



เทคโนโลยีการดัดแปรยางธรรมชาติและการประยุกต์ใช้

Natural Rubber Modification Technology and Its Applications

สุวดี ก้องพารากุล¹

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติหรือยางพาราเป็นพอลิเมอร์จากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่สำคัญในประเทศไทย โดยมีสมบัติเชิงกลที่โดดเด่นแตกต่างจากยางสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น สมบัติด้านความยืดหยุ่นและการทนทานต่อการฉีกขาด อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติสามารถเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับแสงแดดและความร้อนหรือตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดไม่มีขั้ว ดังนั้นการใช้ยางธรรมชาติจึงต้องผ่านกระบวนการดัดแปรที่เหมาะสมเพื่อปรับปรุงสมบัติและข้อด้อยต่าง ๆ ของยางธรรมชาติ บทความวิชาการนี้ได้นำเสนอวิธีการดัดแปรยางธรรมชาติและสมบัติสำคัญของยางธรรมชาติดัดแปรในแต่ละกระบวนการจากงานวิจัยที่ผ่านมา เพื่อเป็นแนวทางปรับปรุงสมบัติบางประการของยางธรรมชาติที่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน

ABSTRACT

Natural rubber or Para rubber is an important natural polymeric resource in Thailand. The outstanding mechanical properties of natural rubber, such as elasticity and tear resistance, are more than synthetic rubber from petrochemical industry. However, natural rubber is easily degraded when exposed to sunlight, heat or non-polar organic solvent. Therefore, natural rubber usages required a modification process to improve its properties and reduce its defects. This review article presents various natural rubber modification methods and its properties of modified natural rubber from previous research articles. This would be an alternative way to improve some properties of natural rubber for further application.

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ การดัดแปรยางธรรมชาติ การประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติ

Keywords: Natural rubber, Modification of natural rubber, Application of natural rubber

¹ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120 ประเทศไทย

E-mail: ksuwadee@tu.ac.th

1. บทนำ

ยางธรรมชาติหรือยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย สายพันธุ์ยางธรรมชาติที่พบมากในประเทศไทยคือ *Hevea Brasiliensis* ซึ่งมีสมบัติเชิงกลที่โดดเด่นแตกต่างจากยางสังเคราะห์ที่ผลิตได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น สมบัติด้านความยืดหยุ่น การกระดอนและการทนทานต่อการฉีกขาด แต่อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติยังมีสมบัติบางประการด้อยกว่ายางสังเคราะห์ เช่น การเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อถูกแสงแดดและความร้อนหรือการบวมตัวเมื่อสัมผัสกับตัวทำละลายอินทรีย์ เป็นต้น การส่งออกยางธรรมชาติส่วนมากจะอยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ที่ยังไม่ผ่านการแปรรูป เช่น น้ำยางข้น ยางแผ่นรมควันหรือ ยางแท่ง (สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, 2555) เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในหลายอุตสาหกรรม เช่น การผลิตยางล้อรถยนต์หรือชิ้นส่วนรถยนต์ในอุตสาหกรรมยานยนต์ ปะเก็นยาง อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รองเท้าถุงมือยาง เป็นต้น ผลผลิตส่วนใหญ่ถูกจำหน่ายในรูปแบบสินค้าปฐมภูมิที่มีมูลค่าต่ำ สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) จึงได้กำหนดนโยบายและยุทธศาสตร์การวิจัยที่เกี่ยวข้องกับยางธรรมชาติอยู่ในแผนพัฒนา ฉบับที่ 8 พ.ศ. 2555-2559 ในกลยุทธ์การวิจัยที่ 1 เพื่อมุ่งเน้นการวิจัยและพัฒนาประสิทธิภาพการผลิตรวมทั้งนวัตกรรม เพื่อสร้างมูลค่าเพิ่มทางเศรษฐกิจ ดังนั้นการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติเพื่อให้มีสมบัติบางประการเทียบเท่ากับยางสังเคราะห์หรือมีสมบัติเฉพาะที่เหมาะสมกับการใช้งานบางอย่าง นับเป็นการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติและเป็นการส่งเสริมเกษตรกรผู้ปลูกยางโดยสามารถลดการนำเข้ายางสังเคราะห์จากต่างประเทศได้

น้ำยางธรรมชาติจากต้นยางพาราเป็นของเหลวที่มีองค์ประกอบของแข็ง (total solid

content, TSC) อยู่ประมาณร้อยละ 36 และน้ำประมาณร้อยละ 60 โดยคิดเป็นน้ำหนักยางแห้ง (dry rubber content, DRC) ร้อยละ 33, สารจำพวกโปรตีน ร้อยละ 1-1.5, สารจำพวกเรซิน ร้อยละ 1-1.5, ซ้ำเถ้า \leq ร้อยละ 1, น้ำตาลร้อยละ 1 และมีสารประกอบอื่น ๆ เช่น กรดอะมิโน ลิพิด ฟอสโฟลิพิดและเกลือของกรดไขมัน อยู่ร้อยละ 0.50-1.60 (Resing, 2000)

อนุภาคยางธรรมชาติมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.1-1.0 ไมครอน โดยมีโปรตีนล้อมรอบอยู่ที่บริเวณผิวหน้าของอนุภาค ค่าน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight, MW) มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (M_w) และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution, M_w/M_n หรือ MWD) ของยางธรรมชาติขึ้นอยู่กับอายุและสายพันธุ์ของยางธรรมชาติ ค่า MW เฉลี่ยอยู่ในช่วง 10^4 ถึง 10^6 daltons โดยที่ M_n มีค่าประมาณ 10^5 daltons ในขณะที่ M_w มีค่าที่สูงกว่า M_n คือประมาณ 10^6 daltons และค่า MWD มีความแปรปรวนค่อนข้างสูง อยู่ระหว่าง 2-11 ซึ่งบ่งบอกถึงความแตกต่างของโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Kovuttikulrangsie and Sakdapipanich, 2005) การปั่นแยกน้ำยางธรรมชาติด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge) สามารถแยกองค์ประกอบของน้ำยางธรรมชาติจะได้เป็น 3 ส่วนหลัก ๆ (Yeang et al., 2002; Dickenson, 1969; d'Auzac, 1989; Nawamawat, 2011) ดังแสดงรายละเอียดในรูปที่ 1

ครีมยางธรรมชาติ ประกอบด้วยยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างทางเคมีแบบ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน

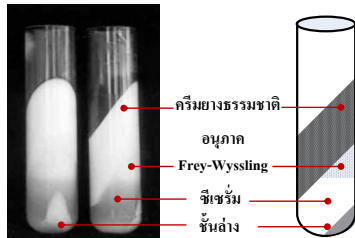
อนุภาค ฟรี วิสลิ้ง (Frey-Wyssling) และซีเซรัม เป็นสารที่ไม่ใช่ยาง มีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำ ประกอบด้วยสารเม็ดสีประเภทแคโรทีนอยด์ และมีศักย์ซีต้าเป็นลบจึงทำให้สามารถตรึงโปรตีน ฟอสโฟลิพิด

และเกลือของกรดไขมันบนพื้นผิวของอนุภาคยางธรรมชาติ

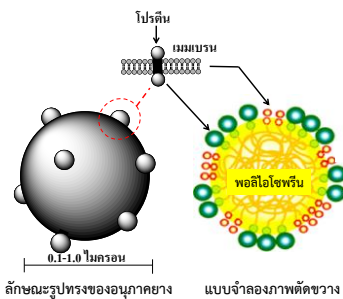
ชั้นล่าง ประกอบด้วยลูทอยด์ (lutoid) และสารประกอบอื่น ๆ ซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้ยางมีสีเหลืองหรือสีคล้ำเมื่อมีการสัมผัสกับออกซิเจนในบรรยากาศ

รูปที่ 2 แสดงแบบจำลองอนุภาคยางธรรมชาติ อนุภาคยางธรรมชาติมีลักษณะรูปทรงค่อนข้างกลม โดยมีโปรตีนและเมมเบรนล้อมรอบอยู่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค (Nawamawat, 2011) ยางธรรมชาติมีสมบัติเชิงกลที่โดดเด่นกว่ายางสังเคราะห์ซึ่งเป็นผลมาจากโครงข่ายที่เกิดจากการเชื่อมโยงตามธรรมชาติของหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่โพลิเมอร์ สมบัติที่

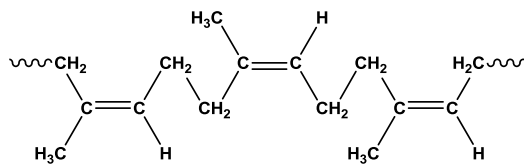
โดดเด่น ได้แก่ ความทนต่อแรงดึงสูง ทนต่อการฉีกขาด มีความยืดหยุ่นในที่อุณหภูมิต่ำและสมบัติความต้านทานต่อการขีดถู ยางธรรมชาติถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำคัญสำหรับการผลิตยางรถยนต์ รองเท้า และถุงมือยาง โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติเป็นแบบซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (รูปที่ 3) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีความไม่อิ่มตัวสูง โดยประกอบด้วยพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) เป็นจำนวนมาก จึงทำให้ยางธรรมชาติสามารถเสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อถูกแสงแดดหรือความร้อน โดยสังเกตได้จากยางจะแปรสภาพจากเดิมที่สามารถยืดหยุ่นและกลายสภาพเป็นยางที่แข็งเปราะและไม่สามารถใช้งานต่อไป



รูปที่ 1 การแยกชั้นของน้ำยางสดหลังจากผ่านกระบวนการหมุนเหวี่ยง (Yeang et al., 2002)



รูปที่ 2 แบบจำลองอนุภาคยางธรรมชาติ (Nawamawat, 2011)



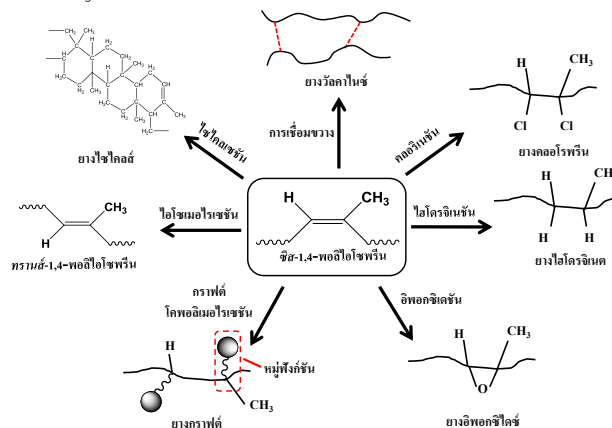
รูปที่ 3 โครงสร้างเคมี ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน

การปรับปรุงข้อด้อยของยางธรรมชาติหรือปรับปรุงให้ยางธรรมชาติมีประสิทธิภาพเทียบเคียงกับยางสังเคราะห์จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก โดยการปรับปรุงคุณสมบัติยางธรรมชาติสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เช่น การผสมยางธรรมชาติกับยางเคราะหชนิดอื่น ๆ การเติมหมู่คลอรีน (คลอรีเนชัน) การเติมไฮโดรเจนให้กับพันธะคู่ (ไฮโดรจิเนชัน) การเกิดโครงสร้างวงแหวน (ไซโคลเซชัน) การเติมหมู่ออกซิเจนของออกซิเจน (อีพอกซิเดชัน) หรือการกราฟต์หมู่ฟังก์ชันบนสายโซ่ยางธรรมชาติ (กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน) เป็นต้น ทั้งนี้การปรับปรุงด้วยวิธีต่าง ๆ ตามที่ได้กล่าวมาทำให้คุณสมบัติของยางธรรมชาติที่ได้จะมีลักษณะที่แตกต่างกันออกไปตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันที่เพิ่มขึ้นในโครงสร้างของยางธรรมชาติ

2. การตัดแปรงยางธรรมชาติและการประยุกต์ใช้

คุณสมบัติโดยทั่วไปของยางธรรมชาติจะมีความยืดหยุ่นได้ดี แต่เมื่อได้รับความร้อนจากภายนอกจะทำให้ยางมีความอ่อนตัว ถ้าได้รับความร้อนสูงเกินไปจะมีลักษณะเหนียวและเสื่อมสภาพ แต่เมื่อเผชิญกับอุณหภูมิต่ำลงจะแข็งและเปราะและแตกหักได้ง่าย ยางธรรมชาติมีอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณ -60 องศา

เซลเซียส และเกิดการเรียงตัวเป็นผลึกได้ง่ายในภาวะที่ถูกดึง รวมทั้งไม่คงทนต่อสารเคมีหรือตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นการปรับปรุงหรือพัฒนาคุณสมบัติยางธรรมชาติให้ดีขึ้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ โดยนียมศึกษาและวิจัยการปรับปรุงคุณภาพผ่านกระบวนการทางเคมีเนื่องจากโครงสร้างยางธรรมชาติมีความไม่อิมมิตวสูง จึงทำให้สายโซ่ยางธรรมชาติเกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนได้ง่าย การเกิดปฏิกิริยาเคมีที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนสามารถเกิดได้ภายในโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยเป็นการเชื่อมขวางกันภายในโมเลกุลหรือการเติมหมู่ฟังก์ชันที่เหมาะสมไปทำปฏิกิริยาที่บริเวณพันธะคู่ของคาร์บอนทำให้เกิดเป็นพันธะเคมีขึ้นใหม่ที่มีลักษณะร่วมกันระหว่างยางธรรมชาติและหมู่ฟังก์ชันที่เติมเข้าไป (Gelling and Porter, 1988) รูปที่ 4 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยางธรรมชาติ (ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน) ด้วยวิธีต่าง ๆ เช่น การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอไรเซชัน คลอรีเนชัน ไฮโดรจิเนชัน อีพอกซิเดชัน กราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน ไอโซเมอไรเซชันและไซโคลเซชัน สำหรับรายละเอียดของการตัดแปรงโมเลกุลของยางธรรมชาติ สมบัติที่ได้จากการตัดแปรงและการประยุกต์ใช้ มีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 4 การตัดแปรงยางธรรมชาติด้วยวิธีต่าง ๆ

2.1 การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์

การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์เป็นการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยอาศัยหลักการเติมสารเคมีเพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล เกิดเป็นโครงสร้างตาข่ายแบบร่างแห (crosslinked network) การเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้โครงสร้างของยางธรรมชาติมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น ยางที่ผ่านการเชื่อมขวางเรียกว่ายางคงรูป ระบบที่นิยมใช้ในการเชื่อมขวางคือระบบวัลคาไนเซชัน (vulcanization) ยางคงรูปที่ได้ส่วนมากมีสมบัติเชิงกลและพลวัตดีขึ้น เช่น ค่าโมดูลัสระยะยืด ณ จุดขาด การทนต่อแรงดึง แรงกด หรือแรงกระแทก รวมทั้งมีความทนต่อสภาพอากาศได้สูงขึ้น ตัวอย่างยางที่มีการเชื่อมขวาง เช่น ยางอีโบนิต์ (ebonite) หรือยางแข็ง (hard rubber) ที่ถูกคิดค้นขึ้นโดยบริษัท Goodyear และได้มีการจดสิทธิบัตรของกระบวนการผลิตยางแข็งในลำดับต่อมา (Kemp and Malm, 1935; Neto et al., 2001) ยางแข็งเป็นยางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันโดยใช้กำมะถันในปริมาณสูง (ร้อยละ 30-50) ทำให้ยางมีโครงสร้างแบบร่างแหและมีสมบัติที่โดดเด่นโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ความทนทานต่อสารเคมีกัดกร่อน ตัวทำละลายอินทรีย์และความชื้น รวมทั้งมีความแข็งแรงสูง จึงมีการนำไปงานที่หลากหลาย เช่น ใช้เป็นฉนวนหุ้มสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ทำหม้อบรรจุแบตเตอรี่หรือภาชนะบรรจุกรด-เบส เป็นต้น

2.2 การผสมยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

ในการผสมยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางให้เหมาะสมต่อลักษณะการนำไปใช้งาน สมบัติของยางคงรูปที่ได้ขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม กระบวนการเตรียมยางผสม (ขั้นตอนการผสม อุณหภูมิและ

ระยะเวลา) อัตราส่วนของยางธรรมชาติต่อพอลิเมอร์ที่นำมาผสม รวมทั้งสารเคมีหรือสารตัวเติมชนิดต่าง ๆ ในระบบ การผสมยางธรรมชาติกับ พอลิเมอร์ชนิดอื่นสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณีหลัก ๆ คือ การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์และการผสมยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติก

2.2.1 การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์

การผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์เป็นการนำพอลิเมอร์มากกว่าสองชนิดมาผสมกันเพื่อให้ได้ยางผสมที่มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งาน ยางสังเคราะห์ที่นิยมนำมาผสม เช่น ยางสไตรีน (SBR) (George et al., 2000; Manshaie et al., 2011) ยางไนไตรล์ (NBR) (Kader et al., 2005; Mathai et al., 2001) ยางบิวตะไดอิน (BR) (Bhagawan and Trioathy, 1987; Bhowmick et al., 1989) และยางอีพีดีเอ็ม (EPDM) (Zaharescu et al., 2000; Sirqueira and Soares, 2003; Andrews, 1967) เป็นต้น ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งานของยางผสมได้แก่ ยางธรรมชาติผสมยาง SBR ซึ่งพบมากในอุตสาหกรรมการผลิตล้อรถยนต์ ยางอะไหล่หรือสายพาน สมบัติที่โดดเด่นของยางผสมชนิดนี้ คือ มีการสะสมความร้อนต่ำ มีความเหนียวติดที่ดี ความต้านทานต่อการขีดสีและการทนต่อสภาพอากาศที่สูง เหมาะกับการใช้งานเป็นวัสดุรับแรงกด สามารถยึดเกาะกับผิวได้ดีและคงทนต่อสภาพอากาศ

สำหรับการปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติโดยให้มีความทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์หรือน้ำมันสามารถทำได้โดยการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีกว่ายางไนไตรล์ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไซยาโน (-CN) จึงทำให้ยางไนไตรล์เป็นยางที่มีขั้วและมีสมบัติคงทนต่อน้ำมัน สารเคมีและโอโซนได้

ดีกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นการผสมยางธรรมชาติกับยางไนไตรล์จึงได้ยางคงรูปที่มีสมบัติทนต่อน้ำมันและความร้อนได้ดีขึ้น สามารถนำไปใช้เป็นปะเก็นยาง ซิลหรือปลอกหุ้มสายเคเบิล บริเวณที่ต้องมีการสัมผัสน้ำมันหรือความร้อนโดยยางที่ผสมกับยางไนไตรล์จะไม่เกิดการบวมตัวและมีความคงทนต่อความร้อนได้ดี

2.2.2 การผสมยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติก

เทอร์โมพลาสติกมีสมบัติพิเศษคือสามารถนำมาหลอมแล้วขึ้นรูปกลับมาใช้ใหม่ได้ ดังนั้นการผสมยางธรรมชาติกับเทอร์โมพลาสติก จะได้วัสดุที่มีสมบัติร่วมระหว่างยางและเทอร์โมพลาสติกกล่าวคือมีความยืดหยุ่นเหมือนยางและความแข็งที่อุณหภูมิปกติแต่จะอ่อนตัวและหลอมเหลวเมื่อได้รับความร้อน รวมทั้งสามารถนำมาหลอมซ้ำได้ วัสดุที่ได้เรียกว่าเทอร์โมพลาสติก-อีลาสโตเมอร์ (thermoplastic elastomer หรือ TPE) ตัวอย่างเทอร์โมพลาสติกที่นำมาผสม เช่น โพลีโพรพิลีน (PP) (Choudhury et al., 1991; Thitithammawong et al., 2007) โพลีเอไมด์ (PA6) (Navarat et al., 2007) โพลียูรีเทน (PU) (Minnatha et al., 2011) หรือโพลิสไตรีน (PS) (Asaletha et al., 1998; Asaletha et al., 1999) เป็นต้น ตัวอย่างการนำไปประยุกต์ใช้งาน เช่น ยางธรรมชาติผสมกับโพลีเอไมด์ (Navarat et al., 2007) ยางคงรูปที่ได้จะมีสมบัติทนน้ำมันได้ดีและสามารถทนความร้อนได้สูงถึง 200 องศาเซลเซียส

ในการผสมยางทั้งสองกรณีอาจมีการเติมสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) เพื่อให้พอลิเมอร์ทั้งหมดผสมได้ดี หรือในบางกรณีอาจมีการเติมสารเสริมแรง (reinforcing agent) เพื่อให้วัสดุที่ได้มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างเช่น การเตรียมวัสดุประกอบ (composite) ระหว่างยางธรรมชาติและ

ซิลิกา (ของแข็งโครงสร้างผลึกของซิลิกอนไดออกไซด์ SiO_2) สามารถปรับปรุงความทนต่อแรงดึง ระยะยืด ณ จุดขาด การขัดสีและลดการบวมตัวในโทลูอีน เมื่อมีการเติมซิลิกาประมาณร้อยละ 20-30 (Prasertsri and Rattanasom, 2011)

2.3 การทำเกิดโครงสร้างที่เป็นวงแหวน

การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างยางธรรมชาติเกิดขึ้นโดยผ่านปฏิกิริยาไซโคลเซชัน (cyclization) เป็นการเชื่อมขวางกันภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างวงแหวนหรือยางไซโคลส์สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่เป็นกรด มีตัวเร่งปฏิกิริยาหรือมีการให้ความร้อน (Riyajan et al., 2012; Veersen, 1951; Lee et al., 1963; Riyajan et al., 2007;) โดยเกิดเป็นโครงสร้างวงแหวนเชื่อมต่อกันส่งผลให้ความไม่อิ่มตัวในโครงสร้างยางธรรมชาติลดลงและสมบัติความยืดหยุ่นลดลงในขณะที่สมบัติความเหนียวมีค่าเพิ่มขึ้น ยางธรรมชาติที่มีร้อยละการเกิดโครงสร้างวงแหวนสูงจะมีความแข็งแรงคล้ายพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมพลาสติกซึ่งเป็นวัสดุที่มีความแข็งที่อุณหภูมิปกติ โดยเมื่อได้รับความร้อนจะหลอมเหลว และนอกจากนี้ยังมีสมบัติการยึดเกาะที่ดี ช่วยเพิ่มแรงดึงดูระหว่างโมเลกุลต่างชนิดกัน (adhesion) ทำให้สามารถประยุกต์ใช้เป็นสารยึดติด (adhesive) ตัวอย่างยางไซโคลส์ที่ผลิตในอุตสาหกรรม ได้แก่ Resiprene 35 ใช้เป็นผลิตภัณฑ์สำหรับสารเคลือบผิวที่สามารถกันน้ำ สารเคมีและความร้อนได้ดี หรือ RIPEX resins ใช้สำหรับผลิตภัณฑ์ประเภทสี แลคเกอร์ หมึกพิมพ์และการเตรียมยางคอม-ปาวด์ (บริษัท Resine Italiana S.R.L. ประเทศอิตาลี) (Resine Italiana, 2010)

2.4 การเกิดไอโซเมอร์โครงสร้าง

ไอโซเมอร์ไรเซชันเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีนเป็น ทรานส์-1,4-พอลิไอโซ-

พรีน สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อมีปัจจัยภายนอกมากระตุ้น เช่น ความร้อน แสง หรือตัวเร่งปฏิกิริยา การปรับโครงสร้างทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะโครงสร้างผลึกของยางธรรมชาติจาก ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน สามารถยืดหยุ่นได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ เปลี่ยนเป็น ทรานส์-1,4-พอลิไอโซพรีน ซึ่งทำให้ยางมีลักษณะการยืดหยุ่นที่น้อยกว่าเดิมเนื่องจากสายโซ่ของยางธรรมชาติสามารถอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้การจัดเรียงตัวของสายโซ่มีความเป็นระเบียบมากขึ้นส่งผลให้ยางธรรมชาติที่มีโครงสร้างแบบ ทรานส์-1,4-พอลิไอโซพรีน มีความแข็งเพิ่มมากขึ้น โดยการเปลี่ยนแปลงนี้สามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะเหมาะสม เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂) หรือเป็นผลจากการฉายรังสียูวี รังสีแกมมา เป็นต้น (Cunneen et al., 1959; Cunneen, 1960)

2.5 การเกิดปฏิกิริยาที่พันธะคู่ในยางธรรมชาติ

การทำปฏิกิริยาที่บริเวณพันธะคู่ (C=C) ในยางธรรมชาติสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเติมหมู่คลอรีน การเติมไฮโดรเจนเข้าไปที่ตำแหน่งพันธะคู่หรือการเติมหมู่ออกซิเจนออกซิเจน เป็นต้น

การคลอรีเนชันเป็นการปรับปรุงพื้นผิวของยางด้วยกระบวนการคลอรีเนชัน (chlorination) โดยใช้สารละลายผสมระหว่างโซเดียมไฮโปคลอไรท์ (NaOCl) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหมู่คลอรีน (Cl) ซึ่งเป็นหมู่ที่มีขั้วแทนที่บริเวณพันธะ

คาร์บอนไม่อิ่มตัว ดังนั้นยางธรรมชาติที่ผ่านการคลอรีเนชันจะมีสมบัติการทนต่อ แรงดึงสูงขึ้น ทนแรงอัดจากภายนอกและสามารถทนน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ดีแต่ยังไม่เทียบเท่ากับยางไนไตรล์ รวมทั้งมีความทนต่อโอโซนและแสงแดดได้ดี อย่างไรก็ตามการที่มีหมู่คลอรีนมากเกินไปอาจส่งผลให้ยางมีลักษณะแข็งและมีผิวหน้าขรุขระ (Klysubun et al., 2007; Yu et al., 2004; Radabutra et al., 2009)

การทำไฮโดรจิเนชัน (hydrogenation) เป็นอีกหนึ่งทางเลือกในการพัฒนาเสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติโดยการลดความไม่อิ่มตัวของพันธะคู่ทำให้ยางธรรมชาติที่ผ่านการทำไฮโดรจิเนชันมีสมบัติที่ทนต่อโอโซนและมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้นและใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์พอลิเอธิลีนโพรพิลีนไดอีน (ยางอีพีดีเอ็ม) โดยที่ยางธรรมชาติที่ร้อยละการทำไฮโดรจิเนชันเพิ่มขึ้นจะทำให้ความสามารถในการทนต่อความร้อนเพิ่มขึ้นตามลำดับ (Hinchiranan et al., 2006; Mahittikul et al., 2007; Simma et al., 2009; Mahittikul et al., 2009; Piya-areetham et al., 2013) จากข้อมูลในตารางที่ 1 พบว่า ยางธรรมชาติที่มีร้อยละการทำไฮโดรจิเนชันเท่ากับ 95 มีค่าอุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุด (T_{max}) เทียบเคียงกับยางสังเคราะห์อีพีดีเอ็ม โดยที่อุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ของยางธรรมชาติที่ผ่านการไฮโดรจิเนชันมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติ

ตารางที่ 1 เสถียรภาพทางความร้อนของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (Mahittikul et al., 2007)

ชนิดของยาง	T _g (°C)	T _{id} (°C)	T _{max} (°C)
ยางอีพีดีเอ็ม	-48.9	452.7	470.7
ยางธรรมชาติ	-64.0	357.2	380.9
ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (ร้อยละ 50)	-60.5	390.6	422.3
ยางธรรมชาติไฮโดรจิเนต (ร้อยละ 95)	-58.4	441.5	469.1

หมายเหตุ: T_g คือ อุณหภูมิคล้ายแก้ว T_{id} คือ อุณหภูมิในการเริ่มสลายตัว และ T_{max} อุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุด

สำหรับยางธรรมชาติที่ผ่านการทำอีพอกซิเดชัน เป็นการเพิ่มหมู่เอพอกซิเรน ($-C^{O}-C-$) ในโครงสร้างของยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation) สามารถเตรียมได้จากน้ำยางธรรมชาติโดยตรง รวมทั้งสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการมีราคาไม่แพง เช่น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดเปอร์ฟอร์มิก ยางอีพอกซิไดซ์ที่ได้จะมีความคงทนต่อสภาพอากาศ ความร้อน น้ำมันและตัวทำละลายอินทรีย์ รวมทั้งสามารถการยึดเกาะติดที่ดี จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ (compatibilizer) ของการผสมยาง (Teh et al., 2004; Ismail and Hairumezam, 2001; Rajasekar et al., 2009) เพื่อให้ยางผสมเข้ากันได้ดีและส่งผลกระทบต่อสมบัติเชิงกลและความทนต่อน้ำมันที่ดีขึ้น นอกจากนี้ยังมีการนำไปประยุกต์เป็นสารยึดติด (Yoksan, 2008; Khan and Poh, 2011; Duck et al., 1992) และเป็นส่วนผสมในการผลิตยางล้อ (Endo and Hashimura, 2013; Yagi and Muraoke, 2008) ปัจจุบันยางธรรมชาติอีพอกซิไดซ์ที่ผลิตได้ในเชิงพาณิชย์มีระดับการเกิดอีพอกซิเดชันร้อยละ 10-50 เช่น Epoxyprene 25 และ Epoxyprene 50 เป็นยางอีพอกซิไดซ์ที่มีระดับการเกิดอีพอกซิเดชันร้อยละ 25 และ 50 ตามลำดับ (บริษัท เมืองใหม่กัททรี จำกัด (มหาชน))

2.6 การกราฟต์พอลิเมอร์บนสายโซ่ยางธรรมชาติ

กราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (graft copolymerization) เป็นกระบวนการดัดแปรโครงสร้างภายในสายโซ่ยางธรรมชาติ โดยการนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์เพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้เหมาะสมต่อการใช้งานในรูปแบบต่าง ๆ วัสดุที่ได้จะมีสมบัติร่วม

ระหว่างยางธรรมชาติและพอลิเมอร์ที่นำมากราฟต์ ปัจจุบันสำคัญที่มีผลต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ได้แก่ ปริมาณยางธรรมชาติ ตัวริเริ่ม มอนอเมอร์หรือพอลิเมอร์ และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น

ตารางที่ 2 แสดงข้อมูลงานวิจัยที่ผ่านมา จะเห็นได้ว่ายางธรรมชาติสามารถนำหมู่ฟังก์ชันที่หลากหลายมากราฟต์บนสายโซ่ โดยมีการประยุกต์ใช้ที่แตกต่างกันตามลักษณะเฉพาะของหมู่ฟังก์ชันที่ได้เติมลงไป สำหรับกระบวนการเตรียมยางธรรมชาติที่ผ่านการกราฟต์สามารถเตรียมได้ทั้งในระบบอิมัลชันและระบบสารละลาย โดยแต่ละระบบจะใช้ตัวริเริ่มที่แตกต่างกัน สำหรับการกราฟต์ในระบบสารละลายต้องใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ปริมาณมากเพื่อละลายยางธรรมชาติ สารละลายที่ใช้ส่วนใหญ่ ได้แก่ โทลูอินและคลอโรเบนซีน ซึ่งมีราคาแพง เป็นอันตรายต่อสุขภาพและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการเตรียมยางธรรมชาติดัดแปรจึงนิยมใช้ระบบอิมัลชันมากกว่า เนื่องจากน้ำยางธรรมชาติมีตัวทำละลายเป็นน้ำ ซึ่งเป็นระบบที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับระบบสารละลาย ในการเลือกหมู่ฟังก์ชันที่นำมากราฟต์ต้องพิจารณาลักษณะของแต่ละฟังก์ชันที่สอดคล้องกับการนำไปประยุกต์ใช้ หมู่ฟังก์ชันที่นำมากราฟต์สามารถเป็นได้ทั้งหมู่ฟังก์ชันแบบไม่มีขั้ว (hydrophobic) และ หมู่ ฟังก์ ชัน แบบ มี ขั้ว (hydrophilic) ตัวอย่างการนำหมู่ฟังก์ชันแบบไม่มีขั้วมากราฟต์ยางธรรมชาติ เช่น สไตรีน (Pukkate et al., 2007; Sukaswad et al., 2011; Songsing et al., 2013) โดยยางธรรมชาติที่ได้จะมีความเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์และมีสมบัติเชิงกลดี

ตารางที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกราฟต์ยางธรรมชาติ

มอนอเมอร์	ตัวริเริ่ม	ผลิตภัณฑ์/การประยุกต์ใช้	เอกสารอ้างอิง
สไตรีน	บิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และ เตตระเอทิลเพนตามีน (BHP/TEPA)	เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติเชิงกล ที่ดี	Pukkate et al., 2007; Suksawad et al., 2011; Songsing et al., 2013
2-ไฮดรอกซีเอทิลเมทาคริเลต	ควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (CHPO) และ TEPA	สารช่วยเพิ่มการยึดเกาะบนผิวไม้	Promdum et al., 2009
พอลิอะคริเลต (เมทิลอะคริเลต, เอทิลอะคริเลต, บิวทิลอะคริเลต, เฮกซิลอะคริเลต, ลอริลอะคริเลต)	2,2'-อะโซบิส(2-เมทิลโพรไพโอไนไตรล์), 2,2'-อะโซบิส(4-เมทอกซี-2,4-ไดเมทิล วาเลโรไนไตรล์) และ CHPO	ฟิล์มใสที่มีพื้นผิวไม่มีขี้ขี้ สามารถยึดตัวได้ดี ไม่ มีรอยแตก	Ragupathy et al., 2011
ไดเมทิล(อะครีโลอิลเมทิล)ฟอสฟอเนต และ ไดเมทิล(เมทาครีโลอิลออกซี เอทิล)ฟอสฟอเนต	N,N'-ไดเอทิลไดไฮดรอกซีเบนซีน ไดโรไซด์ (DEDNa) และเตตระบิวทิล ลแอมโมเนียมโบรไมด์ (TBAB)	ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ในการผสมพอลิ เมอร์มากกว่าสองชนิด เพิ่มเสถียรภาพทาง ความร้อน สามารถใช้เป็นวัสดุท่อนไฟ	Derouet et al., 2009
บิวทิลอะคริเลต	รังสีแกมมา (โคบอลต์-60)	แผ่นฟิล์มทนต่อแรงดึง	Hossain et al., 2010
ไดเมทิลอะซิโนเอทิลเมทาคริเลต	CHPO/TEPA	เพิ่มความมีขี้ขี้ของยางธรรมชาติ สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตัวเติมในการ ผสมพอลิเมอร์	Oliveira et al., 2005
เมทิลเมทาคริเลต	รังสีแกมมา (โคบอลต์-60) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และไฮเดียมไฮโอซัลเฟต CHPO/TEPA	วัสดุผสมขี้ขี้เชิงกลที่ดีขึ้น เช่น ความแข็ง ความสามารถในการทนต่อแรงกด หรือใช้เป็น สารยึดติดในอ็อกซิเรซิน	George et al., 1987; Bakar and Fauzi, 2012; Misha et al., 1991
อะครีโลไนไตรล์	รังสีแกมมา (โคบอลต์-60)	วัสดุทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์	Rezaifard et al., 1994
มาเลอิกแอนไฮไดรด์	เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์	สารเพิ่มความเข้ากันได้	Nakason et al., 2004
แป้ง	โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต	เยื่อเลือกผ่านสำหรับควบคุมการปลดปล่อย ยูเรียในปุย	Riyajan et al., 2012
พอลิไวนิลไพโรลิโดน	CHPO/TEPA	สารรักษาเสถียรภาพในการสังเคราะห์โลหะ ขนาดนาโน	Bakar et al., 2010
สไตรีน/อะครีโลไนไตรล์	เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์	สารเพิ่มความเข้ากันได้	Angnanon et al., 2011

สำหรับการกราฟต์หมู่ฟังก์ชันแบบมีขี้ขี้
ตัวอย่างเช่น

- อะคริเลต (acrylate, R-COO-R')
(Promdum et al., 2009; Ragupathy et al., 2011;
Derouet et al., 2009; Hossain et al., 2010;
Oliveira et al., 2005; George et al., 1987; Bakar
and Fauzi, 2012; Mishra et al., 1991; Rezaifard
et al., 1994) สามารถเพิ่มความแข็งแรง ใช้เป็นสาร

เพิ่มความเข้ากันได้ สารตัวเติม หรือสารยึดติด สำหรับ
การเตรียมพอลิเมอร์ผสม

- อะครีโลไนไตรล์ (acrylonitrile, -CN)
(Claramma et al., 1989; Angnanon et al., 2011)
จะช่วยให้ประสิทธิภาพการทนต่อน้ำมันและสามารถ
นำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุท่อน้ำมัน

- มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride)
สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้
(Nakason et al., 2004)

- แป้ง (starch) สำหรับการเตรียมเป็นเยื่อเลือกผ่านในการควบคุมการปลดปล่อยปุ๋ยยูเรีย (Riyajan et al., 2012)

- พอลิไวนิลไพโรลิโดน (polyvinyl pyrrolidone) เพื่อใช้ในการเตรียมเป็นสารรักษาเสถียรภาพในการสังเคราะห์โพลีเมอร์นาโน (Bakar et al., 2010)

2.7 ยางธรรมชาติเหลว

ยางธรรมชาติเหลว (liquid natural rubber หรือ LNR) เป็นการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยที่มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) น้อยกว่า 10^4 daltons นอกจากนี้ยังสามารถตัดแปรรยางธรรมชาติให้มี M_n ต่ำและมีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ของยางธรรมชาติได้ หรือเรียกว่า telechelic liquid natural rubber (TLNR) หมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ เช่น หมู่คาร์บอนิล หมู่ฟีนิลไฮดรอกซิลและหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นต้น ทั้งนี้ขึ้นกับสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยางธรรมชาติตัดแปรรที่ได้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นพรีพอลิเมอร์ (prepolymer) ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา (Nor and Ebdon, 1998) โดยสามารถเตรียมได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) (Tangpakdee et al., 1998; Phinyocheep and Duangthong, 2000) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) (Saetung et al., 2010) ตัวอย่างการนำยางธรรมชาติเหลวไปประยุกต์ใช้ เช่น ใช้ในการเตรียมเป็นวัสดุติดสำหรับสารยึดติด (adhesive) ตัวเชื่อมประสาน (sealant) หรือสารตัวเติม (reactive plasticizer) (Tanaka et al., 1997)

3. สรุป

จากที่ได้กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นได้ว่ายางธรรมชาตินอกจากจะเป็นพอลิเมอร์ธรรมชาติและยัง

สามารถนำมาตัดแปรรได้หลากหลายโดยผ่านกระบวนการทางเคมีและเทคโนโลยีที่เหมาะสม เพื่อให้ได้สมบัติที่ตรงกับการนำไปประยุกต์ใช้งาน ซึ่งสมบัติบางประการของยางธรรมชาติ ตัดแปรรสามารถทดแทนหรือมีสมบัติเทียบเคียงกับกับยางสังเคราะห์หรือวัสดุจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ดังนั้นเทคโนโลยีการตัดแปรรยางธรรมชาติที่ได้นำเสนอในบทความวิชาการนี้จึงเป็นการเสนอภาพรวมของแนวทางในการตัดแปรรยางธรรมชาติและการนำไปประยุกต์ใช้ที่หลากหลาย และอาจเป็นแนวทางการเพิ่มมูลค่ายางธรรมชาติในอนาคต อย่างไรก็ตาม การผลิตยางธรรมชาติตัดแปรรในเชิงอุตสาหกรรมยังต้องศึกษาข้อมูลเพิ่มเติมทั้งในด้านความปลอดภัย ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและด้านเศรษฐศาสตร์เพื่อประกอบการลงทุน

เอกสารอ้างอิง

- สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, 2555
- Andrews, E.H. (1967). Resistance to ozone cracking in elastomer blends. *Rubber Chem. Technol.* 40(2): 635-649.
- Angnanon, S., Prasassarakich, P. and Hinchiranan, N. (2011). Styrene/acrylonitrile graft natural rubber as compatibilizer in rubber blends. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50(11): 1170-1178.
- Asaletha, R., Kumaran, M.G. and Thomas, S. (1998). Thermal behavior of natural rubber/polystyrene blends: thermo gravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Polym. Degrad. Stab.* 61(3): 431-439.
- Asaletha, R., Kumaran, M.G. and Thomas, S. (1999). Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology

- and mechanical properties. *Eur. Polym. J.* 35(2): 253-271.
- Bakar, N.H.H.A., Ismail, J. and Bakar, M.A. (2010). Silver nanoparticles in polyvinylpyrrolidone grafted natural rubber. *React. Funct. Polym.* 70: 168-174.
- Bakar, R.A. and Fauzi, M.Z. (2012). Natural Rubber-Grafted-Poly (Methyl Methacrylate): Influence of Coagulating Agents on Properties and Appearances. *J. Chem. Chem. Eng.* 6: 962-966.
- Bhagawan, S.S. and Tripathy, D.K. (1987). Morphology and mechanical behavior of 1,2 polybutadiene-natural rubber blends. *Mater. Chem. Phys.* 17(5): 415-432.
- Bhowmick, A.K., Loha, P. and Chakravarty, S.N. (1989). Studies on adhesion between natural rubber and polybutadiene rubber. *Int. J. Adhes. Adhes.* 9(2): 95-102.
- Choudhury, N.R., Chaki, T.K. and Bhowmick, A.K. (1991). Thermal characterization of thermoplastic elastomeric natural rubber-polypropylene blends. *Thermochim. Acta.* 176: 149-161.
- Claramma, N.M., Mathew, N.M. and Thomas, E.V. (1989). Radiation induced graft copolymerization of acrylonitrile on natural rubber. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.* 33(2): 87-89.
- Cunneen, J.I. (1960). *Cis-Trans* isomerization in natural polyisoprenes. *Rubber Chem. Technol.* 33 (2): 445-456.
- Cunneen, J.I., Higgins, G.M.C. and Watson, W.F. (1959). *Cis-Trans* isomerization in polyisoprenes. Part V. The isomerization of natural rubber, gutta-percha, squalene, *cis*- and *trans*-3-methylpent-2-ene, and *cis*-polybutadiene, and its quantitative estimation. *J. Polym. Sci.* 40(136): 1-13.
- d'Auzac, J., Jacob, J.L. and Chrestin, H. (1989). Physiology of rubber tree latex: The laticiferous cell and latex - A model of cytoplasm. Florida: CRC Press, Inc.
- Derouet, D., Intharapat, P., Tran, Q. N., Gohier, F. and Nakason, C. (2009). Graft copolymers of natural rubber and poly(dimethyl (acryloyloxymethyl)phosphonate) (NR-g-PDMAMP) or poly(dimethyl(methacryloyloxyethyl) phosphonate) (NR-g-PDMMEP) from photopolymerization in latex medium. *Eur. Polym. J.* 45: 820-836.
- Dickenson, P.B. (1969). Electron microscopical studies of latex vessel system of *Hevea brasiliensis*. *J. Rubb. Res. Inst. Malaya* 21(1): 513-519.
- Duck, E.W., Reich, K. and Blank, N. (1992). Epoxidized natural rubber with epoxy resin and trialkoxysilyl group-containing polyamine or polymercaptan. US Patent 5,157,079, October 20.
- Endo, T. and Hashimura, Y. (2013). Pneumatic tire. US Patent 2013/0025763 A1, January 31.
- Hinchiranan, H., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. (2006). Hydrogenation of Natural Rubber in the Presence of OsHCl(CO)(O₂)(PCy₃)₂: Kinetics and Mechanism. *J. Appl. Polym. Sci.* 100: 4499-4514.
- Hossain, K. M. Z., Sarwaruddin Chowdhury and A. M. (2010). Grafting of n-butyl acrylate with natural rubber latex firm by gamma radiation: A reaction mechanism. *Daffodil Int. U. J. Sci. Tech.* 5(1): 81-88.
- Ismail, H. and Hairunezam, H.M. (2001). The effect of a compatibilizer on curing characteristics, mechanical properties and oil resistance of

- styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends. *Eur. Polym. J.* 37: 39-44.
- Kader, M.A., Kim, W.D., Kaang, S. and Nah, C. (2005). Morphology and dynamic mechanical properties of natural rubber/nitrile rubber blends containing trans-polyoctylene rubber as a compatibilizer. *Polym. Int.* 54: 120–129.
- Khan, I. and Poh, B.T. (2011). Effect of molecular weight and testing rate on adhesion property of pressure-sensitive adhesives prepared from epoxidized natural rubber. *Mater. Design* 32(5): 2513-2519.
- Gelling, I.R. and Porter, M. (1988). *Natural Rubber science and technology*. Roberts, A. D. Edition, Oxford: University Press: 359.
- George, K.M., Claramma, N.M. and Thomas, E.V. (1987). Studies on graft copolymerization of methyl methacrylate in natural rubber latex induced by gamma radiation. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.* 30(3): 189–192.
- George, S.C., Ninan, K.N., Groeninckx, G. and Thomas, S. (2000). Styrene–butadiene rubber/natural rubber blends: Morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 78(6): 1280–1303.
- Kemp, A.R. and Malm, F.S. (1935). Hard rubber (Ebonite). *Ind. Eng. Chem.* 27(2): 141-146.
- Klysubun, W., Thanawan, S., Thamasirianunt, P., Radabutra, S. and Sombunchoo, P. (2007). Determination of chlorine content in chlorinated, vulcanized natural rubber by XANES. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* 582: 242–244.
- Kovuttikulrangsie, S. and Sakdapipanich, J.T. (2005). The molecular weight (MW) and molecular weight distribution (MWD) of NR from different age and clone *Hevea* trees. *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 27(2): 337-342.
- Lee, D.F., Scanlan, J. and Watson, W.F. (1963). The cyclization of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.* 36(4): 1005-1018.
- Mahittikul, A., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. (2007). Noncatalytic hydrogenation of natural rubber latex. *J. Appl. Polym. Sci.* 103: 2885–2895.
- Mahittikul, A., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. (2009). Hydrogenation of natural rubber latex in the presence of [Ir(cod)(PCy₃)(py)]PF₆. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 297(2): 135-141.
- Manshaie, R., Khorasani, S.N., Veshare, S.J. and Abadchi, M.R. (2011). Effect of electron beam irradiation on the properties of natural rubber (NR)/styrene–butadiene rubber (SBR) blend. *Radiat. Phys. Chem.* 80(1): 100–106.
- Mathai, A.E., Singh, R.P. and Thomas, S. (2001). Transport of substituted benzenes through nitrile rubber/natural rubber blend membranes. *J. Membr. Sci.* 202 (1–2): 35-54.
- Minnatha, A.M., Unnikrishnanb, G. and Purushothamana, E. (2011). Transport studies of thermoplastic polyurethane/natural rubber (TPU/NR) blends. *J. Membr. Sci.* 379: 361–369.
- Mishra, S.N., Lenka, S. and Nayak, P.L. (1991) Graft copolymerization onto natural rubber—XI. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto rubber using the hydrogen peroxide-sodium thiosulphate redox system. *Eur. Polym. J.* 27(12): 1319–1322.
- Nakason, C., Kaesaman, A. and Supasanthitikul, P. (2004). The grafting of maleic anhydride

- onto natural rubber. *Polym. Test.* 23(1): 35-41.
- Navarat, T., Seadan, M. and Rattanapane, S. (2007). One step reactive and dynamic vulcanizate of NR/PA6 Blends. *Chiang Mai J. Sci.* 34(1): 79-87.
- Nawamawat, K., Sakdapipanich, J.T., Ho, C.C, Ma, Y., Song, J. and Vancso. J.G. (2011). Surface nanostructure of *Hevea Brasiliensis* natural rubber latex particles. *Colloids Surf. A* 390 (1-3): 157-166.
- Neto, J.G., Junior, A.B.F. and de Lucena, W.P. (2001). Ebonite hose. US Patent 6,298,884 B1, October 9.
- Nor, H.M. and Ebdon, J.R. (1998). Telechelic liquid natural rubber: A review. *Prog. Polym. Sci.* 23(2): 143-177.
- Oliveira, P.C., Guimarães, A., Cavallé, J.-Y., Chazeau, L., Gilbert, R.G. and Santos A.M. (2005). Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polymer* 46(4): 1105-1111.
- Piya-areetham, P., Prasassarakich, P. and Rempel, G.L. (2013). Organic solvent-free hydrogenation of natural rubber latex and synthetic polyisoprene emulsion catalyzed by water-soluble rhodium complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 372: 151-159.
- Phinyocheep, P. and Duangthong, S. (2000). Ultraviolet-curable liquid natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 78(8): 1478-1485.
- Prasertsri, S. and Rattanasom, N. (2011). Mechanical and damping properties of silica/natural rubber composites prepared from latex system. *Polym. Test.* 30: 515-526.
- Promdum, Y, Klinpituksa, P. and Ruamcharoen, J. (2009). Grafting copolymerization of natural rubber with 2-hydroxyethyl methacrylate for plywood adhesion improvement. *Songklanakarinn J. Sci. Technol.* 31(4): 453-457.
- Pukkate, N., Kitai, T., Yamamoto, Y., Kawazura, T., Sakdapipanich, J. and Kawahara, S. (2007). Nano-matrix structure formed by graft-copolymerization of styrene onto natural rubber. *Eur. Polym. J.* 43: 3208-3214.
- Radabutra, S., Thanawan, S. and Amornsakchai, T. (2009). Chlorination and characterization of natural rubber and its adhesion to nitrile rubber. *Eur. Polym. J.* 45: 2017-2022.
- Ragupathy, L., Ziener, U., Robert, G. and Landfester, K. (2011). Grafting polyacrylates on natural rubber latex by miniemulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* 289: 229-235.
- Rajasekar, R., Pal, K., Heinrich, G., Das, A. and Das, C.K. (2009). Development of nitrile butadiene rubber-nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer. *Mater. Design* 30: 3839-3845.
- Resine Italiane S.R.L. (2010). Resiprene 35, แหล่งข้อมูล: http://www.resineitaliane.com/docs/Data_Sheet_eng_Resiprene35.pdf. ค้นเมื่อ 9 พฤษภาคม 2556.
- Resing, W. (2000). Production, processing and properties. *Natural Rubber-1st Quarter.* 17: 2-3.
- Rezaifard, A.H., Hodd, K.A., Tod, D.A. and Barton, J.M. (1994). Toughening epoxy resins with poly(methyl methacrylate)-grafted-natural rubber, and its use in adhesive formulations. *Int. J. Adhes. Adhes.* 14(2): 153-159.
- Riyajan, S., Liaw, D.L., Tanaka, Y. and Sakdapipanich, J.T. (2007). Cationic cyclization of purified natural rubber in latex form with a

- trimethylsilyl triflate as a novel catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.* 105(2): 664-672.
- Riyajan, S., Liaw, D.L., Tanaka, Y. and Sakdapipanich, J.T. (2007). Preparation of cyclized deproteinized natural rubber in latex state via a combination of benzotrithloride and sulfuric acid system, and its properties. *Rubber Chem. Technol.* 80(2): 365-377.
- Riyajan, S., Sasithornsonti, Y. and Phinyocheep, P. (2012). Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. *Carbohydr. Polym.* 89(1): 251-258.
- Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campistrone, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P. and 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. *J. Appl. Polym. Sci.* 117: 1279-1289.
- Simma, K., Rempel, G.L. and Prasassarakich, P. (2009). Improving thermal and ozone stability of skim natural rubber by diimide reduction. *Polym. Degrad. Stabil.*, 94(11): 1914-1923.
- Sirqueira, A.S. and Soares, B.G. (2003). The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blends. *Eur. Polym. J.* 39(12): 2283-2290.
- 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. *Eur. Polym. J.* 49(5): 1007-1016.
- Suksawad, P., Yamamoto, Y. and Kawahara, S. (2011). Preparation of thermoplastic elastomer from natural rubber grafted with polystyrene. *Eur. Polym. J.* 47: 330-337.
- Tanaka, Y., Sakaki, T., Kawasaki, A., Kanamaru, E. and Shibata, K. (1997). Depolymerized natural rubber and process for preparation thereof. US Patent 5,622,998, April 22.
- Tangpakdee, J., Mizokoshi, M., Endo, A. and Tanaka, Y. (1998). Novel method for preparation of low molecular weight natural rubber latex. *Rubber Chem. Technol.* 71(4): 795-802.
- Teh, P.L., Ishak, Z.A.M., Hashim, A.S., Karger-Kocsis, J. and Ishiaku, U.S. (2004). Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites. *Eur. Polym. J.* 40(11): 2513-2521.
- Thitithammawong, A., Nakason, C., Sahakaro, K. and Noordermeer, J. (2007). Effect of different types of peroxides on rheological, mechanical, and morphological properties of thermoplastic vulcanizates based on natural rubber/polypropylene blends. *Polym. Test.* 26(4): 537-546.
- Veersen, G.J.V. (1951). Preparation of cyclized rubber from natural rubber latex. *J. Polym. Sci.* 6(1): 29-32.
- Yagi, N. and Muraoka, K. (2008). Epoxidized or graft-copolymerized natural rubber composition for tire tread and pneumatic tire using the same. US Patent 7,375,156 B2, May 20.
- Yeang, H.Y., Arif, S.A.M., Yusof, F. and Sunderasan, E. (2002). Allergenic proteins of natural rubber latex. *Methods* 27: 32-45.
- Yoksan, R. (2008). Epoxidized natural rubber for adhesive applications. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 42: 325-332.
- Yu, H.P., Li, S.D., Zhong, J.P. and Xu, K. (2004). Studies of thermooxidative degradation process of

chlorinated natural rubber from latex. Zaharescu, T., Meltzer, V. and Vîlcu, R. (2000). Thermal properties of EPDM/NR blends. Polym. Degrad. Stab. 70(3): 341–345.

