

การเตรียมไอออนิกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ

หัวหน้าโครงการ : ดร.ณัฐณี โล่ห์พัฒนานนท์ ผู้ร่วมวิจัย : รศ.ดร.มนัส แซ่ด่าน อ.วิมล อินทคง
ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ประกอบด้วยโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนล้วน ยางธรรมชาติจึงมีสภาพไม่มีขั้ว (non polar) ไม่ทนน้ำมัน และในขณะเดียวกันมีน้ำหนักโมเลกุลสูง (ประมาณ 1.86×10^6) จึงทำให้ยางธรรมชาติเบลนด์เข้ากับยางสังเคราะห์และพลาสติกพอลิเมอร์ได้น้อยมาก ยางธรรมชาติจะคงรูปและแข็งแรง เหมาะใช้งานทั่วไป ต้องมีการเติมสารวัลคาไนซิงลงในยางธรรมชาติ เพื่อเชื่อมโยงโมเลกุลยางด้วยพันธะเคมี ซึ่งการวัลคาไนซิงที่ใช้ระบบทั่วๆ ไป คือ การวัลคาไนซิงด้วยกำมะถันหรือเปอร์ออกไซด์ เมื่อทำการวัลคาไนซิง โขโมเลกุลของยางจะเกิดการเชื่อมโยงอย่างถาวรเนื่องจากการเกิดพันธะทางเคมี ทำให้ไม่สามารถนำกลับมาแปรรูปใหม่ (reprocessability) เพราะไม่สามารถไหลได้อีกต่อไป การวัลคาไนซิงเป็นกระบวนการแปรรูปที่ซับซ้อนและใช้ระยะเวลานาน

ปรับปรุงข้อด้อยของยางธรรมชาติในการเข้ากันได้กับพลาสติกสังเคราะห์หรือยางสังเคราะห์ โดยทำให้เป็น “ไอออนิกอีลาสโตเมอร์ (ionic elastomers)”

ทางเลือกหนึ่งซึ่งสามารถปรับปรุงข้อด้อยของยางธรรมชาติอาจทำได้โดยการตัดแปลงโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่ไอออนอยู่ในโครงสร้าง เป็นยางธรรมชาติไอออนิก ซึ่งเป็นการเพิ่มสภาพขั้วให้แก่ยางธรรมชาติทำให้สามารถเบลนด์เข้ากันได้ดีกับยางสังเคราะห์หรือพลาสติกสังเคราะห์ได้มากขึ้น นอกจากนี้ สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงแบบไอออนิก (ionic interaction) เป็นการครอสลิงค์เชิงฟิสิกส์ (physical crosslinking) ซึ่งพันธะไอออนิกสามารถถูกทำลายที่อุณหภูมิสูงและกลับมามีพันธะไอออนิกใหม่ได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ยางธรรมชาติไหลได้ที่อุณหภูมิสูง และคงรูปที่อุณหภูมิต่ำ สามารถนำกลับมาแปรรูปใหม่ได้ มีสมบัติการแปรรูปคล้ายกับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เรียกวัสดุพวกนี้ว่า “ไอออนิกอีลาสโตเมอร์”

ไอออนิกอีลาสโตเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่เกลืออนินทรีย์ของ Zn^{2+} , Na^+ , K^+ เป็นต้น ปรากฏอยู่ในสายโซ่โมเลกุลในปริมาณน้อยกว่าหรือเทียบเท่า 10 โมลเปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ หมู่ไอออนที่เกาะบนโมเลกุลของพอลิเมอร์นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโหมมีอุณหภูมิไอออนิกทรานซิชันสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ทำให้เมื่ออยู่ที่อุณหภูมิห้อง ไอออนิกอีลาสโตเมอร์มีสมบัติเด่นเชิงกล และจะไหลได้ที่อุณหภูมิสูง นอกจากนี้ สมบัติเด่นอีกอย่างของไอออนิกอีลาสโตเมอร์ คือ สามารถเพิ่มความเข้ากันได้กับพลาสติกหรืออีลาสโตเมอร์ชนิดอื่น จากผลของแรงยึดเหนี่ยวไอออนิก (ionic interaction) ทำให้เพิ่มสมบัติของการเบลนด์ระหว่างพลาสติกกับยางและระหว่างยางต่างชนิดกัน อีกทั้งยังเพิ่มความเข้ากันได้กับยพทำให้สมบัติของยางนั้นทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วมากขึ้น

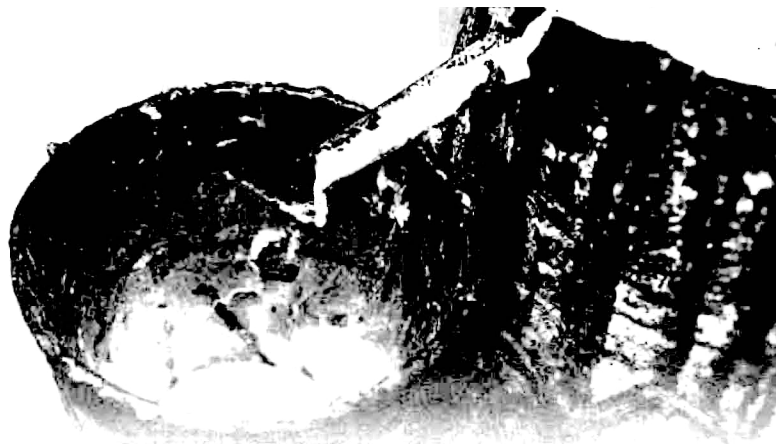
การเตรียมไอออนิกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ

งานวิจัยนี้มีเป้าหมาย เพื่อศึกษาการเตรียมไอออนิกอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติในสภาวะสารละลาย เพื่อนำไปใช้เป็นตัวประสานการเข้ากันได้
ในพอลิเมอร์เบลนด์ของพลาสติกและยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ และเพื่อใช้งานเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในอุตสาหกรรมยาง

การเตรียมยางธรรมชาติไอออนิกประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

(1) เตรียมจากยางธรรมชาติซัลไฟเนตและคาร์บอกซีเลต ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันของกรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) และคาร์บอกซิลิก ($-COOH$) ในสายโซ่โมเลกุลยาง โดยอาศัยปฏิกิริยาซัลไฟเนชันระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของไตรอัลคิลฟอสเฟตกับกรดซัลฟิวริกและยางธรรมชาติ และการทำปฏิกิริยากรพาทโซเดียมสไตรีนซัลไฟเนตและมาลิกแอ็นไฮไดรด์ลงบนโมเลกุลของยางธรรมชาติในสภาวะสารละลาย

(2) เตรียมยางธรรมชาติไอออนิก โดยการทำให้ปฏิกิริยานิวทราไลเซชัน (neutralization) หมู่กรดในยาง ด้วยปฏิกิริยาของเกลือของโลหะกับยางซัลไฟเนตและคาร์บอกซีเลตจากขั้นตอนที่ 1 และศึกษาสมบัติของยางธรรมชาติไอออนิก (ionic natural rubber) ที่ได้ เพื่อนำยางไอออนิกที่ได้ไปปรับปรุงและพัฒนาการใช้งานในรูปแบบต่างๆ เช่น ใช้เป็นตัวประสานในยางและพอลิเมอร์เบลนด์ หรืออาจจะนำไปเบลนด์โดยตรงกับพลาสติกเพื่อทำพอลิเมอร์เบลนด์ใช้งานเป็นเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ เป็นต้น



ผลการทดลอง

(1) การเตรียมยางธรรมชาติซัลไฟเนตไอออนิก

จากปฏิกิริยาสัลไฟเนตระหว่างสารละลายยางธรรมชาติกับสารประกอบเชิงซ้อนของไตรเอทิลฟอสเฟตกับกรดซัลฟิวริก ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OP}=\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$) พบว่ายางธรรมชาติซัลไฟเนตที่เตรียมได้มีความเข้มข้นของกรดซัลไฟเนตตั้งแต่ 0 - 26.5 มิลลิกรัมสมมูลต่อยาง 100 กรัม เมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของยางซัลไฟเนตไอออนิก พบว่าสมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของหมู่กรดในยาง (ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นจากประมาณ 1 เป็น 8 MPa) เมื่อนำยางซัลไฟเนตซึ่งประกอบด้วยหมู่กรดเท่ากับ 26.5 มิลลิกรัมสมมูล ทำปฏิกิริยากับแคลเซียม ซิงค์ และโซเดียม ในปริมาณเท่ากัน จะให้ยางธรรมชาติไอออนิกซึ่งแสดงค่าความต้านทานแรงดึง การฉีกขาด และความสามารถยืดจนขาดเพิ่มขึ้นอย่างมาก เมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติดิบ (ค่าความต้านทานแรงดึงเท่ากับ 0.35 MPa) การเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ แคลเซียม-ยางธรรมชาติซัลไฟเนต > ซิงค์-ยางธรรมชาติซัลไฟเนต > โซเดียม-ยางธรรมชาติซัลไฟเนต เนื่องจากแคลเซียมสามารถสร้างพันธะไอออนิกกับกรดซัลไฟเนตได้แข็งแรงกว่าซิงค์ซึ่งเป็นโลหะทรานสิชัน สำหรับโซเดียมซึ่งให้ไอออนิกอิลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกลด้อยที่สุดเนื่องจากเป็นโลหะประจุบวกหนึ่งสำหรับการเตรียมยางธรรมชาติซัลไฟเนตไอออนิกจากปฏิกิริยากาธาปต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างยางธรรมชาติกับมอนอเมอร์ซึ่งมีหมู่เกลือโซเดียมซัลไฟเนต ($-\text{SO}_3\text{Na}$) ได้ยางซึ่งมีความเข้มข้นของเกลือซัลไฟเนตเท่ากับ 2.2 - 5.3 มิลลิกรัมสมมูลต่อยาง 100 กรัม และสมบัติเชิงกลของยางขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของหมู่เกลือเช่นกัน (ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มจาก 0.8 เป็น 2.1 MPa) แต่อย่างไรก็ตามยางกราฟต์ด้วยโซเดียมสไตรีนซัลไฟเนตมีการเกาะติดของหมู่เกลือที่น้อยกว่าในกรณียางที่เตรียมจากปฏิกิริยาสัลไฟเนตในชั้นมาก จึงทำให้สมบัติเหนียว เช่น มอดูลัส ความต้านทานต่อแรงดึงและความสามารถยืดจนขาดด้อยกว่า แต่การทนต่อการฉีกขาดเด่นกว่า (เพิ่มขึ้นจาก 10 ถึง 25 N/mm เมื่อเทียบกับกรณีของยางจากปฏิกิริยาสัลไฟเนตในชั้นซึ่งมีค่าประมาณ 5 - 16 MPa)

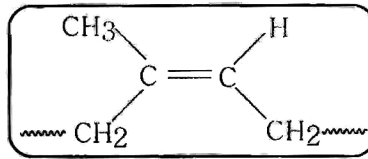
(2) การเตรียมยางธรรมชาติคาร์บอกซิเลต

ยางธรรมชาติคาร์บอกซิเลตเตรียมจากปฏิกิริยากาธาปต์มาลิกแอนไฮไดรด์บนโมเลกุลยางธรรมชาติในสภาวะสารละลายจากการวิเคราะห์การเกาะติดของหมู่มาลิกแอนไฮไดรด์พบว่า ปริมาณการเกาะติดเท่ากับ 0 - 60.5 มิลลิกรัมสมมูลต่อยาง 100 กรัม เมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของยางมาลิกแอนไฮไดรด์พบว่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมาลิกแอนไฮไดรด์ในยาง (ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มจาก 8 เป็น 12 MPa) และเมื่อแปรปริมาณเชิงคีไอออนในยางธรรมชาติมาลิกแอนไฮไดรด์ซึ่งมีหมู่มาลิกแอนไฮไดรด์ เท่ากับ 60.5 มิลลิกรัมสมมูลจาก 11 ถึง 400 มิลลิกรัมสมมูล พบว่า สมบัติเชิงกลเพิ่มขึ้น เช่น ค่าความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มจาก 8 เป็น 12 MPa) ผลการศึกษาชนิดของโลหะต่อสมบัติเชิงกลของยางธรรมชาติมาลิกแอนไฮไดรด์พบว่า ยางธรรมชาติมาลิกแอนไฮไดรด์มีลำดับของการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลเป็นดังนี้ ซิงค์-ยางธรรมชาติมาลิกแอนไฮไดรด์ > โซเดียม-ยางธรรมชาติมาลิกแอนไฮไดรด์

สมบัติเชิงกลที่เด่นของยางธรรมชาติไอออนิกสามารถอธิบายได้ด้วยการปรากฏของกลุ่มไอออนขนาดเล็ก (multiplet) ในยางทำให้ยางธรรมชาติมีสภาพคล้ายครอสลิงค์เชิงกายภาพ เมื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติซัลไฟเนตและมาลิกแอนไฮไดรด์พบการทรานสิชันที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของยางธรรมชาติดิบและแนวโน้มของอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเปลี่ยนเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่กรด และไม่พบการทรานสิชันที่อุณหภูมิไอออนิกซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิห้อง จากผลการทดลองและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR การทดสอบสมบัติเชิงกล และการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติไอออนิก ทำให้คาดว่ายางธรรมชาติที่เตรียมได้ประกอบด้วยกลุ่มเกลือโลหะขนาดเล็ก (multiplets) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงโมเลกุลยางทำให้สมบัติเชิงกลของยางไอออนิกดีขึ้น

ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

ยางธรรมชาติ มีโครงสร้างทางเคมีคือ



โครงสร้างโมเลกุลยางธรรมชาติ (cis-1,4-polyisoprene)

ยางธรรมชาติมีความต่างจำเพาะ 0.934 กรัม/ปริมาตร โมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนประมาณ 94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่เหลือเป็นโปรตีน ไขมัน และเกลืออนินทรีย์อื่นๆ โดยที่เกลือและไขมันเหล่านี้จัดเป็นสารปนเปื้อนทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันพืช แต่จะเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ยางธรรมชาติมีพันธะคู่ที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ยางสามารถถูกออกซิไดส์ได้ง่าย และเสื่อมสภาพได้เมื่อตั้งทิ้งไว้นาน ยางธรรมชาติมีค่า T_g ประมาณ -72 องศาเซลเซียส สามารถใช้งานเป็นวัสดุยืดหยุ่นได้ในที่อุณหภูมิตั้งแต่ -70 ถึง อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงมากขึ้นยางจะมีความแข็งแรงลดลง การปรับปรุงโครงสร้างยางธรรมชาติเป็นแนวทางหนึ่งในการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น ในโครงสร้างของยางธรรมชาติประกอบด้วยพอลิซิสไอโอพรีน (cis-polyisoprene) ซึ่งสามารถถูกดัดแปลงโดยทางกระบวนการทางเคมี (chemical modification) เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางให้เหมาะสมต่อการใช้งานต่อไป

ยางธรรมชาติซัลโฟเนต (Sulfonated natural rubber) คือ ยางที่มีหมู่เกลือซัลโฟเนต ($-\text{SO}_3\text{H}$) เกาะติดอยู่บนโมเลกุล

ยางธรรมชาติคาร์บอกซิเลต (carboxylated natural rubber) เป็นยางที่ได้รับการดัดแปลงโครงสร้างเคมีโดยให้มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกอยู่บนโมเลกุลยาง ซึ่งอาจทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรส์เซชันระหว่างโมเลกุลของยางกับมอนอเมอร์ที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกอยู่ในโมเลกุลของมอนอเมอร์

ไอออนิกอีลาสโตเมอร์ (Ionic elastomer)

ไอออนิกอีลาสโตเมอร์ คือ อีลาสโตเมอร์ซึ่งมีหมู่เกลือของโลหะ เช่น โซเดียม (Na^+), แคลเซียม (Ca^{2+}) และ สังกะสี (Zn^{2+}) เป็นต้น ปรากฏอยู่ในโครงสร้างของสายโซ่โมเลกุลไฮโดรคาร์บอนในปริมาณน้อยกว่าหรือเทียบเท่า 10 มิลลิเปอร์เซ็นต์เมื่อเทียบกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ เกลือของโลหะหรือคู่อิออนที่ปรากฏอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์สามารถสร้างแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตย์ซึ่งกันและกัน (intermolecular electrostatic interaction) ก่อให้เกิดโครงสร้างที่มีเฉพาะกลุ่มไอออน (ionic aggregates) ในเนื้อของพอลิเมอร์ (polymer matrix) ดังนั้น สายโซ่โมเลกุลของอีลาสโตเมอร์จะถูกเชื่อมโยงด้วยพันธะไอออนิก (ionic crosslinking) ซึ่งพันธะชนิดนี้จัดเป็นการเชื่อมโยงโมเลกุลทางกายภาพ (physical crosslinking) ผลของการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลด้วยพันธะไอออนิกทำให้อีลาสโตเมอร์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นและเทียบเท่ากับอีลาสโตเมอร์ที่มีการวัลคาไนซ์ มีอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพิ่มขึ้น และมีอุณหภูมิไอออนิกทรานสิชันที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง และมีสมบัติการแปรรูปซ้ำ โดยที่สมบัติเชิงกลไม่เปลี่ยนแปลง

การค้นพบไอออนิกอีลาสโตเมอร์ (Historical background)

McAlevy (1946) ได้ค้นพบว่าปฏิกิริยาไอออนิก (ionic interaction) ระหว่างไอออนของหมู่ chlorosulfonic acid บนโซ่โมเลกุลของพอลิเอทิลีน (polyethylene) กับโลหะออกไซด์ (metal oxides) มีผลทำให้พอลิเอทิลีนแข็งแรงเพิ่มขึ้น ต่อมา Dupont ได้ผลิตพอลิเมอร์ดังกล่าวข้างต้นและให้ชื่อทางการค้าว่า "Hypalon" ในปี 1950 Goodrich ได้ศึกษาปฏิกิริยาไอออนิกในกลุ่มคาร์บอกซิเลตอีลาสโตเมอร์ (carboxylated elastomers) โดยในการศึกษาของ Goodrich ได้เตรียมบิวตะไดอีนอะคริไลนไทรล์เมทาคริลิกแอซิด (butadiene-acrylonitrile-methacrylic acid) แล้วทำปฏิกิริยาต่อกับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และพบว่าอีลาสโตเมอร์ที่ได้มีค่าสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงเท่ากับ 62 MPa นอกจากนี้ยังได้มีการนำพอลิเมอร์อื่นๆ อีก เช่น โคพอลิเมอร์ของเอทิลีนเมทาคริลิกแอซิด (ethylene-methacrylic acid polymer) ทำปฏิกิริยากับ NaOH หรือ Zn(OH)_2 และเรียกพอลิเมอร์เหล่านี้ว่า "ไอออนิกอีลาสโตเมอร์" ปฏิกิริยาระหว่างคู่อิออนในไอออนิกอีลาสโตเมอร์ มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ของอีลาสโตเมอร์เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติความแข็งแรง ความต้านทานต่อการละลายในตัวทำละลายไม่มีสภาพขั้ว สมบัติการแปรรูปซ้ำ สมบัติการเป็นตัวประสานในพอลิเมอร์เบลนด์

หมายเหตุ : T_g คือ อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature)