

## บทคัดย่อ

โครงสร้างของยางธรรมชาติประกอบด้วยซิส-1,4-พอลิไอโซพรีนเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมีความต้านทานต่ำต่อออกซิเดชันและการสลายตัวด้วยโอโซนและความร้อนเนื่องจากปรากฏพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนในสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ การไฮโดรจีเนชันเป็นวิธีการสำคัญสำหรับการปรับปรุงทางเคมีเพื่อเพิ่มความต้านทานของพอลิเมอร์ต่อการสลายตัวด้วยความร้อนและออกซิเดชันให้สูงขึ้นโดยการลดปริมาณความไม่อิ่มตัวในไดอีนพอลิเมอร์หลายชนิด ไดอิมิด์ที่ผลิตจากปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่างระบบไฮดรราซีน ไฮเดรต/ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์/สารเร่งปฏิกิริยา คอปเปอร์ II ไอออน ใช้ในการไฮโดรจีเนตพอลิเมอร์ไม่อิ่มตัวในรูปลาเท็กซ์ ยางธรรมชาติลาเท็กซ์สามารถถูกไฮโดรจีเนตให้โคพอลิเมอร์ที่มีการเรียงตัว โครงสร้างแบบสลับของเอทิลีนโพรพิลีนโคพอลิเมอร์ (alternating-ethylene propylene copolymer) โดยการใช้ระบบรีดักชันไดอิมิด์ (diimide reduction system) และศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นไฮดรราซีน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และสารเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิต่อองค์ประกอบไฮโดรจีเนชัน วิเคราะห์โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไฮโดรจีเนตด้วยวิธีฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy) และโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ( $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy) จำนวนองศาไฮโดรจีเนชันด้วยเทคนิคทาง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกโทรสโกปี จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาที่ภาวะการทดลอง  $[\text{C}=\text{C}] = 0.35$  โมล,  $[\text{N}_2\text{H}_4] = 1.41$  โมล,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.12$  โมล และ  $[\text{CuSO}_4] = 0.42$  มิลลิโมล ที่อุณหภูมิ  $65^\circ\text{C}$  และใช้เวลาการทดลอง 7 ชั่วโมง จะได้ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนตที่เตรียมได้มีองศาไฮโดรจีเนชันมากที่สุด = 48.42% และนำยางธรรมชาติไฮโดรจีเนตที่ได้มาทำให้คงรูปด้วยกำมะถัน ศึกษาสมบัติเชิงกลและการบ่มเร่งของคอมพาวด์ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนตเทียบกับคอมพาวด์ยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ EPDM และยางผสม 50:50 NR/EPDM จากผลการทดลองว่า คอมพาวด์ 48%ยางธรรมชาติไฮโดรจีเนตจะแสดงพฤติกรรมการคงรูป และสมบัติเชิงกลและการบ่มเร่งด้วยโอโซนและความร้อนดีกว่าคอมพาวด์ยางธรรมชาติ

## Abstract

The structure of natural rubber (NR) is comprised of cis-1,4-polyisoprene as the major component which has poor resistance to oxidation and degradation by ozone and long term heating due to the presence of carbon-carbon double bonds in the polymer backbone. Hydrogenation is an important method of chemical modification enhancing the resistance of polymers to thermal and oxidative degradation by reducing the amount of unsaturation in various diene polymers. Diimide generated from the hydrazine hydrate/hydrogen peroxide/ $\text{Cu}^{2+}$  as catalyst system can be used to hydrogenate unsaturated polymers in latex form. Natural rubber latex (NRL) can be quantitatively hydrogenated to provide a strictly alternating ethylene-propylene copolymer using a diimide reduction system. The effects of concentration of hydrazine hydrate, hydrogen peroxide, and catalyst and reaction temperature on the degree of hydrogenation were evaluated. The hydrogenated products are characterized by FTIR and  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy. The

degree of hydrogenation has been calculated from  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopic studies. Reaction carried out under 0.35 mole NR, 1.41 mole hydrazine hydrate, 2.12 mole hydrogen peroxide, and 0.42 mmole catalyst at  $65^\circ\text{C}$  for 7 h yielded a hydrogenated natural rubber (HNR) with 48% hydrogenation degree and then was vulcanized using sulfur. The mechanical and ageing properties of the 48% HNR compound were compared with NR, EPDM, and 50:50 NR/EPDM. Compound of 48% HNR showed an improvement in cure behavior and ageing characteristic in ozone and heat compared to NR compound.

### ความสำคัญและความเป็นมาของการวิจัย

ประเทศไทยเป็นประเทศที่ผลิตยางธรรมชาติเป็นอันดับหนึ่งของโลก และมีการส่งออกยางธรรมชาติไปขายยังต่างประเทศเป็นรายใหญ่ที่สุดตั้งแต่ปี พ.ศ. 2534 เป็นต้นมา โดยส่วนใหญ่ส่งออกยางดิบแปรรูปเบื้องต้นถึง 90% ของผลผลิต และใช้เพียง 10% ผลผลิตค้มนำใช้เองในประเทศและเหลือส่งออกสร้างรายได้ สิ่งเหล่านี้เป็นการเร่งเร้าและกระตุ้นให้ทุกฝ่ายที่เกี่ยวข้องทั้งภาครัฐ ภาคเอกชน และเกษตรกรร่วมมือร่วมใจกันพัฒนากิจการยางธรรมชาติของประเทศไทยในทุกๆด้านให้เจริญก้าวหน้าอย่างค่อเนื่อง

ยางธรรมชาติมีลักษณะเด่นคือ ความยืดหยุ่น (elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับมันหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว ยางธรรมชาติยังมีสมบัติที่เชื่อมด้านการเหนียวติดกัน (tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ (assemble) ชิ้นส่วนต่างๆเข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น แม้ว่ายางธรรมชาติจะมีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆมากมาย แต่ยางธรรมชาติก็มีข้อเสียหลักคือ การเสื่อมสภาพเร็วภายใต้แสงแดด ออกซิเจน โอโซน และความชื้น เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยซิส-1,4-พอลิไอโซพรีนเป็นองค์ประกอบหลักที่มีพันธะคู่ (double bond) อยู่เป็นจำนวนมากทำให้ยางธรรมชาติไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความชื้นเป็นสารเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการส่งน้ำเข้าผลิตภัณฑ์หรือใช้น้ำยางสังเคราะห์หรือพอลิเมอร์อื่นทดแทน โดยการใช้ยางธรรมชาติในประเทศไทยส่วนใหญ่เป็นการใช้งานทางตรงกล่าวคือ เป็นการนำยางธรรมชาติผสมกับสารเคมีชนิดต่าง ๆ แล้วขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ หรืออาจจะมีการผสมกับยางสังเคราะห์เพื่อเสริมสมบัติบางอย่างที่ไม่มีในยางธรรมชาติ เช่นผสมกับยาง EPDM เพื่อเพิ่มความสามารถในการทนทานต่อภาวะการใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้น ความต้านทานต่อโอโซน และความชื้น เป็นต้น โมเลกุลยางธรรมชาติสามารถปรับปรุงโครงสร้างเพื่อให้ได้อนุพันธ์ของยางธรรมชาติที่มีสมบัติบางประการ เช่น ทำให้มีโอกาสที่จะแข่งขันการใช้ยางสังเคราะห์ที่ใช้งานเฉพาะด้านได้ เช่นการใช้ไฮโดรเจนเนชันของยางธรรมชาติเป็นยาง EDPM ที่เป็นอุดมคติ ("ideal" EPDM) ซึ่งเป็นการเติมโมเลกุลไฮโดรเจนเข้าไปในพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอนของยางธรรมชาติทำให้ยางมีสมบัติทนทานต่อความร้อนและการเสื่อมเนื่องจากรังสี

การไฮโดรเจนเนชันยางธรรมชาติเป็นเทคนิคสำคัญในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้มีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพ และใช้งานที่อุณหภูมิสูง ๆ โดยการนำยางธรรมชาติผ่านปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชันจะลดปริมาณความไม่อิ่มตัวในโครงสร้าง มีสมบัติที่ทนต่อความร้อน และปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงขึ้น ปฏิกิริยาไฮโดรเจนเนชันนี้ จะมีอยู่ 2 ระบบ คือแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic hydrogenation) และใช้สารเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrogenation) การปรับปรุงสมบัติทางเคมีด้วยวิธีการไฮโดรเจนเนชันของยางธรรมชาติที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated) ซึ่งง่ายต่อการถูกทำลายด้วยแสงหรือความร้อนสูงๆ ให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังเป็นวิธีที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการเรียงตัวของโคพอลิ-เมอร์แบบสลับ (alternating copolymer) เช่น โครงสร้างแบบสลับของเอทิลีนโพรพิลีนโคพอลิเมอร์ (ethylene propylene copolymer) เป็นต้น ในปัจจุบันได้มีการศึกษาวิจัยการไฮโดรเจนเนชันยางด้วยการใช้สารเร่งและไม่