

## การไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Hydrogenation of Epoxidized Natural Rubber)

วารุณี กลิ่นไกล<sup>1</sup>\* และเชอชิ คาวาฮา<sup>2</sup>

Warunee Klinklai<sup>1</sup> and Sciichi Kawahara<sup>2</sup>

### บทคัดย่อ

การไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติเป็นเทคนิคสำคัญในการปรับปรุงสมบัติของยาง เช่น การทนต่อการเสื่อมสภาพและการใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ วิธีการไฮโดรจิเนชันมีการนำไปใช้กับไดอีนอีลาสโตเมอร์โดยการเปลี่ยนโพลิเมอร์ประเภทไม่อิ่มตัวให้เป็นโพลิเมอร์ประเภทอิ่มตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโฮโมจีนียสและเฮเทอโรจีเนียส อย่างไรก็ตามการไฮโดรจิเนชันของยางที่มีหมู่ฟังก์ชันเช่นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นั้นทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันจะรบกวนหรือขัดขวางในขณะที่เกิดปฏิกิริยาดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในงานวิจัยนี้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural Rubber, DPNR) จะถูกนำมาอีพอกซิเดชันด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์โปรตีนต่ำ (Epoxidized DPNR, EDPNR) จากนั้นนำมาไฮโดรจิเนชันในอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาที่ทนแรงดันสูง (High Pressure Autoclave) โดยการอัดก๊าซไฮโดรเจนและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีหมู่อีพอกไซด์ (hydrogenated EDPNR, H-EDPNR) จะทำการวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (Hydrogenated natural rubber, HNR) กับ H-EDPNR โดยใช้ FTIR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, DSC และ TGA ปริมาณของการไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าจำนวน

หมู่อีพอกไซด์ของยาง EDPNR คงที่หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และในการศึกษานี้จะทำการเปรียบเทียบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับยางธรรมชาติที่ไม่มีหมู่อีพอกไซด์

**คำสำคัญ** ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีหมู่อีพอกไซด์, ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ, ไฮโดรจิเนชัน

### Abstract

Hydrogenation of natural rubber (NR) is an important technique to improve properties of the rubber, i.e. good aging resistance and high temperature usage. This has been carried out in diene elastomer by conversion of an unsaturated polymer to a saturated polymer using homogeneous and heterogeneous catalyst. However, hydrogenation of functionalized rubbers such as epoxidized NR, is quite difficult due to the functional groups interfere during the reaction. Thus, it is necessary to investigate the condition to prepare the hydrogenated rubber from ENR. In the present work, natural rubber which was deproteinized with proteolytic enzyme, was epoxidized in latex state with formic acid and hydrogen peroxide was hydrogenated in high-pressure autoclave with hydrogen gas in the presence of catalyst. The relationship between structure and properties of resulting hydrogenated NR (HNR) and epoxidized NR (HEDNR) are investigated. The

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลนครปฐม

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi E-mail : warunee@rmut.ac.th, k\_warunee@yahoo.com

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนากาโอกะ

<sup>2</sup> Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Nagaoka, Niigata 940-2188 Japan

hydrogenated rubber product was characterized by FTIR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, DSC and TGA. The extent of hydrogenation was dependent upon reaction time, temperature and catalyst. There is no change in amount of epoxy group content of the EDPNR after the hydrogenation. Natural rubber was also investigated for a comparative study.

**Keyword :** Hydrogenated Epoxidized Natural Rubber, Deproteinized Natural Rubber, Hydrogenation

## บทนำ

การปรับปรุงสมบัติทางเคมี (chemical modification) ของยางธรรมชาติเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจาก (1) สามารถพัฒนายางธรรมชาติให้มีโครงสร้างและคุณสมบัติเฉพาะด้าน เช่น สมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และทางความร้อน (2) สามารถทำปฏิกิริยาได้ง่ายเนื่องจากมีพันธะคู่ (3) สามารถลดคุณสมบัติที่ดีของยางธรรมชาติดั้งเดิมได้ ตัวอย่างเช่น ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber) เกิดจากการปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation) ซึ่งจะช่วยให้คุณสมบัติทางด้านการทนต่อการไหลผ่านของก๊าซ และ น้ำมัน ทนต่อสารเคมี มีคุณสมบัติทางการเกาะติด ทนต่อแรงกระแทกมากขึ้น พบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถทำเป็นผลิตภัณฑ์ยางที่มีประโยชน์มากในทางอุตสาหกรรม เช่น ปะเก็น และอื่นๆ แต่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะพบปัญหาในการสลายตัว (degradation) ค่อนข้างง่ายเนื่องจากการตัดขาด (cleavage) ของพันธะคู่คาร์บอนโดยผ่านการออกซิเดชัน และการ crosslinks โดยการเปิดวงแหวนของหมู่เอพอกไซด์

การไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของอีลาสโตเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated elastomer) ซึ่งง่ายต่อการถูกทำลายด้วยแสงหรือความร้อนสูงๆ ให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้น ทำให้ยางธรรมชาติที่ได้มีสมบัติทนแสงและความร้อนได้ดีขึ้น เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ต้องใช้กลางแจ้งพบว่ายางจะเปราะและ

เสียสภาพได้ง่าย อีกทั้งยังเป็นวิธีที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมโพลิเมอร์ที่มีการเรียงตัวของโมโนเมอร์แบบสลับ (alternating copolymer) เช่น โครงสร้างแบบสลับของเอทิลีน-โพรพิลีนโคโพลิเมอร์ เป็นต้น ดังนั้นการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จึงคาดว่าจะเพิ่มสมบัติทางด้านอายุการใช้งาน (ageing properties) ของยางดังกล่าวได้ งานวิจัยที่ผ่านมา การไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ได้ถูกศึกษาโดย Schulz และคณะ [1] และ Burfield D.R และคณะ [2] การไฮโดรจิเนชันทำในสารละลายไซโคลเฮกเซนโดยใช้เกลือของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ( $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  salts) ร่วมกับสารประกอบ trialkyl aluminium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิห้องและใช้ความดันต่ำ การทดลองพบว่าอัตราการไฮโดรจิเนชันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและความดัน ซึ่งต่อมาได้มีการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น palladium catalyst, calcium carbonate เป็นต้น เพื่อต้องการเพิ่มประสิทธิภาพในการไฮโดรจิเนชันในสถานะสารละลายของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ [3-4] ต่อมา Roy และคณะ [5] ได้ศึกษาการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ทางการค้า ที่มีหมู่เอพอกไซด์ 50 mol% ในสถานะสารละลายที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้ homogenous catalyst พบว่าสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ดีขึ้น แต่ไม่พบการรายงานถึงปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการไฮโดรจิเนชัน รวมถึงโครงสร้างของยางธรรมชาติดังกล่าว ที่สำคัญคือยางธรรมชาติที่ได้รายงานในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันไม่ได้มีการกำจัดโปรตีน แต่ยางธรรมชาติพบว่ามีสารที่ไม่ใช่ยางธรรมชาติ (non-rubber components) ผสมอยู่ด้วยประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง เช่น โปรตีนไขมัน และอื่นๆ ซึ่งสารเหล่านี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตีนในยางธรรมชาติได้มีการรายงานแล้วว่าจะขัดขวางการทำปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reaction) ของยางธรรมชาติ ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่ำ ซึ่งเป็นไปได้ว่าโปรตีนเป็น radical scavenger ในยางธรรมชาติ ส่งผลให้ประสิทธิภาพ

ในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ปัจจุบันทางคณะผู้วิจัยได้ค้นพบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยวิธีการบ่มด้วยเอนไซม์ (enzymatic deproteinization) หรือการบ่มด้วยยูเรีย (urea treatment) ค่าของโปรตีนของยางธรรมชาติลดลงจาก 0.35 wt% เป็น 0.02 wt% และ 0.005 wt% ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาประสิทธิภาพของการไฮโดรเจนชั้นในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ เพื่อเป็นการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น โดยเฉพาะการใช้งานของยางธรรมชาติอิพอกไซด์ให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

**วัตถุประสงค์**

1. เพื่อศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรเจนชั้นก่อนและหลังการอิพอกซิเดชัน
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นหลังการอิพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติทางความร้อนและทางกายภาพของยางธรรมชาติที่เตรียมได้

**วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ**

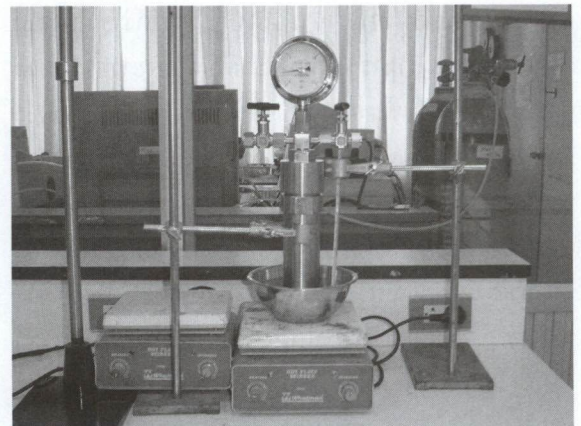
**1. วัตถุดิบและสารเคมี**

- 1.1 น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber latex, HANR) มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 62% DRC (Dry rubber content) ผลิตโดยบริษัทนาบอนรับเบอร์
- 1.2 Proteolytic enzyme (KaO KP-3939)
- 1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analytical grade) เข้มข้น 30% W/V ผลิตโดยบริษัท Panic Ac Quimicasa ประเทศสเปน
- 1.4 กรดฟอร์มิก เข้มข้น 99%W/V (formic acid, glacial) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 1.5 สบู่ EmulwinW เข้มข้น 20%W/V ผลิตโดยบริษัท Bayer ประเทศไทย จำกัด
- 1.6 เมทานอล (Methanal analytical grade) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
- 1.7 คลอโรฟอร์ม (Chloroform) และ อะซิโตน (Acetone) จากบริษัทเบงก์เทรคดิง จำกัด

1.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาโรเดียม(Tris(triphenylphosphine) Rhodium (I) Chloride catalyst) ผลิตโดยบริษัท Nacalai teaque ประเทศญี่ปุ่น

**2. อุปกรณ์และเครื่องมือ**

- 2.1 เตาอบสุญญากาศ (Vacuum oven)
- 2.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR 470) ยี่ห้อ Nicolet ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.3 เครื่อง <sup>1</sup>H-NMR Spectrometer, ยี่ห้อ JOEL EX-400 MHz
- 2.4 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน Differential scanning calorimetry (DSC) รุ่น DSC7 Perkin Elmer
- 2.5 ชุดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้น (High Pressure Parr Reactor), ความจุ 300 มล. ความดัน 1 - 15 MPa ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 แสดงชุดอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้นความดันสูง

2.6 ชุดกลั่นสำหรับหาค่าปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl Method ตามมาตรฐานการทดสอบของ RRIM Test Method B7 [6]

**3. การเตรียมน้ำยาง**

3.1 การเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ น้ำยางธรรมชาติที่มีแอมโมเนียสูงมาบ่มด้วย 0.04 wt% เอนไซม์ย่อยโปรตีนที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือ บ่มด้วย 0.1 wt% Urea ที่อุณหภูมิห้องเป็น

เวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้มาทำการปั่น เพื่อแยก ส่วนของยาง (cream fraction) และน้ำ (serum fraction) นำส่วนที่เป็นครีมมาละลายในสารละลาย 1wt% SDS จากนั้นทำการปั่นอีก 2 ครั้ง จะได้น้ำยางโปรตีนต่ำที่เรียกว่า deproteinized natural rubber latex (DPNR latex)

3.2 การอีพอกซิเดชันของยาง DPNR นำน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) มาทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิก (formic acid) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นปรับค่า pH เป็นกลาง และทำการจับตัวยางด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำมาก ๆ อบให้แห้งจนได้น้ำหนักคงที่ เรียกยางที่เตรียมได้ว่า Epoxidized DPNR (EDPNR)

3.3 การไฮโดรจิเนชันของยาง EDPNR เตรียมละลายของยางธรรมชาติ EDPNR ที่เตรียมได้ 1.5 กรัม ในสารละลายคลอโรฟอร์ม 30 มล. เติม Tris (triphenylphosphine) Rhodium (I) Chloride เป็น Catalyst 40 มิลลิกรัม และใส่ลงใน High Pressure Autoclave ทำการคนสารละลายตลอดเวลา จากนั้นเปิดก๊าซไฮโดรเจนลงไปที่ความดันคงที่ ควบคุมเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 3-15 ชั่วโมง และอุณหภูมิในช่วง 25-60 องศาเซลเซียส ที่แรงดัน 2 MPa โดยควบคุมอุณหภูมิตามที่กำหนด หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการจับตัวยางด้วยเมทานอล และทำการ Purification ยางด้วยเมทานอลและโทลูอีน 3 ครั้ง นำไปอบที่ 40 °C ประมาณ 7 วัน ยางที่ได้เรียกว่า Hydrogenated EDPNR (H-EDPNR)

**ผลการทดลอง**

**1. ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural Rubber, DPNR)**

ตารางที่ 1 แสดงค่าปริมาณไนโตรเจน (%Nitrogen content, wt%) ของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HANR) และยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) ที่ทำการเตรียม โดยการบ่มด้วยเอนไซม์ จากการทดลองพบว่า %Nitrogen content จากเดิม 3.00 wt% ลดลงเป็น 0.017 wt% หลังจากทำการบ่ม HANR ด้วยกระบวนการที่เรียก Enzymatic Deproteinization ดังรายงานอื่นๆ [7-9] ซึ่ง

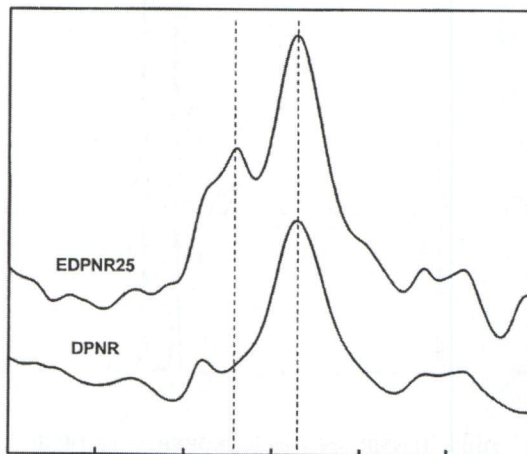
แนะนำได้ว่าโปรตีนที่มีอยู่ใน HANR ได้ถูกตัดสายโซ่ (cleavage) ทำให้ได้ยาง DPNR ที่มีปริมาณโปรตีนต่ำมาก

ตารางที่ 1 แสดงค่า % Nitrogen Content ของ HANR และ DPNR

Specimens	% Nitrogen Content (wt%)
HANR	0.300
DPNR	0.017

**2. ยางธรรมชาติอีพอกไซด์โปรตีนต่ำ (Epoxidized DPNR, EDPNR)**

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยาง NR latex ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิกได้พบในรายงานแล้วว่าสามารถทำให้ได้ยางที่มีเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ต่างๆ กัน สำหรับปฏิกิริยาที่ควบคุมสภาวะกรดและเปอร์ออกไซด์ รวมทั้งอุณหภูมิ และเวลาที่ตีสามารถเตรียมยางอีพอกไซด์ที่ไม่มีปฏิกิริยาอื่นๆ แทรกแซง เช่น การเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ เป็นต้น [10-11] กรณีของยาง DPNR latex ก็เช่นกัน รูปที่ 2

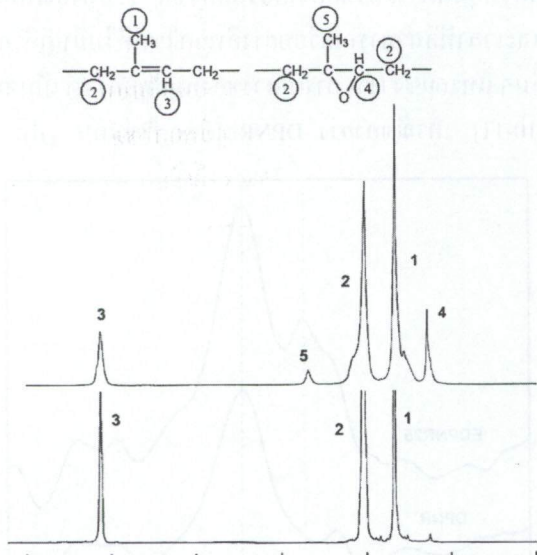


รูปที่ 2 FTIR Spectrum For EDPNR25 and DPNR

แสดง FTIR สเปกตรัมของยาง EDPNR25 (25 mol% epoxy group) และ DPNR ตามลำดับ พบพิกที่ดูดกลืนคลื่นแสงของ cis-double bond ที่ 835  $cm^{-1}$  ในกรณีของยาง EDPNR จะพบการดูดกลืนที่ 870  $cm^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่อีพอกไซด์นอกเหนือจากพิกที่ 835  $cm^{-1}$  ซึ่งเป็นพิกของพันธะคู่คาร์บอน ดังนั้นเราสามารถทำการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติโปรตีนต่ำได้เหมือนกับกรณี

ของยางธรรมชาติที่มีแอมโนเนียสูงดังที่มีการรายงานมาแล้ว [12]

รูปที่ 3 แสดง <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของยาง EDPNR25 เปรียบเทียบกับยาง DPNR จากรูปเราพบว่ายางที่ไม่ได้รับการอีพอกซิเดชันแสดงพีคที่ 1.6, 2.1 และ 5.1 ppm ซึ่งเป็นพีคของ methyl, methylene และ methine proton ของหน่วยไอโซพรีน หลังจากทำการอีพอกซิเดชันมีพีคปรากฏที่ 1.2 ppm และ 2.7 ppm ซึ่งเป็นพีคของ methyl และ methine proton ของหมู่อีพอกไซด์ เราสามารถคำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์อีพอกซิเดชัน (mol% epoxy group) จากอัตราส่วนพีคที่ 2.7 ppm และ 5.1 ppm ตามลำดับ ดังสมการต่อไปนี้ [13]



รูปที่ 3 <sup>1</sup>H-NMR Spectrum for EDPNR25 and DPNR

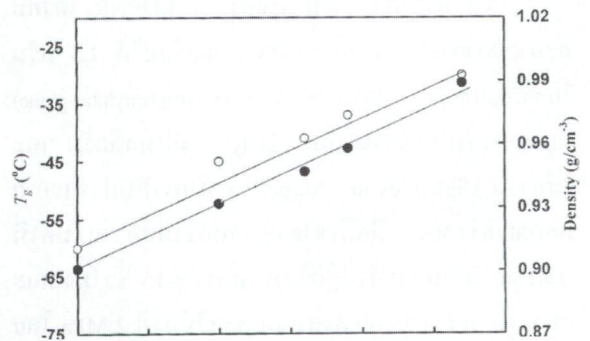
$$\text{Epoxy group content} = \frac{I_{2.7\text{ppm}}}{I_{2.7\text{ppm}} + I_{5.1\text{ppm}}} \times 100$$

ตารางที่ 2 Epoxy group Content of DPNR and EDPNR

Sample	Epoxy content (%mol)	T <sub>g</sub> (°C)	Density (g.cm <sup>-3</sup> )
DPNR	0	-60	0.901
EDPNR10	10	-45	0.932
EDPNR15	16	-41	0.947
EDPNR20	19	-37	0.958
EDPNR25	27	-30	0.989

ค่าเปอร์เซ็นต์หมู่อีพอกไซด์จากการทดลองแสดงอยู่ในตารางที่ 2

รูปที่ 4 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T<sub>g</sub>) และค่าความหนาแน่น (Density) กับเปอร์เซ็นต์หมู่อีพอกไซด์ในยาง EDPNR พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์หมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 10-27 mol% ค่า T<sub>g</sub> ก็เพิ่มขึ้นในลักษณะเป็นเส้นตรง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มของหมู่ bulky group ซึ่งขัดขวางการเคลื่อนตัวของยางเมื่อได้รับความร้อน ส่วนค่าความหนาแน่นก็เพิ่มขึ้นเมื่อหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงเช่นกัน เนื่องมาจากการเพิ่มของหมู่อีพอกไซด์ทำให้ความหนาแน่นของยางเพิ่มขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 4 Glass Transition Temperature and Density for Epoxidized DPNR

### 3. ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ (Hydrogenated EDPNR, HEDPNR)

3.1 ศึกษาสถานะในการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติ ทำการศึกษาสถานะในการไฮโดรจิเนชัน โดยเลือกใช้ตัวอย่างยางธรรมชาติเป็น High Ammonia Natural Rubber (HANA) โดยการเปลี่ยนแปลงสถานะดังนี้คือ เวลาในการไฮโดรจิเนชัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อุณหภูมิ วิธีการคำนวณหาค่า Degree of hydrogenation หาได้จากผลของ <sup>1</sup>H-NMR spectrum โดยการคำนวณปริมาณหมู่พันธะคู่ของพีคที่ 5.1 ppm ซึ่งลดลงใน NR หรือ ENR เทียบกับปริมาณพันธะคู่ก่อนการไฮโดรจิเนชัน [5]

จากตารางที่ 3-5 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติในขอบเขตการทดลองครั้งนี้คือ อุณหภูมิ 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 30 mg

ตารางที่ 3 แสดงค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 40-80°C ความดัน 2 MPa ตัวเร่ง 40 mg และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ตัวอย่าง	อุณหภูมิในการไฮโดรจิเนชัน (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	%Hydrogenation
HNR-T40	40	1.047	0.903
HNR-T50	50	0.879	2.708
HNR-T60	60	0.890	10.158
HNR-T70	70	0.908	3.612
HNR-T80	80	0.885	0.451

ตารางที่ 4 แสดงค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30-90 นาที ความดัน 2 MPa ตัวเร่ง 40 mg และอุณหภูมิ 60°C

ตัวอย่าง	เวลาในการไฮโดรจิเนชัน(นาที)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	%Hydrogenation
HNR-RT30	30	0.896	2.483
HNR-RT45	45	0.908	3.160
HNR-RT60	60	0.909	20.153
HNR-RT75	75	0.897	4.966
HNR-RT90	90	0.904	6.772

ตารางที่ 5 แสดงค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 30-50 mg ความดัน 2 MPa อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ตัวอย่าง	ความเข้มข้นของcatalyst (mg)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	%Hydrogenation
HNR-C30	30	0.899	4.740
HNR-C35	35	0.884	0.905
HNR-C40	40	0.899	0.223
HNR-C45	45	1.092	4.063
HNR-C50	50	0.897	0.451

3.2 ศึกษาผลของโปรตีนต่อการไฮโดรจิเนชันในยางธรรมชาติโปรตีนดำที่มีหมู่ไอพอกไซด์ (H-EDPNR)

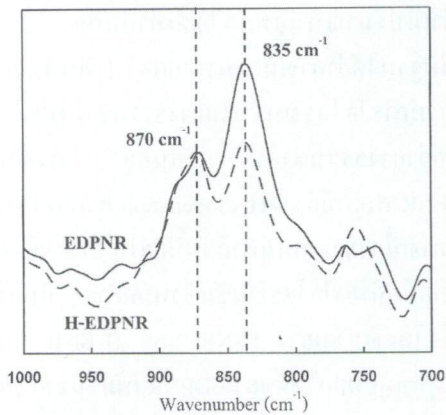
ทำการศึกษาการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติโปรตีนดำที่มีหมู่ไอพอกไซด์โดยกำหนดสภาวะในการไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg เหมือนกันทุกตัวอย่าง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 6 จากตารางที่ 6 พบว่า H-EDPNR มีค่า % Hydrogenation สูงกว่า H-ENR ใน

กรณีที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซด์เท่ากันคือ 27 mol% สันนิษฐานได้ว่าอาจเนื่องมาจากผลโปรตีนที่มีอยู่ในยาง จึงทำให้การไฮโดรจิเนชันในยางธรรมชาติโปรตีนดำเกิดได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่มีโปรตีนอยู่ในกรณีของยาง H-DPNR พบว่ามีค่า %Hydrogenation สูงกว่า H-EDPNR ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ใน EDPNR ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันซึ่งพบคล้ายๆ กับกรณีของการไฮโดรจิเนชันยาง H-NR และ H-ENR [5] ส่วนสาเหตุที่หมู่ไอพอกไซด์ของ EDPNR เพิ่มขึ้นจาก 26 mol% เป็น 27 mol% หลังจากการไฮโดรจิเนชันนั้นอาจเนื่องมาจากความผิดพลาดในการคำนวณปริมาณของฟีกของหมู่ไอพอกไซด์และ cis-isoprene unit ซึ่งเชื่อมกันอยู่เล็กน้อย

ตารางที่ 6 Characteristics of DPNR, EDPNR, H-DPNR and H-EDPNR

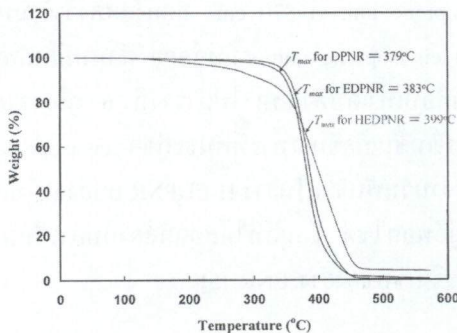
Sample	%Epoxy Group (mol%)	T <sub>g</sub> (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	%Hydrogenation
DPNR	-	-60.0	0.901	-
EDPNR	26	-35.2	0.936	-
H-DPNR	-	-	0.909	24
H-EDPNR	27	-32.5	0.926	20
H-ENR	27	-32.45	0.926	18

รูปที่ 5 แสดง FTIR Spectrum ของยาง EDPNR และ H-EDPNR ตามลำดับ จากรูปพบว่ายาง EDPNR มีฟีกของหมู่ไอพอกไซด์ที่ 870 cm<sup>-1</sup> และของ cis-isoprene unit ที่ 835 cm<sup>-1</sup> แต่หลังการไฮโดรจิเนชันยาง EDPNR ที่ความดัน 2 MPa อุณหภูมิ 60°C และเวลา 60 นาที แล้วพบยังฟีกที่ 870 cm<sup>-1</sup> และ 835 cm<sup>-1</sup> แต่ระดับความเข้มข้นของการดูดกลืนแถบคลื่นแสงของพันธะคู่ของ cis-isoprene unit ที่ 870 cm<sup>-1</sup> ลดลงแสดงว่ายังมีพันธะคู่ของ cis-isoprene unit ลงเหลืออยู่ ส่วนหมู่ไอพอกไซด์ยังคงเกือบเท่าเดิมดังแสดงในตารางที่ 6 เนื่องจากการไฮโดรจิเนชันเกิดขึ้นเฉพาะที่พันธะคู่ของ cis-isoprene unit ทำให้จำนวนพันธะคู่ในยาง H-EDPNR ลดลงแต่ไม่ส่งผลต่อหมู่ไอพอกไซด์ ข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาการไฮโดรจิเนชันของยาง ENR [5]



รูปที่ 5 FTIR Spectrum for EDPNR25 and H-EDPNR

3.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางไฮโดรจิเนตเตดในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ออกไซด์ (H-EDPNR) เราทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR ที่เตรียมได้จากข้อ 5.3.3 ด้วยเครื่องมือ Thermogravimetry Analyzer (TGA) รูปที่ 6 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR ตามลำดับ จากรูปพบว่า ค่าอุณหภูมิการสลายตัวของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR คือ 379°C, 383°C และ 399°C และ ตามลำดับ กล่าวได้ว่าหลังจากการไฮโดรจิเนชันส่งผลทำให้ค่าการทนต่อความร้อนของยาง H-EDPNR เพิ่มมากขึ้น 16°C เมื่อเทียบกับยาง EDPNR ก่อนการไฮโดรจิเนชัน ทั้งนี้อาจอธิบายได้จากพื้นฐานที่ว่าปริมาณพันธะคู่หรือระดับของความอิ่มตัวในยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเตดเพิ่มขึ้น ทำให้ความคงทนต่อความร้อนหรือต่อการสลายตัวด้วยความร้อนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 6 TGA Thermogram for DPNR, EDPNR25 and H-EDPNR

### สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

1. ผลของโปรตีนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติชนิดความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงต่อการออกซิเดชันและการไฮโดรจิเนชันมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก

2. สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่มีหมู่ออกไซด์โดยทำให้เกิด %Hydrogenation สูงสุดในการทดลองนี้คือ อุณหภูมิ 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg โดยคงที่ความดันที่ 2 MPa

3. หลังจากการไฮโดรจิเนชันทำให้สมบัติการทนต่อการสลายตัวทางความร้อนเพิ่มขึ้น 20°C และ 16°C ของยาง DPNR และ EDPNR ตามลำดับ และสมบัติทางกายภาพ นั่นคือ ความหนาแน่นเป็น 0.909 และ 0.926 g/cm<sup>3</sup> ของยาง DPNR และ EDPNR ตามลำดับ และค่า Tg เปลี่ยนแปลงเป็น -32.5°C ของยาง EDPNR

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Schulz DN, Turner SR and Golub MA. *Rubb. Chem. Technol.* 1982, 55, 809.
- [2] Burfield DR., Lim KL, Seow PK and Loo CT. *Proceeding in International Rubber Conference, Kuala Lumpur* 1986, 2, 47-60.
- [3] Gan SN, Subbramanian N and Yahya R. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59(1), 63-70.
- [4] Singha NK, De PP and Sivaram S. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, 66(9), 1647-1652.
- [5] Roy S, Bhattacharjee and Gupta BR. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 49(3), 375-380.
- [6] Rubber Research Institute of Malaysia. *SMR Bulletin* No. 17, 1973.
- [7] Eng AH, Kawahara S, Tanaka Y. *J. Nat. Rubb. Res.* 1993, 8(2), 109.
- [8] Eng AH, Kawahara S, Tanaka Y. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1994, 53, 5.
- [9] Eng AH, Tanaka Y, Gan SN. *J. Nat. Rubb. Res.*

1992, 7, 152.

[10] Roy S, Maiti BR, Gupta BR. *Polym. React. Eng.*

1994, 2(3), 215.

[11] Ng SC, Gan LH. *Eur. Polym. J.* 1981, 17(10),

1073.

[12] Eng AH, Tanaka Y, Gan SN. *J. Nat. Rubb. Res.*

1997, 12(2), 82.

[13] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa

M, Sakdapipanich JT, Isono Y, Ohno H. *Eur.*

*Polym. J.* 2003, 39, 1707-1712.

### ขอขอบคุณ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ฝ่าย 5 อุตสาหกรรม ได้ให้ทุนสนับสนุนในโครงการวิจัยยางพาราขนาดเล็ก (Small Project Rubber 2547-8) และ รศ. ดร. เซอิชิ คาวาฮาระ จากมหาวิทยาลัยนากาโอกะที่ให้ใช้เครื่อง <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy, ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีและมอบเครื่องกวนแบบความดันสูงในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่น



**Name:** Dr. Warunee (Klinklai)  
Ariyawiriyanan

**Office:** Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT).

### Educational Background:

1996 B.Eng. (Plastic Technology, RIT)

1998 M.Sc. (Polymer Science, PPC)

2003 Dr.Eng. (Materials Science and Engineering, NUT Japan)

### Research (Work) Experience:

1993 - 1998 Analytical Chemist at Pharmaceutical Government Organization (GPO), **Thailand**

1998 present Lecturer of Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala Institute of Technology, Ministry of Education, **Thailand**

2000 Training in course of "High Performance Polymer Technology" by Japan International Cooperation Agency (JICA) at Plastic Engineering Department, Osaka Municipal Technical Research Institute (OMTRI), Osaka, **Japan**

2002 Scholarship for Exchange Student Program by 21<sup>st</sup> Center of Excellent (COE) at Mahidol University, **Thailand**

2004 Short Research Fellowship Program by 21<sup>st</sup> COE, Nagaoka University of Technology, **Japan**

2005 Short Research Fellowship Program by 21<sup>st</sup> COE, Nagaoka University of Technology, **Japan**

2005-2007 Post-doctoral Scholarship for New Researchers Grant by Thailand Research Fund (TRF), Thailand

2006 Short Research Fellowship Program by 21<sup>st</sup> COE, Nagaoka University of Technology, **Japan**