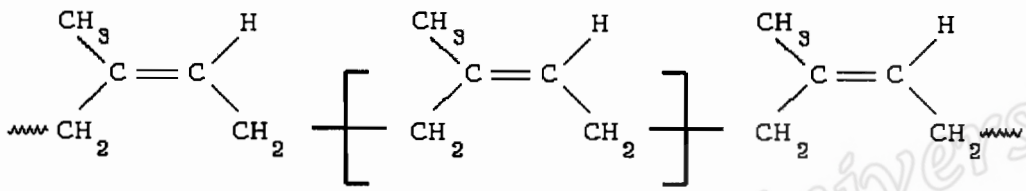
บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีไฮโดรคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก มีหน่วยที่ซ้ำๆกันเป็นหน่วยไอโซพรีน (C_5H_8) ต่อกันเป็นโมเลกุลยาว เรียกว่า พอลิไอโซพรีน $(C_5H_8)_n$ โดย n มีค่าตั้งแต่ 5,000-15,000 มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 50,000-3,000,000 และประมาณร้อยละ 60 ของโมเลกุลเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า 1,300,000 (ชัยวัฒน์, 2527) มีโครงสร้างโมเลกุล แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4-polyisoprene)

ลักษณะและสมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ คือ

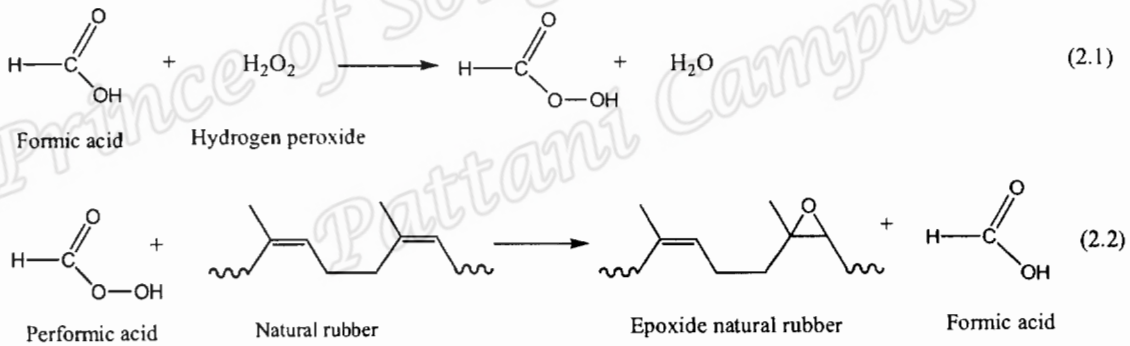
1. เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนเป็นส่วนใหญ่ซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว จึงมีความต้านทานไฟฟ้าสูง เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก และมีความทนทานต่อสารที่มีสภาพขั้วได้ดี เช่น อะซิโตนแอลกอฮอล์ หรือ กรดเจือจาง แต่ไม่ทนต่อกรดไนตริก และ กรดกำมะถันเข้มข้น
2. การมีพันธะคู่ในโมเลกุล ทำให้เกิดปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ได้อย่างรวดเร็วเมื่อใช้กำมะถันเป็นสารวัลคาไนซ์ แต่พันธะคู่เป็นจุดอ่อนที่ทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน ทำให้เกิดพันธะที่มีพลังงานพันธะต่ำ (C-O และ O-O) ทำให้เกิดเสื่อมสภาพได้ง่าย
3. มีสายโซ่โมเลกุลที่ยืดหยุ่นได้ดี แม้ที่อุณหภูมิต่ำ โดยค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) มีค่าประมาณ –72 °C ดังนั้นจึงทำให้มีความเป็นยางที่อุณหภูมิต่ำ
4. โครงสร้างโมเลกุลมีความสม่ำเสมอ ทำให้ยางธรรมชาติสามารถเกิดผลึกได้เมื่อยืด (Strain induced crystallization) ดังนั้นจึงทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อแรงดึงสูงและมีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง ยางธรรมชาติแม้ไม่มีสารตัวเติมยังมีความทนทานต่อแรงดึงสูงถึงประมาณ 30 MPa ซึ่งสมบัตินี้ทำให้ยางธรรมชาติมีความเหมาะสม

Prince of Songkla University Pattani Campus

ในการทำผลิตภัณฑ์ที่มีความบาง นิ่ม และมีความแข็งแรงได้ เช่น การทำถุงมือผ่าตัด ลูกโป่ง ถุงยางอนามัย สายยางยืด และยางรัด เป็นต้น

2.2 ยางธรรมชาติอิพอกไซด์

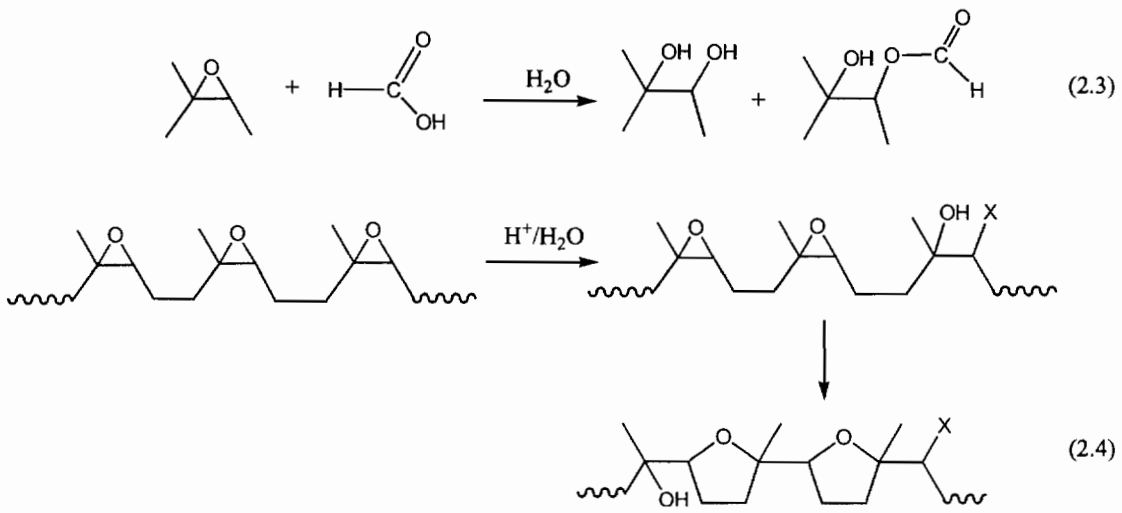
ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber, ENR) เตรียมจากการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันโมเลกุลยางธรรมชาติทำให้เกิดหมู่อิพอกไซด์หรือหมู่ออกซิเรน (epoxide or oxirane groups) ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติ ทำให้ได้ยางที่มีความสามารถด้านความทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลาย ความต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศ และสมบัติที่เป็นกาวในการติดวัสดุที่มีขั้วมากขึ้น เตรียมยาง ENR โดยปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน โดยใช้กรดเปอร์อะซิติก (Gelling, 1984 และ Gelling and Morrison, 1985) หรือ กรดเปอร์ฟอร์มิก (Bradbury and Perera, 1985; Roy *et al.*, 1990; Fong, 1985; Gelling, 1984 และ Roy *et al.*, 1993) โดยอาจจะเตรียมเปอร์เอซิดก่อนหรือจะให้เกิดเปอร์เอซิดขณะทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน (in-situ epoxidation) อัตราส่วนโดยโมลของกรดเปอร์ฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้อยู่ในช่วง 0.2-0.5 (Baker and Gelling, 1987) การเกิดเปอร์เอซิดและปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน แสดงดังในปฏิกิริยาที่ 2.1 ในรูปที่ 2.2 (Baker and Gelling, 1987)



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ในการเตรียมยาง ENR ต้องไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์มากเกินไป ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถเกิดได้ สองแบบ คือการแตกของหมู่อิพอกไซด์จะได้ไกลคอล (glycol) และ ไฮดรอกซีเอสเทอร์ (hydroxyester) (ปฏิกิริยาที่ 2.3) อีกกรณีจะเกิดในยางที่มีหมู่อิพอกไซด์อยู่ติดกัน เมื่อเกิดการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์จะได้วงแหวนอีเทอร์ (cyclic ether) เป็นผลิตภัณฑ์หลักส่วน (ปฏิกิริยาที่ 2.4)

Prince of Songkla University Pattani Campus



(2.3)

(2.4)

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอิพอกไซด์ (Baker and Gelling, 1987)

ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ในงานวิจัยนี้ เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติโดยใช้วิธีการเตรียมกรดเปอร์ฟอร์มิกในขณะทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชัน (performic acid *in-situ* epoxidation) ต้องควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันการแตกของวงแหวนอิพอกไซด์ นอกจากนี้มีการเพิ่มความเสถียรของน้ำยางที่นำมาใช้โดยการเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรที่ไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) และทำปฏิกิริยาที่ 50°C (วัชรินทร์, 2545) ปัจจุบันได้มีการผลิตยางธรรมชาติอิพอกไซด์ในทางการค้า 2 ชนิด คือ ENR-25 และ ENR-50 ซึ่งมีปริมาณหมู่อิพอกไซด์ เท่ากับ 25 และ 50 เปอร์เซ็นต์โมลอิพอกไซด์ตามลำดับ ตัวอย่างของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่จำหน่ายในทางการค้า เช่น Epoxyprene 25 และ Epoxyprene 50 ของบริษัท Kumpulan Guthrie Berhad ประเทศมาเลเซีย (IRRDB, 2000) และ บริษัท เมืองใหม่กัตทรี จำกัด (มหาชน)

2.2 ยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต

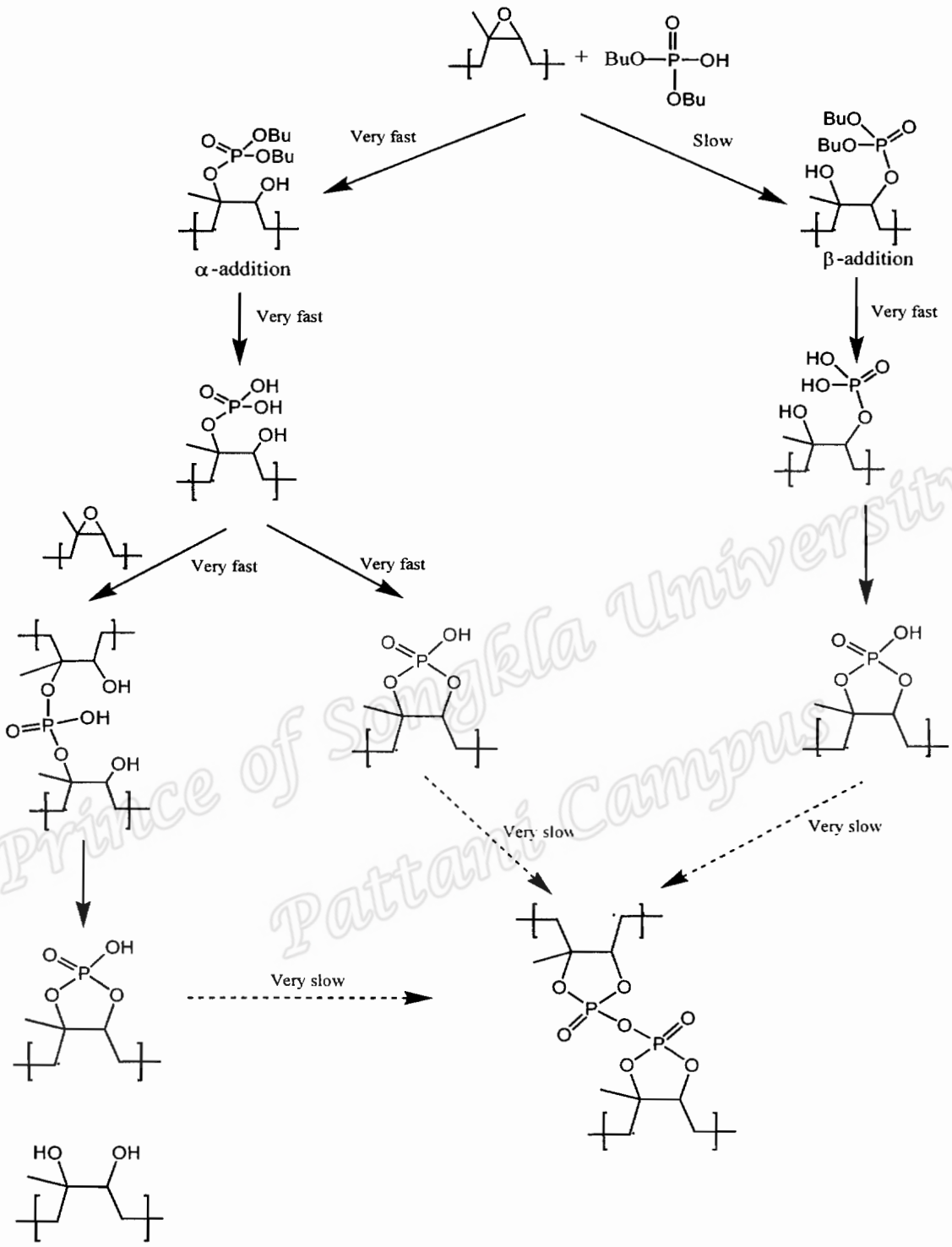
(Dibutyl phosphate Supported Natural Rubber, DSNR)

ไดบิวทิลฟอสเฟต เป็นสารเคมีที่มีฟอสฟอรัสเป็นส่วนประกอบในโมเลกุล สามารถใช้เป็นสารป้องกันไฟสำหรับเส้นใยมาเป็นเวลานานและเหมาะที่จะนำมาใช้กับยางที่โมเลกุลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งการทำหน้าที่ของสารฟอสฟอรัสจะเป็นตัวไปดูดน้ำในขณะเกิดการลุกไหม้เกิดเป็นฉนวนความร้อน ในขณะเดียวกันจะเกิดกรดฟอสฟอริกคลุมผิววัสดุ แต่ประสิทธิภาพของสารประกอบฟอสฟอรัสจะลดลงไปเมื่อใช้ยางที่ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในโครงสร้างของโมเลกุลเพราะการดูดน้ำจะไม่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามด้วยสมบัติพื้นฐานของไดบิวทิลฟอสเฟตที่มีหมู่

ฟอสฟอรัสหรือฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบเมื่อนำมาใช้ในยางธรรมชาติจะช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทานต่อการติดไฟของยางธรรมชาติ

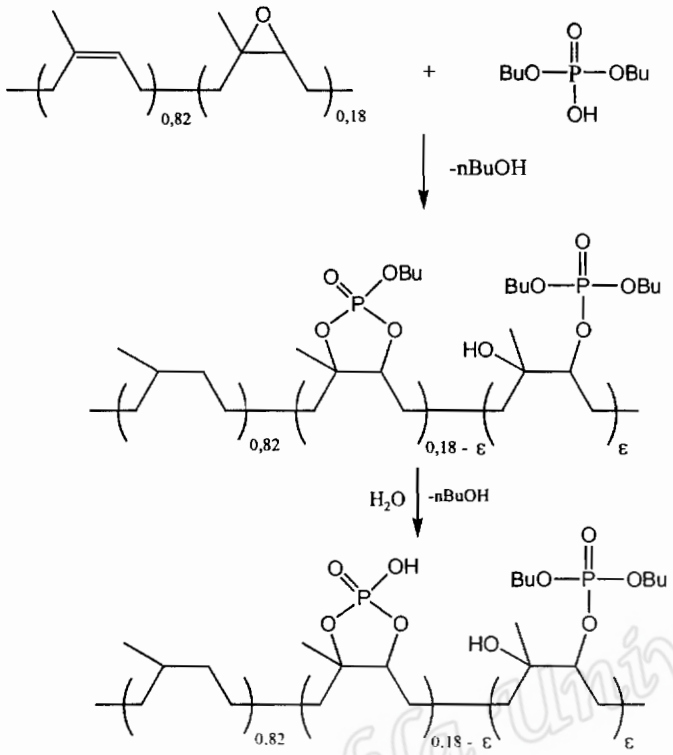
การทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันของยาง ENR กับไดบิวทิลฟอสเฟตเกิดขึ้นตรงตำแหน่งวงแหวนออกซิเรนของยางธรรมชาติอิพอกไซด์กับหมู่ฟังก์ชัน P-OH โดยเกิดการเติมที่ตำแหน่งอัลฟาเป็นส่วนใหญ่ เนื่องจากมีความว่องไวสูงกว่า ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ 2 –hydroxy-2-oxo-1,3,2-dioxaphospholane (Derouet *et* al., 2003) ดังแสดงปฏิกิริยาในรูปที่ 2.4 และ 2.5 โดยกระบวนการเตรียมยางธรรมชาติที่ดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟต จากการศึกษาของ Derouet *et al.* (2003) ทำโดยการดัดแปลงโมเลกุลทำในสภาวะน้ำยางโดยใช้น้ำยางธรรมชาติกับน้ำยางไอโซพรีนสังเคราะห์ เริ่มต้นด้วยการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์โดยแปรปริมาณหมู่อิพอกไซด์ ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ที่ 30 °C หลังจากนั้นจึงหยดไดบิวทิลฟอสเฟต ด้วยอัตราคงที่ลงในระบบที่มีการกวนและควบคุมอุณหภูมิอย่างคงที่ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นจับตัวน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ที่มีการดัดแปลงโมเลกุลด้วยไดบิวทิลฟอสเฟตด้วย เมทานอล ล้างด้วยน้ำกลั่นนำไปอบให้แห้ง

Prince of Songkla University Pattani Campus



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาระหว่างไดบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Derouet *et al.*, 2003)

Prince of Songkla University Pattani Campus



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาระหว่างไดบิวทิลฟอสเฟตกับน้ำยางธรรมชาติอิพอกไซด์ (Derouet *et al.*, 2001)

Prince of Songkla University Pattani Campus