

บทคัดย่อ

ปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางธรรมชาติในขณะเก็บไว้ในสภาวะปกติเป็นเวลานานๆ เป็นปัญหาที่สำคัญอย่างมากในการใช้งานยางธรรมชาติเพราะจะส่งผลเสียในกระบวนการผลิต ซึ่งปรากฏการณ์นี้เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยางกับหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของยางกลายเป็นโครงสร้างเชื่อมขวาง เพื่อหาแนวทางแก้ไขปัญหานี้ ความเข้าใจในกลไกและสาเหตุที่แท้จริงของการเกิดปรากฏการณ์นี้จึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการศึกษากลไกและตัวแปรที่สำคัญของการเกิดความแข็งขึ้นของยางนี้ รวมไปถึงการหาสารเคมีที่สามารถใช้ในการยับยั้งการเกิดปรากฏการณ์นี้ ส่วนแรกยางธรรมชาติที่มีองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยางแตกต่างกันที่เตรียมได้จากหลายๆ วิธีได้แก่ ยางธรรมชาติจากการเซนตริฟิวซ์ (CNR) ยางธรรมชาติปราศจากแมกนีเซียมโอออนเตรียมได้จากการเติมด้วยแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (DAHP-NR) ยางธรรมชาติที่ปราศจากโปรตีน (DPNR) ยางธรรมชาติปราศจากไขมัน (TENR) และยางธรรมชาติปราศจากทั้งโปรตีนและไขมัน (DPTE-NR) ถูกนำมาศึกษาสมบัติการแข็งขึ้นโดยเทียบสมบัติต่างๆ กับตัวอย่างควบคุม หลังจากเก็บยางไว้ในสภาวะเร่งการแข็งตัวภายใต้บรรยากาศ P_2O_5 พบว่าปริมาณเจล ความหนืดมูนี ค่าความเป็นพลาสติก และสมบัติเชิงกลของยาง CNR DAHP-NR และ DPNR เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจน ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับในกรณีของยางที่เป็นตัวอย่างควบคุม แต่ในขณะที่ยาง TENR และยาง DPTE-NR มีการเปลี่ยนแปลงของสมบัติเหล่านี้้น้อยมาก ซึ่งสามารถบอกได้ว่าปริมาณโปรตีนและไขมันแมกนีเซียมที่อยู่ในยางไม่ได้เป็นตัวแปรที่สำคัญที่ทำให้ยางแข็งขึ้น แต่เป็นฟอสโฟลิพิดต่างหากที่มีบทบาทสำคัญต่อการเกิดปรากฏการณ์นี้ในยางธรรมชาติ

ตัวทำละลายที่มีขั้วได้แก่ ฟีนอล ไดเอทิลีนไกลคอล และไฮดรอกซิลเอมีนคลอไรด์ ได้ถูกนำมาเติมลงไปนยางเพื่อศึกษาความสามารถในการยับยั้งปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางธรรมชาติ ผลปรากฏว่าหลังจากเติมไดเอทิลีนไกลคอล และไฮดรอกซิลเอมีนคลอไรด์ลงไปนยางทำให้ปริมาณเจล และน้ำหนักโมเลกุลของยางมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ไม่พบการเปลี่ยนแปลงสำหรับกรณีที่เติมด้วยฟีนอล จากการศึกษาพฤติกรรมความแข็งขึ้นของยางภายใต้สภาวะเร่งพบว่ายางธรรมชาติที่ถูกเติมด้วยฟีนอล แสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาณเจล ความหนืดมูนี และค่าความเป็นพลาสติกอย่างชัดเจน แต่สมบัติเหล่านี้มีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยสำหรับยางที่เติมด้วยไดเอทิลีนไกลคอล และแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลยสำหรับยางที่เติมด้วยไฮดรอกซิลเอมีนคลอไรด์ ความสามารถในการยับยั้งการเกิดปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ ไฮดรอกซิลเอมีนคลอไรด์ ไดเอทิลีนไกลคอล และฟีนอล กลไกในการเกิดการเชื่อมขวางขณะเก็บในสภาวะเร่งถูกคาดว่าน่าจะเกี่ยวข้องกับฟอสโฟลิพิดที่อยู่ในปลายสายโซ่ของยาง นอกเหนือจากการวิเคราะห์โครงสร้างของยางด้วยเทคนิค FTIR สามารถระบุได้ว่านอกจากสมบัติความมีขั้วของไฮดรอกซิลเอมีน

คลอไรด์แล้ว การยับยั้งการเกิดปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางยังเกิดจากการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างไฮดรอกซิลเอมีนคลอไรด์กับฟอสโฟลิปีตอีกด้วย

ผลของไฮดรอกซิลเอมีนต่อโครงสร้างโมเลกุล และสมบัติการแข็งขึ้นของยางธรรมชาติถูกศึกษาโดยการเติมไฮดรอกซิลเอมีนลงไปในยางที่ปราศจากโปรตีน (DPNR) พบว่าปริมาณของกรดไขมันที่มีสายโซ่ยาวลดลงจากประมาณ 2 มาอยู่ที่ 0.7 โมลต่อกิโลกรัมของยาง นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลอีกด้วย จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ พบว่าสัญญาณของฟอสโฟลิปีตมีค่าลดลง ผลจากค่าคงที่ของ Huggings (k') พบว่ายางที่ถูกทำปฏิกิริยาด้วยไฮดรอกซิลเอมีน แสดงถึงความเป็นสายโซ่ตรงซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการสลายของจุดเชื่อมขวางที่เกิดจากฟอสโฟลิปีต การหายไปของปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางที่ถูกเติมด้วยไฮดรอกซิลเอมีนนั่นไม่ได้มาจากการปฏิกิริยาของไฮดรอกซิลเอมีนเพียงอย่างเดียว ยังเป็นผลมาจากการลดลงของปริมาณฟอสโฟลิปีตอีกด้วย ซึ่งก็เกิดจากไฮดรอกซิลเอมีนทำให้กลุ่มก้อนของฟอสโฟลิปีตแตกตัว ซึ่งถือเป็นการค้นพบกลไกใหม่ของการยับยั้งปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางด้วยสารไฮดรอกซิลเอมีน

ยางธรรมชาติที่จับตัวด้วยสารละลายกรดชนิดต่าง ๆ ที่ใช้โดยทั่วไปในห้องปฏิบัติการ ถูกนำมาศึกษาสมบัติการแข็งขึ้นโดยการเก็บยางไว้ในสภาวะแรงภายใต้บรรยากาศของสารฟอสฟอรัสเพนตอกไซด์ สมบัติสำคัญที่ใช้ศึกษาพฤติกรรมของการแข็งขึ้นของยาง ได้แก่ ปริมาณเจล ความหนืดมูลนี้ และค่าความเป็นพลาสติกของยางที่ได้จากการจับตัวด้วยกรดถูกศึกษาเปรียบเทียบกับยางที่ไม่ได้จับตัวและยางที่ถูกเติมด้วยไฮดรอกซิลเอมีน พบว่ายางที่ได้จากการจับตัวด้วยกรดสามารถกำจัดองค์ประกอบที่ไม่ใช่ยางโดยเฉพาะโปรตีนได้ ส่งผลให้แสดงปริมาณเจล ความหนืดมูลนี้ และค่าความเป็นพลาสติกต่ำกว่ายางที่ไม่ได้จับตัวเป็นอย่างดีชัดเจน หลังจากเก็บยางไว้ในสภาวะแรงพบการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเจลและสมบัติการขึ้นรูปน้อยมากสำหรับยางที่ได้จากการจับตัวด้วยกรดไนตริก กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟูริก และกรดฟอสฟอริก ส่วนยางที่จับตัวด้วยกรดซิตริกและกรดฟอเมกพบการเพิ่มขึ้นของสมบัติเหล่านี้อย่างชัดเจน ซึ่งมีแนวโน้มเหมือนกับยางที่ไม่ได้จับตัว จากผลการทดลองนี้ทำให้ระบุได้ว่าสามารถใช้กรดแก่บางชนิดและกรดฟอสฟอริกในการจับตัวยางและในขณะเดียวกันยังทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งการแข็งขึ้นของยางได้อีกด้วย แต่ประสิทธิภาพการยับยั้งยังต้องกว่าการทำปฏิกิริยาด้วยไฮดรอกซิลเอมีน

น้ำตาลก็ถือเป็นหนึ่งในสารนำสนในที่คาดว่าจะสามารถยับยั้งการแข็งขึ้นของยางได้ ดังนั้นจึงศึกษาผลของน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวและโมเลกุลคู่ต่อการเกิดโครงสร้างเจลและพฤติกรรมของการแข็งขึ้นของยางโดยการเติมน้ำตาลชนิดต่าง ๆ ลงไปในยางที่ปราศจากโปรตีน ผลปรากฏว่าการเติมน้ำกลูโคสและฟรุคโตสซึ่งเป็นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวลงไปในยางสามารถลดปริมาณเจลและความหนืดมูลนี้ได้ แต่ยางที่เติมด้วยน้ำตาลมอลโทสและซูโคสซึ่งเป็นน้ำตาลโมเลกุลคู่ไม่

เห็นการเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน นอกจากนี้ยังพบว่ายางที่ถูกเติมด้วยน้ำตาลกลูโคสและฟรุคโตสแสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำลง ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการเข้าไปขัดขวางการเกิดโครงสร้างเชื่อมขวางของยางด้วยโมเลกุลน้ำตาล หลังจากเก็บยางในสภาวะเร่งพบว่าปริมาณเจล ความหนืดมูนนี้ และค่าความเป็นพลาสติกยางที่ถูกเติมด้วยน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย นั้นหมายความว่าน้ำตาลทั้งสองชนิดนี้น่าจะสามารถใช้ชะลอการปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางธรรมชาติได้

ตัวทำละลายที่ถูกพบทั่วไปในห้องปฏิบัติการถูกนำมาใช้เพื่อจับตัวยางธรรมชาติและศึกษาความสามารถในการยับยั้งการแข็งขึ้นของยาง ปริมาณโปรตีนและไขมันของยางธรรมชาติที่เตรียมได้จากการจับตัวด้วยสารไตรเมทิลฟรอมเอไมด์และเมทานอล ซึ่งเป็นสารละลายที่มีค่าความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนและค่าการละลายสูงมีค่าต่ำกว่ายางที่จับตัวด้วยสารละลายชนิดอื่น นอกจากนี้ยังพบว่า การเปลี่ยนแปลงของปริมาณเจลของยางแปรผันโดยตรงกับค่าความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนและค่าการละลายของสารละลาย โดยพบการเปลี่ยนแปลงของปริมาณเจลเพียงเล็กน้อยในกรณีของยางที่เตรียมได้จากไตรเมทิลฟรอมเอไมด์และเมทานอลหลังจากเก็บไว้ในสภาวะเร่ง หมายความว่าสารละลายเหล่านี้จะสามารถยับยั้งการเกิดปรากฏการณ์การแข็งขึ้นของยางได้ โดยกลไกการยับยั้งถูกคาดว่าจะการสร้างโครงสร้างเชื่อมขวางของยางที่เกิดจากฟอสโฟลิปิดถูกขัดขวางด้วยโมเลกุลของตัวทำละลาย

Abstract

The progressive increase in hardness of natural rubber (NR) during storage known as storage hardening (SH) phenomenon is a serious and significant issue for the production of NR because it negatively influences the processability. This phenomenon was presumed to occur by means of reactions between some non-rubber components and abnormal groups in rubber molecule leading to creating network structure. In order to solving this phenomenon, the clear understanding of the storage hardening mechanism is needed. Therefore, the purposes of this researches are to investigate the storage hardening mechanism and to find the new chemicals for using as storage hardening inhibitor. Firstly, the storage hardening properties of the purified rubber, including centrifuged fresh natural rubber (CFNR), diammonium hydrogen phosphate treated NR (DAHP-NR), deproteinized NR (DPNR), transesterified NR (TENR) and transesterified DPNR (DPTE-NR) were investigated, comparing with fresh natural rubber (FNR) as control rubber. It was found that after storage under accelerated condition using P_2O_5 , the increase in gel content and physical properties such as Mooney viscosity, plasticity, and tensile strength of CFNR, DAHP-NR and DPNR were observed which were similar to FNR, while that of the TENR and DPTE-NR were almost no changed. This implies that proteins and Mg^{2+} are not the main factors generating storage hardening, while fatty acids are responsible for this phenomenon. It is possible that the fatty acid remaining in NR structure could create the network structure during storage, leading to increase in hardening of NR.

Secondly, the effect of the polar chemicals such as phenol, diethylene glycol, and hydroxylamine hydrochloride on obstruction of storage hardening in NR was investigated. A decrease in gel content and molecular weight of NR were observed after addition of diethylene glycol and hydroxylamine hydrochloride, whereas no significant change was observed after adding phenol. After storage under accelerated condition, the gel content, Mooney viscosity, and Wallace plasticity values of NR containing phenol increased obviously, whereas these values increased gradually in the presence of diethylene glycol and became constant in the presence of hydroxylamine hydrochloride. The efficiency of these polar chemicals for inhibiting storage hardening in NR follow the order hydroxylamine hydrochloride, diethylene glycol, and phenol, respectively. The mechanism of network formation during accelerated storage hardening was proposed to involve phospholipids at the chain ends of the NR molecule. Additionally, molecular structure analysis by Fourier-transform infrared spectroscopy suggested that hydroxylamine inhibits storage hardening in NR by chemical interaction with phospholipid, apart from its polarity.

Thirdly, the effect of hydroxylamine on the molecular structure and storage hardening of natural rubber (NR) was investigated by the treatment of deproteinized NR (DPNR) latex with hydroxylamine. The hydroxylamine treatment decreased the content of long chain fatty acid ester groups in DPNR from about 2 to 0.7 mole per rubber molecule. The molecular weight and molecular weight distribution changed apparently after treatment with hydroxylamine. The relative intensity of

the ^1H NMR signals corresponding to phospholipids at the α -terminal group decreased after the hydroxylamine treatment. The Huggins k' constant of hydroxylamine-treated DPNR showed the liberation of linear rubber molecules caused by decomposition of branch points derived from phospholipids. The absence of storage hardening in hydroxylamine-treated DPNR was observed to be caused by not only the reaction of hydroxylamine and aldehyde groups but also the removal of phospholipids as well as the breakdown of phospholipid aggregations as a result of hydroxylamine, contributing to the establishment of a newly proposed mechanism of hydroxylamine on the inhibition of storage hardening in NR.

Fourthly, the effect of acid coagulations on storage hardening phenomenon of natural rubber (NR) was elucidated by the use of various kinds of common acids for coagulating NR latex. The storage hardening behavior was investigated by storing the rubber samples under accelerated conditions using P_2O_5 . The gel content, Mooney viscosity, and Wallace plasticity which are the factors relating to the hardening of NR were measured comparing with the rubber without coagulation and the rubber treated by hydroxylamine as a common method for inhibiting storage hardening. It was found that the gel content, Mooney viscosity, and Wallace plasticity of the coagulated rubber were extremely lower than that of the rubber without coagulation due to the removal of non-rubber components, especially for proteins. After storage, the slight change in gel content and processibility of the rubbers from nitric, hydrochloric, sulfuric, and phosphoric acid were observed, while those of the rubbers from citric and formic acids were dramatically increased with storage times which was similar trend to the rubber without coagulation. This implies that some strong acids and H_3PO_4 could be used as both coagulant and storage hardening inhibitor for NR, but inhibition efficiency is lower than that of NH_2OH due to the difference in inhibiting mechanism.

Fifth, sugar is also expected to be used as hardening inhibitor. The addition of various sugars into DPNR latex were prepared to study the effect of mono and disaccharides on gel formation and storage hardening phenomenon of NR. It was found that the rubber treated with mono saccharides such as glucose and fructose could reduce the initial gel content and money viscosity of rubber, while the rubber incorporated with disaccharides (maltose and sucrose) were not significant different. Moreover, the treated rubber with glucose and fructose influenced the suppressing of branch point leading to showing lower Mw. After storage under P_2O_5 atmosphere, it was remarkable that the gel content, plasticity and Mooney viscosity of the DPNR incorporated with glucose and fructose were slightly changed, indicating that these sugars might be used to effectively retard the storage hardening phenomenon of NR.

Finally, various kinds of solvent found in laboratory were interested to be used as coagulant and storage hardening inhibitor. The NR coagulated by various kinds of solvents were prepared and then elucidated the basic characteristics. It was found that the coagulated rubber from the solvent having strong H -bond strength and high solubility parameter including dimethyl formamide (DMF) and methanol showed the lower nitrogen and ester contents than from other solvents. Moreover, after

storage, the change in gel contents of the coagulated rubber were found to be directly dependent on the *H*-bond strength and solubility parameters of solvents. The rubber coagulated by DMF and methanol exhibited the gradual increase of gel content after storage, indicating that these solvent might be used to retard this storage hardening phenomenon in NR. The inhibition mechanism of storage hardening was proposed to be due the interaction between solvent molecules and fatty acid groups at NR chains leading to obstruction of network formation.