

การเตรียมพอลิออลชีวภาพจากยางธรรมชาติและของเสียผลิตภัณฑ์ยาง Bio Polyol Preparation from Natural Rubber and Waster Rubber Product

เดี๋ยว สายจันทร์¹, จุฑาทิพย์ อาชฌมภู¹ และ สุวัฒน์ รัตนพันธ์^{1*}
Diew Saijun¹, Jutatip Artchomphoo¹ and Suwat Rattanapan^{1*}

¹ สาขาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

¹ Program in Rubber and Polymer Technology, Faculty of Science and Technology,
Rajamangala University of Technology Srivijaya.

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจศึกษาและวิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการเตรียมสารตั้งต้นพอลิออลชีวภาพจากยางธรรมชาติ ขยะถุงมือแพทย์และขยะยางรถยนต์ พอลิออลชีวภาพที่เตรียมจากงานวิจัยนี้มีลักษณะเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล แบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 การเตรียมคาร์บอนิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติ เศษถุงมือแพทย์ และเศษยางรถยนต์ ขั้นตอนที่ 2 เตรียมไฮดรอกซิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากคาร์บอนิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพ การเกิดหมู่ปลายคาร์บอนิลถูกตรวจสอบและวิเคราะห์ผลด้วย FT-IR และ ¹H-NMR พบว่ายางธรรมชาติจะถูกออกซิไดซ์เกิดหมู่คาร์บอนิลได้ง่ายกว่าขยะจากถุงมือแพทย์และขยะจากยางรถยนต์ตามลำดับ การเกิดหมู่คาร์บอนิลสามารถยืนยันได้จากสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 2.1, 2.25 – 2.49 และ 9.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลทั้งสองด้านของสายโซ่โมเลกุล น้ำหนักโมเลกุลของคาร์บอนิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพทั้ง 3 ชนิดมีค่าอยู่ในช่วง 1,500 – 2,500 g/mol พบว่าประสบความสำเร็จในการเตรียมไฮดรอกซิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพเนื่องจากสัญญาณในช่วง 2.1 – 2.5 ppm ที่แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลนั้นไม่ปรากฏให้เห็น แต่จะปรากฏสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 3.65 และ 3.8 ppm แทน เป็นตำแหน่งของของ -CH₂OH และ -CHOH ตามลำดับ ซึ่งเป็นสัญญาณที่ยืนยันการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ น้ำหนักโมเลกุลของไฮดรอกซิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพแต่ละชนิดที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 1,500 – 3,500 g/mol ผลจากการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR แสดงให้เห็นการเกิดของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งการดูดกลืนแสงเลขคลื่น 1,720 cm⁻¹ และพบการเปลี่ยนแปลงที่แสดงให้เห็นการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งแถบดูดกลืนแสงในช่วง 3,325 – 3,500 cm⁻¹

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ ขยะผลิตภัณฑ์ยาง โอลิโกเมอร์ พอลิออลชีวภาพ

Abstract

This research investigates the feasibility of producing bio-polyol precursors derived from natural rubber, waste glove rubber, and waste tire rubber. Bio-polyols are low molecular weight oligomers with hydroxyl groups at the end of the chain. The experiment was divided into 2 steps. Step 1: Prepare bio-carbonyl telechelic oligomers from natural rubber, waste glove rubber, and waste tire rubber. Step 2 was the preparation of bio-hydroxyl telechelic oligomers from bio-carbonyl telechelic oligomers. Carbonyl end group formation was examined and analyzed by FT-IR and ¹H-NMR. It was found that natural rubber is more easily oxidized to the carbonyl end group than waste glove rubber and waste tire rubber, respectively. Proton signals can confirm carbonyl group formation at positions

* Corresponding author: suwat.r@rmutsv.ac.th

2.1, 2.25–2.49, and 9.8 ppm, which are protons attached to carbonyl groups on both sides of the molecular chain. Molecular weights of all 3 types of bio-carbonyl telechelic oligomers ranged from 1,500–2,500 g/mol—successful preparation of bio-hydroxyl telechelic oligomers. Since no signal was found in the 2.1–2.5 ppm range, proton signals were found at 3.65 and 3.8 ppm instead, which are the positions of $-\text{CH}_2\text{OH}$ and $-\text{CHOH}$, respectively. The proton signal at 3.65 and 3.8 ppm confirms the formation of hydroxyl groups at the end of the chain. The molecular weight of bio-hydroxyl telechelic oligomers was 1,500–3,500 g/mol. The FT-IR functional group analysis showed the formation of carbonyl groups at the absorbance wave number $1,720\text{ cm}^{-1}$, and a change was observed. That shows the formation of hydroxyl groups at the absorbance band in the range of $3,325\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$.

Keywords: natural rubber, waste rubber product, oligomer, bio-polyol

1. บทนำ

ขยะจากผลิตภัณฑ์ยางพารานับว่าเป็นขยะอีกประเภทหนึ่งที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก เนื่องจากธรรมชาติของผลิตภัณฑ์จากยางพารา (ยางวัลคาไนซ์) ไม่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ยางที่ถูกทิ้งในปัจจุบันมีปริมาณเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก การเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญนี้นำไปสู่ปัญหาสิ่งแวดล้อมต่างๆ รวมถึงมลพิษทั้งทางบกและทางน้ำ ดังนั้นการรีไซเคิลจึงมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้สามารถแก้ปัญหาเหล่านี้ ผลิตภัณฑ์ยางโดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่มาจากยางพารามีหลายประเภทแต่ละประเภทที่มีการผลิตใช้งานเป็นจำนวนมากได้แก่ยางรถยนต์และถุงมือทางการแพทย์ เป็นต้น เป็นที่รู้กันดีว่าผลิตภัณฑ์เหล่านี้หลังจากใช้งานและถูกกำจัดส่วนหนึ่งก็จะถูกนำไปรีไซเคิลกลับมาใช้ในลักษณะของสารตัวเติมที่เรียกว่ายางครัมป์หรือยางเม็ด ตัวอย่างการนำยางครัมป์ไปใช้ประโยชน์เช่นนำยางครัมป์ผสมร่วมกับพอลิเอทิลีนเพื่อปรับปรุงแอสฟัลต์ให้มีความต้านทานการเสื่อมสภาพและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีขึ้น (Ma et al., 2022) หรือการใชยางครัมป์เพื่อปรับปรุงสมบัติความแข็งแรงของยางพองน้ำ (Rattanapan et al., 2022) หรือการนำถุงมือแพทย์มาดัดเป็นผืนใช้เป็นสารตัวเติมในยางสังเคราะห์ (Dahham et al., 2015) เป็นต้น และมีอีกจำนวนมากที่ไม่สามารถนำกลับมารีไซเคิลได้กลายเป็นขยะถูกกำจัดโดยวิธีเผาหรือฝังกลบ เป็นการสร้างมลพิษสร้างปัญหาให้กับสิ่งแวดล้อมเป็นอันตรายสู่ชั้นบรรยากาศและยังทำให้มลพิษทางอากาศทวีความรุนแรงมากขึ้นในปัจจุบัน

เพื่อจัดการกับข้อกังวลเหล่านี้วิธีการรีไซเคิลอย่างยั่งยืนได้รับความสนใจอย่างมาก จึงเป็นที่มาของการศึกษากันอย่างกว้างขวาง แนวทางหนึ่งที่มีความหวังคือการสังเคราะห์ Hydroxyl Telechelic Oligomers ซึ่ง Hydroxyl Telechelic Oligomers เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โขโมเลกุลสั้น มีโครงสร้างทางเคมีที่เป็นเอกลักษณ์และคุณสมบัติที่หลากหลาย ทำให้เป็นที่ต้องการสำหรับการใช้งานที่หลากหลาย การมีอยู่ของกลุ่มปลายที่ชัดเจนช่วยให้สามารถควบคุมปฏิกิริยาและการทำงานได้อย่างแม่นยำ ความสามารถในการปรับแต่งนี้ทำให้สามารถเป็นส่วนประกอบพื้นฐานสำหรับการสังเคราะห์วัสดุขั้นสูง เช่น พอลิยูรีเทน กาว สารเคลือบ อีลาสโตเมอร์ และคอมโพสิต เป็นต้น (Dworakowska et al., 2013)

Hydroxyl Telechelic Oligomers หรือพอลิออล ปัจจุบันผลิตได้จากกระบวนการปิโตรเคมีเป็นส่วนใหญ่ ในอนาคตอาจจะขาดแคลนส่งผลให้มีราคาที่สูงขึ้น Hydroxyl Telechelic Oligomers ที่สังเคราะห์ได้จากพืชเรียกว่า Bio-based hydroxyl telechelic oligomer (HTO) สารประเภท HTO เป็นสารที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) หรือเรียกอีกอย่างว่าพอลิออล (polyol) และเป็นที่ทราบกันดีว่าสารตั้งต้นหลักในการผลิตพอลิยูรีเทนก็คือพอลิออลซึ่งได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เป็นสารจำพวกพอลิเอสเทอร์ หรือพอลิอีเทอร์ ปัจจุบันมีผู้สนใจและได้ทำการทดลองนำยางธรรมชาติมาดัดแปรโครงสร้างเป็นยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Kébir et al., 2005; Panwiriyarat et al., 2013; Rattanapan et al., 2016b) ซึ่งจัดว่าเป็นพอลิออลชนิดหนึ่งที่ได้จากพืช (ยางธรรมชาติ) เรียกว่า bio-polyol สามารถนำมาเตรียมเป็นพอลิยูรีเทนหรือพอลิยูรีเทนโม่ทั้งชนิดแข็งและยืดหยุ่นได้ เรียกว่า bio-polyurethane (bio-PU) (Rattanapan et al., 2016b; Ruamcharoen et al., 2022)

ปัจจุบันประเทศไทยต้องนำเข้าสารตั้งต้นเพื่อนำมาผลิตพอลิยูรีเทนและนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์เพื่อใช้งานในลักษณะต่างๆ การใช้งานอีกรูปแบบหนึ่งซึ่งเป็นที่น่าสนใจและกำลังเป็นที่นิยมกันมากคือการใช้งานเป็นลักษณะกาวประสาน เช่นผลิตเป็นพื้นสนามอเนกประสงค์โดยนำยางรถยนต์เก่ามาดัดเป็นเม็ดใช้กาวพอลิยูรีเทนประสานทำเป็นพื้น หรือทำเป็นกาวเพื่อใช้ในงานเฟอร์นิเจอร์ เป็นต้น

ด้วยเหตุเหล่านี้พบว่าการนำขยะจากถุงมือแพทย์และขยะจากยางรถยนต์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากยางธรรมชาติ มาเตรียมเป็น HTO ยังมีการศึกษาน้อย และโดยเฉพาะการเตรียม HTO จากขยะถุงมือแพทย์ ยังไม่ปรากฏงานวิจัยที่ศึกษาเรื่องนี้ ดังนั้นสำหรับงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมสารตั้งต้น HTO จากยางธรรมชาติ (Bio hydroxyl telechelic natural rubber, HTNR) จากขยะถุงมือแพทย์ (Bio hydroxyl telechelic waste glove rubber, HTWG) และจากขยะยางรถยนต์ (Bio hydroxyl telechelic waste tires rubber, HTWT) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้สำหรับการเตรียมสารตั้งต้นพอลิออลจากขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา

2. วัตถุประสงค์การวิจัย

- 2.1 เพื่อศึกษาและวิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการเตรียมสารตั้งต้นพอลิออลชีวภาพจากยางธรรมชาติ ขยะถุงมือแพทย์และขยะยางรถยนต์
- 2.2 เพื่อศึกษาผลของชนิดของเสียจากผลิตภัณฑ์ยางต่อการเตรียมพอลิออลชีวภาพ

3. วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ อุปกรณ์ และเครื่องมือ

วัสดุ ประกอบด้วย ยางธรรมชาติ ชนิด STR 5L (natural rubber, NR) ผลิตโดยบริษัท ฉลองอุตสาหกรรมน้ำยางข้น จำกัด ขยะจากถุงมือแพทย์ (Waste glove rubber, WGR) นำถุงมือแพทย์ที่ผ่านการคัดทิ้งมาบดละเอียดด้วยเครื่องบดผสมสองลูกกลิ้ง และขยะจากยางรถยนต์ (Waste tires rubber, WTR) ที่ผ่านการบดและแยกขนาดแล้วหรืออาจเรียกว่ายางครัมป์หรือยางผง (crumb rubber, CRM) มีขนาด 40 เมช

อุปกรณ์ ประกอบด้วย ขวดก้นกลมห้าคอ ขวดก้นกลมคอเดียว กรวยหยดสาร ปีกเกอร์ ขวดรูปชมพู่ กรวยแยก กรวยกรอง กระดาษกรอง และอุปกรณ์กรองแบบลดความดัน

เครื่องมือ ประกอบด้วย บีมสเกลูภาค เครื่องชั่ง เครื่องกวนสาร รุ่น RW20 digital ผลิตโดยบริษัท IKA ตู้อบความร้อน (oven) รุ่น UM-SERIES ผลิตโดยบริษัท MEMMERT ตู้อบสเกลูภาค เครื่องระเหยตัวทำละลายแบบหมุน (evaporator) ผลิตโดยบริษัท BUCHI Rotavapor เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer, NMR) ความถี่ 500 MHz และ เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)

3.2 วิธีการวิจัย

ศึกษาการเตรียมสารตั้งต้นพอลิออลชีวภาพจากวัสดุ 3 ชนิด คือ ยางธรรมชาติ (natural rubber, NR) ขยะจากถุงมือแพทย์ (Waste glove rubber, WGR) และขยะจากยางรถยนต์ (Waste tires rubber, WTR) เพื่อความสะดวกในการเรียกชื่อพอลิออลก็คือ โอลิโกเมอร์ (พอลิเมอร์) ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและมีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ดังนั้นสำหรับการทดลองนี้จะเรียกชื่อพอลิออลชีวภาพเป็นอีกชื่อว่า “ไฮดรอกซิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพ” (Bio based hydroxyl telechelic oligomer, HTO)

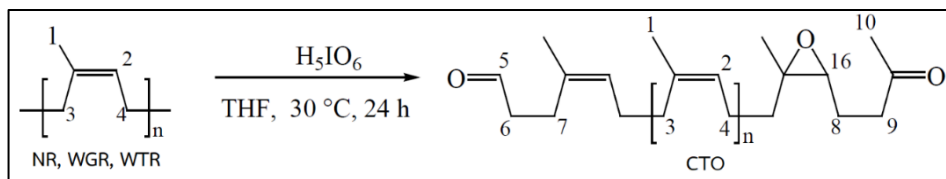
สำหรับขั้นตอนการเตรียม HTO จาก NR, WGR และ WTR จำเป็นต้องเริ่มจากการเตรียมเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กและมีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ก่อนเป็นขั้นตอนแรก เรียกว่า “คาร์บอนิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพ” (Bio based carbonyl telechelic oligomer, CTO) จากนั้นนำ CTO ที่เตรียมได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียม HTO

กำหนดให้ CTO ที่เตรียมจาก NR เรียกว่า bio-based carbonyl telechelic natural rubber ย่อเป็น CTNR

CTO ที่เตรียมจาก WGR เรียกว่า bio-based carbonyl telechelic waste glove rubber ย่อเป็น CTGR
CTO ที่เตรียมจาก WTR เรียกว่า bio-based carbonyl telechelic waste tires rubber ย่อเป็น CTTR
HTO ที่เตรียมจาก CTNR เรียกว่า bio-based hydroxyl telechelic natural rubber ย่อเป็น HTNR
HTO ที่เตรียมจาก CTGR เรียกว่า bio-based hydroxyl telechelic waste glove rubber ย่อเป็น HTGR
HTO ที่เตรียมจาก CTTR เรียกว่า bio-based hydroxyl telechelic waste tires rubber ย่อเป็น HTTR

3.2.1 เตรียมคาร์บอนิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยาง

การเตรียมคาร์บอนิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยาง เริ่มจากนำ NR ที่เตรียมได้จากข้างต้นทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก (Periodic acid, H_5IO_6) โดยหยดสารละลายกรดเปอร์ไอโอดิกในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ลงในสารละลายของ NR ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย THF ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดหยุดปฏิกิริยาและกรองตะกอนทิ้ง กำจัดตัวทำละลาย THF ออกโดยวิธีการระเหยตัวทำละลายออก (evaporation) จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาละลายใน CH_2Cl_2 และสกัดด้วยสารละลายเกลือโซเดียมไบคาร์บอเนต (Sodium bicarbonate, $NaHCO_3$) สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$) และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, $NaCl$) ตามลำดับ แยกเอาส่วนที่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ กำจัดตัวทำละลายออก จะได้ CTNR นำ CTNR ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วย FT-IR และ 1H -NMR และสำหรับ CTGR และ CTTR ทำการเตรียมและวิเคราะห์ด้วยวิธีเช่นเดียวกับ CTNR ข้างต้น แต่เปลี่ยนวัสดุจาก NR เป็น WGR และ WTR แทน กลไกการเกิดปฏิกิริยาของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่ของ CTNR, CTGR และ CTTR ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ปฏิกิริยาการเตรียม CTNR, CTGR และ CTTR

สมการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลจากการวิเคราะห์ด้วย 1H -NMR ดังสมการที่ 1

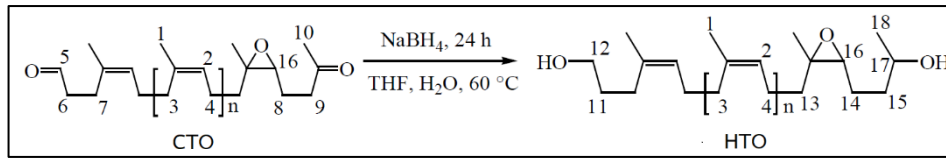
$$M_n = \left\{ \frac{4I_2 \times 68}{I_{9,6}} \right\} + 100 \quad (1)$$

กำหนดให้ I_2 เป็นค่าอินทิเกรตสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.12 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เอทิลีน
 $I_{9,6}$ เป็นสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.2 – 2.6 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิล

3.2.2 เตรียมไฮดรอกซิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา

เริ่มจากการเตรียมพอลิออลชีวภาพหรือไฮดรอกซิลเทเลเชลิกโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยาง NR (Bio based hydroxyl telechelic natural rubber, HTNR) นำยาง CTNR ที่ได้จากการสังเคราะห์ข้างต้นละลายในตัวทำละลาย THF แล้วค่อยๆ หยดลงในขวดปฏิกิริยาที่มีสารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เมื่อหยดสารละลาย CTNR หหมด จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 60 องศาเซลเซียส ทำปฏิกิริยาต่อจนครบ 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนด หยุดปฏิกิริยาทิ้งไว้ให้เย็น เติม THF ผสมน้ำแข็งในขวดปฏิกิริยา นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยสารละลาย $NaCl$ และเติม $MgSO_4$ เพื่อกำจัดความชื้น กรอง ระเหยตัวทำละลายออก แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศ จะได้ HTNR นำ HTNR ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วย FT-IR และ 1H -NMR และ

สำหรับ HTGR และ HTTR ทำการเตรียมและวิเคราะห์ด้วยวิธีการเช่นเดียวกับ HTNR ข้างต้น แต่เปลี่ยนสารตั้งต้นจาก CTNR เป็น CTGR และ CTTR แทน กลไกการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่ ของ HTNR, HTGR และ HTTR ดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ปฏิกิริยาการเตรียม HTNR, HTGR และ HTTR

สมการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลจากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ดังสมการที่ 2

$$M_n = \left\{ \frac{I_2 \times 68}{I_{12}} \right\} + 104 \quad (2)$$

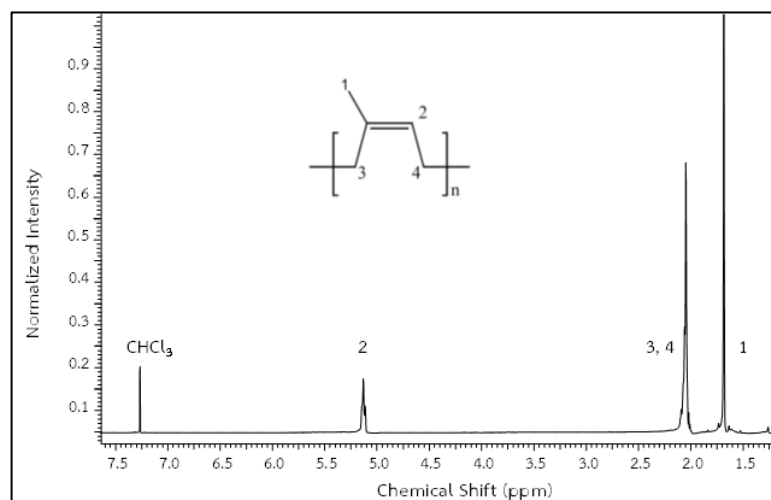
กำหนดให้ I_2 เป็นค่าอินทิเกรตสัญญาณที่ตำแหน่ง 5.12 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เอทิลีน

I_{12} เป็นค่าอินทิเกรตสัญญาณที่ตำแหน่ง 3.63 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH)

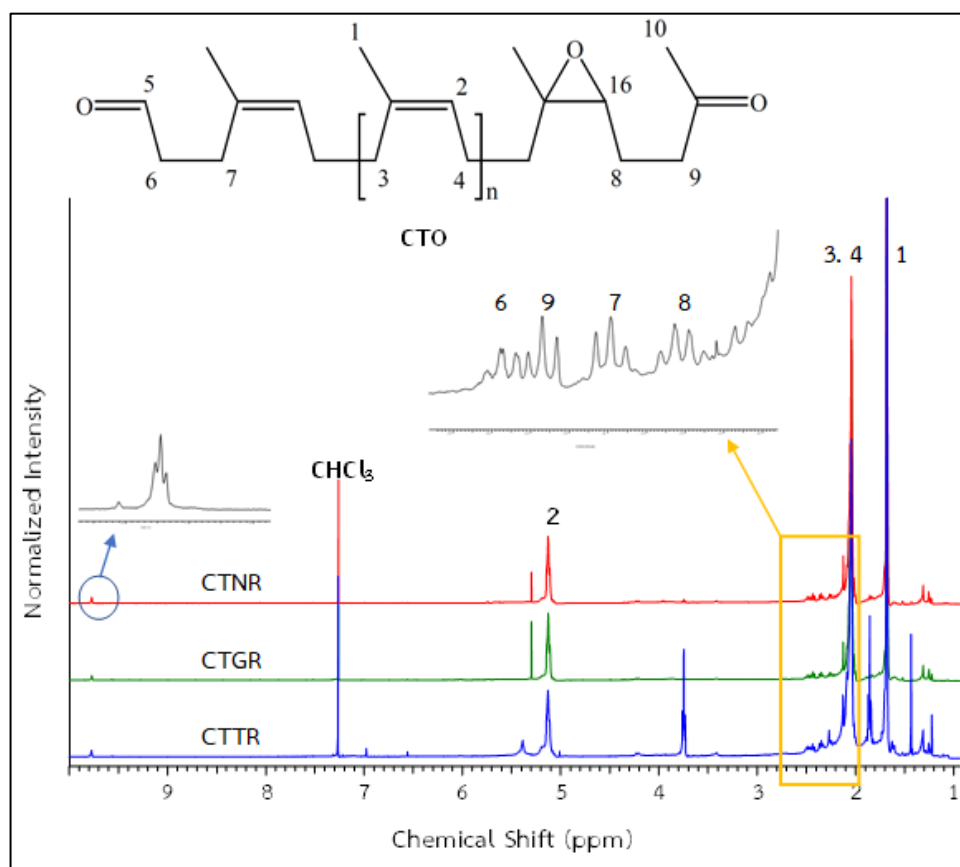
4. ผลการวิจัย

4.1 การสังเคราะห์คาร์บอนิลเทเลเชลิกโพลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา (CTO)

CTO ทั้ง 3 ชนิดที่ได้จากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาตัดสายโซ่ด้วยกรดเปอร์ออกติกที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส หลังจากทำปฏิกิริยาดังขั้นตอนในวิธีการทดลองข้างต้นแล้ว นำไปวิเคราะห์อัตรลักษณ์ด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ เนื่องจากการตัดแปรโครงสร้างของยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพาราด้วยกรดเปอร์ออกติกจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิไดซ์ที่พันธะคู่ของยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา ทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพาราถูกตัดให้มีขนาดที่สั้นลง ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยเฉพาะยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์ จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่ายกว่าขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติตัดแปรที่มีหมู่ปลายเป็นคาร์บอนิลลดลงด้วย ดังผลการทดลองในตารางที่ 1 และการเกิดหมู่ปลายคาร์บอนิลสามารถยืนยันและคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ ดังภาพที่ 3 และ 4



ภาพที่ 3 ผลการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติ (NR)



ภาพที่ 4 ผลการวิเคราะห์ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ CTO จากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา

ผลจากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ของ NR แสดงดังภาพที่ 3 ปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่ดีกับพันธะคู่ในหน่วยของไอโซพรีนในโครงสร้างของยางธรรมชาติ ($-\text{C}=\text{CH}-$) ตำแหน่งที่ 5.12 ppm และพบสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) และ เมทิล ($-\text{CH}_3$) ที่ตำแหน่ง 2.0 และ 1.67 ppm ตามลำดับ หลังจากนำยาง NR, GR และ TR มาทำการสังเคราะห์ดัดแปรโครงสร้างเพื่อให้เกิดหมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นหมู่คาร์บอนิล นำ CTNR, CTGR และ CTTR ไปวิเคราะห์เพื่อยืนยันผลการเกิดหมู่คาร์บอนิลด้วย $^1\text{H-NMR}$ ดังแสดงในภาพที่ 4 พบว่าประสบความสำเร็จในการเตรียม CTNR, CTGR และ CTTR เนื่องจากตรวจพบสัญญาณเพิ่มขึ้นซึ่งไม่พบในโครงสร้างของยาง NR นั่นคือสัญญาณที่ตำแหน่ง 2.1, 2.25 – 2.49 และ 9.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนที่ดีกับหมู่คาร์บอนิลทั้งสองด้านของสายโซ่โมเลกุลรายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ค่าสัญญาณของโปรตอนหมู่ต่างๆ ที่ตรวจวัดได้ของ CTO ด้วย $^1\text{H-NMR}$

Functional group	Chemical shift (ppm)	Functional group	Chemical shift (ppm)
$-\text{C}(\text{O})\text{H}$	9.77 (H_5)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2-$	2.25 (H_8)
$-\text{C}=\text{CH}-$	5.12 (H_2)	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$	2.13 (H_{10})
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$	2.49 (H_6)	$-\text{CH}_2-$	2.00 (H_3)
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2-$	2.43 (H_9)	$-\text{CH}_3$	1.67 (H_1)
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$	2.34 (H_7)		

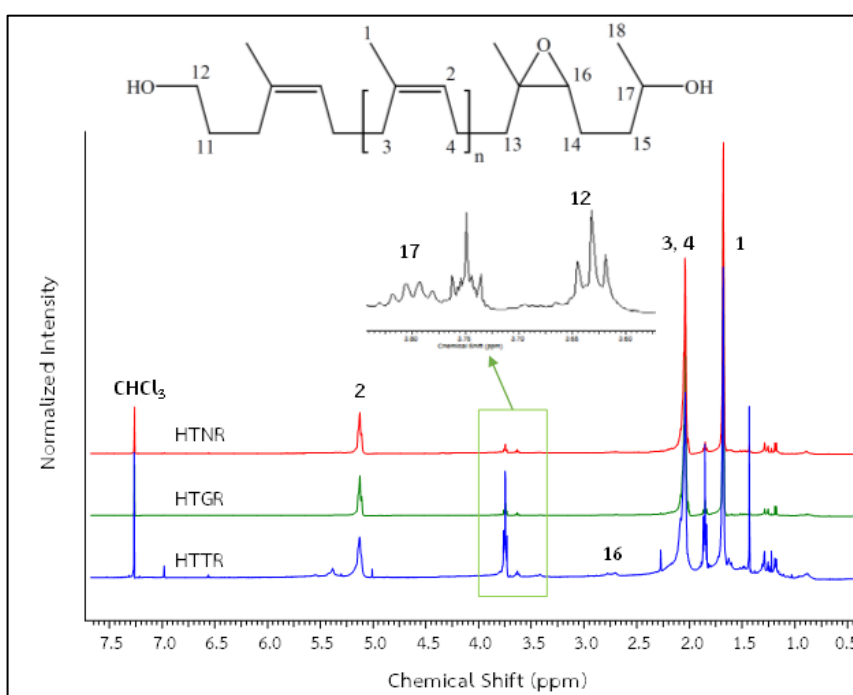
ตารางที่ 2 ผลจากการสังเคราะห์คาร์บอนิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา (CTO)

Synthesis of Carbonyl Telechelic Oligomer (CTO)						
CTO Code	Condition: Temp. = 30 °C ; stirring = 300 rpm					
	Reaction Time = 24 hr ; solvent = THF					
	Type and mass of materials	Mass of H ₂ O ₆	Mass of CTO	Yield	Mn (NMR)	
	(g)	(g)	(g)	(%)	(g/mol)	
CTNR	NR 40	10	33.92	84.83	1913 (~2,000)	
CTGR	WGR 40	10	30.59	76.47	2690 (~2,500)	
CTTR	WTR 40	10	8.82	22.05	1497 (~1,500)	

ผลจากการวิเคราะห์ CTO ทั้ง 3 ชนิด ด้วย ¹H-NMR สามารถนำมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของ CTO แต่ละชนิดได้จากสมการที่ 1 และได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2 จากการทดลองพบว่าการเตรียม CTNR จะให้ค่า %Yield ที่สูงกว่า CTGR และ CTTR ตามลำดับ เนื่องจาก CTNR เตรียมจากยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ ไม่มีการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลส่งผลให้กรดเปอร์ออกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติได้ง่ายกว่าเมื่อเทียบกับเศษถุงมือยางทางการแพทย์กับเศษยางรถยนต์ สำหรับน้ำหนักโมเลกุลของ CTO ทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 1,500 – 2,500 g/mol จากผลของค่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้นำไปใช้เพื่อคำนวณในการเตรียมไฮดรอกซิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพในหัวข้อถัดไป

4.2 การสังเคราะห์ไฮดรอกซิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา (HTO)

ผลจากการเตรียม CTO ในตารางที่ 1 นำมาใช้เตรียม HTO และ นำ HTO ไปทดสอบเพื่อวิเคราะห์องค์ลักษณะด้วย FT-IR และ ¹H-NMR การเกิดหมู่ปลายไฮดรอกซิลสามารถยืนยันได้ด้วยการวิเคราะห์ ¹H-NMR ดังภาพที่ 5 รายละเอียดดังแสดงในตารางที่ 3 และสามารถคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้จากสมการที่ 2 ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4



ภาพที่ 5 ผลการวิเคราะห์ ¹H-NMR สเปกตรัมของ HTO จากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา

ผลจากการวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ ของ HTO เพื่อยืนยันผลการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายสายโซ่ของโมเลกุล ดังแสดงในภาพที่ 5 พบว่าประสบความสำเร็จในการเตรียม HTNR, HTGR และ HTTR เนื่องจากสัญญาณในช่วง 2.1 – 2.5 ที่แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่ไม่ปรากฏให้เห็นในตำแหน่งดังกล่าว เนื่องจากหมู่คาร์บอนิลทำปฏิกิริยากับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) กลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่โมเลกุลแทน สัญญาณโปรตอน $-\text{CH}_2\text{OH}$ และ $-\text{CHOH}$ จะปรากฏที่ตำแหน่ง 3.65 และ 3.8 ppm ตามลำดับ อย่างไรก็ตามสำหรับ HTTR ที่เตรียมได้จากเศษยางรถยนต์เก่าพบสัญญาณโปรตอนที่ตำแหน่ง 5.38 ppm แต่ไม่พบใน HTNR และ HTGR เนื่องจากตำแหน่งดังกล่าวเป็นตำแหน่งของโปรตอนที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยางชีวทาไดโอนซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่เป็นส่วนผสมหรือเป็นยางที่ใช้เบลนด์ร่วมกับยางธรรมชาติที่พบได้ในยางรถยนต์ (Rattanapan et al., 2016a)

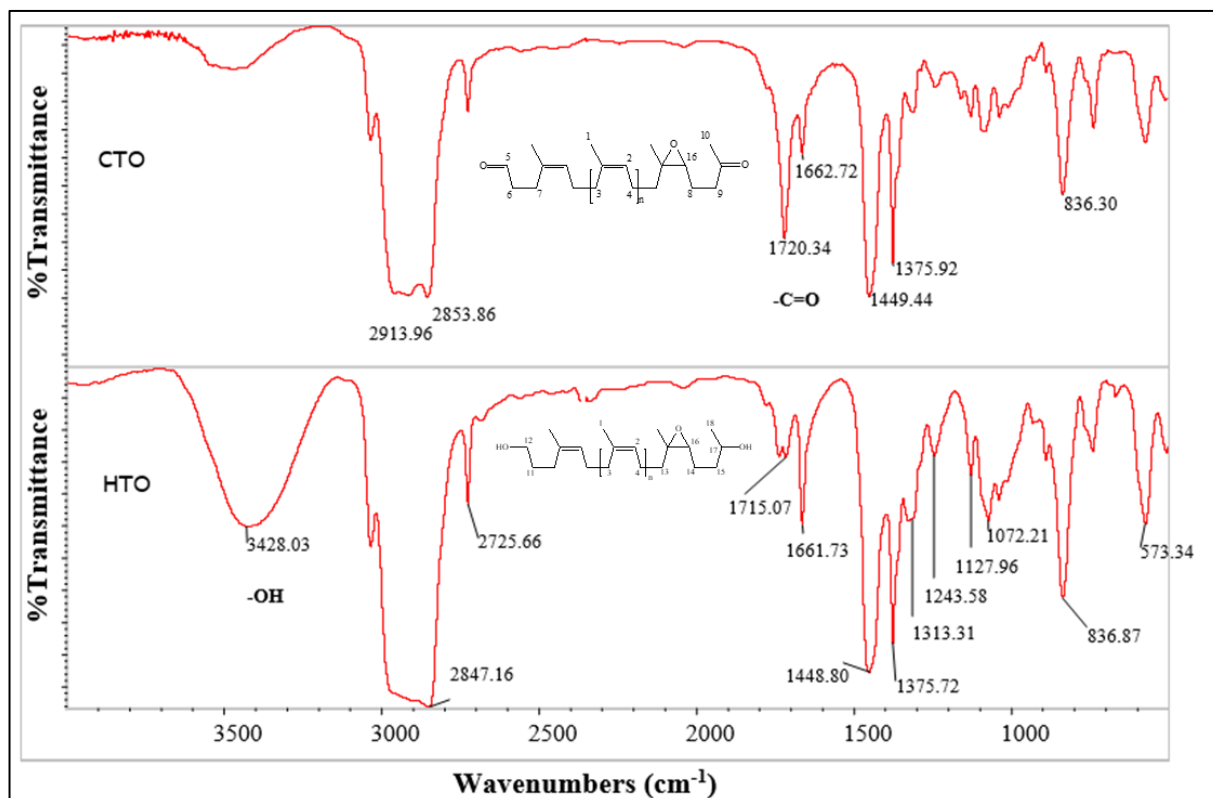
ตารางที่ 3 ค่าสัญญาณของโปรตอนหมู่ต่างๆ ที่ตรวจวัดได้ของ HTO ด้วย $^1\text{H-NMR}$

Functional group	Chemical shift (ppm)	Functional group	Chemical shift (ppm)
$-\text{C}=\text{CH}-$	5.12 (H_2)	$-\text{CH}_3$	1.67 (H_1)
$-\text{CHOH}$	3.80 (H_{17})	$-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	1.20 (H_{18})
$-\text{CH}_2\text{OH}$	3.65 (H_{12})	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{CH}- \end{array}$	2.7 (H_{16})
$-\text{CH}_2-$	2.00 ($\text{H}_{3,4}$)		

ตารางที่ 4 ผลจากการสังเคราะห์ไฮดรอกซิลเทเลเชลิคโอลิโกเมอร์ชีวภาพจากยางธรรมชาติและขยะผลิตภัณฑ์ยางพารา (HTO)

Synthesis of Hydroxyl Telechelic Oligomer (HTO)					
Condition: Temp. = 60 °C ; stirring = 300 rpm					
HTO Code	Reaction Time = 24 hr ; solvent = THF				
	Type / Mass of CTO (g)	Mass of NaBH_4 (g)	Mass of HTO (g)	Yield (%)	Mn (NMR) (g/mol)
HTNR	CTNR (33.10)	4.73	29.52	89.18	2820 (~3,000)
HTGR	CTGR (29.00)	4.14	27.90	96.21	3504 (~3,500)
HTTR	CTTR (8.30)	1.18	3.59	43.25	1550 (~1,500)

ผลจากการสังเคราะห์และวิเคราะห์ HTO ทั้ง 3 ชนิด ด้วย $^1\text{H-NMR}$ สามารถนำมาคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของ HTO แต่ละชนิดได้จากสมการที่ 2 และได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4 จากการทดลองพบว่าการเตรียม HTGR จะให้ค่า %Yield ที่สูงกว่า HTNR และ HTTR ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม %Yield ที่คำนวณได้ในตารางที่ 4 เป็นค่า %Yield ที่คำนวณได้ในขั้นตอนที่ 2 จาก CTO เป็น HTO หากคิดค่า %Yield จากขั้นตอนแรกคือจาก NR, WGR และ WTR จนกลายเป็น HTNR, HTGR และ HTTR พบว่า %Yield ของ HTNR จะสูงกว่า HTGR และ HTTR ตามลำดับ สำหรับน้ำหนักโมเลกุลของ HTO ทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 1,500 – 3,500 g/mol จากผลของค่าน้ำหนักโมเลกุลที่คำนวณได้ทำให้ทราบและสามารถเลือกใช้ได้อย่างถูกต้องตามการใช้งาน เช่น หากต้องการนำ HTO ไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนฟิล์ม หรือ โฟม หากเลือก HTO ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยจะได้พอลิยูรีเทนที่มีลักษณะที่แข็งกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ HTO ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง



ภาพที่ 6 FT-IR สเปกตรัมของ CTO และ HTO

ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ CTO และ HTO ด้วย FI-IR ดังแสดงในภาพที่ 6 และรายละเอียดในตารางที่ 5 แสดงให้เห็นว่า สเปกตรัมของ CTO พบการปรากฏของสัญญาณการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} แสดงถึงการเกิดขึ้นแบบสันยัตของหมู่คาร์บอนิล (ν ($\text{C}=\text{O}$)) และจะพบการเปลี่ยนแปลงที่สัญญาณแถบดูดกลืนมีความเข้มมากขึ้นในสเปกตรัมของ HTO ช่วงแถบดูดกลืนที่ $3325 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของการสันยัตของหมู่ไฮดรอกซิล (ν (O-H))

ตารางที่ 5 ช่วงความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของ CTO และ HTO จากการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

Wavenumber (cm^{-1})	Functional group	Wavenumber (cm^{-1})	Functional group
3473 (CTNR)	ν (O-H) side reaction	1662	ν (C=C)
3385 (HTNR)	ν (O-H)	1451, 1375	δ (CH_2 , CH_3)
2730-2900	ν (CH_2 , CH_3)	836	δ ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$)
1721 (CTNR)	ν (C=O)	1240	Symmetric ν (C-O-C) in epoxide groups,
1737 (HTNR)	ν (C=O)	870	Asymmetric ν (C-O-C) in epoxide groups,

ν = Stretching (การสันยัต), δ = bending (การสันยง)

5. อภิปรายผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

อภิปรายผลการวิจัย

พอลิออลชีวภาพสามารถเตรียมได้จากยางธรรมชาติ ขยะจากถุงมือแพทย์และขยะจากยางรถยนต์ เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิไดซ์ของพันธะคู่ในโครงสร้างของยางทั้ง 3 ชนิด กับกรดเปอร์ไอโอดิก

การเตรียม CTO จาก NR จะสามารถเกิดหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ได้ง่ายกว่า WGR และ WTR ยืนยันจากการพบสัญญาณโปรตอนในตำแหน่ง 2.1, 2.25 – 2.49 และ 9.8 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของโปรตอนติดกับหมู่คาร์บอนิลทั้งสองด้านของสายโซ่โมเลกุล น้ำหนักโมเลกุลของ CTO ทั้ง 3 ชนิดที่เตรียมได้มีค่าอยู่ในช่วง 1,500 – 2,500 g/mol การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FI-IR แสดงให้เห็นการเกิดของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งการดูดกลืนแสงเลขคลื่น $1,720\text{ cm}^{-1}$ ผลของค่าน้ำหนักโมเลกุลที่เตรียมและคำนวณได้สามารถนำไปใช้เพื่อคำนวณในการเตรียมไฮดรอกซิลเทเลเชลิโกลิโกเมอร์ชีวภาพในหัวข้อถัดไปได้ การเตรียม CTNR จะให้ค่า %Yield ที่สูงกว่า CTGR และ CTTR ค่า %Yield เท่ากับ 84.83, 76.47 และ 22.05 % ตามลำดับ

การเตรียม HTO ประสบความสำเร็จในการเตรียม HTO (HTNR, HTGR และ HTTR) ยืนยันจากการหายไปของสัญญาณโปรตอนในช่วง 2.1 – 2.5 ppm ที่แสดงถึงหมู่คาร์บอนิลใน CTO แต่ปรากฏสัญญาณโปรตอนในตำแหน่ง 3.65 และ 3.8 ppm แทนซึ่งเป็นตำแหน่งของ $-\text{CH}_2\text{OH}$ และ $-\text{CHOH}$ ตามลำดับ เป็นสัญญาณที่ยืนยันการเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่โมเลกุลของ HTO น้ำหนักโมเลกุลของ HTO แต่ละชนิดที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 1,500 – 3,500 g/mol สอดคล้องกับการทดลองของ Jaratrotkamjorn และ Tanrattanakul ในปี 2020 ที่เตรียม HTO จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1,420 g/mol (Jaratrotkamjorn and Tanrattanakul, 2020) การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FI-IR แสดงให้เห็นการเกิดของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งแถบดูดกลืนแสงในช่วง $3,325\text{--}3,500\text{ cm}^{-1}$ สำหรับ HTTR ที่เตรียมได้จากเศษยางรถยนต์เก่าพบสัญญาณโปรตอนในตำแหน่ง 5.38 ppm เป็นตำแหน่งของโปรตอนที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของยางชีวทาไดอินซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่เป็นส่วนผสมที่พบได้ในยางรถยนต์

ดังนั้นจากการทดลองพบว่าประสบความสำเร็จมีความเป็นไปได้ในการเตรียมพอลิออลชีวภาพจากยางธรรมชาติ ขยะจากถุงมือแพทย์ และขยะจากยางรถยนต์ สำหรับนำไปพัฒนาปรับใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อการผลิตพอลิยูรีเทนในรูปแบบต่างๆ เช่น ฟิ์ม โฟม วัสดุเคลือบ หรือ กาว เป็นต้น

ข้อเสนอแนะ

จากการทดลองพบว่า %Yield ของ CTO และ HTO ที่เตรียมได้จากขยะผลิตภัณฑ์ยางมีค่าต่ำ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างขยะจากถุงมือแพทย์และขยะจากยางรถยนต์พบว่า การเตรียม CTO และ HTO จากขยะถุงมือแพทย์ให้ %Yield สูงกว่าจึงควรนำขยะจากถุงมือแพทย์ไปศึกษาพัฒนาต่อให้ละเอียดมากขึ้น และ ทดลองนำพอลิออลชีวภาพที่เตรียมได้ใช้เป็นสารตั้งต้นเตรียมพอลิยูรีเทนทดแทนพอลิออลในทางการค้าจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยผ่านทุนอุดหนุนการวิจัยประเภทเงินรายได้ ประจำปี 2563 และขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย วิทยาเขตนครศรีธรรมราช สำหรับการสนับสนุนการใช้ครุภัณฑ์และอาคารสถานที่

7. เอกสารอ้างอิง

- Dahham, O. S., Noriman, N. Z., Ting, S. S., Omar, M. F., & Alakrach, A. M. (2015). Cure Characteristics, Tensile and Physical Properties of Recycled Natural Rubber Latex Glove (NRL-G) Filled Acrylonitrile Butadiene Rubber. *Applied Mechanics and Materials*, 754-755, 693-697.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.693>
- Dworakowska, S., Bogdal, D., & Ravasio, N. (2013). The role of catalysis in the synthesis of polyurethane foams based on renewable raw materials. *Catalysis Today*, 223. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.054>

- Jaratrotkamjorn, R., & Tanrattanakul, V. (2020). Bio-based flexible polyurethane foam synthesized from palm oil and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(43), 49310. <https://doi.org/10.1002/app.49310>
- Kébir, N., Morandi, G., Campistrone, 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. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.122>
- Ma, Y., Wang, S., Zhou, H., Hu, W., Polaczyk, P., & Huang, B. (2022). Recycled polyethylene and crumb rubber composites modified asphalt with improved aging resistance and thermal stability. *Journal of Cleaner Production*, 334, 130102. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130102>
- Panwiriyaat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J.-F., Pasetto, P., & Khaokong, C. (2013). Preparation and Properties of Bio-based Polyurethane Containing Polycaprolactone and Natural Rubber. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 807-815. <https://doi.org/10.1007/s10924-012-0567-6>
- Rattanapan, S., Artchomphoo, J., Saijun, D., & Sungsee, P. (2022). Combination Effects of Calcium Carbonate and Crumb Rubber Fillers on the Properties of Natural Rubber Latex Foams. *CURRENT APPLIED SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 22(1), 1-12. <https://doi.org/10.55003/cast.2022.01.22.012>
- Rattanapan, S., Pasetto, P., Pilard, J.-F., & Tanrattanakul, V. (2016a). Polyurethane foams from oligomers derived from waste tire crumbs and polycaprolactone diols. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(47). <https://doi.org/10.1002/app.44251>
- Rattanapan, S., Pasetto, P., Pilard, J.-F., & Tanrattanakul, V. (2016b). Preparation and properties of bio-based polyurethane foams from natural rubber and polycaprolactone diol. *Journal of Polymer Research*, 23(9), 1-12. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-1081-7>
- Ruamcharoen, J., Phetphaisit, C. W., & Ruamcharoen, P. (2022). Green rigid polyurethane foam from hydroxyl liquid natural rubbers as macro-hydroxyl polyols. *Journal of Cellular Plastics*, 58(3), 555-568. <https://doi.org/10.1177/0021955X221074405>