

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

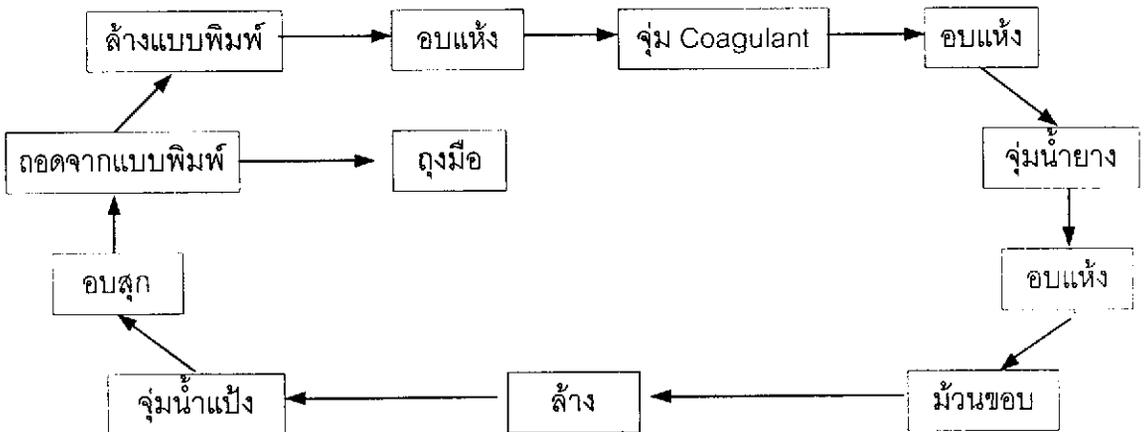
2.1 ถุงมือทางการแพทย์ (Medical gloves)

ถุงมือทางการแพทย์ ส่วนใหญ่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ ที่ผลิตในประเทศไทยมีสองประเภทใหญ่ๆ คือ

1. ถุงมือตรวจ (examination gloves)
2. ถุงมือผ่าตัด (surgical gloves)

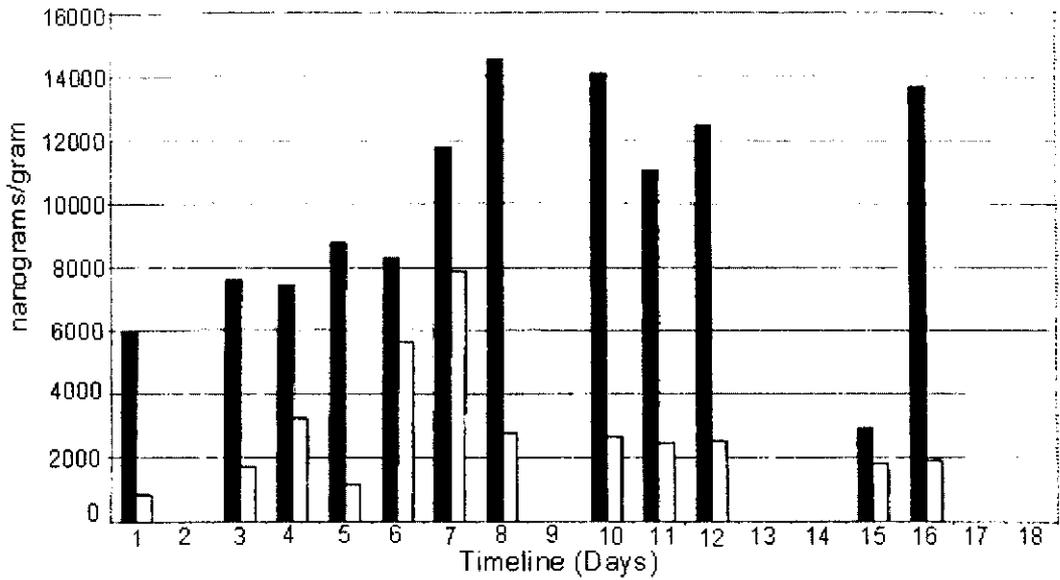
และนอกจากนี้ยังมีถุงมือทันตแพทย์ ซึ่งอาจจะถือว่าเป็นถุงมือประเภทที่สามได้

ในการผลิตถุงมือโดยทั่วไป มีหลักการที่สำคัญ คือ การจุ่มแบบพิมพ์ที่สะอาดลงในน้ำยางผสมสารเคมี (latex Compound) แล้วค่อยๆ ยกแบบพิมพ์ขึ้น โดยให้น้ำยางจับตัวที่ผิวของแบบพิมพ์อย่างสม่ำเสมอ แล้วจึงนำไปอบ ล้างสารเคมีที่อาจตกค้างในยางออก แล้วถอดออกจากแบบพิมพ์ โดยการจุ่มแบบพิมพ์มี 3 วิธี คือ การจุ่มแบบง่าย (Simple dipping หรือ Straight dipping), การจุ่มแบบใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant dipping) และการจุ่มแบบใช้ความร้อนกระตุ้นการจับตัว (Heat-sensitive dipping) แต่ที่นิยมใช้ในการเตรียมถุงมือทางการแพทย์ คือ การจุ่มแบบใช้สารช่วยจับตัว (Coagulant dipping) สารช่วยจับตัวโดยทั่วไปมักจะเป็นสารประกอบจำพวกเกลืออนินทรีย์ ที่นิยมใช้ คือ แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride) และแคลเซียมไนเตรท (Calcium nitrate) โดยละลายในสารละลายที่ระเหยได้ง่าย ความหนาของถุงมือที่ชุบได้จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ความเข้มข้นของสารช่วยจับตัว ความเข้มข้นน้ำยาง ระยะเวลาที่ชุบ ความหนืดของน้ำยาง และความเสถียรของน้ำยาง เป็นต้น (บุญธรรม, 2534) กระบวนการผลิตถุงมือโดยทั่วไป แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตถุงมือแบบเดิม (Conventional process)

ถุงมือยางธรรมชาติที่ผลิตโดยวิธีปกติทั่วไป เมื่อปล่อยทิ้งไว้มักจะประสบปัญหาการติดกันของผิวหนังใน โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณนิ้วและกำมือ ทำให้ยากต่อการสวมใส่ จึงมักจะใช้แป้งเพื่อป้องกันการเหนียวติดกันของถุงมือ เช่น แป้งทัลคัม (talcum powder), แป้งข้าวโพด (corn starch), แป้งข้าวโอ๊ต (oat starch) หรือแป้งอื่นๆ ที่มีผลในการหล่อลื่นผิวของถุงมือ แป้งทัลคัมเป็นสารที่ใช้กันโดยทั่วไปในอดีต ต่อมาในราวต้นๆ ทศวรรษ 1940-1950 มีการยอมรับว่า การใช้แป้งทัลคัมในถุงมือผ่าตัด ก่อให้เกิดปัญหาในเรื่องของการติดประสานกันของบาดแผล จึงได้มีการใช้ Modified Corn starch powder (ที่ผสมด้วย 2% magnesium oxide) หรือ absorbable dusting powder (ADP) ตั้งแต่ปี 1947 โดยในอุตสาหกรรมถุงมือผ่าตัดได้เปลี่ยนมาใช้ ADP ในช่วงทศวรรษ 1970-1980 ในขณะที่อุตสาหกรรมถุงมือตรวจใช้ใน ช่วงทศวรรษ 1980-1990 และในช่วงปลายทศวรรษนี้การใช้แป้งในลักษณะของผงแห้ง (dry powder application) ในอุตสาหกรรมถุงมือได้รับความนิยมอย่างมาก (Mark *et al.*, 2002) จนกระทั่งได้มีคำเตือนการใช้ในมาตรฐาน ASTM 3578 (1991) ห้ามมีผงแป้งในถุงมือตรวจ จึงได้เปลี่ยนมาใช้ในการจุ่มถุงมือลงในส่วนผสมของน้ำแป้งแทน (wet slurry powder application) ซึ่งในขั้นตอนนี้โปรตีนที่สามารถละลายน้ำได้จะถูกล้างออกจากยาง และสะสมเพิ่มมากขึ้นในถึงน้ำแป้งจนอาจจะสูงถึงระดับที่อาจจะรวมตัวกลับไปเกาะที่ผิวของถุงมือได้ (Ng *et al.*, 1994) โดยแป้งในถุงมือไม่ได้เป็นตัวที่ก่อให้เกิดการแพ้โดยตรง แต่เป็นโปรตีนที่เกาะอยู่บนอนุภาคของแป้งที่เป็นจุดที่นำโปรตีนไปสู่คนที่มีการแพ้ได้ ซึ่งอาจจะโดยทางอากาศ เมื่อใช้ถุงมือ แป้งอาจจะเกิดการฟุ้งกระจายในอากาศ แล้วเข้าสู่ร่างกายโดยการหายใจ จากการสัมผัสเสียดสีของถุงมือกับผิว แล้วแป้งเข้าสู่ร่างกายทางผิวหนัง หรือทางบาดแผลที่เกิดจากการผ่าตัดรักษาโดยตรงเมื่อใช้ถุงมือที่มีแป้ง จากการศึกษาปริมาณการแพ้ (allergy content) โดยวิธี IgE immunoassay ของการผลิตถุงมือแป้งและถุงมือไร้แป้งในกระบวนการผลิต 3 ชุดการผลิต (Line A, B และ C) โดย Mark *et al.* (2002) ซึ่งวัดปริมาณการแพ้ ทั้งจากถึงน้ำแป้งและถุงมือที่ได้จากการผลิต พบว่า ปริมาณการแพ้ในถึงแป้งข้าวโพด (ADP) จะสูงกว่าในถุงมือมาก ในขณะที่ในถึงน้ำแป้งข้าวโอ๊ตปริมาณการแพ้จะน้อยกว่าในถุงมือ และในระหว่างการผลิตปริมาณการแพ้ในถึงน้ำแป้งจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาในกระบวนการผลิตเพิ่มขึ้นและจำนวนครั้งของถุงมือที่จุ่มลงไปเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้จากการใช้กระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน 10 วิธี พบว่าปริมาณการแพ้ที่วัดได้จากถึงน้ำแป้งของแป้งข้าวโพดสูงกว่าในแป้งข้าวโอ๊ตมาก และเมื่อเวลาในกระบวนการผลิตเพิ่มขึ้นปริมาณการแพ้ในถึงน้ำแป้งมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังภาพที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปริมาณการแพ้ในถึงน้ำแบ่งในระหว่างกระบวนการผลิต แห่งโปร่ง คือ จากถึงแบ่งข้าว
โธิต และแห่งที่บ คือ จากถึงแบ่งข้าวโพด (Mark *et al.*, 2002)

2.2 ความเสียดทานของยาง

ความเสียดทานของยางเป็นปรากฏการณ์ที่ซับซ้อนมาก เมื่อเปรียบเทียบกับของแข็ง
ต่างๆ ไป เพราะยางเป็นวัสดุที่ยืดหยุ่น เมื่อสัมผัสกับผิวอื่น และมีแรงกดให้ติดกัน การผิดรูป
(Deformation) มีความแตกต่างกันอย่างมากเมื่อเทียบกับการสัมผัสกันระหว่างผิวของแข็งกับ
ของแข็ง โดยการสัมผัสระหว่างผิวของแข็ง การสัมผัสกันจะเป็นการแตะ (Contact) เท่านั้น แต่การ
สัมผัสระหว่างยางกับยางหรือยางกับผิวอื่น ผิวสัมผัสจะเป็นการแตะสนิท (Intimate Contact) เมื่อ
ยางเป็นวัสดุที่ยืดหยุ่น (Rubberlike Elastic) ที่มีความเหนียวติดกัน (Tack) ติดอยู่แล้ว และการ
สัมผัสเป็นแบบแตะสนิท ดังนั้น interactions บริเวณผิวสัมผัสจึงมีความซับซ้อนสูง มีแรงหลาย
ชนิดเกิดขึ้นระหว่างผิว ทำให้ยางเป็นวัสดุที่มีสัมประสิทธิ์ความเสียดทานสูงกว่าของแข็งต่างๆ ไป
(ปรีชา, 2542)

ถ้า F_f เป็นแรงเสียดทาน (Frictional Force) แรงนี้จะเป็นผลรวมของแรงหลายแรงที่เกิด
ขึ้นบริเวณผิวสัมผัส และเขียนได้ดังนี้

$$F_f = F_{Adh} + F_{Displ} + F_{Deform} + F_{Hyst} \dots\dots\dots 2.1$$

- เมื่อ F_{Adh} เป็นแรงเนื่องจากความเหนียวระหว่างผิว (Adhesive force หรือ Stiction)
 F_{Displ} เป็นแรงที่ใช้เคลื่อนที่ (Displacement force)
 F_{Deform} เป็นแรงที่ใช้ในการผิดรูป (Deformation force)
 F_{Hyst} เป็นแรงที่สูญเสียไปในรูปความร้อน (Hyteresis force)

การลดแรงเสียดทาน เพื่อให้ผิวหนังชั้นสามารถทำได้โดยการลดขนาดแรงเหล่านี้ลง เช่น

- ลดความเหนียวของผิว โดยการปรับสมบัติผิว ทำให้หยาบขึ้น หรือใช้สารหล่อลื่น

(ลด Adhesive force)

- ลดความยืดหยุ่น โดยการเพิ่มมอดุลัส หรือ ความแข็ง ทำให้ผิวสัมผัสเป็นแบบแตะ ไม่ใช่แบบแตะสนิท (ลด Deformation force)

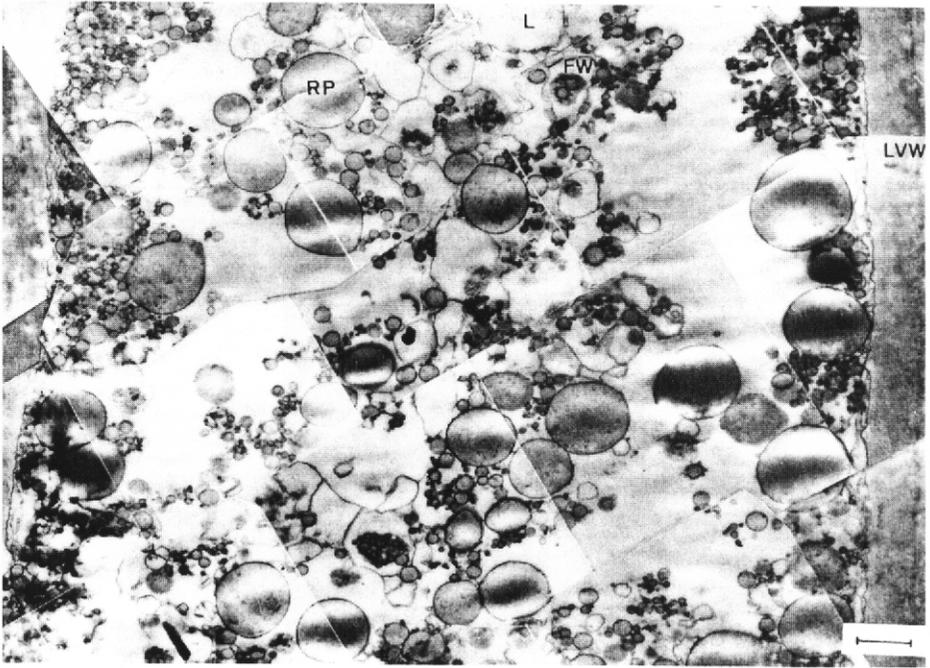
การลดความเสียดทานของถุงมือ สามารถทำได้โดยใช้พื้นฐานของระบบการลดความเสียดทานระบบใดระบบหนึ่ง หรือทั้งสองระบบรวมกัน ระบบที่ 1 เป็นการใส่สาร lubricant อื่นๆ แทนแป้ง ส่วนระบบที่ 2 เป็นการลดพื้นที่สัมผัสของถุงมือกับมือโดยใช้ contact-reducing texture วิธีการนี้เป็นการลดพื้นที่สัมผัสของถุงมือกับมือโดยตรง โดยให้ texture เป็นตัวทำให้ถุงมือแข็งขึ้น เพื่อลดความเสียดทานระหว่างผิวของผู้สวมใส่กับชั้นของ texture ที่เคลือบอยู่ อย่างไรก็ตามการที่ถุงมือแข็งขึ้นส่งผลเสียต่อสมบัติทางกายภาพ ถุงมือมีแนวโน้มเกิดการแตก และขาด และทำให้ความรู้สึกมือลดลง ในถุงมือที่มีการเคลือบหลายชั้น ชั้นแข็งเหล่านั้นอาจจะเกิดการแยกชั้น ในขณะที่ถอดถุงมือออกจากเบ้าพิมพ์ ขณะผู้ใช้สวมถุงมือ หรือการยืดในระหว่างการใช้งาน (Vande *et al.*, 2000)

2.3 น้ำยางธรรมชาติ (Natural rubber latex)

น้ำยางเป็นสารแขวนลอยที่มีส่วนประกอบหลักเป็นอนุภาคยาง (polyisoprene rubber particle) ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอน และมีส่วนที่ไม่ใช่ยางปริมาณเล็กน้อย ส่วนใหญ่เป็นคาร์โบไฮเดรต ไขมัน และโปรตีน แขนงลอยจะจัดกระจายอยู่ในตัวกลางที่เรียกว่า ซีรัม (Serum) น้ำยางจะเกิดการจับตัวภายในไม่กี่ชั่วโมงหลังจากกรีดจากต้นยาง ซึ่งเป็นการจับตัวตามธรรมชาติ (Spontaneous coagulant) เวลาตั้งแต่กรีดน้ำยางจากต้นจนเกิดการจับตัวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในขณะนั้น และความเสถียรของสารแขวนลอยต่างๆ ในน้ำยาง ซึ่งประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 2.1 และลักษณะของอนุภาคต่างๆ ในน้ำยางแสดงดังรูปที่ 2.3

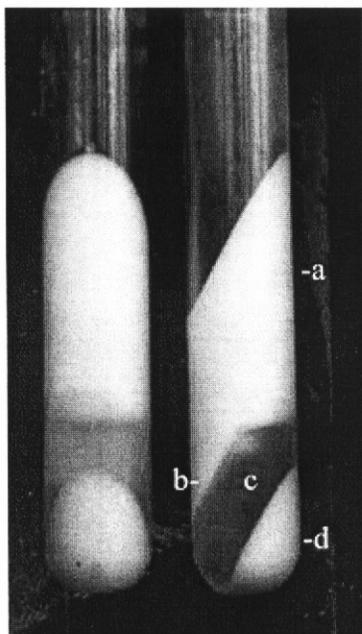
ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางสด (Aprem and Pal, 2002)

ส่วนประกอบในน้ำยาง	ปริมาณโดยน้ำหนัก (%)
เนื้อยาง	30 - 40
สารพวกโปรตีน	1 - 1.5
สารพวกเรซิน	1 - 2.5
น้ำตาล	1
ซีเถ้า	ไม่เกิน 1
น้ำ	55 - 60



รูปที่ 2.3 ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคต่างๆ ในน้ำยางที่ได้จาก Electron micrograph
 RP = rubber particle, L = Lutoid, FW = Frey-Wyssling particle, LVW = latex vessel wall. Scale bar = 1 μm . (Yeang *et al.*, 2002)

อนุภาคยาง (Rubber particle) น่าจะไม่มีขั้ว (un-charge) การที่สามารถเสถียรอยู่ได้ เนื่องจากการดูดซับโปรตีน โพลีเปปไทด์ และสบูของกรดไขมัน ที่ผิวของอนุภาคยางเกิดเป็นชั้นห่อหุ้มที่มีความสำคัญต่อการคงสภาพเป็นของเหลวของน้ำยาง โดยน้ำยางสดจะดูดซับโปรตีนและ ฟอสโฟลิปิดเพื่อให้เกิดความเสถียร ในขณะที่น้ำยางชั้นส่วนใหญ่เสถียรอยู่ได้จากการดูดซับสบูของกรดไขมันซึ่งได้จากการไฮโดรไลซิสของ ฟอสโฟลิปิด และเมื่ออายุน้ำยางมากขึ้น (จาก 3 เดือนเป็น 4 ปี) ประจวบๆ อนุภาคจะมีความเข้มข้นมากขึ้นเนื่องจากปริมาณของสบูที่ถูกดูดซับเพิ่มมากขึ้นก่อให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาค ทำให้น้ำยางที่เก็บไว้นานๆ มีความเสถียร และมีความสามารถในการเคลื่อนไหว (mobility) ของอนุภาคสูงและค่า isoelectric point (IEP) ต่ำลง (Ho *et al.*, 1996) และเมื่อน้ำยางสดผ่านการปั่นแยกด้วยความเร็วสูง จะแยกออกเป็น 3 ส่วนประกอบหลัก ดังภาพที่ 2.4



รูปที่ 2.4 น้ํายางสดหลังจากผ่านการปั่นแยกที่ 44,000g เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะแยกเป็น 3 ส่วนประกอบหลัก คือ a, b เป็นครีมของอนุภาคยาง, c เป็น C-serum และ d เป็น bottle fraction (Yeang *et al.*, 2002)

น้ํายางสดหลังจากผ่านการปั่นแยก จะประกอบด้วย

1. ส่วนของเนื้อยาง (rubber phase) ประกอบด้วยอนุภาคยางที่อัดตัวแน่นเนื่องจากการปั่นแยก ประกอบด้วย ไฮโดรคาร์บอน 96%, โปรตีน 1% และไขมัน 2% (Aprem and Pal, 2002) และมีประจุบวกปริมาณเล็กน้อย ซึ่งส่วนใหญ่ คือ Mg^{2+} , K^+ และ Ca^{2+}

2. C-serum ประกอบด้วยน้ำและส่วนของของแข็งที่ไม่ใช่ยาง ซึ่งเป็นเกลือแอมโมเนียมของสารประกอบพวกไนโตรเจน 23.4%, โปรตีนและกรดอะมิโน 23.6% และน้ำตาลซึ่งเป็น quebrachitol 22.7%, glucose 4.2%, fructose 2% และ galactose 1% (Aprem and Pal, 2002) โปรตีนใน C-serum มีหลายชนิดมากซึ่งส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการ metabolism ของเซลล์ เช่น พวก enzymes ต่างๆ (Yeang *et al.*, 2002)

3. bottom fraction ส่วนประกอบในส่วนล่างสุดที่ได้จากการปั่นแยก ส่วนใหญ่จะเป็น ลูทอยด์ (lutoid) ส่วนที่เหลือปริมาณเล็กน้อยเป็นพวกไรโบโซม (ribosomes) และเอ็นโดพลาสมิกเรติคูลัม (endoplasmic reticulum) ประมาณ 50-70% ของโปรตีนในส่วนนี้จะเป็นโปรตีนที่ละลายน้ำได้ (Aprem and Pal, 2002)

2.4 โปรตีนกับการแพ้ในผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ

2.4.1 ชนิดและปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ

โปรตีนในน้ำยางมีอยู่ประมาณ 240 ชนิดประมาณกันว่า 57 ชนิด ก่อให้เกิดโรคภูมิแพ้ได้ (Alenius *et al*, 1994) มีขนาดโมเลกุลตั้งแต่ 2 ถึง 100 kDa (Hamann, 1993, Yeang *et al.*, 1996) โดยปริมาณโปรตีนในน้ำยางสดที่ตรวจพบประมาณ 30-50 มิลลิกรัม/กรัมยางแห้ง เมื่อผ่านการปั่นแยกโปรตีนจะลดลงเหลืออยู่ประมาณ 1 % หรือประมาณ 16 – 20 มิลลิกรัม/กรัมยางแห้ง และหากนำน้ำยางชั้นที่ผลิตใหม่ๆ มาทำแผ่นฟิล์มจะพบโปรตีนที่สกัดออกมาได้ประมาณ 0.5-0.6 มิลลิกรัม/กรัมยางแห้ง (นุชนาฏ, 2541) และโปรตีนที่อยู่ในส่วนของ C-serum และ B-serum ส่วนใหญ่จะเป็นโปรตีนที่ละลายน้ำได้ ในขณะที่โปรตีนที่พบบนอนุภาคยางจะเป็นชนิดไม่ละลายน้ำ การกระจายตัวของปริมาณโปรตีน แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การกระจายตัวของโปรตีนชนิดต่างๆ ในน้ำยางหลังการปั่นแยก (Yeang *et al.*, 2002)

Latex fraction	Protein concentration (mg/ml latex)	%
Rubber particle membranes	3.5	25
C-serum	6.0	43
B-serum	3.6	26
Bottom fraction membranes	0.9	6
Total	14.0	100

โปรตีนที่พบสามารถแยกออกได้เป็น

1. โปรตีนบนอนุภาคยาง

Hev b 1 และ Hev b 2 เป็นโปรตีนหลักสองชนิดที่อยู่บนผิวของอนุภาคยาง โดย Hev b 1 ส่วนใหญ่พบบนอนุภาคยางขนาดใหญ่ (เส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่า 350 nm.) ในขณะที่ Hev b 3 พบในอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กกว่า (เส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 70 nm.) (Yeang *et al.*, 1996) Hev b 1 เป็นโปรตีนที่ทำหน้าที่ให้โมเลกุลของยางขยายตัว (Rubber elongation factor, REF) เป็นโปรตีนชนิดแรกที่พบว่าทำให้เกิดการแพ้ มีขนาดโมเลกุลประมาณ 14.6 kDa และ 58 kDa สำหรับของมอนอเมอร์ (monomer) และเตตระเมอร์ (tetramer) ในน้ำยาง

(Czuppon *et al.*, 1993) ส่วน Hev b 3 เป็นโพลีเปปไทด์ ที่มีขนาดโมเลกุล 27 และ 22-23 kDa (Yeang *et al.*, 1996) โปรตีนชนิดนี้แม้จะอยู่ที่ผิวของอนุภาคยางแต่ก็มักพบในชั้นของ C-serum เนื่องจากอยู่บนอนุภาคยางที่มีขนาดเล็ก

2. โปรตีนใน C-serum

โปรตีนใน C-serum ที่สำคัญ คือ Hev b 5, 7, 8 และ 9 โดย Hev b 5 เป็นโปรตีนที่มีสภาพเป็นกรด (acidic protein) ที่มีค่า pI (isoelectric point) 3.5 และมีขนาดโมเลกุล 16 kDa (Akasawa *et al.*, 1996; Slater *et al.*, 1996) Hev b 7 เป็นโปรตีนที่มีขนาดโมเลกุลอยู่ในช่วง 42-46 kDa (Kostyal *et al.*, 1998; Sowka *et al.*, 1998) Hev b 8 เป็นโปรตีนที่ประกอบด้วยกรดอะมิโน 131 หมู่ มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 14 kDa ซึ่งอาจจะเป็น 10.2, 14.2, และ 15.7 kDa (Rihs *et al.*, 2000; Nieto *et al.*, 1998; Vallier *et al.*, 1995) Hev b 9 เป็นเอนไซม์ enolase ที่มีขนาดโมเลกุลประมาณ 47.6 kDa (Wagner *et al.*, 2000)

3. โปรตีนใน B-serum

โปรตีนหลักที่พบใน B-serum คือ Hev b 2, 4, 6 และ 10 โดย hev b 2 เป็น β -1,3 glucanase ประกอบด้วยสารโพลีเปปไทด์ 2 ชุด ที่มีขนาดโมเลกุล 34 และ 36 kDa ซึ่งสามารถจะรวมกันได้เป็นโปรตีนขนาดใหญ่ที่มีขนาดโมเลกุล 70 kDa (Sunderasan *et al.*, 1995) Hev b 4 เป็นโปรตีนที่ประกอบด้วยโพลีเปปไทด์ 3 ชนิดใหญ่ๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 50 - 57 kDa ซึ่งสามารถเชื่อมต่อกันได้ทำให้ได้ขนาดโมเลกุลเป็นประมาณ 100 kDa ละลายได้เฉพาะในสารละลายไอออนิกที่มีความเข้มข้นสูง เช่น NaCl ความเข้มข้น 0.2 M หรือมากกว่านี้ โปรตีนชนิดนี้เป็นส่วนประกอบของ microhelix (Sunderasan *et al.*, 1995) Hev b 6 เป็นโปรตีนในกลุ่ม hevein และ prohevein ซึ่งคือ Hev b 6.01, 6.02 และ 6.03 เป็นโปรตีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 18.5, 4.7 และ 13.3 kDa ตามลำดับ (Alenius *et al.*, 1995; Chen *et al.*, 1997) และ Hev b 10 เป็น manganese superoxide dismutase ที่พบใน mitochondria และ peroxisomes ประกอบด้วยอะมิโน 206 หมู่ มีขนาดโมเลกุลประมาณ 23 kDa (Wagner *et al.*, 2001) และประมาณ 45 kDa (Yusof and abdullah, 1997 อ้างใน Yeang *et al.*, 2002)

จากการศึกษาชนิดของโปรตีนที่พบในน้ำยางสถาบัน IUIS (International Union of Immunological Societies) ได้สรุปชนิดของโปรตีนซึ่งคาดว่าจะก่อให้เกิดอาการแพ้ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ชนิดของโปรตีนจากน้ำยางธรรมชาติซึ่งคาดว่าจะก่อให้เกิดภูมิแพ้ ที่รวบรวมโดยสถาบัน IUIS (Yeang *et al.*, 2002)

IUIS code	Identity	pI	Molecular mass (kDa)	Location in latex
Hev b 1	Rubber elongation factor (REF)	4.9-5.3, 5.0, 8.5	14.6, 58	Rubber particles
Hev b 2	β -1,3-Glucanase	9.5, 9.8	36, 36, 34-36, 35	B-serum
Hev b 3	Small rubber particle protien (SRPP)	4.3-5.7, 4.8, 4.6-4.8	22-23, 22	Rubber particles
Hev b 4	Microhelix, cyanogenic glucosidase	4.5	50-57	B-serum
Hev b 5	Acidic protein	3.5, 3.9	16, 16.0	C-serum
Hev b 6.01	Prohevein	5.3	20	B-serum
Hev b 6.02	Hevein	4.7, 4.7	4.7, 4.7	B-serum
Hev b 6.03	Prohevein C terminus	6.0	14, 13.3	B-serum
Hev b 7.01	Patatin homolog, rubber biosynthesis inhibitor	4.4, 5.0, 4.8	44, 43	C-serum
Hev b 8	Profilin	4.9	10.2, 14.2, 14.0	C-serum
Hev b 9	Enolase	5.9, 6.0, 5.6	51, 48, 48	C-serum
Hev b 10	Mn-superoxide dismutase	4.3, 6.1, 5.7, 6.3	45, 25, 23	B-serum

หมายเหตุ ค่าน้ำหนักโมเลกุล (Molecular mass) และ pI ที่ปรากฏในตารางอาจได้จากการศึกษาโดยใช้วิธีการที่แตกต่างกัน

นอกจากนี้ Hev b 11W เป็นโปรตีนอีกชนิดหนึ่งที่พบในส่วนของลูทอยด์ (lutoid) มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 30 kDa มีค่า pI 5.1 และคาดว่าจะก่อให้เกิดอาการแพ้ได้เช่นเดียวกัน (Alenius *et al.*, 2002; Gordon *et al.*, 2002)

2.4.2 ปริมาณโปรตีนกับการแพ้ในถุงมือยาง

สุวิรากร (2539) สํารวจการแพ้ยางธรรมชาติ จากการใช้ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ ในลักษณะการแบบผิวหนังอักเสบในบริเวณที่สัมผัสกับยาง พบว่าการแพ้เกิดจากสารเคมีที่ใช้ในผลิตภัณฑ์ยาง ได้แก่ สารตัวเร่ง สารป้องกันการเสื่อม ซึ่งการแพ้ลักษณะนี้ไม่เป็นอันตรายเมื่อหยุดสัมผัสผิวหนังก็จะหายไป ในปี พ.ศ.2522 (ค.ศ.1979) ได้มีรายงานการแพ้โปรตีน คนใช้มีอาการแพ้โปรตีนจากถุงมือยางที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติโดยเป็นการเกิดภูมิแพ้แบบฉับพลัน ลักษณะเป็นผื่นลมพิษ โดยอัตราการเกิดการแพ้ขึ้นอยู่กับบุคคลต่าง ๆ โดยแยกกลุ่มเป็นดังนี้

1. ประชากรทั่วไป มีอาการแพ้ 1-2%
2. บุคลากรทางการแพทย์ มีอาการแพ้ 4-11%
3. ผู้ป่วยที่ต้องใช้สายสวนปัสสาวะบ่อย ๆ มีอาการแพ้ 40%
4. บุคลากรที่ทำงานในโรงงานผลิตถุงมือยาง มีอาการแพ้ 10%

จากรายงานการแพ้โปรตีนในผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติ องค์กรต่างๆ ได้ให้ความสนใจต่อการแพ้ชนิดนี้เป็นอย่างมาก องค์การอาหารและยา (Food and Drug Administration, FDA) ของสหรัฐอเมริกาได้ตระหนักถึงความเสี่ยงต่อการแพ้จากอุปกรณ์ต่างๆ ที่ทำจากน้ำยางธรรมชาติ หรือมีส่วนประกอบของยางธรรมชาติอยู่ จึงมีคำเตือนจากแพทย์ทั่วไปเกี่ยวกับภูมิแพ้จากผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางธรรมชาติเช่นอุปกรณ์ทางการแพทย์ ได้แก่ ถุงมือทางการแพทย์ ถุงมือตรวจ ยางสายสวนปัสสาวะ และยางที่ใช้ในทางทันตกรรม เป็นต้น และมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการแพ้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแพ้ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการจุ่มเช่น ถุงมือยาง, สายสวนปัสสาวะ และ ถุงยางอนามัย มีรายงานว่าอาจทำให้เกิดการแพ้ ซึ่งอาการที่เกิดจากปฏิกิริยาการแพ้ เช่น เกิดผื่นคัน, เยื่อจมูกอักเสบ, โรคตาแดง, โรคหืด และเกิดการหมดสติ องค์กรต่างๆ พยายามพัฒนาวิธีการประมาณระดับการแพ้ โดยการหาปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้ เช่น ด้วยวิธี lowry method การทดสอบการแพ้ เช่น Skin prick test , ELISA antibody. เป็นต้น รวมทั้งอุตสาหกรรมได้ตื่นตัวในการพัฒนาคุณภาพการผลิต จากการสำรวจปริมาณโปรตีนในถุงมือแบ่งและไร้แบ่ง จำนวน 77 ตัวอย่าง จาก 30 โรงงาน ในประเทศมาเลเซียในปี 1996 พบว่าปริมาณโปรตีนเฉลี่ยลดลงจากปี 1994 ประมาณ 40% และมากกว่า 45% ของโรงงานเหล่านี้ที่ให้บริการปริมาณโปรตีนในถุงมือแพทย์ (ถุงมือแบ่งและถุงมือแบ่งต่ำ) ต่ำกว่า $0.4 \mu\text{g/g}$ และโรงงานประมาณ 39% สามารถผลิตถุงมือที่ให้โปรตีนต่ำประมาณ 0.1 mg/g หรือต่ำกว่านี้ได้ (Yip, 1996)

Yip et al. (1994) ศึกษาปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ในถุงมือจากแหล่งต่างๆ 14 แห่ง โดยแบ่งเป็น 2 กลุ่ม กลุ่มที่ 1 ตรวจวัดปริมาณโปรตีนได้ $400 - 700 \mu\text{g/g}$ และกลุ่มที่ 2 ตรวจวัดได้ประมาณ $100 \mu\text{g/g}$ หรือต่ำกว่านั้น เมื่อนำมาทดสอบการแพ้ (โดยวิธี Skin-prick test) กลุ่มตัวอย่างที่มีปริมาณโปรตีนสูงจะมีปฏิกิริยาการตอบสนองต่ออาการแพ้ตั้งแต่ 20 - 100 % ในขณะที่ตัวอย่างถุงมือในกลุ่มที่ 2 ไม่แสดงปฏิกิริยาตอบสนองสูงถึงกว่า 60% และไม่แสดงปฏิกิริยาตอบสนองเลยในถุงมือที่ผ่านการคลอรีนซัน และในปีต่อมา Yip et al. (1995) ได้ศึกษาปริมาณโปรตีนในยางแห้ง ด้วยการสกัดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้จากยางดิบ ยางวัลคาไนซ์ และผลิตภัณฑ์ยาง ด้วยวิธี RRIM Modified Lowry method แล้วทดสอบการแพ้โดยวิธี Skin-prick test และ RAST-inhibition test พบว่าปริมาณโปรตีนที่สกัดได้จากยางดิบจำนวน 27 ตัวอย่าง (9 เกรด) ที่แตกต่างกัน มีค่าต่ำมากประมาณ $20 \mu\text{g/g}$ หรือต่ำกว่า และยางวัลคาไนซ์ ทั้งยางคอมปาวด์ และผลิตภัณฑ์จากยางแห้ง มีปริมาณโปรตีนในทุกกรณีของการทดสอบไม่เกิน $35 \mu\text{g/g}$ ทั้งนี้เนื่องจากการบวนการผลิตวัตถุดิบยางแห้งได้ผ่านการจับตัวด้วยกรดแยกส่วนของชีรัมออกไป การบดย่อยและล้างในระหว่างการผลิต และการวัลคาไนซ์ที่อุณหภูมิสูง (อาจจะถึง

160°C) ทำให้วัตถุดิบและผลิตภัณฑ์จากยางแห้งมีสมบัติที่แตกต่างจากน้ำยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ปริมาณของส่วนที่ไม่ใช่เนื้อยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตีนจะถูกชะล้างและเสื่อมสลายไป ทำให้ ปริมาณโปรตีนที่เหลืออยู่ในยางแห้งมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับโปรตีนทั้งหมดในน้ำยาง (ประมาณ 1-1.5% โดยน้ำหนัก) และจากการทดลองในกลุ่มตัวอย่าง (31 คน) ซึ่งตอบสนองต่อการแพ้ถุงมือจากน้ำยางธรรมชาติ ไม่แสดงปฏิกิริยาตอบสนองต่อการแพ้ในยางแห้งและผลิตภัณฑ์ จากยางแห้ง สูงถึง 90-100% แสดงให้เห็นว่าปริมาณโปรตีนโดยรวมที่ละลายน้ำได้ในผลิตภัณฑ์ จากยางธรรมชาติมีความสัมพันธ์กับปฏิกิริยาตอบสนองต่ออาการแพ้ กลุ่มตัวอย่างมีแนวโน้ม ตอบสนองต่อน้ำยางธรรมชาติ และผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติ เช่น ถุงมือ สายสวนปัสสาวะ และถุงยางอนามัย ที่มีปริมาณโปรตีนสูง สูงกว่าในกลุ่มวัตถุดิบยางแห้ง และผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก ยางแห้ง เช่น สายยางยืด กระเป๋าน้ำร้อน และตีนเป็ดของนักประดาน้ำ เป็นต้น

นอกจากนี้ปริมาณการแพ้ขึ้นอยู่กับปริมาณโปรตีนที่ได้รับเข้าสู่ร่างกาย จากการศึกษา การแพ้ของพนักงานในโรงงานผลิตถุงมือ จำนวน 149 คน ในมลรัฐต่างๆ ในประเทศมาเลเซีย ด้วยวิธี Skin prick test และแปรปริมาณโปรตีนที่ให้อยู่ในช่วง 20-750 $\mu\text{g/g}$ พบว่ามีเพียง 3 คน (2%) เท่านั้น ที่ตอบสนองต่อการแพ้ โดยตอบสนองต่อการแพ้เมื่อปริมาณโปรตีนที่ได้รับเกิน 600 $\mu\text{g/g}$ ลักษณะการแพ้ที่พบเป็นรอยบวมแดงประมาณ 2-4 mm. กลุ่มที่พบเป็นกลุ่มที่ไม่เคยมี ประวัติการเป็นภูมิแพ้ และไม่เคยแพ้ผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง และระยะเวลาในการทำงานในโรงงาน ไม่มีความสัมพันธ์ต่อการตอบสนองต่อการแพ้ (Azizah *et al.*, 1997) การทดลองที่ได้ในครั้งนี้มี เปอร์เซ็นต์การแพ้ต่ำมาก เมื่อเปรียบเทียบกับ การตอบสนองต่อการแพ้ของพนักงานในโรงงานถุงมือ ผ่าตัด จำนวน 81 คน ในแคนาดา ซึ่งมีการแพ้สูงถึง 11% (Tarlo *et al.*, 1990)

ในประเทศไทย นุชนาฏ (2541) ได้ศึกษาปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้ในถุงมือจาก น้ำยางธรรมชาติพบว่า ปริมาณโปรตีนที่ตรวจพบมีตั้งแต่ 220 - 1620 $\mu\text{g/g}$ ขึ้นอยู่กับปัจจัย หลายอย่าง ได้แก่ น้ำยางชั้น สูตรน้ำยางผสมสารเคมี เงื่อนไขการบ่มน้ำยางผสมสารเคมีและ ขั้นตอนการผลิต และจากการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างกลุ่มอาชีพที่แตกต่างกันของ Sri-Akajunt *et al.* (2000) ระหว่างชาวสวนยาง 2 แห่ง จำนวน 110 คน พนักงานในโรงงานถุงมือ 3 โรงงาน จำนวน 583 คน ในประเทศไทย และพนักงานที่ทำงานเกี่ยวกับสุขอนามัยในอังกฤษ จำนวน 490 คน ด้วยวิธี IgE antibodies พบว่า กลุ่มตัวอย่างที่ตอบสนองต่อการแพ้มีจำนวน 22, 61 และ 27 คน สำหรับกลุ่มอาชีพชาวสวนยาง พนักงานในโรงงานถุงมือ และพนักงานที่ทำงานเกี่ยวกับสุขอนามัย ตามลำดับ โดยปริมาณสารก่อภูมิแพ้มีค่าสูงสุดในโรงงานถุงมือ ($7.3 \mu\text{g/m}^3$) รองลงมาเป็น สวนยาง ($2.4 \mu\text{g/m}^3$) และโรงพยาบาลในอังกฤษ ($0.46 \mu\text{g/m}^3$) ตามลำดับ โดยปริมาณสาร

ก่อภูมิแพ้ในโรงงานถุงมือมีค่าสูงที่สุดในแผนกถอดถุงมือ ตรวจสอบ และบรรจุ ซึ่งมีปริมาณสารก่อภูมิแพ้สูงถึง 12.9-17.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ มีการตอบสนองต่อการแพ้ 40 คน ในขณะที่ในโรงพยาบาล โรงพยาบาลที่เกี่ยวข้องกับการผ่าตัดมีการตอบสนองต่อการแพ้สูงสุด คือ 15 คน ส่วนชาวสวนยางที่มีหน้าที่กรีดยางมีการตอบสนองสูงถึง 18 คน แสดงให้เห็นว่าโอกาสในการเกิดการแพ้ขึ้นอยู่กับกลุ่มอาชีพ หรือความเข้มข้นของสารก่อภูมิแพ้ที่ได้รับ

2.4.3 อาการและชนิดการแพ้ (Kairis, 1998; Long *et al.*, 1998; Reddy, 1998; Lehrman, 1999)

การแพ้ในถุงมืออย่างธรรมชาติเป็นที่รู้จักกันมานาน โดยเป็นการแพ้ชนิด Type IV ซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับภูมิคุ้มกันของร่างกาย เป็นลักษณะผิวหนังอักเสบบริเวณที่สัมผัสกับยาง อีกชนิดหนึ่งของการแพ้ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้างภูมิคุ้มกันของร่างกายเป็นปฏิกิริยาของร่างกายที่เกิดขึ้นเพื่อต่อต้านสิ่งแปลกปลอมที่ได้รับ เรียกการแพ้ชนิดนี้ว่า การแพ้แบบ type I การเกิดการแพ้ในน้ำยางธรรมชาติเกี่ยวข้องกับการก่อโรค (antigen) หลายชนิดมีสารที่ก่อให้เกิดภูมิแพ้ (allergen) อย่างน้อย 6 ชนิด ที่เกี่ยวข้องกับการตอบสนองต่อการแพ้ (Aprem and Pal, 2002) อาการแพ้ที่เกิดขึ้นอาจแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแต่ละบุคคล และชนิดของสารที่ได้รับเข้าสู่ร่างกาย ซึ่งสามารถจำแนกอาการแพ้ได้ 3 ชนิด คือ

1. Irritant contact dermatitis (ICD) การแพ้ชนิดนี้ไม่เกี่ยวข้องกับภูมิคุ้มกันของร่างกาย เป็นการก่อให้เกิดการระคายเคืองตรงผิวสัมผัส โดยค่อยๆ เกิดทีละน้อย หรืออาจจะเกิดการแพ้ทันทีทันใด เช่น อาจเกิดเป็นผื่นแดง เกิดอาการคัน หรือผิวแตกเป็นสะเก็ดมีอาการปวดแสบ เนื่องจากการแพ้สารพวกน้ำยาล้างมือ ยาฆ่าเชื้อ สารเคมีในถุงมือยาง เช่น สารตัวเร่ง หรือการโดนความร้อน การแพ้ชนิดนี้เป็นสาเหตุให้เกิดการแพ้แบบที่ 1 และ 4 ได้

2. Type I เป็นชนิดที่เกิดขึ้นแบบฉับพลัน (Type I Immediate hypersensitivity) แสดงอาการภายใน 1 นาทีหรืออย่างน้อยไม่เกิน 2 ชั่วโมง เกี่ยวข้องกับ IgE antibody โดยแสดงอาการแพ้ที่บริเวณผิวหนัง ลักษณะเป็นผื่นลมพิษ หรือเกี่ยวกับระบบทางเดินหายใจ เช่น เยื่อจมูกอักเสบ (rhinitis) เยื่อตาขาวอักเสบ (conjunctivitis) โรคหืด (asthma) ความดันโลหิตต่ำ และอาจหมดสติแบบฉับพลันได้ ซึ่งการแพ้เหล่านี้เกิดจากโปรตีนและเอนติเจนที่อยู่ในน้ำยางธรรมชาติ

3. Type IV หรือ allergic contact dermatitis (ACD) หรือ Delayed hypersensitivity เป็นการแพ้ที่เกิดจากสารเคมีที่ใส่ถุงมือยางธรรมชาติ เป็นการแพ้ที่เกี่ยวข้องกับ T-cells (Cell mediated allergy) การแพ้จะจำกัดอยู่เฉพาะบริเวณผิวที่สัมผัสกับถุงมือเท่านั้น

และไม่เป็นสาเหตุให้เกิดการแพ้แบบที่ 1 โดยอาจจะมีอาการบวมแดง (erythema) มีตุ่มเล็กๆ บนผิวหนัง (papules) มีอาการคัน (pruritus) ทำให้ผิวหนังพุพอง (blister) และผิวหนังสะเก็ด (crust) โดยจะแสดงอาการภายใน 6 ถึง 48 ชั่วโมงหลังจากสัมผัส และเกิดการอักเสบพุพอง (eczema) ภายใน 48-96 ชั่วโมง เกิดจากสารตัวเร่งที่เติมในยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งกลุ่ม thiurams และ carbamates

2.4.4 ผู้ที่เสี่ยงต่อการแพ้

จากการศึกษาที่ผ่านมาๆ มา แนวโน้มการแพ้น้ำยางธรรมชาติในประชาชนโดยทั่วไปมีไม่ถึง 1% แต่จะมีกลุ่มบุคคลซึ่งมีความเสี่ยงต่อการแพ้สูง สามารถแบ่งเป็นกลุ่มได้ดังนี้

1. กลุ่มพนักงานที่ทำงานเกี่ยวกับการดูแลสุขภาพ (Healthcare worker) เป็นกลุ่มที่มีความเสี่ยงสูงเนื่องจากความถี่ของสัมผัสกับผลิตภัณฑ์จากน้ำยางมีมาก อาจทำให้เกิดการแพ้ได้
2. กลุ่มอาชีพที่มีกิจวัตรประจำวันต้องสัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยาง เช่น พนักงานใน greenhouse แม่บ้าน ช่างตัดผม และพนักงานในโรงงานถุงมือ การแพ้เกิดจากการสัมผัสโดยตรงกับผลิตภัณฑ์ยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งพนักงานในโรงงานซึ่งต้องสัมผัสกับทั้งสารเคมีที่ใช้ในผลิตภัณฑ์ยาง รวมทั้งการฟุ้งกระจายของสารก่อภูมิแพ้ต่างๆ ในบรรยากาศในโรงงาน และเข้าสู่ร่างกายทางระบบทางเดินหายใจ ทำให้เกิดอาการแพ้
3. เด็กที่มีความบกพร่องที่ผนังลำกระดูกสันหลังแต่กำเนิด (spina bifida children) หรือมีความผิดปกติอื่นๆ โดยกรรมพันธุ์ ซึ่งจำเป็นต้องมีการผ่าตัดหลายครั้ง กลุ่มนี้จะมีโอกาสต่อการแพ้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากน้ำยาง ซึ่งอาจพัฒนาขึ้นเป็นโรคภูมิแพ้ยางเนื่องจากการใช้ผลิตภัณฑ์ยางต่อเนื่องและเป็นเวลานาน

ความเสี่ยงของกลุ่มบุคคลเหล่านี้จะแตกต่างกันตามอาชีพ จากรายงานของ Alenius *et al.* (2002) พบว่าการเกิดภูมิแพ้แตกต่างกันตามกลุ่มอาชีพต่างๆ ดังนี้ กลุ่มพนักงานในโรงพยาบาลซึ่งทำงานเกี่ยวกับการดูแลสุขภาพมีอาการแพ้ 2.8-17% กลุ่มบุคคลที่มีอาชีพต้องสัมผัสกับผลิตภัณฑ์ยางในชีวิตประจำวันมีความเสี่ยง 5-11% และเด็กที่มีความผิดปกติทางพันธุกรรม มีความเสี่ยงมากที่สุดสูงถึง 23-65% นอกจากนี้พบว่ากลุ่มบุคคลที่มีประวัติการเป็นภูมิแพ้โดยกรรมพันธุ์ (atopy) และทำงานเกี่ยวกับการดูแลสุขภาพมีความเสี่ยงต่อการแพ้สูงกว่ากลุ่มที่ไม่เคยแสดงอาการแพ้ถึง 2.2-4.2 เท่า ในขณะที่ Yip (1997a) ได้รายงานภาวะการเสี่ยงต่อการแพ้ของกลุ่มบุคคลที่จัดว่ามีความเสี่ยงสูงแตกต่างจาก Alenius *et al.* (2002) เล็กน้อย กล่าวคือ กลุ่มพนักงานที่ทำงานเกี่ยวกับการดูแลสุขภาพมีอาการแพ้ 2.8-16.9% ในขณะที่เด็กที่มีความบกพร่องที่ลำกระดูก

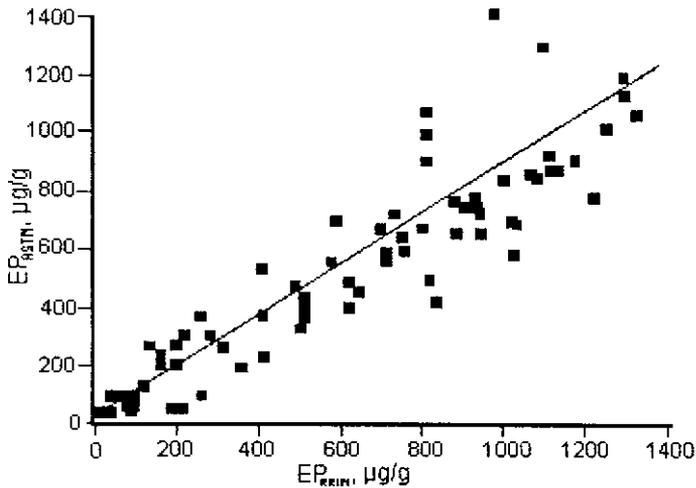
สั้นหลังแต่กำเนิดมีความเสี่ยง 32-50.6% และกลุ่มช่างตัดผมกับแม่บ้าน และพนักงานในโรงงาน
ยาง มีความเสี่ยง 8-9.7% และ 2-11% ตามลำดับ

นอกจากนี้พบว่าในยุโรปมีแนวโน้มการเสี่ยงต่อการแพ้ในเด็กที่มีความบกพร่องที่
ลำกระดูกสันหลังแต่กำเนิดน้อยกว่าในสหรัฐอเมริกาโดยไม่สามารถระบุสาเหตุที่แน่ชัดได้
(Alenius *et al.*, 2002) และความเสี่ยงต่อการเป็นภูมิแพ้ของบุคคลที่มีความเสี่ยงสูงในประเทศที่
เป็นผู้นำในการผลิตยางธรรมชาติ อย่างเช่น ประเทศมาเลเซีย และประเทศไทย มีเพียง 2% และ
3% ตามลำดับ (Azizah *et al.*, 1997; Teerartkul *et al.*, 1997)

2.4.5 การทดสอบการแพ้

วิธีการทดสอบการแพ้โปรตีนในน้ำยางธรรมชาติที่ใช้กันในปัจจุบันแบ่งเป็น 2 วิธี คือ

1. การวัดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ทั้งหมดที่มีอยู่ในยาง (Total extractable protein) โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น เทคนิคการพัฒนาดสี (Colorimetric measurement) ในมาตรฐาน ASTM modified Lowry method, RRIM modified Lowry method และ prEN 455-3 modified Lowry method เป็นต้น การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟี (Chromatographic analysis) เช่น RRIM SE-HPLC method และ Amino acid analysis by HPLC (Long *et al.*, 1998) นอกจากนี้ยังมีการวัดปริมาณสารก่อภูมิแพ้ในโปรตีนที่สกัดได้โดยใช้วิธี LEAP (Aprem and Pal, 2002) ซึ่งแต่ละเทคนิคที่ใช้จะมีความเหมาะสมกับแต่ละกรณี และให้ผลแตกต่างกัน จากรายงานของ Yip (1997b) ซึ่งศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโปรตีนที่สกัดได้จากวิธี RRIM (MS 1392:96P) และ ASTM (D 5712-95) ในถุงมือ 90 ตัวอย่าง พบว่าการทดสอบตามวิธี ASTM ให้ปริมาณโปรตีนที่สกัดได้ทั้งหมดอยู่ในช่วง 36-1377 $\mu\text{g/g}$ ซึ่งมีค่าเฉลี่ยและค่ากลางเท่ากับ 423 $\mu\text{g/g}$ และ 372 $\mu\text{g/g}$ ตามลำดับ ในขณะที่วิธี RRIM ให้ปริมาณโปรตีนทั้งหมด 19-1326 $\mu\text{g/g}$ โดยมีค่าเฉลี่ยและค่ากลางเท่ากับ 519 $\mu\text{g/g}$ และ 505 $\mu\text{g/g}$ ตามลำดับ นั่นคือ การทดสอบด้วยวิธี ASTM ให้ปริมาณโปรตีนที่ทดสอบได้ต่ำกว่าในวิธี RRIM 18.5% และให้ค่ากลางต่ำกว่าถึง 26.3% โดยในปริมาณโปรตีนช่วง 100-400 $\mu\text{g/g}$ วิธี RRIM จะให้ปริมาณโปรตีนสูงกว่าวิธี ASTM 25% แต่ในช่วงปริมาณโปรตีนต่ำ คือ ไม่เกิน 100 $\mu\text{g/g}$ ปริมาณโปรตีนที่ได้จากวิธี ASTM จะสูงกว่าด้วยวิธี RRIM 17.6% ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโปรตีนที่สกัดได้จากทั้งสองวิธีแสดงในรูปที่ 2.5

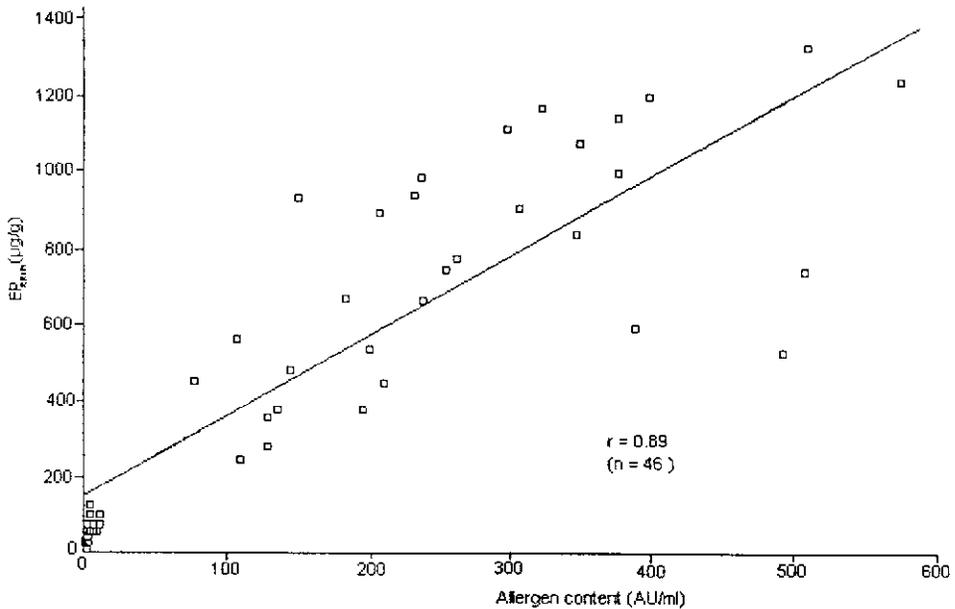


รูปที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโปรตีนที่สกัดได้จากวิธี ASTM (D 5712-95) กับ RRIM (1392:96P) ($r=0.93$, $P<0.001$, $n=90$) (Yip,1997b)

2. การวัดปริมาณการแพ้ (allergenicity or allergen content) สามารถวัดได้โดยใช้วิธี Skin prick test, IgE latex specific RAST-inhibition และ IgE latex specific ELISA-inhibition ทั้งสามวิธีนี้ วิธี Skin prick test ถือว่าเป็นวิธีที่มีความเหมาะสม เนื่องจากทดสอบได้ง่ายและสามารถทดสอบนอกห้องปฏิบัติการได้ (in-vivo test) แต่วิธีนี้มีความไวมากและอาจทำให้ผลคลาดเคลื่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกลุ่มตัวอย่างที่มีประวัติการเป็นภูมิแพ้โดยกรรมพันธุ์ซึ่งจะตอบสนองต่อการแพ้ได้ง่าย ในกรณีนี้การทดสอบด้วยอีกสองวิธีจะมีความเหมาะสมมากกว่า แต่ถ้าหากไม่มีมาตรฐานที่แน่นอนในการผสม IgE serum กับสารก่อภูมิแพ้จากน้ำยาง (latex allergen) ในแต่ละห้องปฏิบัติการก็อาจจะให้ผลที่แตกต่างกันได้ อย่างไรก็ตามจากการทดสอบของ AlaSTAT (Diagnostic Products Corporation), Immuno-CAP (Pharmacia-UpJohn) และ HY-TEC EIA (Hycor.) ทั้งสามวิธีให้ผลการทดสอบเป็นที่น่าพอใจ ซึ่งทางองค์การอาหารและยาแห่งชาติ (Food and Drug Administration, FDA) ประเทศสหรัฐอเมริกา ยืนยันให้ใช้เป็นวิธีการทดสอบการแพ้ได้ (Alenius *et al.*, 2002; Long *et al.*, 1998; Yip, 1997b)

Yip *et al.* (1997) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโปรตีนละลายน้ำที่สกัดได้ด้วยวิธี RRIM modified lowry method กับปริมาณการแพ้จากวิธี specific IgE-ELISA-inhibition โดยใช้สารก่อภูมิแพ้มาตรฐาน (reference allergy) จากซีรัมโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ และ IgE antibody ของทั้งผู้ใหญ่และเด็กที่มีความบกพร่องที่ลำกระดูกสันหลังตั้งแต่กำเนิด (spina bifida) ในกลุ่ม 46 ยี่ห้อ พบว่ามีปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้อยู่ในช่วง 20 µg/g ถึง 1290 µg/g และปริมาณสารก่อภูมิแพ้ (allergen content) ที่วัดได้ตั้งแต่ 1-570 AU/ml. (arbitrary allergy units)

โดยปริมาณการแพ้มีความสัมพันธ์กับปริมาณโปรตีนละลายน้ำที่สกัดได้ แสดงความสัมพันธ์ดังรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นว่าถุงมือที่มีปริมาณโปรตีนละลายน้ำสูงมักจะมีปริมาณการแพ้สูง และในถุงมือที่มีปริมาณโปรตีนต่ำอยู่ในช่วงไม่เกิน 100 µg/g จะมีปริมาณการแพ้ต่ำมาก คือ ไม่เกิน 9 AU/ml.



รูปที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโปรตีนละลายน้ำที่สกัดได้ด้วยวิธี RRIM modified lowry method กับปริมาณการแพ้จากวิธี IgE-ELISA-inhibition ($r=0.89$, $p<0.001$, $n=46$) (Yip *et al.*, 1997)

จากการศึกษาส่วนใหญ่ปริมาณโปรตีนที่วัดได้จากวิธี modified lowry method มีความสัมพันธ์กับปริมาณการแพ้ที่วัดได้จากวิธี skin prick test หรือ human IgE based immunologic inhibition แต่ในบางกรณีปริมาณโปรตีนทั้งหมดในถุงมือมักจะมีค่าสูงเกินความเป็นจริง เนื่องจากโปรตีนอื่นๆ เช่น casein ที่ใช้ในระหว่างกระบวนการผลิตอาจมีผลให้ปริมาณโปรตีนที่สกัดได้ในถุงมือเพิ่มขึ้น ดังนั้นการวัดระดับของโปรตีนอย่างเดียวไม่เพียงพอที่จะบอกถึงความปลอดภัยจากถุงมืออย่างธรรมชาติ (Alenius *et al.*, 2002)

2.5 วิธีลดปริมาณโปรตีนในถุงมือยาง

จากปัญหาการแพ้โปรตีนทำให้องค์กรต่างๆ ให้ความสนใจและมีมาตรการต่างๆ ในการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ที่ผลิตจากน้ำยางธรรมชาติอย่างเช่น ถุงมือแพทย์ มีการศึกษาแนวทางต่างๆ ในการลดปริมาณโปรตีนในถุงมือยาง เพื่อให้ผู้ใช้ผลิตภัณฑ์เกิดความมั่นใจในความปลอดภัย ซึ่งแบ่งได้เป็น 3 แนวทาง ดังนี้

2.5.1 การปรับสูตรยาง

การปรับสูตรยางสามารถทำได้โดยการใช้น้ำยางชนิดอื่นที่ไม่ใช่น้ำยางธรรมชาติ หรือการเติมสารอื่นๆ เข้าไปในสูตรน้ำยางเพื่อดูดซับโปรตีน เช่น ซิลิกา เป็นต้น

2.5.1.1 การใช้น้ำยางสังเคราะห์ (Morris, 1994)

ในการผลิตถุงมือที่ทำผ่านมาพบว่า 99% ของถุงมือผ่าตัด และ 85% ของถุงมือตรวจ จะผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์อื่นๆ โดยส่วนใหญ่จะผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ เนื่องจากนอกจากจะมีราคาไม่แพงแล้วยังให้ความแข็งแรงสูง สามารถยืดหยุ่นได้มาก และมีความอ่อนนุ่ม ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมากสำหรับผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์ นอกจากนี้น้ำยางธรรมชาติยังสามารถผลิตเป็นแผ่นฟิล์มบางได้ดีโดยไม่มีปัญหาเรื่อง น้ำยางสังเคราะห์ โดยส่วนใหญ่จะให้สมบัติด้อยกว่ายางธรรมชาติ แต่เนื่องจากเชื่อว่าจะสามารถเพิ่มความปลอดภัยจากการเสี่ยงต่อการแพ้ยางธรรมชาติได้ จึงได้คิดค้นการผลิตถุงมือจากยางสังเคราะห์ขึ้น น้ำยางสังเคราะห์ที่ใช้ในการผลิตถุงมือ เช่น

- Plasticised Poly(vinyl chloride) (Esemplare, 1991; Vande *et al.*, 2000) หรือ PVC หรือ vinyl โดยปกติ PVC จะแข็งและไม่มีความเป็นยาง แต่เมื่อใส่สารพลาสติกไซเซอร์ (plasticiser) เข้าไปทำให้มีความยืดหยุ่น สามารถใช้ผลิตเป็นถุงมือหรือใช้เป็นสารเคลือบในถุงมือได้ ในสหรัฐอเมริกาถุงมือที่ผลิตจาก PVC มีส่วนแบ่งการตลาดประมาณ 14% PVC มีข้อดีที่ราคาถูกให้ถุงมือทนต่อพวกกรด น้ำมัน และปิโตรเลียมไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ได้ดี แต่มักจะมีมีความยืดหยุ่นต่ำและความต้านทานต่อแรงดึงและการฉีกขาดต่ำกว่ายางธรรมชาติ และไม่แนบสนิทกับมือให้ความรู้สึกสัมผัสมือต่ำ (tactile feeling) นอกจากนี้ PVC ถือว่าไม่ใช่วัสดุที่ปลอดภัยจากการแพ้ เนื่องจากเคยมีรายงานการแพ้ถุงมือจาก PVC และ มอนอเมอร์ที่ใช้ในการผลิต PVC ซึ่งคือ vinyl chloride เป็นสารอันตรายในกระบวนการผลิตและการกำจัดถุงมือหลังจากการใช้งาน

- Polyurethane ยูรีเทนใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์บางชนิด ผลิตภัณฑ์จากยูรีเทนมีความต้านทานต่อแรงดึงสูง อาจจะถูกกว่าจากยางธรรมชาติ แต่มักจะมีโมดูลัสสูงและยืดหยุ่นได้น้อย ถ้าหากใช้ในการผลิตถุงมือจะทำให้สวมใส่ไม่สบาย นอกจากนี้ยูรีเทนเป็นวัสดุที่มีราคาแพง และยูรีเทนเตรียมจากสารตั้งต้นที่เป็นพิษ คือ ไอโซไซยาเนต (isocyanate) ซึ่งอาจก่อให้เกิดอันตรายในระหว่างกระบวนการผลิตและกำจัดหลังจากการใช้งาน นอกจากนี้การเผาไหม้จะให้สารไซยาไนด์ (cyanide) ซึ่งมีพิษร้ายแรงกว่าไอโซไซยาเนต

- Acrylonitrile-butadiene rubber latex and Chloroprene latex ถุงมือจากน้ำยาง NBR มีข้อดีที่สามารถทนต่อการบวมพองในน้ำมันได้ดี ในขณะที่ถุงมือของน้ำยางนีโอพรีนสามารถทน

ต่อสารเคมีได้ดี แต่น้ำยางทั้งสองชนิดนี้มักจะให้ความต้านทานต่อแรงดึงต่ำ ในขณะที่โมดูลัสสูง จึงมักจะเกิดความล้าในการใช้งาน น้ำยาง NBR ที่ใช้ในงานจุ่มมักจะเป็นชนิดที่มีคาร์บอกซิลิก เนื่องจากจะให้ wet gel strength สูง และผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความแข็งแรงและต้านทานต่อการสึกหรอได้ดี ตัวอย่างสูตรน้ำยาง NBR และน้ำยางนีโอพรีน ที่ใช้ในงานจุ่ม แสดงในตารางที่ 2.4 และ 2.5

ตารางที่ 2.4 ตัวอย่างสูตรน้ำยาง NBR ที่ใช้ในการจุ่มถุงมือ

Ingredient	Dry weight
Carboxylated NBR latex (40% TSC)	100
Ammonia (16% solution)	0.5
Stabilizers (10% solution)	0.5
Thickener (10% solution)	0.015
Sulphur 50%	1.5
ZDC 50%	2
ZnO 50%	2.5
Titanium dioxide 50%	2
Pigment	As required

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสูตรน้ำยางนีโอพรีนที่ใช้ในการจุ่มถุงมือ

Ingredient	Dry weight
Chloroprene latex (50% TSC)	100
Sodium sulphated methyl oleate (33% solution)	1
Sodium n-dodecyl sulphate (10% solution)	0.1
Thickener (10% solution)	0.025
ZnO 50%	7.5
Sulphur 50%	1
Diphenyl guanidine 50%	1
Thiocarbaniline 50%	1

ยางทั้งสองชนิดนี้มักจะมีมอนอเมอร์ที่เป็นพิษเหลือตกค้างอยู่ในน้ำยาง ปริมาณสารตกค้างสูงสุดที่ยอมรับได้สำหรับ acrylonitrile และ chloroprene กำหนดให้ไม่เกิน 2 ppm. และ 10 ppm. ตามลำดับ (Morris, 1994)

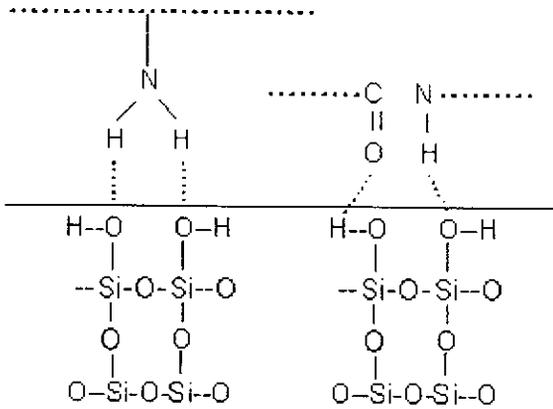
- Styrene copolymer, Styrene-butadiene rubber (SBR) และ carboxylated SBR มีการใช้งานในรูปน้ำยางมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมการเคลือบกระดาษและยางรองพรหม ซึ่งไม่ต้องการความแข็งแรงสูง ยาง SBR ไม่ใช้ผลิตผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์เนื่องจากมีความแข็งแรงต่ำมาก แต่ block copolymer ของสไตรีน ให้ความแข็งแรงดีและเริ่มใช้ในถุงมือแพทย์ เช่น styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), styrene-butadiene-styrene (SIBS) เป็นต้น (Plamthottam and Callos, 1998) และทำนองเดียวกับยางสังเคราะห์หลายๆ ชนิด มอนอเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียม copolymer มีความเป็นพิษ

Said (2002) ศึกษาอายุการใช้งานของถุงมือ โดยนำถุงมือแพทย์มาทดสอบความล้าภายใต้สภาวะที่กำหนดซึ่งใกล้เคียงกับการใช้งาน จนกระทั่งถุงมือเป็นรูหรือฉีกขาด พบว่าถุงมือยางธรรมชาติส่วนใหญ่จะเสื่อมโดยเกิดเป็นรูหรือฉีกขาดบริเวณใกล้ฐานของนิ้วมือ ในขณะที่การเสื่อมของถุงมือไนไตรล์และ PVC ส่วนใหญ่จะเกิดจากการฉีกขาด และอายุการล้า (fatigue live) ของถุงมือผ่าตัดและถุงมือตรวจที่ทดสอบโดยให้ยึด 50% ด้วยความถี่ 0.5 รอบต่อวินาที มีค่าเกิน 1000 รอบ ส่วนถุงมือตรวจของยางไนไตรล์และ PVC มีค่าไม่เกิน 400 รอบ และในถุงมือ PVC ความต้านทานต่อการล้าจะเพิ่มขึ้นเมื่อความแข็งตึง (stiffness) ของถุงมือลดลง หลังการบ่มเร่งถุงมือ PVC มีอายุการล้าเพิ่มขึ้น แต่ก็ยังคงต่ำกว่ายางธรรมชาติ

ยางสังเคราะห์อาจจะลดปัญหาการแพ้โปรตีนจากน้ำยางธรรมชาติได้ แต่ยังไม่สามารถสรุปได้ว่าการใช้ยางสังเคราะห์แทนยางธรรมชาติ จะไม่ก่อให้เกิดปัญหาต่อสุขภาพ ปัญหาการแพ้โปรตีนพบมากเฉพาะในกลุ่มบุคคลที่ไวต่อโปรตีนเท่านั้น สำหรับประชาชนทั่วไปมีการแพ้ไม่ถึง 1% แต่หากมีการใช้ยางสังเคราะห์แทนยางธรรมชาติ ปัญหาสุขภาพที่เกิดขึ้นไม่เฉพาะการเกิดภูมิแพ้แต่จะรวมถึงความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็ง และพิษของสารเคมีต่างๆ ที่ได้รับ (Morris, 1994) นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์จากยางสังเคราะห์ทั้งในรูปของผลิตภัณฑ์จากน้ำยางและยางแห้ง แม้จะไม่มีส่วนประกอบของโปรตีน แต่มีสารในระบบการวัลคาไนซ์ และสารป้องกันการจับตัว ซึ่งสามารถทำให้เกิดการไหม้ของผิวหนัง (Irritant contact) เกิดเป็นการแพ้แบบ Type IV ได้ (Long et al., 1998)

2.5.1.2 การเติมสารดูดซับโปรตีน

การลดปริมาณโปรตีนโดยการเติมสารที่ไวผิว เช่น ซิลิกา เป็นตัวดูดซับโปรตีน โปรตีนเป็นสารที่มีขั้วซึ่งสามารถถูกดูดซับได้ด้วยสารที่ไวผิว เช่น ซิลิกา โดยเฉพาะอย่างยิ่ง Fume silica ซึ่งเป็นสารตัวเติมที่มีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวสูง (ประมาณ 50-400 m²/g) และมีสมบัติเป็น Hydrophilic nature โดยซิลิกาจะยึดโปรตีนที่มีขั้วได้โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโปรตีน ดังรูป 2.7



รูปที่ 2.7 พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างโปรตีนกับผิวของซิลิกา

Anand (1996) ศึกษาการลดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ โดยการปรับสูตรการทำถุงมือโดยเติมซิลิกาในสูตรน้ำยางประมาณ 1.5% wt. แล้วเปรียบเทียบสภาวะการล้างต่างๆ พบว่าการล้างแบบ wet gel 2 นาที ร่วมกับการล้างหลังการวัลคาไนซ์ 30 วินาที สามารถลดปริมาณโปรตีนที่สกัดได้เหลือน้อยกว่า 50 $\mu\text{g/g}$ ในขณะที่ในสูตรที่ไม่ใส่ซิลิกาจะให้ปริมาณโปรตีนประมาณ 400 $\mu\text{g/g}$

2.5.2 การขจัดโปรตีนจากถุงมือ

การขจัดโปรตีนออกจากถุงมือ สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางโดยการใช้น้ำยางโปรตีนต่ำ การปรับปรุงการล้าง (leaching) ในกระบวนการผลิต และการทำคลอรีนชัน (chlorination) (Ng *et al.*, 1994)

2.5.2.1 การใช้น้ำยางโปรตีนต่ำ การใช้น้ำยางโปรตีนต่ำในการผลิตมีวัตถุประสงค์เพื่อ (Aprem and Pal, 2002)

1. ป้องกันไม่ให้เกิดผลิตภัณฑ์จากน้ำยางที่มีปริมาณโปรตีนสูง ซึ่งจะทำให้เกิดการแพ้ในกลุ่มบุคคลที่ไวต่อการตอบสนอง ออกสู่ตลาด
2. เพื่อให้มั่นใจในความปลอดภัยจากการใช้ผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์
3. ถุงมือที่มีปริมาณโปรตีนต่ำย่อมก่อให้เกิดการแพ้ได้น้อย

การใช้น้ำยางโปรตีนต่ำสามารถลดปริมาณโปรตีนในถุงมือได้ต่ำถึง 3 เท่าตัว (สุริยา, 2542) ข้อแนะนำสำหรับการใช้น้ำยางโปรตีนต่ำในการทำถุงมือ คือ น้ำยางโปรตีนต่ำมีความเสถียรต่ำกว่า น้ำยางปกติ และมีค่า MST ต่ำ จะเป็นเม็ดหรือเป็นก้อนได้ง่าย ไม่เหมาะที่จะกวนน้ำยางคอมปาวด์เป็นเวลานานหรือต่อเนื่องตลอด โปรตีนในน้ำยางบางตัวมีสมบัติเป็นสารแอนติออกซิแดนท์ (antioxidant) ที่ดี การเอาโปรตีนออกจากน้ำยาง อาจจำเป็นที่จะต้องเพิ่มสารแอนติออกซิแดนท์

ให้มากกว่าปกติ และน้ำยางโปรตีนต่ำจะวัดค่าไนโตรเจนต่ำกว่าน้ำยางธรรมชาติอาจจำเป็นต้องปรับสูตรยาง หรือ ปรับสภาวะการอบ (พรพรรณ, 2542)

การเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำโดยใช้เอนไซม์ชนิดต่างๆ

การใช้เอนไซม์อัลคาเลสและปาเปน พรลิตธี (2539) ศึกษาการเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำจากน้ำยางสด โดยใช้เอนไซม์อัลคาเลส (alcalase) ในปริมาณ 0.2 phr ในน้ำยางสดแล้วควบคุม pH ที่ 7.5 โดยใช้โซเดียมลอริลซัลเฟตเป็นสารเพิ่มความเสถียร และกำหนดให้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำยางไปเซนตริฟิวส์และจับตัวด้วยอะซีโตน ทำให้แห้งแล้วทดสอบพบว่ามีไนโตรเจนในยางประมาณ 0.132 % ในขณะที่ โยธิน (2539) รายงานการใช้เอนไซม์อัลคาเลสและปาเปน ว่า ประสิทธิภาพการขจัดโปรตีนออกขึ้นอยู่กับ pH ของน้ำยาง เวลาในการย่อย และปริมาณเอนไซม์ อัลคาเลสและปาเปนทำงานได้ดีที่สุดที่ pH 7.5-8.0 และ 6.5 ในระดับปริมาณเอนไซม์ 0.2 และ 1.2 ส่วนในยาง 100 ส่วน และระยะเวลาในการขจัดโปรตีนได้ดีที่สุดคือ ตั้งแต่ 20 ชั่วโมง และ 15 ชั่วโมง เป็นต้นไป ตามลำดับ

การใช้เอนไซม์ Opticlean เกริกฤทธิ์ (2541) ศึกษาการเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำ โดยใช้เอนไซม์ Opticlean ในการย่อยสลายโปรตีน พบว่า ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้ในน้ำยางชั้นที่ยังไม่วัลคาไนซ์มีปริมาณ 300 $\mu\text{g/g}$ เมื่อนำมาทำถุงมือซึ่งต้องผ่านการวัลคาไนซ์ปริมาณโปรตีนเพิ่มขึ้นเป็น 828.6 $\mu\text{g/g}$ แต่หลังจากย่อยน้ำยางด้วยเอนไซม์ Opticlean 0.03 % เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วเซนตริฟิวส์ 1 ครั้ง โปรตีนละลายน้ำได้เหลือเพียง 116.4 ไมโครกรัม/กรัม และการล้างถุงมือหลังการวัลคาไนซ์จะช่วยลดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ พบว่า ถุงมือจากน้ำยางชั้นโปรตีนต่ำที่ใช้เอนไซม์ Opticlean 0.03 % เมื่อล้างด้วย 3% NaOH ที่ 70°C เป็นเวลา 10 นาที สามารถลดปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้เหลือเพียง 48.3 $\mu\text{g/g}$ และ ชาญวิทย์ (2541) รายงานเพิ่มเติมว่าการใช้เอนไซม์ Opticlean ในน้ำยางสด ทำให้ค่าความเสถียรเชิงกล (MST) ของน้ำยางชั้นที่เตรียมได้มีค่าลดลง จึงจำเป็นต้องใส่สบูลงในน้ำยางสดจึงจะสามารถนำไปเซนตริฟิวส์ได้ตามปกติได้ และปริมาณไนโตรเจนและโปรตีนละลายน้ำได้จะลดลงตามปริมาณของเอนไซม์ที่ใช้ และระยะเวลาในการบ่มน้ำยางสดกับเอนไซม์ก่อนการเซนตริฟิวส์ ด้วยวิธีการนี้ทำให้ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้จากถุงมือก่อนการ Leaching เหลือเพียง 140 $\mu\text{g/g}$ และถ้านำน้ำยางชั้นดังกล่าวไปเซนตริฟิวส์ครั้งที่ 2 จะทำให้เหลือปริมาณโปรตีนเพียง 65 $\mu\text{g/g}$

สุรียา (2542) ทำผลึกภัณฑ์ถุงมือจากน้ำยางโปรตีนต่ำโดยเตรียมน้ำยางชั้นโปรตีนต่ำจากการใช้เอนไซม์กับสบูใส่ลงในน้ำยางสด ตั้งทิ้งไว้แล้วเซนตริฟิวส์ได้น้ำยางชั้นที่มีปริมาณไนโตรเจนลดลงต่ำกว่าเดิมถึง 3 เท่าตัว โดยน้ำยางชั้นที่ได้จะมีค่า MST ต่ำกว่าน้ำยางชั้นธรรมดา และเมื่อ

เก็บไว้เป็นเวลา 3 เดือน แล้วนำมาผสมสารเคมีเพื่อทำถุงมือยาง พบว่า สมบัติด้านระดับการวัลคาไนซ์ของน้ำยาง (Chloroform No.), ความหนืด และความตึงผิว ไม่แตกต่างจากน้ำยางชั้นธรรมดา แต่มีอัตราการวัลคาไนซ์จากการบวมพองในทุโลอินช้ากว่า และปริมาณโปรตีนในขณะที่ยังไม่ได้ผ่านการล้าง หรือล้างด้วย จากน้ำยางชั้นโปรตีนต่ำและน้ำยางชั้นธรรมดาจะมีค่าแตกต่างกันมาก แต่เมื่อล้างถุงมือด้วยสารละลาย 3% NaOH ที่ 70°C เวลา 30 นาที ปริมาณโปรตีนที่สกัดได้จากถุงมือทั้งสองแบบจะลดลงอย่างมาก จนเกือบไม่มีความแตกต่างกันระหว่างน้ำยางชั้นโปรตีนต่ำกับน้ำยางชั้นธรรมดา

Ichikawa *et al.* (1993) ศึกษาสมบัติของน้ำยางโปรตีนต่ำที่เตรียมโดยใช้ น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงที่เจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ได้ความเข้มข้น 10% แล้วเติม Sodium naphthenate 0.12% ปรับ pH ให้ได้ 9.2 โดยใช้ Sodium dihydrogenphosphate แล้วเติมเอนไซม์อัลคาเลสลงไปย่อยสลายโปรตีน ตั้งน้ำยางไว้ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเซนติฟิวจ์ที่ความเร็ว 11,000 รอบ/นาที เป็นเวลา 30 นาที จำนวน 3 ครั้ง โดยแต่ละครั้งนำไปเจือจางด้วยน้ำแล้วเติมสารเพิ่มความเสถียรลงไปใหม่ พบว่าปริมาณไนโตรเจนในน้ำยางลดลงเหลือ 0.008 % จากน้ำยางชั้นธรรมดาซึ่งมีปริมาณไนโตรเจน 0.56 % เมื่อนำน้ำยางที่ได้มาผสมสารเคมีแล้วทดสอบสมบัติของยางวัลคาไนซ์ พบว่า ความต้านทานต่อแรงดึงของน้ำยางโปรตีนต่ำใกล้เคียงกับน้ำยางชั้นธรรมดา ส่วนค่าโมดูลัสที่ระยะยืด 500% มีค่าต่ำกว่าและเปอร์เซ็นต์การยืดขาดสูงกว่าน้ำยางชั้นธรรมดา

2.5.2.2 การปรับปรุงการล้าง (leaching) ในกระบวนการผลิต

การล้าง (leaching) เป็นกระบวนการที่จำเป็นสำหรับการทำผลิตภัณฑ์จากการจุ่ม เพื่อกำจัดสารตกค้างที่สามารถละลายน้ำออกไป เช่น $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ที่เหลือจากกระบวนการจุ่ม สารที่ไม่ใช่ยางที่สามารถละลายน้ำได้ เช่น โปรตีน สารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมน้ำยางคอมปาวด์ วิธีการล้างมี 2 แบบ คือ wet gel leaching เป็นการล้างหลังจากยางเกิดการเจลก่อนการอบแห้งและวัลคาไนซ์ ซึ่งมักจะทำในสายงานการผลิต (on-line) และ dry film leaching จะล้างหลังจากผลิตภัณฑ์เกิดการวัลคาไนซ์และถอดออกจากแบบพิมพ์ มักจะล้างนอกสายงานการผลิต (off-line) ซึ่งเวลาที่ใช้ในการล้างขึ้นอยู่กับชนิดของผลิตภัณฑ์ต่างๆ การล้างเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งความต้านทานต่อแรงดึง ลักษณะผิวและสีของผลิตภัณฑ์ และป้องกันการซึมออกมาที่ผิว (bloom) ของสารเคมีต่างๆ (Aprem and Pol, 2002)

การเพิ่มขึ้นของโมดูลัสและความต้านทานต่อแรงดึงในแผ่นฟิล์มที่ผ่านการล้าง เกี่ยวข้องกับสมดุลการพองตัว (equilibrium swelling) ของยาง แผ่นฟิล์มที่ผ่านการล้างค่อนข้างจะมีสมดุล

การพองตัวสูงกว่าฟิล์มที่ไม่ได้ล้างซึ่งจะเห็นได้ชัดในยางที่มีการใช้กำมะถันต่ำ การเปลี่ยนแปลงของสมมูลการพองตัวทำให้ความสามารถในการเคลื่อนไหว (mobility) ซึ่งศึกษาโดยใช้เครื่อง NMR (Nuclear Magnetic Resonance) และ DSC (Differential Scanning Colorimeter) ของพอลิเมอร์เปลี่ยนไป ฟิล์มที่ผ่านการล้างสามารถเคลื่อนไหวได้มากกว่าฟิล์มที่ไม่ล้าง เนื่องจากส่วนที่ไม่ใช่ยางถูกขจัดออกไปทำให้ปริมาตรอิสระ (free volume) ของยางเพิ่มขึ้น (Hashim and Fauzi, 2002)

โปรตีนละลายน้ำได้ใน wet latex film จะเคลื่อนย้าย (migration) สู่มิวทั้งสองด้าน โดยการระเหยของน้ำในแผ่นฟิล์ม ในการผลิตถุงมือเมื่ออบฟิล์มยางบนแบบพิมพ์โปรตีนส่วนใหญ่จะเคลื่อนย้ายมาอยู่ที่มิว ทำให้มิวด้านนอกมีการกระจายตัวของโปรตีนสูงกว่ามิวด้านในซึ่งติดกับแบบพิมพ์ (Darlymple and Audey, 1993) ซึ่งมิวด้านนอกอาจมีโปรตีนสูงกว่ามิวด้านในถึงมากกว่า 20 เท่า (Yeang and Yusof, 1993; Yeang *et al.*, 1993) โปรตีนส่วนนี้ส่วนใหญ่สามารถจะล้างออกไปได้ในระหว่างกระบวนการผลิต นลินี (2541) รายงานว่า การล้างถุงมือสามารถลดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ได้มาก และการล้างแบบ Dry film leaching อย่างเดียว 30 นาที ให้ปริมาณโปรตีนไม่ต่างจากการล้างแบบ Wet gel leaching แล้วตามด้วย Dry film leaching คือ ให้ปริมาณโปรตีนประมาณ 30 $\mu\text{g/g}$ และถ้าเพิ่มเวลาในการทำ Dry film leaching เป็น 60 นาที ปริมาณโปรตีนจะลดลงเหลือประมาณ 14 $\mu\text{g/g}$ แต่การล้างแบบ Wet gel leaching ในน้ำ 80°C เป็นเวลา 10 นาที แล้วตามด้วย Dry film leaching ใน 5 % NaOH ที่ 80°C มีประสิทธิภาพในการลดโปรตีนมากที่สุด คือ สามารถลดปริมาณโปรตีนเหลือเพียงไม่ถึง 10 $\mu\text{g/g}$

Ng *et al.* (1994) รายงานว่า การจุ่มถุงมือลงในถังน้ำแบ่งทันที 1 นาที หลังจากอบแห้ง จะสามารถลดปริมาณโปรตีนได้มากกว่าการจุ่มน้ำแบ่งก่อนการอบแห้งถึง 80% และการล้างแบบ wet gel leaching ที่ 50°C นาน 5 นาที ร่วมกับการทำ dry film leaching 1-10 นาที สามารถลดปริมาณโปรตีนได้มากกว่า 90% ปริมาณโปรตีนที่เหลือประมาณ 40 $\mu\text{g/g}$ นอกจากนี้การฉีดน้ำล้างถุงมือโดยตรงในชุดการผลิต (direct water spray) เป็นเวลา 30 วินาที ร่วมกับการล้างแบบ wet gel leaching สามารถลดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้เหลือไม่ถึง 100 $\mu\text{g/g}$ ซึ่งให้ผลต่อการตอบสนองการแพ้โดยวิธี skin prick test ไม่เกิน 10% นอกจากนี้ประสิทธิภาพในการล้างโปรตีนขึ้นอยู่กับความหนาของแผ่นฟิล์มและเปอร์เซ็นต์เนื้อยางในน้ำยางที่ใช้เตรียมแผ่นฟิล์ม Yeang *et al.* (1995) รายงานการศึกษาการล้างแบบ wet gel leaching ของแผ่นฟิล์มบาง (0.15 มม. ขณะแห้ง) กับแผ่นฟิล์มหนา (0.25-0.35 มม.) โดยการล้างเป็นเวลา 1-3 นาที ด้วยน้ำ หลังจากอบให้เกิดการเจลที่ 100°C พบว่าปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ในฟิล์มบางลดลงในขณะที่ฟิล์มเพิ่มขึ้น

นอกจากนี้แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางที่มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 40% ให้ปริมาณโปรตีนละลายน้ำสูงกว่าในฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยาง 60% DRC อย่างมีนัยสำคัญ (เมื่อความหนาของแผ่นฟิล์มเท่ากัน) จากการศึกษาเขาสรุปว่า การล้างแบบ wet gel leaching ไม่ค่อยมีผลต่อการลดปริมาณโปรตีน เนื่องจากช่วงเวลาในการเคลื่อนย้ายของโปรตีนสู่ผิวยางสั้นเกินไป ทำให้โปรตีนส่วนใหญ่ยังอยู่ในเนื้อยาง และจะเคลื่อนสู่ผิวในระหว่างการอบแห้งและวัลคาไนซ์ การล้างแบบ dry film leaching จึงมีประสิทธิภาพในการขจัดโปรตีนได้มากกว่า และ Eng *et al.* (1999) รายงานเพิ่มเติมว่าการใช้คลื่นอุลตราโซนิก (ultrasonic wave) 47 KHz ในกระบวนการล้างจะช่วยเร่งให้โปรตีนละลายน้ำได้ลดลงเร็วกว่าการล้างด้วยน้ำธรรมดา เนื่องจากคลื่นอุลตราโซนิกจะไปเร่งการเคลื่อนย้าย (migration) ของโปรตีนในเนื้อยางสู่ผิวยางให้เกิดเร็วขึ้น ทำให้สามารถลดปริมาณโปรตีนได้ในเวลาสั้นและแม้ว่าคลื่นนี้จะสามารถทำให้เกิดการ devulcanization ในยางวัลคาไนซ์ แต่พบว่าสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงก่อนและหลังการบ่มแรงไม่เปลี่ยนแปลง

2.5.2.3 การปรับสภาพผิวของถุงมือโดยวิธีฮาโลจิเนชัน (Halogenation)

การทำฮาโลจิเนชันผิวของถุงมือ เป็นการปรับสภาพผิวของยาง โดยจะทำให้ผิวของถุงมือสั่น ไม่เหนียวติดกันโดยไม่จำเป็นต้องใช้แป้ง สารละลายที่ใช้ในการทำฮาโลจิเนชันมี 3 ชนิด คือ น้ำคลอรีน, สารละลาย sodium hypochloride และน้ำโบรมีน โดยน้ำคลอรีนจะเปลี่ยนสีผิวของยางน้อยกว่าสารเคมีอีก 2 ชนิด และสามารถลดความเสียหายได้พอๆ กับน้ำโบรมีน และดีกว่า sodium hypochloride ในการทำคลอรีเนชันระยะเวลาที่ใช้จะขึ้นอยู่กับปริมาณกำมะถันในสูตรยาง โดยปกติถ้าสูตรยางมีกำมะถัน 1.5-1.75 phr ใช้เวลา 4-7 นาที ก็เพียงพอในการลดความเหนียวของผิว แต่ถ้ากำมะถันน้อยกว่านี้ จะต้องใช้ระยะเวลาให้นานขึ้น นอกจากนี้สัดส่วนของปริมาณน้ำคลอรีนจะต้องให้เหมาะสมกับพื้นที่ผิวยาง เพื่อให้มีปริมาณคลอรีนเพียงพอที่จะครอบคลุมผิวยางทั้งหมด ซึ่งอาจจะใช้ ประมาณ 6 มล. ต่อพื้นที่ผิวยาง 10 ตร.ซม. ภูวนาท (2541) รายงานว่า การทำคลอรีเนชันที่อุณหภูมิห้องนาน 1 นาที ด้วยน้ำคลอรีนเข้มข้นประมาณ 1% จะสามารถลดความเสียหายระหว่างผิวยางกับยางได้ 70% แต่การทำคลอรีเนชันเป็นเวลานาน (เกิน 5 นาที) จะทำให้ยางแข็งและผิวจะแตกเมื่อดึง

ตัวอย่างการทำคลอรีเนชันแบบหนึ่งซึ่งควบคุมปริมาณการคลอรีเนชันบนผิวถุงมือด้านในและด้านนอกให้มีระดับการคลอรีเนชันต่างๆ กัน คือ นำถุงมือที่อยู่ในแบบพิมพ์ไปแช่ในสารละลาย sodium hypochloride ที่มีปริมาณคลอรีนประมาณ 1-1.5% ก่อน จากนั้นก็แช่ถุงมือในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นประมาณ 0.1-0.2% แล้วนำไปล้างน้ำจนคลอรีนออกหมด ถอดถุงมือออกจากแบบพิมพ์ พลิกกลับด้านแล้วสวมเข้ากับแบบรูปมือ นำไปทำแบบขั้นตอนเดิม แต่ที่

ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น แล้วล้างออกจนหมด วิธีการนี้จะได้ผลทั้งสองด้านของถุงมือที่มีระดับความสิ้นแตกต่างกัน และสามารถลดปริมาณของเสียสู่สิ่งแวดล้อมได้ด้วย (Momose and Nakano, 1988)

การทำคลอรีนชันสามารถลดปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ในถุงมือได้มาก ภูวนาท (2541) รายงานว่าปริมาณโปรตีนลดลงเกือบ 10 เท่า ซึ่งสามารถลดปริมาณโปรตีนจาก 655 $\mu\text{g/g}$ เหลือเพียง 73 $\mu\text{g/g}$ นอกจากนี้การทำคลอรีนชันยังทำให้ปริมาณ nitrosamine (*N*-nitroso-di-butyl-amine) และ nitrosatable content (*N*-di-butyl-amine) ในถุงมือลดลง โดยการทำคลอรีนชันที่ผิวทั้งสองด้าน ด้านละ 3 นาที สามารถลดปริมาณ nitrosamine จาก 33 p.p.b. เหลือเพียงไม่ถึง 10 p.p.b. ในขณะที่การทำคลอรีนชันเพียงด้านเดียว 6 นาที จะให้ nitrosamine 14 p.p.b. นอกจากนี้การทำคลอรีนชันสองครั้งจะลด nitrosamine และ nitrosatable content ได้มากกว่าการทำคลอรีนชันเพียงครั้งเดียว จากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง nitrosamine กับคลอรีน คาดว่าการลดลงของ nitrosamine และ nitrosatable content น่าจะเนื่องมาจากการเกิดเกลือที่สามารถละลายน้ำได้มากขึ้นในสภาวะที่มีคลอไรด์อยู่ในตัวกลางที่เป็นกรดในระหว่างการคลอรีนชัน (Eng, 2001)

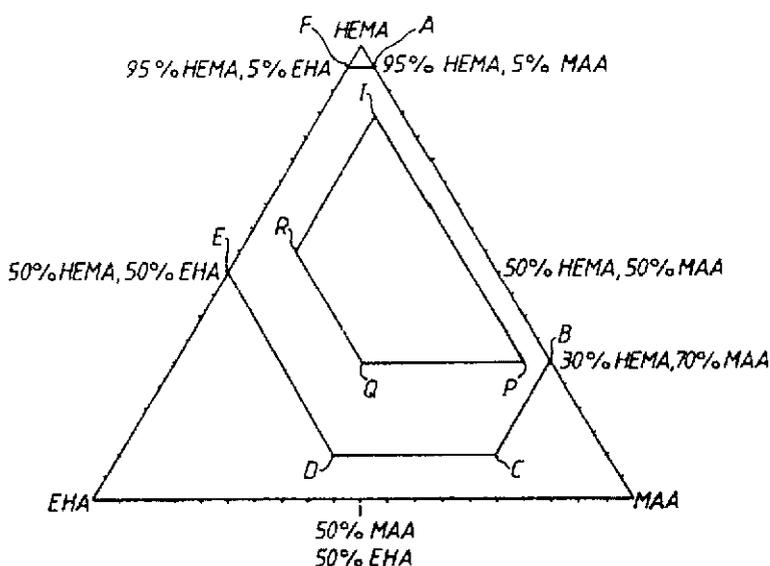
การทำคลอรีนชันแม้จะสามารถทำให้ผิวของถุงมือไม่เหนียวติดกันและสัมประสิทธิ์ความเสียดทานระหว่างผิวลดลง และทำให้ปริมาณโปรตีนที่ถูกสกัดได้ด้วยน้ำลดลงด้วย แต่จะมีปัญหาต่อผู้ปฏิบัติงาน และสิ่งแวดล้อม เนื่องจากความเป็นพิษของคลอรีน และหลังการบ่มแรงถุงมือจะแตก และให้สีคล้ำเนื่องจากการเกิด conjugate diene ในเนื้อยาง นอกจากนี้เป็นวิธีที่ทำให้อายุการเก็บของถุงมืออย่างสั้นลง

2.5.3 การเคลือบผิวด้วยพอลิเมอร์ (polymer coating)

การเคลือบผิวถุงมือด้วยพอลิเมอร์เป็นวิธีการที่ได้รับความสนใจอย่างมากในขณะนี้ ข้อดีของการเคลือบผิวโดยส่วนใหญ่ คือ ให้ถุงมือสิ้นได้โดยไม่จำเป็นต้องใช้แปรง สามารถป้องกันการซึมผ่านของโปรตีนบางส่วนได้ และมือผู้สวมใส่มีโอกาสสัมผัสกับโปรตีนในยางน้อยลง การเคลือบผิวด้วยพอลิเมอร์ไม่ค่อยมีผลต่อสมบัติเชิงฟิสิกส์ของถุงมือ เนื่องจากฟิล์มของชั้นพอลิเมอร์เคลือบจะบางมากเมื่อเทียบกับความหนาของถุงมือ แต่ผิวของถุงมือเคลือบมีแนวโน้มที่จะเกิดการแตกและหลุดออกจากผิวยางได้ เมื่อถุงมือถูกยึดในขณะที่ถอดออกจากแบบพิมพ์ ขณะสวมหรือในระหว่างการใช้งาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในถุงมือที่มีการเคลือบผิวหลายชั้น (multi-layer coating) ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเคลือบผิวถุงมือ เช่น

1. การเคลือบด้วยไฮโดรเจลพอลิเมอร์ (Hydrogel polymer coating) (James, et al., 1985; Podell and Goldstein, 1985; Potter, 1991)

ไฮโดรเจลพอลิเมอร์เป็น hydrophillic plastic material ที่นิยมใช้ คือ 2-hydroxyethylmethacrylate ซึ่งให้สมบัติการหล่อลื่นที่ดี ช่วยดูดซับความชื้น (เหงื่อ) และมี vapor transmission properties การเคลือบผิวหนังมือทำให้รู้สึกเย็นสบายขณะสวมใส่ สารเคลือบไฮโดรเจลที่ใช้เคลือบผิวหนังมือจะเป็นโคพอลิเมอร์ของ 2- hydroxyethylmethacrylate (HEMA) กับ methacrylic acid (MAA) หรือกับ 2-ethylhexylacrylate (EHA) หรือเป็นเทอร์พอลิเมอร์ของ HEMA, MAA และ EHA โดยสัดส่วนที่เหมาะสมของมอนอเมอร์ในการเตรียมไฮโดรเจลพอลิเมอร์ คือ พื้นที่ IPQR จาก ternary composition diagram (Potter, 1991)



สัดส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้เคลือบผิวมีผลต่อความลื่นของถุงมือ เช่น ที่สัดส่วน HEMA/EHA เท่ากับ 4:1 ให้สัมประสิทธิ์ ความเสียดทานถุงมือ 0.20 ในขณะที่เทอร์พอลิเมอร์ที่มี สัดส่วน HEMA/MAA/EHA เท่ากับ 5:1:1.2 จะให้สัมประสิทธิ์ความเสียดทานเท่ากับ 0.218 เป็นต้น การเคลือบด้วยไฮโดรเจลพอลิเมอร์อาจจะมีปัญหาในเรื่องอายุการเก็บของถุงมือและเกิด สูญเสียความลื่นขณะเก็บ

2. การฝังเม็ดอนุภาค (Antiblocking) (Stockum, 1979; Chen, 1994; Hassan and Yuen, 2000)

การลดความเสียดทานผิววิธีนี้เป็น การฝังเม็ดอนุภาค ซึ่งอาจจะเป็นแป้งเชื่อมโยง (crosslinked cornstarch) ผงพอลิยูรีเทน (polyurethane powder) ผงไนลอน (nylon) หรือผงหลายอย่างรวมกัน ลงบนตัวประสานซึ่งอาจจะเป็นยางสังเคราะห์หรือน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ โดยให้ขนาดอนุภาคป้องกันติดมีขนาดใหญ่กว่าความหนาของชั้นยางตัวประสาน เพื่อให้บางส่วน ของอนุภาคโผล่เหนือชั้นยาง ซึ่งจะช่วยให้ถุงมือลื่นง่ายต่อการสวมและถอด และผู้ใช้สัมผัสกับ โปรตีนในยางธรรมชาติน้อยลง ส่วนประกอบต่างๆ ในการฝังเม็ดอนุภาคอาจจะประกอบด้วยชั้น ของสารประกอบที่มีสมบัติเป็นยาง เช่น carboxylated styrene butadiene latex, styrene-polyethylene butylene-styrene block copolymer หรือ brominated butyl rubber ผสมกับ เม็ดอนุภาค เช่น แป้งเชื่อมโยง หรือเม็ดอนุภาคพอลิเอทิลีนขนาดเล็ก (polyethylene micro beads) (Stockum, 1979) หรืออาจจะเป็นการฝังเม็ดอนุภาค เช่น แป้งที่มีการเชื่อมโยง ผงไนลอน หรือผงพอลิยูรีเทน โดยใช้อิมัลชันพอลิยูรีเทน (polyurethane emulsion) เป็นตัวประสาน ลงบนผิวด้านในของถุงมือ ซึ่งอาจจะมี การฟอกผิว (bleaching) เพื่อลดปริมาณอนุภาคบนผิว และเคลือบผิวด้วยซิลิโคนอิมัลชันความเข้มข้นต่ำ เพื่อช่วยให้ถุงมือลื่น สามารถใช้แทนถุงมือแป้ง ได้ดี (Chen, 1994)

วิธีการนี้แม้จะให้ถุงมือลื่น โดยไม่ใช้แป้งแต่วิธีการค่อนข้างยุ่งยาก ผิวถุงมือที่ได้มักจะไม่ อ่อนนุ่ม และการควบคุมขนาดอนุภาคและปริมาณของอนุภาคป้องกันการติดทำได้ยาก ทำให้มี ผลเสียต่อประสิทธิภาพการป้องกันการติด และการยึดติดของอนุภาคกับยางธรรมชาติ

3. การเคลือบด้วยยูรีเทนและพอลิเมอร์ร่วมของยูรีเทน (Urethane coating)

การเคลือบด้วยพอลิยูรีเทนและพอลิเมอร์ร่วมของยูรีเทนชนิดต่างๆ ได้รับความสนใจ อย่างมาก และเป็นวิธีที่ได้รับการพัฒนาก้าวหน้ามากกว่าการเคลือบด้วยวิธีอื่นๆ และมีการใช้ใน อุตสาหกรรมแล้ว ทั้งนี้เนื่องจากพอลิยูรีเทนมีสมบัติค่อนข้างดี และสามารถใช้งานได้หลาย ลักษณะ ตัวอย่างการเคลือบด้วยยูรีเทน เช่น การเคลือบถุงมือทั้งสองด้านด้วย aliphatic polyurethane dispersion โดยให้ชั้นของยางธรรมชาติอยู่ตรงกลาง ในขั้นตอนการเคลือบผิว ชั้นแรก สามารถจะเคลือบพอลิยูรีเทนพร้อมๆ กับการจุ่มสารช่วยจับตัวได้ โดยผสม polyurethane dispersion ที่มีความเข้มข้นประมาณ 3-5% ผสมกับสารรักษาความเสถียรชนิด non-ionic เช่น alkyl phenol ethylene oxide 3-5% แล้วเติมลงในถังสารช่วยจับตัว จุ่มสารเคลือบพร้อมกับ สารช่วยจับตัว หรืออาจจะเคลือบยูรีเทนก่อนแล้วอบให้แห้ง หลังจากนั้นค่อยจุ่มในสารช่วยจับตัว

ตามลำดับ ในสารเคลือบผิวอาจจะเติมสารอื่นๆ เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเคลือบ เช่น เติมสารรักษาความเสถียรพวก polypropylene glycol ethoxylate, octylphenol ethoxylate หรือ alcohol ethoxylate ปริมาณเล็กน้อย ประมาณ 0.01-0.25% เพื่อเป็นสารช่วยเปียก และเติม silicone emulsion (เข้มข้นประมาณ 35%) ประมาณ 0.01-0.1% เพื่อช่วยให้ถอดถุงมือออกจากแบบพิมพ์ได้ง่ายขึ้น ส่วนการเคลือบผิวชั้นที่สองอาจจะใช้ urethane ประมาณ 3-10% ผสมกับ silicone emulsion 1.5-3% เพื่อช่วยเพิ่มความลื่นของถุงมือ หรือจุ่มใน polyurethane ก่อนแล้วค่อยจุ่มใน silicone emulsion หลังจากอบชั้นยูรีเทนแห้งแล้วก็ได้ (Liou, 1996)

การใช้พอลิยูรีเทนเคลือบผิวอาจใช้ร่วมกับพอลิเมอร์อื่นๆ เช่น การเคลือบถุงมือโดยใช้พอลิยูรีเทนชนิดไอออนิก (ionic polyurethane) ผสมกับพอลิเมอร์ตัวที่สองซึ่งอาจจะเป็นพอลิยูรีเทนตัวอื่นๆ หรือพอลิอะคริลิก (acrylic polymer) ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าอนุภาคของไอออนิกยูรีเทน ซึ่งการเคลือบด้วยวิธีการนี้จะช่วยให้ถุงมือสวมใส่ได้ง่าย โดยปราศจากการใช้แป้งและไม่ก่อให้เกิดการแพ้เนื่องจากยางธรรมชาติ (Ansell *et al.*, 1992)

4. การเคลือบด้วยพอลิเมอร์ร่วมของสไตรีน (Block copolymer of polystyrene)

การเคลือบด้วย block copolymer ของสไตรีนเป็นอีกวิธีหนึ่งซึ่งกำลังมีการวิจัยและพัฒนา เช่น การเคลือบถุงมือด้วย styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS), styrene-butadiene-styrene (SIBS) เป็นต้น การเคลือบถุงมือด้วยวิธีการนี้จะช่วยให้ได้ถุงมือมีความลื่น มีความต้านทานต่อการบ่มแรงสูง ความแข็งแรงของบล็อคโคพอลิเมอร์กลุ่มนี้ขึ้นอยู่กับวิธีการเตรียมแผ่นฟิล์ม พบว่าฟิล์มที่เตรียมจาก polymer solution จะให้ความแข็งแรงสูงกว่าที่เตรียมจาก emulsion แต่ก็จะให้ compression set สูง ทำให้คืนสภาพได้ยากกว่ายางธรรมชาติ (Morris, 1994) นอกจากนี้พอลิเมอร์กลุ่มนี้สามารถจะกำหนดสมบัติเชิงฟิสิกส์ได้โดยการใช้สไตรีนต่างๆ กัน (Plamthottam and Callos, 1998)

5. การเคลือบด้วยพอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิก (Acrylic emulsion coating)

การเคลือบด้วยพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกและพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก เป็นอีกวิธีหนึ่งซึ่งกำลังได้รับความสนใจในการวิจัยและพัฒนา เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีความสามารถในการยึดสูง การใช้ในลักษณะของพอลิเมอร์ร่วมซึ่งมีส่วนของพอลิเมอร์พลังงานผิวดำ (low surface energy polymer) จะให้ถุงมือที่มีความลื่น ในขณะที่ส่วนของพอลิเมอร์ที่มีค่าอุณหภูมิสถานะภาพแก้วสูงจะช่วยให้สามารถยึดติดกับชั้นของยางธรรมชาติได้ดีโดยไม่ต้องใช้สารช่วยในการเกาะติด และสามารถยึดตัวได้โดยไม่เกิดการแยกชั้นขณะยืดและใช้งาน (Lee, 1997, 1999)

2.6 การเตรียมถุงมือเคลือบด้วยอะคริลิกพอลิเมอร์

สารเคลือบของพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก (acrylic polymer) และพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก (acrylic copolymer) ให้คุณสมบัติในการเคลือบผิวที่ดี เนื่องจากอาจจะมีบางส่วนที่สามารถถูกดูดซับไปบนผิวของชิ้นส่วนยางได้ และสามารถให้ลักษณะที่ต้องการของสารเคลือบ กล่าวคือ สามารถเคลือบติดกับผิวยางธรรมชาติได้ดี เคลือบผิวยางได้สม่ำเสมอ ไม่หลุดลอก สามารถยืดได้ใกล้เคียงกับยางธรรมชาติ ไม่แตกและแยกชั้นขณะถอดออกจากแบบพิมพ์ สวมเข้ากับมือ และใช้งาน และมีความเสถียรต่อกระบวนการผลิต ไม่จับตัวเป็นก้อน หรือเหนียวติดแบบพิมพ์ พอลิเมอร์พลังงานผิวต่ำซึ่งเป็นส่วนประกอบในพอลิเมอร์เคลือบจะให้ถุงมือมีผิวลื่น สวมใส่สะดวก โดยปราศจากการใช้แป้ง (Powder free Gloves) ช่วยให้สามารถปฏิบัติงานได้สะดวก และให้สมบัติที่ดี

2.6.1 องค์ประกอบของพอลิเมอร์เคลือบ

องค์ประกอบของอะคริลิกพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบถุงมือโดยทั่วไปประกอบด้วย 3 ส่วนประกอบหลัก คือ

1. **พอลิเมอร์หลัก** (based polymer) พอลิเมอร์หลักที่ใช้ในการเคลือบ จะเป็นระบบพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก หรือพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก หรือของผสมระหว่างพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก หรือพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก ร่วมกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น

- พอลิเมอร์เคลือบซึ่งประกอบด้วยยางธรรมชาติที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต 0.1-10 เปอร์เซ็นต์ มักจะนิยมใช้ในช่วง 1.0-2.0 เปอร์เซ็นต์ พอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิก นิยมใช้ 1.0-4.0% พอลิอะคริลิกที่ใช้ อาจจะเป็นชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตสีก็ได้ ซึ่งสามารถเลือกใช้ได้อย่างกว้างขวาง โดยให้มีส่วนของมอนอเมอร์หลักเป็น vinyl acetate, methyl acrylate หรือ มอนอเมอร์เบสของ acrylic esters และ styrene, ethylene, methacrylate ester, vinyl chloride เป็นหลัก ยางอะคริโลไนไตรล์ มักจะใช้ 1.0-2.0% ยางที่ใช้ อาจจะเป็น polybutadiene acrylonitrile carboxylated latex ซึ่งมีส่วนประกอบของ acrylonitrile 30-40 เปอร์เซ็นต์ และ polysiloxane พอลิเมอร์ที่ได้สามารถประยุกต์ใช้ในการเคลือบยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งถุงมือทางการแพทย์ สามารถสนองความต้องการที่จำเป็นของถุงมือได้ (Gorton, 1996)

- พอลิเมอร์เคลือบซึ่งประกอบด้วยยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต พอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิก เช่น Neocryl A-45, NeoCryl XK-51 และ พอลิเมอร์ร่วมของไวนิลอะซิเตทกับอะคริลิก (acrylic vinyl acetate copolymer) และ

ไดเมทิลไซลอกเซน พอลิเมอร์ที่ได้สามารถใช้เคลือบผิวของถุงมือ ช่วยให้การสวมและถอดถุงมือ ทำได้ง่ายและสะดวกขึ้น โดยยังคงมีความรู้สึกนิ้วมือที่ดี (finger sensibility) มีระดับโปรตีนต่ำ ให้งู่มือสีขาวและสามารถเก็บได้นานกว่าถุงมือแป้ง และพอลิเมอร์เคลือบไม่แยกชั้นออกจาก ผิวของถุงมือเมื่อตั้งให้ยืด (ปรีชา, 2544 และ มัสวานี, 2545)

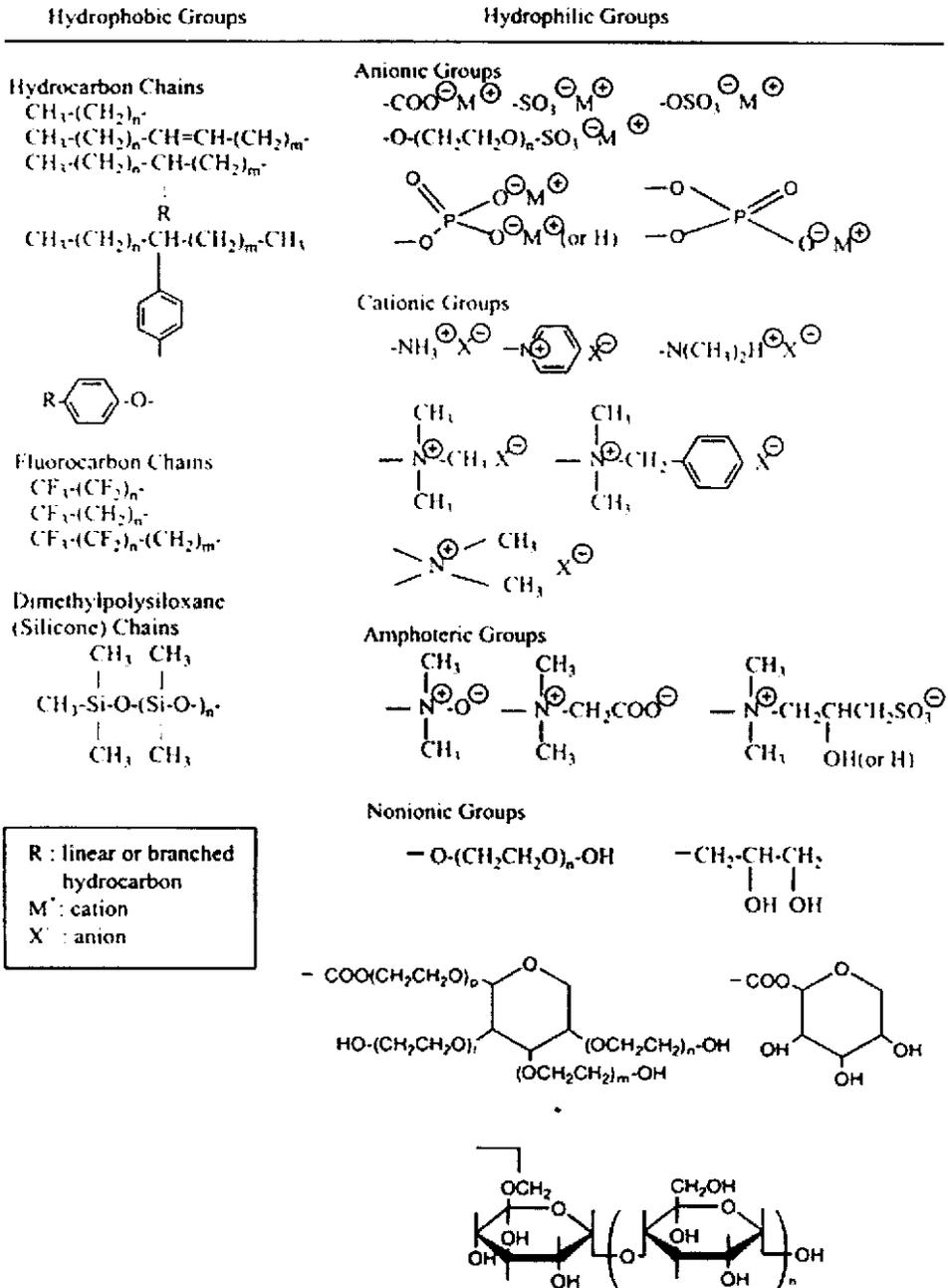
- พอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมโดยการพอลิเมอไรซ์แบบเรียงลำดับ (sequential polymerization) ซึ่งประกอบด้วย alkyl acrylate ที่หมู่ alkyl มีคาร์บอนอะตอมประมาณ 1-14 อะตอม ใช้ในปริมาณ 40-85 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ ตัวที่เหมาะสมคือ methyl และ butyl acrylate และ hard monomer ใช้ในปริมาณ 20-60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของมอนอเมอร์ hard monomer ที่นิยมใช้ คือ styrene, alkyl methacrylate และ acrylamide ที่มีค่า Tg อยู่ในช่วง 15-60°C ชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ขึ้นอยู่กับการใช้งาน เช่น พอลิเมอร์ที่ใช้สำหรับช่วยถอดถุงมือ ออกจากแบบพิมพ์ จะประกอบด้วยมอนอเมอร์ดังนี้ silicone oligomer, butyl acrylate, methyl acrylate, methacrylic acid, acrylic acid และ styrene ในขณะที่พอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบเพื่อให้เกิด ความสะดวกในการสวมใส่ ทั้งขณะแห้งและเปียก ประกอบด้วยมอนอเมอร์ดังนี้ silicone oligomer, styrene, butyl acrylate, methyl acrylate, acrylic acid, trimethyl propanetriacrylate และ n-isobutoxymethyl acrylamide การเตรียมพอลิเมอร์ร่วมเพื่อใช้เป็น สารช่วยในการถอด (mould releasing agent) ใช้สัดส่วนของ soft copolymer ต่อ hard copolymer เป็น 1:1 ถึง 1:3 ส่วนพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารช่วยเพื่อการสวมใส่ (donning) จะใช้สัดส่วน ของ soft copolymer ต่อ hard copolymer เป็น 3:1 ถึง 1:1 แผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้จะ สามารถยืดได้ถึง 100-500% และให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ ความหนาของฟิล์มจาก การเคลือบประมาณ 10-25 micron (Lee, 1997, 1999)

- พอลิเมอร์เคลือบที่ประกอบด้วย พอลิเมอร์ร่วมที่มีส่วนประกอบของ reactive silicone acrylate, alkyl acrylate และ hard monomer อื่นๆ คล้ายแบบของ Lee (1997) แต่เพิ่ม silicone emulsion ประมาณ 0.01-3% เป็นสารเพิ่มความลื่นและเพิ่มประสิทธิภาพในการเคลือบ พอลิเมอร์เคลือบระบบนี้สามารถใช้เคลือบในกระบวนการผลิตได้ โดยการเติมสารรักษาความ เสถียรชนิดไม่มีประจุ และสารช่วยจับตัว จะให้งู่มือที่สามารถถอดออกจากแบบพิมพ์ได้ง่าย และให้งู่มือลื่นสามารถสวมและถอดได้ง่ายทั้งกรณีมือแห้งและเปียก (Plamthottam, 1996)

2. สารรักษาความเสถียร (surfactant) (Kaoru, 1998)

สารรักษาความเสถียรใช้ในสารเคลือบเพื่อรักษาความเสถียรของระบบสารเคลือบ ซึ่งประกอบด้วยส่วนประกอบต่างๆ และปัจจัยอื่นๆ ซึ่งมีผลให้ความเสถียรของระบบลดลง เช่น

ความร้อนจากกระบวนการผลิต เป็นต้น สารรักษาความเสถียรส่วนใหญ่เป็นสารแอมฟิฟิลิก (Amphiphilic) ซึ่งในโมเลกุลแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนที่มีขั้ว (Polar) สามารถละลายในน้ำได้ดี เรียกว่าไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) และส่วนที่ไม่มีขั้ว (Non-Polar) ซึ่งจะไม่ละลายในน้ำเรียกว่าไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) ตัวอย่างหมู่ไฮโดรฟิลิก และ ไฮโดรโฟบิก ของสารรักษาความเสถียรชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ตัวอย่างหมู่ไฮโดรฟิลิก และไฮโดรโฟบิก ของสารรักษาความเสถียรชนิดต่างๆ (Kaoru, 1998)

เมื่อเติมสารละลายของสารรักษาความเสถียรลงในสารเคลือบ ส่วนที่เป็นไฮโดรฟอบิกซึ่งไม่ชอบน้ำจะเข้าไปเกาะที่ผิวของอนุภาคสารเคลือบหันส่วนปลายอีกด้านที่เป็นไฮโดรฟิลิกเข้าหาน้ำ เกิดเป็นร่างแห (hairy surface) หุ้มอนุภาคของสารเคลือบ ทำให้เกิดความเสถียร สารรักษาความเสถียรที่นิยมใช้ในสารเคลือบมี 2 ชนิด (Plamthottam, 1996)

1. สารรักษาความเสถียรชนิดมีประจุลบ (an-ionic surfactant) เป็นสารประเภทอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเมื่อละลายในน้ำจะแตกตัวเป็นประจุลบ สารรักษาความเสถียรประเภทนี้เมื่อเกิดการดูดซับที่ผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เคลือบจะทำให้อนุภาคพอลิเมอร์เคลือบมีประจุเป็นลบ สารรักษาความเสถียรที่มีประจุลบ เช่น เกลือ sodium, potassium, ammonium ของกรดไขมันต่างๆ สารอนุพันธ์ sulphate และ sulphonate ของ aliphatic, aryl aliphatic หรือสารประกอบพวก naphthenic เป็นต้น สารรักษาความเสถียรชนิดมีประจุลบที่นิยมใช้ คือ sodium dodecyl sulphate (SDS)

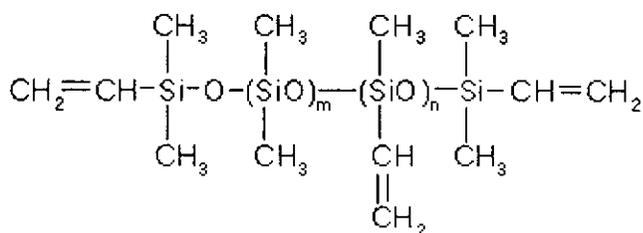
2. สารรักษาความเสถียรชนิดไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) สารรักษาความเสถียรชนิดนี้ มีส่วนไฮโดรฟอบิกที่ไม่ชอบน้ำเป็นส่วนที่ดูดซับบนผิวของอนุภาคพอลิเมอร์เคลือบ และอีกด้านของโมเลกุลซึ่งเป็นหน่วยของ ethylene oxide ที่ชอบน้ำ จะหันไปหาน้ำ สารรักษาความเสถียรชนิดไม่มีประจุ เช่น polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkylphenyl ether, polyoxyethylene fatty acid ester, sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester เป็นต้น โมเลกุล ethylene oxide ซึ่งเป็นส่วนที่ชอบน้ำจะเรียงตัวกันทำหน้าที่ไม่ให้อนุภาคเข้ามาสัมผัสกัน สารรักษาความเสถียรในกลุ่มนี้ที่นิยมใช้ คือ polyoxyethylene alkyl ether

นอกจากนี้ในระบบพอลิเมอร์เคลือบของพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เตรียมจากวิธีการพอลิเมอไรซ์แบบเรียงเป็นลำดับ (sequential polymerization) มักจะใช้ระบบสารรักษาความเสถียรที่เป็นชนิดที่มีประจุลบร่วมกับชนิดที่ไม่มีประจุ (Lee, 1999)

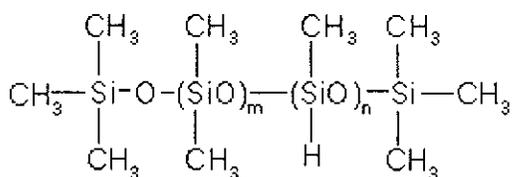
3. สารเพิ่มความลื่น (slipper additive) สารเพิ่มความลื่นที่นิยมใช้คือ ซิลิโคน เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีพลังงานผิวดำ (low surface energy polymer) การใส่จะมีสองลักษณะ คือ ใสในขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิก (acrylic based emulsion) (Lee, 1997, 1999) และใสในรูปของซิลิโคนอิมัลชัน เป็นสารเพิ่มความลื่นในการเตรียมพอลิเมอร์เคลือบ (Gorton, 1996) นอกจากนี้อาจจะใช้ซิลิโคนทั้งในขณะเตรียมพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกและเป็นสารเพิ่มความลื่นในการเตรียมพอลิเมอร์เคลือบ (Plamthottam, 1996)

ซิลิโคนที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ เช่น silicone oligomer จะใช้ในปริมาณ 30% โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์อิมัลชัน ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ (Lee, 1997, 1999)

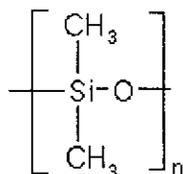
1. vinyl silicone polymer มีลักษณะโครงสร้าง ดังนี้



2. silicone hydride crosslinking polymer ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างดังนี้



ส่วนซิลิโคนในรูปอิมัลชันที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์เคลือบ จะเป็น polydimethyl siloxane emulsion มีลักษณะโครงสร้างดังนี้



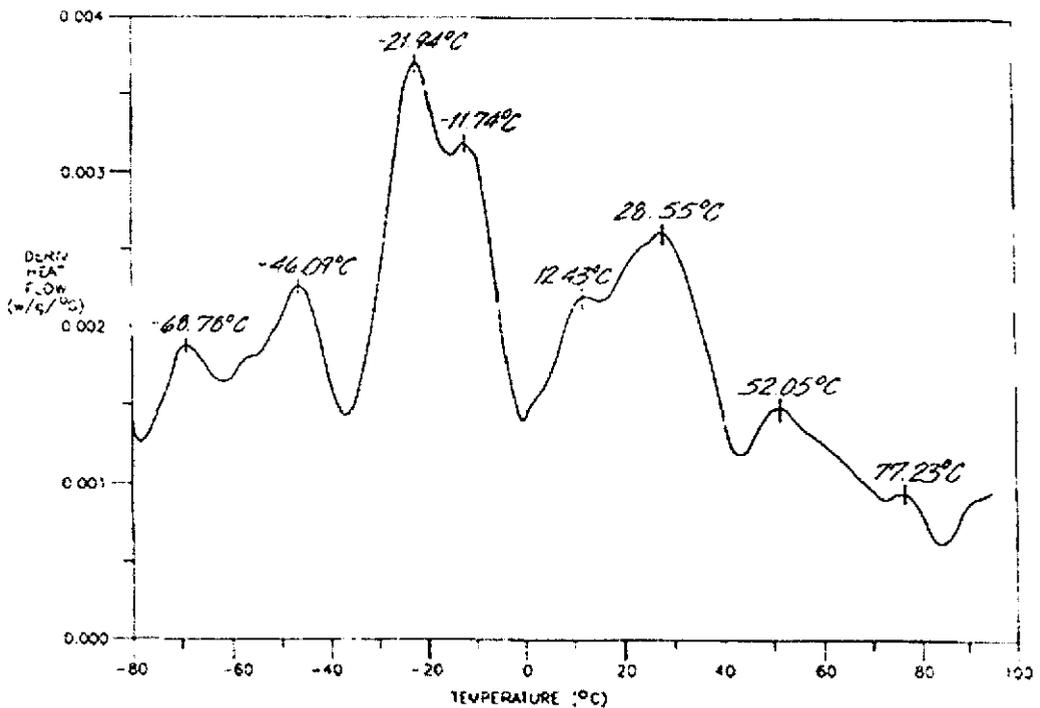
เช่น Emulsion 365 (Dow corning)

นอกจากส่วนประกอบหลักดังกล่าวมาแล้ว อาจใช้สารอื่นๆ เดิมในพอลิเมอร์ร่วมที่พอลิเมอร์ เช่น carboxylic acid ที่มีคาร์บอนอะตอม 3-5 อะตอม จะใช้เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติ cohesive strength และช่วยให้ยึดติดกับยางธรรมชาติได้ดี ใช้ในปริมาณ 2-6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สารในกลุ่ม mercaptane เช่น n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan เป็น chain transfer acrylates หรือ methacrylates เป็นสารเชื่อมโยง ซึ่งสารเหล่านี้จะมีผลต่อลักษณะ formation ของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้ (Lee, 1997, 1999)

2.6.2 วิธีการเตรียมและสมบัติของพอลิเมอร์เคลือบที่ได้ การเตรียมพอลิเมอร์เคลือบในกลุ่มอะคริลิก และพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก สามารถเตรียมได้หลายแบบ เช่น

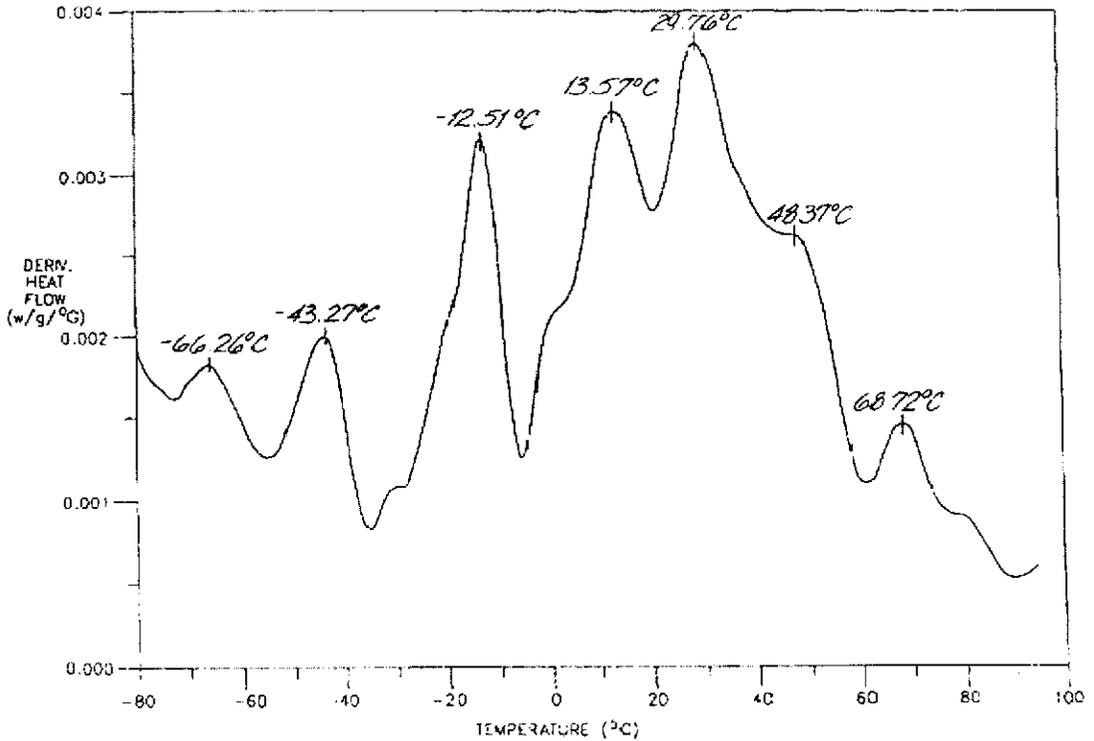
1. การพอลิเมอร์แบบเรียงเป็นลำดับ (sequential polymerization) (Lee, 1997) เป็นการเตรียมพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิกอิมัลชัน โดยวิธีพอลิเมอร์แบบเรียงลำดับ หรือ core and shell polymerization จะเตรียมที่อุณหภูมิ 65-85 °C และใช้ความเร็วในการกวนประมาณ 200-300 rpm. ในการเตรียมจะใช้ระบบมอนอเมอร์สองส่วน โดยส่วนแรกเป็นส่วนที่ให้

ค่า Tg ต่ำ อยู่ในช่วง -50 ถึง 25 °C ซึ่งเป็นส่วนของ acrylic และ acrylate monomer ส่วนที่สอง จะให้ค่า Tg สูง อยู่ในช่วง 25 ถึง 100 °C ซึ่งเป็นส่วนของ methacrylic, methacrylate, acrylamide และ styrene monomer สารพอลิเมอร์รวมที่ได้ในขั้นตอนสุดท้ายจะให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ มีค่า Tg อยู่ในช่วง $15-60$ °C และมีปริมาณของแข็ง 40-70 % โดยน้ำหนัก การพอลิเมอไรซ์โดยวิธีนี้สามารถใช้เตรียมพอลิเมอร์รวมที่ให้สมบัติที่แตกต่างกัน โดยพอลิเมอร์เคลือบที่ใช้เป็น mould releasing agent จะให้ค่า Tg หลักต่ำกว่า 0 °C แสดงดังรูปที่ 2.9



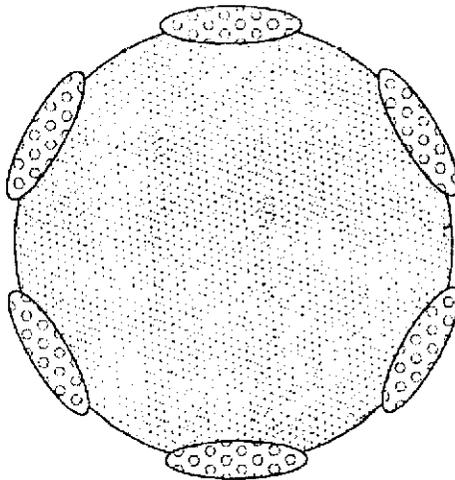
รูปที่ 2.9 แสดงค่า Tg หลัก ของพอลิเมอร์รวมซึ่งใช้เป็น mould releasing agent (Lee, 1997)

ในขณะที่พอลิเมอร์รวมที่ใช้เพื่อช่วยในการสวมใส่ (donning) จะให้ค่า Tg แตกต่างจาก mould releasing agent ซึ่งค่า Tg หลักจะสูงกว่า 0 °C ดังแสดงรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 ค่า Tg หลักของพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้เพื่อช่วยในการสวมใส่ (donning)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ร่วมที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีนี้ จะมีส่วนของ soft polymer ที่มีค่า Tg ต่ำ เป็นส่วนของ continuous phase และส่วนของ hard polymer ที่มีค่า Tg สูง จะเป็นส่วนของ disperse phase ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์ร่วมที่เกิดขึ้น แสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคพอลิเมอร์ร่วมที่เตรียมโดยวิธี sequential polymerization (Lee, 1999)

ตัวอย่างสูตรและวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก โดยวิธี core-shell polymerization แสดงดังตารางที่ 2.6 (Lee, 1997, 1999)

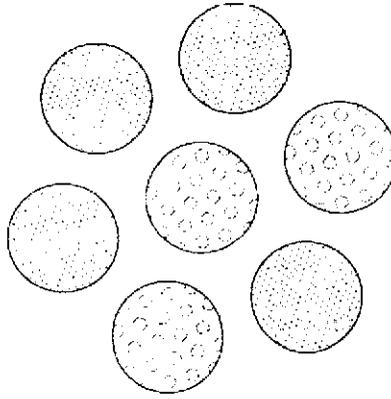
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างสูตรพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกที่เตรียมโดยวิธี core-shell polymerization

<u>first soap solution</u>	<u>parts by wt</u>	<u>monomer system (1st)</u>	<u>parts by wt.</u>
Deionized water	98.2	Styrene	39.6
Tetrasodium pyrophosphate	0.87	Butyl acrylate	318
Aerosol NPES 458	10.9	Metyl acrylate	50
Aerosol OT 75	4.9	Methacrylic acid	3.8
Disponil FES 77	32.5	Acrylic acid	3.8
		RC 726 (silicone acrylate)	71.3
		GE silicone SL 6000-Di	30
		GE silicone SL 6010-Di	23.5
<u>secondary soap solution</u>	<u>parts by wt.</u>	<u>monomer system (2nd)</u>	<u>parts by wt.</u>
Deionized water	82.2	Styrene	210
Tetrasodium pyrophosphate	0.73	Butyl acrylate	102.9
Aerosol NPES 458	9.1	Metyl acrylate	43.9
Aerosol OT 75	4.1	Methacrylic acid	3.0
Disponil FES 77	17.8	Acrylic acid	2.7
		GE silicone SL 6000-Di	56
<u>Catalyst Solution (1st)</u>	<u>parts by wt.</u>	<u>Catalyst Solution (2nd)</u>	<u>parts by wt.</u>
Deionized water	78	Deionized water	78.5
Potassium persulfate	2	Sodium metabisulfite	1.5

เตรียมพอลิเมอร์ร่วมโดยใส่น้ำกลั่นใน reactor 320 ml. ตามด้วย NPES 458 จำนวน 0.08 กรัม, sodium bicarbonate 4.5 กรัม, potassium persulfate 3.85 กรัม และ sodium metabisulfite 0.15 กรัม กวนของผสม แล้วค่อยๆ เติม monomer ส่วนที่ 1 ลงไปจนหมด ตามด้วยสารละลายตัวกระตุ้น และสารตัวเร่ง โดยควบคุมระดับอุณหภูมิให้ได้ 65-73 °C หลังจากเกิดปฏิกิริยาสมบูรณื จึงเติมสบู่พร้อมกับ monomer ส่วนที่ 2 ลงไป รอจนปฏิกิริยาเกิดจนสมบูรณื ปรับค่า pH ด้วยสารละลาย ammonium ให้ได้ 8.7 เติม สารละลาย biocide สารอิมัลชันที่ได้ในขั้นสุดท้าย จะมี TSC ประมาณ 57%

2. การผสมของอิมัลชันพอลิเมอร์ต่างๆ (blend of water-base polymer)

สารเคลือบที่ได้จากการผสมของพอลิเมอร์ ซึ่งมีพอลิเมอร์หลักเป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก หรือพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก พอลิเมอร์เคลือบที่ได้คาดว่าจะมีพื้นฐานวิทยา ดังแสดงในรูปที่ 2.12 พอลิเมอร์ผสมสามารถใช้ได้กับถุงมือที่เตรียมด้วย batch-line process ธรรมดา ซึ่งถอดถุงมือแบบเปียก โดยการนำถุงมือเปียกมาปั่นเอาน้ำออก ประมาณ 10-15 นาที แล้วเติมสารละลายของพอลิเมอร์เคลือบลงไป ปั่นประมาณ 10-20 นาที ถ้าเอาพอลิเมอร์ที่มากเกินไปออกแล้วก็อบแห้ง ประมาณ 30-60 นาที ที่ $60-80^{\circ}\text{C}$ หรือใช้กับ chain-line process ก็ได้เช่นกัน (Gorton, 1996)



รูปที่ 2.12 ลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคพอลิเมอร์ผสมซึ่งเป็น separate polymerized polymer (Lee, 1999)

ตัวอย่างการใช้พอลิเมอร์ผสม (blend of water-based polymer) สำหรับถุงมือจาก batch line จำนวน 40 กิโลกรัม ซึ่งเตรียมโดยการถอดแบบเปียก ใส่ถุงมือในถังปั่นที่มีความจุ 800 ลิตร ปั่นเป็นเวลา 10 นาที สำหรับเอาน้ำที่มากเกินไปออก แล้วตามด้วยการผสมส่วนผสมของ พอลิเมอร์เคลือบตามสูตรดังนี้

Polymethylmethacrylate graft polymer	32.0 kg
Natural rubber latex with 40% of graft polymer, 50.0% total solids content	
Acrylic polymer latex, 48% total solids content	16.7 kg
Polybutadiene acrylonitrile carboxylate latex, 52% total solids content	15.4 kg
Polydimethyl siloxane emulsion, 36% total solids content	66.7 kg
Cetyl trimethylammonium bromide 10% total solids content	8.0 kg
Water, softened or deionised	661.2 kg

บั้นถุงมือในพอลิเมอร์ผสมเป็นเวลา 20 นาที บั้นเอาพอลิเมอร์ออก 10 นาที (พอลิเมอร์ที่ได้จากการบั้นสามารถเก็บไว้ใช้อีกได้ แต่ในการเคลือบครั้งต่อไป ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ผสมจะน้อยลง) อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 30-60 นาที ปริมาณพอลิเมอร์ที่เคลือบอยู่บนถุงมือจะประมาณ 0.5-3.0% โดยน้ำหนัก

2.6.3 วิธีการเคลือบ

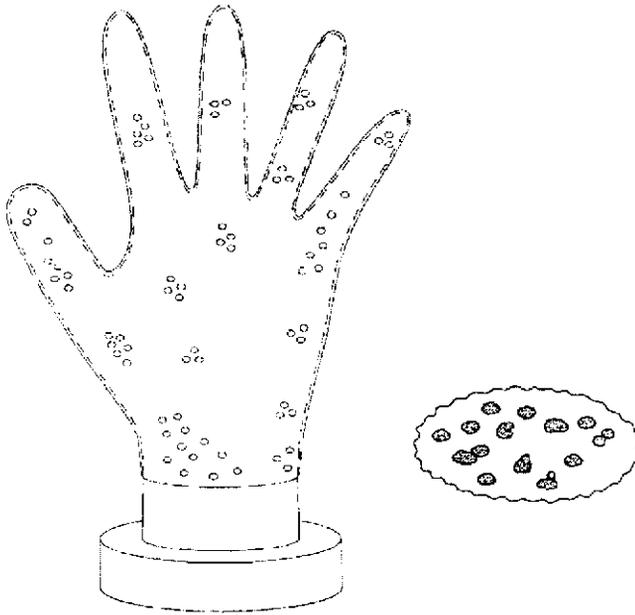
พอลิเมอร์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์ หรือพอลิเมอร์ผสม จะมีความเข้มข้นสูง ในการใช้งานจะเจือจางให้ได้ความเข้มข้นประมาณ 3-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยปกตินิยมใช้ความเข้มข้น 6-8% โดยน้ำหนัก สำหรับการเคลือบผิวหนังด้านนอก ซึ่งเมื่อกลับด้านแล้วจะเป็นด้านที่สัมผัสกับมือผู้สวมใส่ ความเข้มข้นของการเคลือบเพียงแค่นี้สามารถยึดเกาะติดกับผิวของยางธรรมชาติบนแบบพิมพ์ได้ ส่วนการเคลือบผิวหนังด้านในจะใช้ความเข้มข้นประมาณ 2-5% โดยน้ำหนัก ในการเคลือบด้านเดียวจะเคลือบพอลิเมอร์แทนชั้นตอนการจุ่มลงในถังน้ำแบ่ง ส่วนการเคลือบสองด้านในขั้นตอนการเคลือบผิวหนังด้านในจะเคลือบพร้อมกับสารช่วยจับตัว โดยพอลิเมอร์ร่วมจากการพอลิเมอไรซ์แบบเวียงลำดับสามารถจะผสมกับสารช่วยจับตัวได้โดยไม่เกิดการจับตัว (Lee, 1997) ส่วนพอลิเมอร์ผสมอื่นๆ สามารถผสมกับสารช่วยจับตัวได้ โดยการใส่สารรักษาความเสถียรชนิดไม่มีประจุ รักษาความเสถียรของสารเคลือบที่ลดลงจากประจุบวกในสารช่วยจับตัว (Plamthottam, 1996) ส่วนขั้นตอนที่สองสามารถเคลือบชั้นพอลิเมอร์หลังจากชั้นน้ำยางเกิดการเจลหรือเคลือบหลังจากการวัลคาไนซ์ชั้นยางแล้วก็ได้ แต่จะต้องอบให้ชั้นพอลิเมอร์เคลือบแห้งอีกชั้นตอนหนึ่ง

ตัวอย่างสูตรพอลิเมอร์ที่ใช้เคลือบผิวหนังด้านใน (Plamthottam, 1996)

Acrylic emulsion	200 g
Silicone emulsion	10 g
CaNO ₃	40 g
Water	40 g

การเคลือบถุงมือนอกสายงานการผลิต (off-line) สามารถทำได้โดยการเตรียมสารเคลือบให้ได้ตามความเข้มข้นที่ต้องการแล้วเติมลงไปในถังบั้น บั้นถุงมือกับสารพอลิเมอร์เคลือบตามระยะเวลาที่กำหนด แล้วถ่ายออก หลังจากนั้นอบถุงมือให้แห้ง (Gorton, 1996)

นอกจากนี้การเคลือบด้วยพอลิเมอร์อาจจะทำให้โดยการพ่น (spray) ถุงมือด้วยสารพอลิเมอร์โดยตรง สามารถช่วยปรับปรุงสมบัติด้านความลื่น ช่วยให้สวมใส่ถุงมือได้ง่ายเช่นกัน ซึ่งการพ่นจะช่วยลดพื้นที่สัมผัส ช่วยปรับปรุง tactile sensory transmittance และลดการใช้วัสดุที่ไม่จำเป็นอื่นๆ ได้ ถุงมือหลังการพ่น แสดงดังรูปที่ 2.13 (Vande, 2000)



รูปที่ 2.13 ลักษณะผิวถุงมือที่ได้หลังจากการพ่นด้วยพอลิเมอร์เคลือบ

2.6.4 สมบัติของถุงมือเคลือบของอะคริลิกพอลิเมอร์

การเคลือบถุงมือด้วยพอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิกและพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก ช่วยให้ถุงมือมีความลื่นง่ายต่อการสวมและถอดในระหว่างการใช้งาน ถุงมือที่ได้มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำประมาณ 0.4 สำหรับการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ผสมของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลตกับพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิก และไวนิลอะซิเตท และ 0.5 สำหรับการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ผสมของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต กับ NeoCryl XK-51 (มัสวานี, 2545)

การเคลือบด้วยอะคริลิกพอลิเมอร์ให้สมบัติเชิงฟิสิกส์ของถุงมือเคลือบทั้งก่อนและหลังการบ่มแรงดีเยี่ยม ถุงมือเคลือบที่ได้มีค่าสมบัติเชิงฟิสิกส์ผ่านเกณฑ์มาตรฐานและสูงกว่าถุงมือแบ่งเล็กน้อย (Gorton, 1996) ความต้านทานต่อแรงดึง และโมดูลัสที่ระยะยืด 500% ของถุงมือเคลือบมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อปริมาณอะคริลิกพอลิเมอร์ในสูตรพอลิเมอร์ผสมของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

ที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต กับ พอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกเพิ่มขึ้น และ NeoCryl A-45 ซึ่งเป็นอะคริลิกอิมัลชัน ให้สมบัติเชิงฟิสิกส์ของถุงมือเคลือบสูงกว่าอีอะคริลิก (พอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิกและไวนิลอะซิเตท) (ปรีชา, 2543)

ปริมาณโปรตีนละลายน้ำที่สกัดได้จากถุงมือเคลือบมีค่าลดลงมากประมาณ 4 เท่าตัว โดยถุงมือเคลือบจะให้ปริมาณโปรตีนอยู่ในช่วง 42.69-52.81 $\mu\text{g/g}$ ในขณะที่ถุงมือไม่เคลือบมีปริมาณโปรตีน 209.35 $\mu\text{g/g}$ (ปรีชา, 2543) ซึ่งสอดคล้องกับ มัสวานี (2545) รายงานว่าปริมาณโปรตีนในถุงมือที่เคลือบด้วยน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต กับ พอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิก มีปริมาณโปรตีนละลายน้ำเพียง 30.73 $\mu\text{g/g}$ และ 34.02 $\mu\text{g/g}$ สำหรับพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกที่เป็นพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิกและไวนิลอะซิเตท และ NeoCryl XK-51 ตามลำดับ นอกจากนี้ Gorton (1996) รายงานเพิ่มเติมว่าการเคลือบถุงมือด้วยพอลิเมอร์ผสมของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงโครงสร้างโมเลกุลโดยการกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต กับ พอลิเมอร์กลุ่มอะคริลิก และยางอะคริโลไนไตรล์ ให้ปริมาณโปรตีนละลายน้ำได้ในถุงมือเพียง 5-17 ppm. ในขณะที่ถุงมือซึ่งทำคอลลีเนชันและถุงมือแบ่งให้ปริมาณโปรตีน 166 ppm. ตามลำดับ