

การวิเคราะห์ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและพรีวัลคาไนเซชันของยาง  
ธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้เทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติก  
เรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปีในสถานะน้ำยาง

CHARACTERIZATION ON EPOXIDAZATION AND  
PREVULCANIZATION REACTION OF DEPROTEINIZED  
NATURAL RUBBER BY USING LATEX-STATE  
<sup>13</sup>C NMR SPECTROSCOPY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2560  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

การวิเคราะห์ปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันและพรีวัลคาไนเซชันของยาง  
ธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้เทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติก  
เรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปีในสถานะน้ำยาง



ศิริชล บัวบุญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
ปีการศึกษา 2560  
ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การวิเคราะห์ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและพรีวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติ  
โปรตีนต่ำโดยใช้เทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปก  
โทรสโคปีในสถานะน้ำยาง

Characterization on Epoxidation and Prevulcanization Reaction of  
Deproteinized Natural Rubber by Using Latex – State <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy

ชื่อ – นามสกุล

นางสาวศิริชล บัวบุญ

สาขาวิชา

วิศวกรรมวัสดุ

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผู้ช่วยศาสตราจารย์วารุณี อริยวิริยะนันท์, D.Eng.

ปีการศึกษา

2560

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์



ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สมหมาย ผิวสอาด, Ph.D.)



กรรมการ

(รองศาสตราจารย์นพิตา หิณูชีระนันท์, วท.ค.)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สรพงษ์ ภาวสุปรีย์, Ph.D.)



กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์วารุณี อริยวิริยะนันท์, D.Eng.)

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี อนุมัติวิทยานิพนธ์ฉบับนี้  
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิวกร อ่างทอง, Ph.D.)

วันที่ 11 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2561

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การวิเคราะห์ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันและพรีวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้เทคนิคคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปีในสถานะน้ำยาง
ชื่อ – นามสกุล	นางสาวศิริชล บัวบุญ
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผู้ช่วยศาสตราจารย์วารุณี อริยวิริยะนันท์, Eng. D.
ปีการศึกษา	2560

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและวิเคราะห์ลักษณะของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) โดยการทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันและพรีวัลคาไนเซชัน และทดสอบโดยใช้เทคนิคการทดสอบคาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ( $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy) ในสถานะน้ำยาง

น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอ็อกซิไดซ์ (EDPNR) ถูกเตรียมจากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันในสถานะน้ำยางของน้ำยาง DPNR ด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 34 โดยปริมาตร จากนั้นน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ DPNR (P-DPNR) และน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ EDPNR (P-EDPNR) ถูกเตรียมจากปฏิกิริยาพรีวัลคาไนเซชันด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันในสถานะน้ำยาง วิเคราะห์ลักษณะน้ำยางด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง ปริมาณการเกิดหมู่ฟังก์ชันสูงสุดของน้ำยาง EDPNR มีค่าเท่ากับ 23.04 % ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงและกลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลของน้ำยางหลังทำปฏิกิริยาพรีวัลคาไนเซชันที่สัญญาณ 58 ppm แสดงถึงการเชื่อมขวางของคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถันด้วยปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจนของอนุมูลอิสระกำมะถัน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ การทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยางเป็นเทคนิคที่สามารถยืนยันได้ถึงควมมีประสิทธิภาพ ข้อมูลถูกต้องและแม่นยำในการวิเคราะห์เชิงปริมาณและกลไกการเชื่อมขวางโมเลกุลในสถานะน้ำยางซึ่งเป็นเทคนิคทางเลือกใหม่

**คำสำคัญ :** น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ อ็อกซิเดชัน พรีวัลคาไนเซชัน สถานะน้ำยาง คาร์บอน-13 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

<b>Thesis Title</b>	Characterization on Epoxidation and Pre vulcanization Reactions of Deproteinized Natural Rubber Prepared by Using Latex-State $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopy
<b>Name - Surname</b>	Miss Sirichon Buaboon
<b>Program</b>	Material Engineering
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Warunee Ariyawiriyanan, Eng. D.
<b>Academic Year</b>	2017

## ABSTRACT

This research study aimed to prepare deproteinized natural rubber (DPNR) by epoxidation and pre vulcanization reactions and characterize the latexes by using latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

The epoxidized deprotenized natural rubber (EDPNR) latex was prepared by epoxidation reaction of DPNR latex in latex stage with freshly-prepared peracetic acid at a concentration of 34 v/v %. Then, the pre vulcanized DPNR (P-DPNR) and pre vulcanized EDPNR (P-EDPNR) latexes were prepared by pre vulcanization reaction with sulfur vulcanization in latex stage. The resulting latexes were characterized through latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The highest epoxy group content of the EDPNR latex was at 23.04 % at the reaction time of 1 hour. Regarding the mechanism of crosslinking junctions of latex after pre vulcanization reaction, a signal at 58 ppm was assigned to the tertiary and quaternary carbons linking to sulfur atoms with the hydrogen abstraction with sulfur free radicals.

The results of the study confirm that latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy is an alternative effective characterization technique affirmed by accurate quantitative analyses and the primary structure of crosslinking junctions of latex in latex stage.

**Keywords:** deproteinized natural rubber, epoxidation, pre vulcanization, latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy

## กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาจัดทำวิทยานิพนธ์ ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์แบบ ได้ด้วยความกรุณา และความอนุเคราะห์ของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วารุณี อริยวิริยะนันท์ อาจารย์ที่ปรึกษาเสียเวลาให้ คำปรึกษา คำแนะนำ และให้ข้อเสนอแนะในการปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้ทำการศึกษาวিজัยขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้

ขอขอบพระคุณท่านผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สมหมาย ผิวสอาด ประธานกรรมการสอบ ท่านผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สรพงษ์ ภาวสุปรีดิ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และท่านรองศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณฺฐิระนันท์ กรรมการสอบผู้ทรงคุณวุฒิจากจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ได้ให้ความกรุณา ในการแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ของงานวิจัยตลอดคำแนะนำ รวมทั้งเสียสละเวลาในการเป็นกรรมการสอบในครั้งนี้ และขอขอบพระคุณ Professor KAWAHARA Seiichi จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีนาโอกะ ประเทศญี่ปุ่นที่ให้ความอนุเคราะห์สนับสนุนใช้เครื่องมือ วัสดุและอุปกรณ์ ในการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ และมอบความดีทั้งหมดนี้ให้แก่ คุณพ่อ คุณแม่ ครอบครัวและพี่น้อง เพื่อน ที่แสนดีและคุณครู-อาจารย์ ที่ให้การสนับสนุนและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่าวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้สนใจ หากวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้ขาดตกบกพร่อง หรือไม่สมบูรณ์ประการใด ผู้วิจัยขอกราบขอภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ศิริชล บัวบุญ

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	(3)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	(4)
กิตติกรรมประกาศ.....	(5)
สารบัญ.....	(6)
สารบัญตาราง.....	(8)
สารบัญรูป.....	(9)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ.....	(11)
บทที่ 1 บทนำ.....	12
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	12
1.2 วัตถุประสงค์.....	13
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	14
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	14
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
2.1 น้ํายางธรรมชาติโปรตีนต่ำ.....	16
2.2 น้ํายางธรรมชาติฟอกซีไคซ์.....	21
2.3 น้ํายางพรีวัลคาไนซ์.....	25
2.4 สารเคมีที่ใช้การคงรูปยาง.....	27
2.5 การวิเคราะห์ห้ลัษณะ.....	28
2.6 นิวเคลียร์เมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี.....	35
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีดำเนินงาน.....	44
3.1 แผนการดำเนินงาน.....	44
3.2 วัสดุและอุปกรณ์.....	45
3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	47
3.4 การเตรียมน้ํายางธรรมชาติโปรตีนต่ำ.....	48
3.5 การเตรียมกรดเปอร์อะซิดิก.....	49

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก.....	49
3.7 การเตรียมน้ำยาธรรมชาติโปรตีนต่ำอ็อกซีไดซ์.....	49
3.8 การวิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่อ็อกซีของน้ำยาธรรมชาติโปรตีนต่ำ อ็อกซีไดซ์.....	50
3.9 การเตรียมน้ำยาฟิวลคาโนล.....	51
3.10 การเตรียมตัวอย่าง.....	52
3.11 การทดสอบสมบัติ.....	52
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล.....	53
4.1 การเตรียมน้ำยาธรรมชาติโปรตีนต่ำ.....	53
4.2 การเตรียมและวิเคราะห์ความเข้มข้นกรดเปอร์อะซิติก.....	55
4.3 การเตรียมน้ำยาธรรมชาติโปรตีนต่ำอ็อกซีไดซ์.....	57
4.4 การวิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่อ็อกซีของน้ำยาของน้ำยาธรรมชาติ โปรตีนต่ำอ็อกซีไดซ์.....	59
4.5 การเตรียมและวิเคราะห์น้ำยาฟิวลคาโนล.....	68
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	77
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	78
บรรณานุกรม.....	79
ภาคผนวก.....	84
ประวัติผู้เขียน.....	101



## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1	ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ..... 18
ตารางที่ 2.2	ส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง..... 18
ตารางที่ 2.3	รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเกิดอ็อกซิเดชัน..... 23
ตารางที่ 2.4	ลักษณะเฉพาะของค่าการเกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณสเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR..... 38
ตารางที่ 4.1	ปริมาณไนโตรเจนกับน้ำยางธรรมชาติที่กำจัดโปรตีนในวิธีต่าง ๆ..... 53
ตารางที่ 4.2	ค่าความเข้มข้นกรดเปอร์ออกซิดิกที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกัน..... 56
ตารางที่ 4.3	ค่าการเกิดเรโซแนนซ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^{13}\text{C}$ NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยางที่ปริมาณหมู่ฟอกซีเท่ากับ 23.04 % และในสถานะ สารละลายของยาง EDPNR..... 63
ตารางที่ 4.4	ปริมาณหมู่ฟอกซีและค่า $T_{\rho}$ ของน้ำยาง EDPNR..... 66
ตารางที่ 4.5	ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่โครงสร้างของยาง DPNR และ EDPNR..... 68
ตารางที่ 4.6	ปริมาณหมู่ฟอกซีและค่า $T_{\rho}$ ของยาง DPNR, P-DPNR, EDPNR และ P-EDPNR..... 75

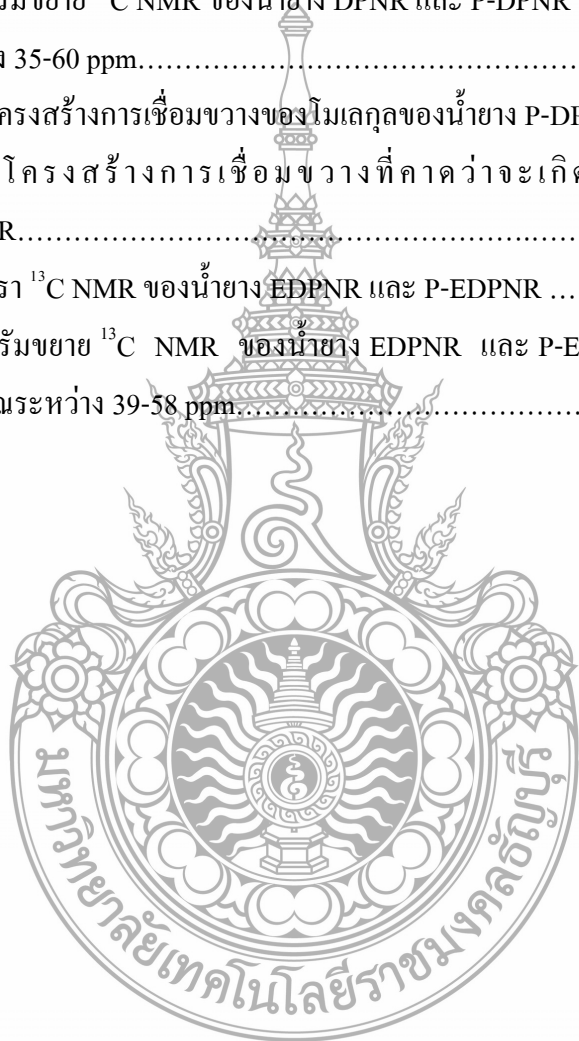


## สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	การแยกชั้นของน้ำยางธรรมชาติสดเมื่อปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง.....	17
รูปที่ 2.2	อนุภาคยางธรรมชาติ.....	18
รูปที่ 2.3	ปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชัน โดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์.....	24
รูปที่ 2.4	เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	29
รูปที่ 2.5	กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาร้อยละอิมพอกซิเดชันด้วยเทคนิค IR.....	31
รูปที่ 2.6	สเปกตรัม $^1\text{H}$ NMR ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำและยางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำ.....	32
รูปที่ 2.7	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของยางอิมพอกซิไดซ์ในสถานะสารละลาย.....	33
รูปที่ 2.8	ค่าการเกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณสเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR .....	37
รูปที่ 3.1	แผนผังขั้นตอนการดำเนินงาน.....	47
รูปที่ 3.2	ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง DPNR.....	48
รูปที่ 3.3	ขั้นตอนการเตรียมกรดเปอร์อะซิติก.....	49
รูปที่ 3.4	ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง EDPNR.....	50
รูปที่ 3.5	ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง P-EDPNR และ P-DPNR.....	51
รูปที่ 4.1	กลไกปฏิกิริยากรดเปอร์อะซิติก.....	55
รูปที่ 4.2	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของกรดเปอร์อะซิติก.....	55
รูปที่ 4.3	ความสัมพันธ์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกกับระยะเวลาปฏิกิริยา.....	57
รูปที่ 4.4	กลไกของปฏิกิริยาของน้ำยาง EDPNR.....	59
รูปที่ 4.5	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง EDPNR.....	60
รูปที่ 4.6	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ.....	61
รูปที่ 4.7	การจัดเรียงตัวแบบสามลำดับของหน่วยอิมพอกซิไดซ์ (E) และหน่วยของไอโซพรีน (C).....	62
รูปที่ 4.8	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณหมู่อิมพอกซิและระยะเวลาปฏิกิริยาของน้ำยาง EDPNR.....	65
รูปที่ 4.9	สเปกตรัม FTIR ของยาง DPNR และ EDPNR.....	67

## สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.10	สเปกตรัม FTIR ของยาง DPNR และ EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ.....	68
รูปที่ 4.11	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR.....	69
รูปที่ 4.12	สเปกตรัมขยาย $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 35-60 ppm.....	70
รูปที่ 4.13	กลไกโครงสร้างการเชื่อมขวางของโมเลกุลของน้ำยาง P-DPNR.....	71
รูปที่ 4.14	กลไกโครงสร้างการเชื่อมขวางที่คาดว่าจะเกิดขึ้นของน้ำยาง P-DPNR.....	72
รูปที่ 4.15	สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR .....	73
รูปที่ 4.16	สเปกตรัมขยาย $^{13}\text{C}$ NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 39-58 ppm.....	74



## คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

°C	องศาเซลเซียส
K	เคลวิน
mm	มิลลิเมตร
mg	มิลลิกรัม
g	กรัม
µm	ไมโครเมตร
µg/ml	ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร
v/v%	ร้อยละปริมาตรโดยปริมาตร
w/w%	ร้อยละน้ำหนักโดยน้ำหนัก
w/v%	ร้อยละน้ำหนักโดยปริมาตร
wt%	ร้อยละโดยน้ำหนัก
mol%	ร้อยละโดยโมล
M	โมลลาร์
mole	โมล
phr	สัดส่วนปริมาณสารต่างๆ เมื่อเทียบใน 100 ส่วน
h	ชั่วโมง
min	นาที
°C/min	องศาเซลเซียสต่อนาที
rpm	รอบต่อนาที
cm <sup>-1</sup>	หนึ่งต่อเซนติเมตร
ppm	ส่วนในล้านส่วน
Hz	เฮิรตซ์

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

กระบวนการตัดแปลงทางเคมีในสภาวะน้ำยางของสารคอลลอยด์เนื้อผสมของอนุภาคยางกระจายอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ โดยการทำปฏิกิริยาแบบอิชิตู (*in-situ*) สามารถตัดแปลงโดยการอพอกซิเดชันและการพรีวัลคาไนเซชันในสภาวะน้ำยาง คาดหวังถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีด้วยการเกิดหมู่ฟังก์ชันของยางอพอกซิไดซ์และการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางพรีวัลคาไนซ์ที่ถูกเตรียมและวิเคราะห์ในสภาวะน้ำยาง [1], [2]

การทดสอบด้วยเครื่องนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (NMR spectroscopy) ด้วยตัวอย่างสภาวะน้ำยาง เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นของพอลิเมอร์ที่การกระจายตัวในตัวกลางที่เป็นน้ำ ดังนั้น จึงใช้สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างเบื้องต้นของยางธรรมชาติอพอกซิไดซ์พรีวัลคาไนซ์ ด้วยวิธีการเตรียมในขณะที่ทำปฏิกิริยาอพอกซิเดชัน *in-situ* ด้วยกรดเปอร์อะซิติกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิกและการคงรูปด้วยระบบกัมมันต์ในสภาวะน้ำยาง ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ มีการศึกษาเป็นจำนวนมากจากการทดสอบด้วยนิวเคลียสมกเนติกเรโซแนนซ์แบบสเปกโตรสโกปีในสภาวะน้ำยาง รายงานถึงการวิเคราะห์การกระจายตัวของโคพอลิเมอร์ ปริมาณเนื้อยางแห้ง และการย่อยสลายพอลิเมอร์ด้วยน้ำ [3], [4], [5] ต่อมา การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอพอกซิไดซ์ด้วยเทคนิค NMR spectroscopy ด้วยตัวอย่างสภาวะสารละลาย [6], [7], [8] อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันในยางธรรมชาติอพอกซิไดซ์และศึกษากลไกการเชื่อมขวางของยางพรีวัลคาไนซ์ในสภาวะสารละลายเป็นวิธีการที่ทำได้ยากและใช้ระยะเวลานาน เนื่องจากต้องมีการเตรียมตัวอย่างด้วยกระบวนการโซล-เจล ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [9] วิธีการวิเคราะห์เชิงคุณภาพด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ด้วยตัวอย่างสภาวะน้ำยาง ได้รับการยืนยันจากการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติอพอกซิไดซ์ด้วยวิธีการเตรียมในขณะที่ทำปฏิกิริยาอพอกซิเดชันแบบ *in-situ* ในสภาวะน้ำยาง พบว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เตรียมตัวอย่างในสภาวะน้ำยาง ได้รับการยืนยันด้วยการตรวจสอบโดย NMR spectroscopy หมู่ฟังก์ชันมีปริมาณใกล้เคียงกับการเตรียมตัวอย่างในสภาวะสารละลาย และงานวิจัย [2] ศึกษากลไกการเชื่อมขวางของน้ำยางไอโซพรีนด้วยปฏิกิริยาพรีวัลคาไนเซชันและทดสอบในสภาวะน้ำยาง

ในงานวิจัยนี้เตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) เพื่อทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ในสภาวะน้ำยางด้วยกรดเปอร์อะซิติกที่เตรียมจากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ และสารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกัน ได้น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกซิไดซ์ (Epoxidized deproteinized natural rubber, EDPNR) จากนั้นทำปฏิกิริยาพรีวัลคาไนเซชันด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันของน้ำยาง DPNR และ EDPNR ในสภาวะน้ำยาง วิเคราะห์น้ำยางด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยาง เพื่อหาความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก ปริมาณการเกิดหมู่อีพอกซิของน้ำยาง EDPNR และวิเคราะห์กลไกโครงสร้างเบื้องต้นการเชื่อมขวางของโมเลกุลของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมน้ำยาง DPNR ด้วยกระบวนการกำจัดโปรตีนโดยการบ่มด้วยยูเรีย

1.2.2 เพื่อศึกษาการเตรียมกรดเปอร์อะซิติก ( $C_{\text{peracetic acid}}$ ) ที่สภาวะการเตรียมด้วยเวลาปฏิกิริยาต่างกันและวิเคราะห์ความเข้มข้นด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy

1.2.3 เพื่อศึกษาการเตรียมน้ำยาง EDPNR โปรตีนต่ำด้วยกรดเปอร์อะซิติกในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน *in-situ* ในสภาวะน้ำยาง

1.2.4 เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณการเกิดหมู่อีพอกซิใน EDPNR ด้วยตัวอย่างสภาวะน้ำยางที่ระยะเวลาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันต่างกัน ด้วยเทคนิคเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยาง และเปรียบเทียบกับ EDPNR ในสภาวะสารละลาย

1.2.5 เพื่อศึกษาการเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ DPNR (Prevulcanized DPNR, P-DPNR) และน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ EDPNR (Prevulcanized EDPNR, P-EDPNR) ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันในขณะที่ทำปฏิกิริยาพรีวัลคาไนซ์เซชันในสภาวะน้ำยาง

1.2.6 เพื่อวิเคราะห์กลไกโครงสร้างเบื้องต้นการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของน้ำยาง P-DPNR และ P-EDPNR โดยเครื่องทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยาง

### 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1.3.1 นํ้ายางที่ใช้ในการศึกษา คือ นํ้ายางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber, HANR) เนื้อยาง 60 %DRC (Dry rubber content)

1.3.2 เตรียมนํ้ายาง DPNR ด้วยกระบวนการกำจัดโปรตีนโดยการบ่มยูเรียและสารปรับเสถียรภาพ

1.3.3 เตรียมกรดเปอร์อะซิติกด้วยกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ และสารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ที่เวลาปฏิกิริยา 0, 1, 2 และ 3.5 h ด้วยอุณหภูมิ 40 °C

1.3.4 วิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก ด้วยเทคนิคการทดสอบแบบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะสารละลาย

1.3.5 เตรียมนํ้ายาง EDPNR ด้วยกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิ 5-10 °C เป็นเวลา 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3 และ 6 h ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันในสถานะนํ้ายาง

1.3.6 วิเคราะห์หาปริมาณการเกิดหมู่พอกซิจของนํ้ายาง EDPNR ด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะนํ้ายาง

1.3.7 เตรียมนํ้ายาง P-DPNR และ P-EDPNR ด้วยระบบการคงรูปกัมมันต์ทำปฏิกิริยาฟรีวัลคาไนซ์เซชัน ที่อุณหภูมิ 40 และ 90 °C เป็นเวลา 4 และ 2 h

1.3.8 วิเคราะห์กลไกโครงสร้างเบื้องต้นการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของนํ้ายาง P-DPNR และ P-EDPNR ด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะนํ้ายาง

1.3.9 เตรียมตัวอย่างทดสอบ

1.3.10 ทดสอบสมบัติทางกายภาพ

- โครงสร้างทางเคมี

- อุณหภูมิคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,  $T_g$ )

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้รับความรู้เกี่ยวกับสมบัติทั่วไปและวิธีการเตรียมนํ้ายาง DPNR การเตรียมกรดเปอร์อะซิติก ขาง EDPNR ขาง P-DPNR และขาง P-EDPNR ในสถานะนํ้ายาง

1.4.2 ได้รับความรู้เกี่ยวกับวิธีการใช้เครื่องมือการทดสอบ และการวิเคราะห์ผลการทดสอบนํ้ายาง DPNR โดยการทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันและฟรีวัลคาไนซ์เซชันในสถานะนํ้ายางด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ที่เป็นงานวิจัยแนวคิดใหม่

1.4.3 ได้รับความรู้เกี่ยวกับวิธีการปรับปรุงสมบัติของน้ำยางธรรมชาติให้มีประสิทธิภาพ  
ในการใช้งานได้อย่างกว้างขวาง

1.4.4 ได้แนวคิดการเพิ่มมูลค่าให้กับน้ำยางธรรมชาติ โดยการปรับปรุงสมบัติทางเคมี





## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำยางธรรมชาติที่ถูกกำจัดโปรตีนที่มีอยู่ในส่วนประกอบในเนื้อยางแห้งของยางธรรมชาติ ซึ่งยางธรรมชาติส่วนประกอบดังนี้

##### 2.1.1 ส่วนประกอบของยางธรรมชาติ

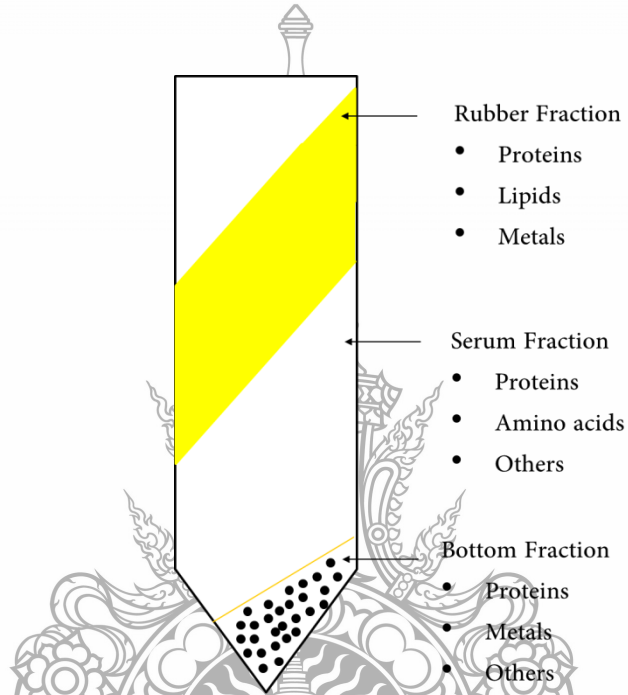
ยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ได้มาจากต้นยางพาราพันธุ์ *Hevea brasiliensis* ในรูปแบบของน้ำยางสด (Fresh latex) เป็นพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวแบบคอลลอยด์หรือสารแขวนลอยในตัวกลางที่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ ดังนั้นน้ำยางธรรมชาติจึงเป็นสารพอลิเมอร์ของอนุภาคยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกระจายตัวอยู่ในตัวกลางน้ำ มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น มีค่า pH ประมาณ 6.5-7

เมื่อนำน้ำยางสดมาปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง พบว่าอนุภาคยางที่มีขนาดใหญ่จะแยกตัวออกจากชั้นน้ำขึ้นมายู่ด้านบนซึ่งสามารถแยกออกได้เป็นน้ำชั้น ส่วนอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กจะปะปนอยู่กับหางน้ำยาง สามารถแยกออกโดยการทำให้จับตัวเป็นก้อนด้วยกรด เกิดการแยกชั้นดังแสดงในรูปที่ 2.1 ได้เป็น 3 ส่วนหลัก ๆ ดังนี้ [10], [11]

1. ส่วนเนื้อยางแห้ง (Rubber phase) เป็นส่วนของชั้นยางสีขาวซึ่งอยู่ชั้นด้านบนสุด คิดเป็นประมาณ 30-36 % โดยลักษณะอนุภาคยางเป็นรูปร่างค่อนข้างทรงกลมมีขนาดอนุภาคแตกต่างกันมาก คือ อยู่ระหว่าง 0.02-4  $\mu\text{m}$  อนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดมากกว่า 0.4  $\mu\text{m}$  โดยอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1.2  $\mu\text{m}$  และอนุภาคยางถูกห่อหุ้มด้วยสารจำพวกไขมัน และโปรตีน ดังรูปที่ 2.2 โดยโปรตีนจะอยู่ชั้นนอกสุดอาจมีโลหะบางชนิด เช่นแมกนีเซียม และทองแดง ปะปนอยู่ปริมาณเล็กน้อย ประมาณ 0.5% โปรตีนที่มีอยู่ในน้ำยางทั้งหมด (100%) ได้แก่ โปรตีนที่ห่อหุ้มอยู่ผิวรอบนอกอนุภาคยางประมาณ 25 ที่อยู่ในชั้นน้ำประมาณ 50% ปะปนอยู่ในส่วนของสารลูทอยด์ มีอยู่ประมาณ 25% ที่อยู่บริเวณผิวของอนุภาคยางนี้ จะมีส่วนประกอบของกำมะถันอยู่ประมาณ 5% ดังนั้นขณะที่น้ำยางเกิดการเสียดสีจะเกิดการบดเน่าโดยโปรตีนในส่วนนี้จะสลายตัวให้สารประกอบพวกไฮโดรเจนซัลไฟด์ และสารเมอร์แคปแทนทำให้เกิดกลิ่นเหม็นขึ้น ส่วนของไขมันจะอยู่ระหว่างผิวของอนุภาคยางและโปรตีนส่วนใหญ่เป็นสารพวกฟอสโฟไลปิดชนิด  $\alpha$ -Lecithin ซึ่งเชื่อว่าทำหน้าที่

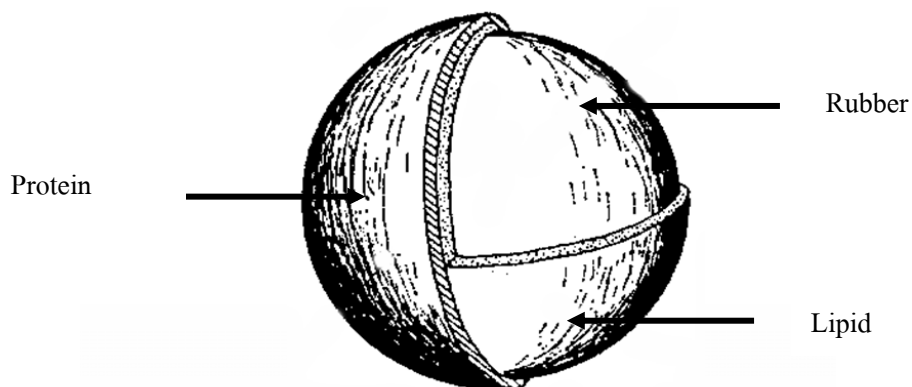
ยึดโปรตีนให้เกาะอยู่บนผิวอนุภาคยาง ทำให้อนุภาคยางสามารถแขวนลอยอยู่ในน้ำได้อย่างเสถียร แต่หลังจากการกรีดไม่ถึง ๕ แบนท์ที่เรียและเอนไซม์จะทำปฏิกิริยากับชั้นของโปรตีนและไขมันได้ถ้าปราศจากการเติมสารเคมียับยั้งการทำงานของแบคทีเรียซึ่งจะทำให้น้ำยางเสียความเสถียรได้

2. ส่วนชั้นน้ำหรือซีรัม (Serum phase) คิดเป็นประมาณ 44-55 % โดยในส่วนนี้จะประกอบไปด้วยสารที่สามารถละลายน้ำได้ เช่น กรดอะมิโน โปรตีนบางชนิด คาร์โบไฮเดรต (น้ำตาล) เอนไซม์ และไอออนของโลหะ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 การแยกชั้นของน้ำยางธรรมชาติสด เมื่อปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูง

3. ส่วนตกตะกอน (Bottom phase) เป็นส่วนที่อยู่ชั้นด้านล่างสุด คิดเป็นประมาณ 15-20 % ส่วนประกอบที่สำคัญในชั้นนี้คือ อนุภาคลูทอยด์ (Latoid particle) มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5-3  $\mu\text{m}$  โดยมีชั้นของเยื่อหุ้มบาง ๆ ปกคลุมอนุภาคอยู่ ภายในเยื่อหุ้มบางนี้ จะมีทั้งสารละลายและสารแขวนลอย ไว้ต่อการแพร่ผ่านซึ่งจะเสียความเสถียรภาพได้ง่าย ดังนั้น ถ้าไม่ทำการปั่นน้ำยางธรรมชาติสดทันทีก็จะไม่พบอนุภาคลูทอยด์ ซึ่งภายในอนุภาคลูทอยด์ จะประกอบด้วยสารจำพวกโปรตีน คาร์โบไฮเดรต (น้ำตาล) กรด และเกลือต่าง ๆ ค่า pH ที่ 5.5 ดังนั้น ถ้าน้ำยางที่ยังไม่ได้ถูกกำจัดอนุภาคลูทอยด์ มักจะเกิดการจับตัวเองตามธรรมชาติ (Spontaneous coagulation)



รูปที่ 2.2 อนุภาคยางธรรมชาติ

สรุปโดยรวม น้ำยางธรรมชาติประกอบด้วยส่วนที่เป็นเนื้อยางเพียง 30 - 36 % และส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber component) ประมาณ 5-6% ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบโดยทั่วไปของน้ำยางธรรมชาติ และของยางแห้ง แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ [12]

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด	27-48
เนื้อยางแห้ง	25-45
สารพวกโปรตีน	1-1.5
สารพวกเรซิน	1-1.25
จีเอ็ม	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
น้ำ	ส่วนที่เหลือจนครบ 100

ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของเนื้อยางแห้ง [12]

ส่วนประกอบ	ปริมาณ (%)
เนื้อยางไฮโดรคาร์บอน	86
น้ำกระจายอยู่ในเนื้อยาง	10
สารพวกโปรตีน	1
สารพวกไขมัน	3

## 2.1.2 การลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ

การกำจัด การลดหรือแยกโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาติ ซึ่งโปรตีนเป็นปัญหา ก่อให้เกิดอาการภูมิแพ้ในมนุษย์ ซึ่งเดิมใช้วิธีการทางกายภาพโดยการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูงเพื่อ กำจัดโปรตีนทิ้ง แต่พบว่ามีโปรตีนที่อยู่ในเนื้อยางไม่สามารถถูกกำจัดทิ้งได้ด้วยวิธีนี้ จึงมีนักวิจัย หลายท่านทำการศึกษาการกำจัดโปรตีนโดยทางเคมีร่วมกับ ทดสอบปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl ซึ่งน้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอม โมเนียสูง (High ammonia natural rubber, HANR) และน้ำ ยางสด (Fresh latex) มีปริมาณไนโตรเจน 0.38 และ 0.45 wt% ตามลำดับ

### 2.1.2.1 การลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติโดยใช้เอนไซม์

โปรติเอสเป็นรูปหนึ่งของเอนไซม์โปรติโอไลติก (Proteolytic enzyme) ซึ่งมาจากการแตกตัวของพันธะเปปไทด์ เอนไซม์สามารถเพิ่มอัตราการไฮโดรไลซ์โปรตีนได้มากถึง ล้านเท่าเมื่อเทียบกับการไม่ใช้เอนไซม์ การเติมเอนไซม์โปรติเอสลงในน้ำยางธรรมชาติให้โปรตีนถูก ย่อยสลายอยู่ในเซรุ่ม แล้วจึงนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกโปรตีนทิ้งไป

Klinklai และคณะ [13] กำจัดโปรตีน โดยการด้วยบ่มเอนไซม์ โปรติโอไล ดิก 0.04 wt% และสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลเฟต (Sodium dodecyl sulphate, SDS) 1.0 wt% ที่ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 12 h ร่วมกับการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีนและล้างซ้ำด้วยสารละลาย SDS 1.0 wt% และปั่นเหวี่ยงอีกสองรอบ ทดสอบปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ E-HANR และ Fresh E-DPNR ลดลงเหลือ 0.017 และ 0.014 wt% ตามลำดับ

วิชิตา จันทร์ข้างแรม [14] คัดเลือกโปรติเอสจากหอยเชอร์รี่ผลมะเดื่อ น้ำ สับปะรด ขางมะละกอ แบคทีเรีย *Bacillus subtilis* เชื้อรา *Rhizopus oligosporus* และ *Aspergillus oryzae* ผลการศึกษาพบว่า โปรติเอสจากเชื้อ *B. subtilis* สามารถกำจัดโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติได้ดี ที่สุด และยังพบว่าโปรติเอสที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์บางส่วนสามารถกำจัดโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ ได้ดีกว่าโปรติเอสที่ไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์

วิวัฒน์ พิษญากร และคณะ [15] เตรียมน้ำยางพารากำจัดโปรตีนจากน้ำยาง ธรรมชาติ โดยวิธีการย่อยด้วยเอนไซม์อัลคาเลส ใช้สาร SDS เป็นสารเพิ่มความคงสภาพ และยูนิเฟน พี-23 (สารประกอบกลุ่มพาราเบน) เป็นสารกันเสีย ร่วมกับการปั่นเหวี่ยงแยกโปรตีนส่วนที่ละลายน้ำ และล้างซ้ำด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูง ปริมาณไนโตรเจนหลังจากกระบวนการกำจัด โปรตีนที่ วัดได้มีเพียง 0.04% น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าน้ำยางธรรมชาติเล็กน้อย เนื่องจากการใช้แรงหมุนเหวี่ยงน้ำยางในขั้นตอนการลดปริมาณโปรตีน ทำให้อนุภาคเกิดการเกาะ ติดกันขึ้น มีการกระจายขนาดอนุภาคอย่างที่ใกล้เคียงกัน การกำจัดโปรตีนต่ำโดยย่อยด้วยเอนไซม์

อัลคาเลสมีประสิทธิภาพโดยสามารถหลีกเลี่ยงการใช้แอมโมเนียเป็นสารเพิ่มความคงสภาพของน้ำ  
ยาลักษณะชาติ ซึ่งน้ำยาลักษณะชาติกำจัดโปรตีนที่เตรียมได้ยังคงมีสมบัติต่างๆ ใกล้เคียงกับน้ำยาล  
ยาลักษณะชาติสด สามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับเตรียมผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง  
ผลิตภัณฑ์ทางเภสัชกรรมและเครื่องสำอาง ที่ต้องการวัตถุดิบที่มีความปลอดภัยในการใช้ทางผิวหนัง  
และอวัยวะอื่นๆ ต่อไป

การกำจัดโปรตีนด้วยชนิดและประสิทธิภาพของเอนไซม์ การเลือกใช้สาร  
ลดความตึงผิวโดยเลือกใช้เอนไซม์ที่ผลิตในประเทศไทยได้แก่ เอนไซม์ปาเปนและโบรมิเลน จากผล  
การทดลองพบว่าเอนไซม์ปาเปนไม่สามารถใช้กับน้ำยาลักษณะชาติที่ต้องการผลิตเป็นน้ำยาลักษณะชาติ

จะเห็นได้ว่าการกำจัดโปรตีนมักจะทำในสภาวะน้ำยาล โดยการบ่มด้วย  
เอนไซม์โปรติโอไลติก เช่น อัลคาไลน์โปรติเอส ค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำยาลักษณะชาติ  
ลดลงอยู่ที่จาก 0.38 ถึง 0.02 wt% ซึ่งประมาณ 1/20 ของน้ำยาลักษณะชาติที่ไม่ได้ทำการกำจัดโปรตีน  
แม้ว่าค่าปริมาณไนโตรเจนลดลงอย่างมีนัยสำคัญแต่ยังคงเป็นปัญหาทั้งระยะเวลาการบ่มที่นาน  
มากกว่า 24 h และโปรตีนที่เหลืออยู่เปปไทด์หรือกรดอะมิโน อาจส่งผลก่อให้เกิดการแพ้ของ ดังนั้น  
จึงมีนักวิจัยให้ความสำคัญมากขึ้นกับขั้นตอนใหม่ในการกำจัดโปรตีนออกจากยาลลักษณะชาติอย่าง  
รวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

#### 2.1.2.2 การลดปริมาณโปรตีนในน้ำยาลโดยใช้ยูเรีย

ยูเรียเป็นที่รู้จักกันในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโปรตีนซึ่งเกิดจากปฏิกิริยา  
ระหว่างยูเรียและโปรตีน ถ้าโปรตีนที่ยึดติดกับอนุภาคน้ำยาลทำปฏิกิริยาโดยทางกายภาพ แต่ไม่  
เกิดปฏิกิริยาเคมี อาจเป็นไปได้ที่จะกำจัดโปรตีนออกจากยาลลักษณะชาติในสถานะน้ำยาล  
หลังจากกำจัดโปรตีนด้วยยูเรียอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

Kawahara และคณะ [16] กำจัดโปรตีนโดยการบ่มด้วยยูเรีย 0.1 wt%  
ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว SDS 1.0 wt% โดยการศึกษาที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 °C เป็นเวลา 1 h  
และปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีนและล้างซ้ำด้วยการปั่นเหวี่ยง ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำ  
ยาลลักษณะชาติและน้ำยาลลักษณะชาติบ่มด้วยยูเรีย (U-DPNR, fresh U-DPNR) ลดลงเหลือ 0.020 และ 0.004 wt%  
ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 30 °C Fresh NR ให้ผลที่ดีในการกำจัดโปรตีนที่ดีกว่าน้ำ HANR ในขณะที่  
Phan Trung Nghia และคณะ [17] ทดสอบปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ HANR และ Fresh NR  
หลังการบ่มโดยไม่มียูเรียในปริมาณสาร SDS 1.0 wt% ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ S-DPNR  
และ Fresh S-DPNR ลดลงเหลือ 0.028 และ 0.088 wt% ตามลำดับ ซึ่งค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดสูง

กว่าการบ่มร่วมกับยูเรียของ U-DPNR และ Fresh U-DPNR ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่ค่อนข้างสำคัญมากที่ต้องบ่มร่วมกับยูเรียเพื่อเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

Klinklai และคณะ [13] เตรียม E-DPNR และ Fresh E-DPNR จากปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด 0.017 และ 0.014 wt% บ่มร่วมกับยูเรีย 0.1 wt% ในปริมาณสาร SDS 1.0 wt% ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 h และปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีน ล้างซ้ำด้วยสาร SDS และการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง ค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ E-DPNR และ Fresh E-DPNR ตามด้วยบ่มยูเรีย (EU-DPNR, fresh EU-DPNR) ลดลงเหลือ 0.008 และ 0.005 wt% ตามลำดับ การกำจัดโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาติโดยการบ่มด้วยเอนไซม์โปรติโอไลติกและตามด้วยการบ่มยูเรีย

จากการกำจัดโปรตีนร่วมกันโดยการบ่มเอนไซม์โปรติเอสไลซิส (E-DPNR) ตามด้วยบ่มกับยูเรีย (EU-DPNR) ทดสอบปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดและปริมาณสารก่อภูมิแพ้โปรตีนที่กำหนดโดย Kjeldahl และ LEAP (Latex for antigenic proteins) ประมาณ 0.005 wt% และ 1 $\mu$ g/ml ตามลำดับ สำหรับ Fresh EU-DPNR สามารถกำจัดโปรตีนได้เกือบทั้งหมดจากการโดยการบ่มเอนไซม์โปรติเอสไลซิสร่วมกับยูเรีย

## 2.2 น้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไลซ์

ยางธรรมชาติที่มีการปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติด้วยสารเคมีผ่านทางปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน (Epoxidation reaction) ที่ตำแหน่งพันธะคู่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีวงแหวนอีพอกไซด์ (Epoxide ring) กระจายอยู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ โดยใช้กรดเปอร์อะซิติก หรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งกรดดังกล่าวข้างต้นอาจจะเตรียมให้เกิดเป็นเปอร์แอซิดก่อนนำไปใช้งานหรือจะให้เกิดเปอร์แอซิดขณะทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน (*in-situ* epoxidation)

### 2.2.1 ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน

ปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันสามารถเตรียมได้ทั้งในสถานะน้ำยางและสารละลาย แต่ในเชิงการค้ามักจะทำในรูปแบบน้ำยาง โดยควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกซี

#### 2.2.1.1. สภาวะน้ำยาง

1. น้ำยางที่ใช้มีการปรับสภาพ โครงสร้างเพื่อให้อนุภาคของยางมีความเสถียรก่อนโดยการเติมสารลดแรงตึงผิว ซึ่งสารลดแรงตึงผิวมีหลายประเภท ได้แก่ สารลดแรงตึงผิวที่เป็นประจุลบ ประจุบวก และชนิดไม่มีประจุ จากนั้นเตรียมสารละลายกรดเปอร์ฟอร์มิกหรือกรดเปอร์อะซิติก โดยการใส่กรดฟอร์มิก/อะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำปฏิกิริยากันเกิดกรด

เปอร์ออกไซด์และน้ำเติมสารละลายกรดเปอร์ออกไซด์ในขณะทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* peroxy epoxidation) โดยควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 60 - 70 °C เกิดเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีหมู่เปอร์ออกไซด์อยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติ จากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้มาปรับสภาพให้เป็นกลางจับตัวด้วยเมทานอล ล้างด้วยน้ำแล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C [12]

Klinklai และคณะ [17] เตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกไซด์ (Epoxidized DPNR, EDPNR) โดยเตรียมกรดเป็นเปอร์ออกไซด์ในสภาวะ *in-situ* จากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 °C ได้กรดเปอร์อะซิติก จากนั้นทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 5-10 °C ด้วยเวลา 1 - 6 h

NG and Gan [19] ได้ศึกษาปฏิกิริยาของยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ฟอร์มิกในขณะปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน *in-situ* ระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 308 K ด้วยเวลา 1-2 h ในสภาวะน้ำยาง

#### 2.2.1.2 สภาวะสารละลาย

โดยการนำยางแห้ง หรือยางธรรมชาติเหลวทำให้เป็นสารละลายยางก่อน โดยการนำยางดังกล่าวละลายในตัวทำละลายโทลูอีน ต่อจากนั้นจึงเติมสารอีพอกไซด์ลงในระบบ เช่น กรดเปอร์เบนโซอิก (Perbenzoic acid) กรดเปอร์ฟทาสิก (Perphthalic acid) กรดเปอร์แอซิติก (Peracetic acid) หรือกรดฟอร์มิกเปอร์ออกไซด์ (Peroxyformic acid) โดยปฏิกิริยาเกิดเช่นเดียวกับในสภาวะน้ำยาง [12]

#### 2.2.2 การอีพอกซิเดชันไดอินอีลาสโตเมอร์

ปฏิกิริยาการอีพอกซิเดชันไดอินอีลาสโตเมอร์ สามารถทำได้โดยใช้กรดเปอร์ออกไซด์ และเปอร์ออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ชนิดอีพอกซิเดชันจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับไดอินอีลาสโตเมอร์ที่ใช้ แสดงดังตาราง 2.3 [20] สามารถทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันได้ทั้งในสภาวะน้ำยางและสภาวะสารละลาย

##### 2.2.2.1. ใช้เปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์

พอลิไอโซพรีนสามารถใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ในการอีพอกซิเดชัน ขณะที่พอลิบิวตะไดอินใช้ t-Butyl hydroperoxide และใช้ Dioxomolybdenum bis (acetyl acetonate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

### 2.2.2.2. การใช้เปอร์ออกไซด์โดยตรง

ในกรณีการอีพอกซิไดซ์ยางไดอีนซิสและทรานส์ เปอร์ออกไซด์ที่ใช้สำหรับการอีพอกซิไดซ์ คือ Peroxy benzoic acid ทั้งในสถานะสารละลายหรือในสถานะน้ำ สำหรับปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเปอร์ออกไซด์ที่นิยมใช้ คือ กรดเปอร์อะซิติก มีการใช้เปอร์ออกไซด์ในการอีพอกซิไดซ์ยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง

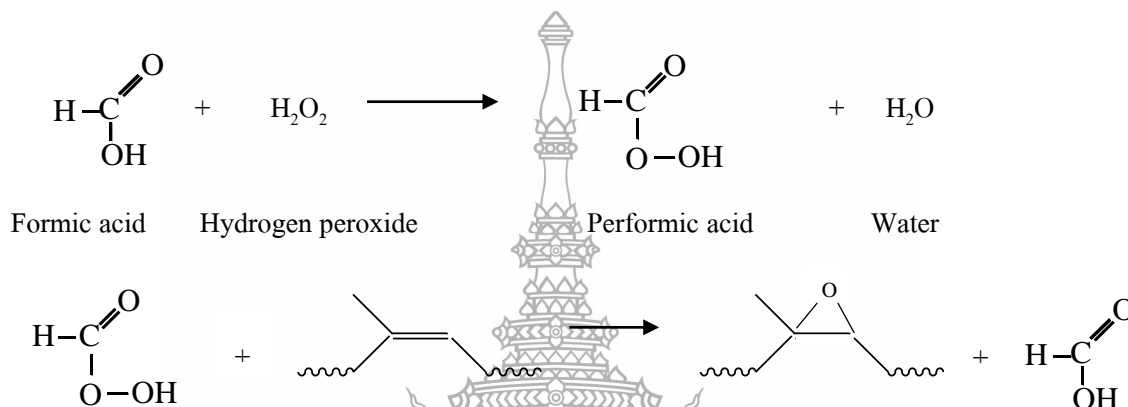
ตารางที่ 2.3 รีเอเจนต์ที่ใช้ในการเกิดอีพอกซิเดชัน [20]

Epoxidizing agents	Elastomers	Conditions
Benzoyl peroxide	Polyisoprene	Solution
t-Butyl hydroperoxide +	Polybutadiene	Solution
Dioxomolybdenum bis (acetyl acetate)		
Perbenzoic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Monoperphthalic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
m-Chloroperbenzoic acid	Polybutadiene, Natural rubber, Polyisoprene	Solution
Peracetic acid	EPDM, Butyl, Polybutadiene,	Solution and latex
Hydrogen peroxide + Acetic acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Hydrogen peroxide and	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
Acetic acid+toluene-p-sulfonic acid		
Hydrogen peroxide+Formic acid	Polybutadiene, Natural rubber, EPDM, SBS	Solution
Hydrogen peroxide+Formic acid+A second acid	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
N-Phenylcarbamoyl azoformate	Polybutadiene, Natural rubber	Solution
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> +Polyether	Natural rubber, Polybutadiene	Solution



### 2.2.2.3. การใช้เปอร์ออกไซด์ในสภาวะ *in situ*

กรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ได้แก่ เปอร์ออกซิดิก หรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งในการทดลองอาจจะเตรียมเปอร์ออกไซด์ก่อน หรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์ออกไซด์ในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* epoxidation) ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของโมเลกุลยางธรรมชาติโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แสดงปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [20]

ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติก และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 °C ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 °C อัตราการก่อตัวของกรดเปอร์อะซิติกค่อนข้างช้า แสดงให้เห็นว่าการเกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเหมาะสมที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง และขึ้นอยู่กับสัดส่วนของกรดอะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้สำหรับการอีพอกซิเดชันด้วย

### 2.2.3 การเปิดวงของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์

ที่ความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิสูง ทำให้ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเกิดขึ้นตรงตำแหน่งพันธะคู่ในยางรวดเร็ว ซึ่งปฏิกิริยาการเปิดวงนี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน เพราะในขณะที่เกิดปฏิกิริยามีน้ำและกรดอยู่ด้วย ทำให้วงแหวนที่มีออกซิเจนอยู่ด้วยในโมเลกุลเปิดออก [11] ซึ่งปฏิกิริยาการเปิดวงของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ขึ้นอยู่กับร้อยละโดยโมลอีพอกซิที่ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์สูงโอกาสทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงสูง และจะเกิดเป็นวงพิวแรนสูงขึ้นด้วย ในขณะที่ร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์ต่ำโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงน้อย ส่งผลให้โอกาสเกิดเป็นวงพิวแรนน้อยลงด้วย

## 2.3 นำยางพรีวัลคาไนซ์

การพรีวัลคาไนซ์ในสภาวะแบบน้ำยาง เป็นที่ยอมรับอย่างกว้างขวางและมีความสำคัญอย่างมากสำหรับการคงรูปของพอลิเมอร์ในสภาวะแบบน้ำยางของพอลิเมอร์ยืดหยุ่น เช่น น้ำยางธรรมชาติ น้ำยางสังเคราะห์ เป็นต้น การพรีวัลคาไนซ์มีบทบาทสำคัญการศึกษาสมบัติทางกลของแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางที่ผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของพอลิเมอร์ยืดหยุ่น เป็นการดัดแปลงสมบัติของยางธรรมชาติทางเคมี เพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล เกิดเป็น โครงสร้างตาข่ายแบบร่างแห (crosslinked network) [2]

Ho และคณะ [21] กล่าวถึงปัจจัยหลักการพรีวัลคาไนซ์เซชัน สามารถแบ่งได้ 3 ปัจจัย ดังนี้

1. การละลายตัวได้ดีของสารคงรูปในน้ำ
2. จำนวนของอนุภาคยางที่พอเพียงสัมพันธ์กับสารคงรูป
3. ปฏิกริยาของยางกับสารคงรูป

### 2.3.1 ระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน

การเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันเป็นวิธีหนึ่งที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง Sea-heng [2] เตรียมน้ำยาง HANR พรีวัลคาไนซ์ด้วยลำดับแรกทำการบ่มกับ 2 phr ของ 50 w/w% สารละลายของกำมะถัน (S) 1.5 phr ของ 50 w/w% สารละลายของซิงค์ออกไซด์ (Zn) 2 phr ของ 50 w/w% สารละลายของสารเร่งปฏิกิริยาซิงค์-2-เมอร์แคปโตเบนโซโทโซน (ZMBT) ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 4 h ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 40°C ต่อมาทำการพรีวัลคาไนซ์เซชันบ่มน้ำยางด้วยการปั่น 200 rpm ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 3 ถึง 18 h ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 90 °C

Ho และคณะ [21] ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากการพรีวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติด้วยระบบคงรูปด้วยกำมะถันด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 8 วัน ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจากแรงอะตอม (atomic force microscopy) พบว่า การพรีวัลคาไนซ์ของน้ำยางด้วยระบบกำมะถันส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางสายโซ่พอลิเมอร์ไม่สม่ำเสมอในอนุภาคของยาง ซึ่งจะพบว่า การเชื่อมขวางแบบร่างแหที่หนาแน่นบริเวณรอบอนุภาค ในขณะที่บริเวณด้านในอนุภาคมีความหนาแน่นน้อยกว่า

Cudby และคณะ [22] ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคแผ่นยางที่เตรียมจากฟิล์มจากน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบคงรูปด้วยกำมะถัน พบว่า การพรีวัลคาไนซ์เซชันด้วยวิธีการนี้เกิดการเชื่อมขวางเป็นร่างแหอย่างสม่ำเสมอทั้งทั้งอนุภาค

ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ และคณะ [23] ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคน้ำยางพรีวัลคาไนซ์โดยการนำเทคนิคเฟสทรานสเฟอร์ และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ เริ่มจากการเตรียมตัวอย่างการศึกษาอนุภาคน้ำยางในน้ำยางธรรมชาติที่เติมสารเคมีที่ใช้ในการพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบคงรูปด้วยกำมะถันตั้งทิ้งไว้ที่มีคด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 2 h เพื่อให้สารเคมีกระจายตัวที่ปฏิกิริยาอุณหภูมิ 50°C ทดสอบโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า การเชื่อมขวางแบบร่างแหมีความสม่ำเสมอเนื่องจากสารเคมีที่ใช้ในการพรีวัลคาไนซ์เกิดการแตกตัวในน้ำได้ดีทำให้เกิดการแพร่เข้าไปในอนุภาคของยางได้อย่างทั่วถึงและเมื่อให้ความร้อนจึงเกิดปฏิกิริยาได้สม่ำเสมอทั่วทั้งอนุภาค

### 2.3.2 ระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์

การเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์ เริ่มจากการนำน้ำยางข้นผสมด้วยเพอร์ออกไซด์ (organic peroxide) ให้ความร้อนเพื่อให้เพอร์ออกไซด์เกิดการแตกตัว จากนั้นเติมสารต้านออกซิเดชันลงไป โมเลกุลของเพอร์ออกไซด์และอนุมูลอิสระ (free radical) ที่เกิดจากการแตกตัวจะเกิดการแพร่กระจายจากวัฏภาคของเหลวไปยังวัฏภาคของยาง ซึ่งอนุภาคของยางที่ผ่านการพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์จะเกิดการเชื่อมขวางอย่างไม่สม่ำเสมอ โดยที่บริเวณผิวของอนุภาคยางจะเกิดการเชื่อมโยงพันธะสูง ส่วนบริเวณด้านในหรือตรงกลางอนุภาคจะมีการเชื่อมขวางพันธะต่ำ ดังนั้นสมบัติเชิงกลของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยเพอร์ออกไซด์จะดีกว่าน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน [24]

Cudby และคณะ [22] ศึกษาโครงสร้างพื้นฐานของอนุภาคยางด้วยเทคนิค Transmission electron microscopy (TEM) ของน้ำยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบการคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์ ด้วยเทอร์เชียรี-บิวทิลไฮโดรเพอร์ออกไซด์ (t-butyl hydroperoxid) ร่วมกับน้ำตาลฟรักโตส พบว่า อนุภาคของยางธรรมชาติมีโครงสร้างตาข่ายร่างแหที่เกิดขึ้นไม่สม่ำเสมอ ซึ่งจะมีความหนาแน่นบริเวณผิวของอนุภาคมากกว่าบริเวณด้านใน

## 2.4 สารเคมีที่ใช้การคงรูปยาง [24]

การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ของยางธรรมชาติ เป็นการปรับปรุงสมบัติโดยอาศัยหลักการเติมสารเคมีเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล โดยสารเคมีหลักที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง ได้แก่ สารให้ยางคงรูป (Vulcanizing agent) สารเร่งปฏิกิริยา (Accelerators) สารกระตุ้นปฏิกิริยา (Activators) นอกจากนี้ยังมีสารเคมีอื่นๆ ที่ช่วยปรับปรุงสมบัติของยางให้มีสมบัติพิเศษ เช่น สารหน่วงไฟ (Flame retardants) สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (Antidegradants) เป็นต้น ซึ่งหน้าที่ของสารเคมีหลักที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลยางมีดังนี้

### 2.4.1 สารทำให้ยางคงรูป (Vulcanizing agent)

สารทำให้ยางคงรูปเป็นองค์ประกอบสำคัญที่ต้องผสมลงไปในยางเพื่อให้ยางเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาคrosslinking หรือปฏิกิริยาการคงรูป สารทำให้ยางคงรูปแบ่งออกเป็น 2 ระบบใหญ่ๆ ได้แก่ ระบบคงรูปด้วยกำมะถัน ให้อัตราการคงรูปที่เร็วเมื่อใช้ร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เหมาะสม และได้ยางคงรูปที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการคงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์ นิยมใช้คงรูปยางแทบทุกชนิดที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล โดยเฉพาะยางธรรมชาติ แต่มีข้อจำกัดคือไม่สามารถคงรูปยางที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล และระบบคงรูปด้วยเพอร์ออกไซด์จะสามารถใช้ได้กับยางส่วนใหญ่ทั้งที่มีพันธะคู่และไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล ข้อดีของการคงรูปด้วยระบบเพอร์ออกไซด์คือต้องการผลิตภัณฑ์ที่ทนต่อความร้อนได้ดีและ/หรือมีค่าการเสียรูปหลังการกดอัดต่ำเท่านั้น

### 2.4.2 สารเร่งปฏิกิริยา (Accelerators)

การใช้สารเร่งปฏิกิริยาเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับระบบการคงรูปยางด้วยกำมะถัน การเติมสารเร่งปฏิกิริยาลงไปในปริมาณเพียงเล็กน้อยจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาระหว่างยางและกำมะถันเกิดได้เร็วยิ่งขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากสารเคมีในกลุ่มนี้จะเป็นตัวกำหนดอัตราเร็วและลักษณะของการเชื่อมขวางของโมเลกุลยาง หลักเกณฑ์ทั่วไปในการเลือกใช้สารเร่งปฏิกิริยามี 5 ข้อหลักๆ ได้แก่

1. สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องทำให้ยางคอมพาวด์ที่ได้มีระยะเวลาสกรอว์ชที่เพียงพอที่จะไม่ก่อให้เกิดยางตายในระหว่างกระบวนการผลิต
2. เมื่อปฏิกิริยาการคงรูปเริ่มเกิดขึ้น สารเร่งปฏิกิริยาที่ดีจะต้องทำให้ยางคอมพาวด์มีอัตราเร็วในการคงรูปที่สูงและยางคงรูปที่ได้มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูงด้วยเช่นกัน
3. สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องเหมาะสมกับอุณหภูมิและระยะเวลาที่จะใช้ในการคงรูปของผลิตภัณฑ์

4. สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ต้องมีการยึดติดกับผ้าใบหรือโลหะ สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องทำให้ยางคงรูปยึดติดกับผ้าใบและโลหะได้ดี

5. สารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะต้องไม่ก่อให้เกิดปัญหาหารบลุม

สารเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ที่มีทั้งใน โครเจนและกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ปัจจุบันสามารถแบ่งกลุ่มได้หลายกลุ่มตามความต้องการใช้และความแตกต่างชนิดของยาง รวมทั้งปริมาณที่ใช้ เพื่อที่จะให้ยางคงรูปที่ได้มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมขวางใกล้เคียงกัน

#### 2.4.3 สารกระตุ้นปฏิกิริยา (Activators)

สารกระตุ้นปฏิกิริยา คือสารเคมีที่เติมลงไปในการเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการคงรูป เพราะสารเคมีกลุ่มนี้จะเข้าไปกระตุ้นสารเร่งปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น แม้ว่ากลไกการกระตุ้นปฏิกิริยาก่อนข้างจะซับซ้อนและยังไม่เป็นที่ทราบกันอย่างแน่ชัดแต่เชื่อว่าสารกระตุ้นปฏิกิริยาจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่ไม่เสถียร ซึ่งสารประกอบเชิงซ้อนที่เกิดขึ้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกำมะถันที่มีอยู่ในยางอย่างรวดเร็ว ทำให้ยางมีอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาคงรูปสูงขึ้น

### 2.5 การวิเคราะห์ลักษณะ

#### 2.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฮิพอกซี

การวิเคราะห์ยางธรรมชาติฮิพอกซี โดยการวิเคราะห์ปริมาณหมู่ฮิพอกซีสามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีต่อไปนี้

##### 2.5.1.1 การวิเคราะห์โดยวิธีการไทเทรต

วิธีการไทเทรตคำนวณปริมาณฮิพอกไซด์โดยใช้เทคนิคการไทเทรต โดยนำยางธรรมชาติฮิพอกไซด์ละลายในตัวทำละลายที่เหมาะสมแล้วนำมาไทเทรตกับไฮโดรเจนโบรไมด์ในกรดอะซิติก กรดคาร์บอกซิลิก อัลดีไฮด์ อีเทอร์ เอสเทอร์ และเปอร์ออกไซด์ซึ่งสารเหล่านี้ไม่เข้าไปรบกวนปฏิกิริยาไฮโดรเจนโบรไมด์ (HBr) แต่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับ HBr อย่างช้าๆ

การไทเทรตโดยตรงของวงออกซิแรนกับ HBr พบว่ามีสารรบกวนน้อยสำหรับพอลิไอโซพรีนที่ร้อยละโดยโมลฮิพอกไซด์ เทคนิคการไทเทรตด้วย HBr เป็นวิธีการไม่ซับซ้อน เป็นเทคนิคที่รวดเร็ว และเหมาะสำหรับการวิเคราะห์ ENR ที่ร้อยละโดยโมลฮิพอกไซด์น้อยกว่า 15

Burfield และคณะ [25] ทำการเตรียมยางธรรมชาติอโฟกไซค์โดยใช้กรดเปอร์อะซิกติก ในสภาวะน้ำยาง และวิเคราะห์ปริมาณอโฟกไซค์โดยเทคนิคการไทเทรตด้วย HBr 0.02 M และใช้ violet indicator 0.5 w/v% จุดยุติเปลี่ยนเป็นสีฟ้า-เขียว จากผลการทดสอบได้ปริมาณอโฟกไซค์น้อยกว่า 15 mol%

#### 2.5.1.2 การวิเคราะห์โดยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (IR Spectroscopy) [26]

IR Spectroscopy เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล สารอินทรีย์โมเลกุลของสารอินทรีย์ดูดกลืนพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด จะทำให้เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเมนต์ขั้วคู่ ซึ่งทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ จะมีตำแหน่งการดูดกลืนเฉพาะตัวที่ต่างกัน โดยทั่วไปสามารถบอกตำแหน่งของการดูดกลืนรังสีเป็นเลขคลื่น โดยสัมพันธ์กับความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง

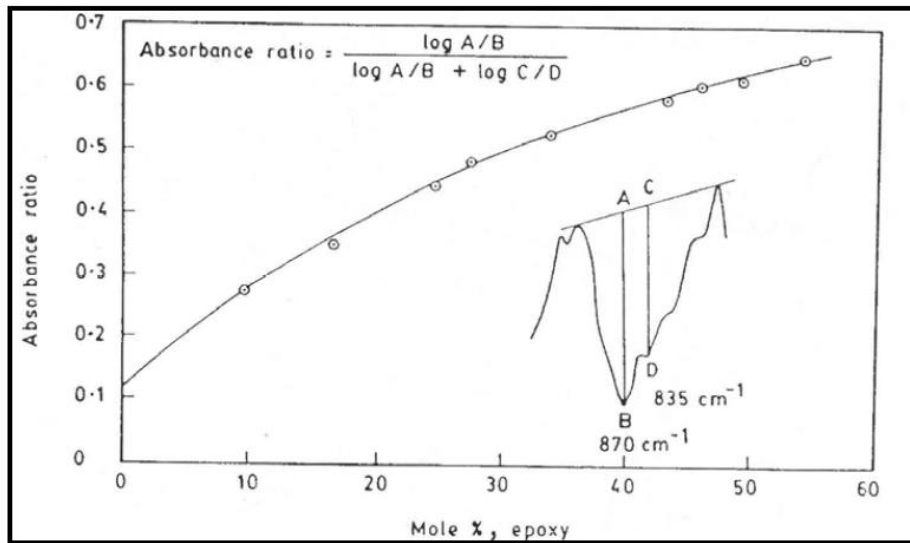
อินฟราเรดสเปกตรัมที่จะได้จากการพล็อตระหว่างเลขคลื่น (Wavenumber) มีหน่วยเป็นต่อเซนติเมตร ( $\text{cm}^{-1}$ ) หรือความถี่ของคลื่น (Hz) กับค่าการดูดกลืนคลื่นอินฟราเรด หรือ %T (Transmittance) [21] เครื่อง FTIR มีลักษณะดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Rolere และคณะ [27] ศึกษาการวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติโดยใช้เทคนิค FT-IR เตรียมชิ้นงานเป็นแผ่นบาง ความหนาประมาณ 1.6 mm โดยการทำให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยการบดด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง ทดสอบที่โหมด Attenuated Total Reflection (ATR) ที่ช่วงความยาวเลขคลื่น  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  จากการทดสอบยางธรรมชาติมีหมู่ฟังก์ชัน 5 หมู่ที่เป็นเฉพาะได้แก่  $3283, 1748-1738, 1711, 1630$  และ  $1541 \text{ cm}^{-1}$  ของหมู่ฟังก์ชัน amine, ester, carboxyl, amide I และ





รูปที่ 2.5 กราฟมาตรฐานที่ใช้ในการหาร้อยละอีพอกซีเดชันด้วยเทคนิค IR [29]

### 2.5.1.3 การวิเคราะห์โดยนิวเคลียสแมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)

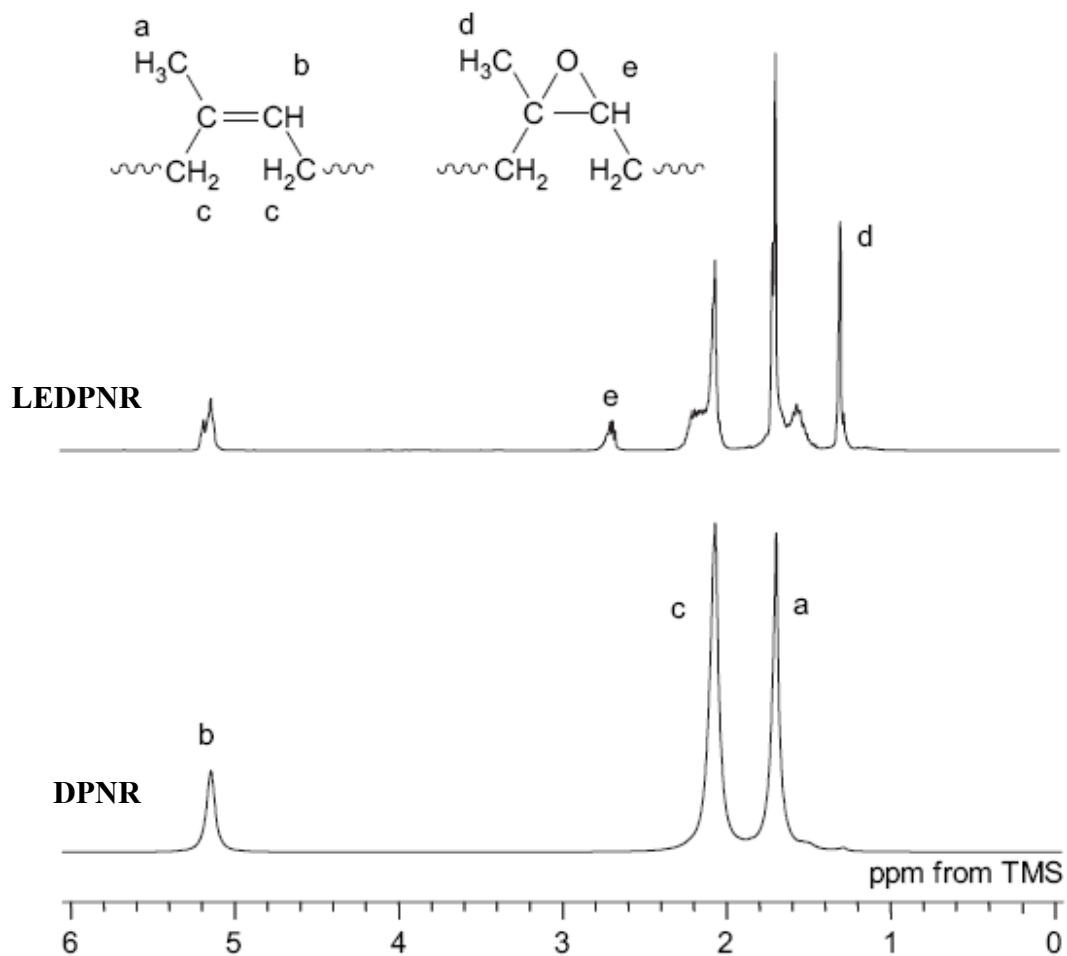
#### 1. การวิเคราะห์โดย $^1\text{H-NMR}$

การวิเคราะห์โดย  $^1\text{H-NMR}$  ของอีพอกซีไดซ์สามารถหาร้อยละการเกิดอีพอกซีเดชันด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  จากสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์โปรตอนของโอลิฟินิกโปรตอนที่สำคัญ 5.14 ppm สำหรับของยางอีพอกซีไดซ์ โปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่อีพอกซีปรากฏที่สำคัญ 2.70 ppm แสดงสเปกตรัมดังรูปที่ 2.6 ตามงานวิจัยของ Saito และคณะ [8] และสามารถวัดปริมาณหมู่อีพอกซีจากการอินทิเกรตที่เรโซแนนซ์ของโปรตอนที่อยู่ติดกับอีพอกซี ดังสมการ [29] (2.2)

$$\text{Mol\% epoxy} = \frac{A_{2.70}}{A_{5.14} + A_{2.70}} \quad (2.2)$$

โดยที่  $A_{2.70}$  = พื้นที่พีคตำแหน่ง 2.70 ppm (Proton adjacent epoxide unit)  
 $A_{5.14}$  = พื้นที่พีคที่ตำแหน่ง 5.14 ppm (Olefinic proton)





รูปที่ 2.6 สเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ของยางธรรมชาติโพรตีนดำและยางธรรมชาติเหลวโพรตีนดำ [8]

Saito และคณะ [8] เตรียมยางธรรมชาติโพรตีนดำอีพอกไซด์ในสภาวะน้ำยางด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้น 33 v/v% หลังจากการทำปฏิกิริยา 3 h และวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy พบสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ของเมทิลเมทิลีนและพันธะคู่ของโปรตรอน *cis*-1,4-polyisoprene ที่ตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ 1.68, 2.05 และ 5.10 ppm และสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ของหมู่อีพอกไซด์ที่ 1.29 และ 2.79 ppm ของเมทิลและเมทิลโปรตรอนของหมู่อีพอกไซด์

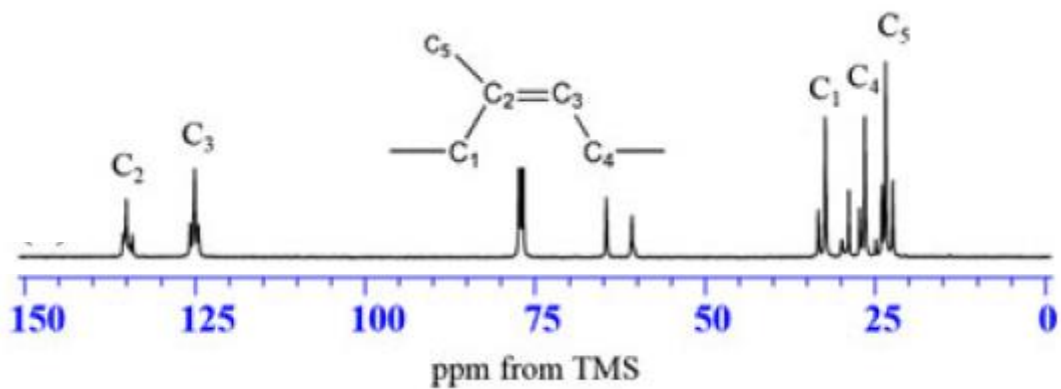
## 2. การวิเคราะห์ $^{13}\text{C}$ NMR

การวิเคราะห์โครงสร้างเคมีโดยใช้เทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR ของอีพอกซีไดซ์จากพอลิไดอิน คือ 1,4 Polybutadiene และ 1,4-Polyisoprene ศึกษาโดยนักวิจัยหลายๆท่าน 1,4-Polyisoprene พบสัญญาณของ  $^{13}\text{C}$  NMR คาร์บอนของโอลิฟินส์ที่สัญญาณ 125 ppm และ คาร์บอนของอีพอกซีไดซ์เกิดการเรโซแนนซ์ที่สัญญาณ 64 ppm ดังนั้นเป็นไปได้ที่สามารถหาปริมาณอีพอกซีเดชันจากพื้นที่ใต้สัญญาณที่ 64 ppm โดยการรวมพื้นที่ใต้สัญญาณที่ 64 ppm และ 125 ppm แสดงสเปกตรัมดังรูปที่ 2.7 ตามงานวิจัยของ Sae-heng และคณะ [9] ดังนั้นสามารถหาร้อยละโดยโมลอีพอกซีไดซ์ได้ดังสมการ [29] (2.3)

$$\text{Mol\%epoxide} = \frac{A_{63.5,64.4}}{A_{64.5} + A_{124.4,125.0,125.2}} \times 100 \quad (2.3)$$

โดยที่  $A_{64.0}$  = พื้นที่พีคตำแหน่งประมาณ 64.0 ppm (methane carbon of epoxidized isoprene unit)

$A_{124.4}$  = พื้นที่พีคที่ตำแหน่งประมาณ 124.4 ppm (*cis*-1,4- isoprene units)



รูปที่ 2.7 สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของยางอีพอกซีไดซ์ในสถานะสารละลาย [9]

## 2.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นด้วยการทดสอบ NMR spectroscopy

การวิเคราะห์ยางธรรมชาติพรีวัลคาไนซ์ โดยการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นของกลไกการเชื่อมขวาง สามารถวิเคราะห์ได้โดยวิธีต่อไปนี้

### 2.5.2.1 การวิเคราะห์ $^{13}\text{C}$ NMR ในสถานะของแข็ง

การทดสอบด้วยเทคนิค NMR spectroscopy แบบสถานะของแข็งเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับการวิเคราะห์การเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ยืดหยุ่นและเจล ซึ่งตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์การเชื่อมขวางจะเกิดขึ้นหลังจากที่อะตอมเกิดการเชื่อมขวาง

Kawahara และคณะ [30] ศึกษาการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติด้วยการวิเคราะห์โดย  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะของแข็ง ด้วยเทคนิค field-gradient high speed magic angle spinning probe (FG-HS-MAS) พบว่า ที่สัญญาณ 40 และ 44 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนตำแหน่งที่สี่ของ *trans*-1,4-isoprene และคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน ตามลำดับ และที่สัญญาณ 58 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน

### 2.5.2.1 การวิเคราะห์ $^{13}\text{C}$ NMR ในสถานะน้ำยาง

การทดสอบด้วยเทคนิค NMR spectroscopy แบบสถานะน้ำยาง เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับการวิเคราะห์การเชื่อมขวางของพอลิเมอร์คอลลอยด์ที่กระจายตัวในตัวกลางที่เป็นน้ำ

Sea-heng และคณะ [2] ศึกษากลไกการเชื่อมขวางของน้ำยางไอโซพรีนพรีวัลคาไนซ์ ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน วิเคราะห์กลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง พบว่า ที่ตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์สัญญาณ 44 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน และที่สัญญาณ 58 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน การวิวัฒนาการของเวลาที่สัญญาณเล็กๆ 44 และ 58 ppm ถูกพบที่อุณหภูมิต่างกัน และจลนศาสตร์ของการพรีวัลคาไนซ์คงที่

Sea-heng [31] ศึกษากลไกการเชื่อมขวางของน้ำยาง HANR พรีวัลคาไนซ์ ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน วิเคราะห์กลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง พบว่า ที่สัญญาณ 37 และ 40 ppm แสดงถึงการเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน และคาร์บอนตำแหน่งที่สี่ของ *trans*-1,4-isoprene ตามลำดับ ที่สัญญาณประมาณ 50 ppm แสดงสัญญาณคู่

กันที่ตำแหน่ง 50 และ 50.5 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน

## 2.6 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี

เทคนิคทางด้านนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารไม่ว่าจะเป็นสารอินทรีย์ก็ตาม การวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างของสาร วิเคราะห์หาปริมาณของสาร เช่น การหาปริมาณของไขมันแข็งในอาหาร โดยเครื่อง NMR spectrometer จะได้สเปกตรัม NMR (NMR spectrum) ซึ่งเป็นผลของการดูดกลืนรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความถี่ต่าง ๆ ผลของสเปกตรัม NMR จะบอกได้ว่านิวเคลียสที่ถูกดูดกลืนพลังงานนั้นมีสถานะแวดล้อมทางเคมีอย่างไร หรืออีกนัยหนึ่งนิวเคลียสนั้นๆ อยู่ที่ตำแหน่งใดในโมเลกุล รวมทั้งสามารถบอกจำนวนนิวเคลียสที่อยู่ในตำแหน่งนั้น ๆ ได้ด้วย

เทคนิค NMR spectroscopy สามารถใช้ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบ โดยเกิดอันตรกิริยาระหว่างรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ กับนิวเคลียสที่เกาะอยู่ที่ตำแหน่งต่าง ๆ ในโมเลกุลขณะวางอยู่ในสนามแม่เหล็ก นิวเคลียสเหล่านี้มีสมบัติทางสนามแม่เหล็กต่างกัน เนื่องจากมีสถานะแวดล้อมทางเคมีต่างกัน แต่มีข้อจำกัดว่านิวเคลียสที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับสนามแม่เหล็กได้ต้องมีเลขสปินควันตัม (Spin quantum number, I) มากกว่าศูนย์

นิวเคลียสจะเกิดการหมุนอยู่ตลอดเวลา ทั้งนี้เพราะนิวเคลียสมีประจุ ซึ่งประจุอยู่ในขณะหมุนจะสร้างสนามแม่เหล็ก และจะประพฤติตัวเป็นเหมือนแท่งแม่เหล็กอันเล็กๆ นิวเคลียสสำคัญๆ ที่ใช้ในการศึกษาหาโครงสร้าง

ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง NMR มีลักษณะอยู่ในรูปของสเปกตรัม NMR ซึ่งประกอบด้วยความเข้มของสัญญาณ (แกน y) พล็อตเทียบกับความถี่ (แกน x) โดยความเข้มของสัญญาณจะไม่มีหน่วย (ใช้เป็นหน่วยสัมพัทธ์) และจะพล็อตเป็นพีคในลักษณะกลับหัวกับอินฟราเรดสเปกตรัม พีคที่สูงแสดงถึงการดูดกลืนคลื่นวิทยุที่ความถี่นั้นๆ มาก ค่าสัมพัทธ์นี้เรียกว่า การเกิดเรโซแนนซ์ (Chemical shift) มีหน่วยเดลตา ( $\delta$ )

สเปกตรัม NMR ซึ่งประกอบด้วย ตำแหน่งของพีค (peak position) และความเข้ม (intensity) นอกจากนี้เรายังจะเรียนเกี่ยวกับการวัดสัดส่วนของสารประกอบในสารผสม ตำแหน่งของพีคในสเปกตรัม NMR สัญญาณที่อยู่ในสนามแม่เหล็กที่แตกต่างกันจะแสดงอยู่ที่ตำแหน่งที่แตกต่างกัน

กัน (ในหน่วย Hz) ในการใช้สเปกตรัม NMR เพื่อหาข้อมูลเกี่ยวกับ โครงสร้างของโมเลกุลให้พิจารณา ประเด็นต่างๆ ซึ่งจะให้ข้อมูลต่อไปนี้

1. จำนวนชนิดของสัญญาณ (Number of signals) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนชนิด ของโปรตรอนและคาร์บอนที่แตกต่างกันในโมเลกุล

2. ตำแหน่งของสัญญาณ (Positions of the signals) ให้ข้อมูลของ chemical shift เกี่ยวกับสภาพแวดล้อมอิเล็กทรอนิกส์ (electronic environment) ของโปรตรอนและคาร์บอนแต่ละกลุ่ม นั้น

3. ความเข้มของสัญญาณ (Intensity of the signals) ซึ่งจะแสดงในรูปของพื้นที่ใต้ กราฟ จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนของโปรตรอนและคาร์บอนแต่ละชนิด

4. การแยกของสัญญาณ (Splitting of the signals) กลุ่มหนึ่งๆ ออกเป็นหลายพีค จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับจำนวนโปรตรอนอื่น ๆ ที่ต่ออยู่กับคาร์บอนซึ่งต่อกับคาร์บอนที่โปรตรอนที่กำลัง พิจารณานั้นต่ออยู่ด้วย [32]

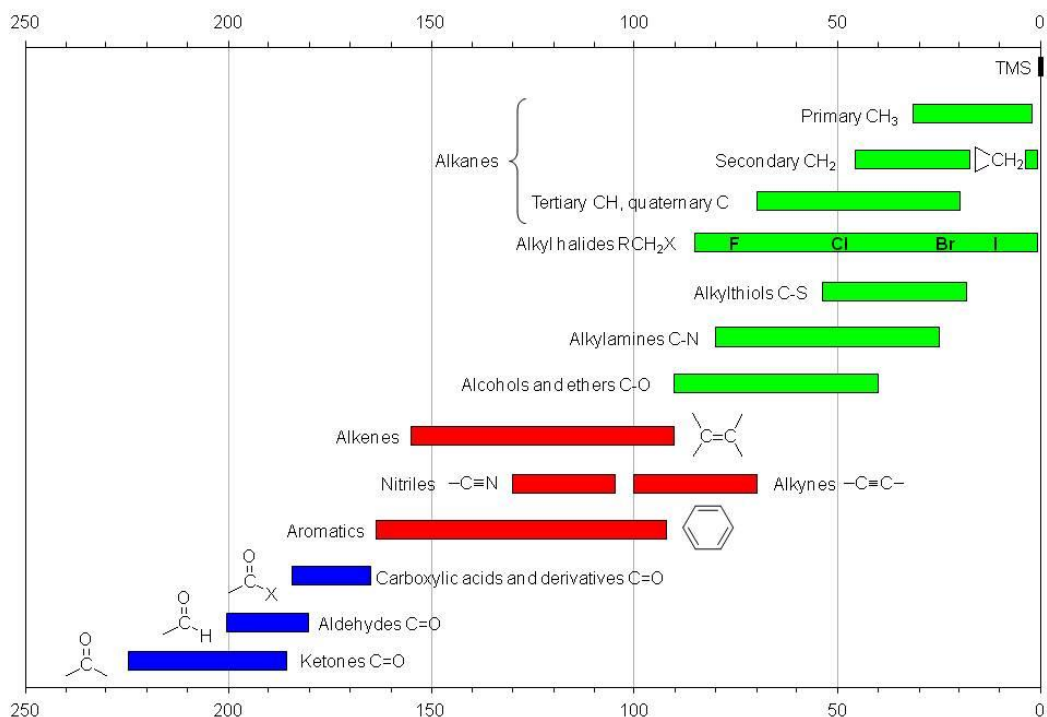
#### 2.6.1 สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR

$^{13}\text{C}$  เป็นไอโซโทปหนึ่งของคาร์บอนที่มีปริมาณเลขสปีน (I)  $\frac{1}{2}$  ที่มีอยู่ในธรรมชาติ เพียง 1.1% ของคาร์บอนทั้งหมด และค่าโมเมนต์แม่เหล็ก ( $\mu$ ) ของ  $^{13}\text{C}$  ก็มีค่าน้อย ด้วยเนื่องจากเทคนิค และเครื่องมือสมัยใหม่ การวัด  $^{13}\text{C}$  NMR [33]

โดยทั่วไปช่วงการเกิดเรโซแนนซ์ของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR จะอยู่ในช่วง 0-220 ppm เทียบกับสารมาตรฐาน (Tetramethylsilane, TMS) ยกเว้นกรณีที่คาร์บอนนั้นมีลักษณะพิเศษทางด้าน อิเล็กทรอนิกส์หรือสเตอริก ก็อาจทำให้ค่าการเกิดเรโซแนนซ์อยู่นอกช่วง 0-220 ppm ได้ เช่น  $\text{Cl}_4$  มีค่า  $\delta = -300$  ppm หมายความว่าสัญญาณของคาร์บอนนี้อยู่ห่างจาก TMS ไปทางขวา (ความถี่ต่ำ) 300 ppm

#### 2.6.2 การคำนวณค่าการเกิดเรโซแนนซ์ในสเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR

วิธีการกำหนดตำแหน่งของคาร์บอนในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR วิธีหนึ่งคือ ได้จากการ คำนวณโดยใช้ค่าสูตรการเกิดเรโซแนนซ์ในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR จากตารางและรูปที่สรุปค่าการเกิด เรโซแนนซ์ในสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ในหมู่โครงสร้างต่างๆ รูปที่ 2.8 และตารางที่ 2.4 แสดงการสรุป โดยประมาณ เพื่อประเมินค่าการเกิดเรโซแนนซ์ ตามตำแหน่งต่างๆ ในสูตรโครงสร้างซึ่งวิธีการนี้ หากทราบสูตรโครงสร้างก็สามารถทำได้ง่าย แต่ถ้ายังไม่ทราบ ก็อาจจำเป็นต้องการทำ การคำนวณจาก สูตรโครงสร้างต่างๆ เพื่อหาสูตรโครงสร้างที่เหมาะสมที่สุด [32]



รูปที่ 2.6 ค่าการเกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR [32]

## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.7.1 ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

Ariyawiriyanan และคณะ [13] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ที่ได้จากน้ำยางสดและน้ำยางที่รักษาสภาพด้วยแอมโมเนีย โดยการบ่มด้วยยูเรียและใช้สาร SDS เป็นสารลดแรงตึงผิว ควบคุมปริมาณยูเรีย อุณหภูมิและเวลาในการบ่มที่ได้รับการตรวจสอบเพื่อกำจัดโปรตีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุด ปริมาณของไนโตรเจนทั้งหมดและจำนวนของโปรตีนซึ่งทำให้เกิดการแพ้สำหรับยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ คือ 0.005 wt% และ 1.0  $\mu\text{g}/\text{mg}$  ตามลำดับ ซึ่งพบว่าการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่บ่มด้วยยูเรียใช้เวลาในการบ่ม 60 min มีปริมาณไนโตรเจนและจำนวนโปรตีนน้อยกว่าบ่มด้วยเอนไซม์ที่ย่อยโปรตีน ตรวจสอบปริมาณไนโตรเจนและจำนวนของโปรตีนที่ก่อให้เกิดการแพ้โดยวิธีการ Kjeldahl และ LEAP ตามลำดับ ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำถูกตรวจสอบโดยใช้สเปกตรัมเอฟทีไออาร์ (FT-IR Spectrum) พบว่าที่ความยาวคลื่น  $3280\text{ cm}^{-1}$  ไม่ปรากฏซึ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นโปรตีนหรือเพปไทด์ และปรากฏพีคใหม่ที่ความยาวคลื่น  $3320\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเป็นโมโนหรือเพปไทด์ที่ถูกรายงานไว้ก่อนหน้านี้

ตารางที่ 2.4 ลักษณะเฉพาะของค่าการเกิดเรโซแนนซ์ของสัญญาณสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR [34]

สารประกอบ	Chemical Shift (ppm)
$\text{RCH}_3$	10-25
$\text{RCH}_2\text{R}$	20-35
$\text{RCH}_2\text{Br}$	25-35
$\text{R}_3\text{CH}$	25-35
$\text{RCH}_2\text{COR}$	35-50
$\text{RCH}_2\text{Cl}$	40-45
$\text{RCH}_2\text{OH}$	60-70
$\text{RCH}_2\text{OR}$	65-70
$\text{RC}$ (triplebond) $\text{CR}$	65-85
$\text{RCH}=\text{CHR}$	120-140
Arylic	120-140
$\text{RCOOR}$	160-180
$\text{RCONR}_2$ (amide)	165-180
$\text{RCOOH}$	175-185
$\text{RCHO}$	190-205
$\text{RRCOR}$	200-215

Kawahara และคณะ [16] ศึกษาการกำจัดโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาติโดยการบ่มยูเรียร่วมกับสารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นสาเหตุของการแพ้ต่อผลิตภัณฑ์ของยาง ศึกษาอุณหภูมิ ค่า pH และระยะเวลาในการบ่มเพื่อให้ประสิทธิภาพที่ดีในการกำจัดโปรตีน ซึ่งปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำยางลดลงเหลือ 0.002 จาก 0.38 wt% ภายใต้อุณหภูมิที่ดีที่สุด การกำจัดโปรตีนในอนาคต ทำการลดโปรตีนของยางธรรมชาติโดยการบ่มด้วยเอนไซม์โปรติไลติคร่วมกับสารลดแรงตึงผิวแล้วตามด้วยการบ่มด้วยยูเรีย จำนวนการแพ้ลดลงของผลิตภัณฑ์น้อยกว่า  $0.7 \mu\text{g/ml}$  ซึ่งเป็นจำนวนที่น้อยมากเมื่อเทียบกับน้ำยางโปรตีนต่ำเชิงพาณิชย์

Trung และคณะ [17] ได้ทำศึกษาการกำจัดโปรตีนจากยางธรรมชาติผ่านกระบวนการบ่มของน้ำยางกับยูเรีย สาร SDS เป็นสารลดแรงตึงผิวภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของยางธรรมชาติที่ผ่านการตรวจสอบลดลงจาก 0.38 เป็น 0.02 wt% หลังจากบ่มเป็นเวลา 10 min ในที่นี้มีความคล้ายคลึงกับยางที่มีการกำจัดโปรตีนด้วยเอนไซม์ proteolytic เป็นเวลา 12 h สำหรับการประยุกต์ใช้การบ่มและการหมุนเหวี่ยงอย่างต่อเนื่องถูกตรวจสอบอย่างเฉพาะเจาะจงโดยการ semicircular channel และเครื่องปั่นเหวี่ยงตามลำดับเพื่อการเตรียม DPNR ในขนาดที่เพิ่มขึ้น

Ariyawiriyanan และคณะ [35] ศึกษาสมบัติทางกลของน้ำยาง DPNR ซึ่งน้ำยาง DPNR ถูกตรวจสอบเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นยางผลิตภัณฑ์ฟิล์มบางที่ไม่ก่อให้เกิดการแพ้ ด้วยการกำจัดโปรตีนจากยางธรรมชาติ ทำโดยการบ่มน้ำยาง HANR กับยูเรีย 0.1 wt% เป็นเวลา 1 h พร้อมด้วยสารลดแรงตึงผิวที่อุณหภูมิห้อง DPNR ถูกทดสอบปริมาณไนโตรเจนพบว่าลดลงเหลือ 0.05 wt% ซึ่งต่ำกว่า 0.45 wt% ของ HA-NR การลดปริมาณโปรตีนสามารถยืนยันได้จากการสังเกตโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิค FT-IR ซึ่งให้เห็นว่าการปรับปรุงด้วยยูเรียเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการกำจัดโปรตีนออกจากน้ำยาง จากนั้นทำการศึกษาคูสมบัติทางกายภาพของน้ำยาง DPNR ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้สังเกตได้จาก lowry modified พบว่าปริมาณโปรตีนที่ละลายในน้ำหลังจากการบ่มเชื้อ HA-NR กับยูเรียลดลงเหลือ 15 g / g (DPNR) จาก 4,245 g / g (HA-NR) พบว่าปริมาณ VFA ของ DPNR ต่ำกว่า HA-NR เนื่องจากปริมาณโปรตีนที่ลดลงในน้ำยาง ขนาดอนุภาคและประจุของยางยางถูกทดสอบโดยการกระจายแสงแบบไดนามิกและศักย์ภาพของ zeta ในการเปรียบเทียบระหว่างน้ำยางที่คงรูปและยางน้ำยางที่คงรูป สมบัติเชิงกลได้รับการทดสอบเมื่อใช้งานน้ำยาง DPNR ทำเป็นถุงมือที่ผ่านการคงรูป

Pukkate และคณะ [36] ศึกษาโครงสร้างนาโนเมทริกซ์เกิดขึ้นจากการทำกราฟต์พันธะของสไตรีนบนยางธรรมชาติกำจัดโปรตีนด้วยยูเรีย (Urea-deproteinized rubber latex, U-DPNR) U-DPNR ที่กราฟต์มีลักษณะโดยสเปกโทรสโกปี FT-IR และ  $^1\text{H NMR}$  และการสังเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) ประสิทธิภาพในการกราฟต์ของสไตรีนได้สูงกว่า 90% ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุดในการ graft - copolymerization ในการส่องด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่างฟิล์มที่เคลือบด้วย  $\text{OsO}_4$  พบว่าอนุภาคยางธรรมชาติที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5  $\mu\text{m}$  กระจายอยู่ในเมทริกซ์พอลิสไตรีนที่มีความหนาประมาณ 15 nm ประสิทธิภาพในการกราฟต์สำหรับ U-DPNR ที่กราฟต์ถูกนำมาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เตรียมจากยางธรรมชาติด้วยการกำจัดโปรตีนด้วยเอนไซม์โพแทสเซียม (E-DPNR) กับสไตรีน



## 2.7.2 ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์และการวิเคราะห์ปริมาณอีพอกซี

Saito และคณะ [8] ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์โดย 2D NMR spectroscopy ปรากฏของสัญญาณในบริเวณอะลิฟาติกของสเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR สำหรับน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ถูกดำเนินการผ่านทาง NMR spectroscopy ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ถูกเตรียมโดยการอีพอกซิเดชันของน้ำยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์อะซิติกในระบบลาเท็กซ์ตามด้วยการย่อยสลายด้วยโพพานอลและแอมโมเนียเปอร์ซัลเฟต ผลการวิเคราะห์ลักษณะผ่านทาง 1D – และ 2D NMR spectroscopy ของน้ำยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไคซ์ สัญญาณที่ไม่รู้จักในบริเวณอะลิฟาติกของสเปกตรัม  $^1\text{H}$  NMR ถูกมอบหมายผ่านการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR และ 2D heteronuclear shift correlation (HETCOR) การรับมอบหมายได้รับการพิสูจน์โดย 2D มีค่าแปรผกผันกับการทดสอบ heteronuclear long-range shift correlation (HMBC) และ 2D homonuclear shift correlation (COSY) และได้รับการสนับสนุนด้วยสารประกอบเชิงซ้อนแบบอีพอกซีไคซ์เป็นสารประกอบแบบจำลองผ่านทาง NMR spectroscopy

Sea-heng และคณะ [9] ศึกษาการวิเคราะห์เชิงปริมาณผ่านทางสภาวะ น้ำยางโดยใช้เทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ที่ใช้ในการตรวจสอบหมู่อีพอกซีของน้ำยางธรรมชาติ อีพอกซีไคซ์ (ENR) ที่เตรียมแบบ *in-situ* ในสภาวะน้ำยาง ENR ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยผ่านการกระบวนการอีพอกซิเดชันของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) ด้วยกรดที่เตรียมเป็นกรดเปอร์อะซิติกในสภาวะน้ำยาง จากผลพบว่ายางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกซีไคซ์ (EDPNR) ที่ผ่านการวิเคราะห์ลักษณะผ่านทาง  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy มีค่า chemical shift ของสัญญาณของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของสภาวะน้ำยางสำหรับ EDPNR มีความคล้ายคลึงกับค่าของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของสภาวะสารละลายสำหรับ EDPNR สเปกตรัมของ  $^{13}\text{C}$  NMR ของสภาวะน้ำยาง ได้รับการปรับปรุงให้ดีขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากอุณหภูมิสำหรับการวัดค่าด้วยวิธีการ NMR เพิ่มขึ้นเป็น  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  อัตราส่วน Signal-to-noise (S/N) ของการวัดค่า  $^{13}\text{C}$  NMR ของสภาวะน้ำยาง มีความคล้ายคลึงกับการวัดค่า  $^{13}\text{C}$  NMR ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $50$  องศาเซลเซียส ปริมาณของกลุ่มอีพอกซีที่ตรวจสอบโดย NMR spectroscopy ของ latex state ได้รับการพิสูจน์แล้วว่าเป็นเช่นเดียวกับที่กำหนดโดยการแก้ปัญหาน้ำยาง NMR spectroscopy

Klinklai และคณะ [18] เตรียมน้ำยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไคซ์ (LENR) โดยเตรียมขึ้นจากการทำปฏิกิริยา oxidative depolymerization ของ ENR ในสภาวะน้ำยางโดยไม่มีการสูญเสียหมู่อีพอกซี การอีพอกซิเดชันของน้ำยางพาราสด ซึ่งผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกำจัดโปรตีนด้วยเอนไซม์ proteolytic และ surfactant ถูกดำเนินการด้วยกรดเปอร์อะซิติกที่เตรียมไว้ การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) และปริมาณเจลของยางมีค่าสูงขึ้นหลังการอีพอกซิเดชัน

ด้วยอิพอกซิเดชันซึ่งทั้งสองอย่างนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณกรดเปอร์อะซิติก ปริมาณของเจลลดลงอย่างมาก โดยการทำปฏิกิริยากับออกซิเดชันของยางด้วย  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ในด้วย propanal ยางเหลืออีพอกไซด์ที่เป็นของเหลว ( $M_n \approx 10^4$ ) ได้รับการพิสูจน์ถึงความเป็นขั้ว เช่น กลุ่ม aldehyde และกลุ่มคาร์บอนิลที่ไม่อิ่มตัว  $\alpha$ - $\beta$  การใช้ประโยชน์ของยางในการเป็นตัวส่งถ่าย  $\text{Li}^+$  เป็นตัวนำไฟฟ้าไอออนิก อิเล็กโทรไลต์แบบที่บของแข็ง

NG and Gan [19] ได้ศึกษาปฏิกิริยาของยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ทำให้เกิดร้อยละโดยโมลอีพอกไซด์เป็น 1.71 และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 h จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของวงแหวนอีพอกไซด์เป็นเอสเตอร์ไฮโดรฟิวแรน และไกลคอล เมื่อเปรียบเทียบความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ พบว่ามีการเกิดวงเอสเตอร์ไฮโดรฟิวแรนเพิ่มมากขึ้นด้วย

Burfield และคณะ [25] ศึกษาลักษณะ โครงสร้างเคมีและสมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  การไทเทรต การวิเคราะห์ธาตุ และ DSC โดยจากวิธีการไทเทรตสามารถวิเคราะห์หาปริมาณอีพอกไซด์ได้ที่ระดับอิพอกซิเดชันต่ำกว่า 15 mole% ส่วนเทคนิค NMR ได้ค่าความเที่ยงตรงเมื่อเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์โมลอยู่ในช่วง 20-75 ส่วนเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชื่อถือได้น้อย การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC สามารถวัดค่า  $T_g$  และสามารถเชื่อถือได้สูง

Le และคณะ [28] ศึกษาการเตรียมน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์และการเตรียมคอมพอสิตของยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/มอนต์มอริลโลไนต์ในระบบน้ำยาง รวมทั้งทดสอบสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตที่ได้ น้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์สามารถเตรียมได้โดยทำปฏิกิริยากับกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิคเปกโตรสโคปี คือ FTIR และ NMR จากการวิจัยพบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ได้ร้อยละของหมู่เอพอกซิเรโนออกซิเจนเพิ่มขึ้น โดยมีร้อยละของหมู่เอพอกซิเรโนออกซิเจนสูงสุดเมื่อทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเป็นเวลา 8 h เมื่อนำน้ำยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (NR/ENR) และยางธรรมชาติ/ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์/มอนต์มอริลโลไนต์คอมพอสิต (NR/ENR/MT) ในระบบน้ำยาง พบว่าการเพิ่มสัดส่วนปริมาณยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์และร้อยละของหมู่เอพอกซิเรโนออกซิเจนในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ทำให้สมบัติเชิงกลมีค่าลดลงเนื่องจากความมีขั้วที่แตกต่างกันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ นอกจากนี้การเติมมอนต์มอริลโลไนต์ปริมาณ 1-3 ส่วนต่อยาง 100 ส่วนไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของคอมพอสิตอย่างมีนัยสำคัญ

Roy และคณะ [37] ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดและตัวแปรปฏิกิริยาอื่น ๆ เกี่ยวกับอ็อกซิเดชันของน้ำยางธรรมชาติ โดยศึกษาภายใต้ความแตกต่างของปฏิกิริยาอนุมูลอิสระ ซึ่งทำให้เกิดเปอร์ออกไซด์ในระหว่างปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน (*in-situ* performic epoxidation) ศึกษาจลนพลศาสตร์โดยรวมของปฏิกิริยาและผลของความเข้มข้นของกรด การแพร่กระจายของกรดและความเข้มข้นของกรดสูงสุดได้จากข้อมูลการทดลอง พบว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดเริ่มเพิ่มขึ้นค่าคงที่โดยรวมเพิ่มขึ้นสูงสุดแล้วจะเกิดการลดลงอย่างรวดเร็ว ระดับการอ็อกซิเดชันสูงสุดที่ลดลงด้วยความเข้มข้นของกรดที่เพิ่มขึ้น

Heping และคณะ [38] ได้ทำการเตรียมและศึกษาของน้ำยางธรรมชาติอ็อกซิไดซ์ด้วยความแตกต่างของขอบเขตการอ็อกซิเดชันภายใต้การเตรียมที่สภาวะปฏิกิริยาที่ต่างกัน สรุปผลของจำนวน  $H_2O_2$  และเวลาปฏิกิริยาในการอ็อกซิเดชัน อนุมูลอิสระเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) อนุมูลอิสระสลายทางความร้อน และพลังงานกระตุ้นด้วยการย่อยสลายทางความร้อนของน้ำยางอ็อกซิไดซ์จะเพิ่มขึ้นด้วยการอ็อกซิเดชัน ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเสถียรภาพทางความร้อนของน้ำยางอ็อกซิไดซ์จะเพิ่มขึ้นด้วยการอ็อกซิเดชัน

### 2.7.3 น้ำยางพรีวัลคาไนซ์และการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นของกลไกการเชื่อมขวาง

Sae-heng และคณะ [2] ศึกษากลไกโครงสร้างของพรีวัลคาไนซ์น้ำยางไอโซพรีน โดยเทคนิค  $^{13}C$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยางที่ถูกเตรียมในสภาวะน้ำยางการพรีวัลคาไนซ์ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 50 ถึง 90 °C ด้วยกำมะถัน และ ZDBC เป็นสารวัลคาไนซ์ในการพรีวัลคาไนซ์ของน้ำยางไอโซพรีน ศึกษาโดยเทคนิค  $^{13}C$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยางที่สัญญาณ 44 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน และที่สัญญาณ 58 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน การวิวัฒนาการของเวลาที่สัญญาณเล็กๆ 44 และ 58 ppm ถูกพบที่อุณหภูมิต่างกัน และจลนศาสตร์ของการพรีวัลคาไนซ์ครั้งที่ การกระตุ้นพลังงานของการพรีวัลคาไนซ์ของ น้ำยางไอโซพรีนถูกประมาณค่าจากการคงที่ของจลนศาสตร์มีค่าประมาณ 80 kJ/mol

Kawahara และคณะ [30] ศึกษาการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติด้วยการวิเคราะห์โดย  $^{13}C$  NMR spectroscopy ในสภาวะของแข็ง ด้วยเทคนิค field-gradient high speed magic angle spinning probe (FG-HS-MAS) ความละเอียดของ  $^1H$  และ  $^{13}C$  สเปกตรัมและความสัมพันธ์ระหว่าง  $^1H$  และ  $^{13}C$  การทดสอบด้วยเทคนิค 1D และ 2D ของการคงรูปยางธรรมชาติ รวมถึงความสัมพันธ์ความผูกพันของการทดสอบ จำนวนตัวเลขที่แทนตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนที่การเชื่อมขวางที่ถูกทดสอบโดย  $^{13}C$  NMR spectroscopy ในสภาวะของแข็ง

Ukawa และคณะ [39] วิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ดำเนินการโดยการทดสอบด้วยความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง น้ำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์เตรียมจากการวัลคาไนซ์ของน้ำยาง HANR ด้วยสารคงรูปด้วยกำมะถันและโซเดียมได-*n*-บิวทิลไดไทโอล์คาร์บาเมท การทดสอบด้วยความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง สามารถทดสอบได้หลังจากการวัลคาไนซ์ของน้ำยางยังไม่มีกรารายงานพื้นฐานของสเปกตรัมและความแคบของ half width ของตำแหน่งสัญญาณที่เป็นอิสระของระยะเวลาการวัลคาไนซ์เซชันที่ตำแหน่งสัญญาณ 44 และ 58 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนที่ได้จากการทดสอบแบบ distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) และ attached proton test (APT) แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สอง สามและสี่ที่จุดตำแหน่งการเชื่อมขวาง ที่มีต้นแบบการกำหนดตำแหน่งสัญญาณโดยการทดสอบแบบความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะสารละลาย ของการวัลคาไนซ์น้ำยาง *cis*-1,4-polyisoprene as a model ได้แก่ DEPT, APT, 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  correlation (HETCOR) และ 2D heteronuclear multiple bond correlation (HMBC)

Kawahara และคณะ [40] ศึกษาการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ วิเคราะห์โดยการทดสอบด้วยความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง การวัลคาไนซ์น้ำยางธรรมชาติถูกเตรียมโดย 2 วิธี ได้แก่ การวัลคาไนซ์น้ำยางและแช่แข็งโดยไครโอเจนิคของแผ่นยางวัลคาไนซ์บนเตาไฟฟ้า การทดสอบด้วยความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง สามารถทดสอบได้หลังจากการวัลคาไนซ์ของน้ำยางยังไม่มีกรารายงานพื้นฐานของสเปกตรัมและความแคบของ half width ของตำแหน่งสัญญาณที่เป็นอิสระของระยะเวลาการวัลคาไนซ์เซชันที่ตำแหน่งสัญญาณ 44 และ 57 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนอะลิฟาติกโดยการทดสอบแบบ DEPT และ APT แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สองและสามที่จุดตำแหน่งการเชื่อมขวาง ที่มีต้นแบบการกำหนดตำแหน่งสัญญาณโดยการทดสอบแบบความละเอียดสูง NMR spectroscopy ในสถานะสารละลายของการวัลคาไนซ์น้ำยาง *cis*-1,4-polyisoprene as a model ได้แก่ 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  correlation (H-H COSY), 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  correlation (H-C COSY) และ 2D HMBC

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินงาน

วิธีการดำเนินงานในการศึกษาสมบัติต่างๆ ของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) ด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับกรดเปอร์อะซิติกที่เตรียมจากสารอะซิติก แอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ และการทำปฏิกิริยาพรีวัลคาไนเซชันในสถานะน้ำยาง เริ่มจากการเตรียมวัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือทดสอบต่าง ๆ และการทดสอบ ตัวอย่าง โดยดำเนินการตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

#### 3.1 แผนการดำเนินงาน

- 3.1.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 3.1.2 วางแผนการดำเนินงาน
- 3.1.3 จัดหาวัสดุและเครื่องมือในการทดลอง
- 3.1.4 เตรียมน้ำยาง DPNR ที่ความเข้มข้นร้อยละ 10 %DRC และกรดเปอร์อะซิติกที่เวลาปฏิกิริยา 0, 1, 2 และ 3.5 h.
- 3.1.5 วิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะสารละลาย
- 3.1.6 เตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำออกซิไดซ์ (Epoxidized deproteinized natural rubber, EDPNR) โดยการออกซิเดชันด้วยกรดเปอร์อะซิติกที่ความเข้มข้นสูงสุด ด้วยเวลาปฏิกิริยา 0.5, 1, 1.5, 2, 3 และ 6 h ด้วยอุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  ในสถานะน้ำยาง
- 3.1.7 วิเคราะห์หาปริมาณการเกิดหมู่เอพอกซีของน้ำยาง EDPNR ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ด้วยเทคนิคสถานะน้ำยาง
- 3.1.8 เตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ DPNR (Prevulcanized DPNR, P-DPNR) และน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ EDPNR (Prevulcanized EDPNR, P-EDPNR) โดยปฏิกิริยาพรีวัลคาไนซ์เซชันด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน ที่อุณหภูมิ 40 และ  $90^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 และ 2 h
- 3.1.9 วิเคราะห์กลไกโครงสร้างเบื้องต้นการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของน้ำยาง P-DPNR และ P-EDPNR ด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง
- 3.1.10 เตรียมชิ้นงานทดสอบโดยการเคลือบฟิล์ม (Cast film) ความหนาประมาณ 1 mm

### 3.1.11 ทดสอบสมบัติ

- วิเคราะห์หมู่โครงสร้าง
- วิเคราะห์ค่า  $T_g$

3.1.12 รวบรวมข้อมูลและวิเคราะห์ผลการทดลอง เพื่อพิจารณาความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิดิกและเวลาปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งาน หรือเพื่อพัฒนาสมบัติของ DPNR ต่อไป

### 3.1.13 สรุปผลและจัดรูปเล่มรายงาน

## 3.2 วัสดุและอุปกรณ์

### 3.2.1 วัสดุและสารเคมี

1. น้ำยางธรรมชาติชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber, HANR) 60% DRC
2. น้ำกลั่น (Distilled water)
3. ยูเรีย (Urea : Nacalai Tesque Inc., 99.5%)
4. โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate, SDS : Kishida Reagents Chemical Co. Ltd., 99%)
5. สารอะซิดิกแอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride : Nacalai Tesque Inc., 93%)
6. สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide : Nacalai Tesque Inc., 30%)
7. กรดอะซิดิก (Acetic acid : Nacalai Tesque Inc., 99%)
8. สารแอมโมเนีย (Ammonia : Nacalai Tesque Inc., 28%)
9. สารละลายกำมะถัน 50 wt% (Sulfur (S) : Nippon Zeon Co.,Ltd.)
10. สารละลายซิงค์ออกไซด์ 50 wt% (Zinc Oxide (ZnO) : Nippon Zeon Co.,Ltd.)
11. สารละลายซิงค์-ไดบิวทิลไดไทโอคาร์บาเมต 25 wt% (Zinc-dibutyldithiocarbamate (ZDBC) : Nippon Zeon Co.,Ltd.)
12. สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 25 wt % (Potassium hydroxide (KOH) : Nacalai Tesque Inc.)

### 3.2.2 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมชิ้นงาน

1. เครื่องชั่งแบบวิเคราะห์ ชนิดอ่านค่าได้ละเอียด 0.0001 กรัม
2. เตาไฟฟ้า (Hot plate) ขนาด 1500 วัตต์
3. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifugation)

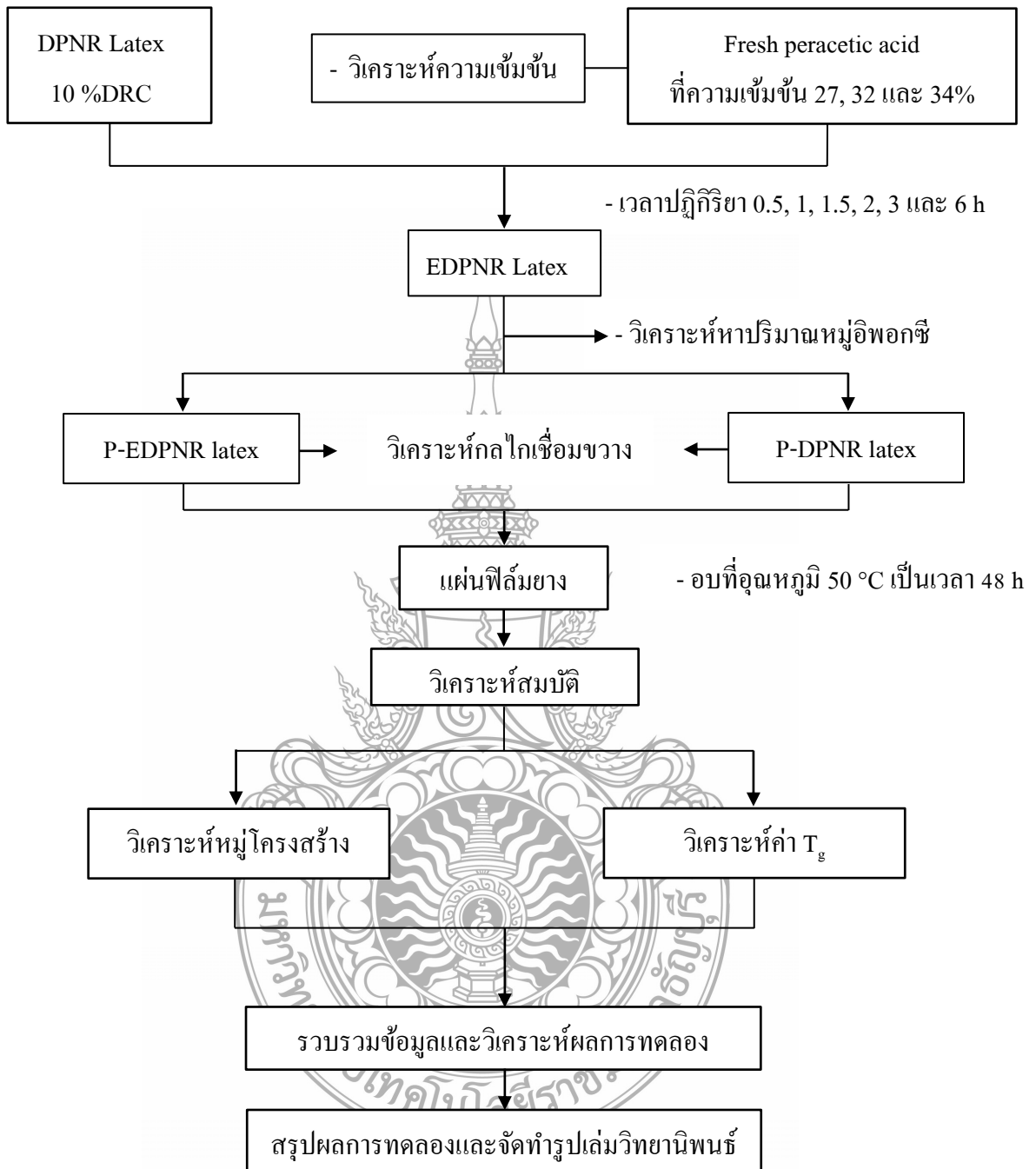
4. ขวดกั้นกลม ขนาด 300 มิลลิลิตร
5. กระบอกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร
6. กรวยหยด 100 มิลลิลิตร
7. จานเพาะเชื้อ
8. ปีกเกอร์
9. ซ้อนตักสาร

### 3.2.3 เครื่องที่ใช้ในการทดสอบ

1. เครื่องทดสอบฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) รุ่น Frontier FTIR ยี่ห้อ Perkin Elmer
2. เครื่องทดสอบนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR) รุ่น ECA-400 FT-NMR spectrometer ยี่ห้อ JEOL
3. เครื่องทดสอบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC) รุ่น DSC7020 ยี่ห้อ SII Nano Technology



### 3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน



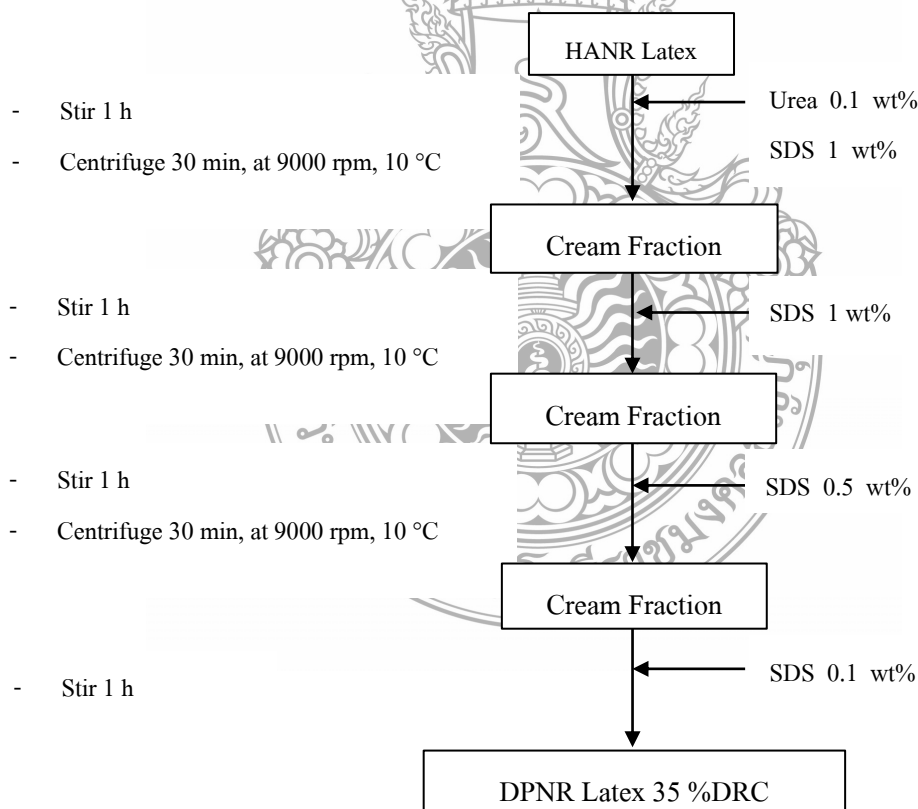
รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงาน



### 3.4 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

น้ำยางธรรมชาติที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ น้ำยางธรรมชาติเชิงพาณิชย์ที่มีปริมาณแอมโมเนียสูง ความเข้มข้นเนื้อยาง 60 %DRC (360 g) ทำการกำจัดโปรตีนออกโดยการบ่มด้วยยูเรีย 0.1 w/w% (0.36 g) และสารลดแรงตึงผิว 1.0 w/w% (3.6 g) บ่มที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 h หลังจากนั้นนำน้ำยางธรรมชาติที่บ่มแล้วเข้าเครื่องปั่นเหวี่ยงความเร็วสูงที่สภาวะ 9000 rpm เป็นเวลา 30 min หลังจากนั้นจะได้เนื้อครีมของน้ำยาง เติมด้วยสารละลาย SDS 1 w/w% (3.6 g) และทำการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง ล้างเนื้อครีมน้ำยางสองครั้งด้วยสารละลาย SDS 0.5 และ 0.1 w/w% (1.8, 0.36 g) ตามลำดับ น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ เก็บไว้ในที่มีอุณหภูมิห้อง ทดสอบนำปริมาณเนื้อยาง (DRC%) ตามสมการที่ (3.1)

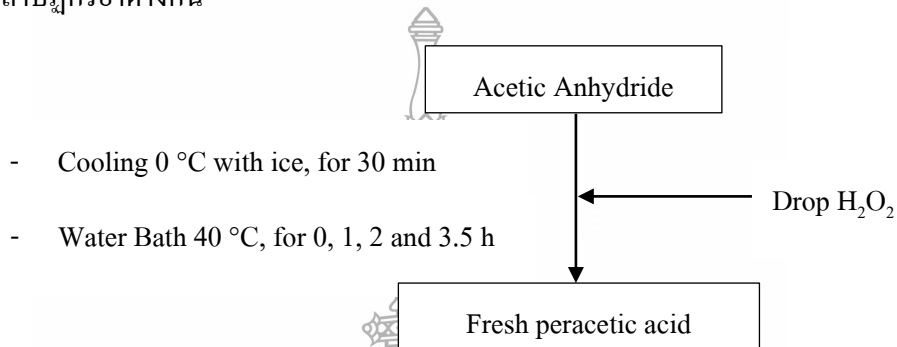
$$\text{เปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง (\%)} = \frac{\text{น้ำหนักยางแห้ง}}{\text{น้ำหนักยางสด}} \times 100 \quad (3.1)$$



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง DPNR

### 3.5 การเตรียมกรดเปอร์อะซิติก

กรดเปอร์อะซิติกถูกเตรียมปฏิกิริยา *in-situ* จากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) 30 w/w% เริ่มด้วยกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ 0.3 mole (30 g) ที่อุณหภูมิ 0 °C เป็นเวลา 30 min จากนั้นทำการเติมสารสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 0.6 mole (70 g) ทำการกวนปั่นให้เข้ากันที่อุณหภูมิ 40 °C ด้วยเวลาปฏิกิริยา 0 - 3.5 h ได้กรดเปอร์อะซิติกที่มีความเข้มข้นที่เวลาปฏิกิริยาต่างกัน



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมกรดเปอร์อะซิติก

### 3.6 การวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก

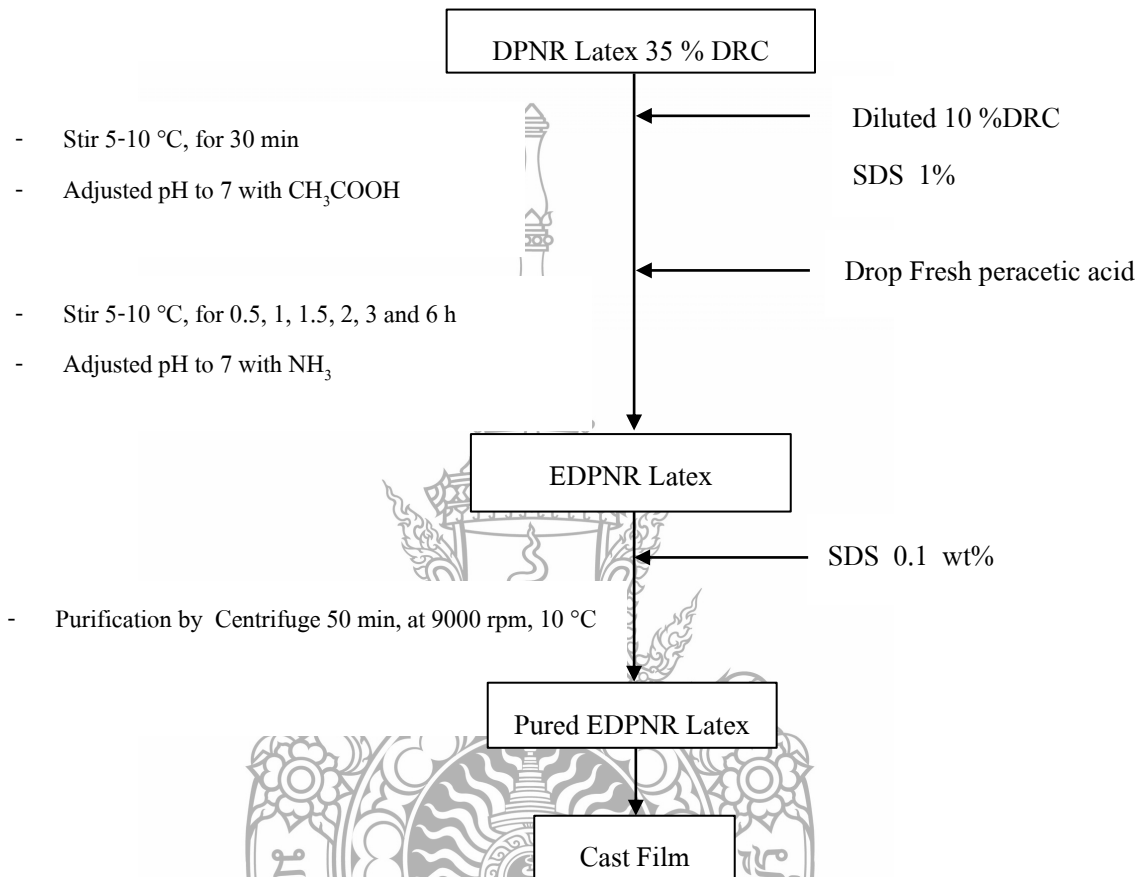
วิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกที่เวลาปฏิกิริยาต่างกันผ่านทาง NMR Spectrometer ด้วยเทคนิค  $^{13}C$  NMR ในสถานะสารละลาย สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมที่สำคัญตามตำแหน่ง 16.9 ppm (คาร์บอนเมทิลของกรดอะซิติกที่เหลือ,  $I_{16.9}$ ) 17.8 ppm (คาร์บอนเมทิลของกรดเปอร์อะซิติก,  $I_{17.8}$ ) และ 21.3 ppm (คาร์บอนเมทิลของกรดอะซิติก,  $I_{21.3}$ ) [41] ดังแสดงในสมการที่ (3.2)

$$C_{\text{peracetic acid}} = \frac{I_{17.8}}{I_{16.9} + I_{17.8} + I_{21.3}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.7 การเตรียมน้ำยาธรรมชาติออฟซิดซ์โปรตีนต่ำ

น้ำยา EDPNR ถูกเตรียมในสถานะน้ำยา โดยน้ำยา DPNR ความเข้มข้นร้อยละ 10 %w/w DRC เจือจางด้วยน้ำกลั่นและปรับค่า pH ด้วยกรดอะซิติกให้มีค่า pH ที่ 7 เตรียมน้ำยา DPNR ด้วยการเติมสารละลาย SDS ปริมาณ 0.5 w/w% จากนั้นดำเนินการกระบวนการออฟซิดซ์ด้วยกรดเพอร์อะซิติกที่เวลาปฏิกิริยาต่างกันที่อุณหภูมิ 5 - 10 °C เป็นเวลา 0.5-6 h หลังจาก

กระบวนการอิมพอกซิเดชัน ทำการปรับค่า pH ของน้ำยาง EDPNR ให้มีค่า pH ที่ 7 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย จากนั้นล้างน้ำยาง EDPNR ด้วยการปั่นเหวี่ยงที่สภาวะ 9000 rpm เป็นเวลา 50 min ด้วย 0.1 w/w% สารละลาย SDS จะได้น้ำยาง EDPNR ที่ใช้ในการศึกษาเพื่อวิเคราะห์



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง EDPNR

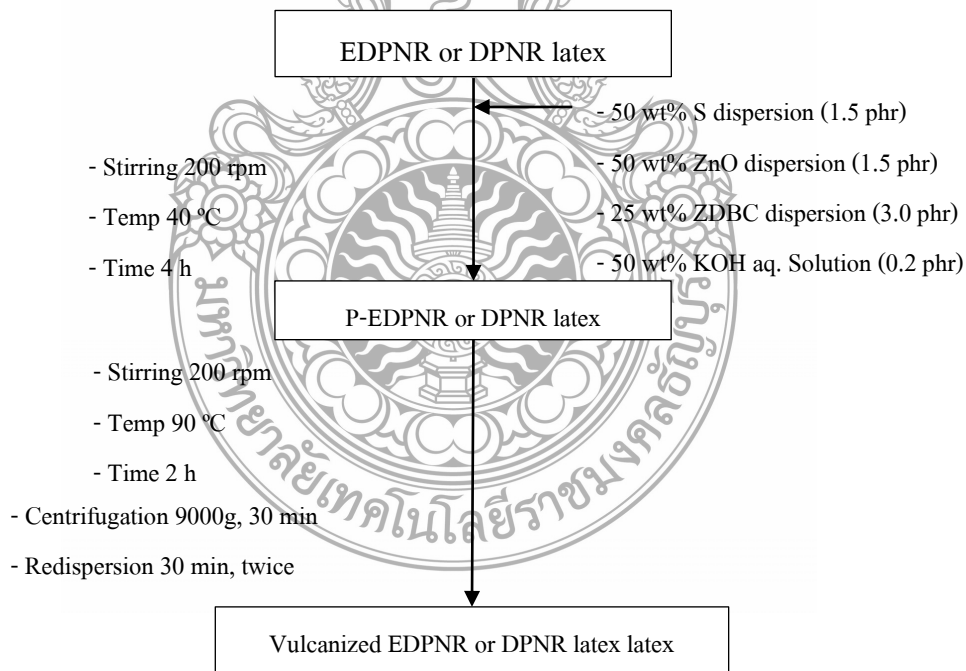
### 3.8 การวิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่ฟอกซีของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอิมพอกซิไดซ์

วิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่ฟอกซีที่กระจายอยู่ในน้ำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชันที่เวลาปฏิกิริยาต่างกัน ด้วยกรดเปอร์อะซิติกถูกเตรียมปฏิกิริยา *in-situ* ที่ความเข้มข้นต่างกันผ่านทางเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ด้วยเทคนิคสภาวะน้ำยาง และวิเคราะห์จำนวนโมลของหมู่ฟอกซีที่เกิดขึ้นสามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัมที่ตำแหน่งการเกิดเรโซแนนซ์ 64.0 ppm (คาร์บอนที่บริเวณหมู่ฟอกซีเรโนออกซิเจน,  $I_{64.0}$ ) และ 125.1 ppm (คาร์บอนบริเวณพันธะคู่คาร์บอน,  $I_{125.1}$ ) [8] ดังแสดงในสมการที่ (3.2)

$$X_{epoxy} = \frac{I_{64.0}}{I_{64.0} + I_{125.1}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.9 การเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์

น้ำยาง P-EDPNR และ P-DPNR ถูกเตรียมในสถานะน้ำยาง โดยน้ำยาง EDPNR ความเข้มข้นเนื้อยาง 15 w/w% DRC และน้ำยาง DPNR ความเข้มข้นเนื้อยาง 30 w/w% DRC เจือจางด้วยน้ำกลั่น ลำดับแรกบ่มน้ำยาง EDPNR ด้วย 50 wt% สาร S (1.5 phr) 50 wt% สารละลาย ZnO (1.5 phr) 25 wt% สารละลาย ZDBC (3.0 phr) และ 50 wt% สารละลายในน้ำ KOH (0.2 phr) ที่ระยะเวลา 4 h ด้วยอุณหภูมิ 40 °C บ่มด้วยความเร็วรอบ 200 rpm ต่อมา การพรีวัลคาไนซ์น้ำยางที่ระยะเวลา 2 h ด้วยอุณหภูมิ 90 °C บ่มด้วยความเร็วรอบ 200 rpm สำหรับน้ำยาง DPNR เจือจางความเข้มข้นเนื้อยาง 20 w/w% DRC ด้วยน้ำกลั่น หลังจากกระบวนการพรีวัลคาไนซ์เซชัน จากนั้นล้างน้ำยาง P-EDPNR และ P-DPNR ด้วยการปั่นเหวี่ยงที่สภาวะ 9000 rpm เป็นเวลา 30 นาที ด้วย 1.0 และ 0.5 w/w% สารละลาย SDS ตามลำดับ จะได้น้ำยาง EDPNR ที่ใช้ในการศึกษาเพื่อวิเคราะห์



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการเตรียมน้ำยาง P-EDPNR และ P-DPNR

### 3.10 การเตรียมตัวอย่างทดสอบ

นำน้ำยางตัวอย่างเตรียมชิ้นงานในการวิเคราะห์สมบัติ ต่าง ๆ ต่อไป ด้วยการเตรียมแผ่นฟิล์มที่มีความหนาประมาณ 1 mm สามารถทำได้โดยเทน้ำยางตัวอย่างใส่จานเพาะเชื้อ จากนั้นนำอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 48 h

### 3.11 การทดสอบสมบัติ

#### 3.11.1 การทดสอบด้วยเครื่อง NMR spectroscopy

การทดสอบปริมาณหมู่ฟังก์ชันและกลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลด้วยเทคนิคสถานะน้ำยาง ดำเนินการโดยการใช้เครื่อง JEOL ECA-400 FT-NMR spectrometer ที่ความถี่ 100.40 MHz เตรียมตัวอย่างน้ำยางใส่หลอดแก้วขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 5 mm ทดสอบและเติมสารละลายตัวอย่าง คือ ดิวเทอเรียม ไดออกไซด์ สำหรับการทดสอบในสถานะน้ำยาง ทดสอบที่ช่วงเวลาของพัลส์ที่ 5 วินาที

#### 3.11.2 การวิเคราะห์หมู่โครงสร้าง ด้วยเครื่อง FTIR

การวิเคราะห์หมู่โครงสร้าง โดยอาศัยการดูดซับความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ ของหมู่ฟังก์ชันกรุป โดยจะแสดงผลระหว่างความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันเทียบเวลาด้วยเครื่อง Perkin Elmer Frontier FTIR ด้วยการดูดกลืนแสงที่ความถี่ 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  โดยการเตรียมตัวอย่างความหนาประมาณ 1 mm และอ่านค่ามาเปรียบเทียบกับมาตรฐาน

#### 3.11.3 การทดสอบค่า $T_g$ ด้วยเครื่อง DSC

การทดสอบค่า  $T_g$  ของแผ่นฟิล์มยางตัวอย่าง ดำเนินการโดยใช้เครื่อง SII Nano Technology DSC7020 ด้วยช่วงอุณหภูมิ -120 ถึง 100 °C ที่อัตราการไหลของความร้อน 10 °C/min เตรียมตัวอย่างใส่ในแคปซูลอลูมิเนียม น้ำหนักประมาณ 10 mg ค่า  $T_g$  ได้จากกราฟ DSC

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

#### 4.1 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

จากการทดลองเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) ด้วยการใช้อยูเรียในการกำจัดโปรตีนร่วมกับสารลดแรงตึงผิวโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (Sodium dodecyl sulphate, SDS) จากน้ำยางธรรมชาติเชิงพาณิชย์ที่มีปริมาณแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber, HANR) จากงานวิจัยก่อนหน้ารายงานถึงการเป็นวิธีการกำจัดโปรตีนออกที่รวดเร็วและให้ประสิทธิภาพที่ดี [15] โดยการบ่มด้วยยูเรีย 0.1 wt% และสารลดแรงตึงผิว SDS 1.0 wt% บ่มที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 h และปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีน และล้างซ้ำด้วยสารลดแรงตึงผิว SDS และการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณไนโตรเจนกับน้ำยางธรรมชาติที่กำจัดโปรตีนในวิธีต่าง ๆ

Specimens	Nitrogen content (wt%)
HA-NR	0.380
Enzyme treated NR	0.090-0.070 [14]
Surfactant washing NR	0.050 [13]
Saponified	0.030 [14]
Enzyme and surfactant treated NR	0.020 [15]

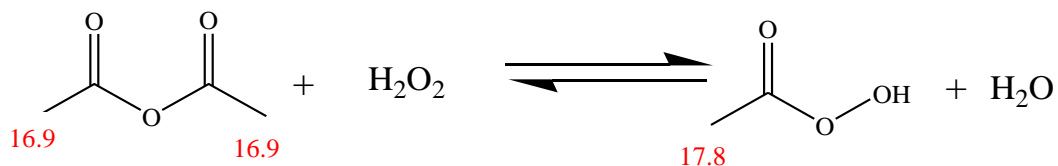
จากตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณไนโตรเจนกับน้ำยางธรรมชาติที่กำจัดโปรตีนในวิธีต่าง ๆ ทดสอบปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl ซึ่งน้ำยาง HANR ปริมาณไนโตรเจน 0.380 wt% งานวิจัยมากมายทำการกำจัดโปรตีนด้วยเอนไซม์โปรติโอไลติก ค่าปริมาณไนโตรเจนลดลงเหลือ 0.090-0.070 wt% การใช้สารลดแรงตึงผิวล้างกำจัดโปรตีน ค่าปริมาณไนโตรเจนลดลงเหลือ 0.05 wt% การใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีประจุลบ ค่าปริมาณไนโตรเจนเหลือ 0.03 wt% และมีงานวิจัยอีกหลายเรื่อง ได้ทำการกำจัดโปรตีนในสถานะน้ำยาง โดยการบ่มด้วยเอนไซม์โปรติโอไลติก เช่น เอนไซม์อัลคาไลน์โปรติเอสร่วมกับสารลดแรงตึงผิว พบว่าค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำยางธรรมชาติลดลงจาก

0.380 ถึง 0.020 wt% ซึ่งประมาณ 1/20 ของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ได้ทำการกำจัดโปรตีน แม้ว่าค่าปริมาณไนโตรเจนลดลงอย่างมีนัยสำคัญแต่ยังคงมีปัญหาทั้งระยะเวลาการบ่มที่นานมากกว่า 24 h และโปรตีนที่เหลืออยู่เปปไทด์หรือกรดอะมิโน อาจส่งผลก่อให้เกิดการแพ้ของผู้ใช้ ดังนั้น จึงมีนักวิจัยให้ความสำคัญมากในการค้นคว้าขั้นตอนใหม่ในการกำจัดโปรตีนออกจากยางธรรมชาติอย่างรวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

ในปี 2003 Seiichi Kawahara และคณะ [15] กำจัดโปรตีนของน้ำยาง HANR โดยการบ่มด้วยยูเรีย 0.1 wt% ร่วมกับสารลดแรงตึงผิว SDS 1.0 wt% โดยการศึกษาที่อุณหภูมิ 30, 60 และ 90 °C เป็นเวลา 1 h และปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีนและล้างซ้ำด้วยการปั่นเหวี่ยง พบว่า ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำยางชั้นบ่มด้วยยูเรีย (U-DPNR) ลดลงเหลือ 0.020 wt% ที่อุณหภูมิ 30 °C ต่อมาในปี 2004 Warunee Ariyawiriyanan และคณะ [13] กำจัดโปรตีนจากน้ำยาง E-DPNR และ Fresh E-DPNR จากปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด 0.017 และ 0.014 wt% บ่มร่วมกับยูเรีย 0.1 wt% ในปริมาณสารลดแรงตึงผิว SDS 1.0 wt% ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 h พบว่า ค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ E-DPNR และ Fresh E-DPNR ตามด้วยบ่มยูเรีย (EU-DPNR, fresh EU-DPNR) ลดลงเหลือ 0.008 และ 0.005 wt% ตามลำดับ และจำนวนของโปรตีนซึ่งทำให้เกิดการแพ้สำหรับยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ คือ 0.004 wt% และ 1 µg/mg ซึ่งพบว่าการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่บ่มด้วยยูเรียใช้เวลาในการบ่ม 1 h มีค่าปริมาณไนโตรเจนและจำนวนโปรตีนน้อยกว่าบ่มด้วยเอนไซม์ที่ย่อยโปรตีน ในปี 2008 Phan Trung Nghia และคณะ [17] ทดสอบปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ HANR หลังการบ่มโดยไม่มียูเรียในปริมาณสารลดแรงตึงผิว SDS 1.0 wt% ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของ S-DPNR ลดลงเหลือ 0.028 wt% ตามลำดับ ซึ่งค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดสูงกว่าการบ่มร่วมกับยูเรียของ U-DPNR ดังนั้นจึงเป็นเหตุผลที่ค่อนข้างสำคัญมากที่ต้องบ่มร่วมกับยูเรียเพื่อเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

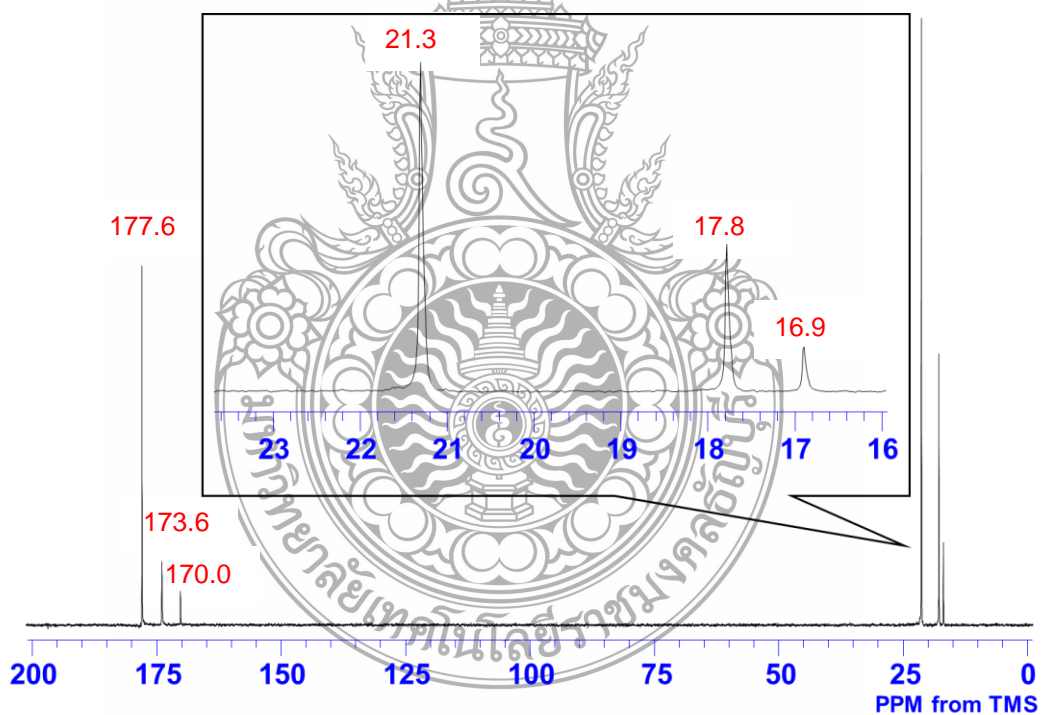
จากการทดลองและวิเคราะห์ผล พบว่า ยูเรียสามารถทำปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโปรตีน ส่งผลให้โปรตีนที่ยึดติดกับอนุภาคยางเกิดปฏิกิริยาทางกายภาพแต่จะไม่เกิดปฏิกิริยาทางเคมี และส่งผลคาดว่ามีความเป็นไปได้ที่จะกำจัดโปรตีนออกจากอนุภาคยางธรรมชาติในสถานะน้ำยางด้วยการกำจัดโปรตีนด้วยยูเรียซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็วและมีประสิทธิภาพ

## 4.2 การเตรียมและวิเคราะห์ความเข้มข้นกรดเปอร์อะซิติก



### รูปที่ 4.1 กลไกปฏิกิริยากรดเปอร์อะซิติก

จากรูปที่ 4.1 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยากรดเปอร์อะซิติกที่เตรียมด้วยปฏิกิริยาแบบ *in-situ* จากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิปฏิกิริยา 40 °C ระยะเวลาปฏิกิริยา 0, 1, 2 และ 3.5 h วิเคราะห์ความเข้มข้นกรดเปอร์อะซิติกด้วยเทคนิคทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะสารละลาย



### รูปที่ 4.2 สเปกตรัม $^{13}\text{C}$ NMR ของกรดเปอร์อะซิติก



จากรูปที่ 4.2 แสดงสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของกรดเปอร์อะซิติก พบว่า ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่ง 16.9, 17.8, 21.3, 170.0, 173.6 และ 177.6 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนของกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ (Acetic anhydride), กรดเปอร์อะซิติก (Peracetic acid), กรดอะซิติก (Acetic acid), คาร์บอนลำดับที่สี่ของกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ (Quaternary carbon of acetic anhydride), คาร์บอนลำดับที่สี่ของกรดเปอร์อะซิติก (Quaternary carbon of peracetic acid) และ คาร์บอนลำดับที่สี่ของกรดอะซิติก (Quaternary carbon of acetic acid) ตามลำดับ

จากสเปกตรัมรูปที่ 4.2 สามารถคำนวณค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก ( $C_{\text{peracetic acid}}$ ) จากพื้นที่ใต้กราฟ (intensity ratio) ที่ตำแหน่งสัญญาณคาร์บอน 16.9, 17.8 และ 21.3 ppm ตามลำดับตามสมการที่ 3.2

$$C_{\text{peracetic acid}} = \frac{I_{17.8}}{I_{16.9} + I_{17.8} + I_{21.3}} \times 100 \quad (3.2)$$

ซึ่ง  $I$  คือ intensity ของสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ของแต่ละตำแหน่งคาร์บอน (ppm) ซึ่งตารางที่ 4.2 แสดงค่าจากการคำนวณความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ และอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ตารางที่ 4.2 ค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกัน

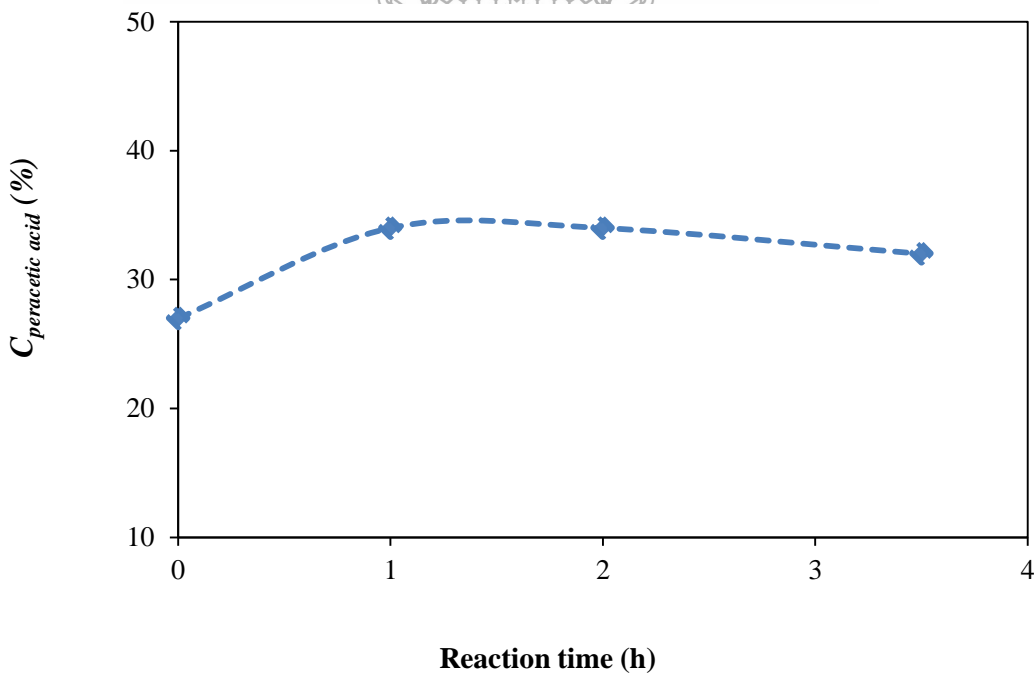
Specimen	Reaction time (h)	Acetic anhydride (mole)	Hydrogen peroxide (mole)	HCOOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mole)	C <sub>peracetic acid</sub> (v/v%)
PAC1	0	0.3	0.6	2.0	27
PAC2	1	0.3	0.6	2.0	34
PAC3	2	0.3	0.6	2.0	34
PAC4	3.5	0.3	0.6	2.0	32

จากตารางที่ 4.2 พบว่า กรดเปอร์อะซิติกถูกเตรียมด้วยอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์คงที่ที่ 2.0 mole ทุกตัวอย่าง และค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกมีค่าสูงที่สุดที่ 34 v/v%

จากตารางที่ 4.2 สามารถแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกกับระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.3

จากรูปที่ 4.3 พบว่า ค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติก เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาปฏิกิริยาในช่วงเวลา 0 ถึง 1 h และค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกคงที่ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 และ 2 h จากนั้นค่าความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกลดลงเมื่อระยะเวลาปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นที่ 3.5 h

วารกรณ์ ขจรไชยกุล [12] รายงานถึงการเตรียมกรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ได้แก่ เปอร์อะซิติกหรือกรดเปอร์ฟอร์มิก ซึ่งในการทดลองอาจจะเตรียมเปอร์แอซิดก่อนแบบ *in-situ* หรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์แอซิดในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* epoxidation) ปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้เกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 °C ส่วนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 °C อัตราการก่อตัวของกรดเปอร์อะซิติกค่อนข้างช้า แสดงให้เห็นว่าการเกิดเป็นกรดเปอร์อะซิติกเกิดปฏิกิริยาได้อย่างเหมาะสมที่อุณหภูมิค่อนข้างสูงและขึ้นอยู่กับสัดส่วนของกรดอะซิติกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้สำหรับการอีพอกซิเดชันด้วย



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ความเข้มข้นของกรดเปอร์อะซิติกกับระยะเวลาปฏิกิริยา

ต่อมาในงานวิจัยของ Zhao และคณะ[41] พบว่า การเตรียมกรดเปอร์ออกซิติก สามารถเตรียมได้จากกรดอะซิติก หรือกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์ ซึ่งในการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นวิธีการที่ยากในการควบคุมการคลายความร้อนของปฏิกิริยาและมีความเป็นไปได้ของการก่อตัวของ diacetyl peroxide ทำให้เกิดอันตรายจากการระเบิดได้เพิ่มขึ้น

และงานวิจัย Saito และคณะ [8] ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะของน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ โดย 2D NMR spectroscopy โดยเตรียมกรดเปอร์ออกซิติกจากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 3 h และคำนวณความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกซิติกคือ 33 v/v%

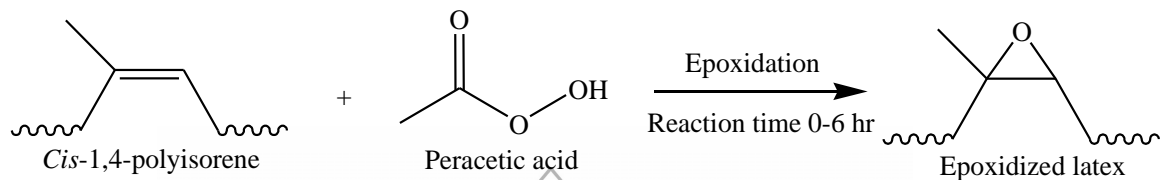
ดังนั้น จากรายงานการวิจัยยืนยันได้ว่า สามารถเตรียมกรดเปอร์ออกซิติกแบบ *in-situ* จากกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และเมื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นกรดเปอร์ออกซิติก ถึงแม้ว่าความเข้มข้นจะไม่เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยต่างๆ เช่น อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ระยะเวลาและอุณหภูมิของปฏิกิริยา เป็นต้น

จากการทดลอง พบว่า ค่าความเข้มข้นกรดเปอร์ออกซิติกสูงที่สุดคือ 34 v/v% ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 และ 2 h จากการเตรียมกรดเปอร์ออกซิติกแบบ *in-situ* ของกรดอะซิติกแอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของที่ 2.0 mole และวิเคราะห์ความเข้มข้นกรดเปอร์ออกซิติกด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะสารละลาย ดังนั้น จึงเลือกสถานะที่ความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกซิติกสูงที่สุดด้วยการเตรียมกรดเปอร์ออกซิติกที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 h เพื่อทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันกับน้ำยาง DPNR

#### 4.3 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกไซด์

น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกไซด์ (Epoxidized deproteinized natural rubber, EDPNR) เตรียมในสถานะน้ำยางโดยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ซึ่งในปัจจุบันยางอีพอกไซด์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ถูกเตรียมในสถานะน้ำยาง ซึ่งถือว่าเป็นความได้เปรียบมากกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ น้ำยาง EDPNR เตรียมด้วยกรดเปอร์ออกซิติกโดยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 5–10 °C ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยาที่ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 และ 6.0 h ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดการเปลี่ยนแปลงบริเวณตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุลยางธรรมชาติ ทำให้เกิดหมู่อีพอกซิหรือวงแหวนออกซิเรน (Oxirane ring) ดังรูปที่ 4.4 แสดงกลไกของน้ำยาง EDPNR ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจึงต้องควบคุมปฏิกิริยาอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาเป็ดวงแหวนอีพอกซิ สมบัติของยาง

อีพอกซีไซค์จะขึ้นกับปริมาณของหมู่อีพอกซีที่เกิดใน โครงสร้างยางอีพอกซีไซค์มีสมบัติความเป็นขั้ว ความต้านทานต่อน้ำมันและสารละลาย และค่า  $T_g$  เพิ่มขึ้น และการลดลงของการซึมผ่านของอากาศ



รูปที่ 4.4 กลไกของปฏิกิริยาของน้ำยาง EDPNR

Klinklai และคณะ [17] เตรียมน้ำยาง EDPNR โดยเตรียมกรดเปอร์แอซิกในสภาวะ *in-situ* จากกรดอะซิติคแอนไฮไดรด์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 °C ได้กรดเปอร์อะซิติค จากนั้นทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 5-10 °C ด้วยเวลา 1-6 h

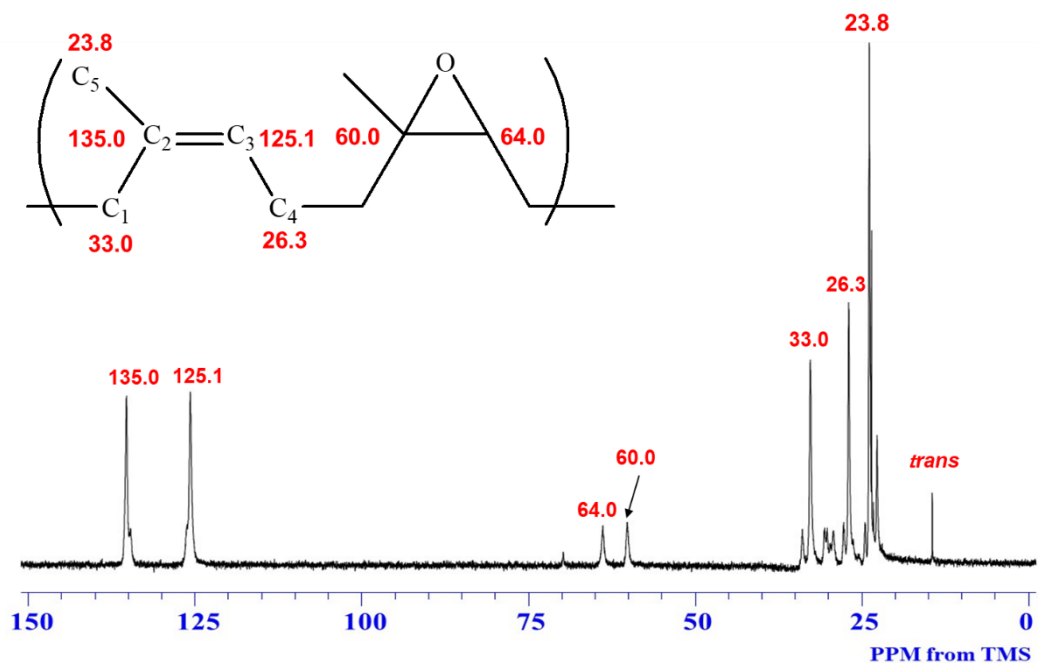
NG and Gan [19] ได้ศึกษาปฏิกิริยาของยางธรรมชาติกับกรดเปอร์ฟอร์มิก ในขณะที่ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน *in-situ* ระหว่างกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 30 °C ด้วยเวลา 1-2 h ในสภาวะน้ำยาง

วารกรณ์ ขจรไชยกุล [12] รายงานถึง ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันสามารถเตรียมด้วยสภาวะน้ำยางที่ใช้มีการปรับสภาพโครงสร้างเพื่อให้อนุภาคของยางมีความเสถียรก่อนโดยการเติมสารลดแรงตึงผิว จากนั้นเติมสารละลายกรดเปอร์ออกซิในขณะที่ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (*in-situ* peroxy epoxidation) โดยควบคุมสภาวะในการเตรียมอย่างระมัดระวังเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนอีพอกซีไซค์ เกิดเป็นยางธรรมชาติอีพอกซีไซค์ที่มีหมู่ออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติ

Burfield และคณะ [25] ประสบความสำเร็จจากปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของน้ำยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์อะซิติค ที่กระบวนการอีพอกซิเดชันของน้ำหนักรวมของโมเลกุลต่ำของโมเลกุลโอเลฟินและพบว่าเกิดปฏิกิริยาลำดับที่สองเสมอสามารถยืนยันโดย Roy S. และคณะ [37]

จากการทดลองเตรียมน้ำยาง EDPNR ด้วยกรดเปอร์อะซิติค ผ่านทางปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันพบว่า สามารถทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 5 – 10 °C ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยาที่ 0.5 - 6.0 h ได้สำเร็จ ดังนั้นวิเคราะห์ปริมาณหมู่อีพอกซีที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในโครงสร้างของน้ำยาง โดยการทดสอบด้วยเทคนิค <sup>13</sup>C NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยาง

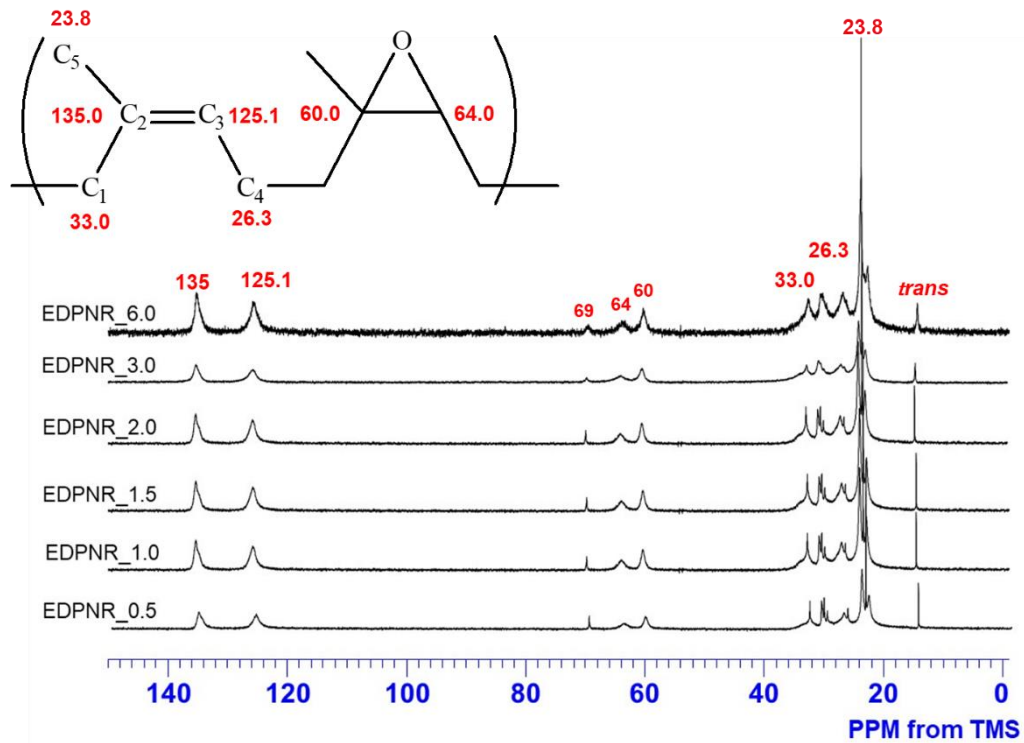
#### 4.4 การวิเคราะห์ปริมาณหมู่ไอพอกซีของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำไอพอกซีได้ซ์



รูปที่ 4.5 สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR

วิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่ไอพอกซีที่กระจายอยู่ในโครงสร้างของน้ำยาง EDPNR ผ่านทางปฏิกิริยาไอพอกซีเดชันที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกันด้วยกรดเปอร์อะซิติกถูกเตรียมปฏิกิริยาแบบ *in-situ* โดยการทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง ดังรูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR แสดงอะตอมคาร์บอนของโครงสร้างยางธรรมชาติ *cis*-1,4- polyisoprene ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่ง 23.8, 26.3, 33.0, 125.1 และ 135.0 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนอะตอม C5, C4, C1, C3 และ C2 ตามลำดับ ตามงานวิจัยของ Saito Takayuki และคณะ [8] ที่ตำแหน่งสัญญาณ 60.0 และ 64.0 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนของอะลิฟาติก

จากรูปที่ 4.5 สามารถนำมาแสดงการเปรียบเทียบของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 สเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ

รูปที่ 4.7 แสดงการจัดเรียงตัวแบบสามลำดับ (Triad sequences) ของหน่วยอียพอกซีไดซ์ (E) และหน่วยไอโซพรีน (C) ตามงานวิจัยของ Bradbury และคณะ [42] พบว่า ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์เล็กๆ จากสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ซึ่งอะตอมคาร์บอนของหน่วยกลางในการจัดเรียงตัวแบบสามลำดับจะแสดงลักษณะการเกิดเรโซแนนซ์เฉพาะที่แตกต่างกัน ตัวอย่างเช่น ที่ตำแหน่ง  $\text{CC}^5\text{C}$  ของการจัดเรียงตัวแบบสามลำดับ แสดงถึงตำแหน่งของเมทิลคาร์บอนของหน่วย *cis*-1,4-isoprene ที่เชื่อมต่อกับหน่วยของ *cis*-1,4-isoprene ที่ปลายตำแหน่งทั้งสองด้าน ในขณะที่ C แสดงถึงหน่วยของ *cis*-1,4-isoprene ซึ่งการจัดเรียงตัวแบบสามลำดับของ ECC เป็นการจัดเรียงตัวของหน่วย *cis*-1,4-isoprene และระบุตำแหน่งเลขด้วยก็เป็นไปตามการระบุตำแหน่งวิธีการแบบ IUPAC ของอะตอมคาร์บอนที่ตำแหน่งกลาง สามารถนำมาแสดงตำแหน่งสัญญาณที่เกิดการเรโซแนนซ์จากสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ในสถานะน้ำยางและเปรียบเทียบในสถานะสารละลายตามงานวิจัยของ [8] ดังตารางที่ 4.3



ตารางที่ 4.3 ค่าการเกิดเรโซแนนซ์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำ  
 ยางที่ปริมาณหมู่อีพอกซีเท่ากับ 23.04% และในสถานะสารละลายของยาง EDPNR

Assignment	Latex-state (ppm)	Solution-state (ppm) [8]
*CH <sup>3</sup> of acetic acid in D2O solvent	21.3	-
E <sup>5</sup>	23.0	22.2
C <sup>5</sup>	23.8	23.3
CC <sup>4</sup> E, EC <sup>4</sup> E	24.0	23..8
CE <sup>4</sup> E, EE <sup>4</sup> E	25.8	24.7
CC <sup>4</sup> C, EC <sup>4</sup> C	26.3	26.4
CE <sup>4</sup> C, EE <sup>4</sup> C	27.3	27.1
EC <sup>1</sup> C, EC <sup>1</sup> C	28.9	28.7
EE <sup>1</sup> C, EE <sup>1</sup> E	30.0	29.7
CC <sup>1</sup> C, CC <sup>1</sup> E	33.0	32.2
CE <sup>1</sup> C, CE <sup>1</sup> E	33.8	33.2
E <sup>2</sup>	60.0	60.6
E <sup>3</sup>	64.0	64.4
C <sup>3</sup>	125.1	125.0
C <sup>2</sup>	135.0	135.1

การคำนวณปริมาณ ( $X_{epoxy}$ ) สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟที่สัญญาณ 64.0 และ 125.1 ppm โดยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR ในสถานะน้ำยาง ตามสมการที่ 3.2

$$X_{epoxy} = \frac{I_{64.0}}{I_{64.0} + I_{125.1}} \times 100 \quad (3.2)$$

ซึ่ง  $I$  คือ intensity ของสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ของแต่ละตำแหน่งสัญญาณ (ppm) ที่สัญญาณ 64.0 และ 125.1 ppm ซึ่งแสดงสัญญาณของหน่วยคาร์บอนที่บริเวณหมู่เอพอกซีเงินและ *cis*-1,4-isoprene คาร์บอนบริเวณพันธะคู่คาร์บอน ตามลำดับ



จากการคำนวณปริมาณหมู่อีพอกซีที่กระบวนการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเคชัน สามารถแสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณหมู่อีพอกซีและระยะเวลาปฏิกิริยาของน้ำยาง EDPNR ดังรูปที่ 4.8

จากรูปที่ 4.8 พบว่า ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 0.5 ถึง 1.0 h ปริมาณหมู่อีพอกซีเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่อทำปฏิกิริยาต่อไป พบว่า ค่าปริมาณหมู่อีพอกซีลดลงตามระยะเวลาปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการคำนวณปริมาณหมู่อีพอกซี พบว่ามีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 23.04 % ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 h

งานวิจัยของ Le และคณะ [28] ศึกษาปฏิกิริยาอีพอกซีเคชันของยางธรรมชาติ ผลของระยะเวลาปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณหมู่อีพอกซีที่เกิดขึ้น พบว่า จำนวน โมลของหมู่อีพอกซีที่จะเกิดเพิ่มมากขึ้นที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 2 ถึง 8 h และที่หลังจาก 8 h จำนวน โมลของหมู่อีพอกซีจะลดลง ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องจากการเปิดวงแหวนอีพอกซี โดยวงแหวนอีพอกซีมีความเสถียรภาพไม่สูงมาก จึงสามารถเปิดวงแหวนได้ง่าย ซึ่งการเปิดวงแหวนจะทำให้โครงสร้างยางมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และคาร์บอกซิเลต (-COOR) ซึ่งจะส่งผลต่อเสถียรภาพของน้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

งานวิจัยของ Vernekar S. P. และคณะ [37] ศึกษาผลความเข้มข้นของน้ำยางต่อปฏิกิริยาอีพอกซีเคชันของน้ำยางธรรมชาติ โดยใช้ความเข้มข้นที่ช่วง 20-60 wt% ผลการศึกษาพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเคชันเพิ่มขึ้นด้วยความเข้มข้นของน้ำยาง

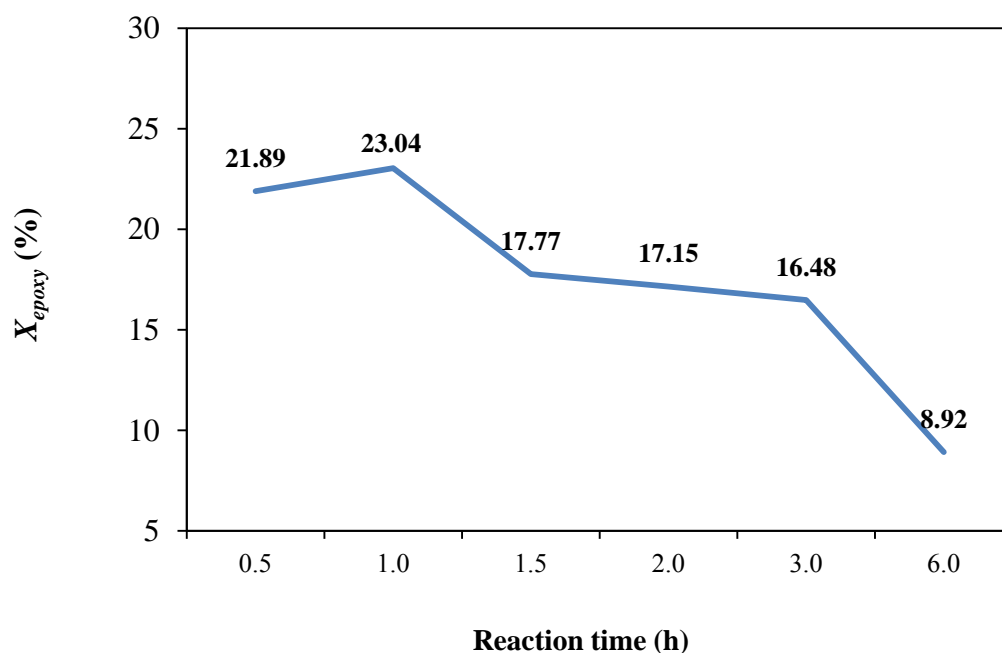
ที่ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิสูง ทำให้ปฏิกิริยาอีพอกซีเคชันเกิดขึ้นตรงตำแหน่งพันธะคู่ในยางรวดเร็ว ซึ่งปฏิกิริยาการเปิดวงนี้เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาอีพอกซีเคชัน เพราะในขณะที่เกิดปฏิกิริยามีน้ำและกรดอยู่ด้วย ทำให้วงแหวนที่มีออกซิเจนอยู่ด้วยในโมเลกุลเปิดออก [12] ซึ่งปฏิกิริยาการเปิดวงของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ขึ้นอยู่กับร้อยละ โดยโมลอีพอกซีไดซ์ที่ร้อยละ โดยโมลอีพอกซีไดซ์สูง โอกาสทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงสูง และจะเกิดเป็นวงฟิวเรนสูงขึ้นไปด้วย ในขณะที่ร้อยละ โดย โมลอีพอกซีไดซ์ต่ำโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงน้อย ส่งผลให้โอกาสเกิดเป็นวงฟิวเรนน้อยลงด้วย

งานวิจัยของ Roy และคณะ [30] พบว่าการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเคชันในสภาวะน้ำยางของน้ำยางธรรมชาติ โดยการศึกษาภายใต้ความแตกต่างของอุณหภูมิปฏิกิริยาการเตรียมกรดของกรดฟอร์มิกแบบ *in-situ* ศึกษาจลนศาสตร์ทั้งหมดของปฏิกิริยาและผลของความเข้มข้นของกรด น้ำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ถูกเตรียมจากกรดที่ความเข้มข้นสูงที่สุด ซึ่งพบว่าที่ความเข้มข้นของกรดที่สูงขึ้นของขั้นตอนเริ่มต้นเพิ่มขึ้นอย่างคงที่ทั้งหมด สูงที่สุดและดังนั้นลดลงอย่างรวดเร็ว ระดับการอีพอกซีเคชันลดลงด้วยกรดที่ความเข้มข้นเพิ่มขึ้น

จากการทดลอง พบว่า ระหว่างทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันอาจก่อให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาลำดับที่สองในการเปิดวงแหวนอีพอกซีซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ความเข้มข้นของกรด อุนหนุมิ ซึ่งจะก่อให้เกิดเตตระไฮโดรฟิวแรน และหมู่ไฮดรอกซิล เอสเทอร์ คาร์บอนิล และหมู่อีเทอร์ เป็นต้น

จากรูปที่ 4.8 สามารถใช้เปรียบเทียบกับค่า  $T_g$  ของยาง EDPNR ที่เตรียมในสถานะน้ำยาง โดยการทดสอบด้วยเครื่อง DSC แสดงดังตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ยาง EDPNR มีค่า  $T_g$  สูงกว่ายาง DPNR โดยค่า  $T_g$  มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกซีที่เกิดขึ้นในโครงสร้างโมเลกุลของยาง ในทางกลับกันยาง EDPNR ที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาอีพอกซีเดชัน 3 และ 6 h ซึ่งมีค่าปริมาณการเกิดหมู่อีพอกซีในโครงสร้างที่น้อย แต่กลับพบว่าค่า  $T_g$  มีค่าสูงกว่ายาง EDPNR ที่มีค่าปริมาณการเกิดหมู่อีพอกซีในโครงสร้างที่เยอะกว่า ซึ่งเพิ่มขึ้นผกผันกับปริมาณหมู่อีพอกซีที่เกิดขึ้นใน โครงสร้าง คาดว่าอาจเกิดจากระยะเวลาปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นก่อให้เกิดการเปิดวงแหวนของหมู่อีพอกซี



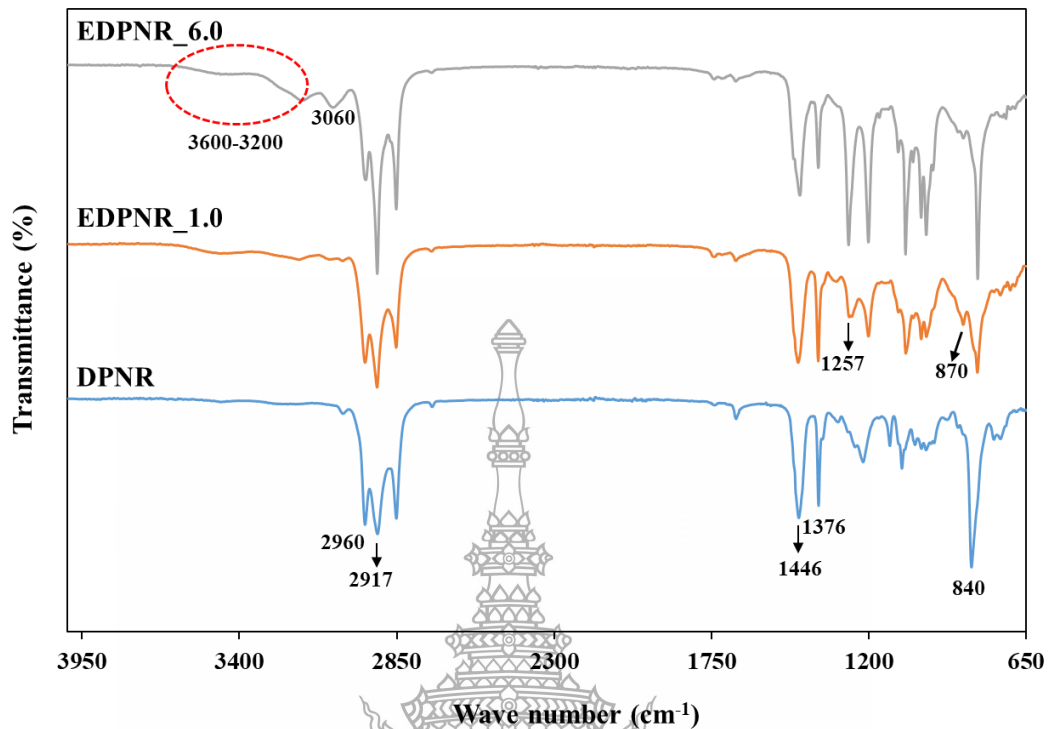
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของปริมาณหมู่อีพอกซีและระยะเวลาปฏิกิริยาของน้ำยาง EDPNR

ตารางที่ 4.4 ปริมาณหมู่อีพอกซีและค่า  $T_g$  ของน้ำยาง EDPNR

Specimen	Epoxy group content (%)	$T_g$ (°C)
DPNR	0	-65.66
EDPNR_0.5	21.89	-38.77
EDPNR_1.0	23.04	-39.89
EDPNR_1.5	17.77	-46.60
EDPNR_2.0	17.15	-46.10
EDPNR_3.0	16.48	-32.11
EDPNR_6.0	8.92	-36.32

ในงานวิจัยของ Gelling [43] ปรับปรุงยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์อะซิติกโดยกระบวนการอีพอกซิเดชัน พบว่า ที่ความเข้มข้นของกรดและ หรือปฏิกิริยาอุณหภูมิที่สูงจะถูกพบเกิดการเปิดวงแหวนของหมู่อีพอกซี และแม้แต่ระดับการเปิดวงที่ต่ำของโครงสร้าง เคยถูกพบว่าส่งผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ พบว่า ENR มีค่า  $T_g$  สูงกว่า  $T_g$  ของยางธรรมชาติโดยค่า  $T_g$  มีค่าสูงขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกซีที่มีอยู่ในโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากนั้นทดลองวิเคราะห์หมู่โครงสร้างเพื่อยืนยันการเกิดหมู่อีพอกซีและการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาลำดับที่สองในการเปิดวงแหวนอีพอกซี โดยการทดสอบด้วยเครื่อง FTIR จากแผ่นฟิล์มยาง EDPNR ดังแสดงในรูปที่ 4.8 และสเปกตราของยาง EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.9



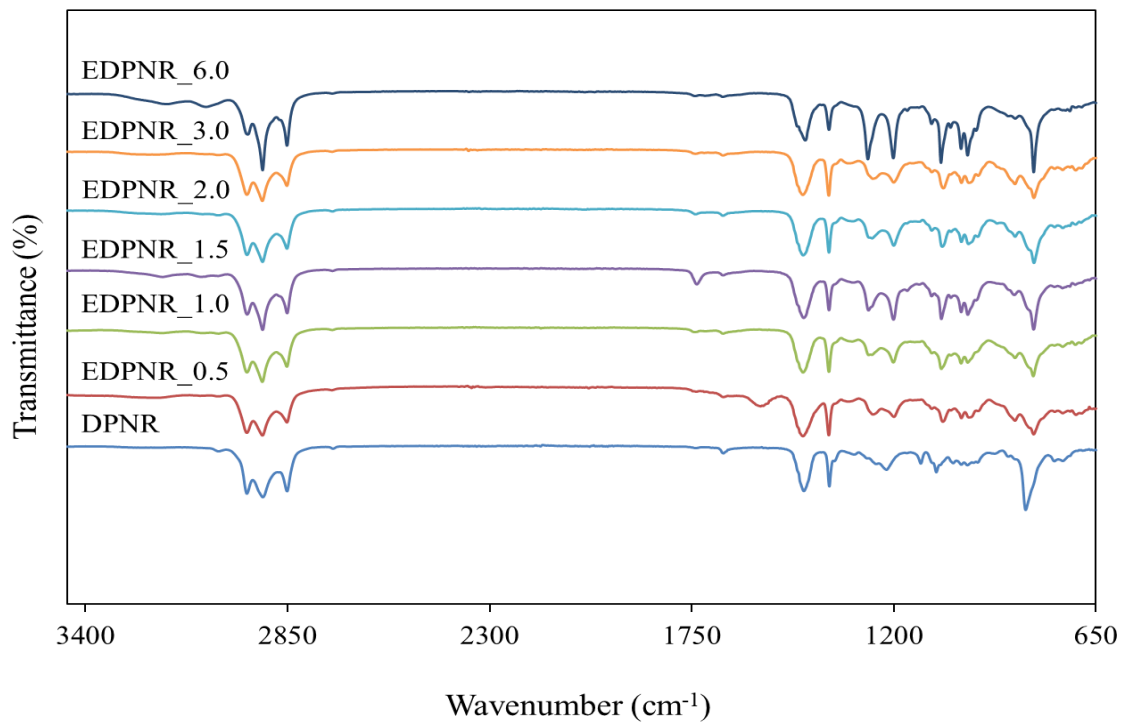
รูปที่ 4.9 สเปกตรัม FTIR ของยาง DPNR และ EDPNR

จากรูปที่ 4.9 แสดงลักษณะเฉพาะของหมู่โครงสร้าง พบว่า ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 840 และ 2960  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงลักษณะเฉพาะของโครงสร้างยางธรรมชาติ *cis*-1,4-polyisoprene ปรากฏลักษณะเฉพาะพันธะคู่คาร์บอน (C=C) และหมู่เมทิล (-CH<sub>3</sub>-) ตามลำดับ และที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1446 และ 1376  $\text{cm}^{-1}$  ปรากฏพันธะ C-H ของอะลิฟาติก

เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัม FTIR ของยาง EDPNR พบว่า ปรากฏพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น แสดงถึงลักษณะเฉพาะของหมู่เอพอกซีที่เกิดขึ้นใหม่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870  $\text{cm}^{-1}$  และ 1257  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C-) ซึ่งพีคนี้ไม่แสดงในตัวอย่างของยาง DPNR จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้าง *cis*-1,4-polyisoprene หลังจากทำปฏิกิริยาเอพอกซิเคชันจะมีหมู่เอพอกซีเกิดขึ้นใหม่ในโครงสร้างที่บริเวณตำแหน่ง C=C

ที่ตัวอย่างยาง EDPNR ที่ปริมาณหมู่เอพอกซีต่ำ ปรากฏพีคที่ตำแหน่งช่วงเลขคลื่น 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ดังนั้น จึงสามารถยืนยันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาลำดับที่สองในการเปิดวงแหวนเอพอกซี

จากรูปที่ 4.9 สามารถสรุปลักษณะเฉพาะของหมู่โครงสร้าง จากการวิเคราะห์ของสเปกตรัม FTIR ดังแสดงตารางที่ 4.5



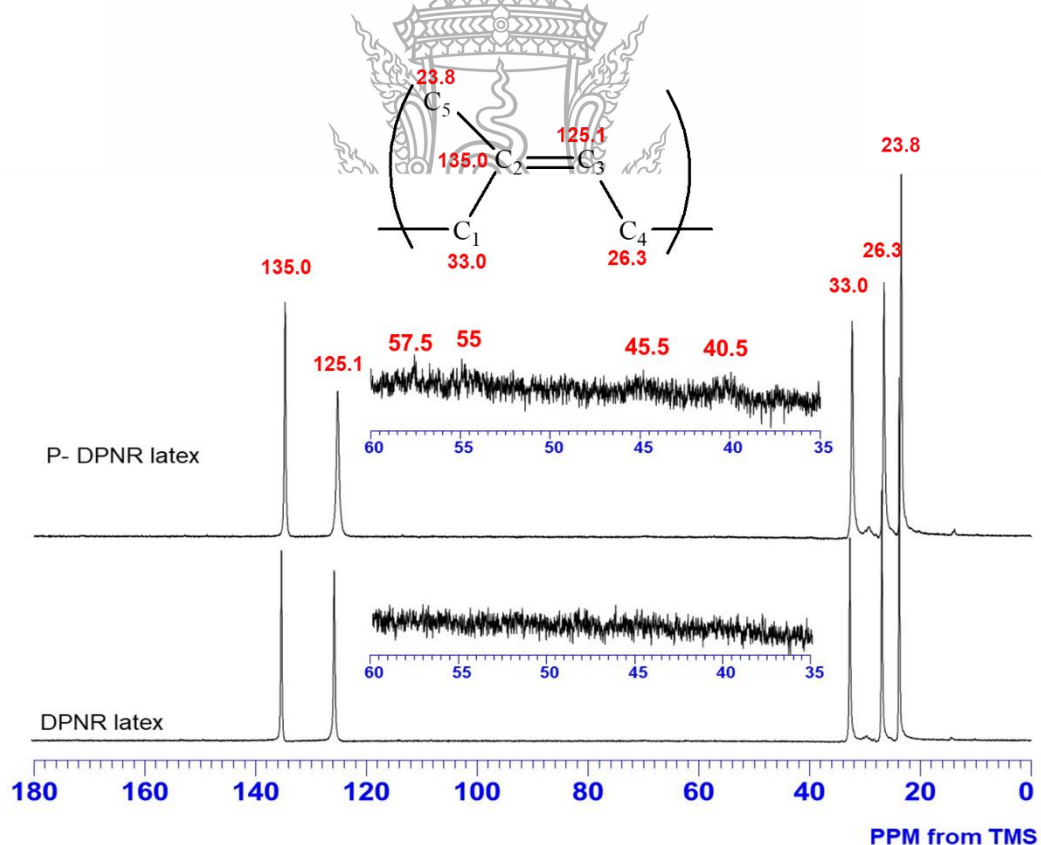
รูปที่ 4.10 สเปกตรัม FTIR ของยาง DPNR และ EDPNR ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างๆ

ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งเลขคลื่นและหมู่โครงสร้างของยาง DPNR และ EDPNR

Wave number (cm <sup>-1</sup> )	Functional group
840	C=C, bending ( <i>cis</i> -1,4)
870	C-O-C, asymmetric stretching (epoxy)
1257	C-O-C, symmetric stretching (epoxy)
1376	-CH-, deformations
1446	-CH <sub>2</sub> -, deformations
1749	-(C=O)-O-, stretching (Carbonyl of carboxyl groups)
2917	-CH <sub>2</sub> -, asymmetric stretching
2960	-CH <sub>3</sub> -, stretching
3000-2900	-CH, -CH <sub>2</sub> -, -CH <sub>3</sub> -, Aliphatic group
3060	-CH-, stretching in epoxides
3600-3200	-OH-, stretching (Hydroxyl, OH)

จากการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำยาง DPNR ผ่านทางปฏิกิริยาไฮดรอกซิเดชัน ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกันด้วยกรดเปอร์อะซิติก โดยการทดสอบด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยางและเปรียบเทียบการเกิดเรโซแนนซ์กับการทดสอบในสถานะสารละลายเพื่อยืนยันถึงความแน่นอน ความถูกต้องและประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นในสถานะน้ำยาง พบว่า สามารถยืนยันการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลได้โดยการทดสอบในสถานะน้ำยางและค่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลลดลงตามระยะเวลาปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการคำนวณปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 23.04 % ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 h ค่า  $T_g$  ของยาง EDPNR เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ที่เวลาปฏิกิริยา 3 และ 6 h ค่า  $T_g$  ผกผันกลับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล จากนั้นวิเคราะห์หมู่โครงสร้างด้วย FTIR ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาลำดับที่สองในการเปิดวงแหวนไฮดรอกซิล พบลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)

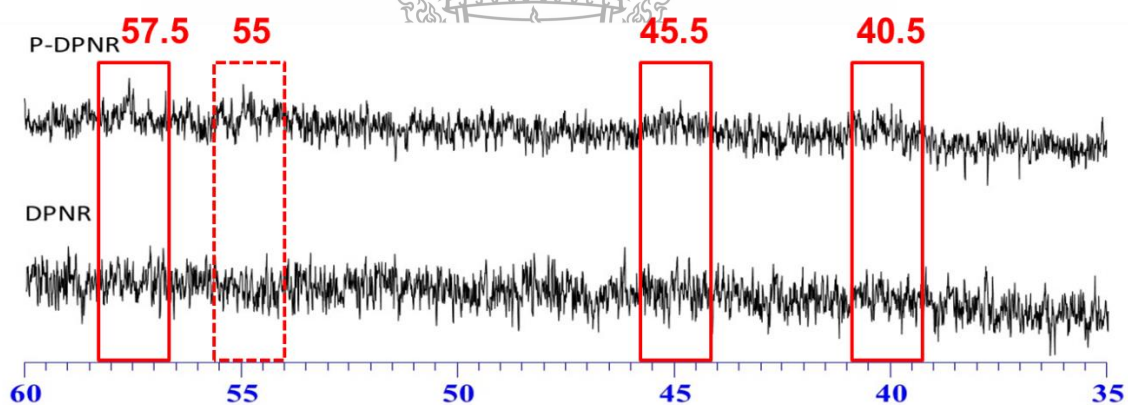
#### 4.5 การเตรียมและวิเคราะห์น้ำยางพรีวัลคาไนซ์



รูปที่ 4.11 สเปกตร้า  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR

การทดลองเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ DPNR (Prevulcanized DPNR, P-DPNR) จากน้ำยาง DPNR ทำการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ชั้นในสถานะน้ำยาง ด้วยระบบคงรูปด้วยกำมะถันและใช้สารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนเซชันด้วยสาร ZDBC ที่อุณหภูมิ 40 และ 90 °C ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 4 และ 2 h ตามลำดับ จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างกลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลโดยการทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง ดังรูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างก่อนและหลังกระบวนการพรีวัลคาไนเซชัน

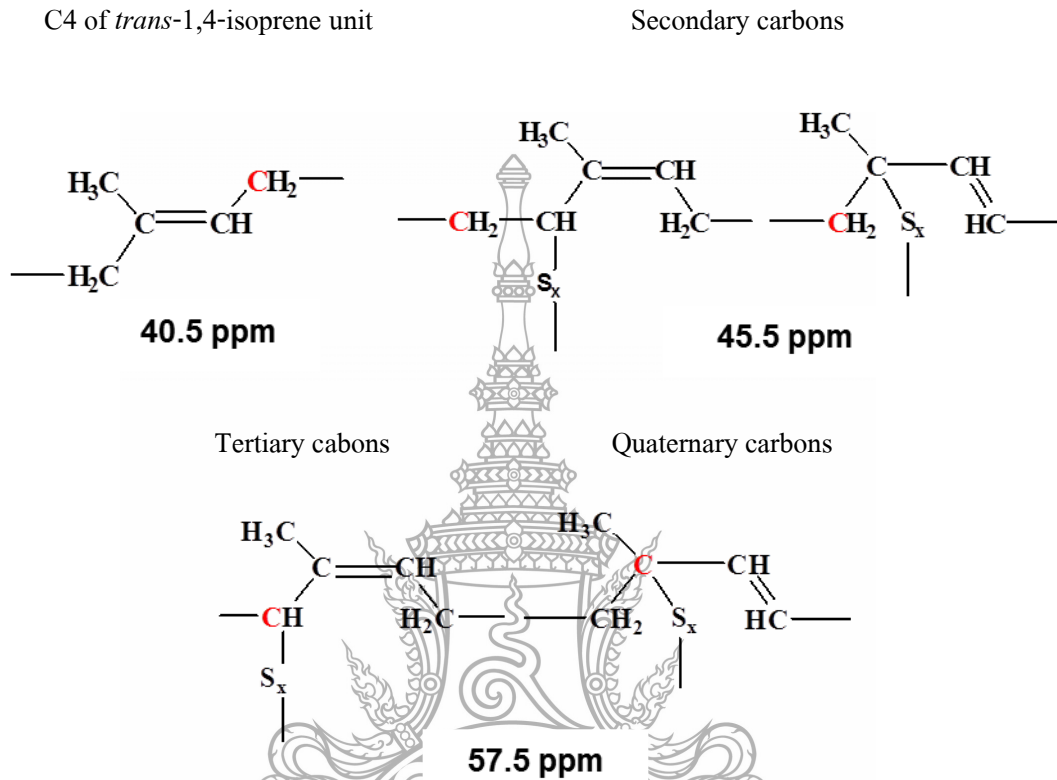
รูปที่ 4.11 แสดงอะตอมคาร์บอนของโครงสร้างยางธรรมชาติ *cis*-1,4- polyisopren น้ำยาง DPNR และ P-DPNR ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่ 23.8, 26.3, 33.0, 125.1 และ 135.0 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนอะตอม C5, C4, C1, C3 และ C2 ตามลำดับ จากรูปที่ 4.12 สามารถขยายสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 35-60 ppm แสดงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.12 สเปกตรัมขยาย  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง DPNR และ P-DPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 35-60 ppm

จากรูปที่ 4.12 พบว่า แสดงสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์เล็กๆ ที่บริเวณตำแหน่ง 40.5, 45.5, 55 และ 57.5 ppm ที่ตำแหน่งสัญญาณ 40.5 และ 44.5 ppm แสดงถึงตำแหน่ง C4 ของ *trans*-1,4-isoprene และคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน ตามลำดับ และที่สัญญาณ 57.5 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของ

กำมะถัน ซึ่งบริเวณตำแหน่งสัญญาณ 55 ppm ไม่สามารถอธิบายการเกิดกลไกการเชื่อมขวางของอะตอมคาร์บอน แสดงโครงสร้างการเชื่อมขวางของโมเลกุลที่คาดว่าจะเกิดขึ้น ดังรูปที่ 4.13



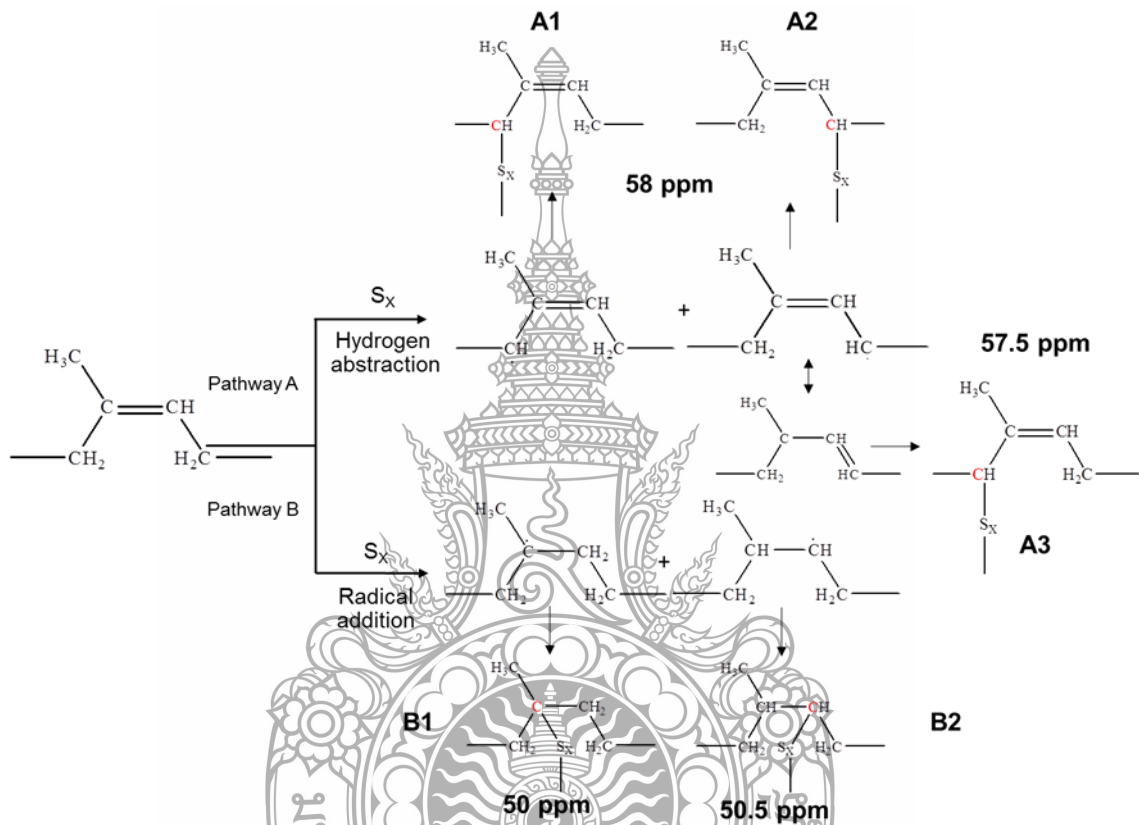
รูปที่ 4.13 กลไกโครงสร้างการเชื่อมขวางของโมเลกุลของน้ำยาง P-DPNR

กลไกการเชื่อมขวางโมเลกุลที่คาดว่าจะเป็นไปได้หลังจากกระบวนการพรีวัลคาไนเซชันของน้ำยาง DPNR แสดงดังรูปที่ 4.14 กระบวนการพรีวัลคาไนเซชันส่งผลให้โมเลกุลเกิดการเชื่อมขวางได้ 2 วิธี คือวิธีการทำปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจน (Hydrogen abstraction) ด้วยอนุมูลอิสระของกำมะถัน (Pathway A) และวิธีการปฏิกิริยาการเติมด้วยอนุมูลอิสระของกำมะถัน (Pathway B) ซึ่งค่ากระตุ้นพลังงานงานที่ต่ำ อาจชี้ให้เห็นว่าปฏิกิริยาการสลายตัวต้องใช้พลังงานที่ต่ำเพื่อสร้างอนุมูลอิสระ ตัวอย่างเช่น (RO•), (HO•) และ (R•) แสดงถึงรูปแบบการเชื่อมขวางของโมเลกุล

การเชื่อมขวางโมเลกุลรูปแบบ A1, A2 และ A3 อาจเกิดจากรูปแบบปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจน ที่บริเวณตำแหน่ง C1 และ C4 ของหน่วย *cis*-1,4-isoprene ซึ่งเป็นการเชื่อมขวางของโมเลกุลคาร์บอนกับกำมะถัน (C-S) รูปแบบ A1, A2 และ A3 เป็นตำแหน่งการเชื่อมขวางคาร์บอนลำดับที่สามและสี่กับอะตอมของกำมะถัน โดยมีค่าการเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 58 ppm ในขณะที่



การเชื่อมขวางของโมเลกุลในรูปแบบ B1 และ B2 อาจเกิดจากรูปแบบปฏิกิริยาการเติมของอนุมูลอิสระของกำมะถันที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนกับคาร์บอนของหน่วย *cis*-1,4-isoprene ซึ่งเป็นการเชื่อมขวางของโมเลกุลคาร์บอนกับกำมะถัน (C-S) รูปแบบ B1 และ B2 เป็นตำแหน่งการเชื่อมขวางคาร์บอนลำดับที่สามและสี่กับอะตอมของกำมะถัน โดยมีค่าการเกิดเรโซแนนซ์ที่ประมาณ 50 ppm ตามงานวิจัยอ้างอิง [2], [31]



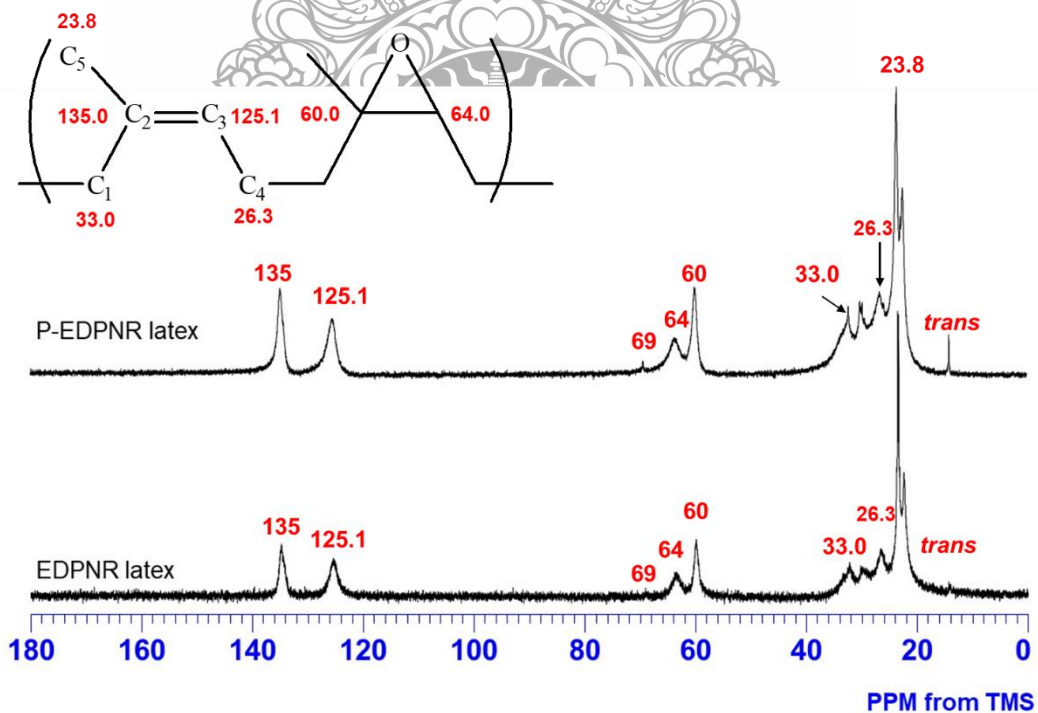
รูปที่ 4.14 กลไกโครงสร้างการเชื่อมขวางที่คาดว่าจะเกิดขึ้นของน้ำยาง P-DPNR

ในงานวิจัยของ Sae-heng และคณะ [2] เตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ของน้ำยางไอโซพรีนด้วยระบบกำมะถัน ศึกษากลไกโครงสร้างของพรีวัลคาไนเซชัน โดยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง พบว่าการพรีวัลคาไนเซชันที่อุณหภูมิ 50 และ 90 °C ที่สัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์เล็กๆ ที่แสดงถึงการเกิดการเชื่อมขวางของโมเลกุลที่ตำแหน่งสัญญาณ 40, 44 และ 58 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สี่ของ *trans*-1,4-polyisoprene คาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน และคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน

กลไกโครงสร้างของน้ำยางไอโซพรีนพรีวัลคาไนซ์ประสบความสำเร็จด้วยการเริ่มต้นปฏิกิริยาแทนที่ที่ตำแหน่งอัลลิลิกไฮโดรเจน (allylic hydrogen) ของหน่วยไอโซพรีน

Sea-heng [31] ศึกษากลไกการเชื่อมขวางของน้ำยาง HANR พรีวัลคาไนซ์ด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน วิเคราะห์กลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุลด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy แบบสถานะน้ำยาง พบว่าที่สัญญาณ 37 และ 40 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สองที่ติดกับคาร์บอนที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน และคาร์บอนตำแหน่งที่สี่ของ *trans*-1,4-isoprene ตามลำดับ ที่สัญญาณประมาณ 50 ppm แสดงสัญญาณคู่กันที่ตำแหน่ง 50 และ 50.5 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนลำดับที่สามและสี่ที่เชื่อมขวางกับอะตอมของกำมะถัน กลไกโครงสร้างการเชื่อมขวางของโมเลกุลส่วนใหญ่เกิดโดยปฏิกิริยาแรดดิคอล ซึ่งในก่อนหน้านี้ เกิดโดยปฏิกิริยาการเติมของกำมะถันที่พันธะคู่ของคาร์บอน

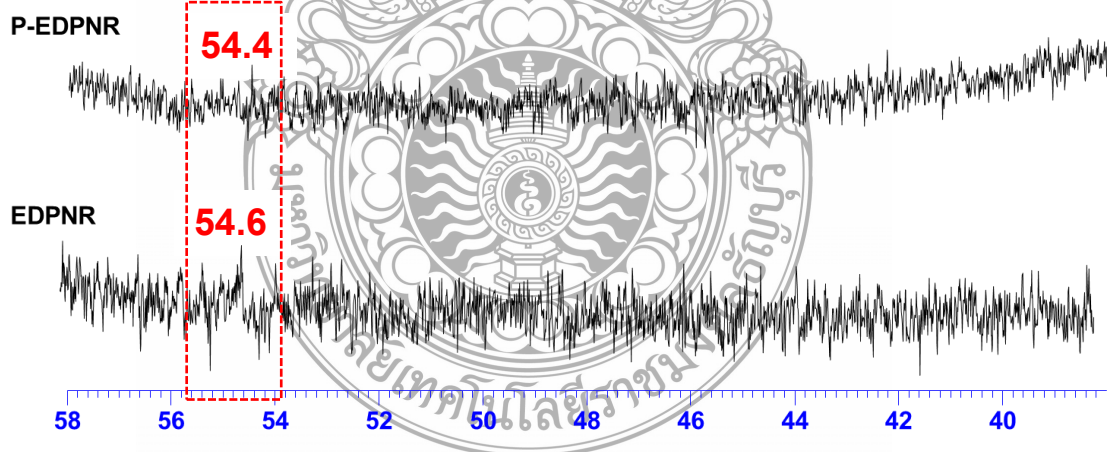
ดังนั้นสามารถสรุปได้จากรูปที่ 4.14 พบว่า ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่แสดงถึงกลไกการเชื่อมขวางของคาร์บอนลำดับที่สามและสี่กับอะตอมของกำมะถันที่บริเวณตำแหน่ง 57.5 ppm ของตัวอย่างน้ำยาง P-DPNR และไม่ปรากฏสัญญาณที่บริเวณตำแหน่ง 50 ppm จากผลการทดลอง สามารถพิสูจน์ได้ว่ากระบวนการพรีวัลคาไนซ์เซชันของน้ำยาง DPNR เกิดจากรูปแบบปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจน



รูปที่ 4.15 สเปกตร้า  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR

จากการทดลองเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ EDPNR (Prevulcanized EDPNR, P-EDPNR) จากน้ำยาง EDPNR ด้วยกรดเปอร์ออกไซด์และเวลาปฏิกิริยาที่ปริมาณหม้อปอกซีสูงที่สุดเท่ากับ 23.04 % ทำการเชื่อมขวางโมเลกุลโดยกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ในสถานะน้ำยาง ด้วยระบบคงรูปด้วยกำมะถันและใช้สารเร่งปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยสาร ZDBC ที่อุณหภูมิ 40 และ 90 °C ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยา 4 และ 2 h ตามลำดับ จากนั้นวิเคราะห์โครงสร้างกลไกการเชื่อมขวางของโมเลกุล โดยการทดสอบด้วยเครื่อง  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง ดังรูปที่ 4.15 แสดงสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างก่อนและหลังกระบวนการพรีวัลคาไนซ์

จากรูปที่ 4.15 พบว่า แสดงอะตอมคาร์บอนของโครงสร้างยางธรรมชาติ *cis*-1,4-polyisoprene และตำแหน่งสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ของวงแหวนอีพอกซีของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR ปรากฏสัญญาณ 23.8, 26.3, 33.0, 125.1 และ 135.0 ppm แสดงถึงตำแหน่งคาร์บอนอะตอม C5, C4, C1, C3 และ C2 ตามลำดับ ตามงานวิจัยของ Saito Takayuki และคณะ [8] ที่ตำแหน่งสัญญาณ 60.0 และ 64.0 ppm แสดงตำแหน่งคาร์บอนของอะลิฟาติกซึ่งสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR



รูปที่ 4.16 สเปกตรัมขยาย  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 39-58 ppm

เมื่อพิจารณาค่าการเกิดเรโซแนนซ์จากสัญญาณเล็กๆ ของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ในสถานะน้ำยางของน้ำยาง P-EDPNR พบว่า มีค่าตำแหน่งสัญญาณที่ใกล้เคียงกับสัญญาณของสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ในสถานะน้ำยางของยาง EDPNR แสดงให้เห็นถึงความแน่นอนความถูกต้องและประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นของน้ำยาง P-EDPNR ด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง จากผลการทดลอง สเปกตรัมมีความคล้ายเคียงกันมากไม่พบตำแหน่งสัญญาณที่แตกต่างกัน จากรูปที่ 4.15 สามารถขยายสเปกตรัม  $^{13}\text{C}$  NMR ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณระหว่าง 39-58 ppm แสดงดังรูปที่ 4.16 เพื่อพิจารณาสัญญาณเล็กๆ ที่แสดงถึงการเชื่อมขวางของโมเลกุล

จากรูปที่ 4.16 พบว่า ช่วงการขยายสเปกตรัมที่ 39-58 ppm ของน้ำยาง EDPNR และ P-EDPNR เกิดสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์เล็กๆ ที่บริเวณตำแหน่ง 54.4 และ 54.6 ppm ตามลำดับ สเปกตรัมมีความคล้ายเคียงกัน แต่ไม่พบสัญญาณที่จะยืนยันการเชื่อมขวางของโมเลกุลคาร์บอนกับกำมะถัน ตามวิจัยก่อนหน้า [2], [31]

จากนั้น ทดลองวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางอุณหภูมิจากการทดลองวิเคราะห์ค่า  $T_g$  ของแผ่นฟิล์มยาง DPNR, P-DPNR, EDPNR และ P-EDPNR และค่าปริมาณหมู่อีพอกซี แสดงตารางที่ 4.6 จากการทดสอบด้วยเครื่อง DSC

ตารางที่ 4.6 ปริมาณหมู่อีพอกซีและค่า  $T_g$  ของยาง DPNR, P-DPNR, EDPNR และ P-EDPNR

Specimen	Epoxy group content (%)	$T_g$ (°C)
DPNR	0	-65.66
P-DPNR	0	-64.96
EDPNR_1.0 h	23.04	-39.89
P-EDPNR	-	-30.60

จากตารางที่ 4.6 พบว่าค่า  $T_g$  ของยาง P-DPNR หลังจากกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยระบบการคงรูปด้วยกำมะถันในสถานะน้ำยาง มีค่าใกล้เคียงกับยาง DPNR ในขณะที่ค่า  $T_g$  ของยาง EDPNR และ P-EDPNR มีค่าสูงกว่ายาง DPNR และค่า  $T_g$  ที่สูงที่สุดคือยาง P-EDPNR มีค่าเท่ากับ  $-30.60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งคาดว่าเกิดจากโครงสร้างของยางเกิดหมู่อีพอกซีและเกิดการเชื่อมขวางจากอะตอมของกำมะถัน

จากผลการทดลอง การวิเคราะห์กลไกการเชื่อมขวางโมเลกุลเบื้องต้นของโครงสร้างจากการทดสอบด้วยเทคนิคการ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง พบว่า ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่สามารถระบุตำแหน่งการเชื่อมขวางของโมเลกุลคาร์บอนและกำมะถันของน้ำยาง P-DPNR ที่สัญญาณ 58 ppm เกิดจากรูปแบบปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจน จากผลการทดลองสำหรับน้ำยาง P-EDPNR ไม่ปรากฏสัญญาณที่สามารถระบุตำแหน่งการเชื่อมขวางของโมเลกุลได้ แต่จากการวิเคราะห์ค่า  $T_g$  พบว่า มีค่า  $T_g$  ที่สูงเพิ่มขึ้นจากน้ำยาง DPNR และ EDPNR หลังจากกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของน้ำยาง P-EDPNR โดยการพรีวัลคาไนซ์ในระบบการคงรูปด้วยกำมะถัน



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber, DPNR) ด้วยกระบวนการกำจัดโปรตีนด้วยยูเรียร่วมกับสารลดแรงตึงผิว SDS เป็นวิธีการกำจัดโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาติปริมาณแอมโมเนียสูงที่รวดเร็วและประสิทธิภาพที่ดีโดยสภาวะการบ่มด้วยยูเรีย 0.1 wt% และสาร SDS 1.0 wt% ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 h และปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็วสูงเพื่อแยกอนุภาคโปรตีน และล้างซ้ำด้วยสารลดแรงตึงผิว SDS และการปั่นเหวี่ยงอีกครั้ง ทดสอบปริมาณไนโตรเจนด้วยวิธี Kjeldahl พบว่า ค่าปริมาณไนโตรเจนทั้งหมดของน้ำยางธรรมชาติลดลงจาก 0.380 ถึง 0.020 wt% ซึ่งประมาณ 1/20 ของน้ำยางธรรมชาติที่ไม่ได้ทำการกำจัดโปรตีนตามงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งยูเรียสามารถทำปฏิกิริยาในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโปรตีน ส่งผลให้โปรตีนที่ยึดติดกับอนุภาคยางเกิดปฏิกิริยาทางกายภาพแต่จะไม่เกิดปฏิกิริยาเคมี

จากการทดลองเตรียมและวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกไซด์จากกรดอะซิติก แอนไฮไดรด์และสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของที่ 2.0 mole เตรียมแบบ *in-situ* ที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกันด้วยเทคนิคการทดสอบ  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะสารละลาย พบว่า ค่าความเข้มข้นกรดเปอร์ออกไซด์สูงที่สุดคือ 34 v/v% ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 และ 2 h ดังนั้น จึงเลือกสภาวะที่ความเข้มข้นของกรดเปอร์ออกไซด์สูงที่สุดด้วยเตรียมกรดเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันกับน้ำยาง DPNR

จากการทดลองเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำอีพอกซิไดซ์ (Deproteinized epoxidized natural rubber, EDPNR) ด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ผ่านทางปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันในสภาวะน้ำยาง พบว่า สามารถทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 5 – 10 °C ด้วยระยะเวลาปฏิกิริยาที่ 0.5-6.0 h ได้สำเร็จ ดังนั้นทำการวิเคราะห์ปริมาณหมู่พอกซิที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในโครงสร้างของน้ำยางโดยการทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยาง

จากการทดลองการวิเคราะห์ปริมาณการเกิดหมู่พอกซิของน้ำยาง EDPNR ผ่านทางปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่ระยะเวลาปฏิกิริยาต่างกันด้วยกรดเปอร์ออกไซด์ โดยการทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสภาวะน้ำยางและเปรียบเทียบกับสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์กับการทดสอบในสภาวะสารละลายเพื่อยืนยันถึงความแน่นอน ความถูกต้องและประสิทธิภาพในการวิเคราะห์โครงสร้างเบื้องต้นในสภาวะน้ำยาง พบว่า สามารถยืนยันการเกิดหมู่พอกซิได้โดยการทดสอบใน

สถานะน้ำยางและค่าปริมาณหมู่ฮิพอกซิดลดลงตามระยะเวลาปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการคำนวณ ปริมาณหมู่ฮิพอกซิดมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 23.04 % ที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 1 h ค่า  $T_g$  ของยาง EDPNR เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ฮิพอกซิด แต่ที่เวลาปฏิกิริยา 3 และ 6 h ค่า  $T_g$  ผกผันกลับปริมาณหมู่ฮิพอกซิด จากนั้นวิเคราะห์หมู่โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR เพื่อยืนยันการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยา ลำดับที่สองในการเปิดวงแหวนฮิพอกซิด พบลักษณะเฉพาะของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)

จากผลการทดลองการเตรียมน้ำยางพรีวัลคาไนซ์จากน้ำยาง DPNR และ EDPNR ด้วยระบบคงรูปด้วยกัมมะถันในสถานะน้ำยาง พบว่า การวิเคราะห์หลักไคการเชื่อมขวางโมเลกุลเบื้องต้นของโครงสร้างจากการทดสอบด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy ในสถานะน้ำยาง ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่สามารถระบุตำแหน่งการเชื่อมขวางของโมเลกุลคาร์บอนและกัมมะถันของน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ DPNR ที่ตำแหน่งสัญญาณ 58 ppm เกิดจากรูปแบบปฏิกิริยาจับกับอะตอมของไฮโดรเจน จากผลการทดลองสำหรับน้ำยางพรีวัลคาไนซ์ EDPNR ไม่ปรากฏสัญญาณการเกิดเรโซแนนซ์ที่สามารถระบุตำแหน่งการเชื่อมขวางของโมเลกุลได้ แต่จากการวิเคราะห์ค่า  $T_g$  พบว่า มีค่า  $T_g$  ที่สูงเพิ่มขึ้นจากน้ำยาง DPNR และ EDPNR หลังจากกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของน้ำยาง P-EDPNR โดยการพรีวัลคาไนซ์ในระบบการคงรูปด้วยกัมมะถัน

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy เปรียบเทียบที่อุณหภูมิต่างๆ ในสถานะน้ำยาง

5.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy เปรียบเทียบในสถานะสารละลาย และสถานะของแข็ง ด้วยเทคนิค Distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT), Attached proton test (APT) และ 2D correlation measurements.

5.2.3 ศึกษาและปรับปรุงสถานะของกระบวนการพรีวัลคาไนซ์ในสถานะน้ำยาง ให้เหมาะสมกับน้ำยาง EDPNR และ DPNR

5.2.4 ศึกษาและปรับปรุงสถานะการเตรียมกรดเปอร์อะซิติก

5.2.5 ศึกษาและวิเคราะห์หลักไคปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจมีผลกระทบต่อปฏิกิริยาฮิพอกซิดเดชันและพรีวัลคาไนเซชัน

## บรรณานุกรม

- [1] I. R. Gelling, A. J. Tinker and H. A. Rahman., "Solubility parameters of epoxidised natural rubbers," *Journal of Natural Rubber Research*, vol. 6, pp. 20-29. 1991.
- [2] K. Sea-heng, N. Iso, K. Kosugi and S. Kawahara, "Prevulcanization of isoprene rubber latex," *Colloid Polymer Science*, vol. 293, pp. 1457-1464, Jan 2015.
- [3] Fitch RM., Gajria C and Tarcha PJJ., "Acrylate polymer colloids: Kinetics of autocatalyzed hydrolysis," *Colloid Interface Science*, vol. 71, pp. 107-117, 1979.
- [4] T. T. Ang and J. D. Roberts, "Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of natural rubber latex," *Plastic Rubber : Material Applied*, vol. 4, pp. 138-139, Mar 1979.
- [5] S. Kawahara, S. Bushimate, T. Sugiyama, C. Hashimoto, and Y. Tanaka, "A Novel Method for <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy of Polymer in Emulsion: Quantitative Analysis of Microstructure of Crosslinked Polybutadiene in Latex," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 72, pp. 844-853, 1999.
- [6] S. Bhattacharjee, K. A. Bhowmick, and N. B. Avasthi, "Hydrogenation of epoxidized natural rubber in the presence of palladium acetate catalyst," *Polymer*, vol. 34, pp. 5168-5177, Dec 1993.
- [7] S. F. Thames and S. Gupta, "Synthesis and characterization of pendent hydroxy fluoroesters of secondary high molecular weight guayule rubber," *Applied Polymer Science*, vol. 63, pp. 1077-1089, 63, Jun 1997.
- [8] T. Saito, W. Klinklai and S. Kawahara, "Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy," *Polymer*, vol. 48, pp. 750-757, Jan 2007.
- [9] K. Sae-heng, T. Kanya, N. Choothong, K. Kosugi, W. Ariyawiriyanan and S. Kawahara, "Latex-state NMR spectroscopy for quantitative analysis of epoxidized deprotonized natural rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, Jan 2017.
- [10] จิตต์ลัดดา ศักดาภิพาณิชย์, "ยางธรรมชาติ," ใน *เทคโนโลยียางธรรมชาติ*. กรุงเทพฯ : เทคโนโลยีคอมมิวนิเคชั่นส์, 2553, นน. 1-15.



## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [11] เสาวนีย์ ก่ออุฎติกุลรังษี, “ยางธรรมชาติปรับสภาพโครงสร้าง,” ใน *การผลิตยางธรรมชาติ*. พิมพ์ครั้งที่ 4, สงขลา : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2541, นน. 213-216.
- [12] วราภรณ์ ขจรไชยกูล, “น้ำยางธรรมชาติ,” ใน *เทคโนโลยีน้ำยาง*. กรุงเทพฯ : วนิตการพิมพ์, 2555, นน. 13-34.
- [13] W. Klinklai, T. Saito, S. Kawahara, K. Tashiro, Y. Suzuki, T. J. Sakdapipanich, and Y. Isono, “Hyperdeproteinized natural rubber prepared with urea,” *Journal of applied polymer Science*, vol. 93, pp. 555-559, Feb 2004.
- [14] วิชดา จันทรข้างแรม, “โปรตีนในน้ำยางพารา,” *KKU Research Journal*, ปีที่. 18, นน. 996-1002, พฤศจิกายน-ธันวาคม, 2556.
- [15] วิวัฒน์ พิษญากร, ประภาพร บุญมี และ วิรัช ทวีปรีดา, “กรรมวิธีการเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำจากน้ำยางสด.” สิทธิบัตรไทย เลขที่ 121731, 28 กุมภาพันธ์ 2556.
- [16] S. Kawaha, W. Klinklai, H. Kuroda and Y. Isono, “Removal of Properties from Matural Rubber with Urea,” *Polymer for Advanced Technologies*, vol. 15, pp. 181-184, Aug 2003.
- [17] P. Nghia, Y. Yamamoto, W. Klinklai, T. Saito, S. Kawahara, “Removal of Proteins from Natural Rubber with Urea and Its Application to Continuous Processes,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 107, pp. 2329-2332, Feb 2008,
- [18] W. Klinklai, S. Kawahara, T. Mizumo, M. Yoshizawa, J. T. Sakdapipanich, Y. Isono and H. Ohno, “Depolymerization and ionic conductivity of enzymatically deproteinized natural rubber having epoxy group,” *European Polymer Journal*, vol. 39, pp. 1707–1712, May 2003.
- [19] S. C. Ng and L. H. Gan, “Reaction of Natural Rubber Latex with Performic Acid,” *European Polymer Journal*, vol. 17, pp. 1073-1077, Jan 1981.
- [20] S. Roy, B. R. Gupta and S. K. De, “Epoxidized Ruber,” in *Elastomer Technology Handbook*. pp. 635-659, N. P. Cheremisinoff, Eds., ed, New Jersey : CRR Press, Jun 1993.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [21] C.C. Ho and M.C. Khew, "Surface Morphology of Prevulcanized Natural Rubber Latex Films by Atomic Force Microscopy: New Insight into the Prevulcanization Mechanism," *American Chemical Society*, vol. 15, pp. 6208-6219, May 1999.
- [22] P.E.F. Cudby and R.T. Davies, "Microstructure of Peroxide Prevulcanised Latex Films," *Journal of Natural Rubber Research*, vol. 12, pp. 64-81, Feb. 1997.
- [23] ประมวล ตั้งบริบูรณ์รัตน์ และคณะ, "พอลิเมอร์คอลลอยด์," พิมพ์ครั้งที่ 3 กรุงเทพฯ: รวมเจริญการพิมพ์, 2545, นน. 43-75.
- [24] พงษ์ธร แซ่ฮุย, "สารเคมียาง," พิมพ์ครั้งที่ 2 กรุงเทพฯ: สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช), 2550, นน. 4-50.
- [25] D. R. Burfield, K. Lim, K. Law and S. Ng, "Analysis of epoxidized natural rubber. A comparative study of d.s.c., n.m.r., elemental analysis and direct titration methods," *Polymer*, vol. 25, pp. 995-998, Jul 1984.
- [26] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, "อินฟราเรดและรามานสเปกโทรสโกปี," หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. กรุงเทพฯ: บริษัทงานพิมพ์ 50 จำกัด, 2552, นน. 139-157.
- [27] S. Rolere, S. Liengprayoon, L. Vaysse, J. Sainte-Beuve and F. Bonfils, "Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously," *Polymer Testing*, vol. 43, pp. 83-93, Mar 2015.
- [28] D. Le, C. Samart and S. Kongparakul, "Preparation and Properties of Natural Rubber/ Epoxidized Natural Rubber/Montmorillonite Composite," *Journal of Science and Technology*, vol. 23, pp. 224-233, Apr-Jun 2015.
- [29] J. E. Davey and R. Loadman, "A Chemical Demonstration of the Randomness of Epoxidation of Natural Rubber," *British Polymer Journal*, vol. 16, pp. 134-138, Sep 1984.
- [30] S. Kawahara, O. Chaikumpollert, S. Sakurai, Y. Yamamoto and K. Akabori, "Crosslinking Junction of Vulcanized Natural Rubber Analyzed by Solid-state NMR spectroscopy equipped with Field-Gradient-Magic angle Spinning probe," *Polymer*, vol. 50, pp. 1626-1631, Jan 2009.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [31] K. Sea-heng, "Quantitative Analysis of Modified Rubber through Latex-state NMR spectroscopy," (Ph. D Thesis, Nagaoka University of Technology, Japan)
- [32] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, "นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สโกปี," *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. กรุงเทพฯ : บริษัทชวนพิมพ์ 50 จำกัด, 2552, นน. 260-308.
- [33] เข็นหทัย แน่นหนา, "นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกสโกปี 1," *สเปกโทรสโกปี สำหรับเคมีอินทรีย์*. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549, นน. 175-301.
- [34] *Characteristic <sup>13</sup>C NMR chemical shifts (online)*, Available: <http://www.che.hw.ac.uk/teaching/cheak2/B18OA1/Webtest/13CNMR-Help.html>, (8 July 2017).
- [35] W. Ariyawiriyana, J. Nuinu, K. Sae-heng and S. Kawahara, "The Mechanical Properties of Vulcanized Deproteinized Natural Rubber," *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 728 – 733, Jul 2013.
- [36] N. Pukkate, T. Kitai, Y. Yamamoto, T. Kawazura, J. Sakdapipanich and S. Kawahara, "Nano-matrix structure formed by graft-Copolymerization of styrene onto natural rubber," *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 3208–3214, May 2007.
- [37] S. Roy, B. R. Gupta and B. R. Maiti, "Effect of Acid Concentration and Other Reaction Parameters on Epoxidation of Natural Rubber Latex," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 30, pp. 2573-2576, Dec 1991.
- [38] Y. Heping, L. Sidong and P. Zheng, "Preparation and Study of Epoxidized Natural Rubber," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 58, pp. 293-299, Nov 1999.
- [39] J. Ukawa, S. Kawahara and J. Sakai, "Structural Characterization of Vulcanized Natural Rubber by Latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy," *Polymer Physics*, vol. 45, pp. 1003-1009, Mar 2007.
- [40] S. Kawahara, J. Ukawa, J. Sakai, Y. Yamamoto and Y. Isono, "High-Resolution Latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy for Natural Rubber Vulcanized," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 80, pp. 751-761, Nov 2007.

## บรรณานุกรม (ต่อ)

- [41] X. Zhao, T. Zhang, Y. Zhou and D. Liu, "Preparation of peracetic acid from hydrogen peroxide Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 271, pp. 246-252, Mar 2007.
- [42] J.H. Bradbury and M.C.S. Perera, "Epoxidation of Natural Rubber Studied by NMR Spectroscopy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 30, pp. 3347-3364, Jan 1985.
- [43] I.R. Gelling, "Modification of Natural Rubber Latex with Peracetic Acid," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 58, pp. 86-96, Jun 1984.



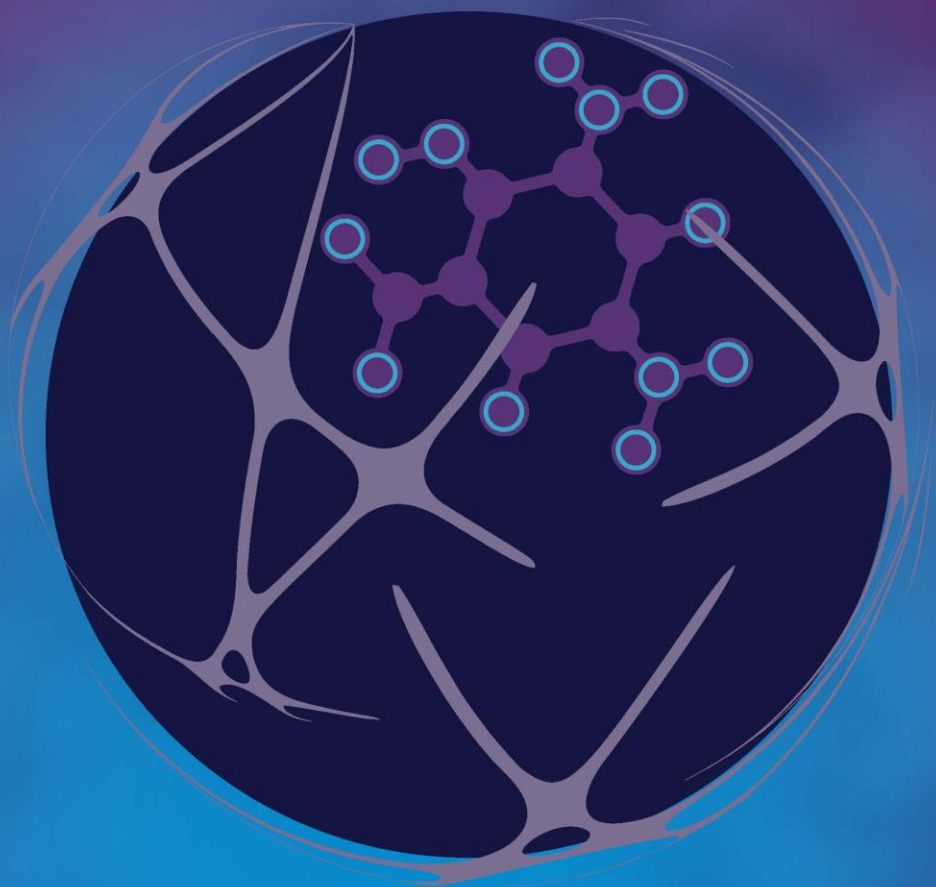
ภาคผนวก



# $-\text{[PCT-7]}_n-$

The International Polymer Conference of Thailand (PCT-7)

## PROCEEDINGS



June 1<sup>st</sup>-2<sup>nd</sup>, 2017

Amari Watergate Hotel,  
Bangkok, Thailand



Organized by  
Polymer Society of Thailand (PST)

$-\text{[PCTI-7]}_n-$

---

## PROCEEDINGS

$-\text{[PCTI-7]}_n-$

**The International Polymer Conference of Thailand**

*Annual Polymer Conference*

June 1<sup>st</sup> – 2<sup>nd</sup>, 2017

**Amari Watergate Hotel, Bangkok  
Thailand**

*Organized by*



***The Polymer Society of Thailand (PST)***

## Message from the President

### **PCT-7: Fostering the Development of Thai Polymer Industry with Innovation**

Assoc. Prof. Dr. Pranee Phinyocheep  
President of the Polymer Society of Thailand  
PCT-7 Chair



The Polymer Conference of Thailand (PCT) is an annual international conference organized by The Polymer Society of Thailand (PST) with the aim to disseminate the advancement of polymer science and technology. It also emphasizes the importance of the role of polymer professionals in leading the development of principles and practices that will address the concerns of present and future generations. Additionally, for this year, this conference is especially organized to keep up the status of the government's Thailand 4.0 economic drive that focuses on the underpinning of science and technology with innovation. A collaboration of academia and industrial sectors through exchange of ideas and research is a constructive means to innovative products, fostering the success for the development of Thai polymer industry and economy as a whole.

The conference consists of the special Plenary and Keynote lectures; Invited, Oral and Poster presentations. In this year, the PCT-7 receives its honor to have 2 Plenary speakers: Professor Dr. Mikihito Takenaka (Kyoto University), and Professor Dr. Suwabun Chirachanchai (Chulalongkorn University). The 7 sessions with international 16 Keynote speakers in frontier polymer science and emerging technology perform in the topics of 1) Advanced and Functional Polymers, 2) Bioplastics and Polymers for Sustainability, 3) Biomedical Polymers, 4) Rubbers and Elastomers, 5) Compounding, Blends and Composites, 6) Molecular Design, Structure and Properties of Polymers, and 7) Theoretical Study, Modeling and Simulation of Macromolecules. There are also 2 Invited, 47 oral and 80 poster presentations of submitted research papers. In concurrence with the conference, due to the governmental policy of Thailand 4.0 mentioned earlier, the Panel discussion entitled "The Development of Thai Plastic Industries under Thailand 4.0" is being organized.

In this year, there would be the excellent and distinguish rising stars not only in academic section but also in industrial section. The PCT-7 wishes to congratulate to Asst. Prof. Dr. Kaewta Kaewtatip (Department of Materials Science and Technology, Prince of Songkla University) and Dr. Silapong Baiagern (PTT Global Chemical Public Company Limited) for their excellent and distinguished achievements to be the PCT-7 Rising Stars.

On behalf of the Polymer Society of Thailand, I would like to express my sincere gratitude to all of the committee who have been working very hard in putting tremendous efforts to organize this PCT conference. I would like to acknowledge the Platinum sponsorship from IRPC Public Company Limited and PTT Global Chemical Public Company Limited, Gold sponsorship from SCG Chemicals and Bara Scientific Co. Ltd, Silver sponsorship from Bruker BioSpin AG, Bronze sponsorship from BASF, and in this year sponsorships for students' registration fee from MBJ Enterprise Co. Ltd, Lucky Star Weaving Co. Ltd, and Dow Thailand Group; and support from six booth exhibitors i.e. Synchrotron Light Research Institute, The Thailand Research Fund (TRF), HORIBA (Thailand) Limited, Vana Science Co., Ltd, LMS Instruments Co., Ltd and IKA @Works (Asia) Sdn Bhd. My deepest gratefulness is delivered to all of speakers, poster presenters and audiences who participate in this conference.

Finally, I wish the PCT conference a fruitful success, and hope that you enjoy sharing and exchanging your expertise, and have a wonderful time staying with us.






*Pranee Phinyocheep*



## Board of Polymer Society of Thailand

### Advisory board

	<b>Asst. Prof. Dr. Krisda Suchiva</b> Rubber Technology Research Centre, Mahidol University	
	<b>Prof. Dr. Supawan Tantayanon</b> Department of Chemistry, Chulalongkorn University	
	<b>Prof. Dr. Suwabun Chirachanchai</b> The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University	
	<b>Dr. Banja Junhasavasdikul</b> Innovation Group	

	<b>President</b> <b>Assoc. Prof. Dr. Pranee Phinyocheep</b> Department of Chemistry, Mahidol University	
	<b>Vice President</b> <b>Dr. Chaya Chandavas</b> PTT Global Chemical Public Company Limited	
	<b>Treasurer</b> <b>Assoc. Prof. Dr. Thanyalak Chaisuwan</b> The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University	
	<b>Receptionist</b> <b>Assoc. Prof. Dr. Pakorn Opaprakasit</b> Sirindhorn International Institute of Technology, Thammasat University	

## Board of Polymer Society of Thailand

(continued)



**Receptionist**  
**Dr. Wonchalerm Rungswang**  
 SCG Chemicals Company Limited



**Registrar**  
**Assoc. Prof. Dr. Apirat Laobuthee**  
 Department of Materials Engineering, Kasetsart University



**Relation**  
**Asst. Prof. Dr. Wanvimol Pasanphan**  
 Department of Materials Science, Kasetsart University



**Academic Committee**  
**Asst. Prof. Dr. Winita Punyodom**  
 Department of Chemistry, Chiang Mai University



**Academic Committee**  
**Asst. Prof. Dr. Kannika Sahakaro**  
 Department of Rubber Technology and Polymer,  
 Prince of Songkla University, Pattani Campus



**Committee**  
**Assoc. Prof. Dr. Taweechai Amornsakchai**  
 Department of Chemistry, Mahidol University



**Committee**  
**Asst. Prof. Dr. Varawut Tangpasuthadol**  
 Department of Chemistry, Chulalongkorn University



**Committee**  
**Dr. Pasaree Laokijcharoen**  
 National Metal and Materials Technology Center (MTEC)



**Committee**  
**Mr. Somsak Borrisuttanakul**  
 TPBI Public Company Limited



**Committee**  
**Mr. Bamrung Jadsadaphongphaibool**  
 M.B.J Enterprise Company Limited



**Committee**  
**Ms. Rattanapatum Piladang**  
 Plastics Institute of Thailand

## Conference Committee

### Chair

Assoc. Prof. Pranee Phinyocheep

Mahidol University  
(President of the Polymer Society of Thailand)

### International Advisory Committee

- |   |   |
|---|---|
| 1. Prof. Garry L. Rempel                | University of Waterloo, Canada                    |
| 2. Prof. Laurent Fontaine               | Universitat du Maine, France                      |
| 3. Prof. Philippe Daniel                | Universitat du Maine, France                      |
| 4. Prof. Jean Francois Pillard          | Universitat of Le Maine, France                   |
| 5. Prof. Bruno Vergnes                  | Ecole des Mines de Paris – CEMEF, France          |
| 6. Prof. Anke Blume                     | University of Twente, Netherlands                 |
| 7. Prof. Jacques W.M. Noordermeer       | University of Twente, Netherlands                 |
| 8. Prof. Masayoshi Okubo                | Nanjing Tech University, China                    |
| 9. Prof. Mikihiro Takenaka              | Kyoto University, Japan                           |
| 10. Prof. Yuko Ikeda                    | Kyoto Institute of Technology, Japan              |
| 11. Assoc. Prof. Seiichi Kawahara       | Nagaoka University of Technology, Japan           |
| 12. Prof. Shen Zexiang                  | Nanyang Technological University (NTU), Singapore |
| 13. Assoc. Prof. Joachim Loo            | Nanyang Technological University (NTU), Singapore |
| 14. Prof. Hyoung Jin Choi               | Inha University, Korea                            |
| 15. Assoc. Prof. Sugeun Yang            | Inha University, Korea                            |
| 16. Prof. Hazizan Md Akil               | Universiti Sains Malaysia, Malaysia               |
| 17. Assoc. Prof. Nadras Othman          | Universiti Sains Malaysia, Malaysia               |
| 18. Assoc. Prof. Vannajan Sanghiran Lee | University of Malaya, Malaysia                    |
| 19. Prof. Bhuvanesh Gupta               | Indian Institute of Technology, India             |
| 20. Assoc. Prof. Kinsuk Naskar          | Indian Institute of Technology Kharagpur, India   |
| 21. Assoc. Prof. Chi-How Peng           | National Tsing Hua University, Taiwan             |

### Scientific Committee

- |  |   |
|--|---|
| 1. Prof. Garry L. Rempel                 | University of Waterloo, Canada                    |
| 2. Prof. Bruno Vergnes                   | Ecole des Mines de Paris – CEMEF, France          |
| 3. Prof. Anke Blume                      | University of Twente, Netherlands                 |
| 4. Prof. Jacques W.M. Noordermeer        | University of Twente, Netherlands                 |
| 5. Prof. Masayoshi Okubo                 | Nanjing Tech University, China                    |
| 6. Prof. Yuko Ikeda                      | Kyoto Institute of Technology, Japan              |
| 7. Prof. Shen Zexiang                    | Nanyang Technological University (NTU), Singapore |
| 8. Assoc. Prof. Joachim Loo              | Nanyang Technological University (NTU), Singapore |
| 9. Prof. Hyoung Jin Choi                 | Inha University, Korea                            |
| 10. Assoc. Prof. Sugeun Yang             | Inha University, Korea                            |
| 11. Prof. Bhuvanesh Gupta                | Indian Institute of Technology, India             |
| 12. Assoc. Prof. Kinsuk Naskar           | Indian Institute of Technology Kharagpur, India   |
| 13. Assoc. Prof. Chi-How Peng            | National Tsing Hua University, Taiwan             |
| 14. Assoc. Prof. Nadras Othman           | Universiti Sains Malaysia, Malaysia               |
| 15. Assoc. Prof. Vannajan Sanghiran Lee  | University of Malaya, Malaysia                    |
| 16. Assoc. Prof. Norased Nasongkla       | Mahidol University                                |
| 17. Assoc. Prof. Pranee Phinyocheep      | Mahidol University                                |
| 18. Assoc. Prof. Panya Sunintaboon       | Mahidol University                                |
| 19. Assoc. Prof. Sombat Thanawan         | Mahidol University                                |
| 20. Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai  | Mahidol University                                |
| 21. Asst. Prof. Chayanisa Chitichotpanya | Mahidol University                                |
| 22. Dr. Anyarat Watthanaphanit           | Mahidol University                                |
| 23. Dr. Thanchanok Ratvijitvech          | Mahidol University                                |
| 24. Assoc. Prof. Duangdao Aht-ong        | Chulalongkorn University                          |
| 25. Assoc. Prof. Napida Hinchiranan      | Chulalongkorn University                          |

-PCIT-7-

26. Assoc. Prof. Sirilux Poompradub	Chulalongkorn University
27. Assoc. Prof. Voravee Hoven	Chulalongkorn University
28. Asst. Prof. Kanoktip Boonkerd	Chulalongkorn University
29. Asst. Prof. Varawut Tangpasuthadol	Chulalongkorn University
30. Asst. Prof. Wanpen Tachaboonyakiat	Chulalongkorn University
31. Assoc. Prof. Apirat Laobuthee	Kasetsart University
32. Assoc. Prof. Siripon Anantawaraskul	Kasetsart University
33. Asst. Prof. Amornrat Lertworasirikul	Kasetsart University
34. Asst. Prof. Songwut Suramitr	Kasetsart University
35. Asst. Prof. Wanvimol Pasanphan	Kasetsart University
36. Dr. Chantiga Choochottiros	Kasetsart University
37. Asst. Prof. Paranee Sriomreun	Srinakharinwirot University
38. Assoc. Prof. Pakorn Opaprakasit	Thammasat University
39. Asst. Prof. Paiboon Sreearunothai	Thammasat University
40. Asst. Prof. Siwarutt Boonyarattanakalin	Thammasat University
41. Asst. Prof. Chonlada Ritvirulh	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
42. Asst. Prof. Suparat Rukchonlatee	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
43. Assoc. Prof. Ploenpit Boochathum	King Mongkut's University of Technology Thonburi
44. Dr. Nonsee Nimitsiriwat	King Mongkut's University of Technology Thonburi
45. Asst. Prof. Suttinun Phongtamrug	King Mongkut's University of Technology North Bangkok
46. Dr. Sunanta Chuayprakong	King Mongkut's University of Technology North Bangkok
47. Asst. Prof. Amorn Chaiyasat	Rajamangala University of Technology Thanyaburi
48. Dr. Chatchai Veranitisakul	Rajamangala University of Technology Thanyaburi
49. Dr. Robert Molloy	Chiang Mai University
50. Asst. Prof. Piyarat Nimmanpipug	Chiang Mai University
51. Asst. Prof. Sakhorn Rimjaem	Chiang Mai University
52. Asst. Prof. Winita Punyodom	Chiang Mai University
53. Dr. Janchai Yana	Chiang Mai Rajabhat University
54. Assoc. Prof. Sunan Saikrasun	Maharakham University
55. Assoc. Prof. Metha Rutnakornpituk	Naresuan University
56. Asst. Prof. Chor. Wayakron Phetphaisit	Naresuan University
57. Dr. Gareth Michael Ross	Naresuan University
58. Asst. Prof. Anoma Thitithammawong	Prince of Songkla University, Pattani Campus
59. Asst. Prof. Kannika Sahakaro	Prince of Songkla University, Pattani Campus
60. Dr. Sunisa Suchat	Prince of Songkla University, Surat Thani Campus
61. Asst. Prof. Polpat Ruamcharoen	Songkhla Rajabhat University
62. Assoc. Prof. Sayan Saengsuwan	Ubon Ratchathani University
63. Asst. Prof. Supaporn Dokmaisrijan	Walailak University
64. Dr. Wonchalerm Rungswang	SCG Chemicals Company Limited
65. Dr. Supanan Patthamasang	SCG Chemicals Company Limited

### Organizing Committee

1. Assoc. Prof. Pranee Phinyocheep	Mahidol University
2. Asst. Prof. Krisda Suchiva	Mahidol University
3. Prof. Supawan Tantayanon	Chulalongkorn University
4. Prof. Suwabun Chirachanchai	Chulalongkorn University
5. Prof. Suda Kiatkamjornwong	Chulalongkorn University
6. Prof. Pattarapan Prasassarakich	Chulalongkorn University
7. Dr. Banja Junhasavasdikul	Innovation Group
8. Assoc. Prof. Taweechai Amornsakchai	Mahidol University
9. Assoc. Prof. Apirat Laobuthee	Kasetsart University
10. Assoc. Prof. Thanyalak Chaisuwan	Chulalongkorn University
11. Assoc. Prof. Pakorn Opaprakasit	Thammasat University
12. Assoc. Prof. Panya Sunintaboon	Mahidol University
13. Asst. Prof. Kannika Sahakaro	Prince of Songkla University, Pattani Campus
14. Asst. Prof. Varawut Tangpasuthadol	Chulalongkorn University
15. Asst. Prof. Wanvimol Pasanphan	Kasetsart University
16. Asst. Prof. Winita Punyodom	Chiang Mai University

**-[PCT-7]-**

17. Dr. Chaya Chandavas
18. Dr. Pasaree Laokijcharoen
19. Dr. Wonchalerm Rungswang
20. Mr. Somsak Borrisuttanakul
21. Mr. Bamrung Jadsadaphongphaibool
22. Ms. Rattanapatum Piladang

PTT Global Chemical Public Company Limited  
 National Metal and Materials Technology Center (MTEC)  
 SCG Chemicals Company Limited  
 TPBI Public Company Limited  
 M.B.J Enterprise Company Limited  
 Plastics Institute of Thailand

**Regional Organizing Committee**

1. Dr. Robert Molloy
2. Assoc. Prof. Metha Rutnakornpituk
3. Asst. Prof. Chiraphon Chaibundit
4. Asst. Prof. Polphat Ruamcharoen
5. Asst. Prof. Rukkiat Jitchati
6. Asst. Prof. Suttinun Phongtamrug
7. Dr. Patchara Punydamoonwongsa
8. Dr. Piyaporn Na Nongkhai
9. Dr. Sunisa Suchat
10. Dr. Uthen Thubsuang
11. Ms. Boontharika Thapsukhon

Chiang Mai University  
 Naresuan University  
 Prince of Songkla University, Hat Yai Campus  
 Songkhal Rajabhat University  
 Ubon Ratchathani University  
 King Mongkut's University of Technology North Bangkok  
 Mae Fah Luang University  
 Burapha University  
 Prince of Songkla University, Surat Thani Campus  
 Walailak University  
 University of Phayao

Session Code	Title / Speaker	page
BIOP-P19	Possibility and Properties of plastic from Tacca Leontopetaloides Starch by solution blending technique <i>J. Dumwun, V. Boonchom and N. Phruksaphithak</i>	90-93
BIOP-P23	Preparation of Acetylated Cellulose for PLA/Acetylated Cellulose Biocomposite <i>T. Boonnak and K. Srikulkit</i>	94-98
<b>III. Session: Biomedical Polymers</b>		
BMED-P13	Fabrication and Characterization of Tetracycline-loaded Polyhydroxybutyrate (PHB) Microspheres Incorporated into 3D Porous Polycaprolactone (PCL) Scaffold for Tissue Engineering of Periodontal Tissues <i>S. Phuegyod, T. Amornsakchai, R. Surarit and N. Niamsiri</i>	99-104
BMED-P15	The Relation between Hydrogen Peroxide-induced Apoptosis and ECM Secreted by Chondrocytes Cultured on PCL/PHVB Scaffolds: Preliminary Study <i>A. Jaiboonma, P. Santhithai, W. Kosorn, T. Lertwimol and S. Poeaim</i>	105-110
<b>IV. Session: Rubbers and Elastomers</b>		
RUBB-O3	Viscoelastic and Mechanical Properties of Carbon Black and Aramid Pulp Hybrid SBR Composites <i>M. Nillawong, K. Suchiva, C. Sirisinha</i>	111-116
RUBB-O8	Fast Estimates of the Dirt Content in STR 20 by Near Infrared Spectroscopy <i>J. Boonyaboonya and S. Suchat</i>	117-122
RUBB-O10	Carbon Black-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates based on Graft Copolymers of Natural Rubber and Poly(Acetoacetoxyethyl methacrylate)/Polyamide12 <i>W. Nantayos, B. Thongnuanchan, N. Lopattananon, A. Titthammawong and C. Nakason</i>	196-201
RUBB-O12	Improving the Impact Strength of Epoxy Resin for UAV Propeller Applications with Epoxidized Natural Rubber <i>N. Pithaksareetham and S. Suchat</i>	123-128
RUBB-P13	Crosslink and entanglement on strain-induced crystallization and stress-strain relation of natural rubber and synthetic polyisoprene by synchrotron X-ray <i>W. Sainumsai, S. Taki and K. Suchiva</i>	129-135
RUBB-P17	<sup>1</sup> H NMR Spectroscopy Study on Bromination Reaction of Deproteinized Natural Rubber with N-bromosuccinimide <i>N. Thanadna, N. Choothong, W. Ariyawiriyanan and S. Kawahara</i>	136-139
RUBB-P18	Analysis on Epoxidation Reaction of Deproteinized Natural Rubber using Latex-state NMR spectroscopy <i>S. Buaboon, K. Sae-heng, W. Ariyawiriyanan and S. Kawahara</i>	140-145
<b>V. Session: Compounding, Blends and Composites</b>		
COMP-O1	Electrospun nanofibers of Poly-L-lactic acid) PLLA /(Graphene oxide )GO (blends <i>S. Sriwongsa, J. Manyam, P. Opaprakasit and P. Sreearunothai</i>	146-151

## Analysis on Epoxidation Reaction of Deproteinized Natural Rubber using Latex-state NMR spectroscopy

**Sirichon Buaboon<sup>1</sup>**, Kewwarin Sae-heng<sup>2</sup>, Warunee Ariyawiriyanan<sup>1\*</sup> and Seiichi Kawahara<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Klong6, Thanyaburi Pathum Thani 12110, Thailand

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology  
1603-1 Kamitomioka-cho, Nagaoka, Niigata, 940-2188, Japan

Phone +66 2549 4688, Fax +66 2549 4680, \*E-Mail: warunee.a@en.rmutt.ac.th

### Abstract

Analysis on epoxidation reaction of deproteinized natural rubber through latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy was established for *in-situ* determination of peracetic acid content and epoxy group content in latex stage. The peracetic acid was formed *in-situ* by reaction of acetic anhydride and 30%w/w hydrogen peroxide at 40°C. Then, the epoxidized natural rubber latex was prepared by epoxidation of deproteinized natural rubber (DPNR) with freshly prepared peracetic acid in latex stage. The resulting freshly prepared peracetic acid and epoxidized DPNR (EDPNR) latex was characterized through latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. The maximum peracetic acid content obtained under experimental condition was 34%v/v. It was found that the epoxidation levels were not affected by the percentage of acid added during the reaction. The epoxy group content determined through latex-state NMR spectroscopy may relate to particle size of rubber particle.

**Keywords:** Deproteinized Natural rubber, Peracetic acid content, Epoxidation, Latex-state NMR spectroscopy

### 1. Introduction

Latex epoxidations of natural rubber are heterogeneous colloid system and these two phases could control the structure of the ENR product. Thus, if the rate of epoxidation is greater than the rate of diffusion of the peracid into the particle then a heterogeneous epoxidized product would be expected [1]. Latex-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy is a powerful technique to analyze a primary structure of polymer, dispersed in water. Thus, it may be useful for *in-situ* determination of epoxy group content of epoxidized natural rubber, since epoxidation of natural rubber is performed in latex stage with peracetic acid or performic acid. In the previous work, many studies on the latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy have been reported to analysis distribution of copolymer, dry rubber content and hydrolysis of polymer [2], [3], [4]. Later, a solution-state NMR spectroscopy were reported to characterize epoxy

group content in epoxidized natural rubber (ENR) [5], [6], [7]. However, it is difficult to observe the epoxy group content in ENR since the solution-state method need to separate sol and gel. In our previous work [8], the method of quantitative analysis through latex-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy was established for *in-situ* determination of epoxy group content of epoxidized natural rubber in latex stage. It was found that the epoxy group content determined through latex-state NMR spectroscopy was proved to be the same as that determined through solution-state NMR spectroscopy.

In the present study, the latex-state NMR spectroscopy was applied for analysis both of concentration of peracetic acid and the epoxy group content in epoxidized deproteinized natural rubber (EDPNR) latex.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparation of deprotenized natural rubber (DPNR) latex

Natural rubber latex used in this study was commercial high ammonia natural rubber (HANR) latex (Golden Hope, Malaysia). The HANR latex was incubated with 0.1 w/w% urea (Nacalai Tesque Inc., 99.5%) in the presence of 1.0 w/w% sodium dodecyl sulfate (SDS) (Kishida Reagents Chemical Co. Ltd., 99%) at room temperature for 1 hour followed by centrifugation at  $10^4$  g. The cream fraction was redispersed in 1.0 w/w% SDS solution and it was centrifuged, again. Then, the cream fraction was washed twice with 0.5 and 0.1 w/w% SDS solution, respectively. The resulting DPNR latex was kept in the dark at room temperature [9].

### 2.2 Preparation of fresh peracetic acid

The fresh peracetic acid, was prepared by reaction of 30 g acetic anhydride (Nacalai Tesque Inc., 93%) at 0 °C for 30 min and drop 90 g hydrogen peroxide (Nacalai Tesque Inc., 30%) at 0 °C in the glass vessel. The reaction time was then studied by varying a stir time at 40 °C for 0, 1, 2 and 3.5 h, respectively. The concentration of fresh peracetic acid was determined by solution-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy [7].

### 2.3 Preparation of epoxidized natural rubber (EDPNR) latex

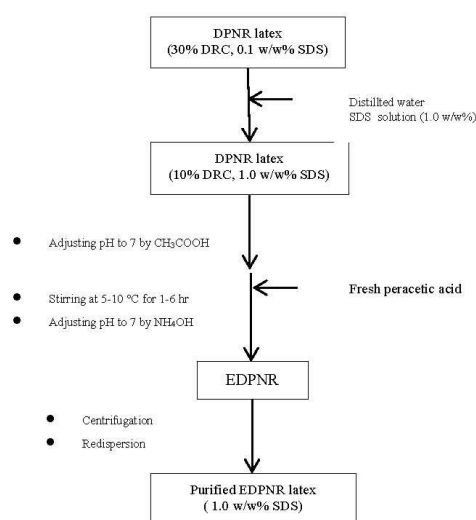
Epoxidized DPNR was prepared in latex stage. The DPNR latex was diluted to 10 w/w% DRC with distilled water and pH was adjusted to 7 with acetic acid (Nacalai Tesque Inc., 99%). Epoxidation of DPNR latex (1.0 w/w% SDS) was carried out at 5-10 °C for 1-6 hour with fresh peracetic acid. After epoxidation, pH of the latex was adjusted to 7 with ammonium hydroxide (Nacalai Tesque Inc., 28%). The EDPNR latex washed by centrifugation at  $10^4$  g. Cream fraction of the EDPNR latex was recovered and it was redispersed into 1.0 w/w% SDS solution. The resulting EDPNR latex was subjected to latex-state particle size measurement and  $^{13}\text{C}$  NMR measurement.

Schematic representation of the experimental procedure is shown in Fig. 1 [7],[10]

### 2.4 Characterization

The particle size distribution of the rubber latex was analyzed by the COULTER LS230. The particles sizes, ranging between 0.04 and 2000 nm were recorded.

Latex-state NMR measurement were carried out using a JEOL ECA-400 FT-NMR spectroscopy (Tokyo, Japan), operating at 100.40 MHz for  $^{13}\text{C}$ . The EDPNR latex with deuterium dioxide ( $\text{D}_2\text{O}$ ) was used for the measurements without further treatment.  $^{13}\text{C}$  NMR measurements were carried out at the pulse repetition time of 5 s.



**Fig. 1** Schematic representation for experimental procedure for EDPNR

## 3. Results and Discussion

The fresh peracetic acid, was prepared by reaction of acetic anhydride and hydrogen peroxide at 40 °C for 0, 1, 2 and 3.5 h., respectively. The concentration of fresh peracetic acid was determined by solution-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. A typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum for peracetic acid was shown in Fig 2. The signals appeared at 16.9, 17.8, 21.3, 170.0, 173.6 and 177.6 ppm, which were assigned to methyl carbon of remaining acetic anhydride,

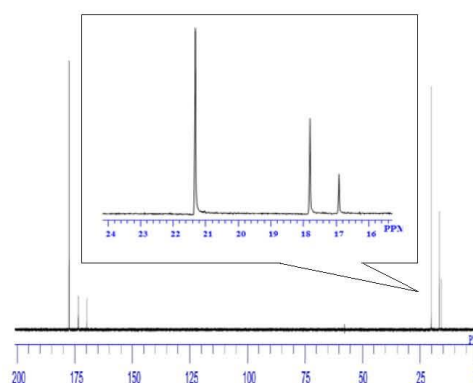




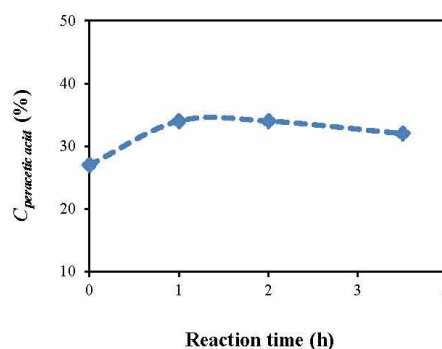
methyl carbon of peracetic acid, methyl carbon of acetic acid, quaternary carbon of acetic anhydride, quaternary carbon of peracetic acid and quaternary carbon of acetic acid, respectively. The peracetic acid content ( $C_{\text{peracetic acid}}$ ) was estimated from intensity ratio of the signals at 16.9, 17.8 and 21.3 ppm [7] as in the following equation 1.

$$C_{\text{peracetic acid}} = \frac{I_{17.8}}{I_{16.9} + I_{17.8} + I_{21.3}} \times 100 \quad (1)$$

Where  $I$  is the intensity of the signal and subscript represents chemical shift (ppm). The estimated values of concentration fresh peracetic acid was tabulated in the **Table 1**. From table 1, we performed in-situ reaction by constant a mole ratio of acetic anhydride and hydrogen peroxide at 2.7 for all sample. A concentration of the estimated peracetic acid content was plotted against reaction time as shown in **Fig.3**. It shows that the concentration of freshly prepared peracetic acid remain constant with the increasing reaction time determined by latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Then, the highest concentration of peracetic acid was applied to epoxidation reaction in DPNR latex.



**Fig. 2** Typical  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for fresh acetic acid



**Fig. 3** A plot of concentration of fresh peracetic acid

**Table 1** Estimated values of concentration content of fresh peracetic acid

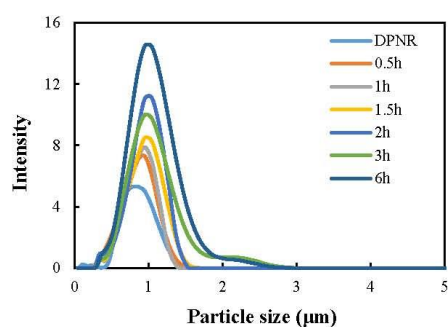
Sample	Reaction time (h)	Acetic anhydride (mole)	Hydrogen peroxide (mole)	HCOOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mole)	$C_{\text{peracetic acid}}$ (% v/v)
PAC1	0	0.3	0.8	2.7	27
PAC2	1	0.3	0.8	2.7	34
PAC3	2	0.3	0.8	2.7	34
PAC4	3.5	0.3	0.8	2.7	32

The epoxidation of DPNR latex with freshly prepared peracetic acid at  $C_{\text{peracetic acid}}$  34 %v/v was carried out at 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 and 6.0 hours, respectively. The resulting EDPNR latex was subjected to latex-state particle size measurement. A typical curve of particle size

distribution for EDPNR with various reaction time was shown in **Fig 4**. The diameter of particle size for EDPNR at  $C_{\text{peracetic acid}}$  34 %v/v were tabulated in **Table 2**. It was found that the average mean diameter of EDPNR was higher than DPNR latex at the same pH of 7 for all sample.



The average mean diameter of EDPNR was found to be increased as epoxidation time increased. The particle size was seemed to be constant at 3 to 6 hours after epoxidation. To clarify the effect of particle size on epoxidation, it is necessary to measure epoxy group content in EDPNR in latex state through  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.



**Fig. 4** A typical curve of particle size distribution for EDPNR with various reaction time.

**Table 2.** The diameter of particle size for EDPNR at  $C_{\text{peracetic acid}} 34\% \text{v/v}$ .

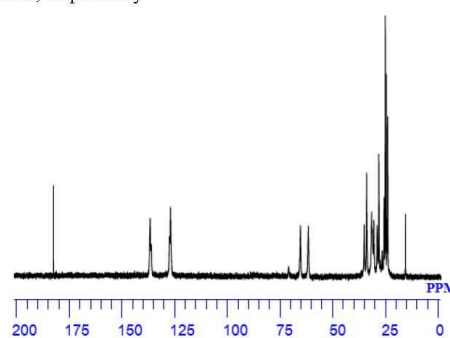
Sample	Epoxidation time (h)	Mean diameter of particle size ( $\mu\text{m}$ )
DPNR	0.0	0.83
EDPNR0.5h	0.5	0.84
EDPNR1.0h	1.0	0.86
EDPNR1.5h	1.5	0.92
EDPNR2.0h	2.0	0.95
EDPNR3.0h	3.0	1.03
EDPNR6.0h	6.0	1.03

The epoxidation of DPNR latex with freshly prepared peracetic acid with various concentration was performed at 3.0 and 6.0 hours reaction time. A typical of a latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for EDPNR were shows in **Fig. 5**. Five major signal appeared at 23.3, 26.5, 32.3, 125.1 and 135.0 ppm, which were assigned to five carbon atoms of *cis*-1,4-isoprene units, according to pervious work [8]. The latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR measurements were applied for EDPNR latexes to determine their epoxy group content. The epoxy group content of EDPNR ( $X_{\text{epoxy}}$ ) was

estimated from the intensity ratio of the signals [a], as in the following equation 2 and was given in **Table 3**

$$X_{\text{epoxy}} = \frac{I_{64.0}}{I_{64.0} + I_{125.1}} \times 100 \quad (2)$$

Where  $I$  is intensity of the signals and subscript numbers represent chemical shift (ppm). The signals at 64.0 and 125.1 ppm [a] were assigned to methane carbon of epoxidized isoprene units and that of the *cis*-1,4- isoprene units, respectively.

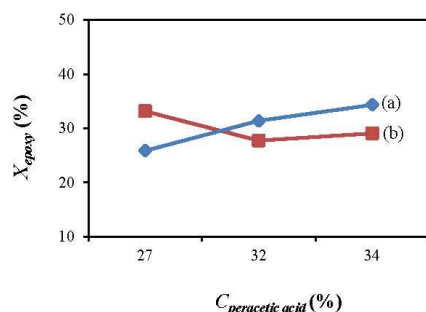


**Fig. 5** A typical of latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for EDPNR.

The peracetic acid content,  $C_{\text{peracetic acid}}$ , epoxidation time, epoxy group content,  $X_{\text{epoxy}}$ , and diameter of particle size for EDPNR were tabulated in **Table 3**. At 3 hours of epoxidation time, the estimated values of epoxy group content for EDPNR increased with increasing concentration of peracetic acid. This resulting in increased in diameter of rubber particle. It was found that the average diameter of particle size of EDPNR was vary from 0.9209 to 1.1043  $\mu\text{m}$ , no different in particle size was observed. A correlation of epoxy group content and peracetic acid content at different epoxidation time was plotted in **Fig.6**. The epoxidation level increased with increasing peracetic acid content only for 3 h, in contrast it was a bit lower as reaction time increased to 6 h. It is suggested that epoxidation levels were not affected by the percentage of acid added during the reaction but affected by reaction time.

**Table 3.** The  $C_{\text{peracetic acid}}$ , epoxidation time,  $X_{\text{epoxy}}$ , and diameter of particle size for EDPNR.

Sample	$C_{\text{peracetic acid}}$ (%)	Epoxidation time (h)	$X_{\text{epoxy}}$ (mol%)	Mean diameter of particle size ( $\mu\text{m}$ )
EDPNR-1	27	3	25.85	0.92
EDPNR-2	32	3	31.38	-
EDPNR-3	34	3	34.32	1.03
EDPNR-4	27	6	33.14	1.10
EDPNR-5	32	6	27.73	-
EDPNR-6	34	6	29.05	1.03

**Fig. 6** A plot of epoxy group content at reaction time (a) 3 h and (b) 6 h for latex-state epoxidation of DPNR.

#### 4. Conclusion

Analysis of latex epoxidation reaction was performed to determine the peracetic acid content and epoxy group content of EDPNR through latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The chemical shift values of signals of latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum for peracetic acid and EDPNR were revealed. The estimated values of the epoxy group content determined by latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy were depend on amount of peracetic acid. From  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, it was found that a moderate reaction conditions of 0.5 to 6 hours can avoid the ring-opening reactions but the longer preparation time required is not favorable. The analysis of the latex epoxidation in latex-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy was found to be applicable technique to determine a primary structure of epoxidized DPNR.

#### Acknowledgment

This work was supported for NMR measurement by Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology, Japan and a financial supported by Rajamangala University of Technology Thanyaburi, Thailand.

#### References

- [1] Gelling I.R., Tinker A.J. and Haidzir Abdul Rahman., "Solubility parameters of epoxidised natural rubbers", *J. Nat. Rubber Research* : 6, 20-29 (1991).
- [2] Fitch R.M., Gajria C and Tarcha P.J., "Acrylate polymer colloids: Kinetics of autocatalyzed hydrolysis", *Colloid Interface Science* : 71,107-117 (1979).
- [3] JD, Ang TT and Roberts, "Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of natural rubber latex", *Plastic Rubber, Material Applied* : 4, 138-139 (1979).
- [4] Kawahara S., Bushimate S., Sugiyama T., Hashimoto C., and Tanaka Y., "A Novel Method for  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopy of Polymer in Emulsion: Quantitative Analysis of Microstructure of Crosslinked Polybutadiene in Latex", *Rubber Chemistry and Technology*: 72, 844-853 (1999).
- [5] Bhattacharjee S., Bhowmick K. A., and Avasthi N. B., "Hydrogenation of epoxidized natural rubber in the presence of palladium acetate catalyst", *Polymer*: 34, 5168-5177 (1993).
- [6] Gupta S., Thames F., and Sandhya., "Synthesis and characterization of pendent hydroxy fluoroesters of secondary high molecular weight guayule rubber", *Applied Polymer Science*: 63, 1077-1089 (1997).
- [7] Saito T., Klinklai W. and Kawahara S. "Characterization of epoxidized natural rubber by 2D NMR spectroscopy" *Polymer*: vol. 48, 750-757 (2007).
- [8] Sae-heng K., Kanya T., Choothong N., Kosugi K., Ariyawiriyanan W., and Kawahara S., "Latex-state NMR spectroscopy for quantitative analysis of epoxidized deprotonized natural rubber", *Polymers for advanced technologies* : (2017).

- 
- [9] Klinklai W., Saito T., Kawahara S., Tashiro K., Suzuki Y., Sakdapipanich T.J., and Isono Y. "Hyperdeproteinized natural rubber prepared with urea" *Journal of applied polymer science*: 93, 555-559 (2004).
- [10] Klinklai W., Kawahara S., Mizumo T., Yoshizawa M. and Sakdapipanich JT. "Depolymerization and ionic conductivity of enzymatically deproteinized natural rubber having epoxy group" *European polymer journal*: 39, 1707-1712 (2003).



## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวศิริชล บัวบุญ
วัน เดือน ปีเกิด	19 เมษายน 2537
ที่อยู่	26/6 หมู่ 8 ตำบลบ้านป้อม อำเภอพระนครศรีอยุธยา จังหวัดพระนครศรีอยุธยา 13000
การศึกษา	ปริญญาตรี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
ประสบการณ์การทำงาน	ผู้ช่วยนักวิจัย (นักศึกษาฝึกงาน) สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย 2558
เบอร์โทรศัพท์	091-9906340
อีเมล	sirichon_b@mail.rmutt.ac.th

