

## การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยวิธีทางเคมี : การทบทวนวรรณกรรมอย่างกระชับ

ภิญโญ วงษ์ทอง<sup>1</sup>

มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ ต.องครักษ์ อ.องครักษ์ จ.นครนายก 26120

และ สุดา เกียรติกำจรวงศ์<sup>2</sup>

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ถ.พญาไท แขวงวังใหม่ เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ 10330

สำนักวิทยาศาสตร์ ราชบัณฑิตยสภา ถ.ลานพระราชวังดุสิต แขวงดุสิต เขตดุสิต กรุงเทพฯ 10300

### บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์จากแหล่งชีวภาพที่น่าสนใจและมีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติและเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์ เนื่องจากมีสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่นสูง และมีสมบัติดีเด่นในด้านอื่น ๆ ใดก็ตาม ยางธรรมชาติก็มีสมบัติด้อยหลายประการ เช่น มีความต้านทานต่อน้ำมันต่ำ ความต้านทานต่อลมฟ้าอากาศน้อย ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ ดังนั้น ความพยายามที่จะดัดแปรยางธรรมชาติไม่ว่าจะใช้วิธีเชิงเคมี หรือเชิงกายภาพ เพื่อปรับปรุงและเพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติ ขยายขอบเขตการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยาง และเพิ่มมูลค่าให้แก่ยางธรรมชาติให้มากขึ้นในเชิงพาณิชย์จึงได้อุบัติขึ้น ในบทความปริทัศน์นี้จะได้กล่าวถึงการดัดแปรยางธรรมชาติโดยวิธีทางเคมีและวิธีที่นิยมใช้กันบางวิธี ได้แก่ วิธีคลอรีเนชัน อีพ็อกซิเดชัน ไฮโดรจีเนชัน และการกราฟต์ และผลการศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติดัดแปรที่ได้ นอกจากนี้ ยังได้นำเสนอวิธีการกราฟต์ยางธรรมชาติโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งมีข้อดีในแง่ของการได้ปริมาณยางธรรมชาติกราฟต์สูงมาก ตลอดจนข้อได้เปรียบด้านอื่นๆ และยังกล่าวถึงการนำยางธรรมชาติดัดแปรเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ในผลิตภัณฑ์ยาง

**คำสำคัญ :** ยางธรรมชาติ / การดัดแปรเชิงเคมี / คลอรีเนชัน / อีพ็อกซิเดชัน / ไฮโดรจีเนชัน / การกราฟต์ / ดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน

\* Corresponding Author : ksuda@chula.ac.th

<sup>1</sup> อาจารย์ สถาบันวิจัย พัฒนา และสาธิตการศึกษา

<sup>2</sup> ศาสตราจารย์ สาขาวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์

## Chemical Modifications of Natural Rubber : A Concise Literature Review

**Pinyo Wongthong<sup>1</sup>**

Srinakharinwirot University, Ongkharak, Nakhon Nayok 26120

**and Suda Kiatkamjornwong<sup>2\*</sup>**

Chulalongkorn University, Phayathai Road, Wangmai, Patumwan, Bangkok 10330

Academy of Science, Royal Society of Thailand, Dusit Palace Ground, Dusit, Bangkok 10300

### Abstract

Natural rubber (NR), an interesting polymer from a biological source, has been used to manufacture rubber and thermoplastic elastomeric products in the rubber industry because of its high elasticity and some good advantageous properties. However, it has inherited several disadvantageous properties such as low oil resistance and low weathering resistance that limit its usage in rubber products. Therefore, attempts have extensively been made to modify the molecular structure, either chemically or physically, in order to improve and enhance the properties so as to increase the range of applications and to add commercial value to NR. This review article briefly describes the chemical reactions and techniques to modify NR molecules and their improved properties. Chemical modifications emphasizing chlorination, epoxidation, hydrogenation and grafting are described. This review also introduces a method of differential microemulsion polymerization for the grafting reaction of NR that produces a higher NR grafting yield, along with other advantages. Some suggestions for the use of these modified NRs are also given.

**Keywords :** Natural Rubber / Chemical Modification / Chlorination / Epoxidation / Hydrogenation / Grafting / Differential Microemulsion Polymerization

---

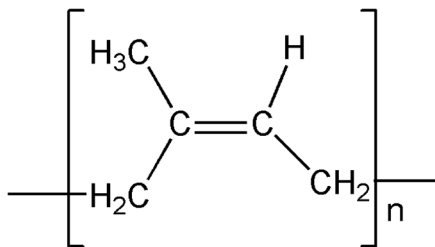
\* Corresponding Author : [ksuda@chula.ac.th](mailto:ksuda@chula.ac.th)

<sup>1</sup> Lecturer, Educational Research Development and Demonstration Institute.

<sup>2</sup> Professor of Polymer Science and Engineering, Faculty of Science.

## 1. บทนำ

ยางธรรมชาติ (Natural rubber; NR) เป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติโดยส่วนใหญ่มาจากพันธุ์ *Hevea brasiliensis* มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ เนื่องจากมีสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่น (elasticity) สูง และมีสมบัติเชิงกล (mechanical property) ที่ดี [1] โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ คือ *cis*-1, 4-polyisoprene ดังแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

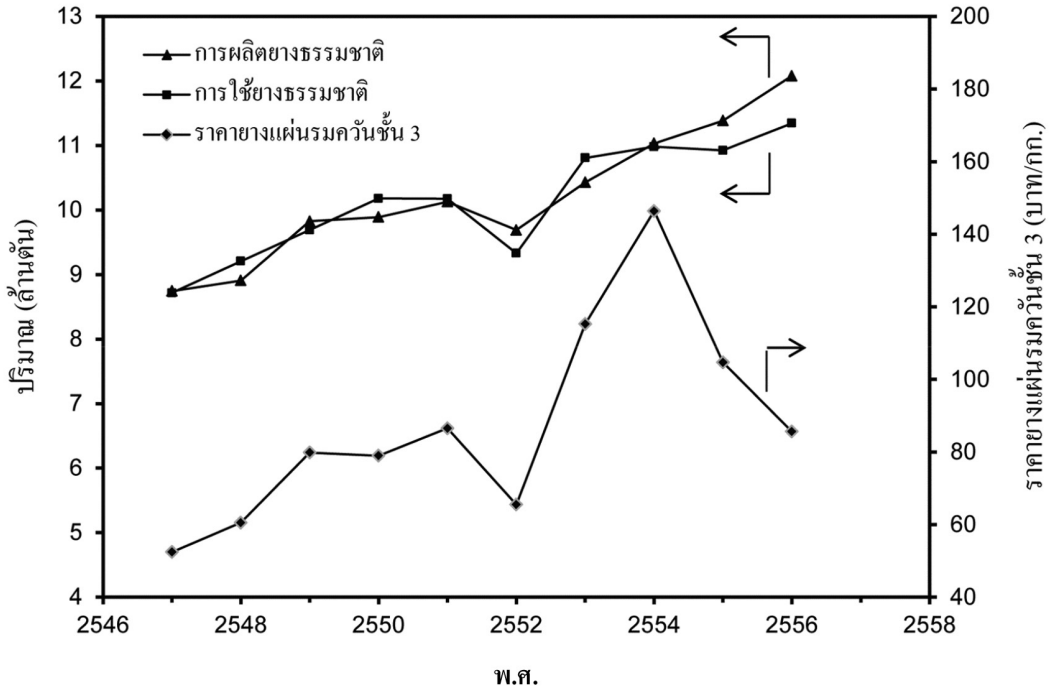
### ตารางที่ 1 ส่วนประกอบต่างๆ ในน้ำยางธรรมชาติ [2]

ส่วนประกอบ	สัดส่วน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
ยางธรรมชาติ	36.0
กรดแอมิโน	0.3
นิวทรัลลิพิด	1.0
โปรตีน	1.6
พอสโพลิพิด	0.6
คาร์โบไฮเดรต	1.5
สารอินทรีย์	0.5
น้ำ	58.5

น้ำยางธรรมชาติที่ได้จากการกรีดยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำนม มีสภาพเป็นคอลลอยด์ ในน้ำยางธรรมชาติมีส่วนประกอบหลัก 2 ส่วนคือ ส่วนที่เป็นยางแห้ง (dry rubber content) ประมาณร้อยละ 25 - 40 โดยน้ำหนัก และส่วนที่ไม่ใช่ยาง (non-rubber components) ประมาณร้อยละ 5 - 10 โดยน้ำหนัก กระจายตัวในส่วนประกอบต่างๆ ในน้ำยางธรรมชาติแสดงในตารางที่ 1 [2]

International Rubber Study Group (IRSG) [3] รายงานสถิติปริมาณการผลิตยางธรรมชาติทั่วโลก (World natural rubber production) และปริมาณการใช้ยางธรรมชาติทั่วโลก (World natural rubber consumption) (รูปที่ 2) ในรอบ 10 ปี ตั้งแต่ พ.ศ. 2547 - 2556 พบว่า ปริมาณการผลิตยางธรรมชาติทั่วโลกเพิ่มขึ้นจาก 8.74 ล้านตัน ใน พ.ศ. 2547 เป็น 12.08 ล้านตัน ใน พ.ศ. 2556 ในขณะที่ปริมาณการใช้ยางธรรมชาติทั่วโลกก็เพิ่มขึ้นจาก 8.72 ล้านตัน ใน พ.ศ. 2547 เป็น 11.34 ล้านตัน ใน พ.ศ. 2556 จากสถิติปริมาณการผลิตและการใช้ยางธรรมชาติทั่วโลกที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่า ยางธรรมชาติเป็นวัสดุที่มีความยั่งยืนและมีการคาดการณ์เกี่ยวกับยางธรรมชาติว่า จะมีอัตราการเติบโตสูงในอนาคต

แม้ว่ายางธรรมชาติมีสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่น (elasticity) การกระด้างตัว (resilience) ความทนทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) สูง และมีความแข็งแรงเชิงกล (mechanical strength) ที่ดี แต่ยางธรรมชาติก็มีสมบัติด้อยหลายประการ เช่น มีความต้านทานต่อน้ำมัน (oil resistance) ความต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขั้ว (non-polar solvent resistance) และความต้านทานต่อสภาพอากาศ (weather resistance) ต่ำ ซึ่งเป็นข้อจำกัดในการใช้งานยางธรรมชาติจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีพันธะคู่ (C=C) อยู่จำนวนมาก ทำให้ยางธรรมชาติไวต่อการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนและโอโซน โดยมีแสงแดดและความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ยางธรรมชาติเสื่อมสภาพเร็ว ดังนั้นนักวิทยาศาสตร์จึงพยายามที่จะดัดแปรยางธรรมชาติ (modification of NR) เพื่อแก้ไขข้อด้อยของยางธรรมชาติดังกล่าว การดัดแปรยางธรรมชาติเป็นวิธีที่ช่วยปรับปรุงและเพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติเพื่อขยายขอบเขตการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางให้กว้างมากขึ้น เป็นการเพิ่มปริมาณการใช้ยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมยางและถือเป็นทางเลือกใหม่ในการใช้ยางธรรมชาติแทนที่ยางสังเคราะห์ที่ขึ้นอยู่กับแหล่งปิโตรเลียมและราคาของน้ำมันและปิโตรเคมี นอกจากนี้ ปรากฏว่าราคายางแผ่นรมควันชั้น 3 ทั่วโลกนั้นมีราคาตกต่ำตั้งแต่ พ.ศ. 2554 และมีแนวโน้มที่ราคายางธรรมชาติจะถดถอยลงเรื่อยๆ (รูปที่ 2) [4]



รูปที่ 2 ปริมาณการผลิตและใช้ยางธรรมชาติทั่วโลก และราคายางแผ่นรมควันชั้น 3 ทั่วโลก [3,4]

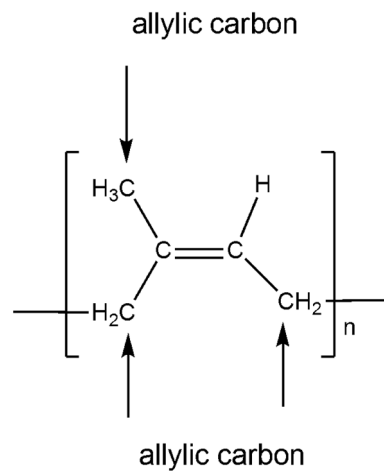
ดังนั้น การตัดแปรงยางธรรมชาติจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการสร้างมูลค่าเพิ่มให้ยางธรรมชาติมากขึ้น และหาแนวทางนำยางธรรมชาติตัดแปรงไปแทนที่ยางสังเคราะห์

นักวิทยาศาสตร์สามารถตัดแปรงโมเลกุลของยางธรรมชาติได้หลายวิธีตามการใช้งาน เช่น วิธีการตัดแปรงด้วยเทคนิคทางเคมี ทางเคมีเชิงพอลิเมอร์ ทางกายภาพ ทางกล บทความนี้จะกล่าวถึงวิธีตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอรีนชัน (chlorination) อีพ็อกซิเดชัน (epoxidation) ไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) และการกราฟต์ (grafting) ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยโมเลกุลของมอนอเมอร์อื่นสามารถเสริมคุณภาพของยางธรรมชาตินี้ เทคนิคการเกิดพอลิเมอร์ด้วยวิธีดิฟเฟอเรนเชียลไมโครอิมัลชันใช้ได้ปฏิบัติการเกิดไฮโมพอลิเมอร์ หรือกราฟต์โคพอลิเมอร์ซึ่งได้ค้นพบข้อดีหลายประการ จึงนำมาเสนอในบทความนี้ด้วย นอกจากนี้ในส่วนท้ายของบทความนี้จะยกตัวอย่างการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติตัดแปรงด้วย

**การตัดแปรงยางธรรมชาติ**

การตัดแปรงยางธรรมชาติเพื่อปรับปรุงและเพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติ เป็นกระบวนการที่น่าสนใจจึงมีการศึกษา

และวิจัยอย่างมาก เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ คือ *cis*-1, 4-polyisoprenic unit ที่มีพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน (C=C) อยู่ทุกหน่วยซ้ำ และมีแอลลิลิกคาร์บอน (allylic carbon) ซึ่งเป็นตำแหน่งคาร์บอนที่อยู่ถัดจากพันธะคู่อยู่จำนวนมาก (รูปที่ 3) [5] ดังนั้น จึงสามารถนำยางธรรมชาติไปตัดแปรงโมเลกุลได้ 2 แบบ ตามชนิดของ

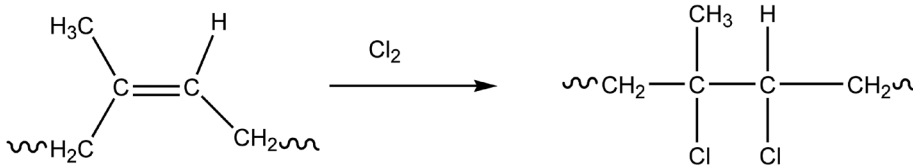


รูปที่ 3 พันธะคู่ (C=C) และตำแหน่งแอลลิลิกคาร์บอนในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ [5]

การเกิดปฏิกิริยา คือ ชนิดที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาแบบเติม (addition reaction) ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของอะตอมคาร์บอน และชนิดที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาแบบแทนที่ (substitution reaction) ที่ตำแหน่งแอลลิลิกคาร์บอน

### การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอรีเนชัน

การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอรีเนชัน ใช้ปฏิกิริยาการเติมของอะตอมคลอรีนที่ตำแหน่งพันธะคู่ของคาร์บอน (รูปที่ 4) [6] ยางธรรมชาติคลอรีเนต (chlorinated NR;



รูปที่ 4 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอรีเนชัน [6]

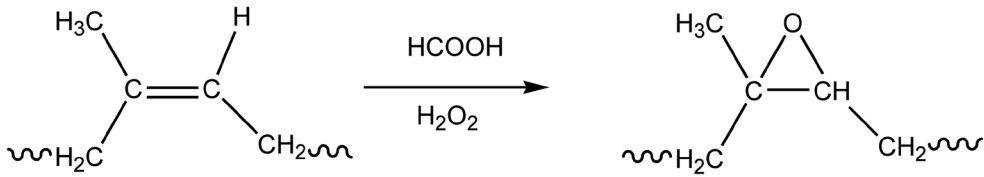
ข้าวโมง พบว่า ยางธรรมชาติคลอรีเนตที่มีปริมาณคลอรีน (chlorine content) ร้อยละ 49 - 68 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้ ปริมาณคลอรีนในยางธรรมชาติคลอรีเนต ขึ้นกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาคลอรีเนชัน เวลาทำปฏิกิริยาคลอรีเนชัน และชนิดของตัวทำละลาย Friese และคณะ [7] สามารถเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตที่มีปริมาณคลอรีนสูงร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก โดยใช้ไดคลอโรมีเทนเป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตในสภาวะสารละลายมีข้อดี คือ ง่ายต่อการควบคุมปฏิกิริยาคลอรีเนชัน ปฏิกิริยานี้เกิดเร็ว และยางธรรมชาติตัดแปรงที่ได้มีปริมาณคลอรีนสูง อย่างไรก็ตาม การเตรียมในสภาวะนี้จำเป็นต้องหาตัวทำละลายที่เหมาะสม เพื่อให้ยางธรรมชาติละลายได้สมบูรณ์ นอกจากตัวทำละลายมีราคาแพงแล้วยังอาจเป็นพิษต่อผู้ทดลองด้วย ดังนั้น นักวิจัยจึงมีความพยายามที่จะเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตโดยตรงในสภาวะน้ำยางโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย Yu และคณะ [8] ได้เตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตในสภาวะน้ำยาง โดยผ่านแก๊สคลอรีนในน้ำยางธรรมชาติที่มีการปรับค่าความเป็นกรด-เบสของระบบประมาณ 7 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่า ยางธรรมชาติคลอรีเนตที่ได้มีปริมาณ

CNR) เตรียมได้ทั้งในสภาวะสารละลาย (solution) [6, 7] และ สภาวะลาเท็กซ์ (latex) หรือบางครั้งเรียกว่า สภาวะน้ำยาง [8, 9] การเตรียมในสภาวะสารละลายทำได้โดยผ่านแก๊สคลอรีน ( $Cl_2$ ) ลงในสารละลายของยางธรรมชาติโดยใช้คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน หรือ คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นตัวทำละลายและทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิ 50 - 100 องศาเซลเซียส Amerongen และคณะ [6] เตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนต โดยใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 77 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 - 16

คลอรีนร้อยละ 65 โดยน้ำหนัก Zhong และคณะ [9] ได้ศึกษาความเป็นกรด-เบสของระบบต่อการเกิดปฏิกิริยาคลอรีเนชันในสภาวะน้ำยาง พบว่าปริมาณคลอรีนในยางธรรมชาติคลอรีเนตเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น กล่าวคือ เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 5 ชั่วโมง เป็นร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ที่เวลา 45 ชั่วโมง อุณหภูมิของปฏิกิริยาคลอรีเนชัน (30 - 70 องศาเซลเซียส) ไม่ส่งผลมากต่อปริมาณคลอรีนในยางธรรมชาติคลอรีเนต แต่ที่อุณหภูมิสูงทำให้ความสามารถในการละลายของคลอรีนในน้ำลดลง ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติคลอรีเนตในสภาวะน้ำยาง คือ 30 - 50 องศาเซลเซียส การศึกษาสมบัติทางความร้อน พบว่ายางธรรมชาติคลอรีเนตมีความเสถียรเชิงความร้อนเพิ่มขึ้น [7, 9]

### การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีอีพอกซิเดชัน

การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีอีพอกซิเดชันนั้น เป็นการเติมอะตอมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ (epoxide ring) (รูปที่ 5) [10] การมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ (epoxidized NR; ENR) ทำให้ยางมีความเป็นขั้วมากขึ้น มีความต้านทานต่อน้ำมัน



รูปที่ 5 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีอีพอกซิเดชัน [10]

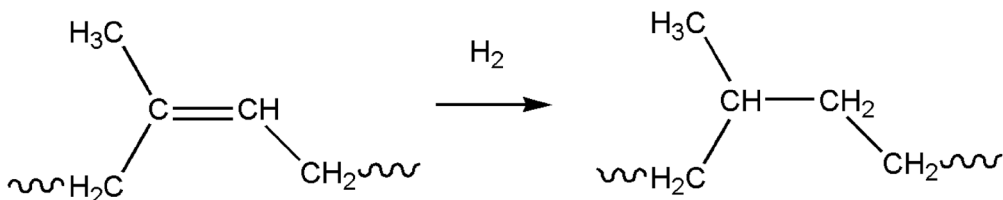
สารละลายที่ไม่มีขี้ โอโซน และการซึมผ่านของอากาศ (air permeability) ได้ดี

นักวิจัยสามารถเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ ได้ทั้งในสภาวะสารละลาย [11] และสภาวะน้ำยางลาเท็กซ์ [12-16] แต่การเตรียมในสภาวะน้ำยางมีความประหยัดและปลอดภัยจากตัวทำละลายมากกว่า Nair และคณะ [11] เตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ในสภาวะสารละลายโดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายและทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) และกรดอะซิติก ( $CH_3COOH$ ) ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ได้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ (epoxide content) ร้อยละ 10 - 50 โดยโมล ส่วนการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ในสภาวะน้ำยางโดยตรงสามารถทำได้โดยใช้กรดฟอร์มิก ( $HCOOH$ ) และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 50 - 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 - 24 ชั่วโมง ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่เตรียมได้มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ร้อยละ 5 - 65 โดยโมล ขึ้นกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและปริมาณของ  $HCOOH$  และ  $H_2O_2$  [12-16] ผลการวิจัยพบว่า ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ ส่งผลต่อค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (glass transition temperature;  $T_g$ ) และความแข็ง (hardness) ของยาง

ธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ 20 (ENR20) ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ 45 (ENR45) และยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ 65 (ENR65) ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 20, 45 และ 65 โดยโมล มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว -38.2 องศาเซลเซียส -27.8 องศาเซลเซียส และ -19.7 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของยางธรรมชาติ (-62.4 องศาเซลเซียส) สมบัติของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์มีความต้านทานต่อน้ำมันและความทนทานต่อแรงดึงสูงกว่ายางธรรมชาติ และพบว่าความทนทานต่อน้ำมันของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้น [12, 15] สิ่งที่น่าสนใจของยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ 65 คือ มีความต้านทานต่อน้ำมันใกล้เคียงกับยางไนไตรล์ (nitrile rubber) และมีความต้านทานต่อการซึมผ่านของอากาศใกล้เคียงกับยางบิวทิล (butyl rubber) [5, 12] ซึ่งน่าจะเป็นโอกาสทางตลาดที่จะใช้ยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ 65 นี้แทนยางสังเคราะห์ทั้ง 2 ชนิดในอนาคต

### การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรจิเนชัน

ไฮโดรจิเนชันเป็นวิธีที่ใช้เปลี่ยนโครงสร้างของพอลิเมอร์ประเภทไม่อิ่มตัวให้เป็นพอลิเมอร์ ประเภทอิ่มตัว (รูปที่ 6) ด้วยอะตอมไฮโดรเจนเนื่องจากยางธรรมชาติ

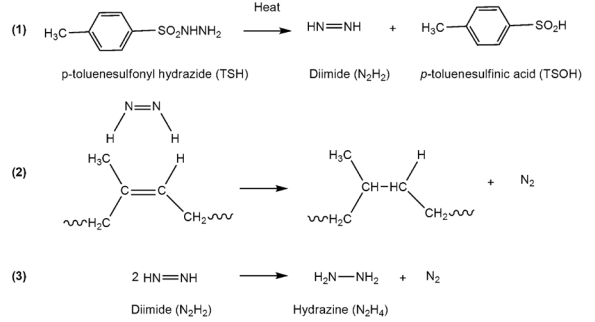


รูปที่ 6 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีไฮโดรจิเนชัน [17]



ไฮโดรจิเนต (hydrogenated NR; HNR) มีโครงสร้างโมเลกุลอิมัลชันมากขึ้น ทำให้มีสมบัติต้านทานต่อแสงและความร้อนได้ดีขึ้น

นักวิจัยสามารถเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตได้จากทั้งระบบที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic hydrogenation) [17-19] เตรียมโดยละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลายและใช้พาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์ (*p*-toluenesulfonylhydrazide; TSH) เป็นสารให้ไฮโดรเจน (hydrogenating agent) จากนั้นนำสารละลายยางธรรมชาติมารีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 115 - 155 องศาเซลเซียสในบรรยากาศไนโตรเจน เป็นเวลา 2 - 10 ชั่วโมง ได้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีระดับไฮโดรจิเนชันร้อยละ 30 - 95 ขึ้นกับความเข้มข้นของพาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์ ชนิดของตัวทำละลาย อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน Mahittikul และคณะ [17] ได้เตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตโดยใช้ไซลีนเป็นตัวทำละลายและใช้อัตราส่วนโดยโมลของ TSH/C=C มีค่า 2:1 ที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่ได้มีระดับไฮโดรจิเนชันสูงประมาณร้อยละ 95 และสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตมีอุณหภูมิสลายตัวสูงสุด ( $T_{max}$ ) ที่ 469 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าค่านี้ของยางธรรมชาติ (381 องศาเซลเซียส) แสดงว่ายางธรรมชาติไฮโดรจิเนตมีความเสถียรเชิงความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (-58.4 องศาเซลเซียส) มีค่าสูงกว่าค่านี้ของยางธรรมชาติ (-64.0 องศาเซลเซียส) กลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮโดรจิเนชันซึ่งแสดงในรูปที่ 7 [18] ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ (1) พาราโทลูอินซัลโฟนิลไฮดราไซด์แตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 135 องศาเซลเซียส ได้ไดอิมด์ (diimide;  $N_2H_2$ ) เพื่อใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันและมีพาราโทลูอินซัลโฟนิลกรด (*p*-toluenesulfonic acid; TSOH) เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ขั้นตอนที่ (2) ไดอิมด์ทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้ผลิตภัณฑ์เป็นยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตและ  $N_2$  และขั้นตอนที่ (3) เกิดปฏิกิริยาดีสพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation) ของไดอิมด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไฮดราซีน (hydrazine;  $N_2H_4$ ) และ  $N_2$  เรียกปฏิกิริยาตาม



รูปที่ 7 กลไกการเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตด้วยวิธีไฮโดรจิเนชันไดอิมด์ (diimide hydrogenation of NR) [18]

กลไกนี้ว่า วิธีไฮโดรจิเนชันไดอิมด์ (diimide hydrogenation method)

การทำไฮโดรจิเนชันยางธรรมชาติแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic hydrogenation) เป็นเทคนิคที่น่าสนใจและมีการวิจัยอย่างต่อเนื่อง [20-24] โดยทั่วไปใช้โลหะมีค่า (noble metal) เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) และนิกเกิล (Ni) หรือใช้สารประกอบของรูทีเนียม (Ru) โรเดียม (Rh) และออสเมียม (Os) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Singha และคณะ [24] ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายในการเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตโดยใช้ ทริส(ไทรฟีนิลฟอสฟีน) โรเดียมคลอไรด์ ( $RhCl(PPh_3)_3$ ) โดย  $PPh_3$  คือ ไทรฟีนิลฟอสฟีน (triphenylphosphine) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าการเตรียมโดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายให้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีระดับไฮโดรจิเนชัน ร้อยละ 88 สูงกว่าการใช้คลอโรเบนซีนได้ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเพียงร้อยละ 65 และเบนซีนให้ร้อยละ 48 เท่านั้น สมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่ได้มีเสถียรภาพเชิงความร้อนสูงกว่ายางธรรมชาติ กล่าวคือ ค่าอุณหภูมิสลายตัวสูงสุดของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตเพิ่มขึ้น เมื่อระดับไฮโดรจิเนชันเพิ่ม โดยไม่ส่งผลกระทบต่อค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว [22, 24] ดังแสดงในตารางที่ 2 Inoue และ Nishio [20] สามารถเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตที่มีระดับไฮโดรจิเนชันสูงถึงร้อยละ 100 โดยใช้ ทริส(ไทรฟีนิลฟอสฟีน) โรเดียมคลอไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 - 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 96 ชั่วโมง พบว่า สมบัติเชิงกลและความทนทานต่อการขัดถูของยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต

มีค่าสูงกว่ายางธรรมชาติและอีพีดีเอ็ม (EPDM) ส่วน Mahittikul และคณะ [23] ได้ศึกษาผลของส่วนที่ไม่ใช่ยางในน้ำยางธรรมชาติ เช่น โปรตีน ต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาของ บีส(ไตรไซโคลเฮกซิลฟอสฟีน) รูทีเนียม(เอทิลีนฟีนิล)คาร์บอนิลคลอไรด์ (Ru[CH=CH(Ph)] Cl (CO) (PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) โดย PCy<sub>3</sub> คือ ไตรไซโคลเฮกซิลฟอสฟีน (tricyclohexylphosphine) พบว่าโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (deproteinized natural rubber; DPNR) นอกจากนี้ยังพบว่ายางธรรมชาติโปรตีนต่ำมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันมากกว่ายางธรรมชาติ แสดงว่าโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติสามารถลดประสิทธิภาพของตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันได้ นั่นคือ โปรตีนทำหน้าที่เป็นสารหน่วงปฏิกิริยา (retarder) สำหรับสารริเริ่มหรือตัวเร่งปฏิกิริยา

## การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยการกราฟต์

การกราฟต์เป็นกระบวนการทางเคมีที่น่าสนใจและมีการนำมาใช้ในการตัดแปรงโมเลกุลของยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มสมบัติของยางธรรมชาติ มอนอเมอร์ที่นำมากราฟต์บนยางธรรมชาติมีหลายชนิด เช่น สไตรีน (ST) [25-28], เมทิลเมทาคริเลต (MMA) [29,30] โคมอนอเมอร์ของสไตรีนและเมทิลเมทาคริเลต (MMA-ST comonomer) [31-33], ไดเมทิลเอมีโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) [34], ไดเมทิลเมทาคริเลตออกซีเมทิลฟอสเฟต (DMMMP) [35] และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (MA) [36-46]

การกราฟต์สไตรีนบนยางธรรมชาติได้ยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน (NR-g-ST) ในระบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (emulsion polymerization) นิยมใช้สารริเริ่มแบบรีดอกซ์ของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์และเททระเอทิลีนเพนทามีนที่วิจัยของ Kongparakul [27] ได้เตรียมยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน โดยใช้สารคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/

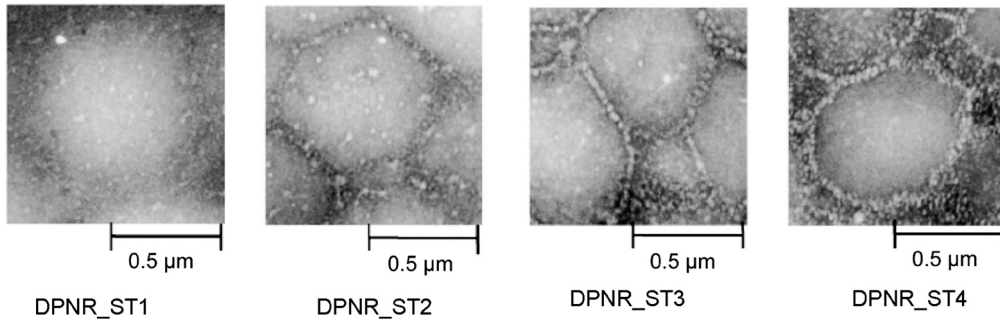
ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต [22]

ประเภท ยางธรรมชาติ	ระดับไฮโดรจิเนชัน (ร้อยละ)	อุณหภูมิเปลี่ยน สภาพแก้ว (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิสลายตัว ขั้นต้น (องศาเซลเซียส)	อุณหภูมิสลายตัว สูงสุด (องศาเซลเซียส)
ยางธรรมชาติ	0	-62	357	380
ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต 1	69	-59	397	441
ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต 2	80	-58	431	460

เททระเอทิลีนเพนทามีนเป็นสารริเริ่ม ในอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ยางธรรมชาติกราฟต์ที่ได้ประกอบด้วยยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน (NR-g-ST) ร้อยละ 53.2 พอลิสไตรีนที่ไม่ได้ถูกกราฟต์ หรือพอลิสไตรีนอิสระ (free polystyrene) ร้อยละ 36.2 และยางธรรมชาติที่ไม่เกิดการกราฟต์ หรือยางธรรมชาติอิสระ (free NR) ร้อยละ 10.4 Songsing และคณะ [28] ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เททระเอทิลีนเพนทามีน (1:0.5-1:8) ต่อค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (monomer conversion)

ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าอัตราส่วนของคิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์/เททระเอทิลีนเพนทามีน = 1:4 ให้ค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์สูงสุดร้อยละ 60 จากการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า ยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน มีสัณฐานวิทยาแบบโครงสร้างแกน-เปลือก (core-shell structure) โดยมียางธรรมชาติเป็นแกนและกราฟต์พอลิสไตรีนเป็นเปลือก Kawahara และคณะ [26] ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติโปรตีนต่ำต่อค่าการเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์และ



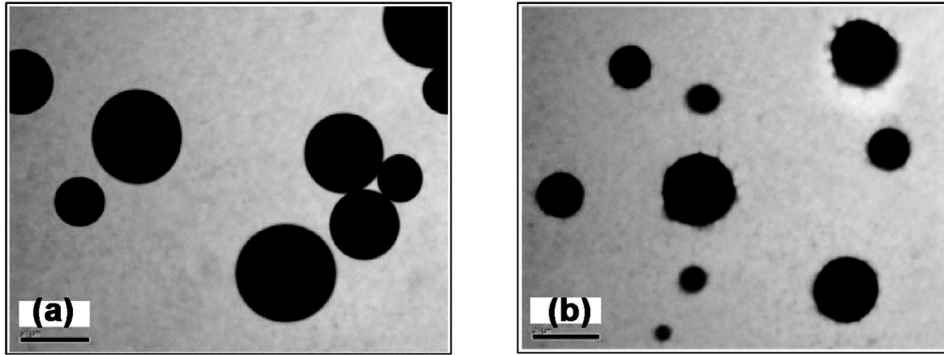


**รูปที่ 8** ภาพอิเล็กตรอนไมโครกราฟแบบส่องผ่านของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-สไตรีน ด้วยอัตราส่วนสไตรีนต่อยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5, และ 2.0 โมลต่อกิโลกรัมของยางธรรมชาติโดยใช้สัญลักษณ์เป็น DPNR\_ST1, DPNR\_ST2, DPNR\_ST3 และ DPNR\_ST4 ตามลำดับ [26]

ประสิทธิภาพการกราฟต์ โดยศึกษาที่อัตราส่วนโมลต่อกิโลกรัมของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเท่ากับ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 พบว่า ที่ความเข้มข้น 1.5 โมลต่อกิโลกรัมของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ให้ค่าการเปลี่ยนมอโนเมอร์เป็นพอลิเมอร์ร้อยละ 50 และประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดที่ร้อยละ 93 โดยโมล จากการศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-สไตรีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (รูปที่ 8) พบว่า มีอนุภาคยางธรรมชาติขนาด 0.5 ไมโครเมตร กระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์ของพอลิสไตรีน (polystyrene matrix) ที่มีความหนาประมาณ 15 นาโนเมตร ซึ่งเรียกว่า พอลิเมอร์นาโนเมทริกซ์ (nanomatrix polymer) Thiraphattaraphun และคณะ [30] ได้ศึกษาผลของตัวแปรในการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติโดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ( $K_2S_2O_8$ ) เป็นสารริเริ่ม พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มเมื่อปริมาณสารริเริ่มและมอโนเมอร์เพิ่มขึ้น แต่ที่ความเข้มข้นของสารริเริ่มสูงมากเกินไปจะเกิดพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตสูงชันด้วย ภาวะที่เหมาะสมในการกราฟต์เมทิลเมทาคริเลตบนยางธรรมชาติคือ ปริมาณเมทิลเมทาคริเลต 100 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ และปริมาณ  $K_2S_2O_8$  0.75 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยานี้นาน 8 ชั่วโมง ได้สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นแบบแกน-เปลือก โดยมียางธรรมชาติเป็นแกนกลางและพอลิเมอร์เมทิลเมทาคริเลตเป็นเปลือกล้อมรอบเม็ดยางธรรมชาติ Kangwansupamonkon

และคณะ [34] ได้ศึกษาผลของสารริเริ่มรีดอกซ์ 3 ชนิด คือ คิวมีนไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลีนเพนทามีน (CHPO/TEPA), เทอร์เชียรีบิวทิลไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลเพนตะแอมีน (t-BHP/TEPA) และโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต/โพแทสเซียมเมทาไบซัลไฟต์ ( $K_2S_2O_8 / K_2S_2O_5$ ) ในการกราฟต์ไดเมทิลเอมิโนเอทิลเมทาคริเลต (DMAEMA) บนยางธรรมชาติ พบว่าสารริเริ่มรีดอกซ์คิวมีนไฮโดรเพอร์ออกไซด์/เทตระเอทิลีนเพนทามีน ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงสุดและเกิดโฮโมพอลิเมอร์ต่ำสุด ปัจจัยที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์คือ ความสามารถในการกระจายระหว่างสารริเริ่มรีดอกซ์แต่ละชนิดกับยางธรรมชาติ และ ได้ศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิไดเมทิลเอมิโนเอทิลเมทาคริเลต (NR-g-poly(DMAEMA)) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่า มีโครงสร้างลักษณะคล้ายขนเกะอยู่บนผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ เรียกว่า "hairy structure" โดยที่ผิวอนุภาคยางธรรมชาติถูกหุ้มด้วยพอลิไดเมทิลเอมิโนเอทิลเมทาคริเลต ดังแสดงในรูปที่ 9

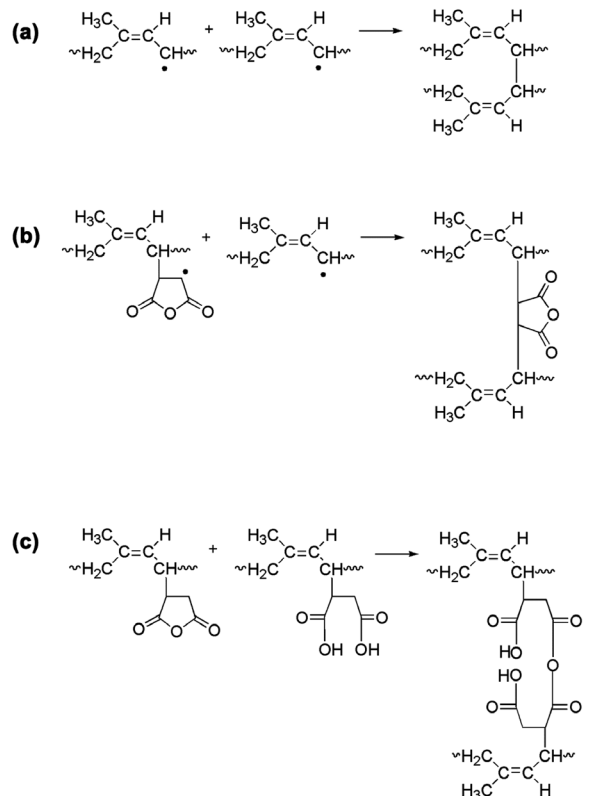
การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride ; MA) เพื่อปรับปรุงสมบัติและเพิ่มความชอบน้ำ (hydrophilicity) ให้กับโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ เป็นหัวข้อที่ได้รับความสนใจและมีการวิจัยอย่างหลากหลายมาก ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์หรือ ยางธรรมชาติเอ็มเอ็มเอ็นอาร์ (maleated NR; MNR) เตรียมได้ทั้งในสถานะหลอม [36-40]



รูปที่ 9 ภาพอิเล็กตรอนไมโครกราฟแบบส่องผ่านของ (a) ยางธรรมชาติ และ (b) ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิไดเมทิลเอมีโนเอทิลเมทาคริเลต [34]

และสภาวะสารละลาย [41-43] Kalkornsurapraee และคณะ [36] Nakason และคณะ [39] ได้เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ในสภาวะหลอมด้วยการบดผสมยางธรรมชาติ ปริมาณ 100 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ กับมาเลอิกแอนไฮไดรต์ ปริมาณ 6 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ ในเครื่องผสมระบบปิดแบบอินเตอร์เนลแมกเซอร์ (internal mixer) ซึ่งเครื่องนี้ทำงานด้วยแรงเฉือน (shearing force) เป็นหลักในการสร้างสารริเริ่มอนุมูลอิสระที่อุณหภูมิ 145 องศาเซลเซียส ความเร็วโรเตอร์ 60 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ที่ได้มีปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ (grafted MA content) ร้อยละ 2.9 โดยโมล [36] ปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรต์บนยางธรรมชาติเพิ่ม เมื่อความเข้มข้นของมาเลอิกแอนไฮไดรต์ในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณเจลเพิ่มขึ้นด้วย เมื่อปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์เพิ่มขึ้นจาก 4 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ เป็น 12 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ ปริมาณเจลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 46 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 52 โดยน้ำหนัก [39] Saelao และ Phinyocheep [41] ได้ศึกษาตัวแปรในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ในสภาวะสารละลายโดยใช้ไทลูอินเป็นตัวทำละลาย ตัวแปรที่ศึกษาคือ ปริมาณเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ (BPO) ร้อยละ 0.5 - 1.5 โดยโมล และปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์ ร้อยละ 5 - 25 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 60 - 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0 - 30 ชั่วโมง

พบว่า ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ที่ได้มีปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรต์สูงสุตร้อยละ 2.2 โดยน้ำหนัก ที่ภาวะของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรต์



รูปที่ 10 โครงสร้างโมเลกุลของเจลที่เกิดขึ้นในการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรต์ [39, 41, 44, 46]

ร้อยละ 10 โดยโมล และปริมาณเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ ร้อยละ 1.0 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่เตรียมได้ยังมีปริมาณเจลในยางธรรมชาติกราฟต์สูงถึงร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก โครงสร้างโมเลกุลของเจลหรือพอลิเมอร์เชื่อมขวาง (crosslinked polymer) (รูปที่ 10) อาจเกิดจากปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างแมโครเรดิคัลของยางธรรมชาติ (rubber macroradicals) (โครงสร้าง a) หรือ ปฏิกิริยาระหว่างแมโครเรดิคัลของยางธรรมชาติกับซัลซินิลแมโครเรดิคัล (succinyl macroradicals) (โครงสร้าง b) หรือ ปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์เอง (โครงสร้าง c) [39, 41, 44, 46] Nakason และคณะ [42] ได้รายงานว่ ปริมาณการเกาะติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์และเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ อุณหภูมิ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์เพิ่มขึ้น ภาวะที่มีปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์สูงสุดร้อยละ 3.3 โดยน้ำหนัก คือ ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ 10 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ และปริมาณเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ 3.0 ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และที่ภาวะอุณหภูมิสูง (110 องศาเซลเซียส) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน (3 ชั่วโมง) ปริมาณเจลในยางธรรมชาติกราฟต์จะเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก จากการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์พบว่า ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณ

ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการกราฟต์มากขึ้น (ตารางที่ 3) ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่มีปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์สูง ทำให้สายโซ่ของยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ มีการเคลื่อนไหว (chain mobility) และมีความยืดหยุ่น (flexibility) ลดลงยิ่งผลให้สายโซ่ของยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์มีความแข็งเพิ่มขึ้น

แม้ว่าการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติสามารถเตรียมได้ทั้งในสภาวะหลอม [36-40] และสภาวะสารละลาย [41-43] แต่ยังพบปัญหาสำคัญ คือ ไม่สามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาให้มีประสิทธิภาพอย่างที่ต้องการได้ การเตรียมในสภาวะหลอมด้วยการบดผสมยางธรรมชาติกับ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในเครื่องผสมระบบปิดแบบอินเตอร์เนลมิคเซอร์ที่อุณหภูมิสูง (>135 องศาเซลเซียส) โดยใช้สารในกลุ่มเพอร์ออกไซด์ หรือใช้แรงเฉือนในการสร้างอนุมูลอิสระของสารริเริ่ม อาจเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ แบบแข่งขันร่วมด้วย ทำให้มีประสิทธิภาพการกราฟต์ต่ำและเกิดเจลจำนวนมาก ส่วนการกราฟต์ในสภาวะสารละลายนั้น จำเป็นต้องหาตัวทำละลายที่เหมาะสมเพื่อให้ยางธรรมชาติละลายได้สมบูรณ์ เช่น โทลูอีน เฮกเซน คลอโรฟอร์ม นอกจากนี้ ตัวทำละลายนี้ยังเป็นพิษต่อผู้ทดลองและสิ่งแวดล้อมด้วย เนื่องจากยางธรรมชาติที่ผลิตได้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของน้ำยางลาเท็กซ์ ดังนั้น การใช้ระบบอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน (emulsion polymerization) เตรียมยางธรรมชาติกราฟต์โดยตรงในสภาวะลาเท็กซ์เป็นข้อได้เปรียบจากการลดขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ต้องใช้ตัวทำละลายและ

**ตารางที่ 3** อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้วของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ [42]

ตัวอย่าง	ปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (ส่วนต่อร้อยละของยางธรรมชาติ)	อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (องศาเซลเซียส)
ยางธรรมชาติ	0	-70.00
ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 1	3	-63.03
ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 2	9	-59.93
ยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ 3	10	-58.78

เป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น

ดิฟเฟอเรนเชียลโมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน หรือ ดีเอ็มพี (DMP) เป็นวิธีใหม่สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของพอลิเมอไรเซชัน [44-48] จุดเด่นของวิธีนี้ คือ ใช้สารก่ออิมัลชันซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ปริมาณน้อย และอนุภาคของพอลิเมอไรเซชันมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเทียบกับผลที่ได้จากวิธีอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม วิธีดีเอ็มพีประกอบด้วย น้ำ สารก่ออิมัลชัน สารตัวริเริ่ม และมอนอเมอร์ การเติมมอนอเมอร์ด้วยวิธีดีเอ็มพีนี้ทำได้โดยค่อยๆ หยดมอนอเมอร์ลงในระบบการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งต่างจากระบบการทำปฏิกิริยาอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม คือ การเติมมอนอเมอร์เพียงครั้งเดียว Wongthong และคณะ [44-46] ได้ประยุกต์ใช้เทคนิคดีเอ็มพีสำหรับการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติในสถานะน้ำยางลาเท็กซ์ เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการกราฟต์ดีขึ้น (ปริมาณสูงและมีปริมาณเจลต่ำ) ด้วยการแยกโปรตีนออกจากน้ำยางธรรมชาติก่อน และใช้น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมากในการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์โดยใช้สไตรีน (ST) เป็นโคมอนอเมอร์ ผลการกราฟต์โดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลโมโครอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันนี้ พบว่าการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมากเป็นยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (DPNR-g-MA) ให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงและเกิดเจลต่ำกว่าการกราฟต์โดยวิธีดั้งเดิมระหว่างมาเลอิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติเป็นยางธรรมชาติ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (NR-g-MA) จากคำนวณปริมาณการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ด้วยอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีกที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1720\text{ cm}^{-1}$  ต่อ  $836\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1720}/A_{836}$ ) โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $1720\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีก C=O ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่กราฟต์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก และตำแหน่งเลขคลื่น  $836\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีก =C-H ของยางธรรมชาติ ปรากฏว่ายางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ มีค่า  $A_{1720}/A_{836}$  มากกว่ายางธรรมชาติเป็นยางธรรมชาติ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ แสดงว่า การกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์กับยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมากมีปริมาณการเกาะติดของมาเลอิกแอนไฮไดรด์มากกว่าการกราฟต์กับยางธรรมชาติ จึงยืนยันว่ายางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก

เหมาะกับการกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์มากกว่าที่จะใช้ยางธรรมชาติที่ไม่ลดโปรตีน นอกจากนี้ ยังพบว่า การเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์จากเทคนิคดีเอ็มพีให้ประสิทธิภาพการกราฟต์และ  $A_{1720}/A_{836}$  สูงและมีปริมาณเจลต่ำกว่าเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม แสดงว่า ดีเอ็มพี เป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสำหรับการเตรียมยางธรรมชาติกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (ตารางที่ 4) การเติมสไตรีน (ST) เป็นโคมอนอเมอร์ในระบบช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการกราฟต์และเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก [45, 46] ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มเมื่อปริมาณของสไตรีนเพิ่มขึ้น แต่ที่อัตราส่วนโดยโมลของ สไตรีนต่อมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (ST/MA) สูงเกินไป ปริมาณเจลจะเพิ่มขึ้นด้วย สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์โดยใช้สไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ ได้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำกราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์-โค-สไตรีน (DPNR-g(MA-co-ST)) คือ สารริเริ่มความเข้มข้นร้อยละ 7 โดยน้ำหนักของเนื้อยางธรรมชาติแห้ง มอนอเมอร์ความเข้มข้นร้อยละ 9 โดยน้ำหนักของเนื้อยางธรรมชาติแห้ง อัตราส่วนโดยโมลของสไตรีนต่อมาเลอิกแอนไฮไดรด์ คือ 4:1 อัตราการหยดมอนอเมอร์ คือ 0.6 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิของปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียส และเวลาเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติกราฟต์ พบว่า อุณหภูมิการสลายตัวเชิงความร้อนมีค่า 436 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่ายางธรรมชาติซึ่งมีค่าเพียง 382 องศาเซลเซียส ดังนั้น การกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ช่วยเพิ่มความเสถียรทางความร้อนของยางธรรมชาติ ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้วของกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน (-56 องศาเซลเซียส) มีค่าสูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนแปลงสภาพแก้วของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก (-63 องศาเซลเซียส) เพียงเล็กน้อย

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ โดยใช้และไม่ใช้สไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ ได้แสดงในรูปที่ 11 [44-46] ในกรณีที่ไม่ใช้สไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ (รูปที่ 11 a) สารริเริ่มเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์แตกตัวด้วยความร้อนให้อนุมูลอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของยางธรรมชาติและได้แมคโคร

**ตารางที่ 4** ผลของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก วิธีการเตรียม และสไตรีนโคมอนอเมอร์ ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำมาก [44-46]

	วิธีการเตรียม	อัตราส่วน <sup>e</sup> A <sub>1720</sub> /A <sub>836</sub>	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (ร้อยละ)	ปริมาณเจล (ร้อยละโดยน้ำหนักยางธรรมชาติ)
ยางธรรมชาติ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ <sup>a</sup>	ดีเอ็มพี	0.104	50.3 ± 1.3	35.7 ± 1.6
ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ <sup>b</sup>	ดีเอ็มพี	0.430	71.0 ± 0.2	5.9 ± 0.3
ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ <sup>c</sup>	แบบดั้งเดิม	0.220	55.4 ± 2.1	19.5 ± 1.7
ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ <sup>d</sup>	ดีเอ็มพี	0.706	71.4 ± 0.2	ไม่พบเจล
ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์-โค-สไตรีน <sup>d</sup>	ดีเอ็มพี	1.894	79.3 ± 1.0	11.5 ± 1.6

<sup>a</sup> เตรียมด้วยเทคนิคดีเอ็มพี ใช้เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และใช้อัตราการหยดมอนอเมอร์ 0.2 มิลลิลิตรต่ออนาที

<sup>b</sup> เตรียมด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันแบบดั้งเดิม ใช้เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และเติมมอนอเมอร์หมดเพียงครั้งเดียว

<sup>c</sup> เตรียมด้วยเทคนิคดีเอ็มพี ใช้เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และใช้อัตราการหยดมอนอเมอร์ 0.6 มิลลิลิตรต่ออนาที

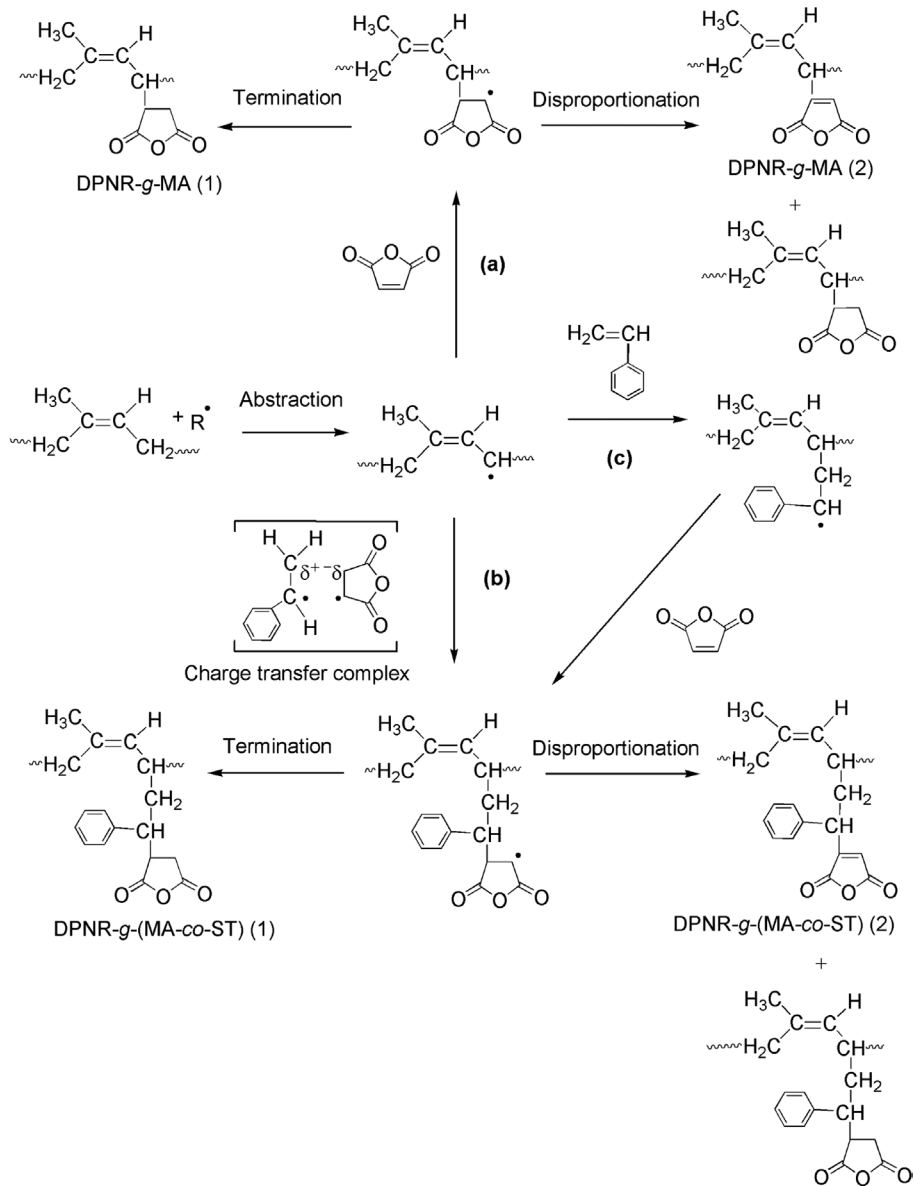
<sup>d</sup> เตรียมด้วยเทคนิคดีเอ็มพี ใช้เบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ ร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก และมาเลอิกแอนไฮไดรด์ ร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนของสไตรีนต่อมาเลอิกแอนไฮไดรด์ = 4:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และใช้อัตราการหยดมอนอเมอร์ 0.6 มิลลิลิตรต่ออนาที

<sup>e</sup> อัตราส่วนพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1720 cm<sup>-1</sup> และ 836 cm<sup>-1</sup> จากเทคนิคเอฟทีไออาร์

แรดิคัลของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำและมาเลอิกแอนไฮไดรด์ จึงเข้าทำปฏิกิริยากัน ได้แรดิคัลซัลฟิเนลและไดแมคโครแรดิคัลยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์ ไปจนถึงขั้นสุดท้ายจะเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบคู่ควบ (coupling termination) และแบบดิสพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation termination) ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์

ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาในกรณีที่มีสไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ มี 2 แบบ คือ แบบที่ 1) ปฏิกิริยาเกิดผ่านสารประกอบเชิงซ้อนแบบถ่ายโอนประจุ (charge transfer complex; CTC) ระหว่างสไตรีนกับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (รูปที่ 11 b) และ แบบที่ 2) สไตรีนเข้าทำปฏิกิริยากับแมคโครแรดิคัลของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำได้สไตรีนแมคโครแรดิคัลบนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ มาเลอิกแอน





**รูปที่ 11** กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้และไม่ใช้สไตรีนเป็นโคมอนอเมอร์ [44-46]

ไฮโดรตัจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้เรดิคัลกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์-โค-สไตรีน และได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ-กราฟต์-มาเลอิกแอนไฮไดรด์-โค-สไตรีน (DPNR-g-(MA-co-ST)) โดยเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดแบบปฏิกิริยาขั้นลิ้นสุดปฏิกิริยาแบบคู่ควมและแบบดิสพรอพอร์ชันเนชัน (รูปที่ 11 c)

**การใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติดัดแปร**

ยางธรรมชาติดัดแปรนั้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมยางได้หลากหลาย ยางธรรมชาติคลอรีเนตมีสมบัติเด่นด้านความทนทานต่อการซึมผ่านของน้ำและสารละลายกรด-เบส สามารถใช้ประโยชน์เป็นสารเคลือบผิวเพื่อป้องกันการผุกร่อนของวัสดุ



ยางธรรมชาติอีพ็อกไซด์มีความทนทานต่อน้ำมัน โอโซน และการซึมผ่านของอากาศได้ดี สามารถนำไปประยุกต์ในอุตสาหกรรมกาว หรือกาวยึดติด (adhesives) แผ่นรองรองเท้า (shoe soles) ยางในของยางรถยนต์ (tire inner tubes) ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนตมีสมบัติทนทานต่อรังสี แสง และความร้อนได้ดี ดังนั้น มักนำยางนี้ไปใช้งานเกี่ยวกับวัสดุที่ต้องการสมบัติที่ทนความร้อนและทนแสง ส่วนกราฟต์ โคลพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติสามารถนำไปผสมกับเทอร์โมพลาสติกได้ยางธรรมชาติกราฟต์กระจายในเมทริกซ์พลาสติกที่มีชื่อเรียกว่า เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ หรือใช้ยางธรรมชาติกราฟต์นี้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ (blend compatibilizer) ของยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติก

ยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน-โค-เมทิลเมทาคริเลต สามารถนำไปผสมกับเรซินอะคริลิก (acrylic resin) [32] หรือพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) [33] เพื่อได้สมบัติของยางธรรมชาติคอมพาวนด์ การเติมยางธรรมชาติ-กราฟต์-สไตรีน-โค-เมทิลเมทาคริเลต ปริมาณ 0.5 - 4 ส่วนของวิทยาศาสตร์พลาสติก สามารถเพิ่มสมบัติความทนทานต่อแรงดึง การยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) และความทนแรงกระแทกแบบชาร์ปี (Charpy impact strength) ของพอลิเมอร์ได้ ยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิเมทิลเมทาคริเลต สามารถใช้เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ในการผสมยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติกชนิดพอลิยูรีเทน (NR/TPU) [36] เพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ยางธรรมชาติดัดแปรอื่น เช่น ยางธรรมชาติเอ็มเอ็นเออาร์ และยางธรรมชาติอีเอ็นเออาร์ การเติมยางธรรมชาติดัดแปรนี้ในยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลและความยืดหยุ่นของผลิตภัณฑ์ จากงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า ยางธรรมชาติเอ็มเอ็นเออาร์เป็นสารเสริมสภาพเข้ากันได้ดีกว่า ยางธรรมชาติอีเอ็นเออาร์และยางธรรมชาติ-กราฟต์-พอลิเมทิลเมทาคริเลต นอกจากนี้ การผสมยางธรรมชาติกราฟต์ พอลิสไตรีน หรือ ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต-กราฟต์-พอลิสไตรีน ปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก กับพลาสติกเอบีเอส (ABS) สามารถปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อแรงดึง ความทนแรงกระแทก และความต้านทานความร้อนของวัสดุให้ดีขึ้น [49]

โดยภาพรวม การดัดแปรยางธรรมชาติด้วยวิธีคลอริเนชัน อีพ็อกซิเดชัน ไฮโดรจิเนชัน และการกราฟต์ สามารถ

ลดข้อด้อยและปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติเพื่อขยายขอบเขตการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติให้กว้างมากขึ้น นอกจากนี้ การดัดแปรยางธรรมชาติสามารถเพิ่มมูลค่าให้ยางธรรมชาติ และเพิ่มปริมาณการใช้ยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมการผลิตวัสดุหรืออุปกรณ์ที่ต้องการความยืดหยุ่นสูง ดังนั้น จึงถือว่ายางธรรมชาติดัดแปรเป็นทางเลือกใหม่ในการใช้ยางธรรมชาติแทนยางสังเคราะห์ที่ได้จากสารปิโตรเคมี ซึ่งมีปริมาณจำกัดต่อไปเรื่อยๆ ในอนาคต

## สรุป

บทความนี้ได้อธิบายวิธีการดัดแปรและปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติที่มีข้อด้อยและข้อเสียเปรียบโดยวิธีทางเคมี เพื่อให้เป็นยางธรรมชาติชนิดใหม่ที่มีสมบัติทางเคมี ทางกายภาพ และทางกลดีขึ้น การดัดแปรด้วยวิธีการเกิดพอลิเมอร์ที่นำสนไววิธีหนึ่งคือ ดิฟเฟอเรียนเชียลไมโครอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ ให้ปริมาณการกราฟต์ของยางธรรมชาติสูงมากและมีปริมาณเจลน้อยซึ่งสามารถดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติได้หลากหลายโดยเลือกชนิดมอนอเมอร์ที่จะทำการกราฟต์ให้เหมาะสม นอกจากนี้ วิธีนี้ยังใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวช่วย ลดปัญหาการขจัดสารลดแรงตึงผิว และทำให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น ส่วนวิธีดัดแปรอื่นที่น่าสนใจเช่นกัน เช่น อีพ็อกซิเดชัน นับได้ว่าเป็นวิธีสำคัญที่ผลิตยางธรรมชาติดัดแปรได้หลากหลายชนิดและมีสมบัติใกล้เคียงยางสังเคราะห์ จึงสามารถทดแทนยางสังเคราะห์ได้ดีและก่อให้เกิดการใช้ยางธรรมชาติมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

1. Mark, H.F., 1970, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, New York.
2. Resing, W., 2000, Production, Processing and Properties, Natural Rubber 17, 1<sup>st</sup> Quarter, pp. 2-3.
3. Natural Rubber Statistics, 2014, Malaysian Rubber Board [Online], Available : <http://www.lgm.gov.my/nrstat/nrstats.pdf> [12 January 2015].
4. <http://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rubber&months=120> [12 January 2015].
5. Phinyocheep, P., 2013, "Advances in Chemical Modification of Natural Rubber," *RubberCon*

2013 *Proceedings : Advances in Natural Rubber Science and Technology*, Bangkok, Thailand, pp. 68-71.

6. Amerongen, G.J.V., Koningsberger, C. and Salomon, G., 1950, "Chlorination of Natural Rubber. I. Preparation and Properties of Chlorinated Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 5, pp. 639-652.

7. Friese, K., HoDelbarth, B., Reinhardt, J. and Neue, R., 1996, "A Novel Process for the Chlorination of Polymers in Solution," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 234, pp. 119-132.

8. Yu, H.P., Li, S.D., Zhong, J.P. and Xu, K., 2004, "Studies of Thermooxidative Degradation Process of Chlorinated Natural Rubber from Latex," *Thermochimica Acta*, 410, pp. 119-124.

9. Zhong, J.P., Li, S.D., Wei, Y.C., Peng, Z. and Yu, H.-P., 1999, "Study on Preparation of Chlorinated Natural Rubber from Latex and its Thermal Stability," *Journal of Applied Polymer Science*, 73, pp. 2863-2867.

10. Thitithammawong, A., Noordermeer, J.W.M., Kaesaman, A. and Nakason, C., 2008, "Influence of Compatibilizers on the Rheological, Mechanical, and Morphological Properties of Epoxidized Natural Rubber/Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates," *Journal of Applied Polymer Science*, 107, pp. 2436-2443

11. Nair, M.N.R., Biju, P.K., Thomas, G.V. and Nair, M.R.G., 2009, "Blends of PVC and Epoxidized Liquid Natural Rubber: Studies on Impact Modification," *Journal of Applied Polymer Science*, 111, pp. 48-56.

12. Chuayjuljit, S., Yaowsang, C., Na-Ranong, N. and Potiyaraj, P., 2006, "Oil Resistance and Physical Properties of in situ Epoxidized Natural Rubber from High Ammonia Concentrated Latex," *Journal of Applied Polymer Science*, 100, pp. 3948-3955.

13. Phinyocheep, P., Phetphaisit, C.W., Derouet, D., Campistron, I. and Brosse, J.C., 2005, "Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 95, pp. 6-15.

14. Saramolee, P., Lopattananon, N. and Sahakaro, K., 2014, "Preparation and some Properties of Modified Natural Rubber Bearing Grafted Poly (Methyl Methacrylate) and Epoxide Groups," *European Polymer Journal*, 56, pp. 1-10.

15. Tanrattanakul, V., Wattanathai, B., Tiangjunya, A. and Muhamud, P., 2003, "In Situ Epoxidized Natural Rubber : Improved Oil Resistance of Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 90, pp. 261-269.

16. Yu, H., Zeng, Z., Lu, G. and Wang, Q., 2008, "Processing Characteristics and Thermal Stabilities of Gel and Sol of Epoxidized Natural Rubber," *European Polymer Journal*, 44, pp. 453-464.

17. Mahittikul, A., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L., 2007, "Noncatalytic Hydrogenation of Natural Rubber Latex," *Journal of Applied Polymer Science*, 103, pp. 2885-2895.

18. Samran, J., Phinyocheep, P., Daniel, P. and Kittipoom, S., 2005, "Hydrogenation of Unsaturated Rubbers using Diimide as a Reducing Agent," *Journal of Applied Polymer Science*, 95, pp. 16-27.

19. Samran, J., Phinyocheep, P., Daniel, P., Derouet, D. and Buzare, J.Y., 2004, "Raman Spectroscopic Study of Non-catalytic Hydrogenation of Unsaturated Rubbers," *Journal of Raman Spectroscopy*, 35, pp. 1073-1080.

20. Inoue, S.-i. and Nishio, T., 2007, "Synthesis and Properties of Hydrogenated Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 103, pp. 3957-3963.

21. Arayapranee, W. and Rempel, G.L., 2009, "Synthesis and Mechanical Properties of Diimide-hydrogenated Natural Rubber Vulcanizates," *Journal of Applied Polymer Science*, 114, pp. 4066-4075.

22. Tangthongkul, R., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L., 2005, "Hydrogenation of Natural Rubber with Ru[CH=CH(Ph)]Cl(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> as a Catalyst," *Journal of Applied Polymer Science*, 97, pp. 2399-2406.

23. Mahittikul, A., Prasassarakich, P. and Rempel,

- G.L., 2006, "Hydrogenation of Natural Rubber Latex in the Presence of  $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PCy}_3)_2$ ," *Journal of Applied Polymer Science*, 100, pp. 640-655.
24. Singha, N.K., De, P.P. and Sivaram, S., 1997, "Homogeneous Catalytic Hydrogenation of Natural Rubber using  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ," *Journal of Applied Polymer Science*, 66, pp. 1647-1652.
25. Fukushima, Y., Kawahara, S. and Tanaka, Y., 1998, "Synthesis of Graft Copolymers from Highly Deproteinised Natural Rubber," *Journal of Rubber Research*, 1, pp. 154-166.
26. Kawahara, S., Kawazura, T., Sawada, T. and Isono, Y., 2003, "Preparation and Characterization of Natural Rubber Dispersed in Nano-Matrix," *Polymer*, 44, pp. 4527-4531.
27. Kongparakul, S., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L., 2009, "Catalytic Hydrogenation of Styrene-*g*-natural Rubber (ST-*g*-NR) in the Presence of  $\text{OsHCl}(\text{CO})(\text{O}_2)(\text{PCy}_3)_2$ ," *European Polymer Journal*, 45, pp. 2358-2373.
28. Songsing, K., Vatanatham, T. and Hansupalak, N., 2013, "Kinetics and Mechanism of Grafting Styrene onto Natural Rubber in Emulsion Polymerization using Cumene Hydroperoxide Tetraethylenepentamine as Redox Initiator," *European Polymer Journal*, 49, pp. 1007-1016.
29. Nakason, C., Kaesaman, A. and Yimwan, N., 2003, Preparation of Graft Copolymers from Deproteinized and High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latices with Methyl Methacrylate," *Journal of Applied Polymer Science*, 87, pp. 68-75.
30. Thiraphattaraphun, L., Kiatkamjornwong, S., Prasassarakich, P. and Damronglerd, S., 2001, "Natural Rubber-*g*-Methyl Methacrylate/Poly (Methyl Methacrylate) Blends," *Journal of Applied Polymer Science*, 81, pp. 428-439.
31. Arayaprane, W. and Rempel, G.L., 2004, "Factorial Experimental Design for Grafting of Vinyl Monomers onto Natural Rubber Latex," *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp. 455-463.
32. Hinchiranan, N., Suppaibulsuk, B., Promprayoon, S. and Prasassarakich, P., 2007, "Improving Properties of Modified Acrylic Sheet via Addition of Graft Natural Rubber," *Materials Letters*, 61, pp. 3951-3955.
33. Arayaprane, W., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L., 2004, "Blends of Poly(Vinyl Chloride) (PVC)/Natural Rubber-*g*-(Styrene-*co*-Methyl Methacrylate) for Improved Impact Resistance of PVC," *Journal of Applied Polymer Science*, 93, pp. 1666-1672.
34. Kangwansupamonkon, W., Gilbert, R.G. and Kiatkamjornwong, S., 2005, "Modification of Natural Rubber by Grafting with Hydrophilic Vinyl Monomers," *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, pp. 2450-2460.
35. Intharapat, P., Derouet, D. and Nakason, C., 2010, "Dynamically Cured Natural Rubber/EVA Blends: Influence of NR-*g*-Poly[Dimethyl (Methacryloyloxymethyl) Phosphonate] Compatibilizer," *Polymers for Advanced Technologies*, 21, pp. 310-321.
36. Kalkornsura-pranee, E., Vennemann, N., Kummerlöwe, C. and Nakason, C., 2012, "Novel Thermoplastic Natural Rubber based on Thermoplastic Polyurethane Blends: Influence of Modified Natural Rubbers on Properties of the Blends," *Iranian Polymer Journal*, 21, pp. 689-700.
37. Nakason, C., Kaesaman, A., Samoh, Z., Homsin, S. and Kiatkamjornwong, S., 2002, "Rheological Properties of Maleated Natural Rubber and Natural Rubber Blends," *Polymer Testing*, 21, pp. 449-455.
38. Nakason, C., Kaesaman, A., Homsin, S. and Kiatkamjornwong, S., 2001, "Rheological and Curing Behavior of Reactive Blending. I. Maleated Natural Rubber-Cassava Starch," *Journal of Applied Polymer Science*, 81, pp. 2803-2813.
39. Nakason, C., Saiwaree, S., Tatun, S. and Kaesaman, A., 2006, "Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated Natural Rubber and

its Reactive Blending with Poly(Methyl Methacrylate)," *Polymer Testing*, 25, pp. 656-667.

40. Carone Jr, E., Kopcak, U., Gonçalves, M.C. and Nunes, S.P., 2000, "In Situ Compatibilization of Polyamide 6/Natural Rubber Blends with Maleic Anhydride," *Polymer*, 41, pp. 5929-5935.

41. Saelao, J. and Phinyocheep, P., 2005, "Influence of Styrene on Grafting Efficiency of Maleic Anhydride onto Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 95, pp. 28-38.

42. Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitkul, P., 2004, "The Grafting of Maleic Anhydride onto Natural Rubber," *Polymer Testing*, 23, pp. 35-41.

43. Visconte, L.L.Y., Andrade, C.T. and Azuma, C., 1991, "Photosensitivity of Modified Natural Polyisoprenes as Function of the Aliphatic Side Chain," *Polymer Bulletin*, 25, pp. 217-223.

44. Wongthong, P., Nakason, C., Pan, Q., Rempel, G.L. and Kiatkamjornwong, S., 2013, "Modification of Deproteinized Natural Rubber via Grafting Polymerization with Maleic Anhydride," *European Polymer Journal*, 49, pp. 4035-4046.

45. Wongthong, P., Nakason, C., Pan, Q., Rempel,

G.L. and Kiatkamjornwong, S., 2014, "Styrene-assisted Grafting of Maleic Anhydride onto Deproteinized Natural Rubber," *European Polymer Journal*, 59, pp. 144-155.

46. Wongthong, P., 2014, Modification of Deproteinized Natural Rubber by Grafting with Maleic Anhydride via Differential Microemulsion Polymerization Technique, Doctor of Philosophy Dissertation, Petrochemistry Program, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

47. Wang, H., Pan, Q. and Rempel, G.L., 2011, "Micellar Nucleation Differential Microemulsion Polymerization," *European Polymer Journal*, 47, pp. 973-980.

48. Taenghom, T., Pan, Q., Rempel, G. and Kiatkamjornwong, S., 2013, "Synthesis and Characterization of Nano-Sized Poly((Butyl Acrylate)-co-(Methyl Methacrylate)-co-(Methacrylic Acid)) Latex via Differential Microemulsion Polymerization," *Colloid and Polymer Science*, 291, pp. 1365-1374.

49. Pisuttisap, A., Hinchiranan, N., Rempel, G.L. and Prasassarakich, P., 2013, "ABS Modified with Hydrogenated Polystyrene-grafted-Natural Rubber," *Journal of Applied Polymer Science*, 129, pp. 94-104.