

# ยางธรรมชาติ: การประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นทดแทนวัตถุดิบจากปิโตรเคมี

## Natural Rubber: Application as Starting Materials to Replace the Use of Raw Materials from Petroleum

นิตินาท แซ่ตั้ง\*

Nitinant SAETUNG\*

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

Department of Materials Science and technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University

### บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดแรกที่ใช้ในพื้นที่ฐานทั่วไปของอุตสาหกรรมยาง ด้วยสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่นและมีพันธะคู่ที่ว่องไวทำให้สามารถดัดแปรโมเลกุลได้ง่าย ยางธรรมชาติน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีหมู่ว่องไวที่ปลายสายโซ่ประสบความสำเร็จในการเตรียมผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายมากขึ้นและพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบใหม่เช่นแผ่นฟิล์ม โฟม และน้ำยาง ดังนั้นบทความนี้จึงนำเสนอการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีหมู่ว่องไวที่ปลายสายโซ่เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมอื่น ๆ เพื่อทดแทนสารตั้งต้นที่ได้จากปิโตรเคมี โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำมาใช้เป็นพอลิออลในอุตสาหกรรมพอลิยูรีเทนและเทลิซลิก โอลิโกไอโซพรีนเพื่อเตรียมบล็อกโคพอลิเมอร์ รวมทั้งเตรียมเป็นมอนอเมอร์ที่พอลิเมอร์ไรซ์ด้วยแสง

**คำสำคัญ** : ยางธรรมชาติ, พอลิออล, พอลิยูรีเทน, บล็อกโคพอลิเมอร์, อคริลิเตมอนอเมอร์

### Abstract

Natural rubber is a first biopolymer that is generally used in rubber industries due to some excellent properties in flexibility and having active double bond to easily chemically modify. The low molecular weight of natural rubber with its functionality (Telechelic liquid natural rubber or TLNR) was successfully prepared by oxidation reaction leading to use in many applications and developed in new products such as film, foam, latex. Therefore, this review is presented the utilization of TLNR as starting material in other industries to replace other chemicals based on petrochemicals, especially, polyols in polyurethane industries, telechelic oligoisoprenes to prepare block copolymers and photo curable monomers.

**Keywords:** natural rubber, Polyol, Polyurethane, Block copolymer, Acrylated monomer

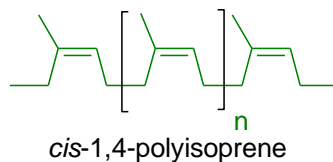
\*Corresponding author. E-mail: snitinant@hotmail.com

**บทนำ**

ในปัจจุบันนี้ทุกคนมีความตื่นตัวเกี่ยวกับสภาวะโลกร้อนที่เพิ่มมากขึ้น จึงได้มีการปรับเปลี่ยนการใช้วัตถุดิบหลักที่ได้จากปิโตรเคมีมาใช้วัตถุดิบชีวภาพในรูปแบบต่าง ๆ เนื่องจากเป็นวัสดุที่ไม่ก่อปัญหาด้านสภาวะแวดล้อม สามารถย่อยสลายได้โดยธรรมชาติ ปลูกทดแทนได้ และเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย อีกทั้งการใช้ผลิตภัณฑ์จากธรรมชาติทำให้ผู้บริโภคมีความรู้สึกช่วยตอบสนองความต้องการรักษาสภาวะแวดล้อมของโลก ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยและพัฒนาพอลิเมอร์จากธรรมชาติขึ้นทดแทนพอลิเมอร์ที่ได้จากปิโตรเคมี สำหรับประเทศไทยซึ่งเป็นเมืองเกษตรกรรมนั้น มีพืชเศรษฐกิจหลักสำคัญหลายชนิด เช่น ข้าว ปาล์ม และยางธรรมชาติ เป็นต้น โดยเฉพาะยางธรรมชาติจัดเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดหนึ่งและเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพชนิดแรกที่ใช้ในพื้นฐานทั่วไปของอุตสาหกรรมยาง และยังคงเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่ได้รับความนิยมและมีการใช้งานจนถึงปัจจุบัน ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติ มีสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่น (elasticity) มีการนำยางธรรมชาติมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบต่าง ๆ เช่น ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย สายยางยืด ซึ่งมาจากขบวนการผลิตจากน้ำยางธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีผลิตภัณฑ์ที่มาจากยางแห้งอีกเช่นกัน เช่น ยางล้อรถ ยางในรถ สายพาน และชิ้นส่วนต่าง ๆ ในอุตสาหกรรมยานยนต์ เป็นต้น จะเห็นว่าการใช้งานยางธรรมชาติข้างต้น ส่วนใหญ่จะมีการทำผลิตภัณฑ์ที่อาศัยสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่นและความแข็งแรงของยางเป็นหลัก จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างจำกัดอยู่ในวงแคบเฉพาะในอุตสาหกรรมยางเท่านั้น ดังนั้นบทความวิชาการฉบับนี้ มีจุดมุ่งหมายเพื่อนำเสนองานวิจัยที่มีเนื้อหาเกี่ยวกับการพัฒนาใช้ยางธรรมชาติในรูปแบบใหม่ให้มีความหลากหลายมากขึ้น โดยเฉพาะการนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นทดแทนวัตถุดิบจากปิโตรเคมีในอุตสาหกรรมอื่น ๆ นอกเหนือจากอุตสาหกรรมยาง

**ยางธรรมชาติ**

ยางธรรมชาติส่วนมากเป็นยางที่ได้จากต้นพืชในสกุล *Hevea brasiliensis* ซึ่งมีต้นกำเนิดจากลุ่มน้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน มีสูตรทางเคมีคือ  $C_5H_8$  มีชื่อเรียกว่า ไอโซพรีน (isoprene) และมีการจัดเรียงตัวโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นแบบ *cis*-1,4-polyisoprene มีสูตรโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 1



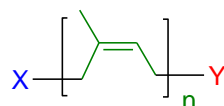
**ภาพที่ 1** ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ

สมบัติของยางธรรมชาติมีอิทธิพลจากลักษณะของโครงสร้างของยางธรรมชาติ กล่าวคือยางธรรมชาติมีโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจนล้วน ทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนน้ำมันปิโตรเลียมหรือน้ำมันพืช แต่จะเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี อีกทั้งสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติต่อกันเป็นสายยาวแบบเส้นตรง ทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ส่งผลให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ มีค่า  $T_g = -72\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งต่ำกว่ายางสังเคราะห์อื่น ๆ ยกเว้นเฉพาะยางบิวทาไดอีนและยางซิลิโคนเท่านั้น นอกจากนี้แล้วความความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติสามารถตกผลึกได้ เมื่อถูกยืดทำให้มีความต้านทานต่อแรงดึงสูงมาก และทำให้ค่า “green strength” สูง และ “tack” ดี และในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ

มีพันธะคู่ที่ว่องไวในปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และง่ายต่อการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation) (Hofmann, 1989) แต่อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพมีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงมีค่า  $\bar{M}_w$  ประมาณ  $1.2 \times 10^6$  กรัมต่อโมลและพบว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) อยู่ในช่วง 3.0 - 10.0 (Kovuttikulrangsie & Sakdapipanich, 2005) ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำแปรรูปโดยตรง จะต้องนำยางไปบดเพื่อให้ได้โมเลกุลเล็กลงก่อนนำไปใช้งาน ซึ่งในการบดยางธรรมชาติร่วมกับสารเปียปโตเซอร์ (peptizer) สามารถลดน้ำหนักโมเลกุล ( $\bar{M}_w$ ) ได้ต่ำสุดประมาณ  $7.8 \times 10^5$  กรัมต่อโมล และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 3.8 (Gutbrecht, *et al.*, 2000) จึงเป็นข้อจำกัดอย่างหนึ่งในการนำยางธรรมชาติมาใช้งานเพื่อพัฒนาไปสู่ผลิตภัณฑ์รูปแบบใหม่ ดังนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มคิดและพัฒนาวิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติ พร้อมทั้งดัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติให้มีหมู่ว่องไวที่ปลายสายโซ่ (Telechelic liquid natural rubber, TLNR) เพื่อให้สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น นอกเหนือจากการใช้ในอุตสาหกรรมยาง

### TLNR

คำจำกัดความของ TLNR หมายถึงยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีหมู่ว่องไวปลายสายโซ่เพื่อใช้ในการขยายสายโซ่ (chain extension) และการเชื่อมขวาง (crosslinking) (Nor & Ebdon, 1998) แสดงดังภาพที่ 2



$$2 > n > 150$$

ภาพที่ 2 ลักษณะโครงสร้างของยาง TLNR ที่มีหมู่ที่ว่องไว X และ Y ปลายสายโซ่

การเตรียมยาง TLNR สามารถเตรียมได้จากทั้งยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีน (polyisoprene, PI) โดยจะเรียกยางที่เตรียมได้จากยางสังเคราะห์นี้ว่า TLPI (Telechelic liquid polyisoprene) เตรียมผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่จำเพาะเจาะจงให้เกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ของสายโซ่โมเลกุลหลัก (selective cleavage of double bonds *via* oxidation) พร้อมทั้งมีการควบคุมให้มีค่าฟังก์ชันนาลิตีเท่ากับ 2 โดยยาง TLNR หรือ TLPI ที่เตรียมผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันส่วนใหญ่จะเกิดเป็นหมู่คาร์บอนิลที่ปลายสายโซ่โมเลกุล เรียกว่า CTNR (carbonyl telechelic natural rubber) หรือ CTPI (carbonyl telechelic polyisoprene) (Gillier-Ritoit, *et al.*, 2003 ; Phinyocheep, *et al.*, 2005 ; Reyx & Campistron, 1997) โดยหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่เกิดขึ้นที่ปลายสายโซ่นี้ ทำให้ง่ายต่อการดัดแปรทางเคมี (chemical modification) เกิดหมู่เอมีนที่ปลายสายโซ่ผ่านปฏิกิริยารีดักทีฟอะมิเนชัน (reductive amination) (Kébir, *et al.*, 2005 ; Morandi, *et al.*, 2007) หรือเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน (Kébir, *et al.*, 2005 ; Saetung, *et al.*, 2012) ทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่ได้มาจากยางธรรมชาติ และได้มีพัฒนานำ TLNR หรือ TLPI มาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูเรีย พอลิยูริเทน บล็อกโคพอลิเมอร์ และมอนอเมอร์ครีเลตที่สามารถพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยแสงดังอธิบายไว้ในหัวข้อถัดไป

## การนำ TLNR ไปใช้งาน

การใช้งาน TLNR นั้นก่อนนำไปใช้นั้นส่วนใหญ่จะมีการดัดแปรโครงสร้างของหมู่ปลายให้เหมาะสมเพื่อให้สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในงานประเภทนั้น โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาจะมีการนำ TLNR มาใช้สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภทใหญ่นั้นคือการนำมาใช้เป็นไดโอดอลเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนประเภทต่าง ๆ เช่น ฟิล์ม โฟมชนิดยืดหยุ่นและน้ำยางพอลิยูรีเทน และอีกประเภทนั้นจะเป็นการนำมาใช้แทนไอโซพรีนมอนอเมอร์ที่มีการใช้ในการสังเคราะห์เพื่อเตรียมเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยรายละเอียดในการนำ TLNR มาใช้งาน ได้อธิบายไว้ดังรายละเอียดด้านล่างนี้

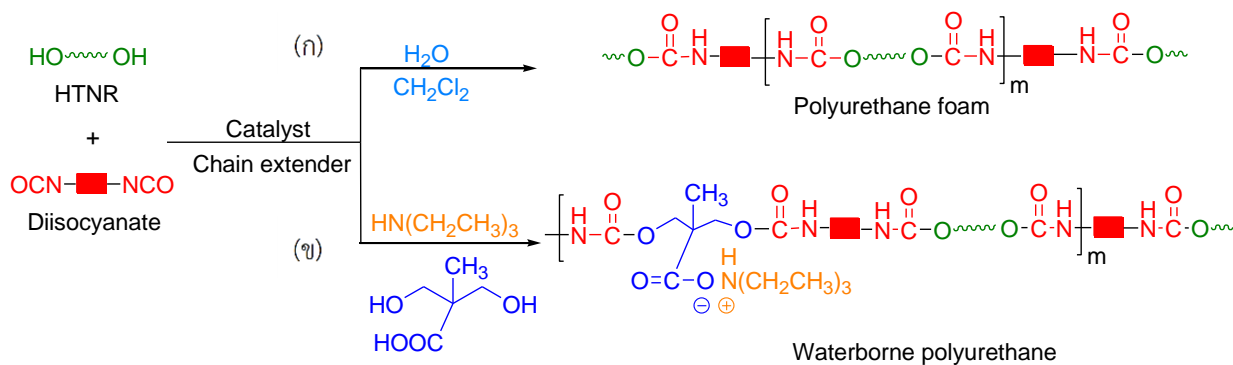
## การใช้ทดแทนไดโอดอลในการเตรียมพอลิยูรีเทน

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมา นักวิจัยชาวอินเดียเป็นกลุ่มแรกที่ได้มีการนำ (hydroxyl telechelic natural rubber, HTNR) (Ravindran, *et al.*, 1991) มาใช้เตรียมพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มาจากรยางธรรมชาติ โดยพวกเขาได้แนวคิดที่นำ HTNR ที่เตรียมได้เป็นพอลิโอดอล (polyol) ในการเตรียมพอลิยูรีเทน ทั้งนี้เนื่องมาจาก HTNR มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่เช่นเดียวกับพอลิโอดอลที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิยูรีเทน เช่น พอลิอีเทอร์ (polyether) พอลิเอสเตอร์ (polyester) หรือไฮดรอกซิลพอลิบิวทาไดอิน โดยพอลิโอดอลเหล่านี้ได้มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมาทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต (-NCO) ในโมเลกุลของไดไอโซไซยาเนต (diisocyanate) หรือพอลิเมอร์ไอโซไซยาเนต (polymeric isocyanate) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ร่วมกับสารขยายโซ่ (chain extender) ที่เหมาะสม โดยนักวิจัยกลุ่มนี้ได้รายงานถึงวิธีเตรียม HTNR ผ่านกระบวนการตัดสายโซ่ของยางธรรมชาติในตัวทำละลายอินทรีย์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับแสงยูวี โดย HTNR ที่เตรียมได้นำมาใช้เป็นพอลิโอดอล มาทำปฏิกิริยากับทูลูอีนไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate, TDI) ร่วมกับสารขยายโซ่ (chain extender) ชนิดต่าง ๆ โดยศึกษาธรรมชาติของเฟสที่แตกต่างกันในส่วนแข็ง (hard segment) และส่วนนิ่ม (soft segment) ที่มีอยู่ในโครงสร้างพอลิยูรีเทนฟิล์มที่เตรียมจาก HTNR โดยการแปรชนิดของสารขยายโซ่ (chain extender) ชนิดต่าง ๆ เช่นพอลิพอพลีนออกไซด์ (Paul, *et al.*, 1998) พอลิเอทิลีนไกลคอล (Ravindran, *et al.*, 1991) 1,3-บิวเทนไดโอดอล (Paul, *et al.*, 1998) บิสฟีนอล เอ (Paul, *et al.*, 1999) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการเลือกนำไปใช้งานได้กว้างขวางเพิ่มมากขึ้นโดยเฉพาะสมบัติด้านการบวมพองต่อตัวทำละลายอินทรีย์ พบว่าตัวทำละลายที่มีขั้วสูงจะสามารถละลายได้ดีในส่วนที่มีขั้ว (ส่วนแข็ง) และตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วจะสามารถละลายได้ดีในส่วนที่ไม่มีขั้ว (ส่วนนิ่ม) และตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับฟิล์มพอลิยูรีเทนในการทดลองของผู้วิจัยครั้งนี้คือเตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran, THF) เพราะว่า THF สามารถละลายได้ทั้งเฟสในส่วนแข็งและส่วนนิ่ม และค่าการละลาย (solubility parameter) ของ THF ใกล้เคียงกับฟิล์มพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จาก HTNR

ต่อมากลุ่มนักวิจัยชาวฝรั่งเศสประสบความสำเร็จในการเตรียม TLNR และ TLPI จนสามารถควบคุมโครงสร้างของยางที่ได้ให้มีความสม่ำเสมอและควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงได้ ได้มีการนำ TLPI มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเอ (Kébir, *et al.*, 2005) โดยการนำยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนมาผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และตัดสายโซ่โมเลกุลหลักด้วยกรดเพอริโอดิก (periodic acid,  $H_5IO_6$ ) ตามด้วยปฏิกิริยารีดักทีฟอะมิเนชัน เพื่อเปลี่ยนให้หมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ฟังก์ชันอะมิโน เรียกว่า NTPI (amino telechelic *cis*-1,4-polyisoprene) มีค่าฟังก์ชันนาลิตี เท่ากับ 2 และนำ NTPI มาใช้ในการเตรียมฟิล์มพอลิยูรีเอ (Morandi, *et al.*, 2007) และมีการพัฒนา TLPI มาใช้เตรียมพอลิยูรีเทนที่มีประจุ (ionic polyurethane) และโคพอลิยูรีเทนที่มีประจุจากการมาดัดแปรหมู่ปลายของ CTPI ผ่านปฏิกิริยารีดักทีฟอะมิเนชัน (reductive amination) ที่มีสารประกอบควอเตอร์นารีในโครงสร้างและมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ เป็นแคทไอออนอเมอร์ (cationomer) เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์ม

พอลิยูรีเทนต้านทานเชื้อแบคทีเรีย (antibacteria) (Kébir, *et al.*, 2007) ผู้วิจัยพบว่าฟิล์มพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้สามารถยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อแบคทีเรียชนิด *Pseudomonas aeruginosa* ที่บริเวณผิวหน้า สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุชีวภาพ (biomaterials)

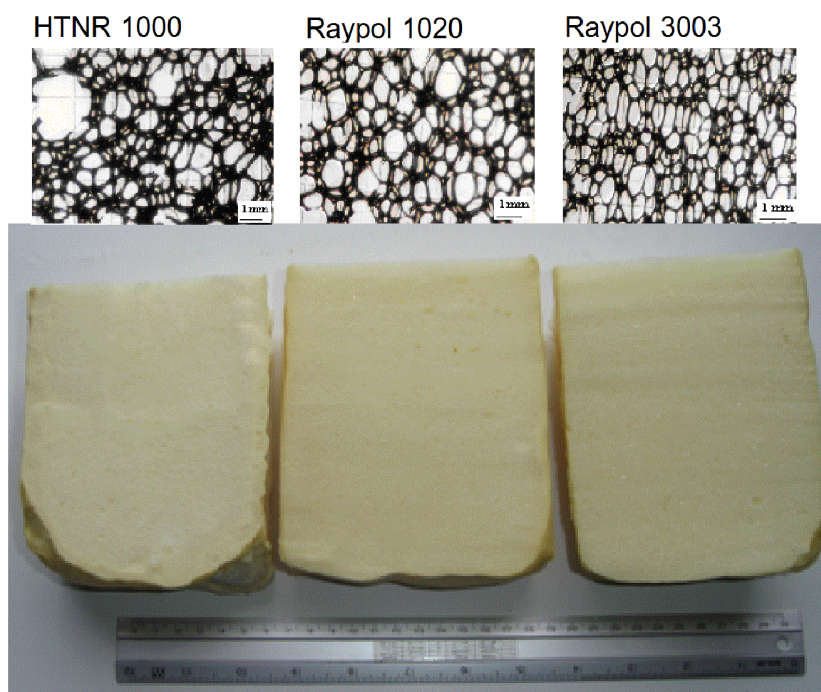
จากความสำเร็จข้างต้นจึงได้มีการพัฒนาจากยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนมาเป็นยางธรรมชาติเพื่อใช้เป็นพอลิออลสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน (Saetung, *et al.*, 2010 ; Saetung, *et al.*, 2010) และนำยางพอลิยูรีเทน (Saetung, *et al.*, 2012) ตามลำดับ โดยพอลิออลที่ได้จากยางธรรมชาตินี้เรียกว่า HTNR สามารถเตรียมยางธรรมชาติผ่านการตัดสายโซ่โมเลกุลด้วยกรดเพอร์ออกซิดิก ตามด้วยการตัดแปรรูปเฉพาะหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ปลายสายโซ่ได้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่โมเลกุล มีค่าฟังก์ชันนาลิตี เท่ากับ 2 และนำ HTNR ที่เตรียมได้มาใช้ทดแทนไดออลในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น (flexible foam) ร่วมกับไดไอโซไซยานเนต ด้วยเทคนิคแบบครั้งเดียว (one shot) โดยเทคนิคการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นจะใช้น้ำร่วมกับเมทิลีนคลอไรด์ทำหน้าที่เป็นสารฟู่เพื่อเกิดฟองก๊าซในปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 3 (ก) พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นที่เตรียมได้มีความยืดหยุ่นและความแข็งแรงใกล้เคียงกับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าที่มีน้ำหนักโมเลกุล 2,000 และ 3,000 กรัมต่อโมล (Raypol 1020 และ Raypol 3003) ตามลำดับ และลักษณะเซลล์ของโฟมเป็นเซลล์เปิดมีขนาดเซลล์อยู่ระหว่าง 0.38 และ 0.47 มิลลิเมตร แสดงดังภาพที่ 4 และหากต้องการเพิ่มสมบัติด้านความแข็งแรงของโฟมพอลิยูรีเทนสามารถปรับปรุงได้ด้วยการตัดแปรรูปโครงสร้างของ HTNR ให้มีความเป็นขั้วมากเพิ่มความแข็งแรง โดยการเพิ่มหมู่ไอพอกไซด์เข้าไปในสายโซ่หลักผ่านปฏิกิริยาอิมพอกซิเดชัน นอกจากนี้แล้วโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นที่เตรียมได้จาก HTNR ยังให้สมบัติด้านการดูดซับเสียง (acoustic properties) ที่ดี สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุสำหรับการดูดซับเสียงภายในรถยนต์หรือภายในอาคาร เป็นต้น



ภาพที่ 3 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิยูรีเทน (ก) การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน และ (ข) การเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

สำหรับการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนที่มีตัวกลางเป็นน้ำด้วยเทคนิคแบบพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer technique) โดยเทคนิคการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนมีการใช้ HTNR เป็นสารตั้งต้นเพื่อใช้เป็นพอลิออลทดแทนพอลิออลทางการค้า ร่วมกับไดไอโซไซยานเนตและใช้ไดเมทิลโพรพิโอนิก กรด (dimethylol propionic acid, DMPA) ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) เพื่อให้อนุภาคของพอลิยูรีเทนสามารถแขวนลอยได้ในน้ำ ร่วมกับไตรเอทิลเอมีน (triethylamine) ทำหน้าที่เป็นสารปรับสภาพให้เป็นกลาง (neutralizing agent) แสดงดังภาพที่ 3 (ข) คณะผู้วิจัยรายงานว่าน้ำยางพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ทั้งหมดยังคงความเสถียรหลังจากเก็บไว้ได้มากกว่า 6 เดือน ซึ่งมีขนาดอนุภาคของน้ำยางที่ไม่แตกต่าง

กันเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำยางพอลิยูรีเทนเดียวกันในช่วงเวลาเริ่มต้น และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 83-420 นาโนเมตร จากงานวิจัยนี้จึงเป็นไปได้ที่จะใช้ HTNR เป็นสารตั้งต้นเป็นพอลิออลในการเตรียมพอลิยูรีเทนในรูปของน้ำยางพอลิยูรีเทนใช้งานในด้านการเคลือบ (coating) กาว (adhesive) และในอุตสาหกรรมสีทาบ้าน (painting) เป็นต้น ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวางสำหรับอุตสาหกรรมน้ำยางพอลิยูรีเทน

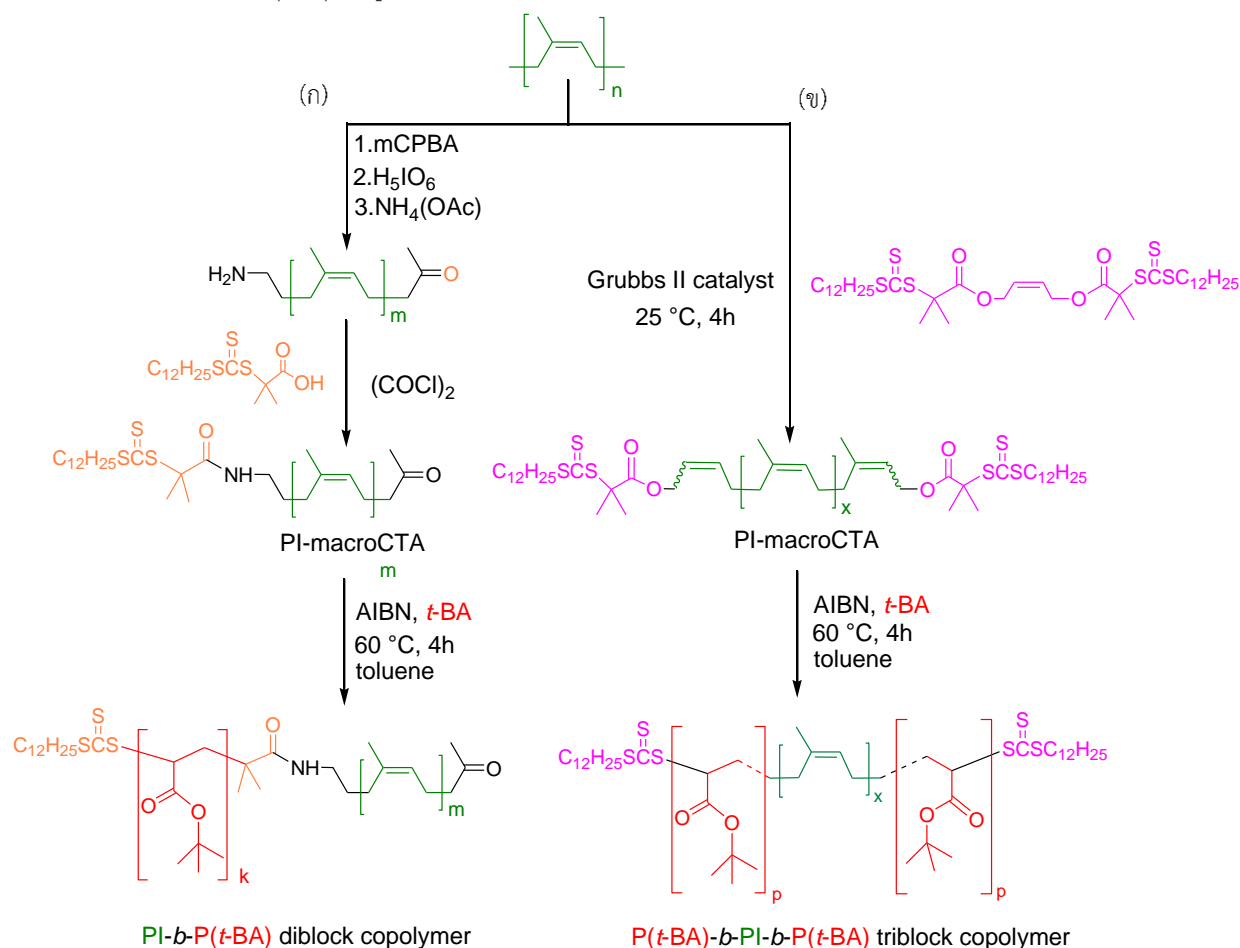


ภาพที่ 4 ลักษณะเซลล์และลักษณะโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก HTNR เปรียบเทียบกับพอลิออลทางการค้า (Saetung, 2009)

#### การใช้ทดแทนไอโซพรีนมอนอเมอร์

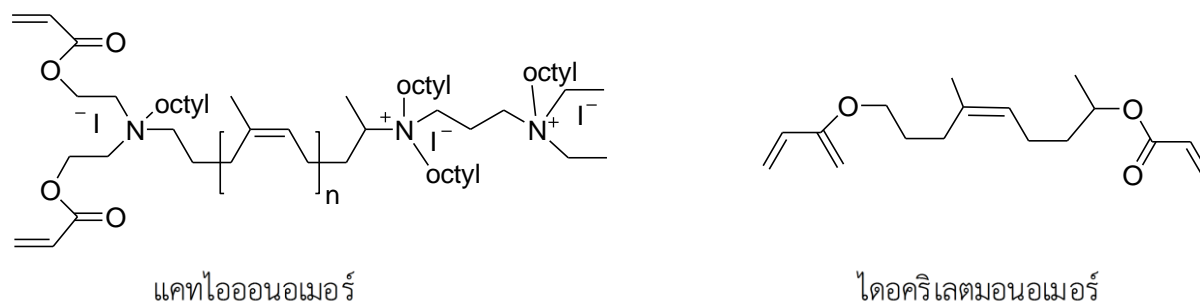
ในช่วงห้าสิบปีที่ผ่านมาได้มีการเตรียมยางชนิดใหม่ขึ้นมาที่มีชื่อเรียกว่า เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer, TPE) ประกอบไปด้วย 2 ส่วนที่ไม่เข้ากัน (noncompatible phase) คือ ส่วนแข็ง (thermoplastic) และส่วนที่ยืดหยุ่น (elastomer) จากส่วนประกอบที่แตกต่างในโครงสร้างดังกล่าวทำให้ยางชนิดใหม่นี้สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างขึ้น และในการเตรียม TPE ได้มีการรายงานถึงการนำ HTPI มาใช้เป็นส่วนที่นุ่มในการเตรียมพอลิไอพรีนบล็อกคอปอลิคาร์บอเนต (polyisoprene-*b*-polycarbonate) ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) โดยใช้เทคนิคแบบขั้นตอนเดียว (one pot) หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไป 72 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มสูงขึ้นเป็น 20,000 กรัมต่อโมล มีอัตราส่วนของพอลิไอโซพรีนอยู่คิดเป็น 70% และอีก 30% เป็นส่วนพอลิคาร์บอเนต (Derouet, *et al.*, 2007) นอกจากนี้แล้วยังมีนำ HTNR มาใช้ในการเตรียมไดบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิไอโซพรีนบล็อกคอปอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอครีเลต (polyisoprene-*b*-poly (*t*-butyl acrylate), PI-*b*-P(*t*-BA)) และไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอครีเลตบล็อกคอปอลิไอโซพรีนบล็อกคอปอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอครีเลต (poly (*t*-butyl acrylate)-*b*-polyisoprene-*b*-poly (*t*-butyl acrylate), P(*t*-BA)-*b*-PI-*b*-P(*t*-BA)) ผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันโดยเทคนิคแบบ RAFT (Saetung, *et al.*, 2011 ; Saetung, *et al.*, 2011) แสดงดังภาพที่ 5 โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ดังกล่าวได้เตรียมพอลิไอโซ

รินจาก TLNR ที่มีขั้นตอนการเตรียมผ่านปฏิกิริยาที่แตกต่างกันกล่าวคือในการเตรียมไดบล็อก PI-*b*-P(*t*-BA) นั้นส่วนของ PI-macroCTA จะเตรียมมาจาก CTNR ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยใช้  $H_5IO_6$  ตามด้วยการตัดแปรงโครงสร้างหมู่ปลายของ CTNR ผ่านปฏิกิริยาอะมิเนชัน (amination) และอะมิเดชัน (amidation) ร่วมกับ CTA ได้เป็น PI-macroCTA แสดงดังภาพที่ 5(ก) สำหรับ PI-macroCTA ของไตรบล็อก P(*t*-BA)-*b*-PI-*b*-P(*t*-BA) เตรียมผ่านปฏิกิริยาเมตาทีซิสแบบขั้นตอนเดียว แสดงดังภาพที่ 5(ข) ซึ่งโดยทั่วไปนั้นการเตรียมพอลิไอโซพรีนบล็อกโคพอลิเมอร์นั้นจะเตรียมไอโซพรีนมอนอเมอร์เป็นส่วนใหญ่ ทำให้ไม่สามารถควบคุมการจัดเรียงตัวของโครงสร้างของพอลิไอโซพรีนได้ ทำให้พอลิไอโซพรีนที่ได้มีลักษณะการจัดเรียงตัว (microstructure) ทั้งแบบ *trans*-1,4-PI, *cis*-1,4-PI, 1,2-PI และ 3,4-PI ซึ่งการลักษณะการจัดเรียงตัวของพอลิไอโซพรีนจะมีผลต่อสมบัติของยางพอลิไอโซพรีน เช่น การมีลักษณะการจัดเรียงตัวแบบ *trans*-1,4-PI สูงจะมีระดับการตกผลึกที่อุณหภูมิห้องสูงกว่าการมีลักษณะการจัดเรียงตัวแบบ *cis*-1,4-PI ส่งผลให้สมบัติด้านความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิลดลง ในขณะที่การเตรียมจาก TLNR จะให้การการจัดเรียงตัวของโครงสร้างทั้งหมดเป็นแบบ *cis*-1,4-PI จะแสดงสมบัติความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิลดลงและมีสมบัติด้านการเหนียวติดที่ดี (Kébir, et al., 2005)



**ภาพที่ 5** ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิไอโซพรีนบล็อกโคพอลิเมอร์จากยางธรรมชาติ (ก) การเตรียมไดบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิไอโซพรีนบล็อกพอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอคริเลตและ (ข) การเตรียมไตรบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอคริเลตบล็อกพอลิไอโซพรีนบล็อกพอลิเทอร์เชียรีบิวทิลอคริเลต

นอกจากนี้คณะผู้วิจัยข้างต้นได้ดัดแปรหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ HTPPI เป็นหมู่เอคริเลต และเป็นมอนอเมอร์ที่มีประจุจากการดัดแปรหมู่ปลายของ CTPI ผ่านปฏิกิริยารีดักทีฟอะมิเนชัน (Reductive amination) ที่มีสารประกอบควอเทอร์นารีในโครงสร้างและมีหมู่ฟังก์ชันเอคริเลตที่ปลายสายโซ่ เป็นแคทไอออนอเมอร์ (cationomer) แสดงดังในภาพที่ 6 เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นที่สามารถพอลิเมอไรซ์ด้วยแสง เพื่อเตรียมฟิล์มใช้เป็นสารเคลือบผิว พบว่าผลของการใช้สารริเริ่ม (2,2-Dimethyl-2-hydroxyacetophenone, Darocur 1173) ที่ 5% ความเข้มของรังสีเป็น  $13.5 \text{ mW/cm}^2$  ให้ผลการพอลิเมอไรซ์สูงสุด (Bunel, *et al.*, 2010 ; Jellali, *et al.*, 2012 ; Jellali, *et al.*, 2012)



ภาพที่ 6 มอนอเมอร์อคริเลตที่ดัดแปรจาก HTPPI

## บทสรุป

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพที่สำคัญ และเป็นพืชเศรษฐกิจหลักที่สำคัญของประเทศไทย มีการใช้งานอย่างกว้างขวางในผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น ล้อรถยนต์ ถุงมือ ยางรัดของ เป็นต้น นอกจากนี้การใช้งานยางธรรมชาติมีศักยภาพที่นำมาพัฒนาไปใช้เป็นสารตั้งต้นทดแทนสารตั้งต้นจากปิโตรเคมีในการเตรียมเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีรูปแบบใหม่ที่หลากหลายมากขึ้น โดยยางธรรมชาติดังกล่าวมีลักษณะเป็นยางธรรมชาติเหลว น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ที่สามารถควบคุมได้ และมีหมู่ฟังก์ชันที่แน่นอนโดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน และการดัดแปรหมู่ปลายและโครงสร้างดังกล่าว ทำให้สามารถเตรียมพอลิยูรีเทน บล็อกโคพอลิเมอร์ และมอนอเมอร์ที่สามารถพอลิเมอไรซ์ด้วยแสง ทำให้เกิดการใช้งานในรูปแบบของโฟม ฟิล์ม น้ำยา เป็นต้น ดังนั้นยางธรรมชาติจึงเป็นแหล่งวัสดุทดแทนจากธรรมชาติที่มีศักยภาพ และน่าสนใจใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องได้ในอนาคต และเพิ่มศักยภาพการใช้ประโยชน์ให้เพิ่มมากขึ้น รวมทั้งเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติอีกด้วย

## เอกสารอ้างอิง

- Bunel, C., Campistron, I., Hellio, C., Jellali, R., Laguerre, A., Mouget, J.-L., & Pilard, J.-F. (2010). Photo-Crosslinkable antifouling compositions, films obtained from said compositions, and corresponding uses. FR2009/051924.
- Derouet, D., Nguyen, T. M. G., & Brosse, J.-C. (2007). Synthesis and characterization of poly(isoprene-b-carbonate)s derived from hydroxytelechelic polyisoprenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(5), 2843-2858.



- Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistrion, I., Laguerre, A., & Pal Singh, R. (2003). Telechelic cis-1,4-oligoisoprenes through the selective oxidolysis of epoxidized monomer units and polyisoprenic monomer units in cis-1,4-polyisoprenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 87 (1), 42-46.
- Gutbrecht, G., Hensel, M., Menting, K. H., & Mergenhagen, T. (2000). Good dynamics and good processing a new multipurpose peptiser concept. In *Tyre Tech 2000, The 9<sup>th</sup> International Tyre Technology conference*. (pp. 1-4) Poland: Rapra Technology.
- Hofmann, W., (1989). *Rubber Technology Handbook* Munich: Hanser Publishers.
- Jellali, R., Campistrion, I., Laguerre, A., Lecamp, L., Pasetto, P., Bunel, C., Mouget, J.-L., & Pilard, J.-F. (2012). Synthesis and crosslinking kinetic study of epoxidized and acrylated/epoxidized oligoisoprenes: Comparison between cationic and radical photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2), 1359-1368.
- Jellali, R., Campistrion, I., Laguerre, A., Pasetto, P., Lecamp, L., Bunel, C., Mouget, J.-L., & Pilard, J.-F. (2012). Synthesis of new photocurable oligoisoprenes and kinetic studies of their radical photopolymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, 127 (2), 1359-1368.
- Kébir, N., Campistrion, I., Laguerre, A., Pilard, J.-F., Bunel, C., Couvercelle, J.-P., & Gondard, C. (2005). Use of hydroxytelechelic cis-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI on the mechanical and thermal properties of PUs. *Polymer*, 46 (18), 6869-6877.
- Kébir, N., Campistrion, I., Laguerre, A., Pilard, J.-F., Bunel, C., & Jouenne, T. (2007). Use of telechelic cis-1,4-polyisoprene cationomers in the synthesis of antibacterial ionic polyurethanes and copolyurethanes bearing ammonium groups. *Biomaterials*, 28 (29), 4200-4208.
- Kébir, N., Morandi, G., Campistrion, I., Laguerre, A., & Pilard, J.-F. (2005). Synthesis of well defined amino telechelic cis-1,4-oligoisoprenes from carbonyl telechelic oligomers; first studies of their potentialities as polyurethane or polyurea materials precursors. *Polymer*, 46 (18), 6844-6854.
- Kovuttikulrangsie, S., & Sakdapipanich, J. T. (2005). The molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD) of NR from different age and clone *Hevea* trees. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 27 (2), 213-448.
- Morandi, G., Kebir, N., Campistrion, I., Gohier, F., Laguerre, A., & Pilard, J.-F. (2007). Direct selective reductive amination of carbonyl telechelic oligoisoprenes: elaboration of promising tri- and tetrafunctionalized oligoisoprene intermediates. *Tetrahedron Letters*, 48 (43), 7726-7730.
- Nor, H. M., & Ebdon, J. R. (1998). Telechelic liquid natural rubber: A review. *Progress in Polymer Science*, 23, 143-177.
- Paul, C. J., Gopinathan Nair, M. R., Neelakantan, N. R., Koshy, P., Idage, B. B., & Bhelhekar, A. A. (1998). Segmented block copolymers of natural rubber and 1, 3-butanediol-toluene diisocyanate oligomers. *Polymer*, 39 (26), 6861-6874.

- Paul, C. J., Nair, M. R. G., Koshy, P., & Idage, B. B. (1999). Segmented block copolymers of natural rubber and bisphenol A–toluene diisocyanate oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (3), 706-721.
- Paul, C. J., Nair, M. R. G., Neelakantan, N. R., & Koshy, P. (1998). Segmented block copolymers of natural rubber and propylene glycol-toluene diisocyanate oligomers. *Polymer Engineering & Science*, 38 (3), 440-451.
- Phinyocheep, P., Phetphaisit, C. W., Derouet, D., Campistron, I., & 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 (1), 6-15.
- Ravindran, T., Nayar, M. R. G., & Francis, D. J. (1991). Segmented block copolymers based on liquid natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 42 (2), 325-333.
- Reyx, D., & Campistron, I. (1997). Controlled degradation in tailor-made macromolecules elaboration. Controlled chain-cleavages of polydienes by oxidation and by metathesis. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 247 (1), 197-211.
- Saetung, A. (2009). *Preparation of polyurethane foams from hydroxytelechelic oligoisoprenes obtained by controlled degradation of natural rubber: study of their physico-mechanical, thermal, and acoustic properties*. Ph. D' thesis. Department of rubber technology and polymer science, Prince of songkla university.
- Saetung, A., Kaehin, L., Klinpituksa, P., Rungvichaniwat, A., Tulyapitak, T., Munleh, S., Campistron, I., & Pilard, J. F. (2012). Synthesis, characteristic, and properties of waterborne polyurethane based on natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 124 (4), 2742-2752.
- Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campistron, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P., Doutres, O., & Pilard, J.-F. (2010). Preparation and physico-mechanical, thermal and acoustic properties of flexible polyurethane foams based on hydroxytelechelic natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (2), 828-837.
- Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campistron, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P., & Pilard, J.-F. (2010). Controlled degradation of natural rubber and modification of the obtained telechelic oligoisoprenes: Preliminary study of their potentiality as polyurethane foam precursors. *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (3), 1279-1289.
- Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Pilard, J.-F., & Fontaine, L. (2011). One-pot synthesis of natural rubber-based telechelic *cis*-1,4-polyisoprenes and their use to prepare block copolymers by RAFT polymerization. *Macromolecules*, 44 (4), 784-794.

Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Soutif, J.-C., Pilard, J.-F., & Fontaine, L. (2011). Synthesis of natural rubber-based telechelic cis-1,4-polyisoprenes and their use to prepare block copolymers via RAFT polymerization. *European Polymer Journal*, 47 (5), 1151-1159.