

2A5 10 /a/ รายงานการวิจัย
เรื่อง



226 30

1a การเตรียมผลิตภัณฑ์ยางเหลวจากยางธรรมชาติอีพอก

ไซต์เหลวและกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก = 1b

Preparation of Liquid Rubber Product from Epoxidized Liquid

Natural Rubber and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid ^{100, 100, 100, 100, 100, 100}

โดย

100 0/1 1a ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์
100 0/1 1a ยินดี ศรียา ^{ศรีอินทร์}
100 0/1 2a ฮาสือเมาะ ตีอราโอะ

ทุนอุดหนุนจากงบประมาณแผ่นดิน ประจำปี 2540

| | |
|-----------|-------|
| Order Key | 14638 |
| BIB Key | 15244 |

226

| | |
|------------|-------------------|
| เลขหมู่ | TS.1890 พ.99 2540 |
| เลขทะเบียน | 22 S.H. 4347 |

บทคัดย่อ

เตรียมผลิตภัณฑ์ยางเหลวจากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกซึ่งเป็นสารเร่งน้ำยางตัวหนึ่ง ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์เตรียมได้จากการออกซิเดชันยางธรรมชาติเหลวด้วยกรดฟอร์มิคและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ปฏิกริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกทำในโทลูอีนที่อุณหภูมิ 80, 90, 100, 110 และ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงโดยใช้ tetrabutyl ammonium bromide, N-ethylmethanamine, pyridine หรือ N,N,N',N'-tetramethylenediamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณการเกาะติดของหมู่ 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีตบนโมเลกุลของยางเหลวหาได้จากการวัดการดูดกลืนแสงที่ 295 นาโนเมตรโดยใช้เครื่อง UV-VIS spectrophotometer การทดลองพบว่า tetrabutyl ammonium bromide เป็นตัวเร่งที่ดีที่สุดโดยทำให้เกิดการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลของยางเหลวร้อยละ 13.70 ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นอกจากนี้พบว่าร้อยละการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลยางเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

Abstract

A liquid rubber product was prepared from an epoxidized liquid natural rubber obtained from oxidation of formic acid and hydrogen peroxide at 60° C for 8 hours and a latex stimulant, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. The reaction of the epoxidized liquid natural rubber and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid was carried out in toluene at 80, 90, 100, 110 and 120° C for 12 hours in the presence of tetrabutyl ammonium bromide, N-ethylmethanamine, pyridine or N,N,N',N'-tetramethylenediamine as catalyst. The amount of 2,4-dichlorophenoxyacetate group fixation on liquid rubber molecule was determined by absorbance measurement at 295 nanometer using UV-VIS spectrophotometer. It was found that tetrabutyl ammonium bromide is the best catalyst with the fixation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on the rubber molecule of 13.70% at 120° C for 12 hours. Furthermore, the percentage of fixation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on rubber molecule increased with the increasing of temperature and reaction time.

สารบัญ

| เรื่อง | หน้า |
|---|------|
| กิตติกรรมประกาศ | ก |
| บทคัดย่อ | ข |
| สารบัญ | ค |
| สารบัญตาราง | ง |
| สารบัญรูป | จ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย | 3 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย | 3 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยวิธีเคมี | 4 |
| 2.2 การอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติ | 5 |
| 2.3 สารเร่งการไหลของน้ำยาง | 7 |
| 2.4 การดัดแปลงโมเลกุลพอลิเมอร์โดยการเกาะติดของโมเลกุลวงไวนิล | 9 |
| บทที่ 3 สารเคมี อุปกรณ์และวิธีการทดลอง | 10 |
| 3.1 สารเคมี | 11 |
| 3.2 อุปกรณ์ | 11 |
| 3.3 วิธีการทดลอง | 12 |
| 3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยาง | 12 |
| 3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว | 13 |
| 3.3.3 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก | 13 |
| 3.3.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา | 13 |
| 3.3.3.2 ผลของอุณหภูมิ | 14 |
| 3.3.3.3 ผลของเวลา | 14 |
| 3.3.3.4 การพิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ | 14 |
| 3.3.3.5 การตรวจสอบการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโร ฟีนอกซีอะซีติกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่อง GPC | 14 |

| | |
|--|----|
| 3.3.4 การหาปริมาณการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนผลิตภัณฑ์ที่ได้ | 14 |
| 3.3.4.1 การทำ Calibration curve | 14 |
| 3.3.4.2 การหาปริมาณการเกาะติด | 15 |
| บทที่ 4 ผลการทดลอง | 16 |
| 4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยาง | 16 |
| 4.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ | 16 |
| 4.3 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกและการหาปริมาณการเกาะติด | 18 |
| 4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา | 18 |
| 4.3.2 ผลของอุณหภูมิ | 18 |
| 4.3.3 ผลของเวลา | 20 |
| 4.3.4 การทำ Calibration curve | 21 |
| 4.3.5 การพิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ | 23 |
| 4.3.6 การตรวจสอบการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่อง GPC | 24 |
| บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผล | 28 |
| เอกสารอ้างอิง | 29 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 ผลของปริมาณฟีนิลไฮดราซีนต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลว | 5 |
| 2.2 สารอีพอกซีไดซด์ชนิดต่าง ๆ ในปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน | 6 |
| 2.3 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จากเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ | 7 |
| 4.1 แบบแผนการดูดกลืนแสงที่สำคัญของยางธรรมชาติเหลวจาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$ | 16 |
| 4.2 แบบแผนการดูดกลืนแสงที่สำคัญของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$ | 17 |
| 4.3 โมลเปอร์อีพอกซีของยางธรรมชาติเหลวจาก FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ | 17 |
| 4.4 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลยางเหลว | 19 |
| 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลยางเหลว | 19 |
| 4.6 ผลของเวลาต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลยางเหลว | 20 |
| 4.7 การวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายยวต 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกใน THF ที่ ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ 295 nm. | 21 |
| 4.8 แบบแผนการดูดกลืนแสงที่สำคัญของกรด 2,4-ฟีนอกซีอะซีติกจาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$ | 23 |
| 4.9 แบบแผนการดูดกลืนแสงที่สำคัญของผลิตภัณฑ์จาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$ | 23 |

สารบัญรูป

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 กลไกการตัดสลายของยางธรรมชาติด้วยฟินิลไฮดราซีน | 4 |
| 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับเวลาในการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ฟินิลไฮดราซีน 12×10^{-4} โมลต่อกรัมของเนื้อยางแห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส | 5 |
| 2.3 แผนผังความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของกรดพีนอกซีที่มีหมู่แทนที่บางหมู่ต่อความสามารถในการไหลของน้ำยาง | 8 |
| 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีกับเวลาในการอีพอกซีเดชันยางธรรมชาติเทลวอีพอกไซด์ โดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ | 18 |
| 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา | 20 |
| 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกกับเวลาในการทำปฏิกิริยา | 21 |
| 4.4 Calibration curve ของสารละลายกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกใน THF ที่ความยาวคลื่น 295 nm. | 22 |
| 4.5 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของฟินิลไฮดราซีน | 24 |
| 4.6 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเหลว | 25 |
| 4.7 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเทลวอีพอกไซด์ | 25 |
| 4.8 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก | 26 |
| 4.9 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเทลวอีพอกไซด์ผสมกับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก | 26 |
| 4.10 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของผลิตภัณฑ์ที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง | 27 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม พืชเศรษฐกิจที่สำคัญคือ ยางพารา ประเทศไทยผลิตยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลกแทนประเทศมาเลเซียตั้งแต่ปี พ.ศ. 2534 (กรุงเทพมหานคร ใต้, 2537) การเพิ่มปริมาณการผลิตในอนาคตมีข้อจำกัดมากขึ้น เนื่องจากความเจริญและการขยายตัวของชุมชนเมือง ทำให้พื้นที่การปลูกยางพาราลดลง ดังนั้นการใช้สารเคมีเข้ามาช่วยกระตุ้นการไหลของน้ำยาง เพื่อเพิ่มปริมาณการผลิตจึงมีความจำเป็น

การใช้สารเร่งน้ำยาง (latex stimulant) เป็นวิธีทำให้ปริมาณผลผลิตเพิ่มมากขึ้นในขณะที่พื้นที่การปลูกเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ซึ่งยากระตุ้นการไหลของน้ำยางที่สำคัญมีหลายชนิด (Abraham and Taylor, 1967) เช่น อีเทรล (Ethrel), กรดแนฟทิลอะซีติก (1-naphthylacetic acid, NAA) และกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก (2,4-dichlorophenoxyacetic acid; 2,4-D) การใช้สารเร่งน้ำยางกับต้นยางโดยตรงมีประสิทธิภาพต่ำ เพราะสารเร่งน้ำยางมักจะมักจะสูญเสียไปก่อนที่ต้นยางจะนำไปใช้ การนำโมเลกุลที่ว่องไวที่มีคุณสมบัติเฉพาะ เช่น สารเร่งการไหลของน้ำยาง ยาม่าแมลง ยาม่าวิชชพิชมาเกาะติดด้วยพันธะโควาเลนต์กับพอลิเมอร์ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวค้ำจุน (supporter) ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง สำหรับการเกาะติดของสารว่องไวดังกล่าวกับโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นการควบคุมการปลดปล่อย (controlled release) ไปยังเป้าหมายซึ่งจะเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของสารตัวเร่ง แทนที่จะใช้โดยตรงซึ่งมักจะเกิดจากสูญเสียอันเนื่องจากสภาวะแวดล้อมต่างๆ และลดอันตรายของสารเคมีที่มีต่อสิ่งมีชีวิตด้วย

ยางธรรมชาติเหลว (liquid natural rubber หรือ LNR) (Livonniere, 1988) คือ *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งเกิดจากการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerization) ของยางธรรมชาติ จัดเป็นโมเลกุลที่มีความหนืดต่ำและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

สมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติเหลว

- น้ำหนักโมเลกุล $\bar{M}_v = 9,000-15,000$

$\bar{M}_n = 6,000-12,000$

$\bar{M}_w = 30,000-50,000$

- ความหนืด (Brookfield viscosity)

ที่ 25 °C 200,000-600,000 cps

ที่ 50 °C 30,000-150,000 cps

- ปริมาณไนโตรเจน ประมาณ 1%

- สิ่งระเหย น้อยกว่า 1%

- ความสามารถในการละลาย ตัวทำละลายทั้งหมดที่ใช้กับยางธรรมชาติ

- สี น้ำตาล

ประโยชน์ของยางธรรมชาติเหลว

1. การใช้งานในรูปที่ยังไม่ cure เป็นพวก Plasticizer ช่วยในการแปรรูป เมื่อ cure ยางธรรมชาติติดกับโมเลกุลของยางคอมปาวด์ จึงไม่ถูกสกัดออก ช่วยลดเวลาในการบด โดยทำให้การทนต่อแรงดึงและ ค่ามอดูลัสต่ำลงเล็กน้อย

2. การใช้งานในลักษณะยางนึ่ง เช่น

2.1 อุตสาหกรรมทำสี ช่วยลดต้นทุนในการทำสี โดยผสมกับบอคริลิกเรซิน และทำให้เกิดการเชื่อมข้ามพันธะโดยใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตที่มีความยาวคลื่น 380 นาโนเมตร

2.2 ยางกันกระแทก ปกติใช้ยางธรรมชาติซึ่งมีการกระด้างตัวดี เมื่อได้รับแรงกระแทก เมื่อใช้ยางธรรมชาติเหลวแทนยางธรรมชาติสามารถแก้ปัญหานี้ได้ เพราะมีการกระด้างตัวต่ำกว่ายางธรรมชาติ

2.3 ทำกาว ยางธรรมชาติเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 5,000-15,000 มีความสามารถในการติดกันได้ดี เป็นผลดีต่อสุขภาพและราคาถูก ใช้มากในอุตสาหกรรมรองเท้าและเทปกาว

3. การใช้งานในลักษณะของแข็ง

การทำยางอีโบนิต โดย cure ยางธรรมชาติเหลวด้วยกำมะถันประมาณ 35 phr

4. การใช้งานโดยการเปลี่ยนโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลว

โดยการการเติมสารเคมีต่าง ๆ เข้าไปยังสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ใหม่ๆ

- การสังเคราะห์ thermoplastic elastomer

- การ epoxidized ยางธรรมชาติเหลว

สารเร่งการไหลของน้ำยางที่สำคัญได้แก่ (Abraham et al;1988)

2-chloroethylphosphonic acid (2-CEPA) หรือ อีเทอร์ล

1-naphthylacetic acid (NAA)

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

2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T) เป็นต้น

การใช้ยากระตุ้นปกติเพื่อจุดประสงค์ 2 ประการ คือ (Texier, 1951)

1. เพิ่มผลผลิตของต้นยางด้วยระบบการกรีดปกติ

2. ลดจำนวนครั้งของการกรีด แต่ยังคงได้ผลผลิตเท่าเดิม

วิธีการให้ยากระตุ้น (Abraham and Taylor, 1967)

-ทาใต้บริเวณที่กรีดโดยชูดเปลือกยางที่ทายากระตุ้นออกก่อนการกรีด

-ฉีดเข้าไปในเปลือกของต้นยาง

การไหลของน้ำยางจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสารเคมีที่ใช้ วิธีการ อายุของต้นยาง สภาพของต้นยาง และระบบการกรีด คาดว่าผลสารเร่งน้ำยางทำให้น้ำยางมีความเงาจางลง อัตราการไหลของน้ำยางจึงเพิ่มขึ้น (Abraham and Tayler, 1967)

1.2 วัตถุประสงค์การวิจัย

1. เพื่อเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยางข้น
2. เพื่อเตรียมผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติเหลวจากยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก
3. เพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก
4. เพื่อหาปริมาณการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนโมเลกุลของยางเหลว

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. เตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยางธรรมชาติ
2. เตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว
3. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก
4. ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยายางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก
5. ศึกษาผลของเวลาต่อปฏิกิริยายางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก
6. พิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$
7. หาปริมาณการเกาะติด (%fixation) ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนยางธรรมชาติเหลวโดย UV-VIS spectrophotometer

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (ประมาณ 20,000) จากน้ำยางธรรมชาติ
2. ทราบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว
3. ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางเหลวที่มีกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกเกาะติดบนสายโซ่โมเลกุล
4. ทราบเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนสายโซ่ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่สภาวะต่าง ๆ
5. เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกเกาะติดนำไปใช้กับยางพาราเพื่อให้กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกปลดปล่อยอย่างช้า ๆ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 การเตรียมยางอรวรมชาติเทสวไทยวิธีทางเคมี

Pautrat และ Marteau แห่งสถาบันวิจัยยางฝรั่งเศสได้พัฒนาการทำยางเหลวขึ้นในปี 1974 (Livonniere, 1988)

ขั้นตอนการผลิตแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน

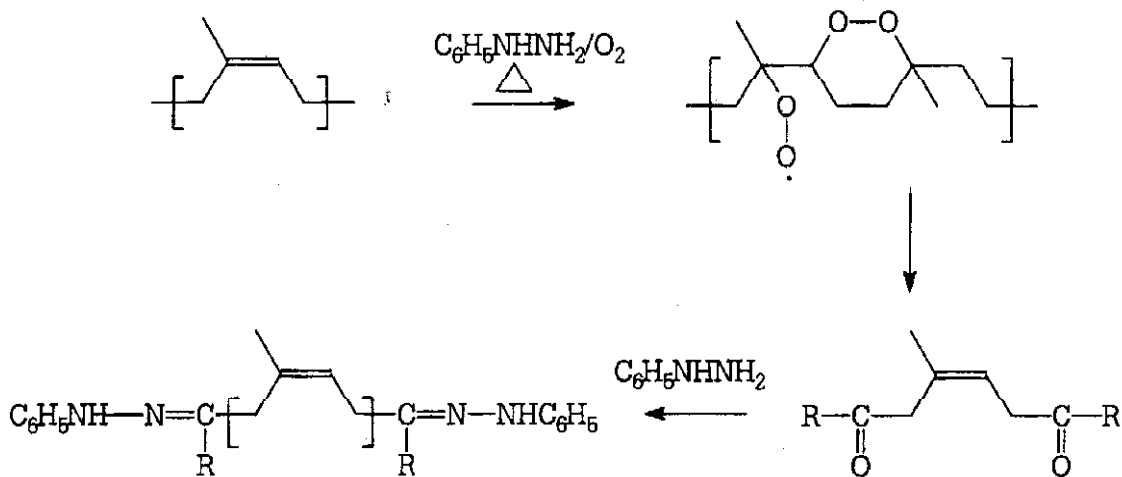
1 การทำให้น้ำยางเสถียร (stabilization) นำน้ำยางสด (field latex) มารักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย โซดาไฟ และสบู่

2 การตีโพลีเมโรเซชันทำการตัดโมเลกุลยางในขณะที่เป็นน้ำยางโดยฟินิลไฮดราซีนไฮโดรคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พร้อมการเติมออกซิเจน (จากอากาศ) ทำให้เกิดเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นอนุมูลที่ไม่เสถียร ทำให้โมเลกุลของยางสั้นลงเรื่อย ๆ

3 เมื่อโมเลกุลยางธรรมชาติมีขนาดเล็กลงแล้วจึงทำให้แยกตัวออกมาจากน้ำ (coagulation) ล้าง แล้วจึงอบให้แห้ง ได้ยางธรรมชาติเหลวสีน้ำตาลเข้ม

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากยางธรรมชาติเป็นกระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน (ออกซิเจน-ฟินิลไฮดราซีน) ซึ่งเป็นการตีโพลีเมโรเซชันทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงเหลือ 8,000-20,000

กลไกการตัดสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยฟินิลไฮดราซีน (Brosse et al. 1981) แสดงในรูปที่ 2.1



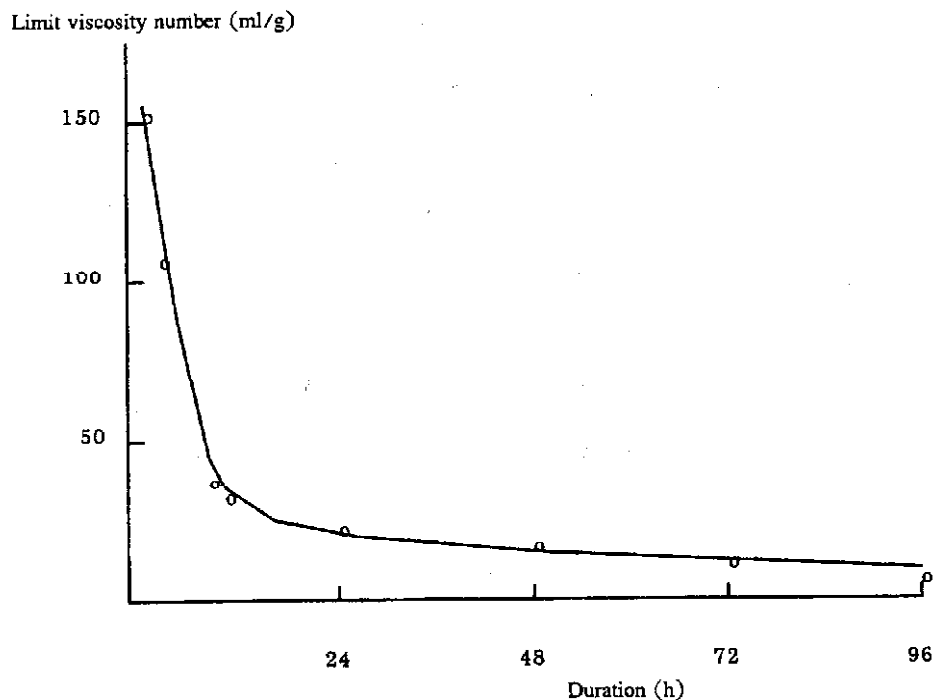
รูปที่ 2.1 กลไกการตัดสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยหมู่ฟินิลไฮดราซีนและออกซิเจน

เมื่อปริมาณออกซิเจนมากพอ กระบวนการดีโพลิเมอไรเซชันขึ้นอยู่กับปริมาณฟินิลไฮดราซีน (Livonnicre, 1988) ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ผลของปริมาณฟินิลไฮดราซีนต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลว

| ปริมาณฟินิลไฮดราซีน (โมลต่อกรัมของเนื้อยางแห้ง) | น้ำหนักโมเลกุล |
|--|----------------|
| 0.0001 | 100,000 |
| 0.0002 | 50,000 |
| 0.0004 | 17,000-20,000 |
| 0.0006 | 10,000-12,000 |
| 0.0008 | 9,000 |
| 0.0012 | 8,000 |

นอกจากนี้เวลาในการทำปฏิกิริยามีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลว ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ฟินิลไฮดราซีน 12×10^{-4} โมล/กรัมของเนื้อยางแห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส (Brosse et al. 1981)

2.2 การอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติ

การอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติและยางไดอีนสามารถทำได้ในสถานะสารละลาย (CHCl_3 , benzene และ toluene) และสถานะน้ำยาง (latex-stage) โดยใช้กรดคาร์บอกซิลิกและเปอร์ออกไซด์

เป็นสารอีพอกซิไดซ์ และใช้กรดเปอร์ออกซีอะซีติกเป็นสารอีพอกซิไดซ์ โดยทั่วไปใช้กรดอะซีติกและกรดฟอร์มิคในปฏิกิริยา *in situ*

สารอีพอกซิไดซ์ที่สำคัญได้แก่

1. ใช้เปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์

เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ใช้เป็นสารอีพอกซิไดซ์พวกพอลิไอโซพรีน ในกรณีของพอลิบิวตะไดอินใช้ *t*-butylhydroperoxide เป็นสารอีพอกซิไดซ์ แต่สารพวกเปอร์แอซิดเป็นสารอีพอกซิไดซ์ที่ประสิทธิภาพสูงกว่าพวกเปอร์ออกไซด์

2. ใช้เปอร์แอซิดโดยตรง

ใช้เปอร์แอซิดเป็นสารอีพอกซิไดซ์สำหรับยางไดอิน ในสภาวะสารละลายและสภาวะน้ำยาง เช่น กรดเปอร์เบนโซอิกเป็นสารอีพอกซิไดซ์ของพอลิไอโซพรีนและพอลิบิวตะไดอิน

3. ใช้เปอร์แอซิดโดยที่เตรียม *In situ*

ใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดคาร์บอกซิลิก สารอีพอกซิไดซ์ ได้แก่

3.1 กรดอะซีติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

กรดอะซีติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เป็นกรดเปอร์อะซีติกที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 องศาเซลเซียสและที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาจะเกิดช้าลงโดยทั่วไปจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิสูง เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำจะใช้สารเร่งปฏิกิริยา เช่น *p*-toluenesulfonic acid ช่วยเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น

3.2 กรดฟอร์มิคและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Ng and Gan, 1981)

โดยทั่วไปใช้กรดฟอร์มิคเป็นสารอีพอกซิไดซ์พวกพอลิไดอินอีลาสโตเมอร์ สำหรับการอีพอกซิไดซ์ยางธรรมชาติ ในกรณีใช้สารเร่งปฏิกิริยา 1 phr ของ 2,5, di-*t*-phenylhydroquinone ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสจะได้ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีหมู่อีพอกซิไดซ์ 50 โมลเปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 2.2 สารอีพอกซิไดซ์ชนิดต่างๆ ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

| สารอีพอกซิไดซ์ | อีลาสโตเมอร์ | สภาวะของปฏิกิริยา |
|---|---|--------------------|
| Benzoyl peroxide | Polyisoprene | สารละลาย |
| Perbenzoic acid | Polybutadiene, natural rubber | สารละลาย |
| Hydrogen peroxide + acetic acid | Polybutadiene, natural rubber | สารละลาย |
| Hydrogen peroxide + formic acid | Natural rubber, Polybutadiene, EPDM,SBR | สารละลายและ latex |
| Hydrogen peroxide + formic acid + A second acid | SBR, natural rubber | สารละลาย และ latex |

3.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิกในรูป second acid.

ใน *in situ* กรดเปอร์ฟอร์มิกสามารถใช้กรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอื่นๆ เช่น glacial acid , acetic anhydride และ propionic acid

การใช้สารอีพอกซิโดซ์แต่ละชนิดในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Pautrat and Levcoq, 1981) แสดงดังตารางที่ 2.2

หมู่อีพอกซิโดซ์ที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติ สามารถวิเคราะห์โดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ ลักษณะสัญญาณและพีคที่ปรากฏสรุปในตารางที่ 2.3 (Roy, Gupta and Dee, 1993)

ตารางที่ 2.3 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอีพอกซิโดซ์จากเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$.

| หมู่ฟังก์ชัน | IR absorption (cm^{-1}) | $^1\text{H-NMR}$ signals(ppm) |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| CH_2, CH_3 | 2990-2850 | 1-2.5 |
| =C-H cis | 835 | 5.08 |
| Epoxy | 870,1240 | 2.68 |

การวิเคราะห์ทางสเปกโทรสโกปี (Spectroscopic analysis) (Roy, Gupta and Dee, 1993)

1. IR Spectrophotometry

เปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชันที่เกิดขึ้น จาก FT-IR spectrum โดยใช้ค่า absorbance (a) ที่ 870 cm^{-1} (cis-epoxy) และ 835 cm^{-1} (cis-double bond) คำนวณค่า absorbance ratio (Ar) เพื่อเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซิของยางธรรมชาติอีพอกซิโดซ์ จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Kuriacose and Rajaram, 1984; Davey and Loadman, 1984)

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

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

นำยางอีพอกซิโดซ์ไปหาเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชันด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกรีโซแนนซ์ จาก Integrated area (A) ได้สัญญาณ 5.14 ppm (cis-double bond) และ 2.70 ppm (cis-epoxy) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Kuriacose and Rajaram, 1984; Bradbury and Perera, 1985)

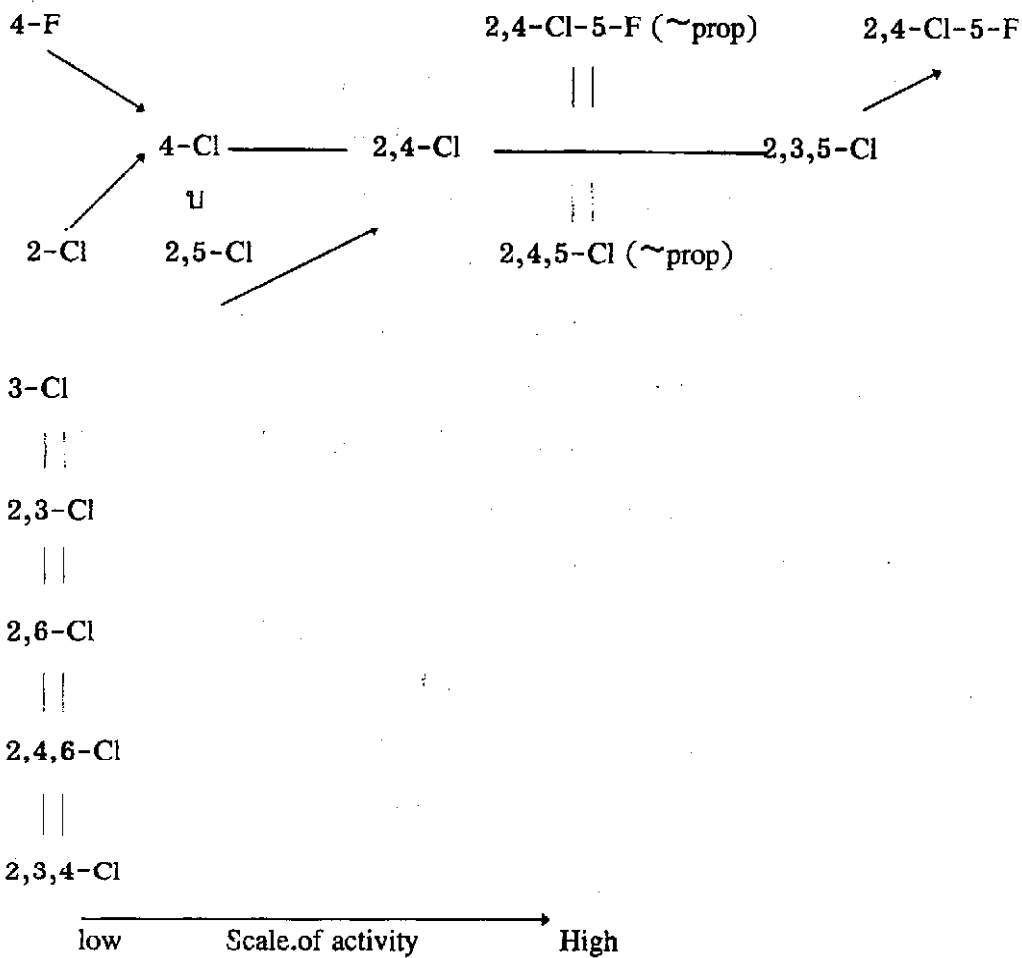
$$\text{Mole \% epoxy} = \frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.14}} \times 100$$

2.3 สารเร่งการไหลของน้ำยาง

Tixier (1951) ได้ศึกษาเกี่ยวกับสารเร่งน้ำยาง เช่น 2,4-D และ 2,4,5-T ซึ่งใช้งานโดยการทาบริเวณเปลือกของต้นยางต่ำกว่ารอยกรีด และใช้ทองแดงซัลเฟตในรูปการฉีด การทดลองครั้งนี้ใช้เวลาในช่วงปี 1952-1954 โดยทดลอง 5 ครั้งๆ ละ 6 เดือน จากการทดลองพบว่า 2,4-D และ

2,4,5-T ให้อัตราการเร่งน้ำยางที่สม่ำเสมอตลอดระยะเวลาการทดลอง ส่วนทองแดงซัลเฟตอัตราการเร่งลดลงเรื่อยๆ และหลังจากการทดลองครั้งที่ 5 อัตราการเร่งลดลงอย่างมาก ผลข้างเคียงหลังจากการใช้สารเร่งน้ำยาง 2,4,5-T ทำให้เปลือกยางเสีย จึงนิยมใช้ 2,4-D ซึ่งช่วยลดความเสียหายลงได้ ส่วน ทองแดงซัลเฟตมีส่วนของ ทองแดงปนเปื้อนในน้ำยาง และจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของยางในกระบวนการผลิต

สารเร่งน้ำยางชนิดใหม่คือ 2,4-dichloro-5-fluorophenoxy acetic (2,4-Cl-5-F) ซึ่งเป็นสารเร่งน้ำยางที่มีประสิทธิภาพสูง แต่ไม่เป็นที่นิยมนำมาใช้เนื่องจากมีราคาสูง ผลของโครงสร้างของสารที่มีคุณสมบัติเร่งการไหลของน้ำยาง โครงสร้างทางเคมีของหมู่แทนที่ฟีนอกซีอะซิติกที่มีผลต่ออัตราการเร่งของน้ำยาง แสดงดังรูปที่ 2.3

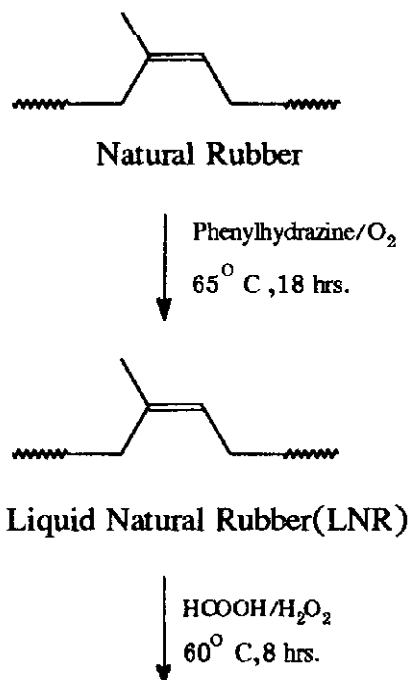


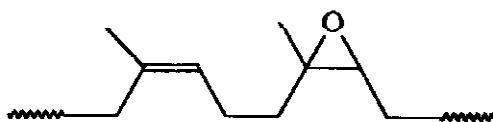
รูปที่ 2.3 แผนผังความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างทางเคมีของกรดฟีนอกซีที่มีหมู่แทนที่บางหมู่ต่อความสามารถในการไหลของน้ำยาง

2.4 การตัดแปลงโมเลกุลพอลิเมอร์โดยการเกาะติดของโมเลกุลวงไว

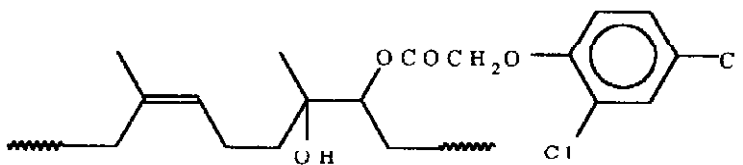
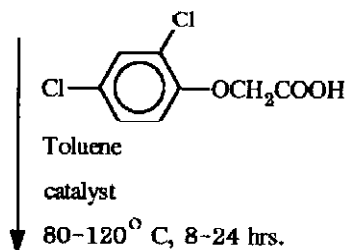
การใช้พอลิเมอร์สังเคราะห์เพื่อเป็นตัวยึดของโมเลกุลวงไวทางชีวภาพเพื่อยืดเวลาการออกฤทธิ์ของโมเลกุลวงไวมักมีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง (Ringsdorf,1975; McCormick, Anderson and Hutchinson, 1982-1983) การปลดปล่อยสารประกอบวงไวทางชีวภาพเหล่านี้เกิดขึ้นจากการสลายพันธะโควาเลนต์ที่เกิดขึ้นโดยไฮโดรลิซิสหรือโดยเอนไซม์ การศึกษาการตัดแปลงทางเคมีของพอลิเมอร์ทำได้โดยการใส่โมเลกุลวงไวต่าง ๆ เช่น ยา (Ringsdorf,1975; Franzman, Ringsdorf and Ritter, 1976; Langer and Karel, 1981) ยาฆ่าวัชพืช (McCormick, Anderson and Hutchinson, 1982-1983; McCormick, Zhang and Anderson,1988; Harries and Post,1980) ยาฆ่าศัตรูพืช (Friedhof,Allen and Powell,1974; Schacht et al; 1997; Schacht, Demerets and Bogaert, 1978) ยาฆ่าแมลง (Loadmann,1987) และฮอร์โมนพืช (McCormick and Kim, 1988) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาใช้ยางธรรมชาติเหลวในการเป็นตัวเกาะติดด้วยกรด 1-แนฟทิลอะซีติกซึ่งมีสมบัติเป็นฮอร์โมนพืชและในขณะที่ยวมมีสมบัติเป็นสารเร่งน้ำยางด้วย (Soutif, Klinpituksa and Brosse, 1992)

ในการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมผลิตภัณฑ์ยางเหลวจากปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (epoxidized liquid natural rubber, ELNR) และกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก (2,4-D) ในโทลูอีนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วย ขั้นตอนปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นเขียนได้ดังนี้





Epoxidized Liquid Natural Rubber(ELNR)



Product

(Liquid natural rubber modified by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid)

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และวิธีการทดลอง

3.1 สารเคมี

1. น้ำยางชัน 60% ชนิด LA-TZ ผลิตโดยบริษัทปัตตานีอุตสาหกรรม จำกัด
2. Phenylhydrazine M.W. 108.14 mp. 18-20 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie
3. อีมัลวิน ดับบลิว (Emulvin W) ชื่อทางเคมี aromatic polyglycol ether ผลิตโดยบริษัท Bayer
4. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid M.W. 221.04 mp. 134-138 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie
5. Tetrabutyl ammonium bromide M.W. 322.38 mp. 101-105 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie
6. N,N,N',N'-Tetramethyl ethylenediamine M.W. 116.21 ผลิตโดยบริษัท Fluka Biochemika
7. N-Ethylmethylamine M.W. 59.11 ผลิตโดยบริษัท Fluka chemika
8. Pyridine M.W. 79.102 ชนิด ACS-for analysis bp. 115.2 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Carlo erba
9. Hydrogen peroxide 35% by weight ผลิตโดยบริษัท Ried-de Haen ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน
10. Formic acid 98 % M.W. 46.03 ผลิตโดยบริษัท Fluka Chemie
11. Sodium hydrogen carbonate M.W. 84.01 ผลิตโดยบริษัท Ried-de Haen
12. เมทานอล (Methanol) M.W. 32.04 ผลิตโดยบริษัท. Baker
13. โทลูอีน (Toluene) M.W. 92.14 ผลิตโดยบริษัท. Baker
14. Tetrahydrofuran (THF) HPLC solvent M.W. 72.11 ผลิตโดยบริษัท Baker
15. Chloroform M.W. 119.38 bp. 61.2 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Carlo erba

3.2 อุปกรณ์

1. อ่างน้ำร้อน (water bath) ผลิตโดยบริษัท Memmert, Germany Type 350 ขนาด 30× 37 × 13 เซนติเมตร
2. ตู้อบ (Oven) ผลิตโดยบริษัท Memmert ,Germany ขนาด 40 × 60 × 48 มีพัดลมภายในช่วยในการรักษาอุณหภูมิคงที่ สามารถตั้งอุณหภูมิได้ถึง 220 องศาเซลเซียส และตั้งเวลาได้ 24 ชั่วโมง
3. เครื่องชั่งชนิด Electronic Balance ผลิตโดยบริษัท A& D Company Limited Japan

3.1 ER-120A มีทศนิยม 4 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 120 กรัม

3.2 FX-3,000 มีทศนิยม 2 ตำแหน่ง น้ำหนักสูงสุด 3,100 กรัม

4. Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น 1600 series ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer U.S.A.

5. Gel Permeation Chromatography (GPC) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer U.S.A.

6. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (^1H NMR) รุ่น JEOL PMX 60 SI NMR Spectrometer

7 เครื่อง magnetic stirrer รุ่น VELP Scientifica จำหน่ายโดยบริษัทเทคนิคคอล ซาวัน แอนด์ เซอร์วิส จำกัด สามารถตั้งอุณหภูมิได้ 350 องศาเซลเซียส ปรับความเร็วได้ 10 ระดับ

8. เครื่อง IKAMAG-REB (magnetic stirrer) พร้อม thermo couple รุ่น IKA Labortechnik ผลิตโดยบริษัท Janke & Kunkel GmbH & CoKG ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน สามารถตั้งอุณหภูมิได้ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วสูงสุด 1100 รอบต่อนาที

9. เครื่องกวน ความเร็วรอบในการหมุน 40-400 รอบต่อนาที รุ่น RZR 2020 ผลิตโดยบริษัท Heidolph

10. UV-VIS Spectrophotometer ผลิตโดยบริษัท LKB รุ่น 4050 UV/VISIBLE Spectrophotometer (ULTROSPEC II)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยาง

เตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยางชั้น (LA) ดังต่อไปนี้ (Livonniere, 1988)

นำน้ำยางชั้น (LA latex) 200 กรัม ใส่ในบีกเกอร์เติม Emulvin W 12.98 กรัม ซึ่งละลายในน้ำ 100 มล. กวนด้วยความเร็ว 210 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำน้ำยางใส่ใน reaction kettle ซึ่งต่อเข้ากับชุดรีฟลักซ์ หลอดผ่านอากาศ(ออกซิเจน) และเครื่องกวนที่แช่อยู่ในอ่างน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เติมฟีนิลไฮดราซีน 12×10^{-4} โมล (15.57 กรัม) ต่อเนื้อยางแห้ง 100 กรัม ซึ่งละลายในน้ำอุ่น 100 มล. กวนด้วยความเร็ว 210 รอบต่อนาที เติมออกซิเจนตลอดเวลาเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำน้ำยางเหลวที่ได้มาจับตัวด้วยเมทานอล 250 มล. ล้างด้วยเมทานอล 2-3 ครั้ง แล้วนำยางธรรมชาติเหลวอบแห้งที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส น้ำยางธรรมชาติเหลวที่แยกได้ทำให้บริสุทธิ์ขึ้นโดยนำไปละลายในโทลูอีน 150 มล. จับตัวยางธรรมชาติเหลวด้วยเมทานอล แล้วนำไปอบแห้ง

นำยางธรรมชาติเหลวที่ได้ไปหาน้ำหนักโมเลกุล โดยนำยางธรรมชาติเหลวที่แห้งละลายใน THF ใช้ยางธรรมชาติเหลว 0.05 กรัมต่อ THF 25 มล. นำไปหาน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเหลว ด้วยเครื่อง FT-IR และ ^1H -NMR

3.3.2 การเตรียมยางอีพอกไซด์จากยางธรรมชาติเหลว

โดยนำยางธรรมชาติเหลว 1 โมลต่อลิตร (34 กรัม) ละลายในโทลูอีน 100 มล. เติม 98 % กรดฟอร์มิก 0.2 โมลต่อลิตร (4.69 กรัม) และ 35% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.38 โมลต่อลิตร (18.46 กรัม) โดยกวนตลอดเวลาด้วยเครื่อง magnetic stirrer ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4, 8, 12, 16 และ 24 ชั่วโมง นำยางที่เกิดปฏิกิริยาในแต่ละเวลามาจับตัวด้วยเมทานอล และกำจัดกรดที่เหลือด้วย 5% โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต 100 มล. ล้างด้วยน้ำ ออบแห้งที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส ทำให้บริสุทธิ์โดยละลายยางอีพอกไซด์ในโทลูอีน 50 มล. จับตัวด้วยเมทานอล แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

หา % อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR spectrum และ $^1\text{H-NMR}$

การหาค่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR spectrum คำนวณจากค่า absorbance ratio (Ar) แล้วนำมาเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ คำนวณจากความสัมพันธ์ดังนี้ (Kuriacose and Rajaram, 1984; Davey and Loadman, 1984)

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

การหาค่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ คำนวณจากค่า Integrated area (A) ได้สัญญาณ 5.14 ppm (cis-double bond) และ 2.70 ppm (cis-epoxy) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังนี้ (Kuriacose and Rajaram, 1984; Bradbury and Perera, 1985)

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

3.3.3 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก

3.3.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

นำยางเหลวอีพอกไซด์ (34 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์) 0.1 โมลต่อลิตร (0.74 กรัม) ละลายในโทลูอีน 100 มล. เติมกรด 2,4 ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก 0.1 โมลต่อลิตร (2.21 กรัม) และเติม tetrabutyl ammonium bromide 0.01 โมลต่อลิตร (0.32 กรัม) ทำการทดลองเช่นเดียวกันโดยเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่คือ N,N,N',N' -tetramethyl ethylenediamine , N-ethylmethylamine และ pyridine หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง นำมาจับตัวด้วยเมทานอล ออบแห้งที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส ทำให้บริสุทธิ์อีกครั้งโดยละลายในโทลูอีน แล้วนำมาจับตัวด้วยเมทานอล ออบแห้ง

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ไปตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

3.3.3.2 ผลของอุณหภูมิ

นำยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (34 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซี) 0.1 โมลต่อลิตร (0.74 กรัม) ละลายในโทลูอีน 100 มล. เติมกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก 0.1 โมลต่อลิตร (2.21 กรัม) และเติม tetrabutyl ammonium bromide 0.01 โมลต่อลิตร (0.32 กรัม) หลังจากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80, 90, 100, 110, 120 และ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจับตัวด้วยเมทานอล นำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 50-60 องศาเซลเซียส ทำให้บริสุทธิ์โดยละลายในโทลูอีน และจับตัวด้วยเมทานอล

3.3.3.3 ผลของเวลา

ทำการทดลองเช่นเดียวกับการศึกษาผลของอุณหภูมิ โดยใช้ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (34 โมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซี) 0.1 โมลต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก 0.1 โมลต่อลิตร ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8, 12, 16 และ 24 ชั่วโมง

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่เกาะติดบนโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ ด้วยเครื่อง FT-IR

3.3.3.4 การพิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์

นำผลิตภัณฑ์ยางเหลวที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกโดยพารามิเตอร์ต่าง ๆ มาศึกษาหมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ เพื่อพิสูจน์ว่ามีการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่โมเลกุลของยางธรรมชาติเหลว

3.3.3.5 ตรวจสอบการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่อง GPC

โดยนำยางธรรมชาติเหลว ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ผสมกับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยซึ่ง 0.05 กรัมละลายใน THF 25 มล.

3.3.4 การหาปริมาณการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกในผลิตภัณฑ์ที่ได้

3.3.4.1 การทำ Calibration curve

ทำ Calibration curve ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกใน THF ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer โดยเตรียมสารละลายของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกซึ่งใช้ THF เป็นตัวทำละลายที่ความเข้มข้น 50, 100, 200, 300 และ 400 ไมโครโมลต่อลิตร แล้ววัด

การดูดกลืนแสงของสารละลาย 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่ความยาวคลื่น 295 นาโนเมตร ($\lambda_{\max} = 295 \text{ nm.}$)

3.3.4.2 การหาปริมาณการเกาะติด

หาเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก (% Fixation) จากผลิตภัณฑ์ที่ได้ ด้วยเครื่อง UV-VIS Spectrophotometer โดยเตรียมผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ ในรูปสารละลายโดยซึ่งผลิตภัณฑ์ 0.01 กรัมละลายใน THF ปริมาณ 4 มล. แล้วเจือจางลง 15 เท่า วัดการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิและเวลาต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่น 295 นาโนเมตรโดยใช้ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์เป็น background

$$\text{การคำนวณเปอร์เซ็นต์การเกาะติด} = \frac{\text{น้ำหนักของ 2,4-D (กรัม)} \times 100}{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ให้วัดการดูดกลืนแสง (กรัม)}}$$

หมายเหตุ น้ำหนักของ 2,4-D คำนวณจากความเข้มข้นของการดูดกลืนแสงตามกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยาง

ยางธรรมชาติเหลว หรือยางเหลวที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาดีโพลิเมอร์ไรเซชันของน้ำยางธรรมชาติ ด้วยฟีนิลไฮดรอกซีนและออกซิเจนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 18 ชั่วโมง มีลักษณะสีน้ำตาล และจาก GPC สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวได้ดังนี้

$$\bar{M}_w = 43,433$$

$$\bar{M}_n = 28,633$$

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1.52$$

แบนด์การดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติเหลว จาก FT-IR spectrum และสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ ที่สำคัญของยางธรรมชาติเหลวที่ได้สรุปในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แบนด์การดูดกลืนแสงที่สำคัญของยางธรรมชาติเหลวจาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$

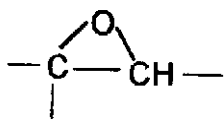
| หมู่ฟังก์ชัน | FT-IR (cm^{-1}) | $^1\text{H-NMR}$ (ppm) |
|--|----------------------------|------------------------|
| CH_3 | 2956,1377 | 1.66 |
| CH_2 | 2925,1446 | 2.06 |
| $\text{C}=\text{C}$ | 1657 | - |
| $=\text{C}-\text{H}$ <i>cis</i> ($\text{RR}'\text{C}=\text{CHR}''$) | 835 | - |
| $-\text{C}=\text{CH}-$ | - | 5.03 |

จากตารางที่ 4.1 หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเหลวที่ปรากฏจาก FT-IR spectrum (835 cm^{-1}) แสดงว่า มีหมู่ *cis*-double bond เหมือนกับยางธรรมชาติ

4.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ระหว่างยางธรรมชาติเหลว กับกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4, 8, 12, 16 และ 24 ชั่วโมง และเมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ จะพบลักษณะพีคและสัญญาณดังสรุปในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แบบต์การดูดกลืนแสงที่สำคัญของยางธรรมชาติเทลวอ์พอกไซด์จาก FT-IR และ สัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$

| หมู่ฟังก์ชัน | FT-IR (cm^{-1}) | $^1\text{H-NMR}$ (ppm) |
|---|----------------------------|------------------------|
| CH_3 | 2956,1377 | 1.66 |
| CH_2 | 2925,1446 | 2.06 |
| $\text{C}=\text{C}$ | 1657 | - |
| $=\text{CH}$ (cis 1,4) | 835 | - |
| $-\text{C}=\text{CH}-$ | - | 5.03 |
|  | 870 | 2.70 |
| $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ | - | 1.30 |

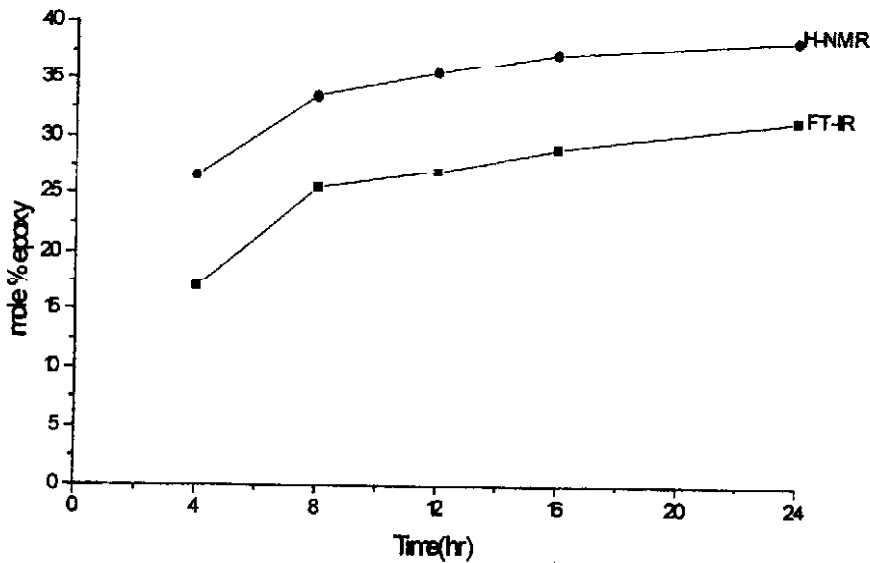
จากตารางที่ 4.2 ยางธรรมชาติเทลวอ์พอกไซด์มีหมู่ฟังก์ชันอ์พอกซี โดยเห็นจากการปรากฏของแบบต์ที่ 870 cm^{-1} (FT-IR) และปรากฏสัญญาณที่ 2.70 ppm. ($^1\text{H-NMR}$) แสดงว่ายางธรรมชาติเทลวเกิดการอ์พอกซีเดชัน และหมู่ cis-double bond ปรากฏอยู่แสดงว่ามีบางส่วนของสายโซ่โมเลกุลเป็นยางธรรมชาติ เนื่องจากปฏิกิริยาอ์พอกซีเดชันเกิดไม่สมบูรณ์ 100%

โมลเปอร์เซ็นต์อ์พอกซีของยางอ์พอกไซด์คำนวณด้วย FT-IR spectrum และ Integrated area ของ $^1\text{H-NMR}$ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลาต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 โมลเปอร์เซ็นต์อ์พอกซีของยางธรรมชาติเทลวอ์พอกไซด์โดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

| เวลา (ชั่วโมง) | โมลเปอร์เซ็นต์อ์พอกซี | |
|----------------|-----------------------|------------------|
| | FT-IR | $^1\text{H-NMR}$ |
| 4 | 17.0 | 25.66 |
| 8 | 25.5 | 33.53 |
| 12 | 27.0 | 35.54 |
| 16 | 29.0 | 37.28 |
| 24 | 31.5 | 38.52 |

จากตารางที่ 4.3 สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างโมลเปอร์เซ็นต์อ์พอกซีกับเวลาในการทำปฏิกิริยาอ์พอกซีเดชันของยางธรรมชาติเทลวอ์พอกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีกับเวลาในการอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์โดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$

จากรูปที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์การอีพอกซีเดชัน (โมลเปอร์เซ็นต์) ซึ่งหาโดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ มีค่าสูงกว่าเทคนิค FT-IR และค่าโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเพิ่มขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน ในช่วงเวลา 4-8 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกซีจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นอัตราการเพิ่มจะลดลง ดังนั้นจึงใช้ยางเหลวอีพอกไซด์จากการเกิดอีพอกซีเดชันที่ 8 ชั่วโมงเพื่อศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก เนื่องจากมีเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชัน 33.53% ซึ่งนับว่าเหมาะสม

4.3 การศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกและการหาปริมาณการเกาะติด

4.3.1 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาปฏิกิริยาของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะทำให้การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกบนยางธรรมชาติเหลว แตกต่างกันแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของตัวเร่งต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก บนโมเลกุลยางเหลว

| ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา | เปอร์เซ็นต์การเกาะติดของ 2,4-D |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| N,N,N',N'-Tetramethyl Ethylenediamine | 10.38 |
| Pyridine | 10.73 |
| N-Ethylmethylamine | 11.60 |
| Tetrabutyl ammonium bromide | 13.70 |

จากตารางที่ 4.4 Tetrabutyl ammonium bromide มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า N-ethylmethylamine, pyridine และ N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine ตามลำดับ ดังนั้นจึงใช้ tetrabutyl ammonium bromide ในการศึกษาผลของอุณหภูมิและผลของเวลา ในการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก

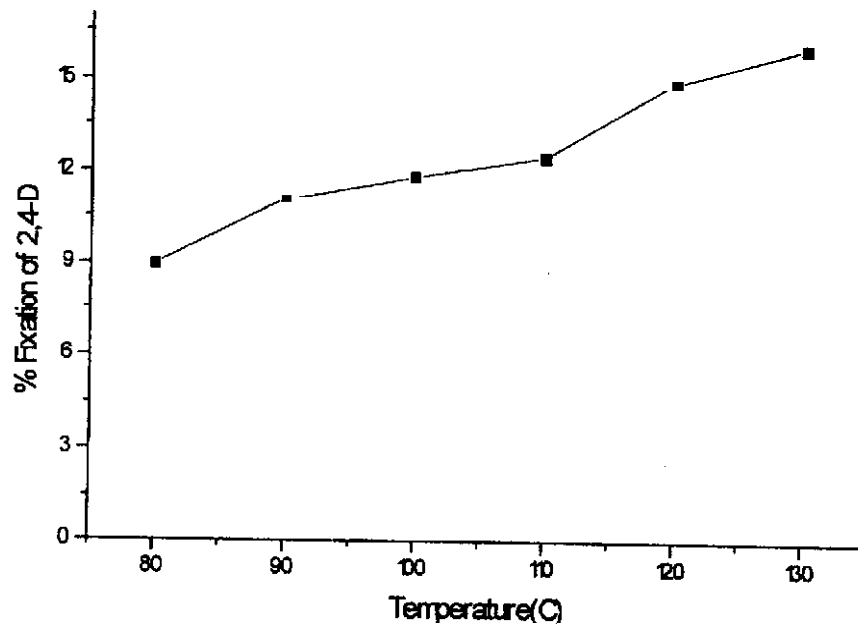
4.3.2 ผลของอุณหภูมิ

ผลจากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์และกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ที่อุณหภูมิ 80, 90, 100, 110, 120 และ 130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก บนโมเลกุลยางเหลว

| อุณหภูมิ (°C) | เปอร์เซ็นต์การเกาะติดของ 2,4-D |
|---------------|--------------------------------|
| 80 | 8.99 |
| 90 | 11.08 |
| 100 | 11.86 |
| 110 | 12.47 |
| 120 | 14.92 |
| 130 | 16.05 |

จากตารางที่ 4.5 สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกกับ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

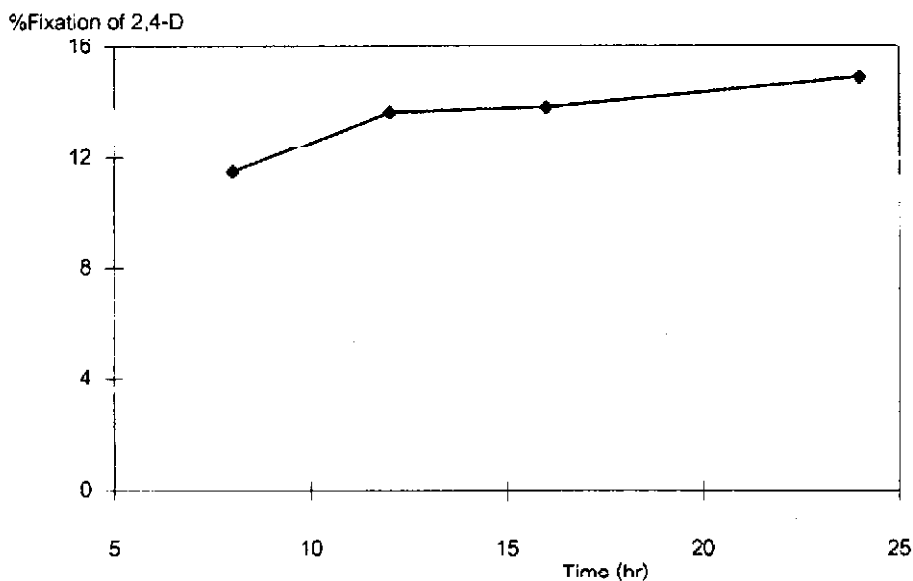
4.3.3 ผลของเวลา

ผลจากการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8, 12, 16, และ 24 ชั่วโมง แสดงในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ผลของเวลาต่อเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก บนโมเลกุลยางเหลว

| เวลา(ชั่วโมง) | เปอร์เซ็นต์การเกาะติดของ 2,4-D |
|---------------|--------------------------------|
| 8 | 11.52 |
| 12 | 13.70 |
| 16 | 13.87 |
| 24 | 14.92 |

จากตารางที่ 4.9 สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของ กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกกับเวลาในการทำปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกกับเวลาในการทำปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.3 จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น

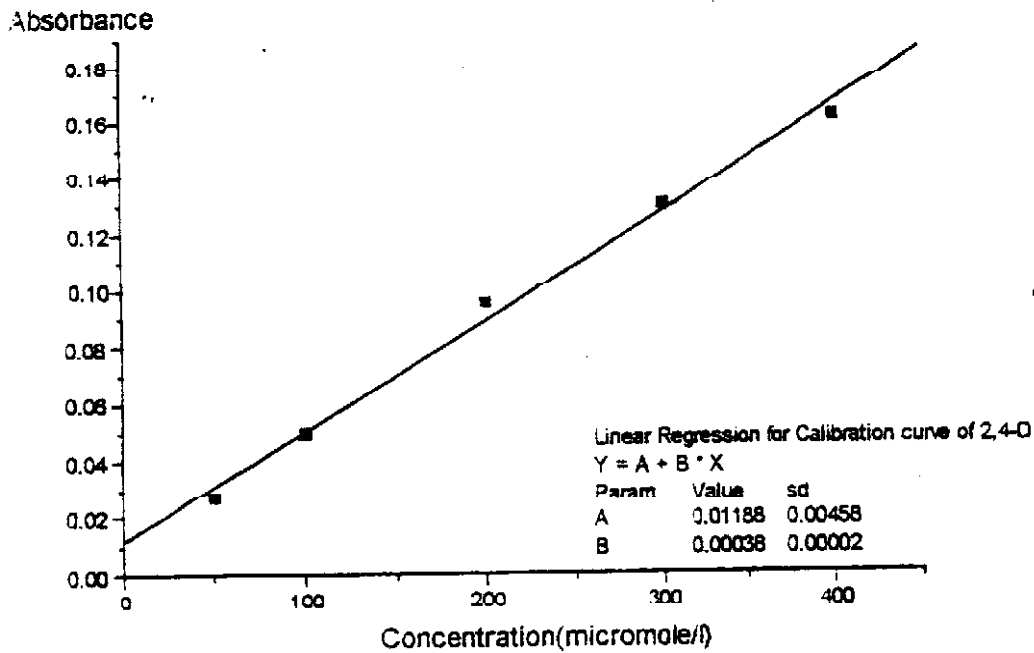
4.3.4 การทำ calibration curve

ผลจากการวัดการดูดกลืนแสงของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลายที่มีความยาวคลื่น 295 นาโนเมตร เพื่อทำ calibration curve แล้วนำไปหาปริมาณกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่เกาะติดอยู่ในบนโมเลกุลของยางเหลวที่เตรียมได้แสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 การวัดการดูดกลืนแสงของสารละลาย กรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกใน THF ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่น 295 นาโนเมตร

| ความเข้มข้น (ไมโครโมลต่อลิตร) | Absorbance |
|-------------------------------|------------|
| 50 | 0.027 |
| 100 | 0.050 |
| 200 | 0.095 |
| 300 | 0.130 |
| 400 | 0.161 |

จากตารางที่ 4.4 นำมาเขียนกราฟ calibration curve ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกใน
ตัวทำละลาย THF แสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.4 Calibration curve ของสารละลายกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ใน THF ที่ความเข้มข้น
ต่าง ๆ ที่ความยาวคลื่น 295 นาโนเมตร

จากรูปที่ 4.3 สามารถคำนวณค่า ϵ จากกฎของเบียร์และแลมเบิร์ต

$$A = \epsilon c l$$

เมื่อ A เป็น absorbance

ϵ เป็น molar absorptivity

l เป็น ความหนาของตัวกลางที่แสงผ่านในหน่วยเซนติเมตร

c เป็น ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยโมล/ลิตร

และ
$$\epsilon = A/cl$$

$$c = A/\epsilon l$$

จาก Calibration curve ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก

ดังนั้น $\epsilon = \text{slope}$ ของ calibration curve ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซี

ติก

$$\therefore \epsilon = 3.8 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

4.3.5 การพิสูจน์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์

ผลจากการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์และกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก โดยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แบบดการดูดกลืนแสงที่สำคัญของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกจาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$

| หมู่ฟังก์ชัน | FT-IR (cm^{-1}) | $^1\text{H-NMR}$ (ppm) |
|-------------------------|----------------------------|------------------------|
| OH | 3440 | 4.43 |
| $-\text{CH}_2\text{O}-$ | - | 4.56 |
| C=O(ester) | 1740 | - |
| C-O(ester) | 1243,1089 | - |
| C=C(aromatic) | 1539,1483 | 6.66-7.33 |

ตารางที่ 4.9 แบบดการดูดกลืนแสงที่สำคัญของผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก FT-IR และสัญญาณจาก $^1\text{H-NMR}$

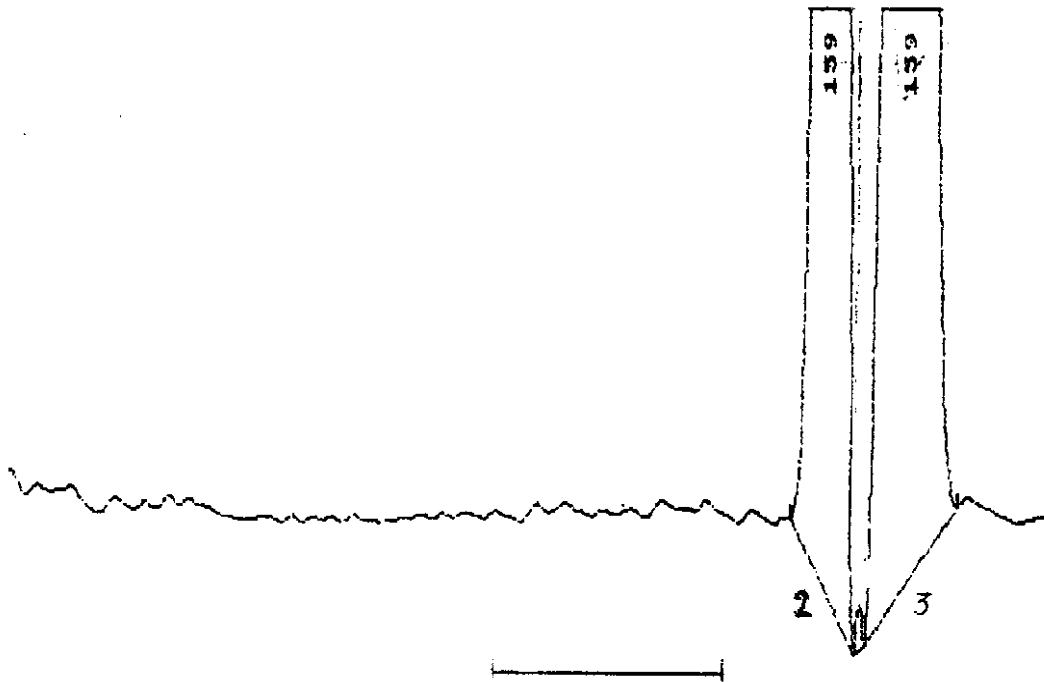
| หมู่ฟังก์ชัน | FT-IR (cm^{-1}) | $^1\text{H-NMR}$ (ppm) |
|---------------------------------|----------------------------|------------------------|
| CH_3 | 2956,1977 | 1.66 |
| CH_2 | 2925,1446 | 2.03 |
| C-C | 1657 | - |
| =CH (cis-1,4) | 835 | - |
| $-\text{C}-\text{CH}-$ | - | 5.07 |
| $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ | - | 1.33 |
| OH | 3440 | - |
| C=O(ester) | 1757 | - |
| C-O(ester) | 1200,1057 | - |
| C=C(aromatic) | 1577,1479 | 7.23 |
| $-\text{CH}_2\text{OCO}$ | - | 2.83 |

จากตารางที่ 4.9 มีหมู่ cis-double bond ปรากฏอยู่แสดงว่า มีบางส่วนเป็นยางธรรมชาติ มีหมู่ $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ แสดงว่ามีบางส่วนเป็นยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ และมีหมู่ C=O(ester), C-O(ester), C=C(aromatic), OH และ $-\text{CH}_2\text{OCO}$ ซึ่งเหมือนกับโครงสร้างของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก แสดงว่า มีกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกอยู่ในโมเลกุล

4.3.6 ผลการตรวจสอบการเกาะติดของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GPC

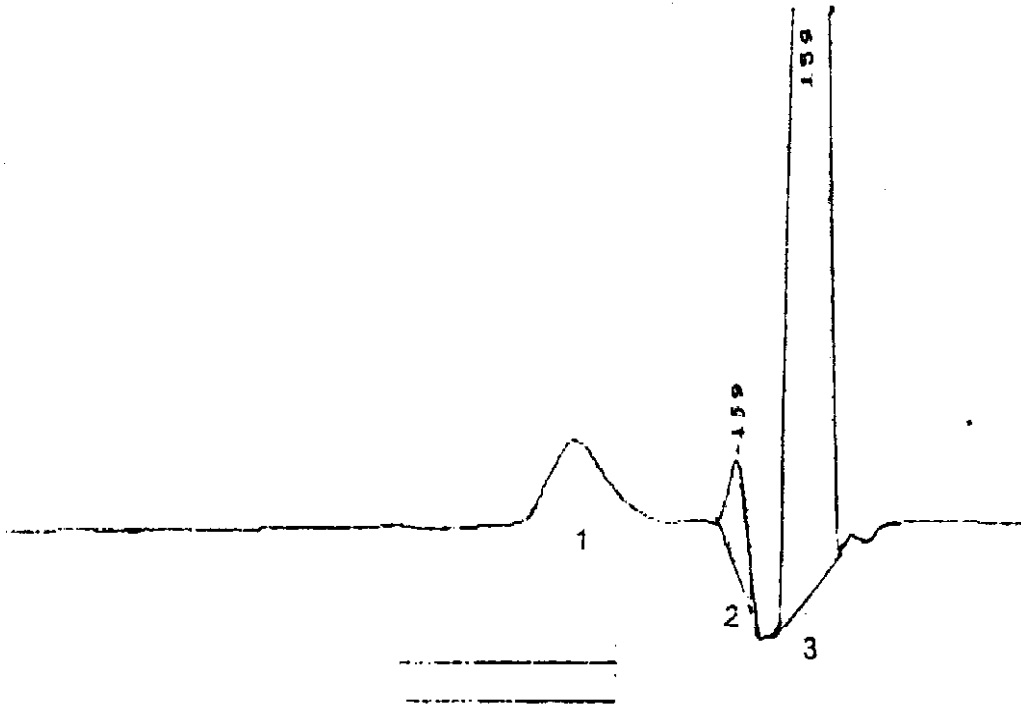
จากการตรวจสอบโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ พบว่ามีกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกอยู่ในผลิตภัณฑ์ จึงทำการตรวจสอบลักษณะของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกติดอยู่กับผลิตภัณฑ์หรืออยู่อิสระจากผลิตภัณฑ์

ผลของฟีนิลไฮดรารซีน ผลของยางธรรมชาติเหลว ผลของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ ผลของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ผลของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ผสมกับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ผลของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง GPC แสดงในรูปที่ 4.5, 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 และ 4.10



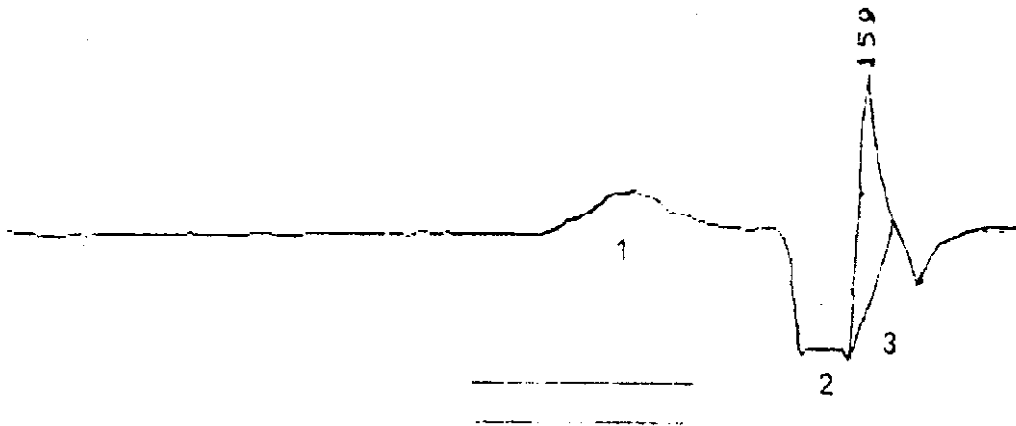
รูปที่ 4.5 พีคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของฟีนิลไฮดรารซีน

จากรูปที่ 4.5 ตำแหน่งที่ 2 เป็นพีคของฟีนิลไฮดรารซีน และตำแหน่งที่ 3 เป็นพีคของโทลูอีน



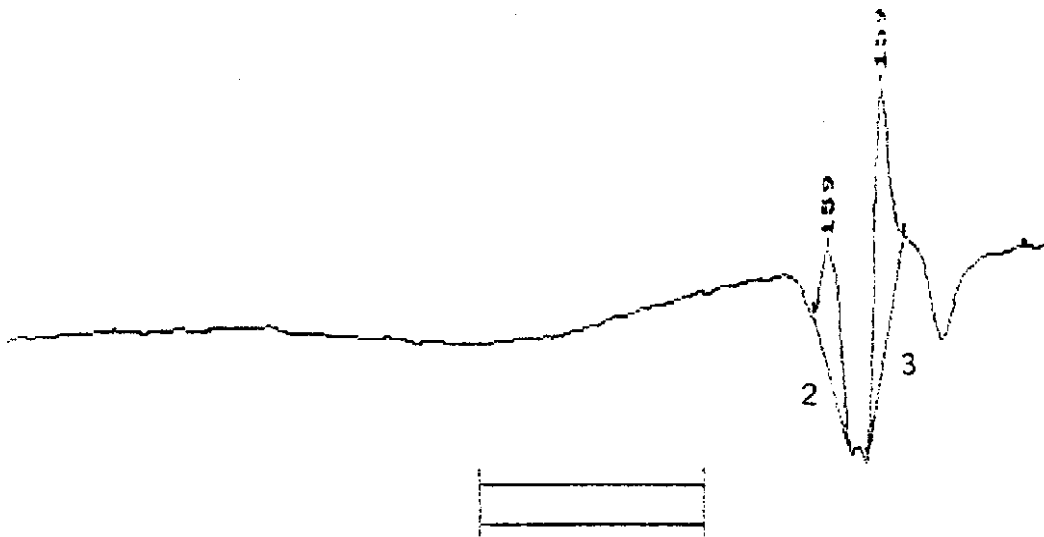
รูปที่ 4.6 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเหลว

จากรูปที่ 4.6 ตำแหน่งที่ 1 เป็นพิกของยางธรรมชาติเหลว ตำแหน่งที่ 2 เป็นพิกของฟีนิลไฮดราซีนที่หลงเหลือ (อยู่ตำแหน่งเดียวกับรูปที่ 4.5) และตำแหน่งที่ 3 เป็นพิกของโทลูอิน



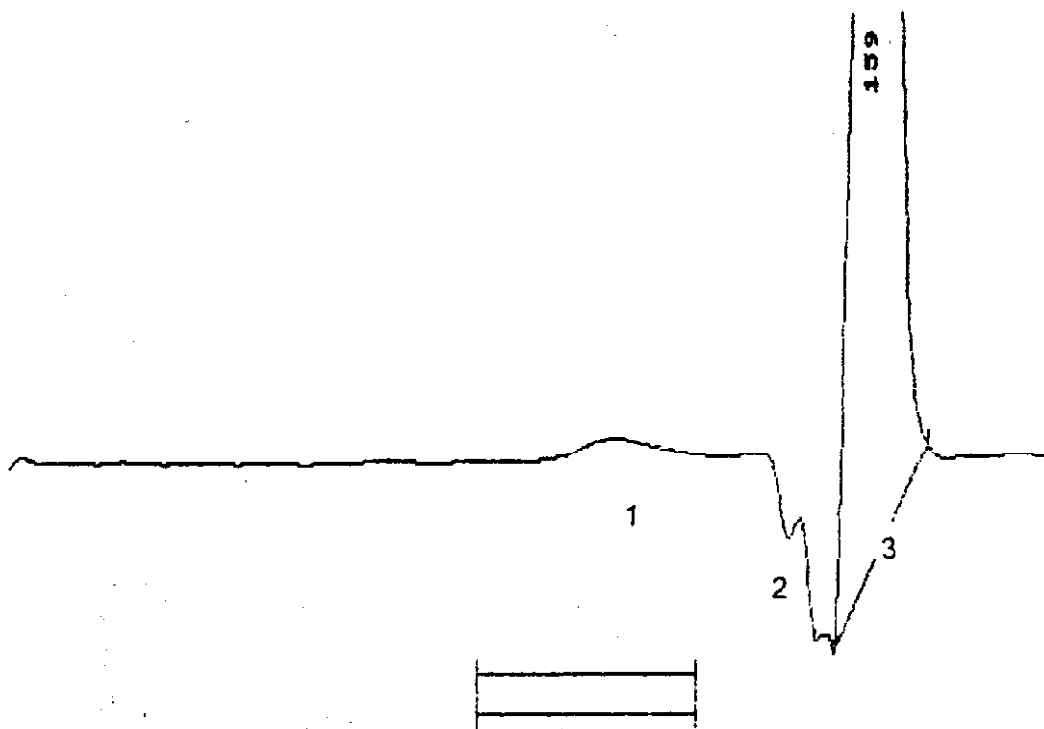
รูปที่ 4.7 พิคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์

จากรูปที่ 4.7 ตำแหน่งที่ 1 เป็นพีคของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ ตำแหน่งที่ 3 เป็นพีคของโทลูอีน และไม่พบตำแหน่งที่ 2 ซึ่งเป็นพีคของฟีนิลไฮดรอกซิน เพราะหลังจากทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันแล้ว ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ขึ้นอีกครั้ง



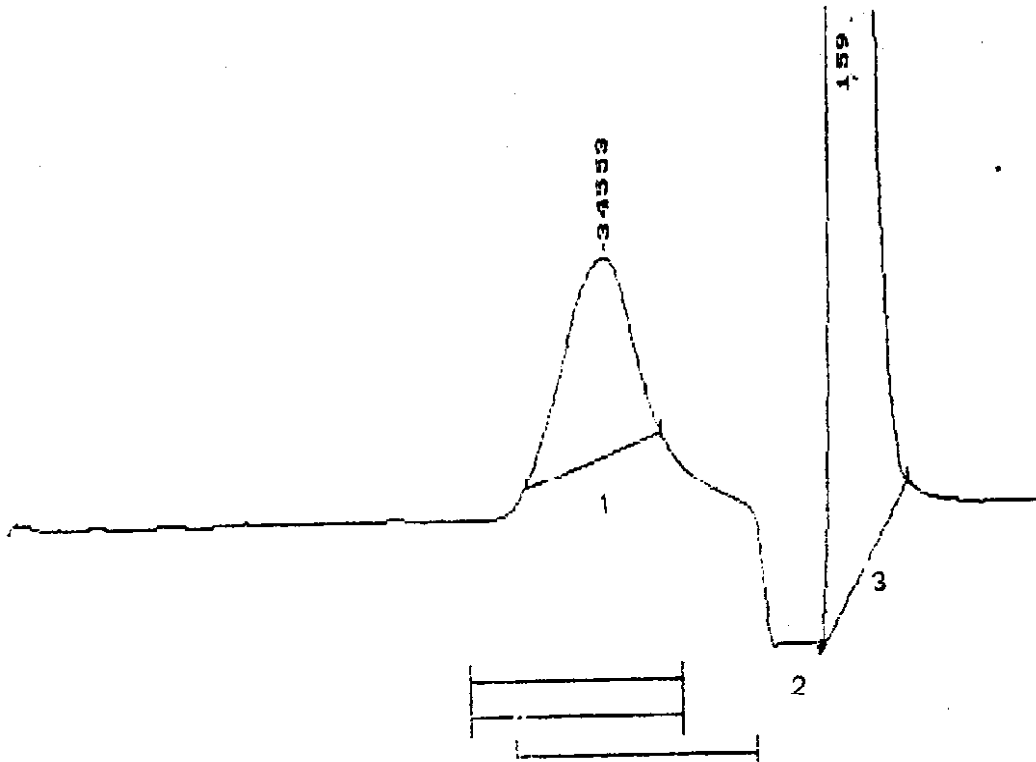
รูปที่ 4.8 พีคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก

จากรูปที่ 4.8 ตำแหน่งที่ 2 เป็นพีคของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก ตำแหน่งที่ 3 เป็นพีคของโทลูอีน และไม่พบตำแหน่งที่ 1 ซึ่งเป็นพีคของยาง เนื่องจากไม่มีส่วนของยางเจือปน



รูปที่ 4.9 พีคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ผสมกับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก

จากรูปที่ 4.9 ตำแหน่งที่ 1 เป็นพีคของยางธรรมชาติเทลวอโฟกไซด์ หลังจากผ่านการทำให้บริสุทธิ์ขึ้นในขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติเทลวอโฟกไซด์ ฟีนิลไฮดราซีนน่าจะหมดไป ตำแหน่งที่ 2 น่าจะเป็นพีคของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่อยู่อิสระ (อยู่ตำแหน่งเดียวกับรูปที่ 4.8) และตำแหน่งที่ 3 เป็นพีคของโทลูอิน



รูปที่ 4.10 ผลของพีคที่ปรากฏจากเครื่อง GPC ของผลิตภัณฑ์หลังทำปฏิกิริยาที่ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.10 ตำแหน่งที่ 1 เป็นพีคของผลิตภัณฑ์(ยาง) และตำแหน่งที่ 3 เป็นพีคของโทลูอิน และไม่พบตำแหน่งที่ 2 ซึ่งเป็นพีคของกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกที่อยู่อิสระ แสดงว่ากรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติก เกาะติดกับโมเลกุลยาง และจากเทคนิค FT-IR ไม่พบหมู่ 1280 และ 1180 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ N-H (aromatic amine) ของฟีนิลไฮดราซิล ในผลิตภัณฑ์

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผล

ยางธรรมชาติเหลวเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติโดยการออกซิเดชันด้วยฟีนอลไฮโดรควิโนน 12×10^{-4} โมลต่อกรัมเนื้อยางแห้งและมีออกซิเจนพ่นอยู่ตลอดเวลาที่ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 18 ชั่วโมงได้ยางเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 28,000 มีหมู่ฟังก์ชันเกือบเหมือนกับยางธรรมชาติ มีสีน้ำตาล และหนืด

เตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์จากยางเหลวที่ได้ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิกซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยา *in situ* ระหว่างกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยที่เวลา 4, 8, 12, 16 และ 24 ชั่วโมง ดูดสารละลายออกมา ทำให้จับตัวเป็นก้อนในเมทานอล ทำให้แห้ง แล้วนำไปหาเปอร์เซ็นต์การเกิดอีพอกไซด์ด้วยเทคนิค FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ นั้น การปรากฏของพีคที่ตำแหน่ง 870 cm^{-1} จาก FTIR spectrum และพบสัญญาณที่ 2.70 ppm จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงให้เห็นว่าเกิดหมู่อีพอกไซด์ขึ้นในยางเหลวอีพอกไซด์ โดยจะมีหมู่ดังกล่าวเพิ่มขึ้นตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาอีพอกไซด์ขึ้น เปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ที่คำนวณได้จากการหาโดยเทคนิค FTIR มีค่าต่ำกว่าค่าที่คำนวณได้จากการหาโดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ อาจจะเนื่องมาจากเทคนิคหลังมีความไวในการตรวจสอบได้ดีกว่าเทคนิคแรก

ในการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกซึ่งเป็นสารเรงน้ำยางที่เป็นกรดตัวหนึ่ง เพื่อศึกษาความเหมาะสมในการเกาะติดด้วยพันธะโควาเลนต์ของโมเลกุลสารเรงดังกล่าวบนสายโซ่ของยางเหลว โดยใช้ตัวเร่งพวกเกลือแอมโมเนียมจตุรภูมิ และพวกเอมีนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วหาเปอร์เซ็นต์การเกาะติดด้วยเทคนิค UV-VIS spectroscopy นั้น พบว่า tetrabutyl ammonium bromide มีประสิทธิภาพช่วยในการเกาะติดของสารตัวเรงดีกว่า N-ethylmethylamine, pyridine และ N,N,N',N'-tetramethyl ethylenediamine คือเท่ากับ 13.70, 11.60, 10.73 และ 10.38% ตามลำดับ สำหรับการศึกษาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ตั้งแต่ 80-130 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเกาะติดเพิ่มขึ้นจาก 8.99% ที่ 80 องศาเซลเซียสเป็น 16.05 ที่ 130 องศาเซลเซียส

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างยางเหลวอีพอกไซด์กับกรด 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติกโดยใช้ตัวเร่งสามารถยืนยันได้จากการปรากฏของหมู่ 2,4-ไดคลอโรฟีนอกซีอะซีติลบนโมเลกุลของยางเหลวจริงจากเทคนิค FTIR และ $^1\text{H-NMR}$

เอกสารอ้างอิง

1. กรุงเทพมหานครภาคใต้. 2537. ปีที่ 7 ฉบับที่ 2140(236). 1 สิงหาคม, หน้า 15-16.
2. Abraham, P.D. and Tayler, R.S. 1967. *Expl. Agric.*, 3:1-10.
3. Bradbury, J.H. and Perera, M.C.S. 1985. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30:3340-3350.
4. Brosse, J.C., Boccaccio, G. and Pautrat, R. 1981. *Proceeding of a Symposium UNIDO & IRRDB May 14-15, Phuket, Thailand.* p. 201-204.
5. Davey, J.E. and Loadman, M.J.R. 1984. *Br. Polym. J.*, 16:134-138.
6. Franzmann, G., Ringsdorf, H. and Ritter, H. 1976. *Polym.Prepr; Am.Chem.Soc; Div.Polym.Chem.*, 17(2): 236-238.
7. Friedhof, F.W., Allen, G.G., Powell, J.C. and Roberts, S.G. 1974. *Polym.Prepr; Am.Chem.Soc; Div.Polym.Chem.*, 15(1):377-380.
8. Kuriacose, J.C. and Rajaram, J. 1984. *Chemistry Engineering and Technology.* p. 592-595.
9. Langer, R. and Karel, M. 1981. *Polym. News*, 7(6):250-258.
10. Livonnier, H. 1988. *The first FRANCO-THAI Rubber Technology Symposium.* April 15-17, Bangkok, Thailand. p. 47-50.
11. Lohmann, D. 1987. *Makromol. Chem.*, 188:295-305.
12. McCormick, C.L., Anderson, K.W. and Hutchinson, B.H. 1982-1983. *J.Macromol.Sci; Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C22(1): 57-87.
13. McCormick, C.L. and Kim, K. 1988. *J. Controlled Release*, 7:101-108.
14. McCormick, C.L., Zhang, Z.B. and Anderson, K.W. 1988. *J. Controlled Release*, 4 : 97-109.
15. Ng, S.C. and Gan, L.H. 1981. *Eur. Polym. J.*, 17:1073-1077.
16. Pautrat, R. and Leveque, J. 1981. *Proceeding of a Symposium UNIDO & IRRDB May 14-15, Phuket, Thailand.* p. 207-211.
17. Ringsdorf, H. 1975. *J. Polym. Sci; Polym. Symp.*, 51:135.
18. Roy, S; Gupta, R. and Dee, R. 1990. *Elastomer Technology Handbook.* p.633-644.
19. Schacht, E.H., Desmarests, G.E. and Bogaert, Y. 1978. *Makromol. Chem.*, 179: 837-840.
20. Schacht, E.H., St Pierre, T; Desmarests, G.E. and Goethals, E.J. 1977. *Polym.Prepr; Am.Chem.Soc; Div.Polym.Chem.*, 18(1):950-954.
21. Soutif, J.C., Klinpituksa, P. and Brosse, J.C. 1991. *Makromol. Chem.*, 192 : 2741-2748.
22. Texier, P. 1951. *J. Rubb. Res. Inst. Malaya.*, 13:192-197.