



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การไฮโดรจิเนชั่นยางธรรมชาติอีพอกไซด์  
(Hydrogenation of Epoxidized Natural Rubber)

โดย ดร.วารุณี กลิ่นไกล และคณะ

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การไฮโดรจิเนชั่นยางธรรมชาติอีพอกไซด์  
(Hydrogenation of Epoxidized Natural Rubber)

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- |                            |                                    |
|----------------------------|------------------------------------|
| 1. ดร.วารุณี กลิ่นไกล      | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| 2. นางสาวพรสวรรค์ มีนวล    | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| 3. นางสาวจิตรา พรประสิทธิ์ | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |
| 4. นายวิศรุต ปิ่นทองพันธ์  | มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี |

ชุดโครงการ โครงการวิจัยยางพาราขนาดเล็ก (Small Project Rubber)

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)  
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

## ส่วนที่ 1 ข้อมูลโครงการ:

ชื่อโครงการ	การไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติอีพอกไซด์
สัญญาเลขที่	RDG4850003
ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน	ดร. วารุณี กลิ่นไกล
หน่วยงานต้นสังกัด	ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุและโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
โครงการเริ่มเมื่อวันที่	1 พฤศจิกายน 2548
ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์	30 กันยายน 2548
รวมเวลาที่ทำวิจัยทั้งสิ้น	10 เดือน

### แบบสรุปโครงการวิจัย (Executive Summary)

#### ความสำคัญ / ความเป็นมา

การปรับปรุงสมบัติทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยการไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของอีลาสโตเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัวให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้นเพื่อเพิ่มสมบัติความทนแสงและความร้อนแก่ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ อีพอกซิเดชันก็เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้เพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติในด้านการซึมผ่านของก๊าซ ทนน้ำมันและสารเคมี อีกทั้งยังมีความแข็งแรงสูง แต่อีพอกไซด์นั้นยังมีส่วนโครงสร้างที่ไม่อิ่มตัวส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เกิดการสลายได้ด้วยความร้อน แนวทางการแก้ปัญหาคือ การไฮโดรเจเนชันเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างพันธะให้มีความอิ่มตัวมากขึ้น การลดจำนวนพันธะคู่ทำให้ได้ยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างใหม่ที่ทนน้ำมันและการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ที่ทนน้ำมันซึ่งมีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทางคณะผู้วิจัยจึงคิดทำการวิจัยเพื่อศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรเจเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมจากยางโปรตีนต่ำโดยจะทำการศึกษาผลของโปรตีน ความเข้มข้นของยาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และตัวทำละลายที่มีต่อประสิทธิภาพการเกิดไฮโดรเจเนชัน ลักษณะทางโครงสร้างรวมถึงสมบัติเชิงความร้อนทางกายภาพ และทางกลของยางที่เตรียมได้ ซึ่งผลจากการวิจัยนี้จะเป็นปัจจัยพื้นฐานในระดับห้องทดลอง ไปจนถึงการนำไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้

#### วัตถุประสงค์โครงการ

1. เพื่อศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจิเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติทางความร้อนและทางกายภาพของยางธรรมชาติที่เตรียมได้

ผลที่ได้รับ	บรรล่วัตถุประสงค์ข้อที่.....	โดยทำให้.....
1. ทราบถึงผลของโปรตีนที่มีในยางไม่ส่งผลต่อการอีพอกซิเดชันส่วนในกรณีของการไฮโดรจิเนชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับยาง ENR	ข้อที่ 1 คือ ศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจิเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน	โดยทำให้ค่า % Epoxidation ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ส่วน %Hydrogenation ของ H-EDPNR เพิ่มขึ้นเป็น 20% เทียบกับของ H-ENR ที่ได้สูงสุด 18% ในกรณีที่หมู่อีพอกไซด์ประมาณ 27 mol% ที่สภาวะเดียวกัน
2. ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 60°C ความดัน 2 MPa เวลา 60 min และตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg	ข้อที่ 2 คือ ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ	โดยทำให้ได้ %Hydrogenation ของ H-DPNR และ H-EDPNR สูงสุดเป็น 20 % และ 24 % ตามลำดับ
3. ค่าการทนต่อความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น	ข้อที่ 3 คือ ศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของยางธรรมชาติหลังจากการไฮโดรจิเนชัน	โดยทำให้ค่า $T_{max}$ ของยาง H-EDPNR เพิ่มขึ้นเป็น 398°C จากเดิม 383°C ของยาง EDPNR

### การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำไปใช้ประโยชน์ในการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ
2. เป็นแนวทางในการต่อยอดในทางอุตสาหกรรมยาง

### การประชาสัมพันธ์

1. จะทำการตีพิมพ์ในหนังสือวารสารของคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
2. ถ้าทำทดลองให้มีข้อมูลเพิ่มมากขึ้น อาจทำการตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติได้

## บทคัดย่อ

การไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติเป็นเทคนิคสำคัญในการปรับปรุงสมบัติของยาง เช่น การทนต่อการเสื่อมสภาพและการใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ วิธีการไฮโดรจิเนชันมีการนำไปใช้กับไดอีนอียาสโตเมอร์โดยการเปลี่ยนโพลีเมอร์ประเภทไม่อิ่มตัวให้เป็นโพลีเมอร์ประเภทอิ่มตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบโฮโมจีเนียสและเฮเทอโรจีเนียส อย่างไรก็ตามการไฮโดรจิเนชันของยางที่มีหมู่ฟังก์ชัน เช่น ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ นั้นทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากหมู่ฟังก์ชันจะรบกวนหรือขัดขวางในขณะเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเทตจากยางธรรมชาติอีพอกไซด์ในงานวิจัยนี้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deprotinized Natural Rubber, DPNR) จะถูกนำมาอีพอกซิเดชันด้วยกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์โปรตีนต่ำ (epoxidized DPNR, EDPNR) จากนั้นนำมาทำการไฮโดรจิเนชันในอุปกรณ์ทำปฏิกิริยาที่ทนแรงดันสูง (High pressure autoclave) โดยการอัดก๊าซไฮโดรเจนและเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเทตที่มีหมู่อีพอกไซด์ (hydrogenated EDPNR, H-EDPNR) จะทำการวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเทต (Hydrogenated natural rubber, HNR) กับ H-EDPNR โดยใช้ FTIR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, DSC และ TGA ปริมาณของการไฮโดรจิเนชันขึ้นอยู่กับเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษพบว่าจำนวนหมู่อีพอกไซด์ของยาง EDPNR คงที่หลังจากทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และในการศึกษานี้จะทำการเปรียบเทียบปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์กับยางธรรมชาติที่ไม่มีหมู่อีพอกไซด์

## **Abstract**

Hydrogenation of natural rubber (NR) is an important technique to improve properties of the rubber, i.e. good aging resistance and high temperature usage. This has been carried out in diene elastomer by conversion of an unsaturated polymer to a saturated polymer using homogeneous and heterogeneous catalyst. However, hydrogenation of functionalized rubbers such as epoxidized NR, is quite difficult due to the functional groups interfere during the reaction. Thus, it is necessary to investigate the condition to prepare the hydrogenated rubber from ENR. In the present work, natural rubber which was deproteinized with proteolytic enzyme, was epoxidized in latex state with formic acid and hydrogen peroxide was hydrogenated in high-pressure autoclave with hydrogen gas in the presence of catalyst. The relationship between structure and properties of resulting hydrogenated NR (HNR) and epoxidized NR (HEDNR) are investigated. The hydrogenated rubber product was characterized by FTIR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy, DSC and TGA. The extent of hydrogenation was dependent upon reaction time, temperature and catalyst. There is no change in amount of epoxy group content of the EDPNR after the hydrogenation. Natural rubber was also investigated for a comparative study.

## ส่วนที่ 2 รายงานเนื้อหา:

### 1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

การปรับปรุงสมบัติทางเคมี (chemical modification) ของยางธรรมชาติเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจอย่างมาก เนื่องจาก (1) สามารถพัฒนายางธรรมชาติให้มีโครงสร้างและคุณสมบัติเฉพาะด้าน เช่น สมบัติทางกายภาพ ทางเคมี และทางความร้อน (2) สามารถทำปฏิกิริยาได้ง่ายเนื่องจากมีพันธะคู่ (3) สามารถคงคุณสมบัติที่ดีของยางธรรมชาติตั้งต้นได้ ตัวอย่างเช่น ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber) เกิดจากการปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation) ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มคุณสมบัติทางด้านการทนต่อการไหลผ่านของก๊าซ และน้ำมัน ทนต่อสารเคมี มีคุณสมบัติทางการเกาะติด ทนต่อแรงกระแทกมากขึ้น พบว่ายางธรรมชาติอีพอกไซด์สามารถทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์มากในทางอุตสาหกรรม เช่น ปะเก็น และอื่น ๆ แต่ยางธรรมชาติอีพอกไซด์จะพบปัญหาในการสลายตัว (degradation) ค่อนข้างง่ายเนื่องจากการตัดขาด (cleavage) ของพันธะคู่คาร์บอนโดยผ่านการออกซิเดชัน และการ crosslinks โดยการเปิดวงแหวนของหมู่อีพอกไซด์

การไฮโดรจีเนชันเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของอีลาสโตเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated elastomer) ซึ่งง่ายต่อการถูกทำลายด้วยแสงหรือความร้อนสูงๆ ให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้น ทำให้ยางธรรมชาติที่ได้มีสมบัติทนแสงและความร้อนได้ดีขึ้น เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ต้องใช้กลางแจ้งพบว่ายางจะเปราะและเสียสภาพได้ง่าย อีกทั้งยังเป็นวิธีที่มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมโพลิเมอร์ที่มีการเรียงตัวของโมโนเมอร์แบบสลับ (alternating copolymer) เช่น โครงสร้างแบบสลับของเอทิลีน-โพรพิลีนโคโพลิเมอร์ เป็นต้น ดังนั้นการไฮโดรจีเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์จึงคาดว่าน่าจะเพิ่มสมบัติทางด้านอายุการใช้งาน (ageing properties) ของยางดังกล่าวได้ งานวิจัยที่ผ่านมา การไฮโดรจีเนชันของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ได้ถูกศึกษาโดย Schulz และคณะ [1] และ Burfield D.R และคณะ [2] การไฮโดรจีเนชันทำในสารละลายไซโคลเฮกเซนโดยใช้เกลือของโลหะนิกเกิลและโคบอลต์ ( $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  salts) ร่วมกับสารประกอบ trialkyl aluminium เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิห้องและใช้ความดันต่ำ การทดลองพบว่าอัตราการไฮโดรจีเนชันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาและความดัน ซึ่งต่อมาได้มีการเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น palladium catalyst, calcium carbonate เป็นต้น เพื่อต้องการเพิ่มประสิทธิภาพในการไฮโดรจีเนชันในสถานะสารละลายของยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ [3-4] ต่อมา Roy และคณะ [5] ได้ศึกษาการไฮโดรจีเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ทางการค้า ที่มีหมู่อีพอกไซด์ 50 mol% ในสถานะสารละลายที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้ homogenous catalyst พบว่าสมบัติทางความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ดีขึ้น แต่ไม่พบการรายงานถึงปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการไฮโดรจีเนชัน รวมถึงโครงสร้างของยางธรรมชาติดังกล่าวที่สำคัญคือยางธรรมชาติที่ได้รายงานในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันไม่ได้มีการกำจัดโปรตีน แต่ยางธรรมชาติพบว่ามีสารที่ไม่ใช่ยางธรรมชาติ (non-rubber components) ผสมอยู่ด้วยประมาณ 6

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง เช่น โปรตีน ไขมัน และอื่นๆ ซึ่งสารเหล่านี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งโปรตีนในยางธรรมชาติได้มีการรายงานแล้วว่า จะขัดขวางการทำปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reaction) ของยางธรรมชาติให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ ซึ่งเป็นไปได้ว่าโปรตีนเป็น radical scavenger ในยางธรรมชาติ ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดต่ำลง ปัจจุบันทางคณะผู้วิจัยได้ค้นพบวิธีการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยวิธีการบ่มด้วยเอนไซม์ (enzymatic deproteinization) หรือการบ่มด้วยยูเรีย (urea treatment) ค่าของโปรตีนของยางธรรมชาติลดลงจาก 0.35 wt% เป็น 0.02 wt% และ 0.005 wt% ตามลำดับ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษาประสิทธิภาพของการไฮโดรจิเนชันในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ เพื่อเป็นการพัฒนาและปรับปรุงคุณสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น โดยเฉพาะการใช้งานของยางธรรมชาติอีพอกไซดให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 เพื่อศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจิเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน
- 2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ
- 2.3 เพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติทางความร้อนและทางกายภาพของยางธรรมชาติที่เตรียมได้

## 3. ทางเลือกและแนวทางการแก้ปัญหา

การปรับเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเป็นเทคโนโลยีที่มีความสำคัญในการปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น เพื่อประโยชน์ทั้งด้านการใช้งานให้ใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์ รวมถึงการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติอีกด้วย อีพอกซิเดชันเป็นวิธีที่สำคัญวิธีหนึ่งในการเพิ่มสมบัติด้านการทนการซึมผ่านของก๊าซ ทนน้ำมันและสารเคมี มีความแข็งแรงสูง แต่ยางธรรมชาติอีพอกไซดยังมีส่วนโครงสร้างที่ไม่อึดตัว ส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกไซดเกิดการสลายได้ง่ายด้วยความร้อน แนวทางแก้ปัญหาคือ การไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีที่น่าสนใจเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างพันธะให้มีความอึดตัวมากขึ้น การลดจำนวนพันธะคู่ทำให้ได้เป็นยางธรรมชาติโครงสร้างใหม่ที่มีสมบัติทนน้ำมันและสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ทนน้ำมันซึ่งมีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศได้ ดังนั้นจุดประสงค์ของโครงการวิจัยนี้เพื่อศึกษาการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซดที่เตรียมจากยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ โดยจะศึกษาถึงผลของโปรตีน ความเข้มข้นของยาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และตัวทำละลาย ที่มีต่อประสิทธิภาพการเกิดไฮโดรจิเนชัน คุณสมบัติทางโครงสร้าง (characterization) รวมไปถึงคุณสมบัติเชิงความร้อน ทางกายภาพ และทางกล ของยางที่เตรียมได้ ซึ่งองค์ความรู้และเทคโนโลยีที่ได้จากการวิจัยนี้จะเป็นปัจจัยพื้นฐานในการระดับห้องทดลอง ไปจนถึงการนำไปสู่ระดับอุตสาหกรรม

## 4. สารเคมี อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 4.1 วัตถุดิบและสารเคมี

4.1.1 น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (High ammonia natural rubber latex, HANR) มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 62%DRC (Dry rubber content) ผลิตโดยบริษัทนาบอนรับเบอร์

4.1.2 Proteolytic enzyme (KaO KP-3939)

4.1.3 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> analytical grade) เข้มข้น 30 % W/V ผลิตโดยบริษัท Panic Ac Quimicasa ประเทศสเปน

4.1.4 กรดฟอร์มิก เข้มข้น 99 %W/V (formic acid, glacial) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

4.1.5 สบู่ EmulwinW เข้มข้น 20%W/V เป็นสบู่ชนิดนอนไอออนิก (non-ionic surfactant) ส่วนประกอบหลักคือ อะโรมาติกพอลิไกลคอล (aromatic polyglycol) ผลิตโดยบริษัท Bayer ประเทศไทย จำกัด

4.1.6 เมททานอล (Methanal analytical grade) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน

4.1.7 คลอโรฟอร์ม (Chloroform)

4.1.8 อะซิโตน (Acetone)

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

### 4.2 อุปกรณ์ในการทดลอง

4.2.1 กรวยหยด (Measured cylinder) และ แท่งกวนสาร (magnetic bar)

4.2.2 เครื่องชั่งน้ำหนักละเอียด 4 ตำแหน่ง (Electronic balance)

4.2.3 สเตอริเซอร์ฮอตเพลท (stirrer/hot plate) ยี่ห้อ corning ประเทศสหรัฐอเมริกา

4.2.4 เตาอบสุญญากาศ ( Vacuum oven)

4.2.5 เทอร์โมมิเตอร์

4.2.6 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrophotometer, FT-IR 470) ยี่ห้อ Nicolet ประเทศสหรัฐอเมริกา

4.2.7 เครื่อง <sup>1</sup>H-NMR Spectrometer, ยี่ห้อ JOEL EX-400 MHz

4.2.8 เครื่องวิเคราะห์ทางความร้อน ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี

(Differential scanning calorimetry, DSC) รุ่น DSC7 ยี่ห้อ Perkin Elmer Co.Ltd.

4.2.9 เครื่องทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนชั้น (High Pressure Parr Reactor), ความจุ 300 มล. ความดัน 1-15 MPa ดังแสดงในรูปที่ 1

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



รูปที่ 1 อุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (High Pressure Parr Reactor)

### 4.3 การเตรียมน้ำยาง

#### 4.3.1 การเตรียมน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

นำยางธรรมชาติที่มีแอมโมเนียสูงมาบ่มด้วย 0.04 wt% เอนไซม์ย่อยโปรตีนที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หรือ บ่มด้วย 0.1 wt% Urea ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้มาทำการปั่น เพื่อแยกส่วนของยาง (cream fraction) และน้ำ (serum fraction) นำส่วนที่เป็นครีมมาละลายในสารละลาย 1wt% SDS จากนั้นทำการปั่นอีก 2 ครั้ง จะได้น้ำยางโปรตีนต่ำที่เรียกว่า deproteinized natural rubber latex (DPNR latex)

#### 4.3.2 การอีพอกซิเดชันของยาง DPNR

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

#### 4.3.3 การไฮโดรจิเนชันของยาง EDPNR

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

### 4.3 การทดสอบ

#### 4.3.1 วิธีการหาปริมาณไนโตรเจน (Nitrogen Content, wt%)

การหาปริมาณไนโตรเจนสามารถหาได้โดยวิธีการเคลดาล์ว (Kjeldahl Method) ตามมาตรฐานการทดสอบของ RRIM Test Method B7 ดังนี้ นำตัวอย่างยางหนักประมาณ 0.1 กรัม ผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst mixture) คือ potassium sulphate: copper sulphate: selenium หนัก 0.65 กรัม ใส่ในหลอดเคลดาล์วขนาด 25 มล. จากนั้นนำมาไดเจส (Digest) ด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้น ให้ความร้อนจนได้สารละลายสีออกเขียวอ่อน จากนั้นนำไปทำการกลั่นด้วยไอน้ำหลังจากเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยเอาส่วนกลั่น 10 มล.แรกทิ้งไปแล้วเก็บส่วนกลั่นที่ได้อีก 20 มล. นำมาไทเทรตด้วย 0.005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> โดยใช้ Methyl Red เป็นอินดิเคเตอร์ การหาปริมาณไนโตรเจนสามารถคำนวณได้ดังสูตรต่อไปนี้

$$\text{Nitrogen content} = \frac{(\text{ml of H}_2\text{SO}_4) \times (\text{molarity of H}_2\text{SO}_4) \times 2 \times 14}{\text{Sample weight}} \times 100$$

ซึ่ง ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เป็นปริมาณของกรดที่ไทเทรตได้หลังจากหัก blank แล้ว

#### 4.3.2 วิธีการหาค่า Glass Transition Temperature ( $T_g$ )

การหาค่า Glass transition temperature ( $T_g$ ) ทำได้โดยใช้เครื่องมือ Differential Scanning Calorimeter (DSC), DSC7 Perkin Elmer Co.,Ltd. นำสารตัวอย่างยางหนักประมาณ 10-15 มก.ใส่ลงใน aluminum pan ปิดฝา จากนั้นนำไป run ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -100°C ถึง 150°C โดยใช้ไนโตรเจนเหลว กำหนดค่าอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 5°C/min ค่า  $T_g$  หาได้จากกราฟ endothermic โดยการหาจากจุดกึ่งกลางของพีคแสดง เป็นค่า  $T_g$  midpoint



รูปที่ 2 เครื่องทดสอบหาค่า  $T_g$

#### 4.3.3 วิธีการหาค่าความหนาแน่น

การหาค่าความหนาแน่นทำได้โดยวิธีการชั่งน้ำ ชั่งอากาศ ใช้มาตรฐานอ้างอิง ASTM 792 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างมวลและปริมาตร พอลิเมอร์ที่ทราบความหนาแน่น และทำการชั่งน้ำหนักในอากาศจุ่มในไอโซโพรพานอล (Isopropanol) จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักของพอลิเมอร์ ไปแทนที่น้ำหนักของไอโซโพรพานอล มีความหนาแน่น  $0.8 \text{ g/cm}^3$

ความหนาแน่นหาได้จากการใช้ของเหลวที่ทราบความหนาแน่นที่แน่นอนซึ่งทำการชั่งน้ำหนักในอากาศและเมื่อจุ่มลงในของเหลวจากน้ำหนักทั้งสองความหนาแน่น ( $\rho_2$ ) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\rho_2 = \frac{A}{A + B} \cdot \rho_0$$

หรือ

$$\rho_2 = \frac{A}{P} \cdot \rho_0$$

เมื่อ	$\rho_2$	=	ความหนาแน่นของของแข็ง
	$\rho_0$	=	ความหนาแน่นของของเหลวที่ทดสอบที่อุณหภูมิ
	A	=	น้ำหนักของของในอากาศ
	B	=	น้ำหนักของของเมื่อจุ่มลงในของเหลว
	P	=	กำลังลอยตัวของของแข็งในของเหลวที่ทดสอบ

### วิธีการทดสอบ

1. ทำการเตรียมตัวอย่างและสารตัวกลาง
2. ทำการติดตั้งอุปกรณ์โดยติดตั้ง wave basket ในบีกเกอร์ซึ่งมีไอโซโพรพานอล บรรจุอยู่ เหนือบีกเกอร์จะเป็น gem holder
3. ติดตั้ง gem holder
4. กด tare เครื่องชั่งให้เป็นศูนย์
5. คีบตัวอย่างมาวางบน gem holder ทำการอ่านค่าจากเครื่องชั่งในหน่วยกรัม บันทึกผลการชั่งน้ำหนักนี้เป็นน้ำหนัก A ของของแข็งเมื่อชั่งในอากาศ
6. เมื่ออ่านค่าแล้วคีบตัวอย่างออกมาวางบนภาชนะที่เตรียมไว้
7. คีบตัวอย่างจากขั้นตอนที่ 5 ที่อยู่ในภาชนะที่เตรียมไว้ในขั้นตอนที่ 6 ไปวาง wave basket ซึ่งอยู่ใน ไอโซโพรพานอลทำการอ่านค่าจากเครื่องชั่งในหน่วยกรัมบันทึกผลการชั่งน้ำหนักเป็นน้ำหนัก B
8. ของของแข็งเมื่อชั่งในไอโซโพรพานอล
9. ทำการทดลองซ้ำ 2-3 ครั้ง
10. นำค่าที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นของพลาสติกนั้น



รูปที่ 3 เครื่องทดสอบหาค่าความหนาแน่น

## 5. ผลและการวิเคราะห์ผล

### 5.1 ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural Rubber, DPNR)

ตารางที่ 1 แสดงค่าปริมาณไนโตรเจน (%Nitrogen content, wt%) ของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HANR) และยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) ที่ทำการเตรียมโดยการบ่มด้วยเอนไซม์ จากการทดลองพบว่า %Nitrogen content จากเดิม 3.00 wt% ลดลงเป็น 0.017 wt% หลังจากทำการบ่ม HANR ด้วยกระบวนการที่เรียก Enzymatic Deproteinization ดังรายงานอื่นๆ [7-9] ซึ่งแนะนำได้ว่าโปรตีนที่มีอยู่ใน HANR ได้ถูกตัดสายโซ่ (cleavage) ทำให้ได้ยาง DPNR ที่มีปริมาณโปรตีนต่ำมาก

ตารางที่ 1 แสดงค่า % Nitrogen Content ของ HANR และ DPNR

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

### 5.2 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์โปรตีนต่ำ (Epoxidized DPNR, EDPNR)

ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยาง NR latex ด้วยกรดเปอร์ฟอร์มิกได้พบในรายงานแล้วว่าสามารถทำให้ได้ยางที่มีเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ต่างๆ กัน สำหรับปฏิกิริยาที่ควบคุมสภาวะกรดและเปอร์ออกไซด์ รวมทั้งอุณหภูมิและเวลาที่ตีสามารถเตรียมยางอีพอกไซด์ที่ไม่มีปฏิกิริยาอื่นๆ แทรกแซง เช่น การเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ เป็นต้น [10-11] กรณีของยาง DPNR latex ก็เช่นกัน

รูปที่ 2 แสดง FTIR สเปกตรัมของยาง EDPNR25 (25 mol% epoxy group) และ DPNR ตามลำดับ พบพีกที่ดูดกลืนคลื่นแสงของ cis-double bond ที่  $835\text{ cm}^{-1}$  ในกรณีของยาง EDPNR จะพบการดูดกลืนที่  $870\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการสั่นของหมู่อีพอกไซด์นอกเหนือจากพีกที่  $835\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีกของพันธะคู่คาร์บอน ดังนั้นเราสามารถทำการอีพอกซิเดชันยางธรรมชาติโปรตีนต่ำได้เหมือนกับกรณีของยางธรรมชาติที่มีแอมโมเนียสูงดังที่มีการรายงานมาแล้ว [12]

รูปที่ 3 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของยาง EDPNR25 เปรียบเทียบกับยาง DPNR จากรูปเราพบว่ายางที่ไม่ได้รับการอีพอกซิเดชันแสดงพีกที่ 1.6, 2.1 และ 5.1 ppm ซึ่งเป็นพีกของ methyl, methylene และ methine proton ของหน่วยไอโซพรีน หลังจากทำการอีพอกซิเดชันมีพีกปรากฏที่ 1.2 ppm และ 2.7 ppm ซึ่งเป็นพีกของ methyl และ methine proton ของหมู่อีพอกไซด์ เราสามารถ

คำนวณหาค่าเปอร์เซ็นต์อีพอกซีเดชั่น (mol% epoxy group) จากอัตราส่วนพีคที่ 2.7 ppm และ 5.1 ppm ตามลำดับ ดังสมการต่อไปนี้ [13]

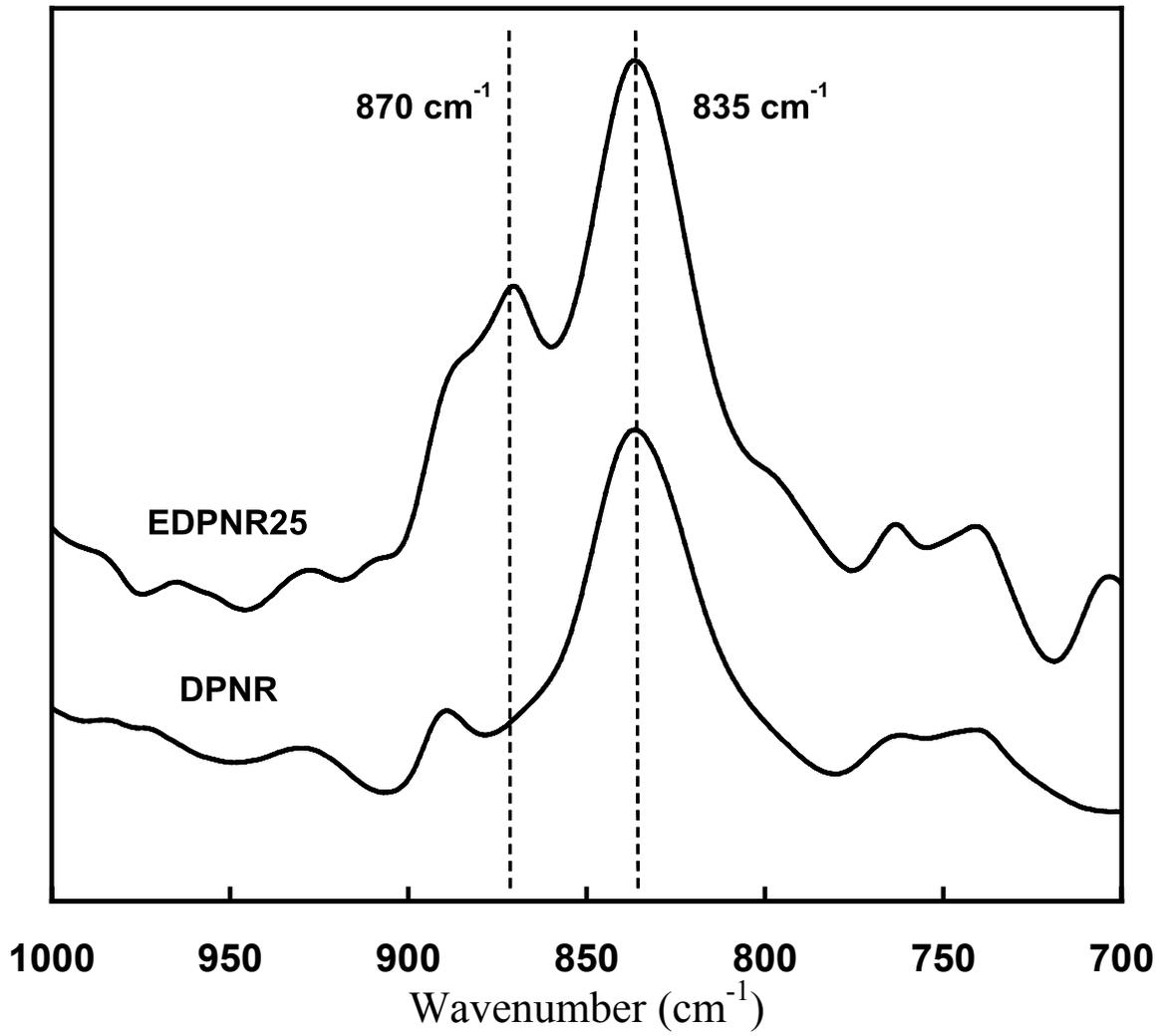
$$\text{Epoxy group content} = \frac{I_{2.7\text{ppm}}}{I_{2.7\text{ppm}} + I_{5.1\text{ppm}}} \times 100$$

ค่าเปอร์เซ็นต์หมู่เอพอกไซด์จากการทดลองแสดงอยู่ในตารางที่ 2

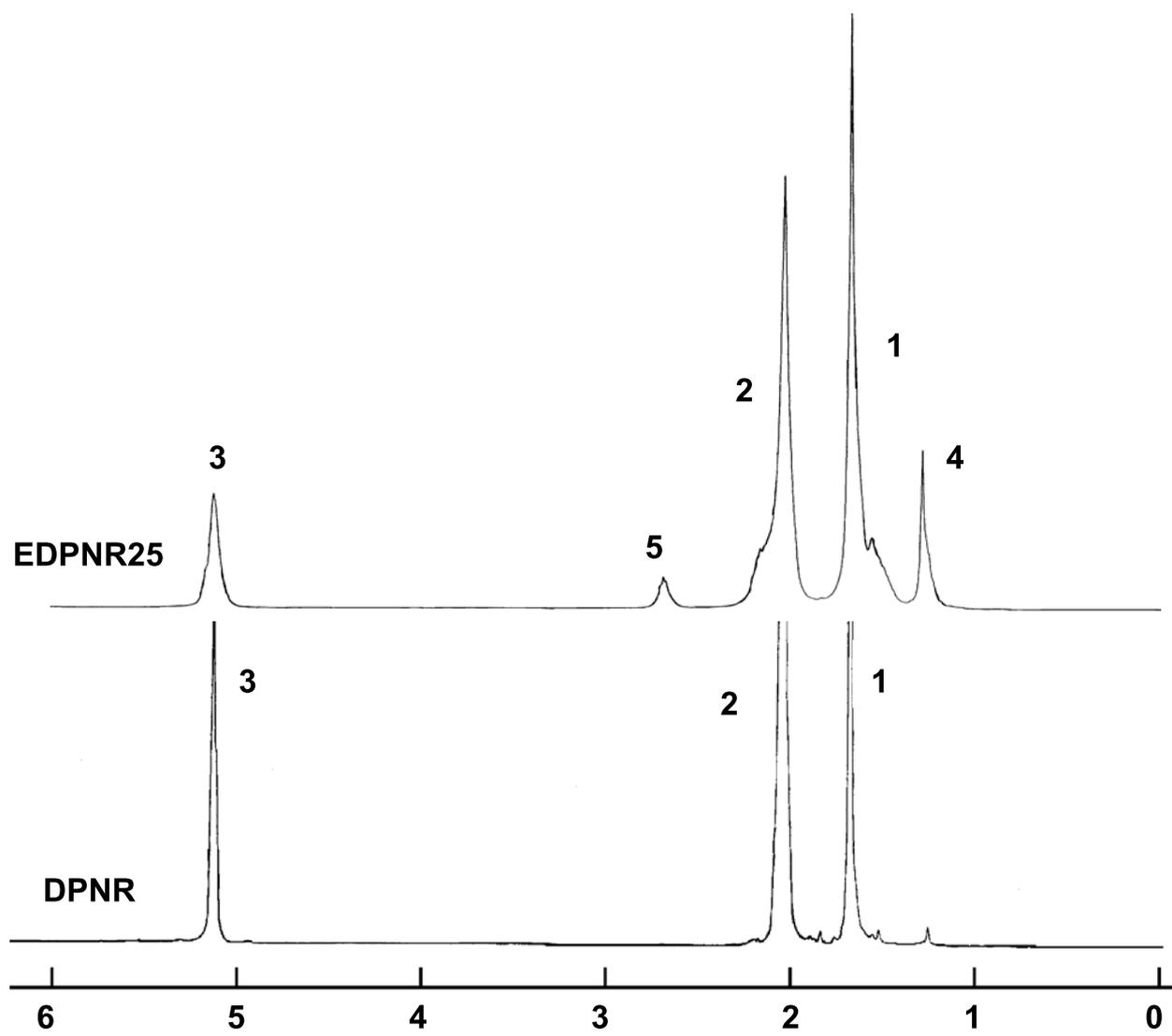
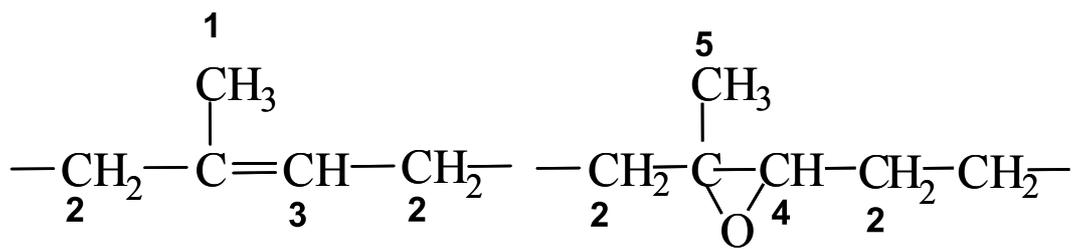
**ตารางที่ 2 Epoxidation Content of EDPNR**

Sample	Epoxy content (%mol)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
DPNR	0	-60	0.901
EDPNR10	10	-45	0.932
EDPNR15	16	-41	0.947
EDPNR20	19	-37	0.958
EDPNR25	27	-30	0.989

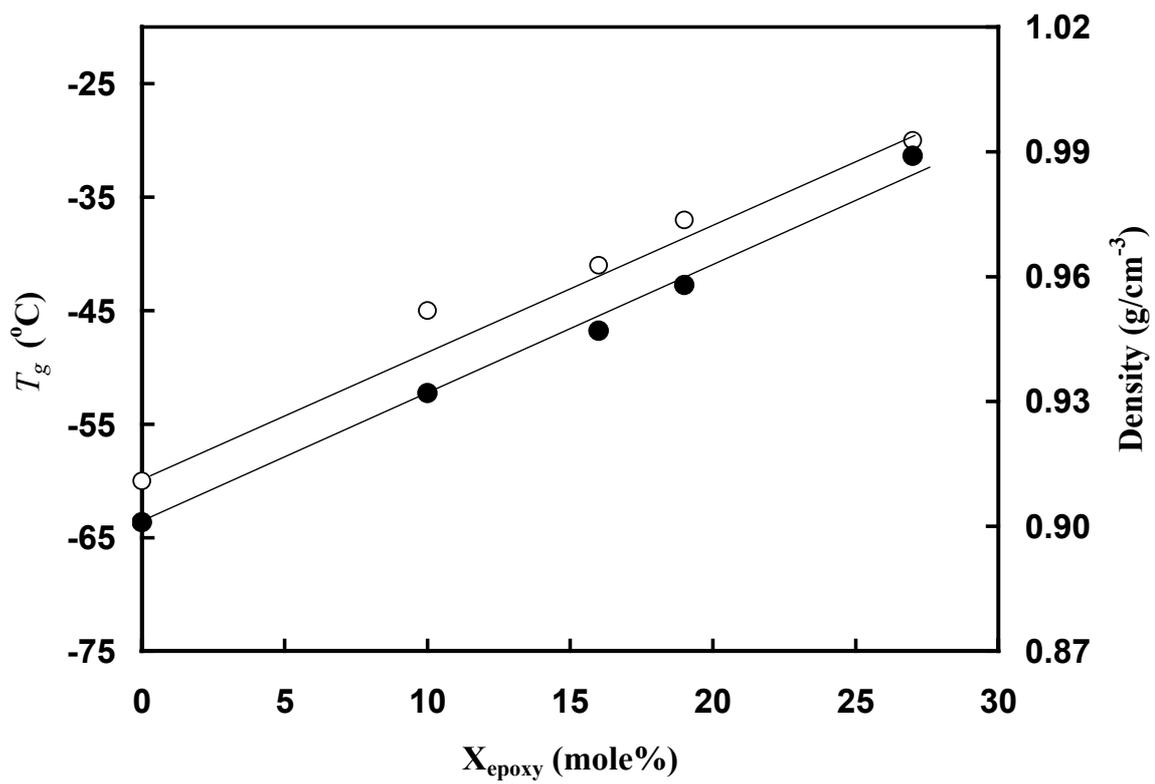
รูปที่ 4 เป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature,  $T_g$ ) ค่าความหนาแน่น (Density) กับเปอร์เซ็นต์หมู่เอพอกไซด์ในยาง EDPNR พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์หมู่เอพอกไซด์เพิ่มขึ้นตั้งแต่ 10-27 mol% ค่า  $T_g$  ก็เพิ่มในลักษณะเป็นเส้นตรง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มของหมู่ bulky group ซึ่งขัดขวางการเคลื่อนตัวของยางเมื่อได้รับความร้อน ส่วนค่าความหนาแน่นก็เพิ่มขึ้นเมื่อหมู่เอพอกไซด์เพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงเช่นกัน เนื่องมาจากการเพิ่มของหมู่เอพอกไซด์ทำให้ความหนาแน่นของยางเพิ่มขึ้นนั่นเอง



รูปที่ 2 FTIR Spectrum for EDPNR25 and DPNR



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



รูปที่ 4 Glass Transition Temperature and Density for Epoxidized DPNR

### 5.3 ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนเตดโปรตีนต่ำที่มีหมู่เอพอกไซด์ (Hydrogenated EDPNR, HEDPNR)

#### 5.3.1 ศึกษาสภาวะในการไฮโดรจิเนชั่นของยางธรรมชาติ

ทำการศึกษาสภาวะในการไฮโดรจิเนชั่น โดยเลือกใช้ตัวอย่างยางธรรมชาติเป็น High Ammonia Natural Rubber (HANA) โดยการเปลี่ยนแปลงสภาวะดังนี้คือ เวลาในการไฮโดรจิเนชั่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อุณหภูมิ และความดันที่ 2 MPa ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 3-5

วิธีการคำนวณหาค่า Degree of hydrogenation หาได้จากผลของ  $^1\text{H-NMR}$  spectrum โดยการคำนวณปริมาณหมู่พันธะคู่ของพิกที่ 5.1 ppm ซึ่งลดลงใน NR หรือ ENR เทียบกับปริมาณพันธะคู่ก่อนการไฮโดรจิเนชั่น [5]

ตารางที่ 3 ผลการวิเคราะห์หาค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชั่น ยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 40-80 °C ความดัน 2 MPa ตัวเร่ง 40 mg และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

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

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์หาค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชั่น ยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่นจาก 30-90 นาที ความดัน 2 MPa ตัวเร่ง 40 mg และอุณหภูมิ 60 °C

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

ตารางที่ 5 ผลการวิเคราะห์หาค่า % Hydrogenation และค่าความหนาแน่นของการไฮโดรจิเนชัน ยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 30-50 mg ความดัน 2 MPa อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

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

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

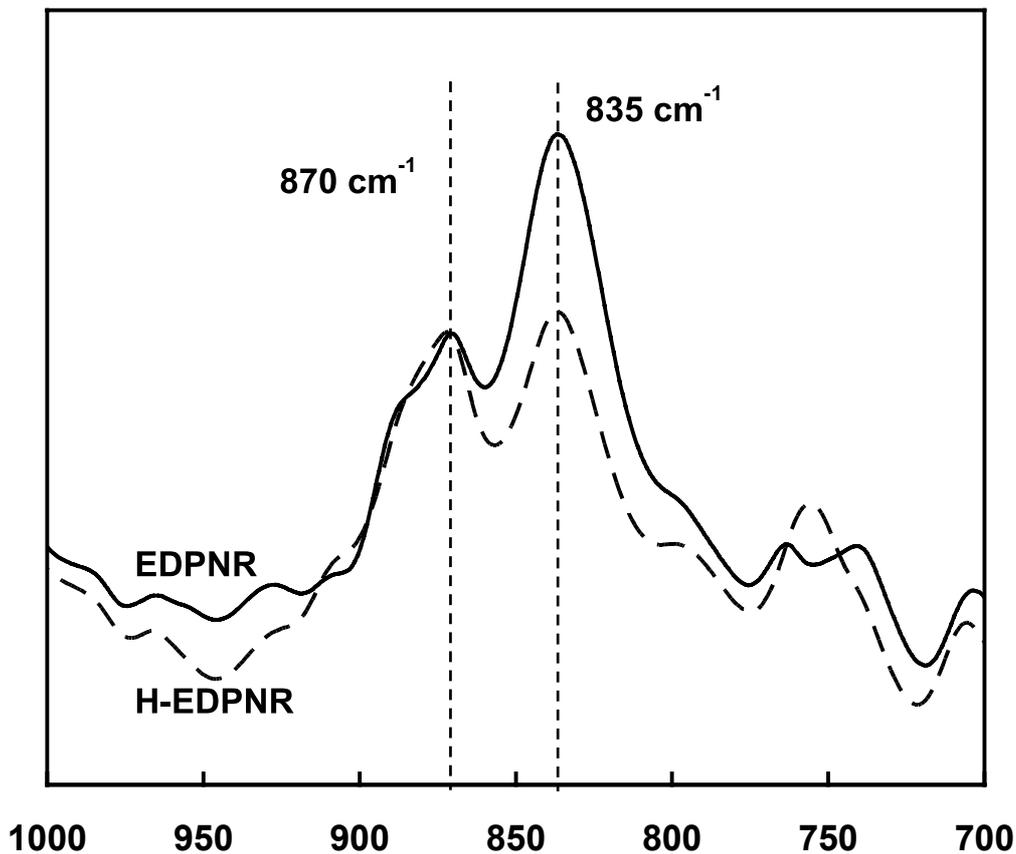
### 5.3.2 ศึกษาผลของโปรตีนต่อการไฮโดรจิเนชันในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์ (H-EDPNR)

ทำการศึกษาการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซต์ที่เตรียมได้จากข้อ 4.3.3 โดยกำหนดสภาวะในการไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg เหมือนกันทุกตัวอย่าง ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 6 จากตารางที่ 6 พบว่า H-EDPNR มีค่า %Hydrogenation สูงกว่า H-ENR ในกรณีที่มีปริมาณหมู่ฮิพอกไซต์เท่ากันคือ 27 mol% สันนิษฐานได้ว่าอาจเนื่องมาจากผลโปรตีนที่มีอยู่ในยาง จึงทำให้การไฮโดรจิเนชันในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเกิดได้ดีกว่ายางธรรมชาติที่มีโปรตีนอยู่ ในกรณีของยาง H-DPNR พบว่ามีค่า %Hydrogenation สูงกว่า H-EDPNR ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากหมู่ฟังก์ชันที่อยู่ใน EDPNR ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันซึ่งพบคล้ายๆ กับกรณีของการไฮโดรจิเนชันยาง H-NR และ H-ENR [5] ส่วนสาเหตุที่หมู่ฮิพอกไซต์ของ EDPNR เพิ่มขึ้นจาก 26 mol% เป็น 27 mol% หลังจากการไฮโดรจิเนชันนั้นอาจเนื่องมาจากความผิดพลาดในการคำนวณปริมาณของฟีกของหมู่ฮิพอกไซต์ และ cis-isoprene unit ซึ่งเชื่อมกันอยู่เล็กน้อย

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

Sample	%Epoxy Group (mol%)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ )	%Hydrogenation
DPNR	-	-60.0	0.901	-
EDPNR	26	-35.2	0.936	-
H-DPNR	-	-	0.909	24
H-EDPNR	27	-32.5	0.926	20
H-ENR	27	-32.45	0.926	18

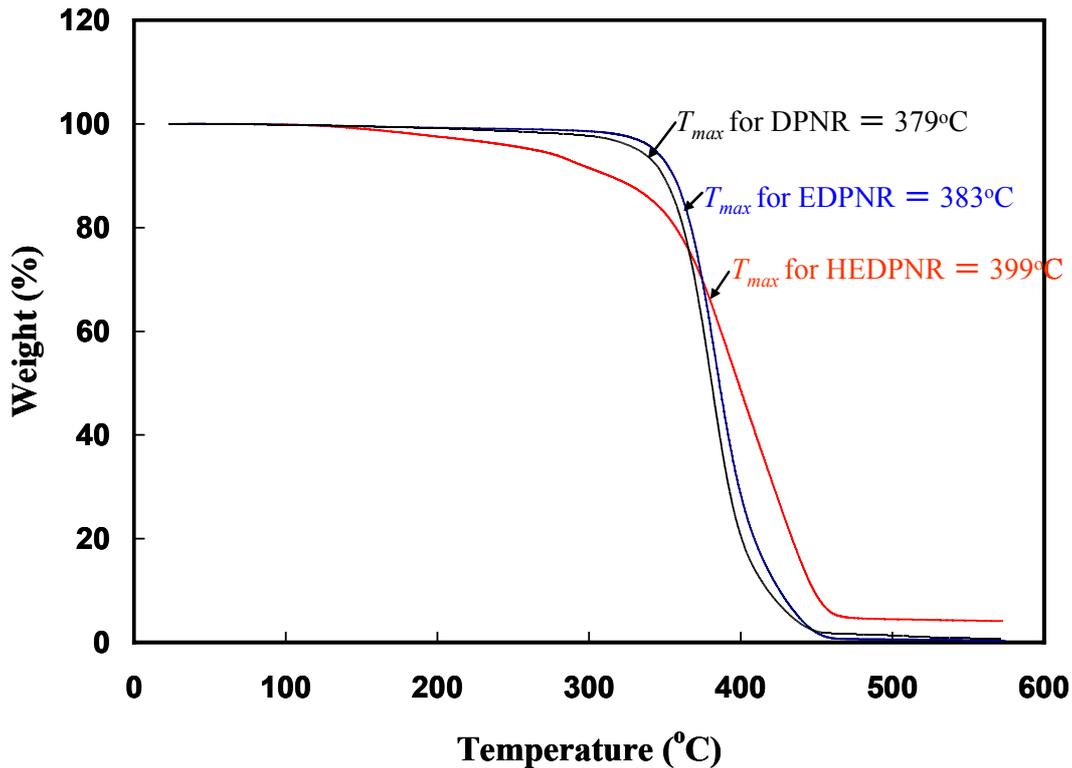
รูปที่ 5 แสดง FTIR Spectrum ของยาง EDPNR และ H-EDPNR ตามลำดับ จากรูปพบว่า ยาง EDPNR มีพีคของหมู่เอพอกไซด์ที่  $870\text{ cm}^{-1}$  และของ cis-isoprene unit ที่  $835\text{ cm}^{-1}$  แต่หลังการไฮโดรจีเนชันยาง EDPNR ที่ความดัน 2 MPa อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  และเวลา 60 นาที แล้วพบยังพีคที่  $870\text{ cm}^{-1}$  และ  $835\text{ cm}^{-1}$  แต่ระดับความเข้มข้นของการดูดกลืนแถบคลื่นแสงของพันธะคู่ของ cis-isoprene unit ที่  $870\text{ cm}^{-1}$  ลดลงแสดงว่ายังมีพันธะคู่ของ cis-isoprene unit ลงเหลืออยู่ ส่วนหมู่เอพอกไซด์ยังคงเกือบเท่าเดิมดังแสดงในตารางที่ 6 เนื่องจากการไฮโดรจีเนชันเกิดขึ้นเฉพาะที่พันธะคู่ของ cis-isoprene unit ทำให้จำนวนพันธะคู่ในยาง H-EDPNR ลดลงแต่ไม่ส่งผลต่อหมู่เอพอกไซด์ ข้อมูลที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาการไฮโดรจีเนชันของยาง ENR [5]



รูปที่ 5 FTIR Spectrum for EDPNR25 and H-EDPNR

#### 5.3.4 ศึกษาสมบัติทางความร้อนของยางไฮโดรจิเนตเทตในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ฮิพอกไซด์ (H-EDPNR)

เราทำการทดสอบสมบัติทางความร้อนของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR ที่เตรียมได้จากข้อ 5.3.3 ด้วยเครื่องมือ Thermogravimetry Analyzer (TGA) รูปที่ 6 แสดง TGA เทอร์โมแกรมของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR ตามลำดับ จากรูปพบว่า ค่าอุณหภูมิการสลายตัวของยาง DPNR, EDPNR และ H-EDPNR คือ  $379^{\circ}\text{C}$ ,  $383^{\circ}\text{C}$  และ  $399^{\circ}\text{C}$  และตามลำดับ กล่าวได้ว่าหลังจากการไฮโดรจิเนชันส่งผลทำให้ค่าการทนต่อความร้อนของยาง H-EDPNR เพิ่มมากขึ้น  $16^{\circ}\text{C}$  เมื่อเทียบกับยาง EDPNR ก่อนการไฮโดรจิเนชัน ทั้งนี้อาจอธิบายได้จากพื้นฐานที่ว่าปริมาณพันธะคู่หรือระดับของความอึดตัวในยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเทตเพิ่มขึ้น ทำให้ความคงทนต่อความร้อนหรือต่อการสลายตัวด้วยความร้อนเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง



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

## 6. สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

6.1 ผลของโปรตีนที่มีอยู่ในยางธรรมชาติชนิดความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงต่อการอิพอกซิเดชันและการไฮโดรจิเนชันมีการเปลี่ยนแปลงไม่มากนัก

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

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

## 7. เอกสารอ้างอิง

- [1] Schulz DN, Turner SR and Golub MA. *Rubb. Chem. Technol.* 1982, **55**, 809.
- [2] Burfield DR., Lim KL, Seow PK and Loo CT. Catalytic Hydrogenation of Natural Rubber. *Proceeding in International Rubber Conference, Kuala Lumpur* 1986, **2**, 47-60.
- [3] Gan SN, Subbramanian N and Yahya R. Hydrogenation of Natural Rubber Using Nickel 2-ethylhexanoate Catalyst in Combination with Triisobutylaluminium. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59(1)**, 63-70.
- [4] Singha NK, De PP and Sivaram S. Homogeneous Catalyst Hydrogenation of Natural Rubber Using  $RhCl(PPh_3)_3$ . *J. Appl. Polym. Sci.* 1997, **66(9)**, 1647-1652.
- [5] Roy S, Bhattacharjee and Gupta BR. Hydrogenation of Epoxidized Natural Rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49(3)**, 375-380.
- [6] Rubber Research Institute of Malaysia. *SMR Bulletin No. 17*, 1973.
- [7] Eng AH, Kawahara S, Tanaka Y. *J. Nat. Rubb. Res.* 1993, **8(2)**, 109.
- [8] Eng AH, Kawahara S, Tanaka Y. *J. Appl. Polym. Sci. Polym. Symp.* 1994, **53**, 5.
- [9] Eng AH, Tanaka Y, Gan SN. *J. Nat. Rubb. Res.* 1992, **7**, 152.
- [10] Roy S, Maiti BR, Gupta BR. *Polym. Reac. Eng.* 1994, **2(3)**, 215.
- [11] Ng SC, Gan LH. *Eur. Polym. J.* 1981, **17(10)**, 1073.
- [12] Eng AH, Tanaka Y, Gan SN. *J. Nat. Rubb. Res.* 1997, **12(2)**, 82.
- [13] Klinklai W, Kawahara S, Mizumo T, Yoshizawa M, Sakdapipanich JT, Isono Y, Ohno H. *Eur. Polym. J.* 2003, **39**, 1707-1712.

## 8. ข้อคิดเห็นและเสนอแนะ สกว.

1. ในส่วนข้อคิดเห็นของคณะทำงานวิจัยนี้พบอุปสรรคในการวิเคราะห์ผลให้สมบูรณ์ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงความดันในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชั่น เนื่องจากข้อต่อที่ให้ก๊าซไฮโดรเจนผ่านต้องมีการปรับปรุงใหม่โดยการผ่านก๊าซไฮโดรเจนโดยตรงจากถัง ไม่ต้องผ่าน regulator ซึ่งในการทดลองเราคงที่ความดันไว้ที่ 2 MPa ซึ่งการไฮโดรจิเนชั่นที่จะให้เปอร์เซ็นต์สูงอาจต้องเพิ่มความดัน

2. ข้อเสนอแนะเนื่องจากการศึกษาปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชั่นและไฮโดรจิเนชั่นต้องใช้ความอดทนและต้องการระยะเวลาในการเตรียมตัวอย่างและการวิเคราะห์ที่ค่อนข้างนาน ดังนั้นเวลาจึงเป็นตัวแปรสำคัญในการศึกษาข้อมูลให้ละเอียดครบถ้วน เสนอแนะถ้าเป็นไปได้ให้งานสมบูรณ์ในการลงตีพิมพ์ในวารสาร จะทำหัวข้อนี้ต่อไปในส่วนของเปลี่ยนสภาวะด้านความดันโดยไม่ขอรับใช้ค่าใช้จ่ายในส่วนของคุณค่าตอบแทนใดๆ ทั้งสิ้น แต่ในส่วนการของการซื้ออุปกรณ์ที่ทนความดันหรือสารเคมีที่ใช้จ่ายจริงถ้าเป็นไปได้จะขอทุนต่อกับ สกว. หรือทำร่วมไปหัวข้อการประยุกต์ใช้เป็นสารชนิดในในอุตสาหกรรมกาวที่เตรียมจากยางธรรมชาติ ดังเสนอในหัวข้อที่ 3

3. จากการศึกษาพบว่าตัวอย่างยางธรรมชาติที่ได้โดยดูจากลักษณะภายนอก ที่ได้จากการไฮโดรจิเนชั่นในเปอร์เซ็นต์ไม่สูงเกิน 30 % ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ออกไซด์ประมาณ 25 mol% มีความเหนียวยืดติดได้สูงอย่างเห็นได้ชัด มีความคงทนต่อการเก็บรักษา และทนความร้อนได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติและยางธรรมชาติอิมพอกซิเดชั่นธรรมดา ทางคณะทำงานวิจัยจึงมีข้อเสนอแนะถึงความเป็นไปได้ในการที่จะนำยางดังกล่าวนี้มาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมกาวที่เตรียมจากยางธรรมชาติได้

## 9. ภาคผนวก

วัตถุประสงค์ข้อที่.....	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการมา	โดยทำให้....	ผลที่ได้รับตลอดโครงการ
ข้อที่ 1 คือ ศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจิเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน	1.เตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่อตัวได้ (DPNR) 2.เตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่อีพอกไซด์ (EDPNR) 3. การไฮโดรจิเนชันของยาง DPNR, EDPNR	1. ได้ยาง H-DPNR 2. ได้ยาง H-EDPNR 3. ได้ยาง H-ENR	โดยทำให้ค่า % Epoxidation ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และ %Hydrogenation ของ H-EDPNR เพิ่มขึ้นเป็น 20% เทียบกับของ H-ENR ที่ได้ สูงสุด 18% ในกรณีที่มีหมู่อีพอกไซด์ประมาณ 27 mol% ในสภาวะเดียวกัน	ทราบถึงผลของโปรตีนที่มีในยางไม่ส่งผลต่อการอีพอกซิเดชัน ส่วนในกรณีของการไฮโดรจิเนชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับยาง ENR
ข้อที่ 2 คือศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ	จะทำการเปลี่ยนสภาวะในการไฮโดรจิเนชันของยาง คือ อุณหภูมิ เวลาในการไฮโดรจิเนชัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และความดัน	ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของ อุณหภูมิ เวลาในการไฮโดรจิเนชัน และ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ยกเว้น ความดัน	โดยทำให้ได้ %Hydrogenation สูงสุดเป็น 20-24 % ในการทดลองนี้	ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 60°C เวลา 60 min ตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg และความดันที่ 2 MPa
ข้อที่ 3 คือศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของยางธรรมชาติหลังจากการไฮโดรจิเนชัน	วัดค่าความหนาแน่น ค่า $T_g$ และค่าการสลายของยางธรรมชาติหลังจากการไฮโดรจิเนชัน	ทราบค่าความหนาแน่น ค่า $T_g$ และค่าการสลายของยางธรรมชาติหลังจากการไฮโดรจิเนชัน	โดยทำให้ค่า $T_{max}$ ของยาง EDPNR เพิ่มขึ้นจาก 383°C เป็น 398°C	ค่าการทนต่อความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น

## แบบสรุปโครงการวิจัย

สัญญาเลขที่...RDG4850003...ชื่อโครงการ...การไฮโดรจีเนชันยางธรรมชาติอีพอกไซด์.....  
หัวหน้าโครงการ...ดร. วารุณี กลิ่นไกล....สถาบัน....มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี  
โทรศัพท์.....02 549 3484-5 .....โทรสาร..02 549 3483.....  
E-mail:..... warunee@rmut.ac.th, k\_warunee@yahoo.com.....

### **ความสำคัญ / ความเป็นมา**

การปรับปรุงสมบัติทางเคมีของยางธรรมชาติด้วยการไฮโดรจีเนชันเป็นวิธีการหนึ่งในการพัฒนาและปรับปรุงสมบัติของอีลาสโตเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัวให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้นเพื่อเพิ่มสมบัติความทนแสงและความร้อนแก่ผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติ อีพอกไซด์ชนิดหนึ่งก็เป็นอีกวิธีการหนึ่งที่ใช้เพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติในด้านการซึมผ่านของก๊าซ ทนน้ำมันและสารเคมี อีกทั้งยังมีความแข็งแรงสูง แต่อีพอกไซด์นั้นยังมีโครงสร้างที่ไม่อิ่มตัวส่งผลให้ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เกิดการสลายได้ด้วยความร้อน แนวทางการแก้ปัญหาคือ การไฮโดรจีเนชันเพื่อเปลี่ยนโครงสร้างพันธะให้มีความอิ่มตัวมากขึ้น การลดจำนวนพันธะคู่ทำให้ได้ยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างใหม่ที่ทนน้ำมันและการใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ซึ่งสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ทนน้ำมันซึ่งมีราคาแพงและต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทางคณะผู้วิจัยจึงคิดทำการวิจัยเพื่อศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมจากยางโปรตีนต่ำโดยจะทำการศึกษาผลของโปรตีน ความเข้มข้นของยาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ ความดัน และตัวทำละลายที่มีต่อประสิทธิภาพการเกิดไฮโดรจีเนชัน ลักษณะทางโครงสร้างรวมถึงสมบัติเชิงความร้อนทางกายภาพ และทางกลของยางที่เตรียมได้ ซึ่งผลจากการวิจัยนี้จะเป็นปัจจัยพื้นฐานในระดับห้องทดลอง ไปจนถึงการนำไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้

### **วัตถุประสงค์โครงการ**

1. เพื่อศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจีเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน
2. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างและคุณสมบัติทางความร้อนและทางกายภาพของยางธรรมชาติที่เตรียมได้

ผลที่ได้รับ	บรรล่วัตถุประสงค์ข้อที่.....	โดยทำให้.....
1. ทราบถึงผลของโปรตีนที่มีในยางไม่ส่งผลต่อการอีพอกซิเดชันส่วนในกรณีของการไฮโดรจิเนชันเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับยาง ENR	ข้อที่ 1 คือ ศึกษาผลของโปรตีนในยางธรรมชาติต่อการไฮโดรจิเนชันก่อนและหลังการอีพอกซิเดชัน	โดยทำให้ค่า % Epoxidation ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ส่วน %Hydrogenation ของ H-EDPNR เพิ่มขึ้นเป็น 20% เทียบกับของ H-ENR ที่ได้สูงสุด 18% ในกรณีที่หมู่อีพอกไซด์ประมาณ 27 mol% ที่สภาวะเดียวกัน
2. ทราบสภาวะที่เหมาะสมในการไฮโดรจิเนชันคือ อุณหภูมิ 60°C ความดัน 2 MPa เวลา 60 min และตัวเร่งปฏิกิริยา 30 mg	ข้อที่ 2 คือ ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันหลังการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ	โดยทำให้ได้ %Hydrogenation ของ H-DPNR และ H-EDPNR สูงสุดเป็น 20 % และ 24 % ตามลำดับ
3. ค่าการทนต่อความร้อนของยางธรรมชาติอีพอกไซด์เพิ่มขึ้น	ข้อที่ 3 คือ ศึกษาสมบัติทางกายภาพและความร้อนของยางธรรมชาติหลังจากการไฮโดรจิเนชัน	โดยทำให้ค่า $T_{max}$ ของยาง H-EDPNR เพิ่มขึ้นเป็น 398°C จากเดิม 383°C ของยาง EDPNR

#### การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำไปใช้ประโยชน์ในการไฮโดรจิเนชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ
2. เป็นแนวทางในการต่อยอดในทางอุตสาหกรรมยาง

#### การประชาสัมพันธ์

1. เสนอผลงานทางวิชาการในงาน The 3<sup>rd</sup> EMSES International Symposium Eco-Energy and Material Science and Engineering Symposium, 6-9 April 2005, Chiangmai.
2. ตีพิมพ์ในหนังสือวารสารของคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี
3. เสนอผลงานทางวิชาการของ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี ครั้งที่ 22 ปี พ.ศ. 2549