

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยการใส่

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฏ์^{1*}, อรณี ต๊ะวิชัย¹, ปราณี ภิญโญชีพ²

Preparation of Carboxyl-Terminated Liquid Natural Rubber

Using Hydrogen Peroxide

Chor.Wayakron Phetphaisit^{1*}, Oranee Tavichai¹, Pranee Phinyocheep²

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิจิตร 65000

² ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล กรุงเทพฯ 10400

*Corresponding author. E-mail: chorwayakronp@gmail.com

บทคัดย่อ

การเตรียมพอลิเมอร์ให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลายกำลังได้รับความสนใจเนื่องจากสามารถดัดแปรเป็นบล็อกหรือกราฟโคพอลิเมอร์ได้ ในการศึกษาครั้งนี้เริ่มจากการเตรียมยางธรรมชาติเหลว อีพอกซีไดซ์ (LENR) ซึ่งเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ในสภาวะน้ำยางโดยใช้กรดเพอร์ไฮโดรอกซ์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส อินฟราเรดสเปกตรัมของยางเหลวที่สังเคราะห์ได้ปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง 1719 cm^{-1} โดยปริมาณหมู่คาร์บอนิลคำนวณจากการดูดกลืนแสงยูวีของ 2,4-ไดไนโตรฟีนอลไฮดรอกซีน ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ LENR ที่ความยาวคลื่น 355 นาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและปริมาณกรดเพอร์ไฮโดรอกซ์เพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันการปรากฏของสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติเหลวโดยตรวจพบปริมาณใกล้เคียงกับ ENR เริ่มต้น จากนั้นนำ LENR ไปทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส อินฟราเรดสเปกตรัมปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 3442 และ 1715 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกตามลำดับ โดยสัญญาณที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก วิเคราะห์ปริมาณกรดในยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CLNR) โดยการไตเตรตร่วมกับเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TMAH) ในสารละลายโทลูอีน

จากผลการทดลองพบว่าปริมาณกรดคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ที่เพิ่มขึ้น รวมทั้งปริมาณหมู่เอพอกไซด์เริ่มต้นและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

คำสำคัญ: การลดน้ำหนักโมเลกุล อีพอกไซด์เชน ขางที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย

Abstract

Functionalization of an existing polymer at the end-chain is of interest as it can be further modified to a block or graft copolymer. In this study, liquid epoxidized natural rubber (LENR) was firstly prepared by oxidative degradation of epoxidized natural rubber (ENR) latex using periodic acid at 30°C. It was found that the resulting rubber possesses carbonyl moieties as evidenced by FTIR spectroscopy at 1719 cm⁻¹. The carbonyl content was determined by the UV absorption of the reaction of LENR with 2,4-dinitrophenylhydrazine at 355 nm. An increased amount of carbonyl function was obtained at a longer reaction time of degradation and increased amount of periodic acid. ¹H-NMR analysis confirmed the presence of the same amount of the epoxide unit on LENR comparing with the starting ENR. The LENR was then further treated with H₂O₂ at 70°C. FT-IR spectrum showed an increase of the absorption signals at 3442 and 1715 cm⁻¹ corresponding to the hydroxyl group and the carbonyl function of carboxylic acid, respectively. This may come from the oxidation of the aldehyde function into carboxylic acid. The acid content of the carboxyl-terminated liquid natural rubber (CLNR) was analyzed by the titration method using tetramethylammonium hydroxide in a toluene solution. It was found that the amount of carboxylic acid was increased when the amount of the oxidizing agent was increased, as well as the amount of epoxide unit of starting LENR and the reaction time.

Keywords: degradation, epoxidation, carboxyl-terminated rubber

บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีความน่าสนใจในการตัดแปรทางเคมีเนื่องจากการมีพันธะคู่อยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์หลักทำให้ยางธรรมชาติไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหลายชนิด แนวทางหนึ่งในการตัดแปรคือการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติซึ่งสามารถนำไปใช้ในการเตรียมเป็นวัตถุดิบสำหรับสารยึดติด (Adhesive) ตัวเชื่อมประสาน (Sealant) สารตัวเติม (Reactive plasticizer) หรือสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ชนิดใหม่ในกรณีที่เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชัน (Functionalized

liquid rubber) มีงานวิจัยมากมายในการศึกษาการเตรียมยางเหลวให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไว Phinyocheep และ Duangthong (2000) เตรียมยางธรรมชาติอ็อกซีไดซ์เหลว (ELNR) โดยใช้ระบบฟีนิลไฮดราซีน/ออกซิเจนสำหรับปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล และกรดเปอร์-ฟอริกสำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน จากผลการทดลองพบว่ายางเหลวที่ได้รับมีหมู่ฟังก์ชันฟีนิล-ไฮดราโซนและหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายซึ่งมีความว่องไวในการตัดแปรเพื่อการใช้ประโยชน์ที่หลากหลาย (Reyx and Campistron, 1997) อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติเหลวที่ได้มีสีน้ำตาลซึ่งเกิดจากผลิตภัณฑ์ (by product) ของปฏิกิริยา Tangpakdee และคณะ (1999) ลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการใช้โพแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตและพวอพาแนล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นยางเหลวสีอ่อนที่มีหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่งปลาย แต่การนำยางเหลวที่ได้ไปทำการตัดแปรหมู่ฟังก์ชันเพิ่มเติมในสภาวะน้ำยางพบว่ามีความเป็นไปได้ยากเนื่องจากน้ำยางมีเสถียรภาพสูง (Phetphaisit, 2003) ในปี 2005 Phinyocheep และคณะ (2005) เสนอการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอ็อกซีไดซ์ซึ่งสามารถเตรียมได้ในสภาวะน้ำยางโดยการใช้ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural rubber) ทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดเปอร์-ฟอริกสำหรับปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน และกรดเพอร์-ไอโอดิกสำหรับปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล จากการทดลองได้ยางธรรมชาติเหลวสีอ่อนที่มีหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่งปลาย และมีหมู่ฟังก์ชันอ็อกซีไดซ์บนสายโซ่โมเลกุล ซึ่งงานวิจัยชิ้นนี้สนใจตัดแปรยางธรรมชาติให้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่งปลาย จากนั้นจึงทำปฏิกิริยาอ็อกซีไดซ์เพื่อเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน อัลดีไฮด์ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Sato *et al.*, 2000) เพื่อการใช้ประโยชน์เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมบล็อกหรือกร๊าฟโคพอลิเมอร์ต่อไป ซึ่ง พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายสามารถนำไปทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์หรือมอนอเมอร์อื่นๆเพื่อการใช้งานที่กว้างขวางขึ้น เช่นการนำพอลิบิวทาไดอินที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CTPB) ซึ่งเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิบิวทาไดอินที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTPM) ร่วมกับมาลิก แอนไฮไดร (MA) ไปทำปฏิกิริยากับบิสฟีนอลเอเพื่อใช้ในการเตรียมอ็อกซีเรซินตัดแปรให้มีสมบัติด้านความเหนียวเพิ่มขึ้น (Barcia, 2003; Wise, 2000) โดยเมื่ออ็อกซีมอนอเมอร์เกิดการสุก (Cure) ก็จะเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ร่วมกับ CTPB โดยชิ้นงานที่ได้พบว่าค่าพลังงานที่ใช้ในการทำให้ชิ้นงานหักเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเฟสอีลาสโตเมอร์ที่เพิ่มขึ้น หรือการใช้ พอลิซัลโฟนที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสอะซิเตดเพื่อการใช้ประโยชน์ในการเตรียมแผ่นกรอง (Ultrafiltration membrane) ที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น (Sajitha *et al.*, 2002) หรือการเพิ่มระดับความเข้ากันได้ของสารเสริมแรงที่มีขั้วกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีขั้วหรือมีขั้วต่ำ เช่นการใช้ดินในการเสริมแรงอ็อกซีเรซินที่ตัดแปรด้วยพอลิบิวทาไดอิน อะไครโรไนตราย์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย ซึ่งจากการทดลองพบว่าหมู่คาร์บอกซิลสามารถเกิดอันตรกิริยาร่วมกับดินได้ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของชิ้นงานอ็อกซีดีขึ้น

วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไคซ์

เจือจางน้ำยางธรรมชาติ (HANR, DRC 60%) ให้มีความเข้มข้นของเนื้อยางแห้ง 20% DRC ในปริมาตร 300 มิลลิลิตร ทำให้น้ำยางมีความเสถียรเพิ่มขึ้นโดยการเติมเทอร์ริก เหน้ยางที่เพิ่มความเสถียรแล้วลงในขวดก้นกลม ให้ความร้อนที่ 50 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิคงที่ทำการหยุดครดฟอร์มิกลงไปอย่างช้าๆ หลังจากนั้น 20 นาที เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส และให้สารเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่ายางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ (ENR) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันทำการลดอุณหภูมิของน้ำยางลงจนถึงอุณหภูมิห้อง เมื่ออุณหภูมิคงที่จึงค่อยๆเติมกรดเพอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) ลงไปพร้อมปั่นกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่ายางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไคซ์ (LENR)

การเตรียมยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย

นำน้ำยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไคซ์ (20% DRC) จากขั้นตอนแรกมา 50 มิลลิลิตร เจือจางให้มีความเข้มข้นของเนื้อยางแห้ง 5% DRC ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งทำการปั่นกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ลงไปช้าๆตามปริมาณที่ต้องการเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ยางที่ได้หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาเรียกว่ายางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CLNR)

วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ ENR, LENR และ CLNR ด้วยเทคนิค FT – IR, 1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี โดย FT-IR สเปกตราได้จากการบันทึกผลด้วยเครื่อง Perkin-Elmer System 2000 โดยการนำสารตัวอย่างซึ่งเป็นของเหลวชนิดมาป้ายลงบนเซลล์โปแตสเซียมคลอไรด์ ในขณะที่ 1H NMR และ ^{13}C NMR สเปกตราได้จากการละลายสารตัวอย่างในคิวเทอโรคลอโรฟอร์ม และนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง Bruker Ultrasheid Advance 400

วิเคราะห์ปริมาณของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายโดยการวัดค่าการดูดกลืนแสงของ 2,4-ไดไนโตรฟีนีลไฮดราซีน ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ LENR ที่ความยาวคลื่น 355 นาโนเมตร โดยคำนวณปริมาณของหมู่คาร์บอนิลเทียบกับกราฟมาตรฐานที่ได้จากการพลอตระหว่าง 2,4-ไดไนโตรฟีนีลไฮดราซีน ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของอะซีตัลดีไฮด์ที่ความเข้มข้นต่างๆกันกับการดูดกลืนแสงที่วัดได้ (Subramaniam, 1977; Burfield and Law, 1979) และทำการวิเคราะห์ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลที่เกิดขึ้นโดยการไตเตรตสารละลาย CLNR กับเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TMAH) โดยใช้โบรมโทมอลบูลเป็นอินดิเคเตอร์ (Cundiff and Markunas, 1958)

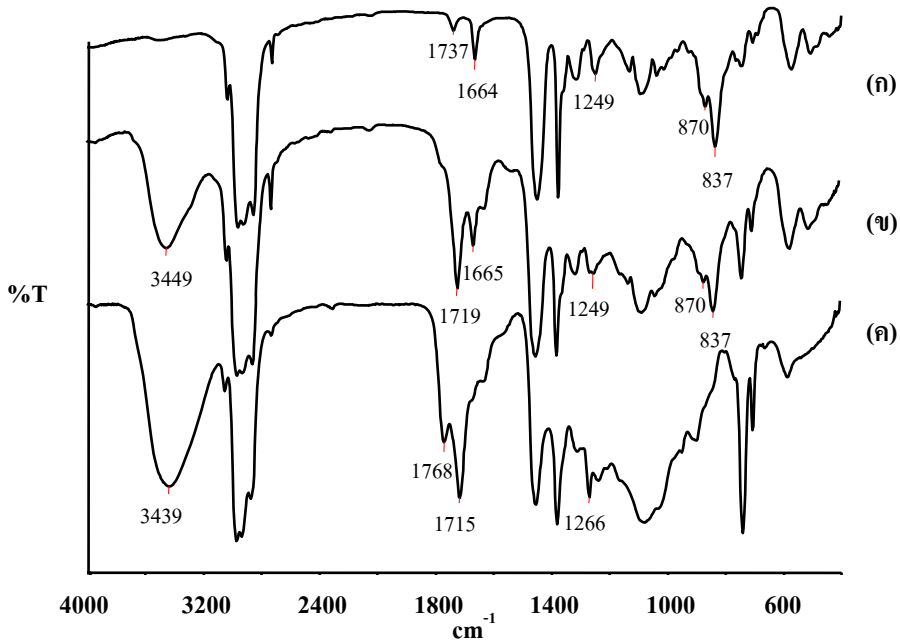
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล

ผลจากการลดน้ำหนักโมเลกุลของ ENR โดยการใช้กรดเพอร์ไอโอดิก พบว่ายางธรรมชาติเหลวที่ได้ยังคงแสดงสัญญาณการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่แสดงถึงหมู่ไอพอกไซค์เหมือนกับ ENR เริ่มต้น โดยแสดงสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 870 cm^{-1} และ 1250 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณการสั่นยึดอย่างไม่มีสมมาตรและมีสมมาตรของหมู่ออกซิเจนตามลำดับ (รูป 1) นอกจากนี้ยังเห็นการปรากฏขึ้นของสัญญาณใหม่ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลและหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 1719 cm^{-1} และ 3449 cm^{-1} รูป 2 แสดง $^1\text{H NMR}$ สเปกตรัม ของ ENR และ LENR โดย LENR ยังคงแสดงถึงการปรากฏของสัญญาณของหมู่ไอพอกไซค์ที่ตำแหน่ง 2.7 ppm และสัญญาณใหม่ที่ตำแหน่ง 2.1, 2.2-2.5 และ 9.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนในตำแหน่งที่ติดกับหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล: $\text{CH}_3\text{-C=O}$, $\text{-CH}_2\text{-C=O}$ และ H-C=O ตามลำดับ (Gillier-Ritoit *et al.*, 2003; Phinyocheep *et al.*, 2005) นอกจากนี้ $^{13}\text{C NMR}$ ของยางธรรมชาติเหลวยังปรากฏสัญญาณของหมู่ไอพอกไซค์ที่ตำแหน่ง 61.2 ppm และ 64.5 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนอันดับ 2 และอันดับ 3 ในตำแหน่งที่ติดกับวงออกซิเจน และยังคงตรวจพบสัญญาณหมู่คาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่ง 202.2 ppm และ 207.4 ppm ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่ายางธรรมชาติเหลวที่ได้รับมีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันไอพอกไซค์อยู่บนสายโซ่โมเลกุล และมีหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลาย

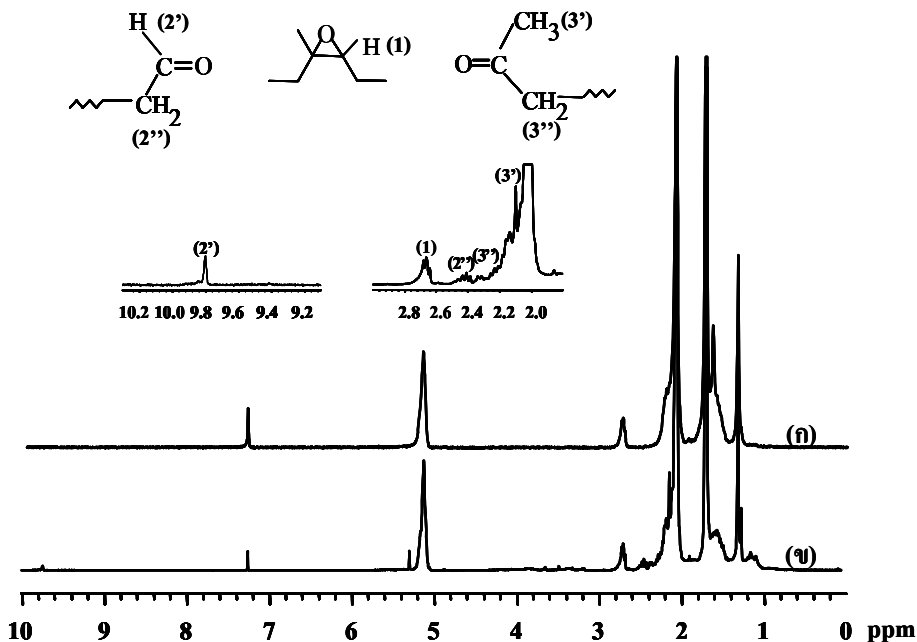
สำหรับการตรวจวัดปริมาณหมู่คาร์บอนิล โดยการทำให้ปฏิกิริยาร่วมกับ 2,4-ไดไนโตรฟีนอลไฮดราซีน (2,4-DNP) เกิดเป็นอนุพันธ์ของ 2,4-DNP ซึ่งสามารถนำไปวัดค่าการดูดกลืนแสงได้ พบว่าเป็นวิธีที่นิยมและมีการใช้กันอย่างแพร่หลาย โดย 2,4-DNP มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมู่อัลดีไฮด์และหมู่คีโตน อย่างไรก็ตาม Burfield และ Law (1979) รายงานว่าในกรณีของพอลิเมอร์เช่นยางธรรมชาติหมู่คีโตนของยางธรรมชาติจะมีความไวที่น้อยกว่าหมู่อัลดีไฮด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากผลของความเกะกะของโครงสร้าง (Steric effect) จึงเชื่อว่าในกรณียางธรรมชาติ 2,4-DNP จะทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์เท่านั้น ดังนั้นค่าปริมาณหมู่คาร์บอนิลที่ตรวจวัดได้ในงานวิจัยฉบับนี้จะหมายถึงเฉพาะปริมาณของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์

ตาราง 1 แสดงผลการศึกษาปริมาณกรดเพอร์ไอโอดิกต่อการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ โดยใช้ [กรดเพอร์ไอโอดิก]/[ไอโซพรีน ยูนิท] = 0.06, 0.1 และ 0.2 mol.mol^{-1} ทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติไอพอกไซค์ที่มีหมู่ไอพอกไซค์ประมาณ 20% (ENR(20)) จากผลการทดลองพบว่าปริมาณหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณกรดเพอร์ไอโอดิกที่เพิ่มขึ้นคือ 3.36%, 3.59% และ 5.15% ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุล 10 ชั่วโมง ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าเมื่อปริมาณสารที่ใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ความสามารถในการตัดสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณ



รูป 1 FT-IR สเปกตรัมของ (ก) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR), (ข) ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) และ (ค) ยางธรรมชาติเหลวคัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CLNR)

หมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายซึ่งเกิดจากการตัดสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้น ตาราง 2 แสดงผลการศึกษาปริมาณหมู่เอพอกไซด์ของ ENR เริ่มต้นต่อความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้ ENR ที่แตกต่างกัน 2 ตัวอย่างคือ ENR 20 และ ENR 40 ซึ่งแสดงถึงยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่เอพอกไซด์ประมาณ 20% และ 40% ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าปริมาณอีพอกซีไดซ์ที่ต่างกันมีผลน้อยมากต่อความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุล โดยตรวจพบความแตกต่างเพียงเล็กน้อยของปริมาณหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลาย นอกจากนี้ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ของยางธรรมชาติเหลวที่ได้ซึ่งคำนวณโดยเทคนิค ¹H NMR พบว่ามีความแตกต่างน้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณเริ่มต้น จึงอาจกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ในสภาวะน้ำยางโดยการใส่กรดเพอร์ไอออกซิกจะเกิดปฏิกิริยากับพันธะคู่ของพอลิไอโซพรีนมากกว่าการเกิดที่วงเอพอกไซด์ (Phinyocheep *et al.*, 2005)



รูป 2 ¹H NMR สเปกตราของ (ก) ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ (ENR) และ (ข) ยางธรรมชาติเหลว-อิพอกซีไดซ์ (LENR)

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันในการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ที่ตำแหน่งปลายของยางธรรมชาติเหลวคัดแปรเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลสามารถกระทำได้ในสภาวะน้ำยางโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติเหลวคัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CLNR) (รูป 1) แสดงการเปลี่ยนตำแหน่งของ C=O stretching ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลของอัลดีไฮด์และคีโตนจาก 1719 cm⁻¹ เป็น C=O stretching ของหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลที่ตำแหน่ง 1715 cm⁻¹ ร่วมกับการเพิ่มขึ้นของสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 3439 cm⁻¹ ¹H-NMR สเปกตรัมของ CLRN แสดงการปรากฏของสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.61 ppm ซึ่งใกล้เคียงกับสัญญาณของโปรตอนในตำแหน่งที่ติดกับวงออกซิเรน แต่เมื่อใช้ HMQC ในการวิเคราะห์สัญญาณ (รูป 3) พบว่าที่ตำแหน่ง 2.61 ppm แสดงความสัมพันธ์กับสัญญาณของ ¹³C-NMR ที่ 2 ตำแหน่งคือที่ 64.5 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับวงอิพอกไซด์ และที่ 36.7 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับหมูกรดคาร์บอกซิลิก (carbon adjacent carboxylic function) นอกจากนี้ยังมีตรวจพบ

การเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดของสัญญาณที่ตำแหน่ง 3.5, 3.7 และ 3.9 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี โดยเมื่อใช้ HMQC ในการวิเคราะห์สัญญาณ พบว่าที่ตำแหน่ง 3.7 ppm แสดงความสัมพันธ์อย่างเห็นได้ชัดกับสัญญาณของ $^{13}\text{C-NMR}$ ที่ 70.1 ppm จึงอาจกล่าวได้ว่าตำแหน่งที่ 3.7 เป็นโปรตอนที่ติดกับหมู่คาร์บอนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีที่เกิดจากการเปิดวงของหมู่เอพอกไซด์ นอกจากนี้จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Gupta และคณะ(1985) และ Ravindran และคณะ(1986) พบว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิไอโซพรีนเกิดเป็นพอลิไอโซพรีนเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซีตำแหน่งปลาย ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำหน้าที่เป็นได้ทั้งสารออกซิไดซ์และสารย่อยสลาย ส่งผลให้ CLNR ที่เตรียมโดยการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง 1 แสดงผลปริมาณเอพอกไซด์และปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลซึ่งได้จากปฏิกิริยาลดน้ำหนักโมเลกุลของ ENR20 เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดเพอร์ไอออกซิในการลดน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

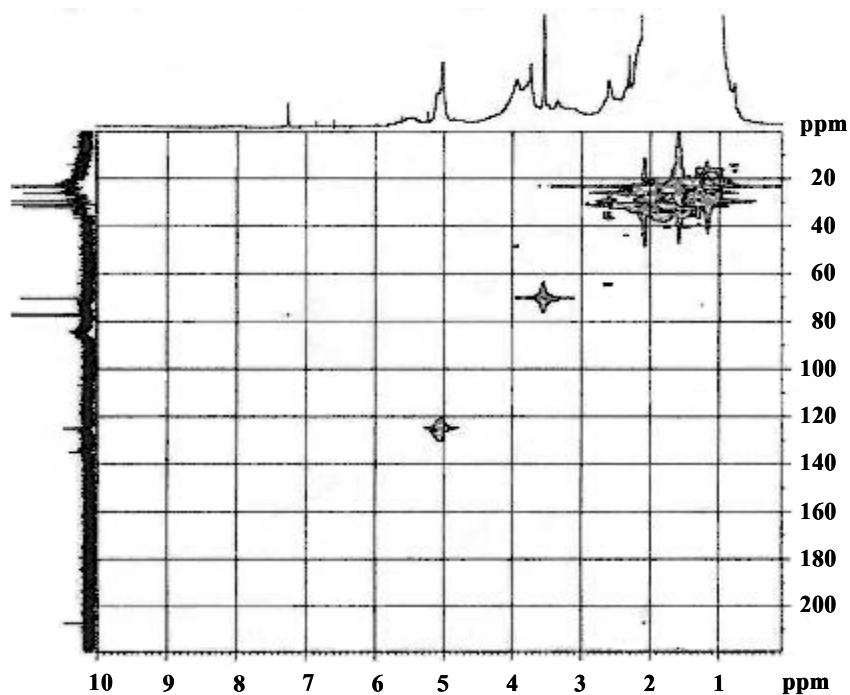
Reaction time (h)	$[\text{H}_5\text{IO}_6]/[\text{isoprene unit}] = 0.06 \text{ mol.mol}^{-1}$		$[\text{H}_5\text{IO}_6]/[\text{isoprene unit}] = 0.1 \text{ mol.mol}^{-1}$		$[\text{H}_5\text{IO}_6]/[\text{isoprene unit}] = 0.2 \text{ mol.mol}^{-1}$	
	Epoxide content (%)	Carbonyl content (% by mole of rubber)	Epoxide content (%)	Carbonyl content (% by mole of rubber)	Epoxide content (%)	Carbonyl content (% by mole of rubber)
0	21.4	0.02	22.1	0.04	22.1	0.04
3	23.1	2.36	21.0	2.53	20.0	3.90
5	22.5	2.70	17.9	3.18	20.5	4.62
10	21.3	2.75	23.8	3.59	20.4	5.15

ตาราง 2 แสดงผลปริมาณอีพอกไซด์และปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลซึ่งได้จากปฏิกิริยาการลด น้ำหนักโมเลกุลของ ENR20 (21.4% อีพอกไซด์ ยูนิต) และ ENR40 (43.5% อีพอกไซด์ ยูนิต)

Reaction time (h)	ENR20 [H ₅ IO ₆]/[isoprene unit] = 0.06 mol.mol ⁻¹		ENR40 [H ₅ IO ₆]/[isoprene unit] = 0.06 mol.mol ⁻¹	
	Epoxide content (%)	Carbonyl content (% by mole of rubber)	Epoxide content (%)	Carbonyl content (% by mole of rubber)
0	21.4	0.02	43.5	0.03
3	23.1	2.36	42.1	2.18
5	22.5	2.70	45.0	2.27
10	21.3	2.75	42.9	2.99
21	23.9	3.36	42.9	2.87
24	23.3	3.49	45.0	3.39

ระหว่าง ELNR และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซีและหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์จำนวนเล็กน้อยบนสายโซ่พอลิไอโซพรีน นอกจากนั้นยังมีหมู่ฟังก์ชันคีโตน คาร์บอกซิล และไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่โมเลกุล

จากการศึกษาหาปริมาณหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายของ CLNR เมื่อใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่แตกต่างกันในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ LENR(20) พบว่าเมื่อใช้ [ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์]/[ไอโซพรีน ยูนิต] = 1, 2 และ 4 mol.mol⁻¹ สามารถตรวจพบปริมาณหมู่คาร์บอกซิล (carboxylated unit yield) 27%, 35% และ 51% ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 ชั่วโมง จึงอาจกล่าวได้ว่าความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ตาราง 3 แสดงผลของปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่แตกต่างกันของ LENR ก่อนเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน พบว่าปริมาณหมู่อีพอกไซด์เริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ปริมาณหมู่คาร์บอกซิลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำหน้าที่เป็นสารย่อยสลายส่งผลให้เกิดการเปิดวงอีพอกไซด์และการลดน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซีที่ตำแหน่งปลายซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซิลได้ต่อไป ดังนั้นปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่มากขึ้นส่งผลให้เกิดการเปิดวงและการแตกหักของสายโซ่โมเลกุลและเกิดการออกซิไดซ์ปลายสายโซ่โมเลกุลเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลเพิ่มมากขึ้น



รูป 3 ^1H - ^{13}C NMR สเปกตรัมใน CDCl_3 ของ CLNR หลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ LENR20 ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ตาราง 3 แสดงผลปริมาณและผลผลิตร้อยละของหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ LENR20 (21.4% อีพอกไซด์ ยูนิต, 2.62% คาร์บอนิล) และ LENR40 (43.8% อีพอกไซด์ ยูนิต, 3.30% คาร์บอนิล) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ที่ 70°C

Reaction time (h)	LENR20 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{isoprene unit}] = 2 \text{ mol.mol}^{-1}$		ENR40 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{isoprene unit}] = 2 \text{ mol.mol}^{-1}$	
	Carboxylated unit content (% by mole of rubber)	Carboxylated unit yield (%)	Carboxylated unit content (% by mole of rubber)	Carboxylated unit yield (%)
0	0.01	0	0.01	0
3	0.77	29	0.78	24
5	0.81	31	1.58	48
10	0.85	32	1.85	59
20	0.92	35	2.80	85

สรุปผลการศึกษา

ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซีไดซ์ (LENR) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ร่วมกับกรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิห้องในสภาวะน้ำยาง โดยยางธรรมชาติเหลวที่ได้ตรวจพบหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์บนสายโซ่พอลิไอโซพรีนในปริมาณใกล้เคียงกับ ENR เริ่มต้น และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลาย โดยปริมาณหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลขึ้นกับความเข้มข้นของกรดเพอร์ไอโอดิก จากนั้นทำปฏิกิริยาออกซิเดชันน้ำยางเหลวโดยการทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองตรวจพบการเปลี่ยนตำแหน่งไปของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเป็นหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิก โดยปริมาณหมู่ฟังก์ชันกรดขึ้นกับความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์เริ่มต้น และเวลาในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้โดยเทคนิค FT-IR, ¹H NMR และ ¹³C NMR สเปกโทรสโกปี ยืนยันการเกิดปฏิกิริยาร่วมระหว่างปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลเมื่อใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดซ์ โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันตรวจพบการเปิดวงอีพอกไซด์บนสายโซ่พอลิไอโซพรีนเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล และปรากฏหมู่ฟังก์ชันกรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลตรวจพบหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัยจากงบประมาณรายได้คณะวิทยาศาสตร์ประจำปี 2549 ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี และให้ทุนสนับสนุนบุคลากรคณะวิทยาศาสตร์ในการไปนำเสนอผลงานแบบบรรยายในที่ประชุม “International Rubber Conference” ณ เมืองลียง ประเทศฝรั่งเศส ในระหว่างวันที่ 16-18 พฤษภาคม 2549

เอกสารอ้างอิง

- Balakrishnan, S., Start, P.R., Raghavan, D. and Hudson, S.D. (2005). The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites. *Polym.*, 46, 11255-11262.
- Barcia, F.L., Amaral, T.P. and Soares, B.G. (2003). Synthesis and properties of epoxy resin modified with epoxy-terminated liquid polybutadiene. *Polym.*, 44, 5811-5819.
- Burfield, D.R. and Law, K.S. (1979). Determination of carbonyl groups in polymers by reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Polym.*, 20, 620-626.

- Cundiff, R.H. and Markunas, P.C. (1958). Titration of acids in nonaqueous solution. *Anal. Chem.*, *30*(9), 1450-1452.
- Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistron, I., Laguerre, A. and Singh, R.P. (2003). Telechelic cis-1,4-oligoisoprenes through the selective oxidolysis of epoxidized monomer units and polyisoprenic monomer units in cis-1,4-polyisoprenes. *J. Appl. Polym. Sci.*, *87*(1), 42-46.
- Gupta, S.K., Kurup, M.R., Devadoss, E., Muthiah, R.M. and Thomas, S. (1985). Development and evaluation of a novel binder based on natural rubber and high-energy polyurethane/composite propellants. *J. Appl. Polym. Sci.*, *30*, 1095-1112.
- Phetphaisit, C.W. (2003). *A study of preparation of light coloured photosensitive liquid natural rubber*. Thesis, Mahidol University.
- Phinyocheep, P. and Duangthong, S. (2000). Ultraviolet liquid natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, *78*, 1478-1485.
- 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. *J. Appl. Polym. Sci.*, *95*, 6-15.
- Ravindran, T., Nayar, M.R.G. and Francis, D.J. (1986). A novel method for the preparation of hydroxyl terminated liquid natural rubber. *Makromol Chem Rapid Commun*, *7*, 159-163.
- Reyx, D. and Campistron, I. (1997). Controlled degradation in tailor-made macromolecules elaboration. Controlled chain-cleavages of polydienes by oxidation and by metathesis. *Die Angew Makromol Chem*, *247*, 197-211.
- Sajitha, C.J., Mahendran, R. and Mohan, D. (2002). Studies on cellulose acetate-carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes-Part I. *Eur Polym J*, *38*, 2507-2511.
- Sato, K., Hyodo, M., Takagi, J., Aoki, M. and Noyori, R. (2000). Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: an organic solvent-, halide- and metal-free procedure. *Tetrahedron Lett*, *41*, 1439-1442.
- Subramaniam, A. (1977). Estimation of aldehyde groups in natural rubber with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *J Rubb Res Inst Malaysia*, *25*(2), 61-68.
- Tangakdee, J., Mizokoshi, M., Endo, A. and Tanaka, A. (1999). Novel method for preparation of low molecular weight natural rubber latex. *Rubb Chem Technol*, *71*, 795-802.
- Wise, C.W., Cook, W.D. and Goodwin, A.A. (2000). CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resin. *Polym*, *41*, 4625-4633.