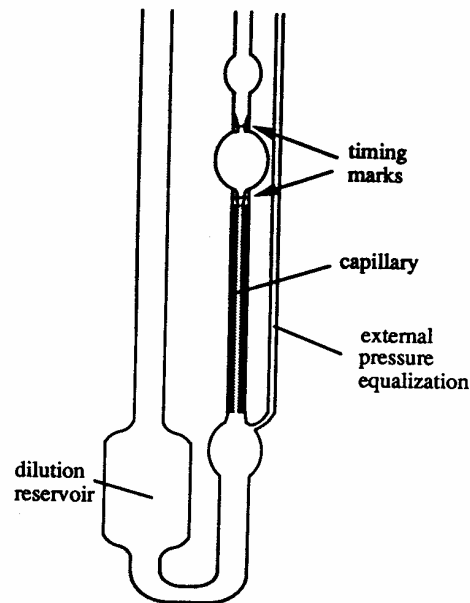
เครื่องมือ GPC พื้นฐานทั่วไปใช้เครื่องวัดดัชนีหักเหของแสง ที่เรียกว่า differential refractometer โดยเป็นการวัดความแตกต่างของค่า refractive index ของสารละลายพอลิเมอร์ (polymer solution) เปรียบเทียบกับของ ตัวทำละลายบริสุทธิ์ (pure solution) สัญญาณที่ได้จากเครื่องวัดจะถูกบันทึกเป็นฟังก์ชันของเวลาซึ่งมีความสัมพันธ์โดยตรงกับ elution volume เนื่องจากอัตราการไหลของตัวพาคงที่ และเนื่องจากค่า elution volume มีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล ทำให้สามารถเปรียบเทียบ elution volumes ของพอลิเมอร์ที่ทดสอบกับพอลิเมอร์ที่ทราบน้ำหนักโมเลกุลและมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบ จาก calibration curve ที่สร้างขึ้นภายใต้สภาวะการทดสอบเหมือนกันได้

### 2.6.2 การตรวจสอบหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามความหนืดของพอลิเมอร์

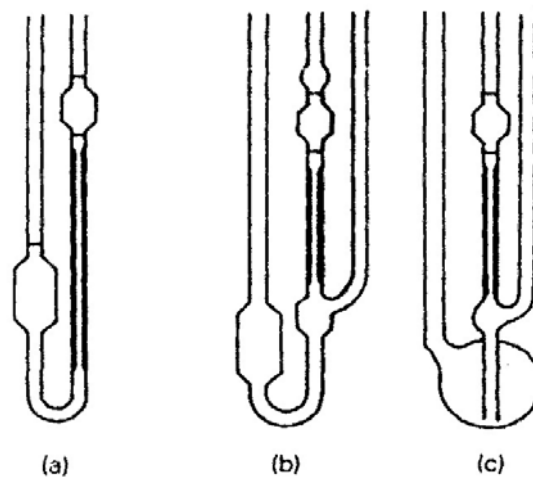
เมื่อพอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลายพบว่า เกิดการเสียดสีกันระหว่างพอลิเมอร์ คอยล์กับตัวทำละลายที่กำลังไหลผ่านโดย Flory และ Fox ในปี 1953 กล่าวว่าลักษณะแรงเสียดสีที่เกิดดังกล่าว หรือความหนืดที่เกิดจะมีค่าเพิ่มขึ้น และความหนืดที่เพิ่มขึ้นดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับปริมาตรของโมเลกุลพอลิเมอร์ในสารละลาย โดยทั่วไปการเพิ่มขึ้นของความหนืดเกิดจากปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. ธรรมชาติของตัวทำละลาย (Good or Poor Solvent)
2. ชนิดของพอลิเมอร์
3. น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์
4. ความเข้มข้นของพอลิเมอร์
5. อุณหภูมิ

การศึกษาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น มักทำเพื่อวัดค่าของน้ำหนักโมเลกุล มีความง่ายและสะดวกรวดเร็ว อุปกรณ์ดังกล่าว เรียกว่า Viscometer ซึ่งใช้งานง่าย และไม่ซับซ้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และ 2.12



รูปที่ 2.11 ส่วนประกอบของ capillary viscometer (H.Boyd,1993)



รูปที่ 2.12 แสดง capillary viscometer ชนิดต่างๆ (a) Ostwald U – tube viscometer (b) Ubbelohde suspended level viscometer (c) modified Ubbelohde viscometer ที่สามารถเจือจางสารละลายได้ (H.Boyd,1993)

ความหนืดของของเหลวจะแปรผันโดยตรงกับเวลาที่ของเหลวไหลผ่านหลอดคาปิลลารี การวัดความหนืดโดยการเตรียมสารละลายที่เจือจางหลายๆ ความเข้มข้น ทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ เนื่องจากที่อุณหภูมิที่ต่างกันได้ความหนืดที่ต่างกัน กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงความหนืดต่ำ และที่อุณหภูมิต่ำความหนืดจะสูง ทำการวัดความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์โดยจับเวลาเมื่อของเหลวไหลผ่านขีดวัดปริมาตรที่มากับคาปิลลารี เวลาที่ได้แทนด้วย  $t_0$  ต่อมาวัดความหนืดของสารละลายที่มีพอลิเมอร์ได้เวลา  $t_1, t_2, t_3, \dots$  คำนวณค่าที่ได้และพลอตกราฟระหว่าง  $\eta_{sp}/c$  (เมื่อ  $\eta_{sp}$  คือ specific viscosity) กับ  $c$  หรือระหว่าง  $\ln\eta_r/c$  (เมื่อ  $\ln\eta_r$  คือ relative viscosity) กับ  $c$  (เมื่อ  $c$  คือ ความเข้มข้น) จุดตัดแกน  $y$  คือ intrinsic viscosity  $[\eta]$  หรือเรียกอีกอย่างว่า limiting viscosity number เรียกได้อีกอย่างว่า viscosity ratio หาได้จากสมการ

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0} \quad (2.13)$$

เมื่อ  $\eta$  คือ ความหนืดของสารละลาย

$\eta_0$  คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์

$t$  คือ เวลาที่สารละลายใช้ในการไหลผ่านปริมาตรที่กำหนด

$t_0$  คือ เวลาที่ตัวทำละลายใช้ในการไหลผ่านปริมาตรที่กำหนด

ที่มาของสมการที่ 2.13 หาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta$  และ  $t$  ตามสมการ

ของ Poiseuille

$$\eta = \frac{\pi a^4 P t}{8 V l} - \frac{p V}{8 \pi d t} \quad (2.14)$$

เมื่อ  $V$  คือ ปริมาตรที่สารละลายไหลผ่านขีดบนถึงขีดล่าง

$p$  คือ ความหนาแน่นของสารละลาย

$P$  คือ hydrostatic pressure หรือ pressure drop หรือความดันที่ลดลงเมื่อสารละลายเคลื่อนที่ไป

$l$  คือ ความยาวของคาปิลลารี

และ  $a$  คือ รัศมีของคาปิลลารี

เมื่อ kinetic correction มีค่าน้อยเทอมที่สองในสมการที่ 2.14 มีค่าเป็นศูนย์ได้สมการใหม่คือ

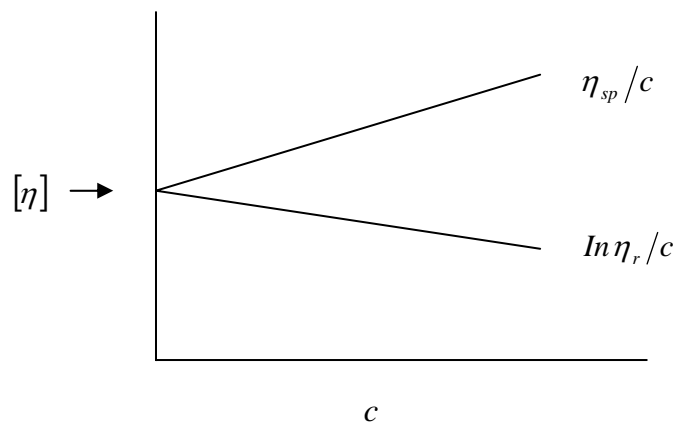
$$\eta = \frac{\eta}{\eta_0} - \frac{t}{t_0} \quad (2.15)$$

ในทางปฏิบัติอาจจะต้องมีการแก้ไขของความหนืดด้วยค่าความหนืดที่ได้จากความหนาแน่น (density), กลไกปฏิกิริยา (kinetic) และแรงเฉือน (shear) ที่เกิดขึ้นเมื่อสารละลายไหลผ่านหลอดคาปิลลารี ในทางปฏิบัติค่าเหล่านี้มีค่าน้อยจึงไม่กล่าวถึงในที่นี้

Specific viscosity,  $\eta_{sp}$  หาได้จากสมการ

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.16)$$

การหาค่า intrinsic viscosity,  $[\eta]$  โดยค่าของ  $\eta_r$  และ  $\eta_{sp}$  ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของพอลิเมอร์ (concentration dependence) เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\eta_{sp}/c$  เรียกได้อีกอย่างว่า reduced viscosity หรือ viscosity number หรือแทนด้วย  $\eta_{red}$  กับ  $c$  และระหว่าง  $\ln \eta_r/c$  เรียกได้อีกอย่างว่า inherent viscosity หรือ logarithmic viscosity number หรือแทนด้วย  $\eta_{inh}$  กับ  $c$  จะได้กราฟเส้นตรงแสดงในรูปที่ 2.13

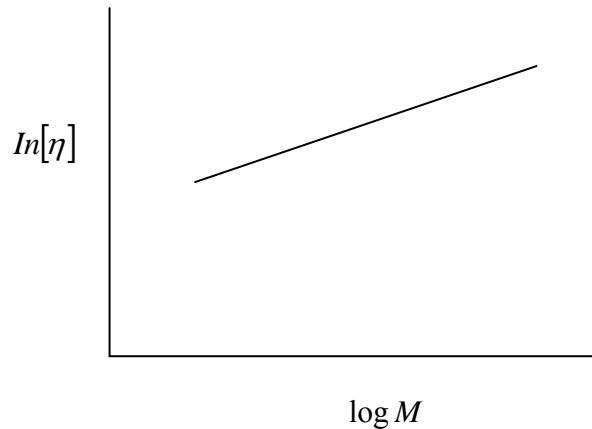


รูปที่ 2.13 วิธีการหาค่า intrinsic viscosity,  $[\eta]$

$$\text{ที่จุดตัดแกน } y \text{ และ ที่ } x = 0 \text{ ได้ } \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta] \text{ และ } \left( \frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = [\eta]$$

เมื่อ  $[\eta]$  คือ intrinsic viscosity หรือ limiting viscosity number

การทำ calibration curve สำหรับหาน้ำหนักโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 กราฟ calibration ที่ได้จากเทคนิค capillary viscometer

จากกราฟได้สมการเส้นตรงในสมการที่ 2.14 และเนื่องจากพอลิเมอร์มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแบบ polydisperse น้ำหนักโมเลกุลที่ได้ในเชิงของความหนืดคือ  $\bar{M}_v$  ซึ่งหาได้จากสมการของ Mark – Houwink – Sakurada ดังสมการที่ 2.18

$$\log[\eta] = \log K + a \log M \quad (2.17)$$

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (2.18)$$

เมื่อค่าของ  $a$  และ  $k$  เป็นค่าคงที่ที่สามารถหาได้จากหนังสือคู่มือพอลิเมอร์เป็นค่าที่ขึ้นอยู่กับตัวทำละลายที่ใช้และอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

## 2.7 การเพิ่มขึ้นของความหนืดของยาง

ความหนืดของยางเพิ่มขึ้นทันทีหลังจากยางถูกกรีดจากต้น น้ำยางที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนียปริมาณ 0.3 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักน้ำยางจะมีค่าความหนืดมูนี่ (Mooney viscosity) เพิ่มขึ้น 5 หน่วย แต่ถ้ารักษาสภาพน้ำยางด้วยโซเดียมซัลไฟด์ หรือฟอร์มาลีนความหนืดของยางจะไม่เพิ่มขึ้น ส่วนยางที่ได้จากการจับตัวด้วยกรด เช่น ยางแผ่นรมควัน และยางแท่งชั้น 5 ความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนมากกว่าในยางที่มีเศษยางผสมอยู่ เช่น ยางเครพส์



น้ำตาล ยางแห้งชั้น 10 และ 20 ทั้งนี้เนื่องจากเศษยางเป็นยางที่ได้จับตัวตามธรรมชาติ ความหนืดของยางที่จับตัวตามธรรมชาติจะเพิ่มขึ้นน้อยกว่ายางที่จับตัวด้วยกรด (พรรษา, 2538)

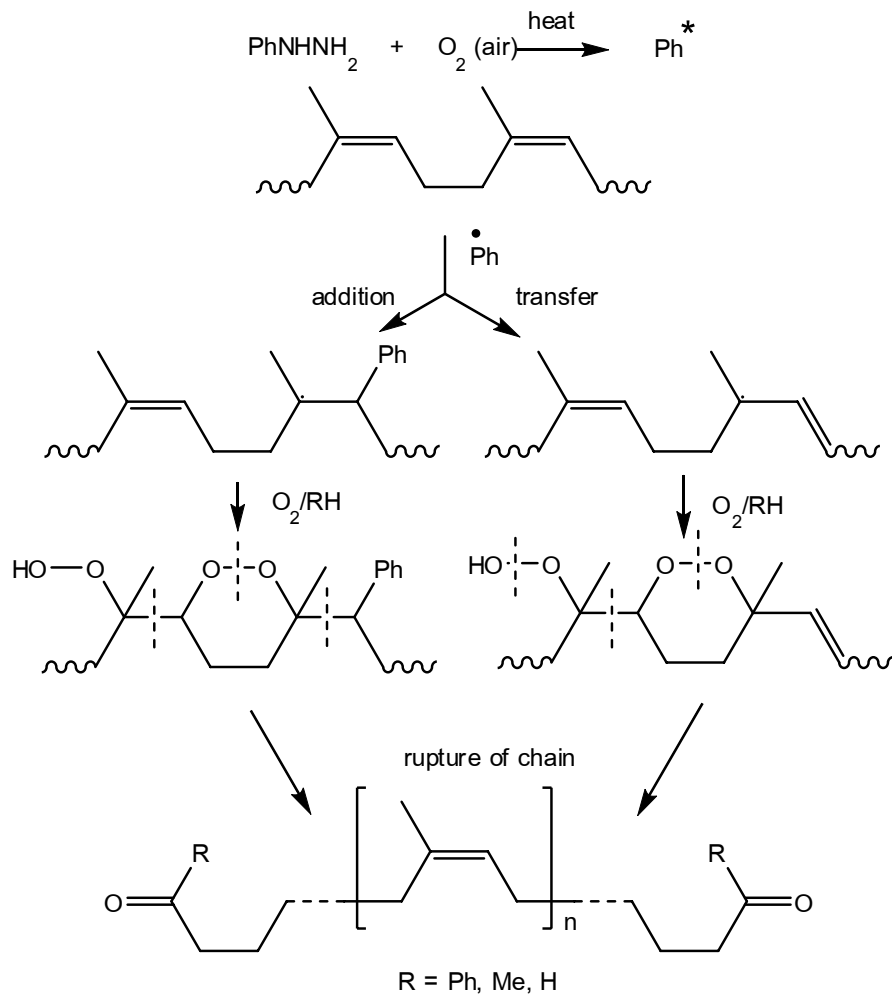
ยางธรรมชาติเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานานจะเกิดการแข็งขึ้น เช่น ความหนืดเพิ่มขึ้น ปรากฏการณ์การเกิด Storage hardening สามารถยับยั้งได้โดยปฏิกิริยาระหว่างยางกับไฮดรอกซิลามีน (hydroxylamine) หรือเกลือของไฮดรอกซิลามีนระหว่างการผลิต เช่นการควบคุมความหนืดหรือยาง CV ระหว่างที่มีการแก้ปัญหาดังกล่าว แต่สาเหตุการเกิด Storage hardening ยังไม่แน่ชัด

## 2.8 การตรวจสอบเอกสาร

### 2.8.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติ

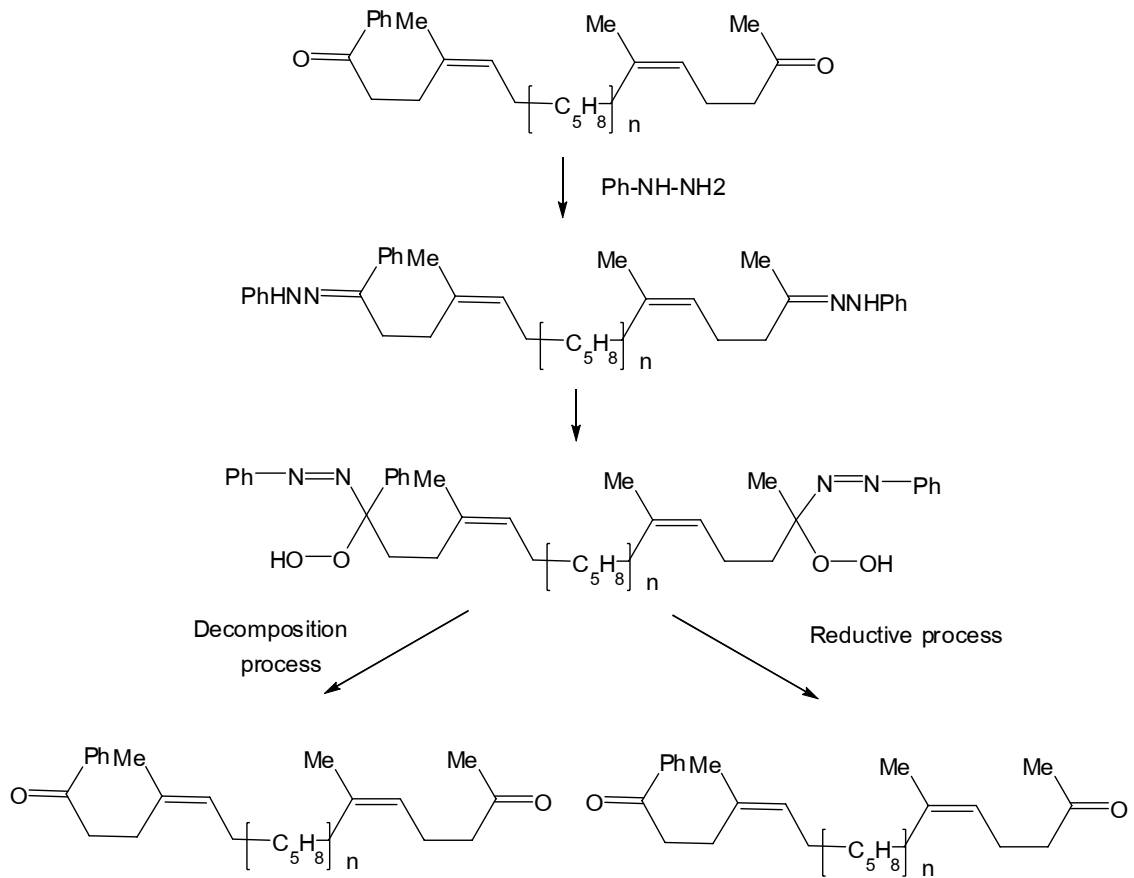
งานวิจัยที่เกี่ยวกับการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติได้มีการศึกษามากมาย ในระยะเริ่มต้นของการศึกษาใช้วิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติผ่านการตัดสายโซ่หลักของยางโดยอาศัยปฏิกิริยาออกซิเดชัน ต่อมาได้มีการพัฒนาวิธีการอื่น ๆ อีกมากมาย เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์, โฟโตเคมีคอล, โอโซนดีคอมโพสิชัน, การบดยางที่อุณหภูมิสูง และปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิและความดันสูง เป็นต้น

การลดน้ำหนักโมเลกุลโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์เป็นวิธีหนึ่งที่มีความนิยมสูงซึ่งวิธีนี้ถูกพัฒนาโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศสในปี 1974 การทำปฏิกิริยารีดอกซ์จะอาศัยการใช้สารออกซิไดซ์ (oxidizing agent) ร่วมกับสารรีดิวซ์ (Reducing agent) ตัวอย่างสารออกซิไดซ์เช่น organic peroxide, hydrogen peroxide, atmospheric oxygen หรือ ferric chloride-oxygen เป็นต้น ตัวอย่างสารรีดิวซ์เช่น aromatic hydrazine หรือ sulphanic acid เป็นต้น โดยยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากวิธีนี้จะมีหมู่ฟังก์ชันขึ้นที่ปลายสายโซ่ เช่น ฟีนิลไฮดราซีน, คาร์บอนิล หรือ ไฮดรอกซิล ขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ตัวอย่างของการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์ เช่น การใช้ฟีนิลไฮดราซีนเป็นสารรีดิวซ์ร่วมกับออกซิเจนในอากาศเป็นสารออกซิไดซ์ โดยทำปฏิกิริยาในรูปของน้ำยางซึ่งจะได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n = 3,000-35,000$  และมีค่า polydisperse index = 1.70-1.97 (Pautrat and Martau, 1974 and Brosse et al., 1981) และได้มีการนำเสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาของการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติโดยใช้ฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนในอากาศแสดงดังรูปที่ 2.15 (Boccaccio and Livonniere, 1991)



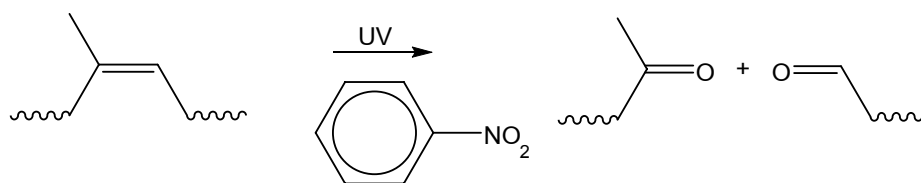
รูปที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนในยางธรรมชาติ  
(Boccaccio and Livoniere, 1991)

โครงสร้างของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นที่ปลายสายโซ่ของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้ฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนแสดงดังรูปที่ 2.16 (El Hamdaoui *et al.*, 1995)



**รูปที่ 2.16** โครงสร้างปลายสายโซ่ของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้ฟีนิลไฮดราซีน ร่วมกับออกซิเจน (El Hamdaoui *et al.*, 1995)

การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติด้วยวิธีโฟโตเคมีคอลในการตัดสายโซ่โมเลกุลได้ทำการศึกษาคั้งแรกโดย Cunneen ในปี 1973 โดยใช้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (UV) ร่วมกับไนโตรเบนซีน (nitrobenzene) เพื่อตัดสายโซ่โมเลกุล ซึ่งสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลในยางลงที่ประมาณ  $\bar{M}_n = 3,000$  แต่ไม่มีรายละเอียดเกี่ยวกับจำนวนเฉลี่ยของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.17



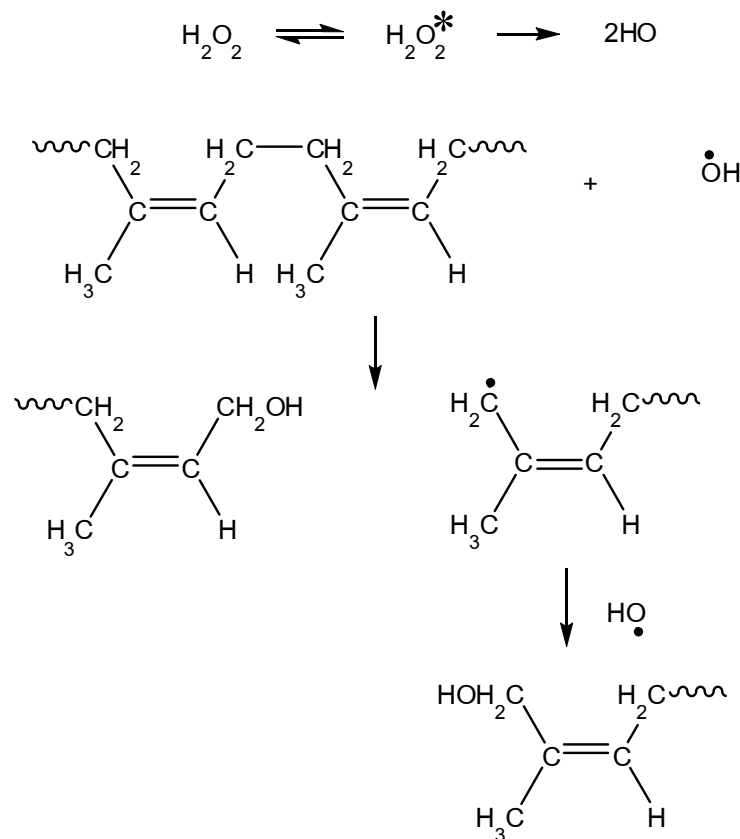
**รูปที่ 2.17** กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการใช้แสง UV ร่วมกับไนโตรเบนซีนในยางธรรมชาติ  
(Cunneen, 1973)

จากความสำเร็จในการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติด้วยวิธีการโฟโตเคมีคอลโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต จึงมีความสนใจในการใช้พลังงานจากแสงอาทิตย์แทนแสงอัลตราไวโอเล็ต เนื่องจากแสงอาทิตย์เป็นแสงจากธรรมชาติ ไม่เสียค่าใช้จ่าย โดยการทดลองใช้ยางแห้งบดผสมกับโฟโตเซนซิไทเซอร์ (photosensitizer) เช่น โคบอลท์อะเซทิลอะซิโตน (cobalt acetylacetonate), เฟอริกอะเซทิลอะซิโตน (ferric acetylacetonate) หรือ ไนโตรเบนซีน หลังจากรีดยางให้เป็นแผ่นแล้วจึงนำไปให้แสงอาทิตย์ พบว่าจะได้ยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n = 2,000 - 8,000$  โดยที่โคบอลท์อะเซทิลอะซิโตนสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้เร็วที่สุด แต่ไม่มีรายละเอียดเกี่ยวกับจำนวนเฉลี่ยของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น และไม่มีรายละเอียดของกลไกการเกิดปฏิกิริยา (Tillekeratne *et al.*, 1977) ดังนั้นการลดน้ำหนักโมเลกุลในรูปแบบของยางแห้งโดยใช้แสงจึงไม่พัฒนาอีก

จากนั้นได้มีการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติในรูปแบบสารละลายด้วยวิธีโฟโตเคมีคอลโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต มีวิธีการทดลองคือ นำยางแห้งมาละลายในโทลูอีน (toluene) แล้วเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเมทานอล หรือเตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) (เมทานอลและ THF ทำหน้าที่เป็นสาร homogenizer เนื่องจากโทลูอีนที่ใช้ละลายยางไม่เข้ากันกับสายละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์) แล้วนำไปฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต เป็นเวลา 30 ชั่วโมง ซึ่งจะได้ยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n = 5,000 - 8,700$  จากกระบวนการดังกล่าวทำให้ทราบว่า การสลายพันธะภายในโครงสร้างของยางธรรมชาติไม่ขึ้นอยู่กับลักษณะการจัดเรียงตัวของหน่วยซ้ำสายโซ่ไอโซพรีน (stereoregularity) ของยางธรรมชาติ (Ravindran *et al.*, 1986)

จากนั้นจึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อเปรียบเทียบผลของการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ต และแสงอาทิตย์ พบว่าแสงอาทิตย์ให้ผลในการลดน้ำหนักโมเลกุลของสารละลายยางในโทลูอีนได้ดีกว่าแสงอัลตราไวโอเล็ต เมื่อทำการวัดปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดขึ้น พบว่าในการใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตสามารถวัดหมู่ฟังก์ชัน (functionality) ได้เท่ากับ 1.97 (THF) และ 1.93 (เมทานอล) ส่วนการใช้แสงอาทิตย์วัดหมู่ฟังก์ชันได้ต่ำกว่าเล็กน้อยคือ 1.82 (THF) และ 1.80 (เมทานอล) ดังนั้นการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการเตรียมยาง

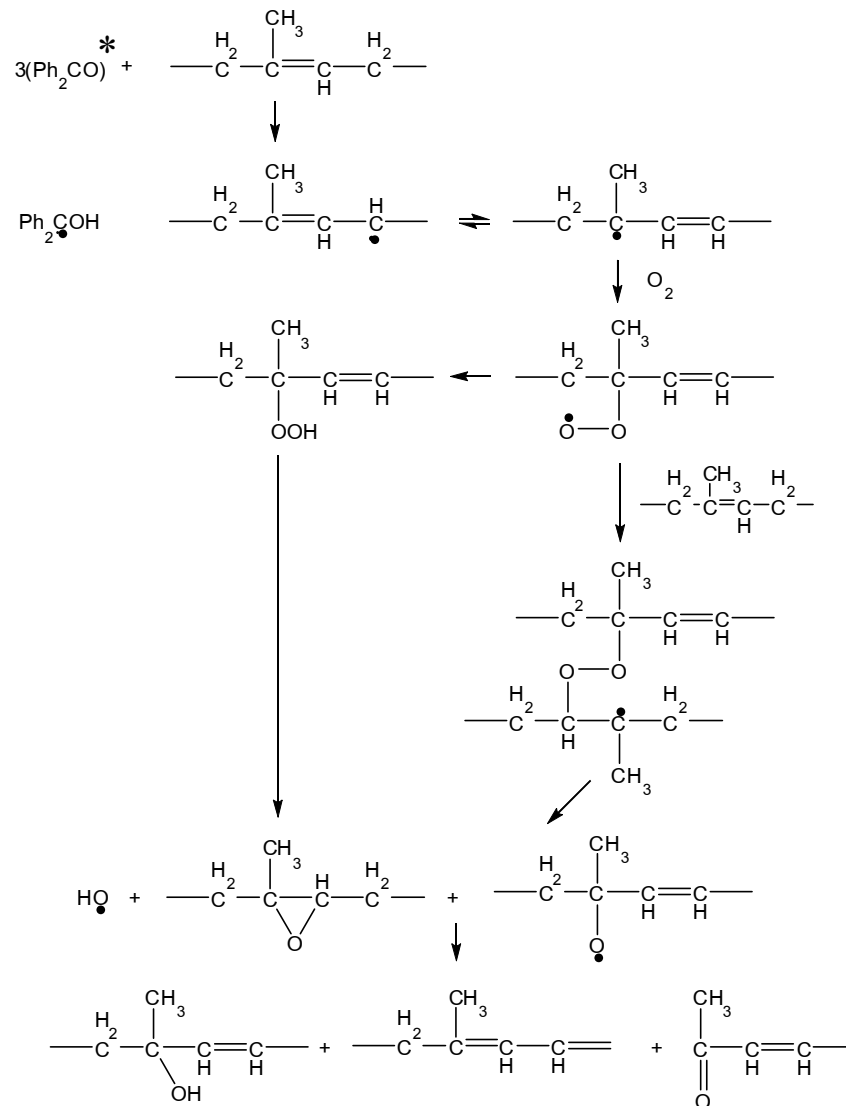
ลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการใช้แสงอาทิตย์จะเป็นการลดต้นทุนการใช้จ่าย และใช้งานได้ดีในประเทศเขตร้อน แต่อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวมีข้อจำกัดคือจะต้องใช้สารละลายที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น (Ravindran *et al.*, 1988) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.18 โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะแตกตัวให้ไฮดรอกซิลเรดิคัล ภายหลังจากการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต จากนั้นฟรีเรดิคัลจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะ C<sup>α</sup>-H ต่อมาเกิดการสลายของพันธะคู่เป็นโมเลกุลที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิลและโมเลกุลที่มีเรดิคัลติดอยู่ หลังจากนั้นโมเลกุลที่มีเรดิคัลจะเข้าทำปฏิกิริยากับไฮดรอกซิลเรดิคัล โดยกระบวนการที่เกิดขึ้นมีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง และโมเลกุลของยางจะมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่เพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 2.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลของยางธรรมชาติร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Ravindran *et al.*, 1988)

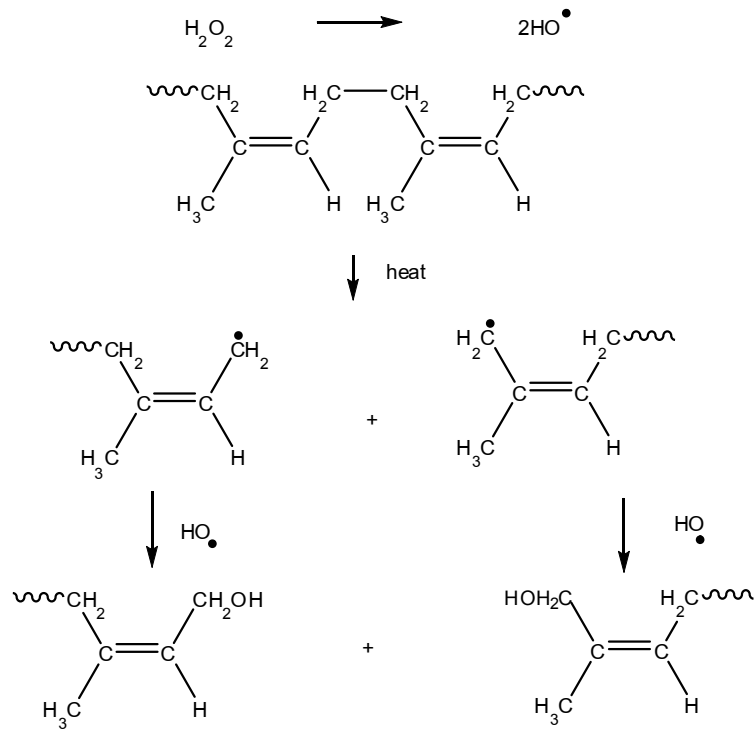
ต่อมาได้มีการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในรูปของน้ำยางลาเท็กซ์ โดยใช้แสงอาทิตย์ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยใช้ น้ำยางสด 20 เปอร์เซ็นต์ DRC ร่วมกับ 17 เปอร์เซ็นต์ของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ฉายแสงอาทิตย์เป็นเวลา 50 ชั่วโมง ได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n$  ประมาณ 7,600 โดยโมเลกุลเฉลี่ยจะขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการฉายแสงอาทิตย์ แต่ในการทดลองไม่มีผลของปริมาณผลผลิตที่ได้ และรายละเอียดเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น (Joseph and Nar, 1991)

การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติด้วยวิธีโฟโตเคมีคอลในรูปสารละลาย ยางร่วมกับการใช้สารโฟโตเซนซิไทเซอร์ เป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมสูงสุด และต่อมาได้มีการทดลองโดยการนำยางธรรมชาติในรูปแบบยางแห้งไปทำให้บวมพองในโทลูอีนที่มีคาร์บอนเตตระคลอไรด์ละลายอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับเบนโซฟีโนน จากนั้นนำไปฉายแสงอาทิตย์เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n = 10,000 - 50,000$  และได้ยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุลที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และคีโตน (Abdullah and Ahmad, 1992) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.19



**รูปที่ 2.19** กลไกการเกิดปฏิกิริยาไฟโตเคมีคอลของยางธรรมชาติร่วมกับคาร์บอนเตตระครอไรด์ (Abdullah and Ahmad, 1992)

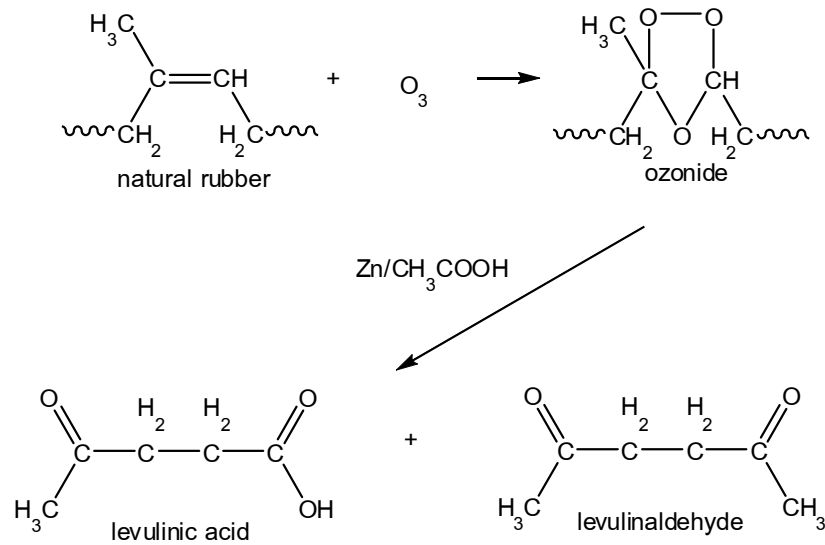
การลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติโดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิและความดันสูง โดยบดยางให้ได้ความหนืดมูนนี้ประมาณ 25 – 35 และนำมาละลายในโทลูอีนที่มีไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์อยู่ 30 – 40 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสในหม้อปฏิกรณ์ (reactor) ที่ควบคุมความดันประมาณ 200 – 300 psi จะได้อย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $\bar{M}_n = 2,500 - 3,000$  และวัดการเกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลได้เท่ากับ 1.4 (Gupta *et al.*, 1985) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดข้างเดียวดังแสดงในรูปที่ 2.20 แต่อย่างไรก็ตามวิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีการดังกล่าวไม่ได้มีการนำไปพัฒนาต่อ



**รูปที่ 2.20** กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Gupta *et al.*, 1985)

การลดน้ำหนักโมเลกุลในยางธรรมชาติด้วยวิธีโอโซนไลซิส โดยทำปฏิกิริยาร่วมกับสังกะสี และกรดอะซิติกซึ่งเกิดโครงสร้าง levulinic aldehyde และ levulinic acid (Pummerer *et al.*, 1931) ดังแสดงในรูปที่ 2.21





**รูปที่ 2.21** กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนในซิสของยางธรรมชาติกับสังกะสีร่วมกับกรดอะซิติก (Pummerer *et al.*, 1931)

Pautrat and Marteau (1975) ได้นำ unsaturated hydrocarbon elastomer ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาทำปฏิกิริยารีดอกซ์ในตัวทำละลายอินทรีย์ในสูญญากาศโดยใช้ตัวทำปฏิกิริยาสองชนิดคือ สารออกซิไดซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ ออร์แกนิกเปอร์ออกไซด์ ร่วมกับสารรีดิวซ์คือกรดซัลฟีนิก และอนุพันธ์ ซึ่งสามารถสังเคราะห์อีลาสโตเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนประมาณ 5,000 – 100,000 ได้ และยังพบว่าถ้านำน้ำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามจำนวนประมาณ 6,000-14,000

Ploenpit (1985) ทำการศึกษาการเตรียมและสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติเหลว โดยการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยกระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้ฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจน ซึ่งสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้ดีกว่าการฉายแสง โดยรายละเอียดของการศึกษาเกี่ยวกับการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยการใช้ความร้อนพบว่าตัวแปรต่างๆที่เหมาะสมจะเป็นตัวกำหนดประสิทธิภาพในการลดน้ำหนักโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติ, ระยะเวลาในการเก็บรักษาน้ำยางก่อนนำมาศึกษา และอุณหภูมิที่ใช้ขณะเกิดปฏิกิริยา สิ่งเหล่านี้จะมีผลต่อการเตรียมยางเหลวทั้งสิ้น ยางธรรมชาติเหลวที่ได้จะมีค่าความหนืดเพิ่มสูงขึ้นในขณะที่เก็บไว้ ทั้งนี้เนื่องจากอิทธิพลของการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลยางอันเนื่องมาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของฟรีเรดิคอลหลายๆครั้ง ส่งผลให้เกิดการเชื่อมโยงสูงถึง 60 – 70 เปอร์เซ็นต์ อันเป็นผลให้ยางมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้นในขณะที่เก็บไว้ หรือเกิด storage hardening ในส่วนของโครงสร้างของพันธะเชื่อมโยงในยางธรรมชาติเหลว แสดง

ให้เห็นลักษณะเชื่อมโยงที่แข็งแรง เนื่องจากการใช้กำมะถัน และไดเอทิล ไดไฮโอคาร์บาเมต (diethyl dithiocarbamate) เป็นตัวเร่ง อย่างไรก็ตามพบว่ายางธรรมชาติเหลวที่ได้แสดงสมบัติด้านการเชื่อมโยงที่ดี

Tanaka *et al.* (1996) ได้อธิบายวิธีการเตรียมยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุล โดยทำการลดน้ำหนักโมเลกุลในรูปของน้ำยาง กระบวนการนี้มีการเติมสารประกอบคาร์บอนิลในน้ำยาง ซึ่งเป็นกลไกในการเตรียมยางที่มีการกำจัดโปรตีนออกไป การลดน้ำหนักโมเลกุลเกิดผ่านกลไกแบบ air oxidation โดยใช้สารก่อเรดิคัล เช่นสารจำพวก peroxide-based, redox-based และ azo-based เป็นต้น เมื่อเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง จะได้ยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามจำนวนประมาณ 2,000-50,000 (วัดโดยใช้เทคนิค GPC) และ  $\bar{M}_w/\bar{M}_n \leq 4$  ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถใช้เตรียมยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ปราศกลิ่นเหม็น และอันตรายจากความเป็นพิษจากโปรตีน

Santos *et al.*, (2005) ได้ทำการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ลงบนแผ่นฟิล์มของพอลิไอโซพรีนธรรมชาติ และ พอลิไอโซพรีนสังเคราะห์ วิเคราะห์ผลที่เกิดด้วยเทคนิค FTIR และ UV spectroscopy ก่อนและหลังการฉายแสง โดยแผ่นฟิล์มมาตรฐานพอลิไอโซพรีนถูกนำไปฉายแสงด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 253, 300 และ 350 นาโนเมตร หลังจากนั้นทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสง (photo-oxidation) จากความสัมพันธ์ของการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ที่เป็นสัญญาณการสั่นของ C=C, C=O และ O-H และ การสั่นแบบ wagging ของ C=C-H ของโครงสร้างแบบ cis และ trans ภายในพอลิไอโซพรีน พบว่าการฉายแสงที่ความยาวคลื่น 253 นาโนเมตร จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร จะเกิดการออกซิเดชันที่แผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ส่งผลให้เกิดการตัดสายโซ่โมเลกุล และความยาวคลื่นของการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตที่ 350 นาโนเมตรจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยแสงเพียงอย่างเดียวที่เวลาในการฉายแสงมากกว่า 12 ชั่วโมง

Gazeley and Mente (1985) ได้ทำการศึกษาวิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลในน้ำยางธรรมชาติโดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยใช้ อากาศ, ออกซิเจน หรือเปอร์ออกไซด์เป็น สารออกซิไดซ์ และใช้ metal nitrite หรือ metal chlorite เป็นสารรีดิวซ์ ซึ่งกระบวนการผลิตดังกล่าวสามารถใช้ได้ทั้งน้ำยางธรรมชาติ และน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดยระดับของการลดน้ำหนักโมเลกุลขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน เช่น อาจเตรียมอยู่ในรูปยางเหลว, เตรียมกาวยางที่ปรับปรุงสมบัติให้ดีขึ้น หรืออาจจะแค่ควบคุมความหนืดของยางระหว่างการผลิต

Nor and Ebdon (1998) ได้ทำการสืบค้นเอกสารเกี่ยวกับ Telechelic liquid natural rubber พบว่าวิธีการสังเคราะห์ Telechelic liquid natural rubber สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์, โฟโตเคมีคอล, ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิและความดันสูงหรือปฏิกิริยาไอโซไนไลซิส ซึ่งสามารถสรุปผลออกมาย่อๆ ได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงเอกสารที่เกี่ยวข้องกับ Telechelic Liquid Rubber ( Nor and Ebdon, 1998)

Category	Oxidation Chain scission method	End groups Oxygenated groups	References
Redox	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> or organic peroxide/ sulphanilic acid or phenyl-hydrazine (NR or NRL)		Pautrat and Marteau 1974
Redox	Phenylhydrazine/ FeCl <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (NR)	Carbonyl, phenylhydrozone	Mori and Fujii 1976
Redox	Phenylhydrazine/ O <sub>2</sub> (NRL)	Carbonyl, phenylhydrozone	Pautrat 1980
Redox	Phenylhydrazine/ O <sub>2</sub> (NRL)	Carbonyl, phenylhydrozone	Brosse <i>et al.</i> 1981
Photochemical	UV/nitrobenzene (NR)	Carbonyl	Cunneen 1973
Photochemical	Sunlight/ Fe and Co acetyl acetone and nitrobenzene (NR)	Carbonyl	Tillekeratne <i>et al.</i> 1977
Photochemical	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in toluene/ methanol or THF (NR)	Hydroxyl	Ravindran <i>et al.</i> 1986
Photochemical	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , methanol or THF; Sunlight/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> methanol or THF in toluene	Hydroxyl	Ravindran <i>et al.</i> 1988
Photochemical	Sunlight/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (NRL)	Hydroxyl	Joseph <i>et al.</i> 1991
Photochemical	Sunlight/benzophenone In toluene (NR)	Hydroxyl, hydroperoxide	Ibrahim <i>et al.</i> 1992
Oxidation	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /200 – 300 psi and 150 °C in toluene (NR)	Hydroxyl	Gupta <i>et al.</i> 1985

UV, ultraviolet light; THF, tetrahydrofuran

Kaplan and Pinto (1978) ได้ทำการศึกษาการใช้สารย่อยยาง(peptizing agent) ในยางธรรมชาติ และยาง SBR โดยใช้สารช่วยย่อยยาง 2 จำพวกคือ (a) ของผสมระหว่าง iron-free peptizer กับ zinc salt of mixed fatty acids (b) สารพวก iron phthalocyanine ซึ่งผสมองค์ประกอบต่างๆที่อุณหภูมิ 70 -150 องศาเซลเซียส พบว่าการใช้ทั้งสาร a และ b ทำให้ความหนืดของยางลดลง อีกทั้งช่วยให้สารเคมีต่างๆกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น และสามารถประหยัดเวลาในการผสมได้อีกด้วย

ขวัญตา (2534) ทำการเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากยางแห้งโดยวิธีทางกลคือการนำยางไปบดด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง และเติมน้ำมัน Spindle oil ลงไปเพื่อให้ยางนิ่มและไหลได้ เมื่อทดสอบสมบัติทางกายภาพของยางเหลวที่ได้พบว่า สมบัติต่างๆจะขึ้นอยู่กับปริมาณน้ำมัน, ชนิด และปริมาณของสารตัวเติมที่ใช้ โดยสมบัติของยางเหลวที่มีสารตัวเติมจะสูงกว่าไม่มีสารตัวเติม ซึ่งการใส่สารตัวเติมในปริมาณ 10 -100 phr ทำให้สมบัติดังกล่าวของยางเหลวดีขึ้น

พัทจารี และจิตต์ลัดดา (2548) ทำการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล โดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตร่วมกับการใช้สารเคมีในปฏิกิริยาการย่อยขนาดโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ร่วมกับการใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และแผ่นฟิล์มของไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่ง หลังจากนั้นศึกษาอิทธิพลของปริมาณน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ, ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และระยะเวลาการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งมีผลต่อการเกิดการย่อยสลายของพอลิเมอร์ ควบคู่กับการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลที่เปลี่ยนแปลงจากเทคนิคเจลเพอร์มิเอชันโครมาโตกราฟี (GPC) รวมทั้งการวิเคราะห์โครงสร้างเทคนิคทางสเปคโตรสโคปี พบว่าเมื่อนำน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีปริมาณยางแห้งอยู่ร้อยละ 10 ผสมร่วมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 20 ของน้ำหนักของน้ำยางทำปฏิกิริยาโดยใช้แผ่นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่ง และผ่านแสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความเข้ม 60 วัตต์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้น้ำยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนักประมาณ  $10^4$

โสภา (2544) พบว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนักของยางธรรมชาติให้อยู่ในระดับ  $4 \times 10^5 - 5 \times 10^5$  เตรียมได้ 2 วิธีคือ การบดยางแห้งด้วยเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิ 30 - 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 5 นาที และการใช้สารเคมีต่างๆ เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.8 phr ร่วมกับโซเดียมไนไตรต์ปริมาณ 0.5 phr, โพลีแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตปริมาณ 1 phr, ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.34 phr ร่วมกับโพลีแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตปริมาณ 2.70 phr และใช้สารย่อยยางปริมาณ 1 phr ร่วมกับไนโตรเบนซีนปริมาณ 0.62 phr เติมนลงในน้ำยางสดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ยกเว้นไนโตรเบนซีนใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังใช้ไฮดรอกซิลอะมีนไฮโดรคลอไรด์ปริมาณ 0.4 phr เป็นสารควบคุมความหนืด จากนั้นจับตัวน้ำยางด้วยสารละลายกรดฟอร์มิกเข้มข้น 1.5

เปอร์เซ็นต์ แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 - 4 วัน ยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลมีความหนืดมูนี้ ML 1+4 (100 °C) อยู่ในช่วง 50 - 60 ความอ่อนตัวอยู่ในช่วง 30 - 35 ปริมาณเจลอยู่ในช่วง 0 - 10 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณอัลดีไฮด์อยู่ในช่วง 10.7 -20.8 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม สมบัติด้านการไหล, พลังงานที่ใช้ในการผสม และสมบัติทางฟิสิกส์ของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลมีค่าต่ำกว่ายางที่ไม่ได้ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล หลังจากเก็บยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลเป็นเวลา 90 วัน พบว่าความหนืดมูนี้, น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย, ความอ่อนตัว และปริมาณเจลมีแนวโน้มลดลง ส่วนปริมาณอัลดีไฮด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

อรสา และคณะ (2546) ทำการปรับสภาพยางธรรมชาติเพื่อลดพลังงานที่ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ยาง โดยได้ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของยางธรรมชาติให้อยู่ในระดับ  $4 \times 10^5$  -  $5 \times 10^5$  สามารถเตรียมได้ 2 วิธีคือ การบดยางแห้งด้วยเครื่องผสมยางสองลูกกลิ้ง โดยใช้อุณหภูมิ 30-40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที หรือการใช้สารเคมีเติมลงในน้ำยางสดคือ ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.8 phr ร่วมกับโซเดียมไนไตรต์ปริมาณ 0.5 phr หรือโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตปริมาณ 1 phr หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 0.34 phr ร่วมกับโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตปริมาณ 2.70 phr หรือใช้สารย่อยยางปริมาณ 1 phr และไนโตรเบนซีนปริมาณ 0.62 phr โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ยกเว้นไนโตรเบนซีนใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง และใช้ไฮดรอกซิลอะมีนไฮโดรคลอไรด์ปริมาณ 0.4 phr เป็นสารควบคุมความหนืด จากนั้นจับตัวน้ำยางด้วยสารละลายกรดฟอร์มิค 1.5 เปอร์เซ็นต์ แล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-4 วัน ยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลมีความหนืดมูนี้ ML 1+4 (100 °C) อยู่ในช่วง 50-60 ความอ่อนตัวอยู่ในช่วง 30-35 ปริมาณเจลอยู่ในช่วง 0-10 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณอัลดีไฮด์อยู่ในช่วง 10.7-20.8 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม สมบัติด้านการไหล พลังงานในการผสม และสมบัติทางฟิสิกส์ของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลเป็นเวลา 90 วัน พบว่าความหนืดมูนี้ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ความอ่อนตัว และปริมาณเจลมีแนวโน้มลดลง ส่วนปริมาณอัลดีไฮด์มีแนวโน้มสูงขึ้น

การขยายระดับการผลิตยางที่ควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และความหนืดโดยใช้ น้ำยางสด 800 กิโลกรัม ทำโดยใช้สารย่อยยางชนิด Hydroperse P50 ปริมาณ 0.1-0.2 phr โดยเติมลงในน้ำยางสดที่รักษาสภาพน้ำยางด้วยโซเดียมเมตาไบซัลไฟต์ปริมาณ 0.1 phr กวนในถังผสม 30 นาที จากนั้นเติมสารไฮดรอกซิลแอมโมเนียมซัลเฟต ปริมาณ 0.4 phr เพื่อเป็นสารช่วยยับยั้งการเพิ่มขึ้นของยางดิบเมื่อตั้งทิ้งไว้ กวนน้ำยางผสมต่ออีก 30 นาที จากนั้นปล่อยน้ำยางลงอ่างจับตัวน้ำยาง และเจือจางน้ำให้ได้ปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์ แล้วจับตัวน้ำยางด้วยกรดฟอร์มิคเจือจาง ริดเป็นแผ่น ตัดยางเป็นชิ้นเล็กๆ อบแห้งที่อุณหภูมิ 110-130 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง อัดในรูปของยางแท่ง หรือทำให้แห้งในรูปของยางแผ่นรมควัน หรือผึ่งแห้งได้ตามต้องการ โดยยางดิบที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนักอยู่ในช่วงหกแสนถึงหนึ่งล้าน ความหนืดมูนี้ ML 1+4 (100 °C) เท่ากับ 50-60 ดัชนีความอ่อนตัว 60-70

หลังการเก็บรักษา 5 เดือน ความหนืดมูนี้เปลี่ยนแปลง +/- 3 หน่วย การใช้พลังงานในการบดผสมลดลง 20 เปอร์เซ็นต์ การแปรรูปง่ายขึ้น สมบัติการวัลคาไนซ์ และสมบัติทางฟิสิกส์ของยางวัลคาไนซ์ใกล้เคียงกับยางเกรดปกติ

ศลิษา (2543) ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติในรูปน้ำยางสดโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับโซเดียมไนไตรท์ พบว่าปริมาณสารลดน้ำหนักโมเลกุลที่เหมาะสมต่อน้ำหนักของเนื้อยางแห้ง 60 กรัม คือ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.5 มิลลิลิตร และโซเดียมไนไตรท์ 0.3 กรัม โดยสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติมาอยู่ที่ระดับสองแสน กระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลสามารถทำได้ทั้งในรูปของน้ำยางข้น, น้ำยางสด และน้ำยางสดที่เก็บรักษาด้วยสารละลายแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำยางข้นสามารถเก็บไว้ได้นานกว่าน้ำยางสด เมื่อตรวจสอบสมบัติของยางธรรมชาติโมเลกุลต่ำที่ได้ พบว่ามีปริมาณอัลดีไฮด์เพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณเจล และความหนืดมูนี้ มีค่าลดลง ต่อมาเมื่อนำยางธรรมชาติโมเลกุลต่ำดังกล่าวมาเติมสารควบคุมความหนืดคือ ไฮดรอกซีลามีนไฮโดรคลอไรด์ ก่อนและหลังการเติมสารลดน้ำหนักโมเลกุล พบว่าความหนืดมูนี้ และปริมาณอัลดีไฮด์ของยางน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่เก็บไว้เป็นระยะเวลา 45 วันมีแนวโน้มคงที่

### 2.8.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการควบคุมความหนืดในยางธรรมชาติ

Toratani and Hitata (1995) ทดลองนำยางแห้งผสมกับสารควบคุมความหนืด (viscosity stabilizer) จำพวกสารประกอบไฮดราไซด์ที่มีโครงสร้างทางเคมีคือ R-CONHNH<sub>2</sub> (หมู่ R คือหมู่ อัลคิล ที่มีคาร์บอน 1 – 5 อะตอม) ซึ่งภายหลังตรวจสอบสมบัติต่างๆของยางที่ได้ พบว่าการทดลองดังกล่าวสามารถยับยั้งการเกิด storage hardening, มีสมบัติที่ง่ายต่อการแปรรูป, มีสมบัติทางกายภาพที่ดีเยี่ยม และน้ำหนักโมเลกุลของยางจะไม่เพิ่มขึ้นอีก

Maitarai (1997) ศึกษาการควบคุมความหนืดในยางแห้ง โดยได้นำสารควบคุมความหนืด (viscosity stabilizer), เขม่าดำ (carbon black), ซิลิกา (silica) และสารอย่างใดอย่างหนึ่งซึ่งเลือกจาก plasticizer, processing acid, softening agent และ dispersing agent ซึ่งภายหลังจากนำยางธรรมชาติที่ผสมกับสารควบคุมความหนืด ที่มีเขม่าดำ และซิลิกาเป็นองค์ประกอบในอัตราส่วน 5 – 80 phr ร่วมกับยางธรรมชาติ 100 ส่วนเตรียมเป็น master batch มาตรวจสอบหาค่าความหนืดที่เกิดขึ้น พบว่าในขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติดังกล่าว ค่าความหนืดจะไม่เพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากผลของสารควบคุมความหนืดที่ทำปฏิกิริยากับหมู่อัลดีไฮด์ ปล่อยไฮดรอกซีของไอโซพรีน ซึ่งก่อให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาเจลเลชันทำให้ความหนืดไม่เพิ่มขึ้น

Cambell (1973) เติมสารควบคุมความหนืด (viscosity stabilizer) จำพวกสารประกอบไฮดราไซด์ (hydrazide compound) ที่มีโครงสร้างโมเลกุล R-CO-NH-NH<sub>2</sub> (ชนิด medium and long chain fatty acid ที่มีอะตอมของคาร์บอนอยู่ 8 – 30 อะตอมต่อโมเลกุล)

ลงในยางยางแห้ง, น้ำยางสด และน้ำยางข้น (HA) ซึ่งภายหลังจากตรวจสอบอย่างดังกล่าว พบว่าการเติมสารควบคุมความหนืดปริมาณเล็กน้อยคือ 0.05 phr ก็สามารถลดการเกิด storage hardening ได้ แต่ปริมาณที่เหมาะสมในการยับยั้งการเกิดเจลได้ดีอยู่ระหว่าง 0.1 – 1 นอกจากนี้หากใช้สารประกอบไฮโดรราไซต์ที่มีอะตอมของคาร์บอนที่มากขึ้นจะไปลดสมบัติทางฟิสิกส์ของยางลงอีกด้วย

อัจฉรีย์ (2546) พบว่าการใช้ Hydroperse P50 เป็นตัวที่ทำหน้าที่ตัดสายโซ่โมเลกุลยางให้สั้นลง และใช้ไฮดรอกซิลแอมโมเนียมซัลเฟต เป็นสารควบคุมความหนืด ทำให้ได้วัตถุดิบที่ใช้พลังงานในกระบวนการแปรรูปลดลง เป็นการประหยัดต้นทุนในการผลิตผลิตภัณฑ์อีกทางหนึ่ง โดยสมบัติด้านการแปรรูปทั้งการดันยางและการรีดแผ่นจะให้ลักษณะของชิ้นงานที่ดี สมบัติการวัลคาไนซ์และสมบัติหลังการวัลคาไนซ์ยังคงมีความใกล้เคียงกับยางที่ไม่ได้ลดน้ำหนักโมเลกุล จากการศึกษาระยะเวลาเก็บยางควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดในช่วง 100 วัน พบว่า ค่าความหนืดมูนี้และค่าความอ่อนตัวเริ่มต้นของยางจะเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก ส่วนค่าดัชนีความอ่อนตัวของยางจะค่อย ๆ สูงขึ้นในช่วงแรกและจะคงที่หลังจากตั้งทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 1 เดือน และเมื่อนำยางควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดไปใช้ในการทำเป็นกาวประเภท Pressure sensitive จะให้ความแข็งแรงของการติดประสานและความหนืดน้อยกว่ายางที่ไม่ได้ลดน้ำหนักโมเลกุล

## บทที่ 3

### วิธีการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

- 3.1.1 น้ำยางข้น ชนิดแอมโมเนียสูง (High Ammonia Concentrated Latex, HA) ซึ่งมีปริมาณเนื้อยางแห้งประมาณ 60 เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัทฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น
- 3.1.2 น้ำยางธรรมชาติสด (Fresh latex NR) ได้จากกลุ่มสหกรณ์น้ำยางทุ่งงาย
- 3.1.3 น้ำยางธรรมชาติสด (Fresh latex NR) ได้จากบริษัทถาวรอุตสาหกรรม (1982) จำกัด
- 3.1.4 ยางธรรมชาติ STR 5L ผลิตจากบริษัท ถาวรอุตสาหกรรม จำกัด ใช้ในการเตรียมยางลดน้ำหนักโมเลกุล
- 3.1.5 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) เข้มข้น 96 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมีคือ  $H_2SO_4$  น้ำหนักโมเลกุล 98.08 กรัมต่อโมล จุดเดือด 330 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 1.84 ผลิตโดยบริษัท Lab Scan Asia Co.,Ltd. ประเทศไทย
- 3.1.6 กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) เข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมีคือ HCl น้ำหนักโมเลกุล 36.46 กรัมต่อโมล จุดเดือด 85 องศาเซลเซียส ความหนาแน่น 1.19 ผลิตโดยบริษัท Lab Scan Asia Co., Ltd. ประเทศไทย
- 3.1.7 กรดอะซิติก (Acetic acid) เข้มข้น 89.9 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี คือ  $CH_3COOH$  น้ำหนักโมเลกุล 60.05 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท J.T.Baker Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.8 กรดฟอร์มิก (Formic acid) เข้มข้น 90.0 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมีคือ  $CH_3COOH$  น้ำหนักโมเลกุล 46.03 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 3.1.9 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Soduim hydroxide) ความบริสุทธิ์ 97 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมี คือ NaOH ผลิตโดยบริษัท Lab Scan Asia Co.,Ltd. ประเทศฝรั่งเศส
- 3.1.10 เมทิลเรด (Methyl red) สูตรทางเคมีคือ  $C_{15}H_{15}N_3O_2$  น้ำหนักโมเลกุล 269.3 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท J.T.Baker Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.11 ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein)สูตรทางเคมีคือ  $C_{20}H_{14}O_4$  น้ำหนักโมเลกุล 318.32 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท J.T.Baker Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา



- 3.1.12 แบเรียมไฮดรอกไซด์ (Barium hydroxide) มีความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมีคือ  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  น้ำหนักโมเลกุล 315.47 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย
- 3.1.13 แอมโมเนียมซัลเฟต (Ammonium sulfate) มีความบริสุทธิ์ 97 เปอร์เซ็นต์ สูตรทางเคมีคือ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  น้ำหนักโมเลกุล 132.14 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท J.T.Baker Ltd. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.14 อิมัลวิล ชนิดดับบลิว (Emulvin W) มีลักษณะเป็นครีมสีขาวขุ่น เป็นสารในกลุ่มพอลิไกลคอลชนิดอะโรมาติก (aromatic polyglycol) ผลิตโดย Bayer ประเทศเยอรมัน
- 3.1.15 เมทานอล (Methanol) สูตรทางเคมี  $\text{CH}_3\text{OH}$  ใช้ในการจับตัวน้ำยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุล จัดจำหน่ายโดย PS Science
- 3.1.16 อะซิโตน (Acetone) สูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_3\text{COCH}_3$  ใช้ในการจับตัวน้ำยางธรรมชาติลดน้ำหนักโมเลกุล
- 3.1.17 กรดสเตียริก (Stearic acid) มีลักษณะเป็นกรดสีขาวอมเหลือง ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้น (activator) ช่วยให้สารตัวเร่งทำงานได้ดีขึ้น จัดจำหน่ายโดยห้างหุ้นส่วน กิจไพบูลย์เคมีจำกัด
- 3.1.18 เบนซีน (Benzene) สูตรทางเคมี  $\text{C}_6\text{H}_6$  น้ำหนักโมเลกุล 78.11 กรัมต่อโมล เข้มข้น 99.7 เปอร์เซ็นต์ ใช้สำหรับละลายยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล เพื่อหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยตามความหนืด จัดจำหน่ายโดย PS Science
- 3.1.19 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) สูตรทางเคมี  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  น้ำหนักโมเลกุล 72.11 กรัมต่อโมล เข้มข้น 100 เปอร์เซ็นต์ ใช้สำหรับละลายใช้สำหรับละลายยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล เพื่อหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยโดยใช้เทคนิค GPC ผลิตโดย จัดจำหน่ายโดย C.E.G. sci&service Ltd.
- 3.1.20 ฟีนิลไฮไดรราซิล (Phenylhydrazine) สูตรทางเคมี  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$  น้ำหนักโมเลกุล 14.60 กรัมต่อโมล เข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์ มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาล ใช้ในการเตรียมยางลดน้ำหนักโมเลกุล ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.21 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) มีลักษณะเป็นผงสีขาวละเอียด ทำหน้าที่เป็นสารกระตุ้นโดยใช้ร่วมกับกรดสเตียริก เพื่อให้การทำงานของสารตัวเร่งมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น จัดจำหน่ายโดยบริษัท Univenture Public Co.,Ltd.
- 3.1.22 ซัลเฟอร์ (Sulphur) มีลักษณะเป็นผงสีเหลือง ใช้เป็นสารวัลคาไนซ์ (vulcanizing agent) สำหรับทำให้เกิดการเชื่อมโยงของโมเลกุลยางที่มีพันธะคู่ที่ว่องไวหรือเกิดพันธะเชื่อมโยงตรงจุดที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา จัดจำหน่ายโดยบริษัท สยามเคมี จำกัด
- 3.1.23 ไดเบนโซไทโอะซิลไดซัลไฟด์ (2,2-Dibenzothiazil disulphide: MBTS) มีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน ใช้เป็นสารช่วยย่อยยาง

- 3.1.24 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) สูตรทางเคมี KOH น้ำหนักโมเลกุล 56.11 กรัมต่อโมล ทำหน้าที่เป็นสารรักษาสภาพน้ำยาง เตรียมให้อยู่ในรูปสารละลายเข้มข้น 10 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ผลิตโดยบริษัท Merck
- 3.1.25 โพแทสเซียมโอเลเอต (potassium oleate,  $C_{18}H_{33}KO_2$ ) มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่น ทำหน้าที่เป็นสารรักษาสภาพน้ำยาง เตรียมอยู่ในรูปสารละลายอิมัลชัน 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ผลิตโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd
- 3.1.26 ซิงค์ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต (Zinc-N-dibutyl dithiocarbamate, ZDBC) มีลักษณะเป็นสารแขวนลอยสีขาว ทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่ง เตรียมอยู่ในรูปสารละลายดิสเพนชัน 50% ผลิตโดยบริษัท Lucky Four Co., Ltd
- 3.1.27 วัลทามอล (Vultamol) ลักษณะเป็นผงสีน้ำตาล ใช้เป็นสารช่วยการกระจายของสารเคมีที่บดให้อยู่ในรูป dispersion จำหน่ายโดยบริษัทสยามเคมี จำกัด
- 3.1.28 ออกซิเจน (Oxygen) มีสถานะเป็นก๊าซ ไม่มีกลิ่น ไม่มีสี ใช้สำหรับเป็นสารออกซิไดซ์ในการทำปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลในน้ำยางธรรมชาติ จัดจำหน่ายโดยบริษัท TIG จำกัด

### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยประกอบด้วย

- 3.2.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของลูกกลิ้ง 6 นิ้ว ยาว 23 นิ้ว จำหน่ายโดยโรงงานชัยเจริญการช่าง
- 3.2.2 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของลูกกลิ้ง 3 นิ้ว ยาว 8 นิ้ว สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ทั้งสองลูกกลิ้ง โดยสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถึง 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท YASUDA SEIKI



รูปที่ 3.1 เครื่องบดผสมสองลูกกลิ้งที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้

- 3.2.3 เครื่องชั่งระบบดิจิตอลความละเอียด 2 ตำแหน่งและ 4 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท Mettler Co., LTD
- 3.2.4 ตู้อบความร้อน (hot air oven) ใช้อบยาง ผลิตโดยบริษัท MEMMERT Co., LTD.
- 3.2.5 อ่างน้ำร้อน (water bath) ใช้สำหรับให้อุณหภูมิกับระบบปฏิกรณ์ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลยาง ผลิตโดยบริษัท MERIT TECH Co., LTD
- 3.2.6 อ่างน้ำพร้อมระบบไหลเวียน ควบคุมอุณหภูมิได้ในช่วง 25-150 องศาเซลเซียส ค่าความคลาดเคลื่อน  $\pm 0.01$  องศาเซลเซียส รุ่น TV4000 ผลิตโดยบริษัท Tamson ประเทศฮอลแลนด์
- 3.2.7 คาพิลลารี วิสโคมิเตอร์ ชนิด Ubbelohde viscometer ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของคาร์พิลลารี 0.47 นาโนเมตร Typ No.5313 ใช้ในการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด
- 3.2.8 เครื่องอัลตราโซนิก (ultra sonic) ใช้สำหรับการ degas ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวราน ก่อนนำไปใช้ในการทดสอบ
- 3.2.9 เครื่องวัดอุณหภูมิ (Thermometer) ด้วยลำแสง ช่วงของการวัด -30 - 150 องศาเซลเซียส ค่าความคลาดเคลื่อน  $\pm 1$  เปอร์เซ็นต์ ผลิตโดยบริษัท Olimpus Optical Co.Ltd ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.10 เครื่องวัดความหนา ความละเอียด 0.01 มิลลิเมตร ใช้วัดความหนาของชั้นทดสอบยางวัลคาไนซ์ก่อนทำการทดสอบสมบัติเชิงกล
- 3.2.11 pH meter รุ่น Lab850 จำหน่ายโดย บริษัท เมริทเทค จำกัด
- 3.2.12 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) ใช้วัดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติ
- 3.2.13 ชุดกลั่น Markham-Type still ใช้สำหรับกลั่นเซรุ่มเพื่อทดสอบหาค่าปริมาณกรดที่ระเหย (VFA) ได้ในน้ำยาง
- 3.2.14 เครื่องวัดความหนืดมูนนี่ (Mooney viscometer, MV2000) รุ่น ALPHA TM24 SIE2338 ใช้สำหรับวัดความหนืดมูนนี่ของยางดิบ วัดความหนืดจากแรงบิดที่เกิดขึ้นบนจานโลหะที่หมุนอยู่ในเนื้อยางด้วยความเร็ว 2 rpm หน่วยความหนืดที่วัดได้คือ Mooney Unit (MU) ผลิตโดยบริษัท Alpha Technologies Services Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.15 เครื่องวัดความนุ่มของยาง (Wallace Rapid Plastometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดความนุ่มและดัชนีความอ่อนตัวของยาง โดยใช้หลักการอัดยางที่มีปริมาตรที่แน่นอนไว้ในแผ่นอัดแบนทั้งสองด้วยความดัน 0.5-1.0 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Wallace Instruments ประเทศอังกฤษ

- 3.1.16 เครื่องวัดลักษณะการวัลคาไนซ์ของยาง (Moving Die Rheometer, MDR 2000) รุ่น 36 AIG 2953 ใช้สำหรับวิเคราะห์หาเวลาในการวัลคาไนซ์ (vulcanization time) ผลิตโดยบริษัท Alpha Technologies Services Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.17 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) รุ่น EQUINOX 55 ผลิตโดย Bruker Cooperation ประเทศเยอรมัน ใช้สำหรับวิเคราะห์สเปกตรัมของยางธรรมชาติ
- 3.2.18 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR) ความถี่ 500 Hz รุ่น UNITY INOVA ผลิตโดย Varian Inc. ประเทศเยอรมัน ใช้สำหรับศึกษาโครงสร้างของยางธรรมชาติ
- 3.2.29 เครื่องวัดน้ำหนักโมเลกุล (Gel Permeation Chromatography) ประกอบด้วย RID-10A refractive index detector, SPD-20A UV/Vis detector, LC-20AD liquid chromatograph และ CTO-20A column oven ซึ่งคอลัมน์ที่ใช้เป็นคอลัมน์ยี่ห้อ Shodex ใช้กับตัวทำละลาย THF มี 2 คอลัมน์ได้แก่ KF-803L (execution limit =  $7 \times 10^4$ ) และ KF-806M (execution limit =  $2 \times 10^7$ ) ผลิตโดยบริษัท SHIMADZU ประเทศญี่ปุ่น



รูปที่ 3.2 เครื่องวัดน้ำหนักโมเลกุล (Gel Permeation chromatography)

### 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 ศึกษาสมบัติของน้ำยางธรรมชาติก่อนนำมาลดน้ำหนักโมเลกุล

##### 3.3.1.1 การหาปริมาณของแข็งทั้งหมด (Total Solid Content; TSC)

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D1076-02 โดยเริ่มจากการชั่งงานแก้วให้ละเอียดถูกต้องถึง 0.1 มิลลิกรัม แล้วเทน้ำยางตัวอย่างลงไปประมาณ  $2.5 \pm 0.5$  กรัม (รูน้หนักแน่นอน) เอียงงานไปมาเพื่อให้น้ำยางกระจายทั่วงาน จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ  $100 \pm 2$  องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง (หรือจนเห็นยางใส ไม่มีสีขาวขุ่น) วางทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และชั่งน้ำหนักรายงานที่ได้

##### การคำนวณ

ปริมาณร้อยละของ TSC ของน้ำยางคำนวณดังนี้

$$\text{TSC (เปอร์เซ็นต์)} = \left[ \frac{C - A}{B - A} \right] \times 100$$

เมื่อ  $A$  คือ น้ำหนักงานแก้ว (กรัม)

$B$  คือ น้ำหนักงานแก้วและน้ำยาง (กรัม)

$C$  คือ น้ำหนักงานแก้วและยางที่แห้งแล้ว (กรัม)

##### 3.3.1.2 การหาปริมาณเนื้อยางแห้ง (Dry Rubber Content; DRC)

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D1076-02 โดยเริ่มจากการชั่งน้ำยางประมาณ 10 กรัม (ให้ถูกต้องแน่นอน 5 มิลลิกรัม) ใส่ในถ้วยกระเบื้อง จากนั้นเติมกรดอะซิติกเข้มข้น 2 เปอร์เซ็นต์ ปริมาตร 80 มิลลิลิตร ลงไปอย่างช้าๆ และคนตลอดเวลาที่เติมกรด การใส่กรดลงในน้ำยางควรใช้เวลานานเกิน 5 นาที นำน้ำยางที่ใส่กรดแล้วไปวางบนอ่างน้ำร้อนโดยไม่ไปรบกวนเป็นเวลา 15-30 นาที ควรจะได้สารละลายใส แต่ถ้าได้สารละลายขุ่น แสดงว่าใส่กรดเร็วเกินไปหรือใส่กรดไม่มากพอ ดังนั้นจะต้องทำใหม่จนได้สารละลายใสตามต้องการ ให้รวบรวมเศษยางเล็กๆ ไว้กับก้อนยางใหญ่ แล้วล้างยางที่จับตัวแล้วด้วยน้ำที่กำลังไหล น้ำยางที่ได้ไปรีดให้มีความหนาไม่เกิน 2 มิลลิเมตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $70 \pm 2$  องศาเซลเซียส ในเตาอบที่มีอากาศถ่ายเทได้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือจนเห็นว่ายางใสไม่มีไตสีขาวอยู่ ทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง นำไปชั่งน้ำหนัก

การคำนวณ

ปริมาณร้อยละของ DRC ของน้ำยาคำนวณดังนี้

$$\text{DRC (เปอร์เซ็นต์)} = \left[ \frac{B}{A} \right] \times 100$$

เมื่อ  $A$  คือ น้ำหนักน้ำยาคำนวณ (กรัม)

$B$  คือ น้ำหนักยางที่แห้งแล้ว (กรัม)

**3.3.1.3 การหาปริมาณความเป็นด่างหรือปริมาณแอมโมเนีย (% Alkalinity)**

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D1076-02 โดยเริ่มจากชั่งน้ำยาคำนวณประมาณ 5 กรัมลงในขวดรูปชมพู่ เติมน้ำกลั่นลงไป 300 มิลลิลิตร หยดสารละลายเมธิลเรด 6 หยด แล้วทำการไตเตรตสารละลายที่ได้ด้วยกรดไฮโดรคลอริกมาตรฐานจนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู

การคำนวณ

ปริมาณความเป็นด่าง (เปอร์เซ็นต์  $\text{NH}_3$ ) ของน้ำยาคำนวณดังนี้

$$\text{ปริมาณความเป็นด่าง (เปอร์เซ็นต์ } \text{NH}_3) = \left( \frac{1.7 \times M \times n}{W} \right)$$

เมื่อ  $M$  คือ ความเข้มข้นของกรดมาตรฐาน (นอร์มัล)

$n$  คือ ปริมาณของกรดมาตรฐานที่ใช้ (มิลลิลิตร)

$W$  คือ น้ำหนักของน้ำยาคำนวณที่ใช้ (กรัม)

**3.3.1.4 การหาปริมาณกรดที่ระเหยได้ในน้ำยาคำนวณ (Volatile Fatty Acid number, VFA)**

การทดสอบอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D 1.76 – 80 โดยเริ่มจากนำน้ำยาคำนวณซึ่งประมาณ  $50 \pm 0.2$  กรัม เติมน้ำกลั่นในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร จากนั้นกวนให้เข้ากันด้วยแท่งแก้วคน และปิดบีกเกอร์ด้วยกระดาษพิก้า ต่อมาแช่บีกเกอร์ดังกล่าวลงในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้น้ำยาคำนวณแข็งตัว ต่อจากนั้นนำของผสมที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรอง เก็บส่วนที่เป็นเซรุ่มใส รวมทั้งเก็บเซรุ่มจากการบีบยางที่จับตัวเป็นก้อน นำเซรุ่มดังกล่าวมากรองก่อนที่จะนำไปผสมกับเซรุ่มที่ได้จากการแยกในครั้งแรก

หลังจากนั้นบีเปตเซรุ่มที่ได้ 25 มิลลิลิตร เติมลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 50 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกเข้มข้น (2 + 5) โดยปริมาตร ปริมาณ 5 มิลลิลิตร คนให้เข้ากัน จากนั้นบีเปตเซรุ่มที่ได้ 10 มิลลิลิตร พร้อมกับหยดสารละลายซิลิโคนเพื่อป้องกันการเกิดฟองอากาศลงไป 1 หยด แล้วนำของผสมดังกล่าวไปกลั่นด้วยชุดกลั่น Markham Still จนกระทั่งเก็บของเหลวได้ 100 มิลลิลิตร นำของเหลวที่ได้มาผ่านอากาศที่ปราศจากก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ประมาณ 3 นาที แล้วหยดฟีนอล์ฟทาลีน ซึ่งใช้เป็นอินดิเคเตอร์ลงไป 1 หยดแล้วนำไปไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานแบเรียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.01 นอร์มอล จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีแดง

#### การคำนวณ

สามารถคำนวณหาค่า VFA ของน้ำยางโดยใช้สมการดังนี้

$$VFA\ number = \frac{67.32 \times N \times V}{W \times TSC} \times \left( \frac{50 + W(100 - DRC)}{100 \times D} \right)$$

เมื่อ  $W$  คือ น้ำหนักของน้ำยาง (กรัม)

$N$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มอล)

$V$  คือ ปริมาตรของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (มิลลิลิตร)

$D$  คือ ความหนาแน่นของเซรุ่มน้ำยาง (ปกติมีค่าเท่ากับ 1.02)

$TSC$  คือ เปอร์เซ็นของแข็งทั้งหมดที่มีในน้ำยาง

$DRC$  คือ เปอร์เซ็นของเนื้อยางแห้งที่อยู่ในน้ำยาง

### 3.3.2 ศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีทางเคมีในน้ำยางสด

#### 3.3.2.1 ศึกษาผลของฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับก๊าซออกซิเจนต่อสมบัติของยาง

นำน้ำยางสดที่ผ่านการกรองด้วยตะแกรงเพื่อกำจัดสิ่งสกปรก มาเติมสารละลายแอมโมเนียไม่ต่ำกว่า 0.20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเติมสารละลายโซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (SDS) ที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักน้ำยางเพื่อรักษาสภาพน้ำยางและทำการเจือจางน้ำยางให้มีเนื้อยางแห้ง 30 เปอร์เซ็นต์ ก่อนชั่งใส่ในหม้อทำปฏิกิริยาดังแสดง ในรูปที่ 3.3 ในปริมาณ 1,000 กรัม ซึ่งควบคุมอุณหภูมิโดยใช้น้ำมันซิลิโคน โดยแปรอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 35, 55 และ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการกวนน้ำยางในหม้อทำปฏิกิริยาพร้อมๆ กับการปล่อยก๊าซออกซิเจนให้ไหลผ่านจากกันหม้อ โดยมีลักษณะเป็นฟองอากาศสู่ผิวหน้าของน้ำยางด้วยอัตราการไหล 15 ลิตรต่อนาที หลังจากนั้นค่อยๆ ปล่อยฟีนิลไฮดราซีนที่ได้ทำการแปรปริมาณที่ 1.0, 1.50 และ 2.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้

เกิดปฏิกิริยากับน้ำยางเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ให้หยุดปฏิกิริยาโดยทำให้น้ำยางเย็นตัวลง หลังจากนั้นจึงจับตัวยาง และนำยางไปรีดเป็นแผ่น ต่อจากนั้นจึงนำไปอบให้แห้ง สุดท้ายจึงเก็บตัวอย่างไว้ทำการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด



รูปที่ 3.3 หม้อทำปฏิกิริยาสำหรับการลดน้ำหนักโมเลกุลยาง

### 3.3.2.2 ศึกษาผลของปริมาณก๊าซออกซิเจนในการทำปฏิกิริยาต่อสมบัติ

#### ของยาง

นำน้ำยางธรรมชาติสดมาทำการเติมสารรักษาสภาพโดยใช้สารละลายแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักน้ำยาง ร่วมกับโซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (SDS) ปริมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักน้ำยาง หลังจากนั้นทำการเจือจางน้ำยางให้มีเนื้อยางแห้ง 30 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นนำน้ำยางปริมาณ 1,000 กรัมเติมลงในหม้อทำปฏิกิริยา ที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการกวนน้ำยางในหม้อทำปฏิกิริยา และค่อยๆ หยดฟีนิลไฮดราซีนปริมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พร้อมทั้งการปล่อยก๊าซออกซิเจน หรืออากาศจากเครื่องปั๊ม หลังจากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 6 ชั่วโมง จากนั้นหยุดปฏิกิริยาโดยการทำให้น้ำยางเย็นลง แล้วจับตัวน้ำยางด้วยกรดฟอร์มิก และนำยางที่ได้รีดให้เป็นแผ่น ต่อจากนั้นนำไปอบให้แห้ง นำยางที่ได้ไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด โดยในการทดลองได้แปรอัตราการปล่อยฟองอากาศ ซึ่งกำหนดได้เป็น 3 ระดับดังนี้



- ระดับที่ 1 ฟองอากาศเกิดขึ้นปริมาณ 15-20 ฟองต่อนาที  
 ระดับที่ 2 ฟองอากาศเกิดขึ้นปริมาณ 30-50 ฟองต่อนาที  
 ระดับที่ 3 ฟองอากาศเกิดขึ้นปริมาณ 60-80 ฟองต่อนาที

### 3.3.2.3 ศึกษาผลของชนิดของสารจับตัวยางต่อสมบัติของยาง

นำน้ำยางสดมาหาเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง แล้วทำการแปรเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งที่ 34 และ 39 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทำการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้ฟินิลไฮดราซีน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้แบ่งเป็นสองส่วน ส่วนที่ 1 นำไปจับตัวด้วยสารช่วยจับตัว ซึ่งใช้ กรดฟอร์มิก และอะซิโตน จากนั้นนำยางไปรีดเป็นแผ่น และอบให้แห้ง ต่อจากนั้นนำไปทดสอบหาความหนืดมูนิ (ML 1 + 4, 100 °C) และนำน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด

และส่วนที่สองให้เก็บน้ำยางนี้ไว้เป็นเวลา 1 สัปดาห์ แล้วจึงทำการจับตัวน้ำยางด้วยวิธีเดียวกันกับส่วนที่ 1 แล้วนำไปทดสอบความหนืดมูนิ (ML 1 + 4, 100 °C) และนำน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด

### 3.3.2.4 ศึกษาผลของชนิดของสารรักษาสภาพน้ำยางต่อสมบัติของยาง

ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลน้ำยางสดโดยการใช้นิฟิลไฮดราซีน ร่วมกับออกซิเจนที่ไหลผ่านในระดับที่ 1 ด้วยวิธีเดียวกันกับหัวข้อที่ 3.3.2.1 แต่จะใช้สารรักษาสภาพที่แตกต่างกัน โดยจะแบ่งระบบการรักษาสภาพน้ำยางออกเป็น 3 ระบบ ได้แก่

1. ใช้แอมโมเนีย (NH<sub>3</sub>) ปริมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักน้ำยาง
2. ใช้แอมโมเนีย ปริมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับ SDS 0.3 เปอร์เซ็นต์
3. ใช้แอมโมเนีย ปริมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์ ร่วมกับกรดบอริก 0.2 เปอร์เซ็นต์

จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับฟินิลไฮดราซีนปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วจึงจับตัวน้ำยางด้วยกรดฟอร์มิก และนำยางที่ได้ไปอบแห้ง ต่อจากนั้นทดสอบหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด และค่าความหนืดมูนิ

### 3.3.2.5 ศึกษาผลของคุณภาพน้ำยางสดต่อความหนืดและสมบัติของยาง

นำน้ำยางสดมารักษาสภาพโดยใช้แอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ร่วมกับ SDS 0.3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก จากนั้นแบ่งน้ำยางดังกล่าวออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนที่หนึ่ง ให้นำไปหาค่า VFA ก่อนทำการลดน้ำหนักโมเลกุล และส่วนที่สองเก็บไว้ 1 วันก่อนนำไป

หาค่า VFA และทำการลดน้ำหนักโมเลกุลในน้ำยางทั้งสองส่วน โดยใช้ฟีนอลไฮดราซีน 1 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจนที่ไหลผ่านในระดับที่ 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากนั้นทำการจับตัวน้ำยาง และน้ำยางที่ได้ไปอบให้แห้ง ต่อจากนั้นนำไปหาค่าความหนืดมูนิ (ML 1 +4, 100 °C) โดยในการทดลองได้มีการเปรียบเทียบคุณภาพของน้ำยางสดจากแหล่งที่มา 2 แหล่งคือ กลุ่มรับซื้อน้ำยางสดทุ้งกาย และจากบริษัทถาวรอุตสาหกรรมยางพารา (1982) จำกัด และได้มีการแบ่งระยะเวลาในการเก็บน้ำยางสดออกเป็น 2 ช่วงเวลาคือ ช่วงเดือนพฤษภาคม – มิถุนายน และช่วงเดือนสิงหาคม - ตุลาคม

### 3.3.3 ศึกษาการผสมน้ำยางสดกับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลเพื่อผลิตเป็นยางลดพลังงาน (RE-NR)

เตรียมยางเกรดพิเศษจากการผสมน้ำยางสดเข้ากับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้ฟีนอลไฮดราซีน 1 เปอร์เซนต์ โดยน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่สัดส่วนต่างๆ คือ 1, 3, 5, 7 และ 10 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก โดยควบคุมให้น้ำยางสดและน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลมีความเข้มข้น 30 เปอร์เซนต์ DRC เท่ากัน แล้วทำการเจือจางด้วยน้ำจนความเข้มข้นของน้ำยางผสมลดลงเหลือ 15 เปอร์เซนต์ DRC ทำการจับตัวด้วยกรดฟอร์มิค ก่อนทำการรีดและตัดย่อย นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นำยางที่ได้ไปทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุล พลังงานที่ใช้ในการแปรรูปยาง และสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบกับน้ำยางสด

### 3.3.4 ศึกษาผลของระยะเวลาในการเก็บรักษายางต่อสมบัติของยาง

ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนืดมูนิของยางลดพลังงาน (RE-NR) ที่ได้จากการทดลองที่ 3.3.3 ที่ใช้น้ำยางสดผสมกับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่สัดส่วน 7 เปอร์เซนต์โดยน้ำหนัก หลังจากนั้นเก็บยางลดพลังงานไว้ที่ระยะเวลาต่างๆคือ 0, 7, 30, 60, 90 และ 240 วัน แล้วนำค่าความหนืดมูนิมาทำการ เปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ (STR 5L)

### 3.3.5 ศึกษาสมบัติของยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุล

#### 3.3.5.1 การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เทคนิค GPC มีวิธีการดังนี้

1. เฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) ที่ใช้คือ เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) โดยที่ก่อนการใช้จะต้องนำไปกรองด้วยชุดกรอง solvent filtration kit ที่มีแผ่นกรองเป็น nylon membrane ที่มีรูพรุนขนาด 0.45 ไมโครเมตร

2. ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานพอลิสไตรีน (PS) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล  $1.2 \times 10^3 - 3.73 \times 10^6$  กรัมต่อโมล และสารละลายตัวอย่าง โดยในการเตรียมสารละลายให้เตรียมใช้ล่วงหน้าอย่างน้อย 2 ชั่วโมง แต่ไม่เกิน 24 ชั่วโมง โดยใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรนให้มีความเข้มข้นดังนี้

น้ำหนักโมเลกุลในช่วง  $1 \times 10^3 - 5 \times 10^4$  ใช้ความเข้มข้น 0.25 เปอร์เซ็นต์

น้ำหนักโมเลกุลในช่วง  $5 \times 10^4 - 5 \times 10^5$  ใช้ความเข้มข้น 0.10 เปอร์เซ็นต์

น้ำหนักโมเลกุลมากกว่า  $5 \times 10^5$  ใช้ความเข้มข้น 0.02 เปอร์เซ็นต์

นำสารละลายที่เตรียมได้ไปกรองด้วยแผ่นกรองที่เป็น nylon membrane ที่มีรูพรุนขนาด 0.45 ไมโครเมตรเพื่อกรองเอาสารที่ไม่ละลาย และสิ่งเจือปนออกไป

3. นำสารละลายมาตรฐานพอลิสไตรีนที่มีความเข้มข้นต่างๆ ไปฉีดเพื่อนำไปสร้าง Calibration curve เพื่อใช้เป็นกราฟมาตรฐานสำหรับเปรียบเทียบสารละลายต่าง

4. ทำการฉีดสารละลายตัวอย่าง ปริมาณ 20 – 80 มิลลิลิตร

5. จากนั้นนำค่า Retention time ไปประมวลผลเพื่อหาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยแบบต่างๆ และค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

### 3.3.5.2 การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดด้วย

#### เครื่อง Capillary Viscometer

การทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดด้วยคาปิลลารีวิสกอมิเตอร์ (Capillary Viscometer) มีวิธีการดังนี้

1. ทำการเตรียมสารละลายต่าง โดยนำตัวอย่างไปละลายในเบนซีน โดยจะต้องแช่ตัวอย่างในตัวทำละลายเบนซีนเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเขย่าจนละลายอย่างสมบูรณ์ จากนั้นให้นำไปเตรียมให้มีความเข้มข้น 0.5 กรัมต่อเดซิลิตร ให้ได้ปริมาตร 50 มิลลิลิตร

2. บีบเปิดสารละลายต่างมา 25 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วเติมเบนซีนจนครบ 50 มิลลิลิตร ซึ่งจะได้สารละลายต่างมีความเข้มข้น 0.25 กรัมต่อเดซิลิตร จากนั้นเตรียมสารละลายต่างให้มีความเข้มข้น 0.125 และ 0.063 กรัมต่อเดซิลิตร ตามวิธีข้างต้น

3. นำสารละลายต่างที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรอง เพื่อกำจัดเอาสิ่งสกปรกหรือเจลออกไปจากสารละลาย

4. ล้าง Ubbelohde viscometer ด้วยเบนซีน 2-3 ครั้ง แล้วหาเวลาที่สารไหลผ่านตำแหน่งที่ขีดไว้ที่ตัววิสโคมิเตอร์ (efflux time) ของเบนซีน ( $t_0$ ) ที่มีการควบคุมอุณหภูมิเท่ากับ 30 องศาเซลเซียส

5. ล้าง Ubbelohde viscometer ด้วยสารละลายยางที่จะใช้ทดสอบ 2-3 ครั้ง แล้วใส่สารละลายยางตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที แล้วหาค่า efflux time ของสารละลายยาง ( $t$ ) ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.5, 0.25, 0.125 และ 0.063 กรัมต่อเดซิลิตร

6. คำนวณค่า relative viscosity, specific viscosity และ inherent viscosity ดังสูตรในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 สูตรคำนวณค่า relative viscosity, specific viscosity และ inherent viscosity

Common name	Recommended name	Symbol and Define Equation
Relative viscosity	Viscosity ratio	$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0$
Specific viscosity	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0$
Reduce viscosity	Viscosity number	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
Intrinsic viscosity	Logarithmic viscosity number	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
Inherent viscosity	Limiting viscosity number	$[\eta] = (\eta_{sp}/c) = [(\ln \eta_r)/c]_{c=0}$

7. เขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\eta_{sp}/c$  กับ  $c$  และ  $(\ln \eta_r)/c$  กับ  $c$  ดังรูปที่ 2.13 แล้วหาค่า Intrinsic viscosity  $[\eta]$  จากค่าความชันของกราฟ

8. คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล จากสมการ Mark-Houwink-Sakurada equation

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a$$

เมื่อ  $[\eta]$  คือ Intrinsic viscosity

$\bar{M}_v$  คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด

ในกรณีที่ใช้เบนซีนเป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ค่า  $a = 0.74$ ,  $k = 1.85 \times 10^{-5}$  (Faullimmel, 1986)

### 3.3.5.3 การทดสอบหาความหนืดมูนนี่ (Mooney Viscosity) ของยางแห้ง

การทดลองอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D1646-94 ซึ่งมีวิธีการทดสอบ ดังนี้ ตั้งอุณหภูมิห้องเสื้อของเครื่อง Mooney viscometer ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิโรเตอร์ในช่องใส่ยางเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วแบ่งยางที่เตรียมไว้ 25 กรัมออกเป็น 2 ส่วนเท่าๆ กัน โดยแต่ละส่วนมีความหนาประมาณ 6 มิลลิเมตร และมีน้ำหนักประมาณ 12.5 กรัม นำโรเตอร์ออกจากช่องใส่ยาง นำยางมาประกบด้านบนและด้านล่างของโรเตอร์ รองด้วยพลาสติกเซลโลเฟนอีกชั้น แล้วใส่กลับลงไปในห้องใส่ยางอุ่นยางเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเดินเครื่องให้โรเตอร์หมุนเป็นเวลา 4 นาที บันทึกค่าความหนืดที่เวลา 4 นาที

#### การบันทึกผล

$$\text{ความหนืด} = X \text{ ML } 1+4 (100 \text{ }^{\circ}\text{C})$$

เมื่อ X คือ ค่าความหนืดที่อ่านได้

ML คือ โรเตอร์ขนาดใหญ่

1 คือ อุ่นยางเป็นเวลา 1 นาที

4 คือ ทดสอบเป็นเวลา 4 นาที

100 °C คือ อุณหภูมิที่ทดสอบ

### 3.3.5.4 ศึกษาโครงสร้างของยางธรรมชาติ

#### 3.3.5.4.1 วิเคราะห์โครงสร้างของยางด้วยเครื่อง Fourier

##### **Transform Infrared Spectrometer : FT-IR**

การทดสอบด้วยเทคนิค FT-TR มีวิธีการทดสอบโดยทำการเตรียมตัวอย่างโดยใช้เทคนิค Neat และใช้เซลล์ KBr ในการทดสอบ จากนั้นนำตัวอย่างไปวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วย FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4,000  $\text{cm}^{-1}$  เพื่อหาค่าทรานสมิตเทนซ์ (transmittances) เพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของยาง

### 3.3.5.4.2 วิเคราะห์โครงสร้างของยางด้วยเครื่อง Nuclear

#### Magnetic Resonance Spectroscopy : $^1\text{H-NMR}$

การทดสอบด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  มีวิธีการดังนี้

1. เตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ โดยใช้ตัวทำละลายดีวเทอเรทเททเบนซีน ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) ให้มีความเข้มข้น 2 – 8 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก โดยการเตรียมสารละลายล่วงหน้าอย่างน้อย 1 วัน ในหลอดทดลอง และจะต้องกรองสารละลายตัวอย่างก่อนที่จะเติมลงในหลอด NMR
2. วัดและบันทึกสเปกตรัมของสารละลายตัวอย่าง
3. นำสเปกตรัมที่ได้ไปวิเคราะห์ผล

### 3.3.6 ศึกษาผลของยางลดพลังงานต่อการบดย่อย

ทำการบดยางด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งและศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนืดมูนี้กับระยะเวลาที่ทำการบด โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างยางลดพลังงาน (RE-NR) และยางธรรมชาติ STR 5L

ทำการบดยางลดพลังงาน (RE-NR) ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งชนิดร้อนที่มีการควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ที่อุณหภูมิ 130, 150, 170 และ 190 องศาเซลเซียส นำตัวอย่างยางที่ได้ไปตรวจสอบค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยใช้เทคนิค GPC และลักษณะของโครงสร้างยางโดยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H-NMR}$ ) และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

#### 4.1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของโพลีฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับก๊าซออกซิเจน

##### 4.1.1 ผลของปริมาณฟีนิลไฮดราซีนและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในรูปน้ำยางสดโดยใช้ฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับการปล่อยก๊าซออกซิเจนให้ไหลผ่านในปริมาณที่มากเกินไปสำหรับปฏิกิริยา ทำการแปรอุณหภูมิ และปริมาณฟีนิลไฮดราซีน พบว่าเมื่อทำให้ยางจับตัวโดยกรดฟอร์มิก จะทำให้ได้ยางที่มีสีน้ำตาล และให้น้ำหนักโมเลกุลตามความหนืด ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่สภาวะต่างๆ

Phenylhydrazine (wt %)	Temperature (°C)	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$ (g/mol)
1.00	35	5.85
1.00	55	4.48
1.00	70	0.41
1.50	70	0.33
2.00	70	0.27

หมายเหตุ : ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค *capillary viscometer*

จากการทดลองพบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของยางลดลง ในทำนองเดียวกัน การเพิ่มปริมาณฟีนิลไฮดราซีนก็ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนลดลงเช่นกัน ในการทดลองนี้จึงเลือกใช้สภาวะสำหรับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และเติมฟีนิลไฮดราซีน 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับการปล่อยก๊าซออกซิเจนให้ไหลผ่านในปริมาณที่มากเกินไปสำหรับปฏิกิริยา

##### 4.1.2 ผลของปริมาณออกซิเจนในการทำปฏิกิริยา

ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในรูปน้ำยางสดโดยใช้ฟีนิลไฮดราซีนปริมาณ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับการปล่อยก๊าซออกซิเจน ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างอากาศจากเครื่องปั๊มอากาศ

กับออกซิเจนบริสุทธิ์จากถังเก็บ กำหนดให้ไหลผ่านปฏิกิริยาทำการตรวจวัดโดยสังเกตจากปริมาณฟองอากาศที่ถูกควบคุมให้ออกจากท่อ ซึ่งสามารถกำหนดได้เป็น 3 ระดับ ดังนี้

ระดับที่ 1 ฟองอากาศที่เกิดขึ้นประมาณ 15-20 ฟองต่อนาที

ระดับที่ 2 ฟองอากาศที่เกิดขึ้นประมาณ 30-50 ฟองต่อนาที

ระดับที่ 3 ฟองอากาศที่เกิดขึ้นประมาณ 60-80 ฟองต่อนาที

เนื่องจากฟองอากาศที่เกิดขึ้นมากกว่า 80 ฟองต่อนาที เป็นผลให้เกิดฟองอากาศจำนวนมาก จนล้นออกจากหม้อปฏิกิริยา จึงไม่สามารถที่จะทำการศึกษาเปรียบเทียบได้ หลังจากปล่อยให้คายน้ำจนเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะต่างๆ แล้ว ทำให้อย่างที่มีสีน้ำตาล และให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลตามความหนืด ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดโดยแปรชนิดและปริมาณของก๊าซออกซิเจน

Gas	Level	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$ (g/mol)
Air Pump	1	3.67
Air Pump	2	2.51
Air Pump	3	1.97
Oxygen tank (O <sub>2</sub> 99.6%)	1	0.50
Oxygen tank (O <sub>2</sub> 99.6%)	2	0.66
Oxygen tank (O <sub>2</sub> 99.6%)	3	0.52

หมายเหตุ : ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค *capillary viscometer*

จากผลการทดลองพบว่าการใช้ก๊าซออกซิเจนบริสุทธิ์ จะให้ผลการทดลองที่ดีกว่าการใช้อากาศจากเครื่องปั๊มอากาศ โดยน้ำหนักโมเลกุลจะลดลงมีน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน ถึงแม้จะเพิ่มปริมาณก๊าซออกซิเจน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอากาศจากเครื่องปั๊มนอกจากจะมีก๊าซออกซิเจนแล้ว ยังมีก๊าซไนโตรเจนอยู่ด้วย ซึ่งก๊าซไนโตรเจนอาจไปขัดขวางปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลได้ จึงทำให้การใช้ก๊าซออกซิเจนจากถังมีประสิทธิภาพในการลดน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้อากาศจากเครื่องปั๊มอากาศ ดังนั้นในการเตรียมยางลดน้ำหนักโมเลกุลจึงเลือกใช้ก๊าซที่ได้จากถังออกซิเจน โดยควบคุมอัตราการป้อนก๊าซออกซิเจนตามระดับที่ 1



#### 4.1.3 ผลของสารจับตัวยางชนิดต่าง ๆ ต่อสมบัติการจับตัวยาง

น้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลสามารถที่จะทำให้เกิดการจับตัวได้ โดยสารละลายชนิดต่าง ๆ นอกเหนือจากการใช้กรดฟอร์มิก ตัวอย่างเช่น อะซิโตน และเมทิลเอธิล คีโตน (MEK) เป็นต้น ในการทดลองนี้จึงทำการศึกษาเปรียบเทียบสมบัติของยางที่ได้จากการทำให้เกิดการจับตัวโดยอะซิโตนกับกรดฟอร์มิกดังแสดงค่าความหนืดมูนนี้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าความหนืดมูนนี้ของยางลดน้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลที่ทำการแปรเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง และชนิดของสารจับตัว

Sample	Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]	
	Acetone	Formic acid
Fresh latex (34 %DRC, Alkalinity 0.38%)	12.1 ± 0.2	11.9 ± 0.2
Fresh latex (34 %DRC, Alkalinity 0.36%)	5.0 ± 0.1	4.9 ± 0.1
Fresh latex (39 %DRC, Alkalinity 0.23%)	16.0 ± 0.3	11.1 ± 0.1
Fresh latex (39 %DRC, Alkalinity 0.20%)	12.4 ± 0.2	10.5 ± 0.2

จากการทดลองพบว่า การจับตัวยางด้วยอะซิโตนมีผลทำให้น้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลเกิดการจับตัวได้ดีกว่าการใช้กรดฟอร์มิก ขณะที่ยางแห้งที่ได้จากการใช้อะซิโตนในการทำให้เกิดการจับตัวจะมีความแข็งกว่ายางแห้งที่ได้จากการใช้กรดฟอร์มิกเล็กน้อย เนื่องจากการเติมกรดในน้ำยางอาจมีผลทำให้โมเลกุลของยางเกิดการย่อยเพิ่มมากขึ้น เป็นผลให้น้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลลดต่ำลง ในขณะที่การปล่อยน้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลทิ้งไว้เป็นระยะเวลา 1 สัปดาห์ ก่อนทำให้เกิดการจับตัว พบว่าน้ำหนักรีดน้ำหนักรีดโมเลกุลจะลดต่ำลงดังแสดงในตารางที่ 4.4 เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำยางที่ทำให้เกิดการจับตัวในทันทีหลังจากหยุดปฏิกิริยาโดยหยุดการให้ความร้อนทำให้เย็นลง แสดงว่าปฏิกิริยาการตัดสายโซ่โมเลกุลยังคงดำเนินต่อไปได้ที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของยางลดน้ำหนักโมเลกุลโดยแปรระยะเวลา ก่อนการจับตัว

Sample	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$ (g/mol)	
	Coagulation within 1day	Coagulation after 1 week
FL	6.52	7.30
FL + Phenyl hydrazine 1.0 wt %	0.36	0.25
FL + Phenyl hydrazine 2.0 wt %	0.29	0.21
FL + Phenyl hydrazine 6.0 wt %	0.24	0.15

หมายเหตุ: คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค capillary viscometer

#### 4.1.4 ผลของชนิดสารรักษาสภาพน้ำยางสด

ในการทดลองนี้ต้องใช้น้ำยางสดมาทำปฏิกิริยา ซึ่งการลำเลียงน้ำยางสดจากสวนมายังห้องปฏิบัติการมีความจำเป็นต้องเติมสารรักษาสภาพเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการจับตัวเสียเสถียรภาพก่อนนำมาทดลอง โดยชนิดของสารรักษาสภาพมีผลต่อสมบัติของยางลดน้ำหนักโมเลกุล ดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลของยางลดน้ำหนักโมเลกุลโดยแปรชนิดของสารรักษาสภาพน้ำยาง

Sample	$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (g/mol)	Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]
FL + NH <sub>3</sub> 0.2%	3.85	11.9 ± 0.2
FL + NH <sub>3</sub> 0.2% + SDS 0.3%	2.45	6.0 ± 0.1
FL + NH <sub>3</sub> 0.2% + boric acid 0.2%	3.45	10.5 ± 0.2

หมายเหตุ: คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค capillary viscometer

จากการทดลองพบว่าการใช้โซเดียมโดเดคซิลซัลเฟต (SDS) ปริมาณ 0.3 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักร่วมกับสารละลายแอมโมเนียปริมาณ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักในการรักษาสภาพน้ำยางสด จะทำให้ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลมีประสิทธิภาพมากที่สุด เนื่องจาก SDS สามารถช่วยเพิ่มสภาวะความเป็นสารแขวนลอยให้กับน้ำยาง ช่วยให้อนุภาคยางเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อย่างเต็มที่ โดยน้ำยางจะไม่เกิดการเสถียรภาพเมื่ออุณหภูมิของน้ำยางเพิ่มสูงขึ้น ส่วนการใช้สารละลายแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพียงชนิดเดียวพบว่าบางครั้งในการขณะทำปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุล น้ำยางมีการจับตัวกันเป็นก้อน ทั้งนี้

อาจเนื่องมาจากในขณะทำการทดลองสารละลายแอมโมเนียบางส่วนได้ระเหยไป จึงทำให้ความเสถียรของน้ำยางลดลง ทำให้ยางจับตัวกันเป็นก้อน

#### 4.1.5 ผลของคุณภาพน้ำยางสด

น้ำยางสดที่นำมาทำปฏิกิริยาเพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลจะถูกรักษาสภาพโดยสารละลายแอมโมเนีย 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับ SDS 0.3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับฟีนิลไฮดราซีน 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับการปล่อยก๊าซออกซิเจนให้ไหลผ่านในระดับที่ 1 ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง พบว่าเมื่อทำให้น้ำยางจับตัว จะได้ยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่มีค่าความหนืดมูนี ดังแสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความหนืดมูนีของยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากน้ำยางสดที่มีสมบัติต่างๆ

Sample	Fresh latex properties			Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]
	%DRC	%TSC	VFA No.	
1	38.3	40.0	0.024	8.9 ± 0.1
2*	36.5	39.5	0.025	9.3 ± 0.1
3	45.0	46.8	0.021	7.2 ± 0.1
4*	38.5	37.2	0.021	8.5 ± 0.1

หมายเหตุ: \* คือเก็บตัวอย่างน้ำยางสดไว้ 1 วัน ก่อนผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยฟีนิลไฮดราซีน และก๊าซออกซิเจน

สำหรับตัวอย่างที่ 1 และ 3 เป็นน้ำยางสดที่ได้จากกลุ่มรับซื้อน้ำยางสดทุ่งงาย

จากผลการทดลองที่ได้ในตารางที่ 4.6 จะพบว่าปริมาณ VFA ในน้ำยางสดมีผลต่อสมบัติของยางหลังผ่านปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยฟีนิลไฮดราซีนกับก๊าซออกซิเจนเช่นเดียวกันกับการศึกษาความแปรปรวนของสมบัติยางหลังจากที่ผ่านปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลเนื่องมาจากคุณภาพ และแหล่งของน้ำยางสด ดังแสดงผลในตารางที่ 4.7 โดยน้ำยางที่นำมาทำปฏิกิริยา มีแหล่งที่มา และระยะเวลาการเก็บตัวอย่าง ดังนี้

ตัวอย่างที่ 1-4	ได้จากกลุ่มรับซื้อน้ำยางสดทุ่งงาย ช่วงเดือนพฤษภาคม – มิถุนายน 2551
ตัวอย่างที่ 5-8	ได้จากกลุ่มรับซื้อน้ำยางสดทุ่งงาย ช่วงเดือนสิงหาคม – ตุลาคม 2551

ตัวอย่างที่ 9-12	ได้จากบริษัท ถาวรอุตสาหกรรมยางพารา (1982) จำกัด ช่วงเดือนพฤษภาคม – มิถุนายน 2551
ตัวอย่างที่ 13-16	ได้จากบริษัท ถาวรอุตสาหกรรมยางพารา (1982) จำกัด ช่วงเดือนสิงหาคม – ตุลาคม 2551

**ตารางที่ 4.7** ผลของคุณภาพและแหล่งของน้ำยางสดต่อปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

Sample	Fresh latex properties				$\bar{M}_v \times 10^{-4}$ (g/mol)	
	Lot	%DRC	%TSC	VFA No. Mg (ppm)		
1		37.5	39.7	0.023	278	4.3
2		36.2	37.5	0.031	265	5.2
3		36.0	37.3	0.029	290	4.5
4		35.5	37.1	0.025	230	4.1
5		32.1	34.0	0.023	215	3.6
6		30.2	32.1	0.022	212	3.8
7		33.5	35.1	0.024	209	3.3
8		29.7	32.3	0.021	225	3.2
9		38.2	39.5	0.044	198	4.2
10		37.6	39.1	0.039	185	3.8
11		36.8	38.2	0.042	201	4.0
12		39.0	40.5	0.036	175	3.6
13		35.5	36.2	0.032	165	3.2
14		34.6	35.9	0.033	143	3.1
15		33.9	35.2	0.038	178	3.2
16		34.8	36.1	0.035	189	3.5

หมายเหตุ: ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค *capillary viscometer*

จากตารางที่ 4.7 จะพบว่าน้ำยางสดที่ได้จากกลุ่มรับซื้อน้ำยางสดทุ้งงายจะมีคุณภาพที่แตกต่างจากน้ำยางสดที่โรงงานรับซื้อเพียงเล็กน้อย สำหรับปริมาณแมกนีเซียมที่ลดลงอาจเนื่องมาจากการขนส่งน้ำยางสดไปยังโรงงานซึ่งต้องใช้ระยะเวลาหนึ่ง จึงส่งผลให้แมกนีเซียมเกิดปฏิกิริยากับแมกนีเซียม และตกตะกอน เป็นยางขี้แป้งที่กั้นถึง โดยน้ำยางสดที่มีปริมาณแมกนีเซียมต่ำ จะทำให้ได้น้ำยางน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากขึ้น เช่นเดียวกันกับการเก็บตัวอย่างน้ำยางสดที่ได้ในช่วงฤดูกาลที่ต่างกััน จะส่งผลต่อคุณภาพของน้ำยางสด ดังแสดง

ในตารางที่ 4.7 พบว่ายางที่เก็บเกี่ยวได้ในช่วงฤดูฝน จะให้น้ำยางสดที่มีคุณภาพคงที่มากกว่า ยางที่ได้ในช่วงฤดูแล้งเปิดหน้ายางใหม่ๆ และจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลในยาง ด้วยเช่นกัน

จากการทดลองเตรียมยางลดน้ำหนักโมเลกุลในรูปของน้ำยางพบว่า น้ำยางที่ได้ยังคงมีลักษณะเป็นสารแขวนลอย สีขาวขุ่นเช่นเดียวกับน้ำยางสด เมื่อทำให้น้ำยางจับตัว ยางที่ได้มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 4.8 โดยปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยฟีนิลไฮดราซีนและ ก๊าซออกซิเจนที่เกินพอ ทำให้ได้ยางที่มีสมบัติใกล้เคียงกันถึงแม้จะมีการนำน้ำยางสดที่ได้จาก แหล่งต่าง ๆ และน้ำยางสดที่มีสมบัติที่แตกต่างกันมาทำปฏิกิริยาก็ตาม

ตารางที่ 4.8 สมบัติต่างๆ ของยางลดน้ำหนักโมเลกุล

PARAMETERS	VALUE
Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]	7.5 ± 1.5*
$\overline{M}_n$	13,959
$\overline{M}_w$	49,572
$\overline{M}_v$	30,000 ± 10,000*
$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	3.55

หมายเหตุ : \* คือค่าที่ได้จากการเฉลี่ยข้อมูลที่ได้จากการทดลองทั้งหมด

ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค *capillary viscometer*

ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนหาจากเทคนิค GPC

## 4.2 ยางลดพลังงาน

ตามที่ อรสา และคณะ (2546) ได้รายงานผลงานวิจัยถึงประสิทธิภาพการผสม ยางลดน้ำหนักโมเลกุลเข้ากับน้ำยางสด เพื่อผลิตเป็นยางลดพลังงาน (Reducing Energy Natural Rubber, RE-NR) เพื่อการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ยาง ในงานวิจัยจึงได้ทำการทดลอง ผสมยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการทดลองในข้อ 4.1 เข้ากับน้ำยางสดที่สัดส่วนต่างๆ

จากการทดลองพบว่า น้ำหนักโมเลกุลของยางจะลดลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น ของการผสมน้ำยางที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับก๊าซ ออกซิเจน ดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าความหนืดมูนี่ของยางลดพลังงานที่ผสมน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่สัดส่วนต่าง ๆ

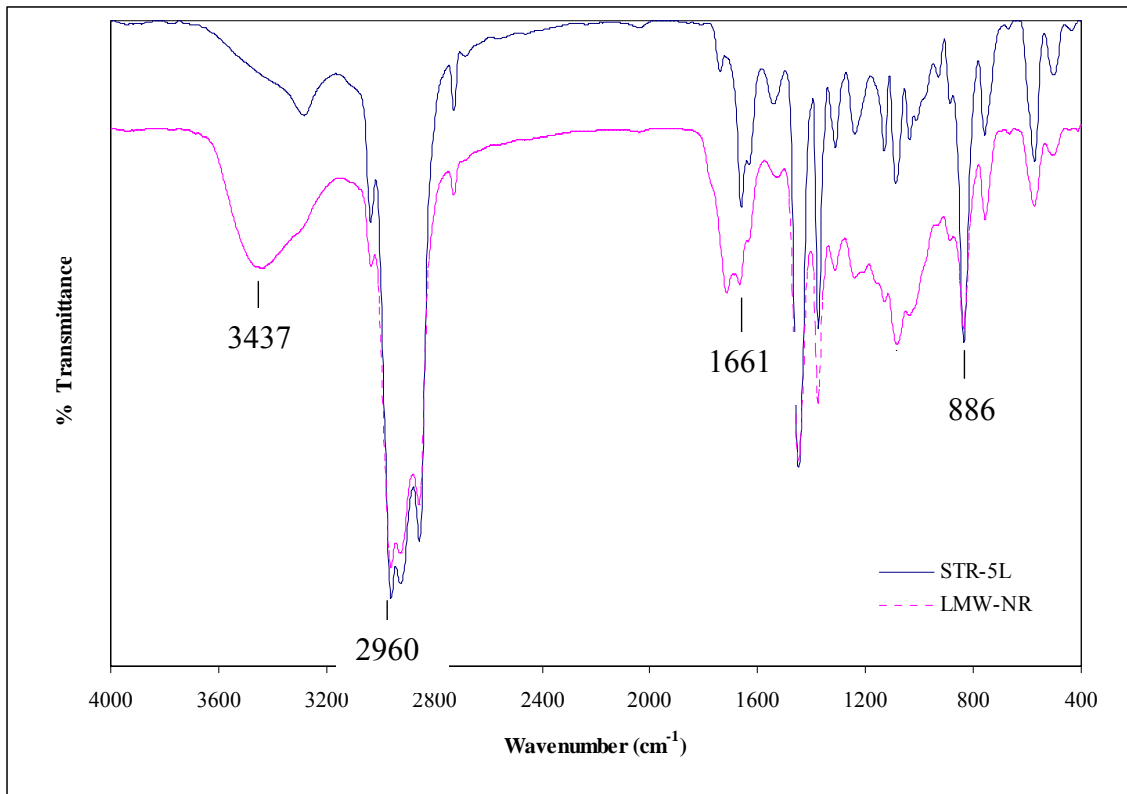
Sample	$\bar{M}_v \times 10^{-5}$ (g/mol)	Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]
LMW-NR 1 wt%	5.65	62.5 ± 0.1
LMW-NR 3 wt%	5.72	61.0 ± 0.1
LMW-NR 5 wt%	5.15	57.5 ± 0.1
LMW-NR 7 wt%	4.65	55.0 ± 0.1
LMW-NR 10 wt%	4.35	54.3 ± 0.1

หมายเหตุ: ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค *capillary viscometer*

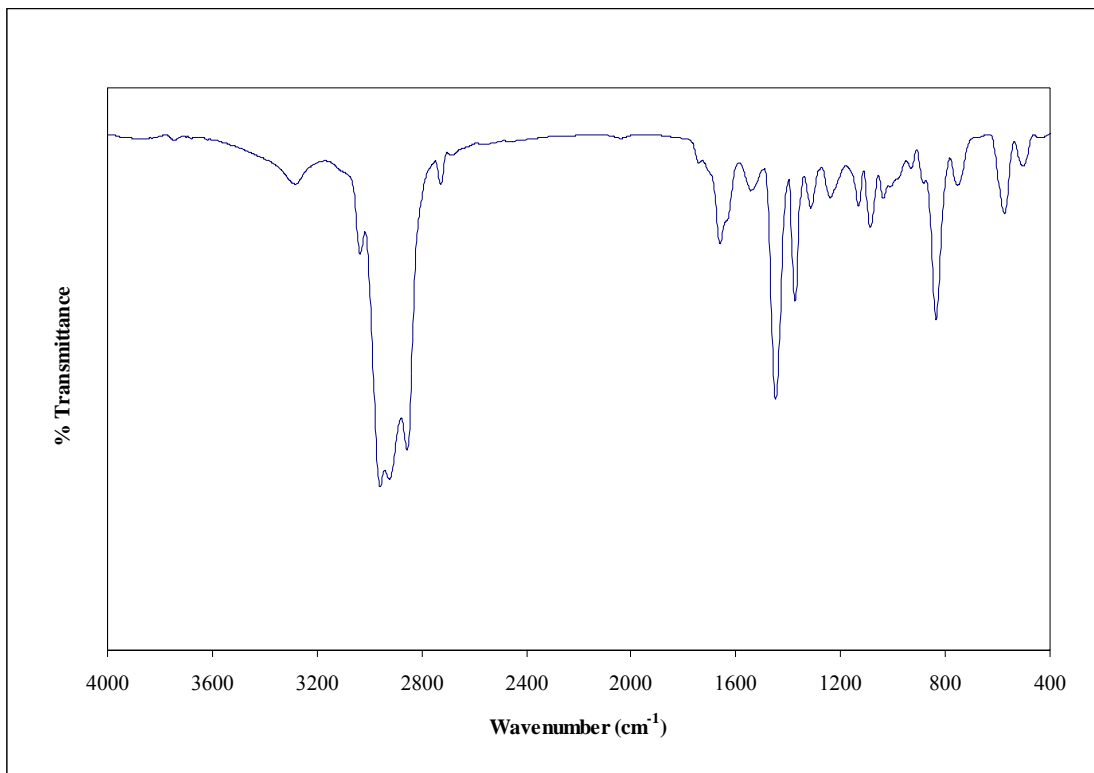
#### 4.2.1 โครงสร้างของยางวิเคราะห์โดยเทคนิค Fourier Transform Infrared

##### Spectroscopy: FT-IR

จากการวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติ, ยางลดน้ำหนักโมเลกุล และยางลดพลังงาน โดยใช้เทคนิค FT-IR ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ พบว่ายางธรรมชาติจะปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 886, 1661 และ 2960  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บ่งบอกถึงการสั่นของ  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{C}$  และ  $=\text{C}-\text{H}$  ตามลำดับ ส่วนกรณียางลดน้ำหนักโมเลกุล พบว่ามีการปรากฏของสัญญาณการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 3437  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดหมู่ปลายสายโซ่ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล อันเนื่องมาจากการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยฟีนิลไฮดราซีนร่วมกับออกซิเจน เข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีขนาดสั้นลง และทำให้ได้ยางที่มีหมู่ปลายสายโซ่เกิดขึ้น ซึ่งในที่นี้คือหมู่ไฮดรอกซิล (Boccaccio and Livonniere, 1991) ส่วนในกรณีของยางลดพลังงานพบว่าโครงสร้างโมเลกุลยังมีความคล้ายคลึงกับยางธรรมชาติ ทั้งนี้เนื่องจากยางลดพลังงานได้มาจากการนำน้ำยางสดมาผสมกับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลในสัดส่วนที่น้อยคือ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังนั้นโครงสร้างของยางลดพลังงานจึงยังคงคล้ายกับยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.1 FT-IR spectra ของยางธรรมชาติ (NR, STR 5L) เปรียบเทียบกับยางลดน้ำหนักโมเลกุล (LMW-NR)

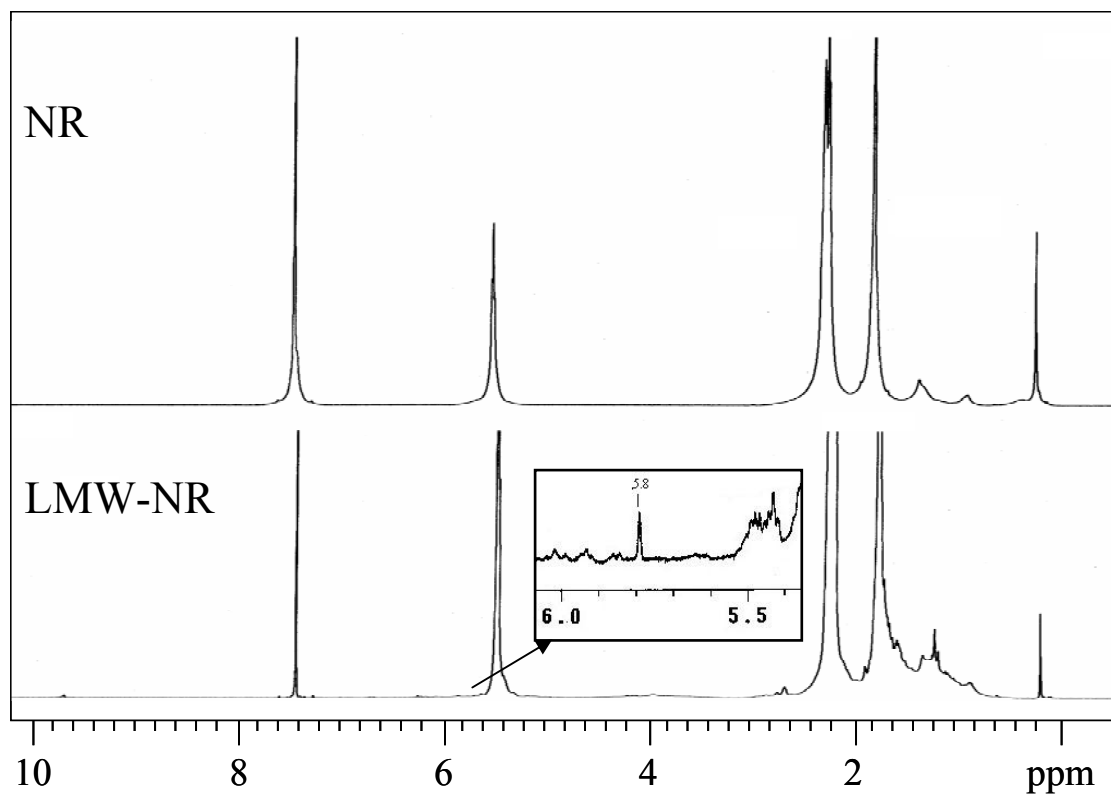


รูปที่ 4.2 FT-IR spectra ของยางลดพลังงาน (RE-NR)

#### 4.2.2 หมู่ฟังก์ชันวิเคราะห์โดยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance

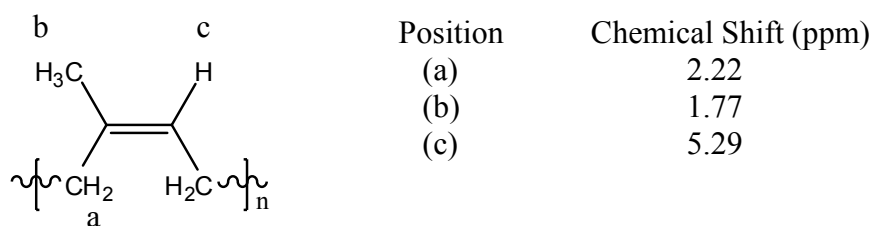
##### Spectroscopy : $^1\text{H-NMR}$

จาก  $^1\text{H-NMR}$  spectra ของยางธรรมชาติและยางลดน้ำหนักโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าทั้งยางธรรมชาติและยางลดน้ำหนักโมเลกุลปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่เคมีคอลชิฟท์เท่ากับ 1.77, 2.22 และ 5.29 ppm ซึ่งเป็นโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 แต่อย่างไรก็ตาม โครงสร้างของยางลดน้ำหนักโมเลกุลมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยจะมีการเกิดหมู่ปลายที่สายโซ่โมเลกุลขึ้นได้ โดยมีการเกิดสัญญาณโปรตอนที่เคมีคอลชิฟท์เท่ากับ 5.83 ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิล แต่จะไม่เกิดสัญญาณโปรตอนที่เกิดวงแหวนเบนซีน เนื่องจากใช้ฟีนิลไฮดราซีนไปในปริมาณที่น้อย



รูปที่ 4.3 NMR spectra ของยางธรรมชาติ(NR)เปรียบเทียบกับยางลดน้ำหนักโมเลกุล(LMW-NR)





รูปที่ 4.4 ตำแหน่งของโปรตอนที่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

#### 4.2.3 ผลของ Storage hardening

เมื่อทำการศึกษาผลของการเก็บยางลดพลังงานที่ได้จากการผสมน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุล 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เข้ากับน้ำยางสดที่มีเนื้อยางแห้ง 30 เปอร์เซ็นต์ เพื่อเตรียมเป็นยางแห้งไว้ที่อุณหภูมิห้องที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่าค่ามูนนี่จะไม่แตกต่างกันมากนัก เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามูนนี่ของยางธรรมชาติ (STR 5L) ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 การเปลี่ยนแปลงความหนืดมูนนี่ของยางลดพลังงานเปรียบเทียบกับยาง STR-5L

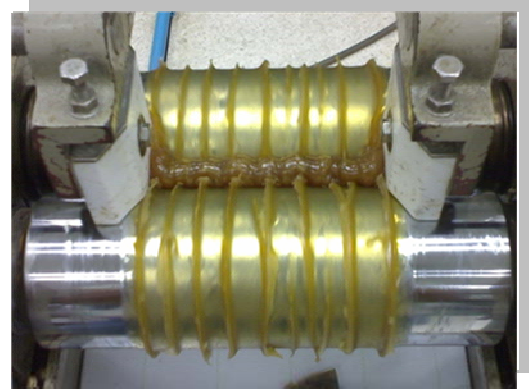
Storage Time (day)	Mooney viscosity [ML(1+4), 100°C]	
	STR 5L	RE-NR
0	64.58±0.31	55.0 ± 0.1
7	66.55±0.47	54.5 ± 0.1
30	69.04±0.43	54.3 ± 0.1
60	69.98±0.32	54.9 ± 0.1
90	70.39±0.23	55.2 ± 0.1
240	72.36±0.59	56.1 ± 0.1

#### 4.2.4 การบดยางลดพลังงาน

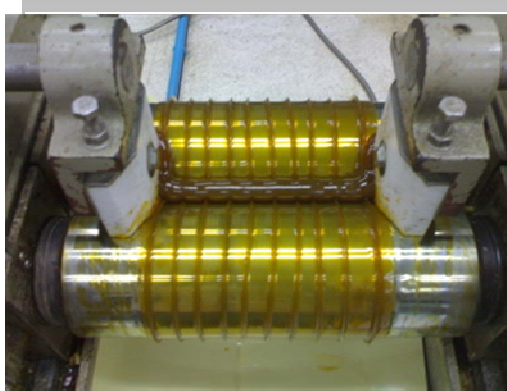
เมื่อทำการทดลองนำยางลดพลังงานที่ได้มาทำการบด (mastication) โดยไม่มีการเติมสารเคมี ด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้งที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ายางลดพลังงานจะถูกบดได้ง่ายเมื่อเปรียบเทียบกับยาง STR-5L และมีลักษณะของการพันลูกกลิ้งดังแสดงในรูปที่ 4.5 ยางที่ได้มีลักษณะดังแสดงในรูปที่ 4.6 และมีการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 4.7



(A)



(B)



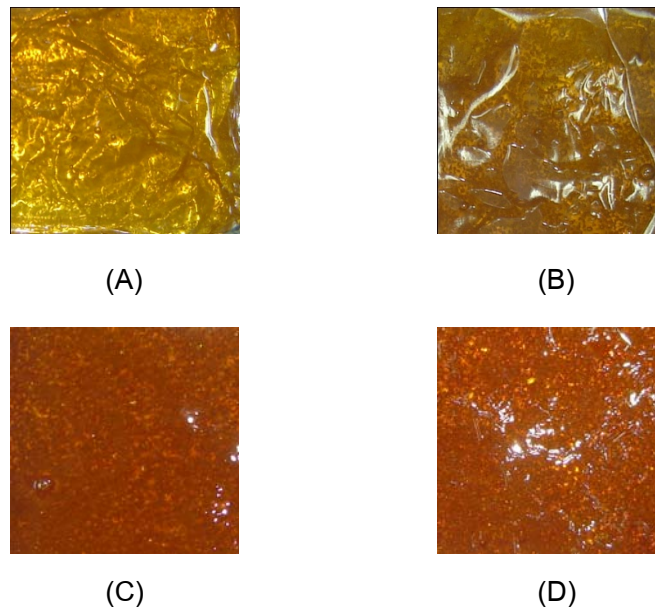
(C)



(D)

รูปที่ 4.5 ลักษณะของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิต่างๆ (A) อุณหภูมิห้อง (B)  $130^{\circ}\text{C}$   
(C)  $150^{\circ}\text{C}$  และ (D)  $170^{\circ}\text{C}$

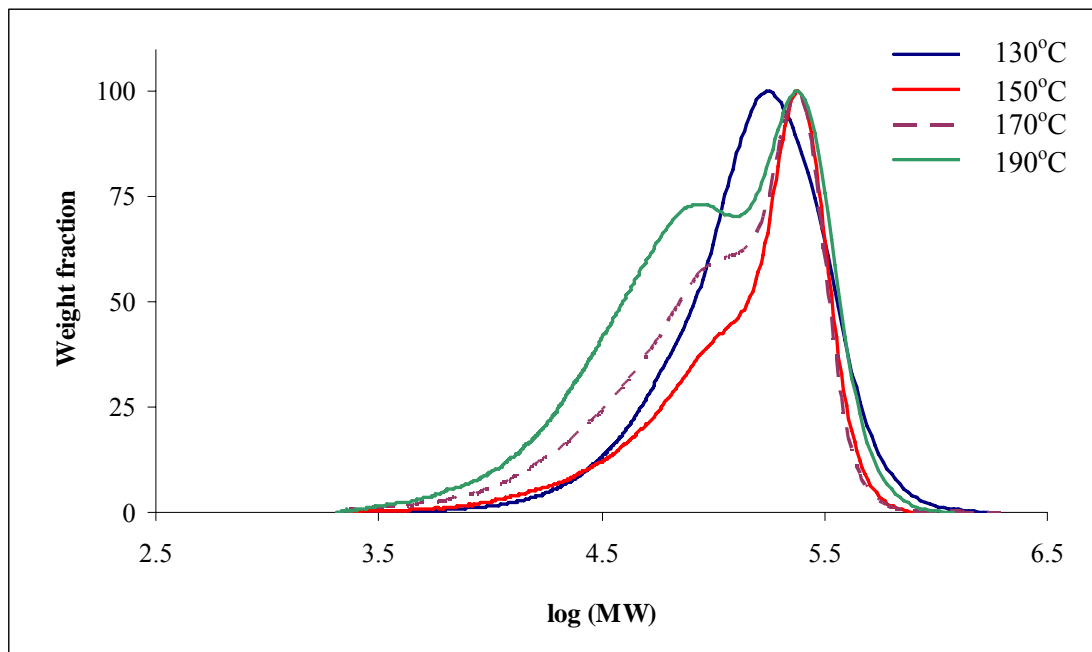
หมายเหตุ: อุณหภูมิคืออุณหภูมิที่ผิวยางขณะทำการบด



รูปที่ 4.6 ภาพแสดงลักษณะของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิต่างๆ

(A) อุณหภูมิห้อง (B) 130°C (C) 150°C และ (D) 170°C

หมายเหตุ: อุณหภูมิคืออุณหภูมิที่ผิวยางขณะทำการบด



รูปที่ 4.7 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 130, 150, 170 และ 190 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

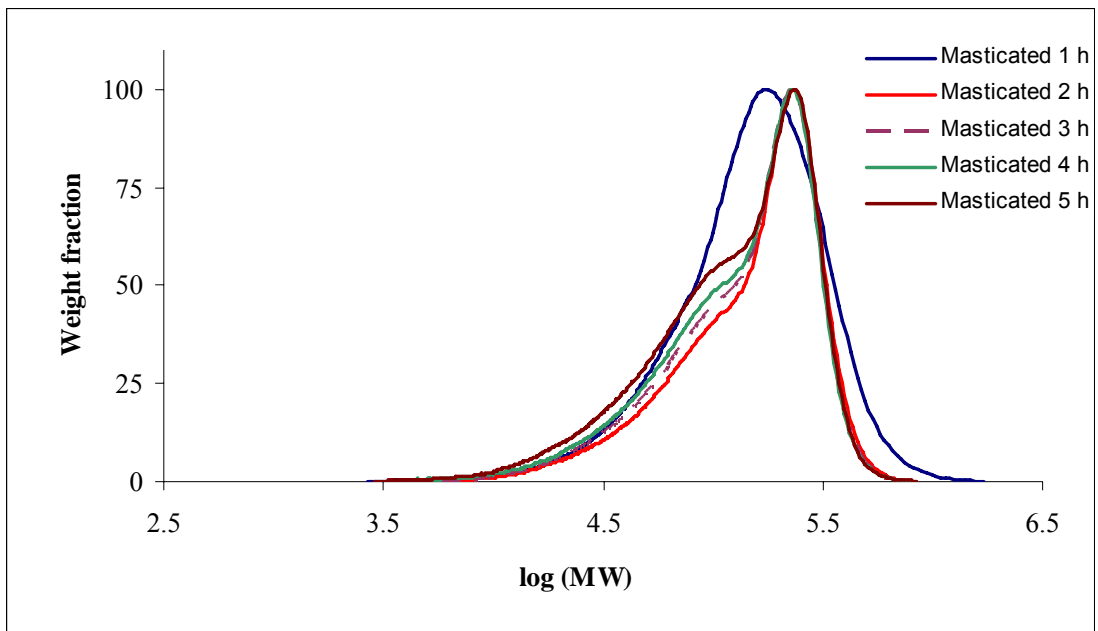
จากรูปที่ 4.7 จะเห็นได้ว่าอย่างที่ผ่านมาการบดที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแบบ bimodal มากขึ้น และได้ยงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีสัดส่วนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 แสดงน้ำหนักโมเลกุลของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดย่อยที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

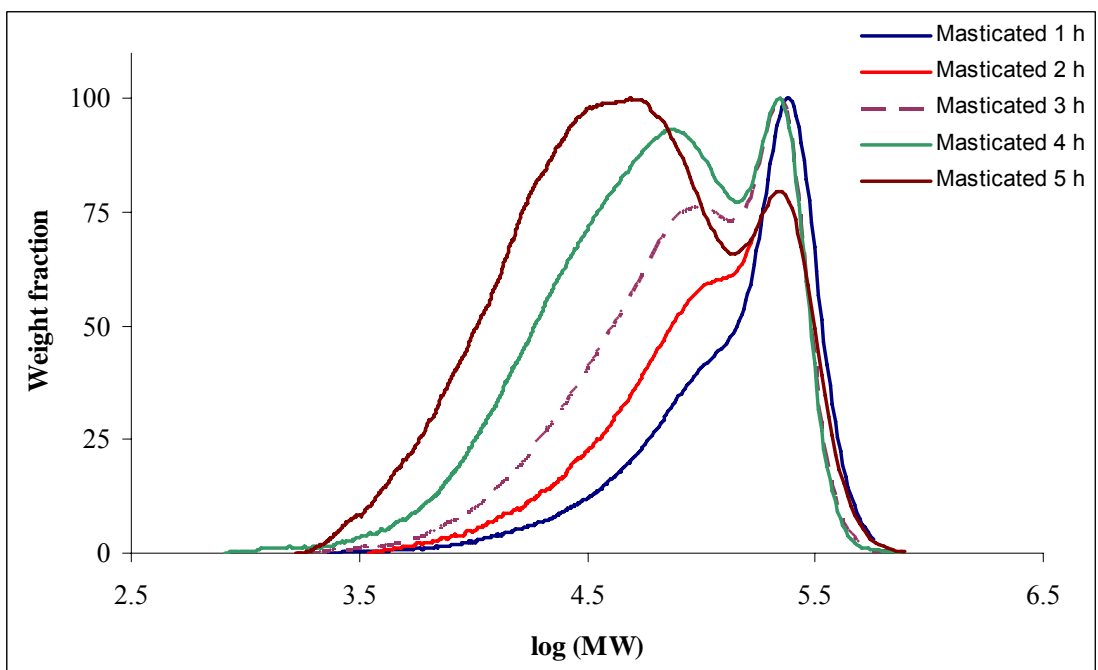
Sample	Molecular weight (g/mol)		
	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
RE-NR masticated at 130°C	65,000	146,000	2.22
RE-NR masticated at 150°C	56,000	152,000	2.70
RE-NR masticated at 170°C	39,000	120,000	3.07
RE-NR masticated at 190°C	33,000	98,000	2.94

หมายเหตุ: ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนหาจากเทคนิค GPC

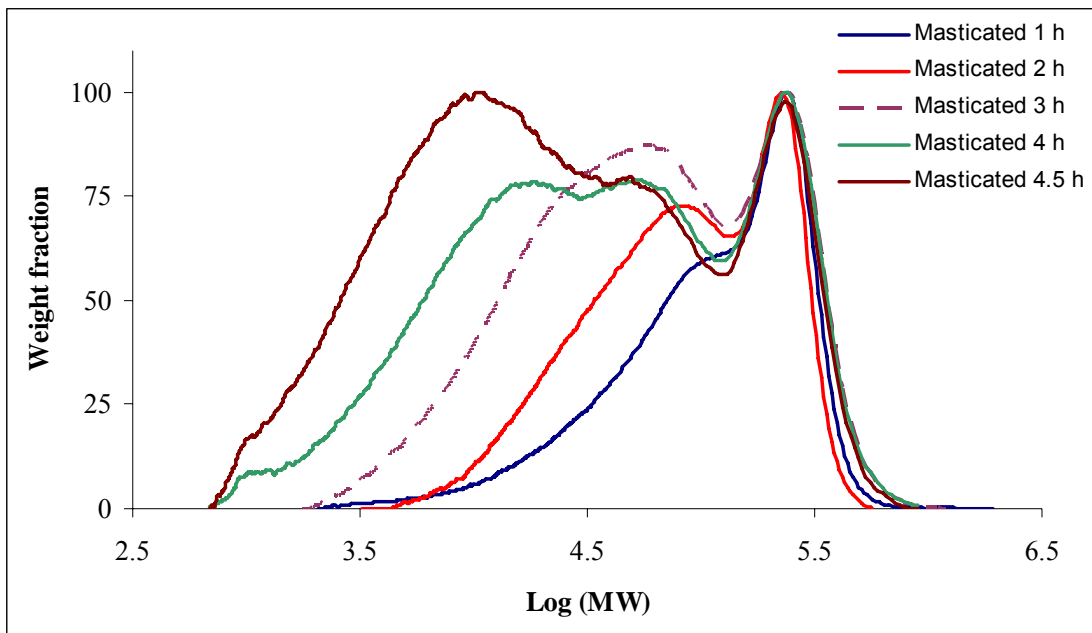
เช่นเดียวกับกับน้ำหนักโมเลกุลของยางซึ่งจะลดลงตามระยะเวลาที่ถูกบด โดยการกระจายตัวของขนาดโมเลกุลจะมีลักษณะแบบ Bimodal ขณะที่การบดอย่างอุณหภูมิสูง คือ บดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลานานจะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพกลายเป็นสีน้ำตาลดำ ดังแสดงในรูปที่ 4.12



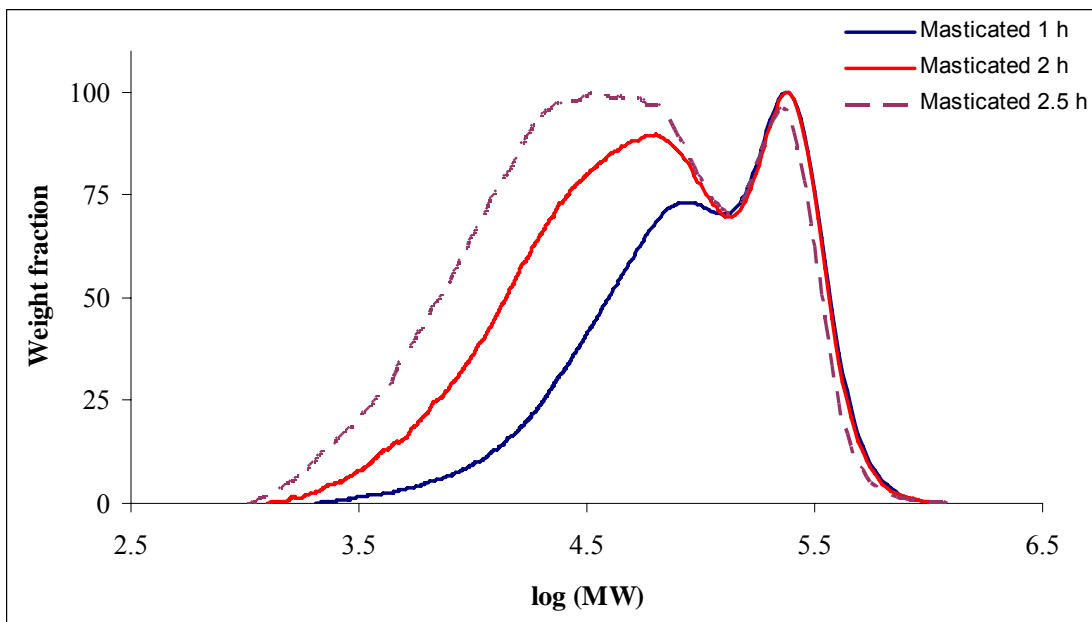
รูปที่ 4.8 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 130°C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 h



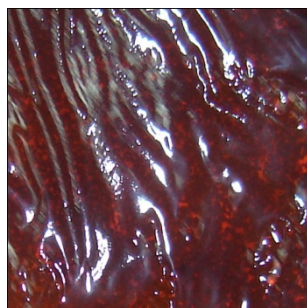
รูปที่ 4.9 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 5 h



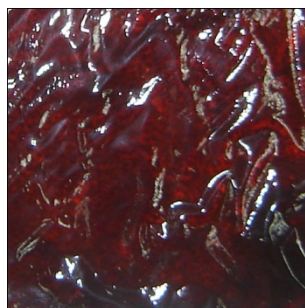
รูปที่ 4.10 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 1, 2, 3, 4 และ 4.5 h



รูปที่ 4.11 GPC chromatogram ของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 190°C เป็นเวลา 1, 2, และ 2.5 h



60 นาที



90 นาที

รูปที่ 4.12 ลักษณะของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ 190°C เป็นระยะเวลา 60 และ 90 นาที

จากผลการทดลองตรวจสอบค่าน้ำหนักโมเลกุลแบบต่างๆของยางลดพลังงานที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อทำการบดยางลดพลังงานที่อุณหภูมิ และเวลาในการบดนานขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลทั้ง 3 แบบ ได้แก่  $\overline{M}_n$ ,  $\overline{M}_w$  และ  $\overline{M}_v$  มีค่าน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากการบดที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเป็นเวลานานขึ้น คือการเพิ่มพลังงานความร้อน ในขณะที่บดก็มีออกซิเจนเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งมีผลต่อการตัดสายโซ่โมเลกุลของยางให้เป็นไปได้มากขึ้นเช่นกัน ดังนั้นจึงส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่าน้อยลง และจากค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล  $MWD = \overline{M}_w / \overline{M}_n$  ของยางที่ผ่านการบดที่อุณหภูมิ และเวลาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.14 พบว่าเมื่อทำการบดยางที่อุณหภูมิสูงขึ้น และเวลาในการบดเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการบดที่อุณหภูมิสูงขึ้นและใช้เวลาในการบดนานขึ้น จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางเกิดการขาดออกจากกัน แล้วเกิดเป็นโมเลกุลที่สายโซ่สั้นลง เกิดเป็นยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำในปริมาณเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสามารถสังเกตได้จาก GPC Chromatogram ดังแสดงในรูปที่ 4.8-4.11

ตารางที่ 4.12 ค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ

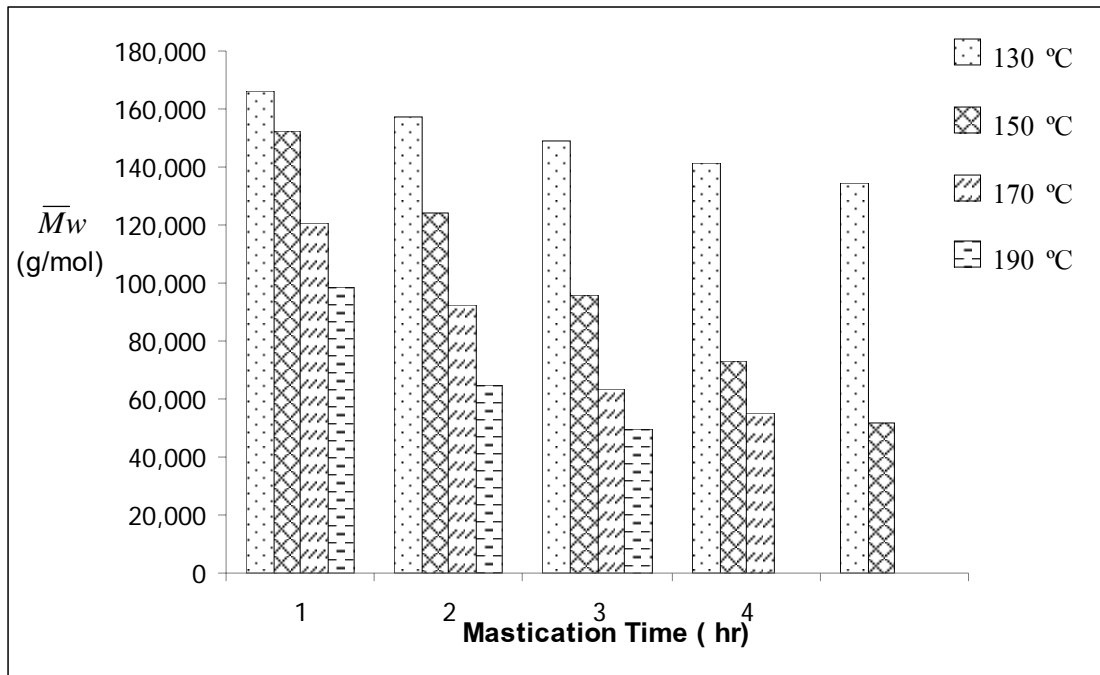
Sample	Mastication		Molecular weight (g/mol)			$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	Temperature (°C)	time (h)	$\bar{M}_n$ $\times 10^{-4}$	$\bar{M}_w$ $\times 10^{-4}$	$\bar{M}_v$ $\times 10^{-4}$	
NR (STR 5L)	-	-	13.2	81.4	112.9	6.14
		1	8.5	16.1	6.2	2.23
		2	7.5	15.7	5.8	2.09
RE-NR	130	3	7.0	14.8	5.1	2.10
		4	6.1	14.1	4.8	2.29
		5	5.5	13.4	4.0	2.41
		1	5.6	15.2	5.2	2.70
		2	4.5	12.3	3.4	2.74
RE-NR	150	3	3.4	9.5	2.5	2.79
		4	2.3	7.3	1.6	3.08
		5	1.8	5.1	1.0	2.79
		1	3.9	12.0	1.4	3.07
RE-NR	170	2	3.5	9.2	0.9	2.59
		3	2.0	6.3	0.8	3.18
		4	1.3	5.5	0.5	4.02
RE-NR	190	1	3.3	9.8	2.3	2.95
		2	1.9	6.4	1.1	3.34
		2.5	1.3	4.9	0.7	3.55

หมายเหตุ: ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดหาจากเทคนิค capillary viscometer

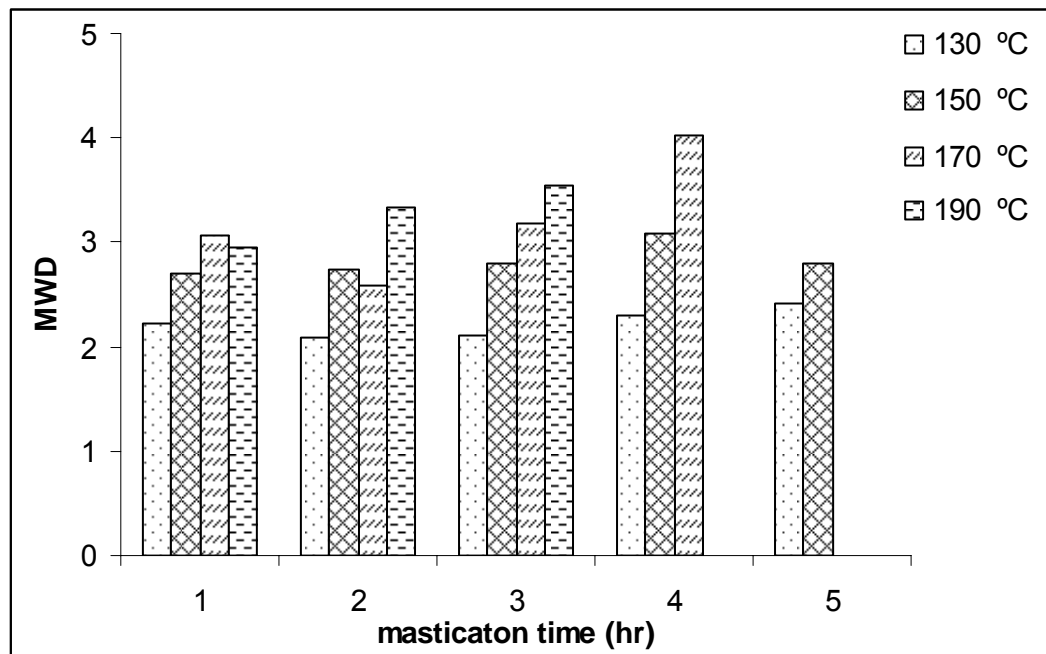
ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนหาจาก

เทคนิค GPC





รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักกับเวลาที่ใช้ในการบดของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิ 130,150,170 และ 190 °C



รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกับเวลาที่ใช้ในการบดของยางลดพลังงานที่ทำการบดที่อุณหภูมิ 130,150,170 และ 190 °C

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเตรียมน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลจากน้ำยางสดโดยใช้ฟีนิลไฮโดรราซีนร่วมกับก๊าซออกซิเจนพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืดของยางที่ลดได้มากที่สุดประมาณ 30,000 g/mol เมื่อใช้ฟีนิลไฮโดรราซีน 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร่วมกับออกซิเจนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากผลการทดลองศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อสมบัติของยางลดน้ำหนักโมเลกุลสามารถสรุปปัจจัยได้ดังนี้

1. น้ำหนักโมเลกุลของยางจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณฟีนิลไฮโดรราซีน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา
2. สารจับตัวยางสำหรับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่มีประสิทธิภาพมากคือ อะซิกโตน โดยยางที่ถูกจับตัวด้วยอะซิกโตนจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้กรดฟอร์มิกเพียงเล็กน้อย
3. สารรักษาสภาพที่ช่วยทำให้น้ำยางมีความเสถียรและสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีคือ สารลดแรงตึงผิว SDS ร่วมกับสารละลายแอมโมเนีย
4. น้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ผ่านการเก็บไว้ระยะเวลาหนึ่งเมื่อทำให้เกิดการจับตัว ยางที่ได้จะมีสมบัติที่ไม่แตกต่างจากยางน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลที่ทำให้เกิดการจับตัวทันที
5. ยางลดน้ำหนักโมเลกุลมีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีโครงสร้างของหมู่ไฮดรอกซิล เกิดขึ้นที่ปลายสายโซ่ของยาง

เมื่อทำการผสมกับน้ำยางสดกับน้ำยางลดน้ำหนักโมเลกุลในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ได้ยางธรรมชาติเกรดพิเศษ ซึ่งนอกจากจะมีสมบัติที่คงที่ต่อการเก็บไว้ที่ระยะเวลานานๆ แล้วยังมีสมบัติที่ดีในการแปรรูป ยางเกรดพิเศษที่ได้จากการทดลองพบว่าจะช่วยลดพลังงานที่ต้องใช้ในการบดยาง และสามารถเตรียมให้อยู่ในรูปของยางเหลวได้โดยใช้พลังงานต่ำกว่ายางธรรมชาติโดยทั่วไป

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. พัฒนาระบบการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีทางกลให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น และลดความผิดพลาดที่เกิดจากเครื่องมือที่ส่งผลต่อค่าสมบัติต่างๆของยาง
2. นำยางไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ เพื่อดูความเป็นไปได้ในการนำยางไปใช้งานจริง

## บรรณานุกรม

- ขวัญตา ฮาเส็ม. 2534. การผลิตและการศึกษาสมบัติของยางเหลืองที่เตรียมจากยางแห้ง. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- พรรษา อุดยธรรม. 2534. ยางแท่งความหนืดคงที่. วารสารยางพารา, 15(มีนาคม): 163-174.
- วรภรณ์ ขจรไชยกูล. 2549. ความรู้เบื้องต้นเกี่ยวกับ "ยาง". ใน เรื่องยางธรรมชาติ: การผลิต และการใช้งาน. สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว): กรุงเทพฯ.
- ศลิษา เขาสื่อ. 2543. การลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติ. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- โสภา อิสระ. 2545. การพัฒนาการผลิตยางธรรมชาติโดยเทคนิคการลดน้ำหนักโมเลกุล. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. 2546. การผลิตยางธรรมชาติ. พิมพ์ครั้งที่3. สำนักวิทยบริการ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- สถาบันวิจัยยางพารา. 2552. ผลผลิตยางธรรมชาติแยกตามประเภทของประเทศไทยปี 2543-2552. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://www.thainr.com/th/detailstat.php?StatID=15> (วันที่สืบค้น 15 กุมภาพันธ์ 2552)
- สำนักงานเศรษฐกิจอุตสาหกรรมยาง. 2552. สรุปภาวะเศรษฐกิจอุตสาหกรรมไทยปี 2551 แนวโน้มปี 2552. [ออนไลน์] เข้าถึงได้จาก: <http://www.ryt.com/s/oie/502175/>. (วันที่สืบค้น 21 กุมภาพันธ์ 2552)
- อรสา ภัทรไพบูลย์ชัย, ชลดา เลวิส, โสภา อิสระ, ณิชฎการณ ชูใหม่, อัจฉรีย์ ศรีประพันธ์, สมคิด ศรีสุวรรณ. 2546. รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์ โครงการปรับสภาพยางธรรมชาติเพื่อลดพลังงานที่ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ยาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- อัจฉรีย์ ศรีประพันธ์. 2546. ยางธรรมชาติควบคุมน้ำหนักโมเลกุล และความหนืด และการนำไปใช้. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัย สงขลานครินทร์ ปัตตานี.
- Abdullah, I. and Zakaria, Z. 1989. Sains Malaysiana. 18(2): 99-109.
- Abdullah, I. and Sahrim Ahmad, S. 1989. Mater. Forum. 16: 353-357.
- Blackley, D.C.. 1997. Type of latices. In: Polymer Latices Science and Technology, Second edition. Chapman & Hall, London., Vol. 2, pp 44-55.

- Boyd, R.H. and Phillips, P.J. 1993. Molecular weight determination. In: The Science of polymer molecules, Cambridge University Press: Cambridge, pp 60-94.
- Budd, P.M. 1997. Polymer Characterization. Department of chemistry. The University of Manchester: UK.
- Campbell, D., Petthrick, R.A. and Whote, J.R. 2001. Polymer characterization. Second Edition. Stanley Thornes(Publisheers): Cheltenham
- Campbell, D.S., Smith, J.F. and Gelling, I.R. 1973. Treatment of natural rubber. Specification UK Patent 1, 472, 064, June 8.
- Cunneen, J.I. 1973. NR Technolgy. 4: 65-75.
- Dos Santos, K.A.M., Suarez, P.A.Z. and Rubim, J.C. 2005. Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. Polymer Degradation and stability. 90: 34-43.
- El Haammdaoui, A., Rexy, D. and Campistron, I. 1995. Bulletin De La Societe Chimique De France: 406-416.
- Gazely, K.F. and Mente, P.G. 1987. Method for reducing the molecular weight of rubber latex. UK Patent 2,183,663, December 2.
- Grassie, N. and Scott, G. 1988. Polymer Degradation and Stabilisation. Cambridge University Press: Cambridge.
- Gupta, S.K., Kurup, M.R., Devadoss, E., Muthiah, Rm. and Thomas, S. 1985. Aplication of polymer science. 30: 1095-1112.
- Isayev, A.I., Yushanov, S.P., Kim S-H., Kevin, V.Y. 1996. Ultrasonic devulcanization of wast rubber: Experimentation and modeling. Rheol Acta. 35: 616-630.
- Joseph, K.K. and Gopinathan Nair, M.R. 1991. Polymer science. 1: 353-355.
- Kaplan, E. and Pinto, F.G. 1978. Peptizing agent for natural rubber and synthetic butadiene-styrene rubber. US Patent 4, 129, 538, December 12.
- McConville J. and Meehan E. 1991. GPC Training Course.Polymer Laboratory Ltd.,: UK
- Mitarai, K. 1997. Viscosity stabilizer for natural rubber, viscosity-stabilized natural rubber composition and process for producing the same, and method of controlling rise in viscosity of natural rubber. US Patent 6, 743, 853, December 5.
- Moro S. and Barth H.G. 1999. Size Exclusion Chromatography. Springer: Berlin.
- Moore. J.C. 1964. Gel permeation Chromatography.I.A new method for molecular weight distribution of high polymer. polymer Science. 2: 835-843.

- Nor, H.M. and Ebdon, J.R. 1998. Telechelic Liquid Natural Rubber: A review. *Polymer sci.* 23: 143-177.
- Pautrat, R. and Marteau, J. 1976. Method for the preparation of rubber with low molecular weights through degradation of macromolecular polyenes, and the products thus obtained. US Patent 3, 957, 737, January 24.
- Pummerer, R., Ebermayer, G. and Gerlach, K. 1931. *Ber.* 64B: 809-825.
- Ravindran, T., Gopinathan Nayar, M.R. and Francis, J.D. 1986. *Makromol Chem.* 7: 159-163.
- Ravindran, T., Gopinathan Nayar, M.R. and Francis, J.D. 1988. *J Application Polymer Science.* 35: 1227-1239.
- Reich, L. and Stivala, S. 1971. *Element of polymer degradation.* Mcgraw-Hill: USA.
- Suksawad, P. and Sakdapipanich. J. 2005. Preparation of telechelic low molecular weight natural rubber latex by photo-chemical degradation using TiO<sub>2</sub> film as a photocatalyst. *Rubber chemistry and thechnology.* 78:597-605.
- Tanaka, Y., Sakaki, T., Kawasaki, A., Hayashi, M., Kanamaru, E. and shibata, K. 1999. Production process of depolymerized natural rubber. US Patent 5, 856, 600, January 5.
- Tanaka, Y., Sakaki, T., Kawasaki, A., Hayashi, M., Eiji, K. and Kazuhiko, S. 1997. Depolymerized natural rubber and process for preparation thereof. US Patent 5, 622, 998 April 22.
- Tillekeratne, L.M.K., Perera, P.V.A.G., De Silva, M.S.C. and Scott, G. 1977. *Rubber Reserch Instrument Sri Lanka.* 54: 501-507.
- Toratani, H. and Hirata, H. 1997. Natural rubber containing viscosity stabilizer and method for manufacturing the same. US Patent 5, 693, 695, December 2.
- Yasuyuki, T., Toshiaki, S., Atsuko, K., Masaharu, H., Eiji, K. and Kazuhiko, S. 1997. Production of depolymerized natural rubber. EP Patent 0, 773, 230, May 14.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

ตารางที่ 1ก ค่าการดูดกลืนแสงใน FTIR Spectroscopy ของยางธรรมชาติ (Santos, 2005)

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3036-3070	=C-H stretching
2962	CH <sub>3</sub> asymmetric stretching
2928	CH <sub>2</sub> asymmetric stretching
2855	CH <sub>2</sub> asymmetric stretching
1645-1665	C=C stretching
1311, 1130	CH <sub>2</sub> wagging
1286	=C-H in plane bending
1242	CH <sub>2</sub> twisting
1089-1100	C-CH <sub>2</sub> stretching
1038	CH <sub>3</sub> rocking
889	CH <sub>3</sub> wagging
837	=C-H wagging
740-764	CH <sub>2</sub> rocking



## ภาคผนวก ข

### เอกสารการตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

1. การประชุมวิชาการนานาชาติ 5<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference (MSAT-5)

#### **The Inclusion Complexes of $\gamma$ -Cyclodextrin with Natural Rubber Molecules in Solid State**

Wirach Taweepreda<sup>1#</sup>, [Sopapan Jindapaisan](#)<sup>1</sup>, Krisda Suchiva<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand 90110

<sup>2</sup>National Metal and Materials Technology Center, Pathumthani, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama VI Rd., Bangkok, 10400, Thailand

# NANOTEC Center of Excellence at Prince of Songkla University, Thailand

E-mail: wirach.t@psu.ac.th

#### **Abstract**

Low molecular weight of natural rubber can be formed inclusion complexes with  $\gamma$ -cyclodextrin ( $\gamma$ -CD). The white powder was precipitate at the interface between natural rubber and sugar solution indicated that the inclusion complexes were formed. The rate of formation is depends on the chain length and branching degree of rubber molecule. In this study, the low molecular weight of natural rubber was prepared by using mastication method. The inclusion complexes were characterized by using Atomic Force Microscopy (AFM), and X-ray Diffraction.

#### **1. Introduction**

Cyclodextrins (CDs) are a family of cyclic oligosaccharides composed of  $\alpha$ -(1,4) linked glucopyranose produced from the starch cyclodextrin (CD) glucanotransferase (CGTase) enzyme [1]. An apolar internal cavity is a key structural feature of the CDs, providing the ability to complex and contain a variety of guest molecules. To enter, the guests must be smaller than the CD internal cavity. Complex formation with molecules significantly larger than the CD cavity may also be possible in such a way that only certain groups or side chains penetrate into the channel. The kinetic of complex formation is affected substantially by the chemical structure of the reactants, temperature and nature of the solvent. For the polymer to thread through the CD the diameter of the polymer must be less than that of the CD cavity. In the larger cavity CDs, double-stranded inclusion complexes can also be formed for example  $\gamma$ -CDs and 2 PEG chains [2,3]. CDs ( $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD) also form inclusion complexes with hydrophobic polymers for example polyisobutylene [4], poly( $\epsilon$ -caprolactone) [5], polydimethylsiloxane [6], polyacrylonitrile [7], polydimethylsilane [8], polystyrene [9], and polyisoprene [10]. Complexation of a guest with CD can lead to changes in the chemical and physical properties of the guest molecules [11,12] such as improvement of solubility of the guest, stabilization of the guest to prevent volatilization, oxidation, and degradation due to exposure to light and heat, masking of undesired tastes or odors [8], prevention of chemical reaction, separation and isolation of undesirable components. In this study, the inclusion complex between the liquid natural rubber and  $\gamma$ -CDs was prepared and characterized.

## 2. Experimental Procedure

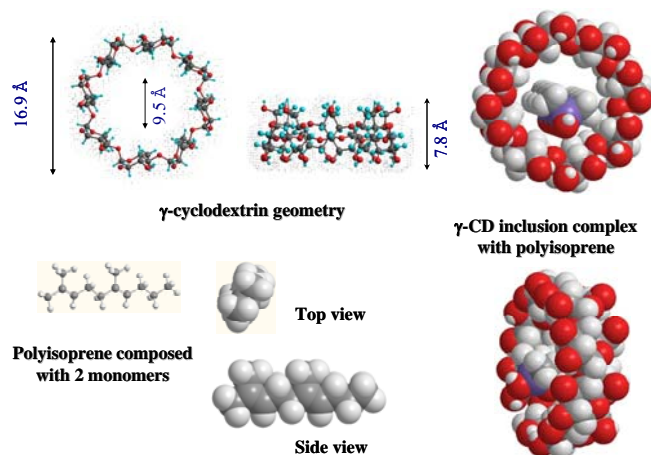
$\gamma$ -CD was supplied from Wacker-Chemie GmbH (Thailand) and was used after purifying by centrifugation and dried at 80°C. Natural rubber, STR 5L, was purchased from Chalong Latex Industry. Liquid natural rubber was prepared by masticating at 150°C for 2 hours with 2-roll mills.

The liquid natural rubber 0.5 mL was added to the top of a 20 mL solution of  $\gamma$ -CD (8% w/w). The inclusion complexes formed spontaneously as a yellowed-white crystalline precipitate at the interface layer of liquid natural rubber with the  $\gamma$ -CD solution. The white crystalline precipitate was isolated from uncomplexed liquid natural rubber and  $\gamma$ -CD by washing with tetrahydrofuran (THF) and several times with water, respectively. The complexes were dried in an oven at 80°C for 24 hours.

The solid crystalline complexes were characterized by using power X-ray diffraction using  $\text{CuK}\alpha$  irradiation of a D8 Bruker X-ray diffractometer (XRD) (voltage: 40 kV, current: 40 mA). For the AFM measurements, a very dilute solution of the inclusion complex in dimethyl sulfoxide (DMSO) (0.001 mol/mL) was prepared and dropped on to a pre-cleaned mica surface to visualize the adsorbed layer formed. Mica has a polar surface and the compounds adhere to the surface. The MultiMode AFM with a Nanoscope III controller (Digital Instruments) was used for in situ imaging of the adsorbed layer on mica.

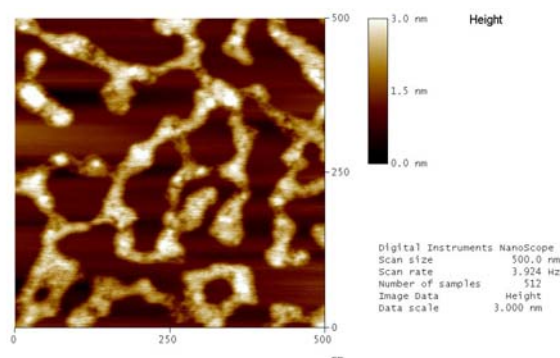
## 3. Results and Discussion

The yellowed-white crystalline precipitate at the interface layer of liquid natural rubber with the  $\gamma$ -CD solution indicated that the liquid natural rubber enter to the  $\gamma$ -CD internal cavity. The molecular model (Fig. 1) gave a ratio of  $\gamma$ -CD to isoprene monomer of  $\sim 1.0$ .



**Fig. 1** Schematic illustrations of  $\gamma$ -CD, polyisoprene, and their inclusion complex.

Figure 2 shows typical AFM images of the molecular necklace on a mica substrate. The main chain of liquid natural rubber runs along the surface of the substrate and the  $\gamma$ -CDs lie with their longitudinal axis parallel to the surface. The size of the complex appears to be more than 200 nm.



**Fig. 2** AFM image of  $\gamma$ -CD inclusion complexes with natural rubber

#### 4. Conclusions

In summary, the liquid natural rubber chain is stretched by the threading of  $\gamma$ -CD when the inclusion complex is formed as yellowed-white precipitate crystalline. The complexation gives the details of natural rubber structure especially the branching and cross-linking points. The liquid natural rubber can be purified by using this method. The same size and molecular weight of natural rubber is separated by complexation with  $\gamma$ -CD. The high molecular weight of natural rubber with many branching points or cross-linking is hardly formed the inclusion complex with  $\gamma$ -CD.

#### References

1. Szejtli, J., Cyclodextrins and their inclusion complexes, 17-72, Akadémiai Kiadó, Budapest, **1982**.
2. Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M., G, *Nature* 1994, **370**, 126.
3. Panova, I.G.; Gerasimov, V.I.; Kalashnikov, F.A.; Topchieva, I.N., *Polym. Sci. Ser. B* 1998, **40**, 415.
4. Harada, A.; Kamachi, M.; Li, J.; Suzuki, S., *Macromolecules* 1993, **26**, 5267.
5. Tonelli, A.E.; Allen, H.E., *Polymer* 1998, **39**, 4857.
6. Harada, A.; Okumura, H.; Okada, M.; Kawaguchi, Y.,  
*Macromolecules* 2000, **33**, 4297.
7. Tonelli, A.E.; Porbeni, F.E.; Edeki, E.M.; Shin, I.D., *Polymer* 2001, **42**, 6907.
8. Harada, A.; Okumura, H.; Kawaguchi, Y., *Macromolecules* 2003, **36**, 6422.
9. Tonelli, A.E.; Hunt, M.A.; Jung, D.-W.; Shamsheer, M.;  
Uyar, T., *Polymer* 2004, **45**, 1345.
10. Michishita, T.; Takashima, Y.; Harada, A., *Macromol.*  
*Rapid Commun.* 2004, **25**, 1159.
11. Martin Del Valle, E.M., *Process Biochem.* 2004, **39**, 1033.
12. Shieh, W.J.; Hedges, A.R., *J.M.S.-Pure Appl. Chem.* 1996,  
**A33(5)**, 673.
13. Hoven, V.P.; Rattanakarun, K.; Tanaka, Y., *J. Appl.*  
*Polym. Sci.* 2004, **92**, 2253.

#### Acknowledgement

We would like to thank the NSTDA for research funding and thank Wacker-Chemical AG for the sample of  $\gamma$ -CD.

2. งานประชุมวิชาการนานาชาติ The 12<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers 2010 and 2<sup>nd</sup> Thailand-Japan Rubber Symposium.

## **Correlation between Cross-linking Density and Properties of Vulcanized LowMolecular Weight Natural Rubber**

**Sopapan Jindapaisan<sup>1</sup>, Wirach Taweepreda<sup>1,2</sup>, Rattapong Nu-Mard<sup>1</sup> and Krisada Suchiva<sup>3,4</sup>**

<sup>1</sup>Polymer Science Program, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Hat-Yai, Songkhla 90110

<sup>2</sup>Center of Excellence in Natural Rubber Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000

<sup>3</sup>National Metal and Materials Technology Center, Pathumthani, and <sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Rama VI Rd., Bangkok, 10400, Thailand

Phone 0-86-7785004, Fax. 074-446925, E-Mail: [wirach.t@psu.ac.th](mailto:wirach.t@psu.ac.th)

### **Abstract**

The vulcanized natural rubber latex films with different molecular weight were prepared by casting on the glass surface in thickness of 0.180-0.220 mm. The molecular weight of natural rubber latex was reduced by the oxidation reaction with phenyl hydrazine. Latex was compounded with vulcanizing agent, accelerator, activator, and antioxidant before casting at vulcanized at 150°C. The cross-linking characteristic in the latex films were determined by X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES) to compared with the mechanical properties which is investigated using Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA).

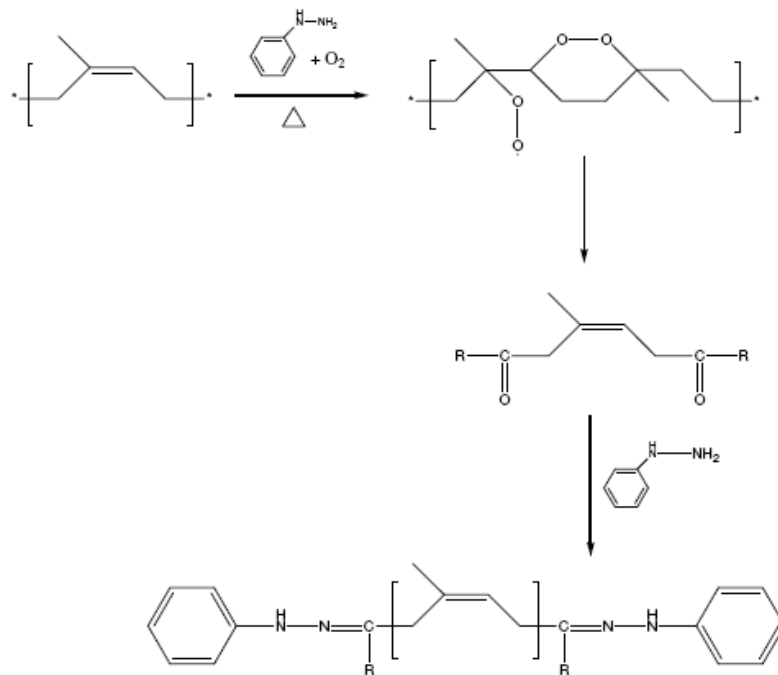
### **1. Introduction**

Vulcanization is very important to increase the elasticity and strength of natural rubber (NR) because raw NR chains are interlinked only at a few points. NR was macromolecule with variation of viscosity results in complexity of NR processing. Reducing of molecular weight is a good way to improve the processing properties of NR. Moreover, low molecular weight NR (LMW-NR) can reduce the processing energy from mastication. However, the mixing of LMW-NR with normal molecular weight NR may effects on the homogeneous of NR properties. In this research, the LMW-NR samples were prepared for 2 difference molecular weight (30,000 and 300,000 g/mol). The mechanical properties of vulcanized LMW-NR samples were studied and compared with vulcanized NR. The correlation between the mechanical properties and cross-linking density were also investigated. The cross-linking in vulcanized NR were characterized using X-ray absorption near-edge structure spectroscopy (XANES).

### **2. Experimental**

#### **Preparation of LMW-NR**

The low molecular weight NR (LMW-NR) was prepared by oxidation-reduction process with phenyl hydrazine. The concentrated NR latex (60% DRC) was used after received from the CHALONG Concentrated Latex Inc., Ltd. The concentrated latex was diluted to 40% DRC with water and mixed with stabilizer. The latex was filled in the reactor which is controlled the temperature constant at 70°C. Phenyl hydrazine was slowly added to the reactor with air bubble for 30 minutes. The reaction was leave for 3 hours. The reaction occurs following the fig. 1.



**Fig. 1** Schematic of NR chain scission by oxidation process [1].

NR and LMW-NR latex were compounded according to the formula in table 1. The latex compound was cast onto the glass surface and dried at room temperature before vulcanized at 120 °C for 10 min. in hot air oven.

**Table 1** Formulation of compounding ingredients.

Ingredient	Part per hundred rubber
Concentrated NR latex (60%DRC)	100.0
10% KOH	0.25
10% Potassium Oleate	0.20
50% Sulfur dispersion	1.00
50% ZBDC dispersion	1.00
50% Vulcanox dispersion	0.75
50% ZnO dispersion	0.50

### Characterization of NR Films

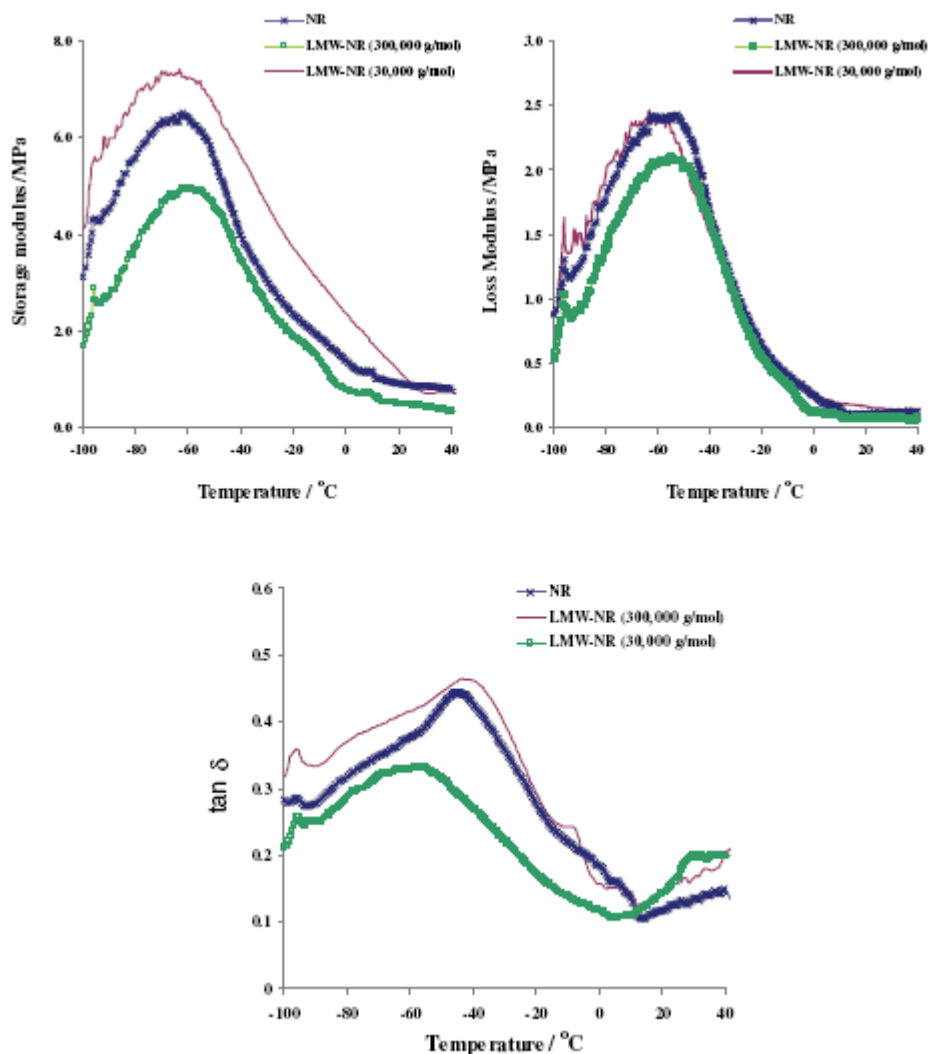
The viscoelastic behaviour of NR films was investigated using Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (Rheometric Scientific, DMTA V). Rectangular sheets with dimension of 6x1x0.25 cm<sup>3</sup> were subjected to oscillating tensile loading (1 Hz frequency, 0.1% strain and the testing temperature ranged from -100 to 70 °C selecting a heating rate of °C/min.)

The XANES measurements were carried out at the BL-8 of the Siam Photon Laboratory. A 6x12 mm<sup>2</sup> piece of sample was cut from an NR film, pasted with a Kapton tape onto a stainless steel frame, and then loaded into the sample chamber. The X-ray photon energy was scanned by a Si(1 1 1) double crystal monochromator with an energy step of 0.2 eV. All spectra were energy-calibrated with respect to the absorption maximum of FeSO<sub>4</sub> at 2472 eV. For spectral feature comparison, several sulfur content compounds were measured with the same experimental conditions.

### 3. Results and Discussion

The mechanical properties of vulcanized NR and LMW-NR (30,000 and 300,000 g/mol) found that the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) in case that of LMW-NR (30,000 g/mol) is reduced from -50°C of

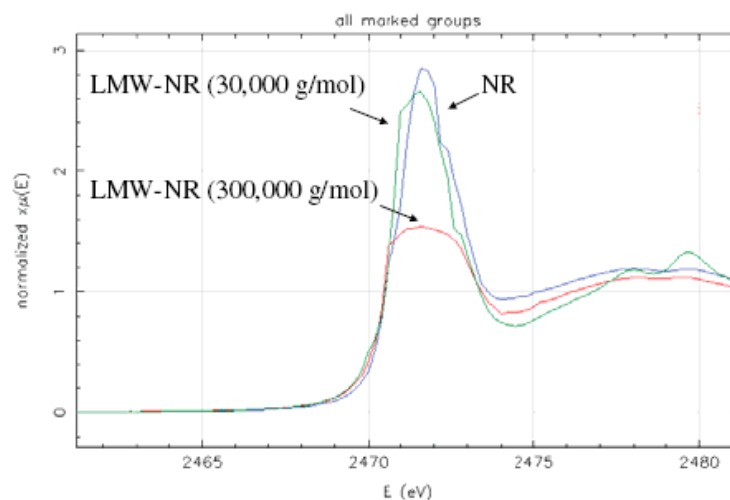
vulcanized NR to -60 °C. The modulus of vulcanized LMW-NR (30,000 g/mol) is higher than that of vulcanized NR and vulcanized LMW-NR (300,000 g/mol) as shown in fig. 2.



**Fig. 2** DMTA results.

The presence of sulfur-carbon bonds in the bonding can be detected by absorption-mode XANES measurements. The experimental S K-edge XANES spectra of the rubber samples resemble those of organic sulfur-containing compounds. The sulfur content was estimated from the absorption strength which increased with the sulfur content. The advantages of XANES technique and analytical method used in this study were acceptable for accuracy, good sensitivity, and suitability for qualitative and quantitative investigation of cross-linking bonding density of polymeric materials [2].

The XANES spectra of vulcanized NR and vulcanized LMW-NR as illustrated in fig. 3. The position of S K-edge XANES spectra depends on the number of sulfur atoms in the bonding or type of sulfidic linkage [3]. The sulfidic linkage in LMWNR (30,000 g/mol) is slightly left shift indicated that the linkage of LMW-NR (30,000 g/mol) composed with mono- and di-sulfidic crosslinks correspond to the mechanical properties of LMW-NR (30,000 g/mol).



**Fig. 3** XANES spectra of vulcanized NR films.

#### 4. Conclusion

Reduction molecular weight of NR latex can be done via oxidation process with phenyl hydrazine. The molecular weight of NR can be controlled by the concentration of phenyl hydrazine and reaction conditions. The cross-linking of shortest chain NR (30,000 g/mol) is mono- and di-sulfidic bonding which was explained by XANES spectra. The type of linkage correspond the mechanical properties of NR.

#### Acknowledgement

This work has been support by National Metal and Materials Technology Center (MTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand. Authors would like to thank Synchrotron Light Research Institute (Public Organization) for XANES beam time, Membrane Science and Technology Research Center and Graduate School, Prince of Songkla University for supporting facilities and funding.

#### References

- [1] Brosse, J.C.; Boccaccio, G.; Pautrat, R. 1981. *Proceeding of a Symposium UNIDO & IRRDB*. May 14-15, Phuket, Thailand, pp. 201-204.
- [2] Hormes, J.; Modrow, H., Industrial use of synchrotron radiation: a very subjective overview, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*: 2001, **467-468**, pp. 1179-1191.
- [3] Taweepreda, W.; Nu-Mard, R.; Pattanasiriwisawa, W.; Songsiriritthigul, P., Model compound vulcanization studied by XANES. *Journal of Physics: Conference Series* 2009, **190**, 012150

