



การปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ: การเตรียม และการวิเคราะห์

Hydrophilicity improvement of natural rubber: Preparation and Characterization

ชัยวุฒิ วัคจ้ง

ห้องปฏิบัติการวัสดุพอลิเมอร์และยางขั้นสูง (APRM) สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการยาง ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อำเภอวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี 34190

E-mail: chaiwute2110@gmail.com

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่สำคัญอีกชนิดหนึ่งซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูงและผลิตจากธรรมชาติ ดังนั้น ยางธรรมชาติจึงมีการนำมาประยุกต์ใช้งานหลากหลาย เช่น ล้อยาง ถุงมือ และชิ้นส่วนยานยนต์ ฯลฯ อย่างไรก็ตาม ยางธรรมชาติก็ไม่สามารถใช้เป็นวัสดุดูดซับน้ำได้ เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรโฟบิก ซึ่งยางธรรมชาติจำเป็นต้องการแก้ไขข้อด้อยข้อนี้ด้วยการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ ในบทความนี้ได้กล่าวถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ ซึ่งมีด้วยกันหลายวิธี เช่น การผสมกับพอลิเมอร์ดูดซับน้ำได้มาก วิธีการดัดแปรทางเคมีและการเตรียมด้วยเทคนิคโครงสร้างตาข่ายชนิดแทรกสอด รวมไปถึงเทคนิคต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิก

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ สมบัติไฮโดรฟิลิก การบวมพองน้ำ วัสดุดูดซับน้ำ

Abstract

Natural rubber is an important polymer which is a highly elastic material and produced from natural resource. It has thus been widely used in many applications such as tires, glove and automotive parts, etc. However, natural rubber cannot be used as water absorbing materials due to its hydrophobicity. In order to

Received: Jul 06, 2015

Revised: Sep 02, 2015

Accepted: Sep 08, 2015

solve this weakness, the hydrophilicity of natural rubber has to be improved. This review article presents several methods to prepare the hydrophilic natural rubber by blending with the super absorbent polymers, chemical modifications and the interpenetrating polymer network technique. Also, numerous methods used to characterize the hydrophilic natural rubbers were briefly reviewed.

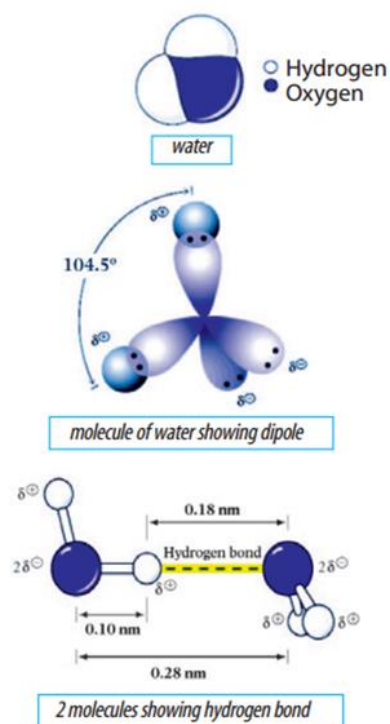
Keywords: Natural rubber, Hydrophilicity, Water swelling, Water absorbing material

1. บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ซึ่งมีการทำวิจัยเพื่อนำยางธรรมชาติที่มีเป็นจำนวนมากในประเทศ มาใช้งานให้หลากหลายมากขึ้น เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติ แต่อย่างไรก็ตาม สมบัติไฮโดรโฟบิก (Hydrophobicity) หรือความไม่ชอบน้ำของยางธรรมชาติ ซึ่งทำให้โครงสร้างยางธรรมชาติไม่สามารถแตกตัวให้ออออนหรือเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว จึงไม่สามารถยึดติดกับ โมเลกุลของน้ำหรือไม่เปียกน้ำและไม่สามารถขยายขนาดหรือบวมพองเมื่อสัมผัสน้ำ ซึ่งเป็นข้อด้อยที่ควรได้รับการปรับปรุง หากต้องการนำยางธรรมชาติมาใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic polymer) ก็จำเป็นต้องเติมหมู่ไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic group) ให้กับยางธรรมชาติ เช่น การกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน หรือการเติมหมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น

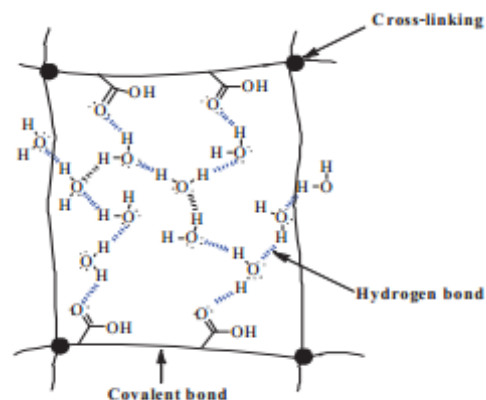
ไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) และ ไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) เป็นสมบัติพื้นผิว (Surface) ของวัสดุ โดยพื้นผิวที่มีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิกจะมีแนวโน้มที่จะไม่ดูดซับน้ำหรือไม่เปียกน้ำ ในขณะที่พื้นผิวที่มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิกจะมีแนวโน้มที่จะดูดซับน้ำหรือเปียกน้ำ ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างชั้นของวัสดุกับของเหลวหรือน้ำนั่นเอง โดยในสถานะของเหลว น้ำจะมีอันตรกิริยาของพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงระหว่าง

โมเลกุลของน้ำด้วยตัวเอง โดยโมเลกุลของน้ำจะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับน้ำโมเลกุลอื่นๆ โดยโมเลกุลน้ำหนึ่งโมเลกุลจะสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนเฉลี่ย 3 พันธะกับอะตอมออกซิเจนหรือไฮโดรเจนของน้ำโมเลกุลอื่นๆ ที่อยู่ใกล้เคียงกัน [1] แสดงดังรูปที่ 1 ดังนั้น พอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิกจะต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้นั่นเอง

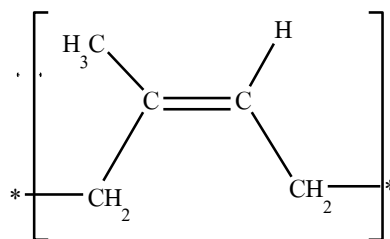


รูปที่ 1 โมเลกุลน้ำและการเกิดพันธะไฮโดรเจนของโมเลกุลน้ำ [1]

พอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิกเป็นพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ความชอบน้ำ เช่น หมู่ $-OH$, $-COOH$, $-CONH-$, $-NH_2-$ และ $-SOH$ เป็นต้น โดยโมเลกุลน้ำจะเกิดพันธะระหว่างโมเลกุลน้ำกับคู่อิเล็กตรอนโดดเดี่ยว (Lone pair electron) ของอะตอมออกซิเจนของหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก ($-COOH$) จากนั้น โมเลกุลของน้ำจะดึงดูดน้ำโมเลกุลอื่นๆ เข้ามาในพอลิเมอร์ด้วยการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำด้วยกันเอง ดังรูปที่ 2 จากเหตุผลดังกล่าว จึงมีการนำพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิกมาเตรียมเป็นไฮโดรเจลที่มีโครงสร้างเป็นร่างตาข่าย 3 มิติ ให้มีคุณสมบัติที่ดีในการดูดซับน้ำ และของเหลวทางชีวภาพได้มาก และมีการนำไฮโดรเจลไปประยุกต์ใช้งานหลายๆ ด้าน เช่น การนำส่งยา การดูดซับโลหะหนัก และวัสดุปิดแผล เป็นต้น [2]



รูปที่ 2 กลไกการดูดน้ำของพอลิไฮดรอกซีอะคริเลต
Poly(sodium acrylate) [2]



รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ทางธรรมชาติที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนและไฮโดรเจน มีโครงสร้างทางเคมี คือ ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (cis-1, 4 – polyisoprene) แสดงดังรูปที่ 3 มีสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่น (Elasticity) การเหนียวติดกัน (Tack) ดีเยี่ยม แต่ความสามารถในการดูดน้ำได้น้อยมาก และจากการที่ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรโฟบิก จึงไม่เหมาะสมที่จะนำยางธรรมชาติมาใช้เป็นพอลิเมอร์ไฮโดรฟิลิกหรือเตรียมเป็นไฮโดรเจลและมีงานวิจัยมากมายที่พยายามปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกให้แกยางธรรมชาติ เพื่อเป็นวัตถุดิบในการเตรียมยางบวมน้ำสำหรับงานทางวิศวกรรมโยธา เป็นวัสดุอุดรอยรั่วในอุโมงค์ใต้ดิน และงานโครงสร้าง หรือไฮโดรเจลเพื่อใช้งานด้านต่างๆ เป็นต้น

บทความนี้จะนำเสนอ วิธีการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ การทดสอบสมบัติของยางธรรมชาติที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกด้วยวิธีการต่างๆ เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิกที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน เกิดความเข้าใจและมองเห็นความสำคัญของการปรับปรุงยางธรรมชาติให้มีคุณสมบัติและการใช้ประโยชน์ที่หลากหลายมากขึ้น ซึ่งจะเป็นก้าวที่สำคัญในการค้นคว้าและพัฒนายางธรรมชาติที่เป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย

2. วิธีการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ

2.1 การผสมยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ที่ดูดน้ำได้มาก (Super Absorbent Polymers; SAP)

พอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่น สมบัติเชิงกลและมีสมบัติ Elastic sealing ที่ดี จะนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมเป็นยางบวมน้ำ เพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุปิดผนึกที่มีความสำคัญในงานก่อสร้าง ซึ่งนำคุณสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางมาใช้ โดยวัตถุดิบในส่วนของพอลิเมอร์จะต้องมีคุณสมบัติความยืดหยุ่นที่ดี เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride; PVC) ยางคลอโรพรีน (Chloroprene rubber; CR) ยางอะคริโลไนไตรล์ (Acrylonitrile Butadiene rubber; NBR) และคลอริเนตพอลิเอทิลีน Chlorinated polyethylene (CPE) [3 - 5] ผสมกับพอลิเมอร์ที่ดูดน้ำได้มาก ที่มีความสามารถในการดูดซึมน้ำได้มหาศาล เพื่อเพิ่มสมบัติไฮโดรฟิลิกของพอลิเมอร์หรือยางดังกล่าว ทำให้ได้ยางบวมน้ำที่เป็นวัสดุที่สามารถดูดซึมน้ำได้ และยังคงสมบัติเชิงกลที่ดี

แต่โดยทั่วไปแล้ว พอลิเมอร์หรือยางที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการเตรียมยางบวมน้ำจะนิยมใช้พอลิเมอร์ที่มีความเป็นขี้ เช่น PVC และ CR เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตาม ในการเตรียมยางบวมน้ำด้วยพอลิเมอร์ข้างต้นให้มีสมบัติเชิงกลดีควบคู่ไปกับการสามารถบวมพองได้สูงนั้น เป็นไปได้ยาก จึงมีงานวิจัยนำยางธรรมชาติที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีมาใช้ เช่น งานวิจัยของ D. Saijun และคณะ [6] เตรียมยางบวมน้ำ โดยการผสม (Blend) ระหว่างพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลต (Poly(acrylamide-co-sodium acrylate)) ที่ผ่านการเชื่อมโยงกับยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง และคงรูปด้วยระบบ

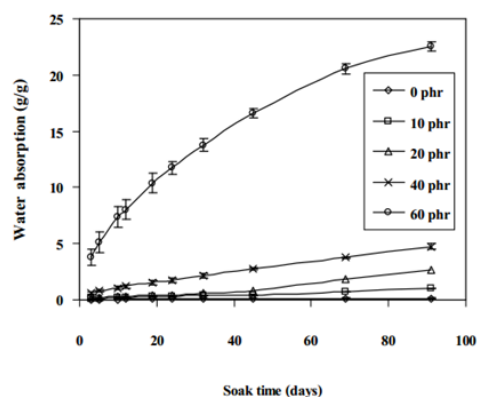
กัมมะถัน โดยรายงานว่า สมบัติการดูดซึมน้ำของยางบวมน้ำเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณของพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลตในยางบวมน้ำเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4 ในขณะที่การทนทานต่อแรงดึง (Tensile strength) และระยะยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ลดลง (รูปที่ 5) เมื่อใช้ N-tert-butyl-2-benzothiazyl sulfenamide (TBBS) เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาเชื่อมโยงด้วยกัมมะถันในปริมาณเท่ากัน สาเหตุเนื่องมาจากความแตกต่างของความเป็นขี้ระหว่างพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลตและยางธรรมชาติ ทำให้การยึดติดระหว่างสองวัฏภาคของพอลิเมอร์สองชนิดเกิดขึ้นได้น้อย จึงส่งผลต่อสมบัติเชิงกล คือ ทำให้การทนทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดลดลง ในขณะที่ C. Nakason และคณะ [7] ได้ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ โดยการเตรียมยางบวมน้ำจากยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber; ENR) และยางธรรมชาติมาเลียด (Maleated natural rubber; MNR) ด้วยการผสมกับแป้งมันสำปะหลังกราฟต์ด้วยพอลิอะคริลาไมด์ (Cassava starch-g-polyacrylamide) ที่ใช้เป็น SAP ในสถานะน้ำยาง-กรณีของยางธรรมชาติ และยางแห้งในกรณีของ ENR และ MNR โดยบดผสมด้วยเครื่องผสมแบบปิด (Internal mixer) และใช้ระบบการคงรูปด้วยกัมมะถันเช่นกัน พบว่า ยางบวมน้ำที่มีสมบัติการดูดซึมน้ำสูง จะมีสมบัติเชิงกล เช่น ความทนทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดต่ำ เป็นผลมาจากความไม่เข้ากันระหว่างยางกับแป้งมันสำปะหลังกราฟต์ด้วยพอลิอะคริเลต ส่งผลให้เกิดความอ่อนแอของแรงยึดระหว่างวัฏภาคของพอลิเมอร์กับ SAP และอีกเหตุผลสำคัญ คือ เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของ SAP ทำให้เกิดข้อบกพร่องในเฟสของยาง ส่งผลต่อความแข็งแรงของยางธรรมชาติที่เติม SAP

โดยกลุ่มผู้วิจัยได้ยืนยันเหตุผลดังกล่าวด้วยหลักฐานวิทยาของยางบวมน้ำหลังการแช่น้ำ 14 วัน ที่พบว่าเป็นจำนวนมากในเฟสของยาง แสดงดังรูปที่ 6

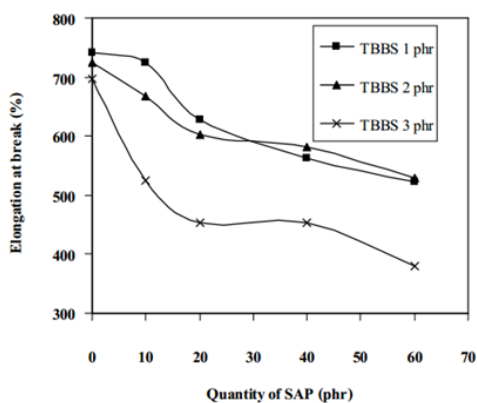
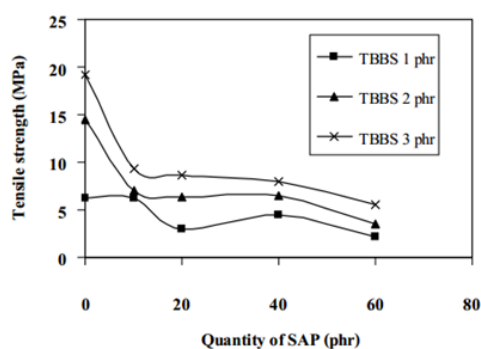
ในการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของพอลิเมอร์ด้วยการผสมจำเป็นต้องเติม SAP ลงไปในพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความสามารถในการดูดซึมน้ำ ถึงแม้ว่าพอลิเมอร์หรือยางชนิดนั้นจะมีความเป็นขี้ผึ้ง และสามารถดูดซึมน้ำได้ในระดับหนึ่ง แต่ยังไม่เพียงพอ โดย SAP เป็นวัสดุอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเชื่อมโยงใน 3 มิติเพียงเล็กน้อย ส่งผลให้ความสามารถในการบวมพองน้ำเกิดขึ้นอย่างมหาศาลในสารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งทางการค้าจะนำ SAP มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นผ้าอ้อมเด็ก ผลิตภัณฑ์ผ้าอนามัย โดย SAP สามารถดูดซึมน้ำได้มากถึง 1,000 – 100,000 เปอร์เซ็นต์ (10 – 1,000 กรัม/กรัม) [8] โดย SAP ที่ใช้ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกหรือใช้เตรียมเป็นยางบวมน้ำ เช่น แป้งกราฟต์ (Starch graft) เซลลูโลสกราฟต์ (Cellulose grafts) ลิเทียมอะคริเลต (Lithium acrylate) และ โซเดียมอะคริเลต (Sodium acrylate) [3, 8]

2.2 วิธีทางเคมี (Chemical method)

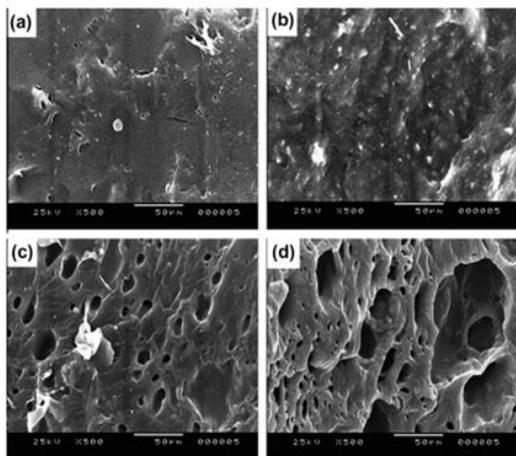
ซิส-1, 4-พอลิไอโซพรีน (*cis*-1, 4-polyisoprene) เป็นโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ ซึ่งมีพันธะคู่ที่ว่องไวอยู่ในโครงสร้าง ทำให้อย่างธรรมชาติไม่ทนต่อสภาวะแวดล้อม แสงแดด อากาศ ออกซิเจนและโอโซน เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามพันธะคู่ในโครงสร้างของยางธรรมชาติยังมีข้อดีคือช่วยในการคงรูป (Vulcanization) ด้วยกำมะถันเพื่อให้สามารถนำไปใช้งานต่างๆ ได้ สามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ เช่น อีพอกซิเดชัน (Epoxidation) และกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Graft copolymerization) กับไวตามินอนอเมอร์ต่างๆ



รูปที่ 4 ผลของปริมาณพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลตต่อสมบัติการดูดซึมน้ำของยางบวมน้ำที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติและพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลต [6]



รูปที่ 5 ผลของปริมาณพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลตต่อ (บน) สมบัติทนทานต่อแรงดึงและ (ล่าง) ระยะยืด ณ จุดขาด ของยางบวมน้ำที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติและพอลิอะคริลาไมด์-โค-โซเดียมอะคริเลต [6]



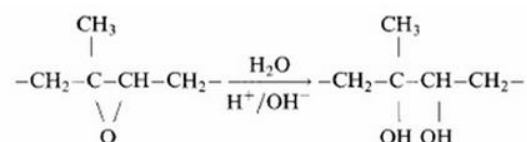
รูปที่ 6 (a) และ (b) สัณฐานวิทยาของยางบวมน้ำที่มีการเติมพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Poly(ethylene oxide)) เป็นสารเพิ่มประสิทธิภาพการดูดน้ำที่ 20 และ 40 phr ก่อนแช่น้ำและ (c) และ (d) หลังแช่น้ำ [7]

ซึ่งเป็นวิธีการปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น สามารถใช้งานได้หลากหลายมากขึ้น การปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ มีนักวิจัยหลายท่านได้วิธีทางเคมีมาใช้ดังนี้

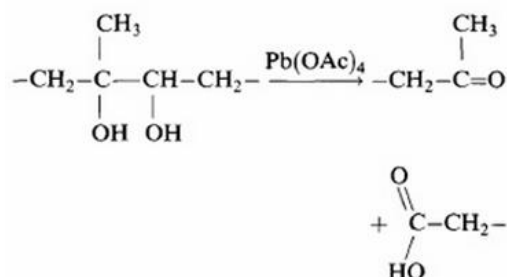
- การเติมหมู่ฟังก์ชัน

วิธีการเพิ่มสมบัติไฮโดรฟิลิกให้แก่ยางธรรมชาติโดยการเติมหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นไฮโดรฟิลิกสูงลงบนสายโซ่ยางธรรมชาติ โดยจะเกิดผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้วเกิดการเปิดวงแหวนออกซิเรนของหมู่พอกไซค์จนกระทั่งได้หมู่ไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ โดย S-N. Gan และคณะ [9] ศึกษาความเป็นไปได้ในการเกิดหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxy group) และหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group) ผ่านปฏิกิริยาเปิดวง (Ring-opening reaction) และการเสื่อมสภาพ (Degradation) ในปฏิกิริยาเปิดวงของ ENR เพื่อให้ได้ระดับการเกิดไดออล (Diol) ที่สูงโดยใช้ ENR-50 ที่มีร้อยละของระดับการออกซิ-

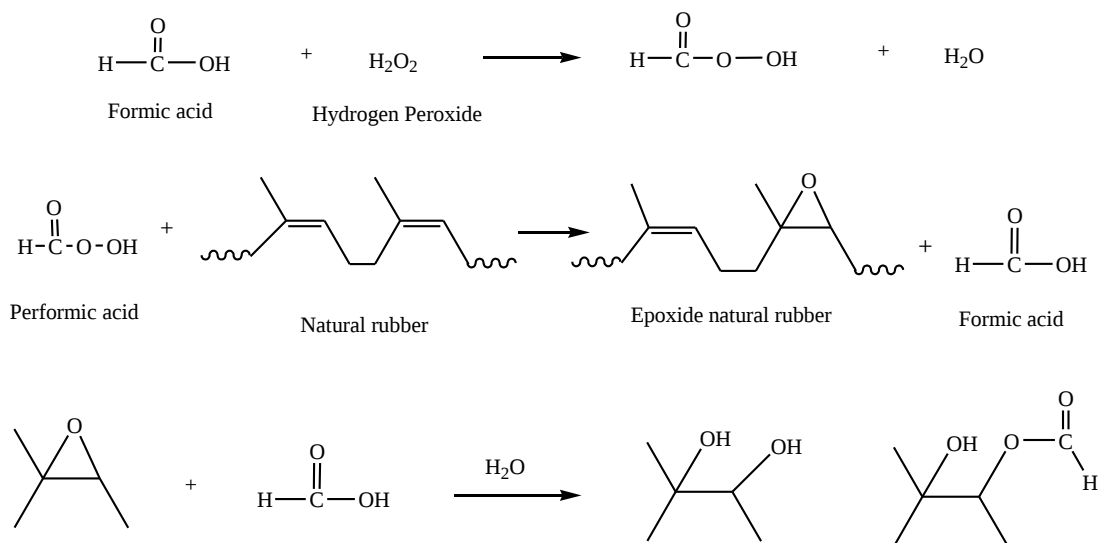
เดชัน 50 ละลายในโทลูอีนกับของผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) น้ำและกรดอะซิติกที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณการเปลี่ยนแปลงจากพอกไซค์ไปเป็นไดออลเพิ่มขึ้นเป็น 23 โมลเปอร์เซ็นต์ เมื่อใช้เวลา 24 ชั่วโมง ในรูปที่ 7 แสดงปฏิกิริยาเปิดวงของ ENR ได้เป็นหมู่ฟังก์ชันไดออลเกิดขึ้น และเมื่อนำ ENR ที่มีหมู่ฟังก์ชันไดออล ทำให้เกิดปฏิกิริยากับ $Pb(OAc)_4$ เกิดการเสื่อมสภาพขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่คาร์บอนิลในสายโซ่ยางธรรมชาติ แสดงดังรูปที่ 8 เช่นเดียวกับ ส. คงทอง [10] ได้ปรับปรุงยางธรรมชาติให้สามารถดูดซึมน้ำได้สูงขึ้นผ่านปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนออกซิเรนของหมู่พอกไซค์ของ ENR จนได้หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลบนสายโซ่ ENR เช่นกัน แสดงดังรูปที่ 9 โดย ส. คงทองได้รายงานว่า สามารถเปิดวงแหวนออกซิเรนได้สูงสุดประมาณ 25 โมลเปอร์เซ็นต์ และได้ไฮโดรเจลจากยางธรรมชาติที่สามารถดูดซึมน้ำได้สูงสุดปริมาณ 120 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 7 ปฏิกิริยาเปิดวงของ ENR ได้เป็นหมู่ฟังก์ชันไดออลเกิดขึ้น [9]



รูปที่ 8 ปฏิกิริยาของ ENR ที่มีหมู่ไดออลกับ $Pb(OAc)_4$ เกิดการเสื่อมสภาพได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่คาร์บอนิลในสายโซ่ ENR [9]

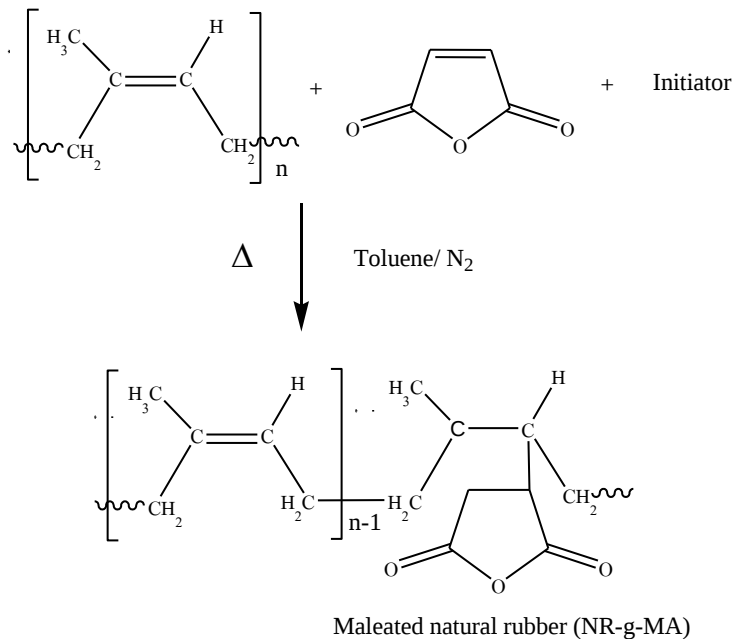


รูปที่ 9 ปฏิกิริยาการเติมหมู่จำเพาะไฮดรอกซิลบนสายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติ [10]

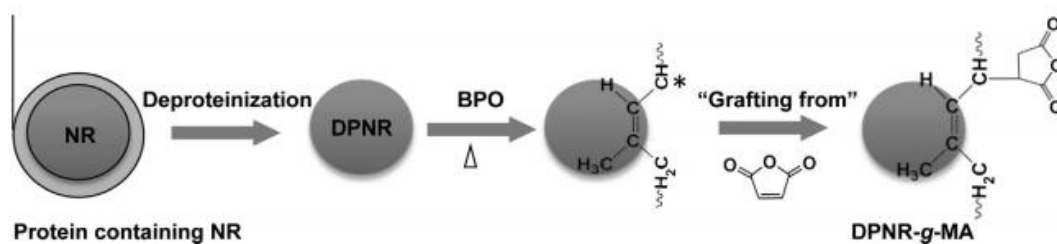
- กราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน

กราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน เป็นเทคนิคในการรวมสมบัติของพอลิเมอร์สองชนิดเข้าด้วยกัน กล่าวคือ นำสมบัติของพอลิเมอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (Diene-based polymer) กับไวนิลมอนอเมอร์หลายชนิด เช่น เมทิลเมทาคริเลต (Methyl methacrylate; MMA) สไตรีน (Styrene; ST) สไตรีน-โค-เมทิลเมทาคริเลต (ST-co-MMA) สไตรีน-โค-อะคริโลไนไทรล์ (ST-co-acrylonitrile (ACN)) อะคริโลไนไทรล์-โค-เมทิลเมทาคริเลต (ACN-co-MMA) และ ไกลซิديلเมทาคริเลต-โค-สไตรีน (glycidyl methacrylate-co-ST) เป็นต้น มารวมกัน [11] สำหรับยางธรรมชาติมีการใช้เทคนิคนี้ เพื่อเตรียมเป็นยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยไวนิลมอนอเมอร์ ผลิตภัณฑ์เป็นยางธรรมชาติชนิดพิเศษในทางการค้ามีมานานแล้ว เช่น ยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมทิลเมทาคริเลต หรือฮีเวอพลัส เอ็ม จี (Heveaplus MG) เป็นต้น ดังนั้น การปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคนี้มีการนำมาใช้ด้วยเช่นกัน C. Nakason และคณะ [12] ศึกษาการเตรียมยาง

ธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Natural rubber-g-maleic anhydride; NR-g-MA) หรือยางธรรมชาติมาเลอิก (Maleated natural rubber; MNR) โดยสังเคราะห์ในตัวทำละลายโทลูอีนและใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide; BPO) เป็นสารริเริ่มในปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน ในรูปที่ 10 แสดงความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เชชันยางธรรมชาติด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และ P. Wongthong และคณะ [13] ได้ศึกษาการเตรียม NR-g-MA เช่นกัน แต่ได้เลือกใช้สถานะน้ำยางในการทำปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ และเปรียบเทียบการใช้น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural NR latex) และน้ำยางธรรมชาติ พบว่า การใช้น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำช่วยให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting efficiency) ของ MA บนสายโซ่ยางธรรมชาติดีกว่า การใช้น้ำยางธรรมชาติที่ไม่ได้กำจัดโปรตีนออก เนื่องจากโปรตีนที่มีอยู่ในน้ำยางมีผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) ในระหว่างเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน นอกจากนี้ โปร-



รูปที่ 10 ปฏิกริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันยางธรรมชาติด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [12]



รูปที่ 11 กลไกการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์บนยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ [13]

ดินในน้ำยางธรรมชาติยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ (Free radical) ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน คือ เป็นสารต้านอนุมูลอิสระ (Free radical scavenger) และเกิดเป็นอนุมูลอิสระในขั้นเทอร์มิเนชัน (Termination step) โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ แสดงดังรูปที่ 11 S. Khongtong และคณะ [14] ได้ดัดแปรโครงสร้างยางธรรมชาติโดยการกราฟต์มาเลอิกแอนไฮไดรด์ในสภาวะหลอมด้วยเครื่อง Thermo Haake Rheomix พบว่า ค่ามุมสัมผัส (Contact angles) ของน้ำลดลง

เมื่อเพิ่มปริมาณของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ แสดงว่ายางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีความสามารถเข้ากับน้ำได้มากขึ้น และเมื่อแช่ยางธรรมชาติกราฟต์ในน้ำพบว่า ยางธรรมชาติกราฟต์ดังกล่าวสามารถดูดซึมน้ำได้ ถึง 60 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แต่ต้องใช้เวลาในการแช่นานถึง 30 วัน นอกจากการนำมาเลอิกแอนไฮไดรด์มาใช้ในการปรับปรุงสมบัติการชอบน้ำของยางธรรมชาติแล้ว ยังมีการนำสารชนิดอื่นๆ มาใช้ เช่น P. C. Oliveira และคณะ [15] ได้นำมอนอเมอร์ไดเมทิลอะมิโนเอทิลเมทาคริเลต (Dimethylaminoethylmethacrylate;

DMAEMA) กราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติในสถานะอิมัลชัน และ S. Riyajan และคณะ [16] ได้นำแป้งมันสำปะหลังมากราฟต์บนสายโซ่ยางธรรมชาติในสถานะน้ำยาง เพื่อปรับปรุงยางธรรมชาติให้มีสมบัติไฮโดรฟิลิก ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เชชัน แสดงดังรูปที่ 12 โดยอนุมูลอิสระจากสารริเริ่ม คือ โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟตทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแป้ง เกิดเป็นอนุมูลอิสระของโมเลกุลแป้งสายสั้นๆ หลังจากนั้น อนุมูลอิสระของแป้งเข้าทำปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เชชันกับสายโซ่ยางธรรมชาติในตำแหน่งพันธะคู่ได้เป็นยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยแป้งมันสำปะหลัง

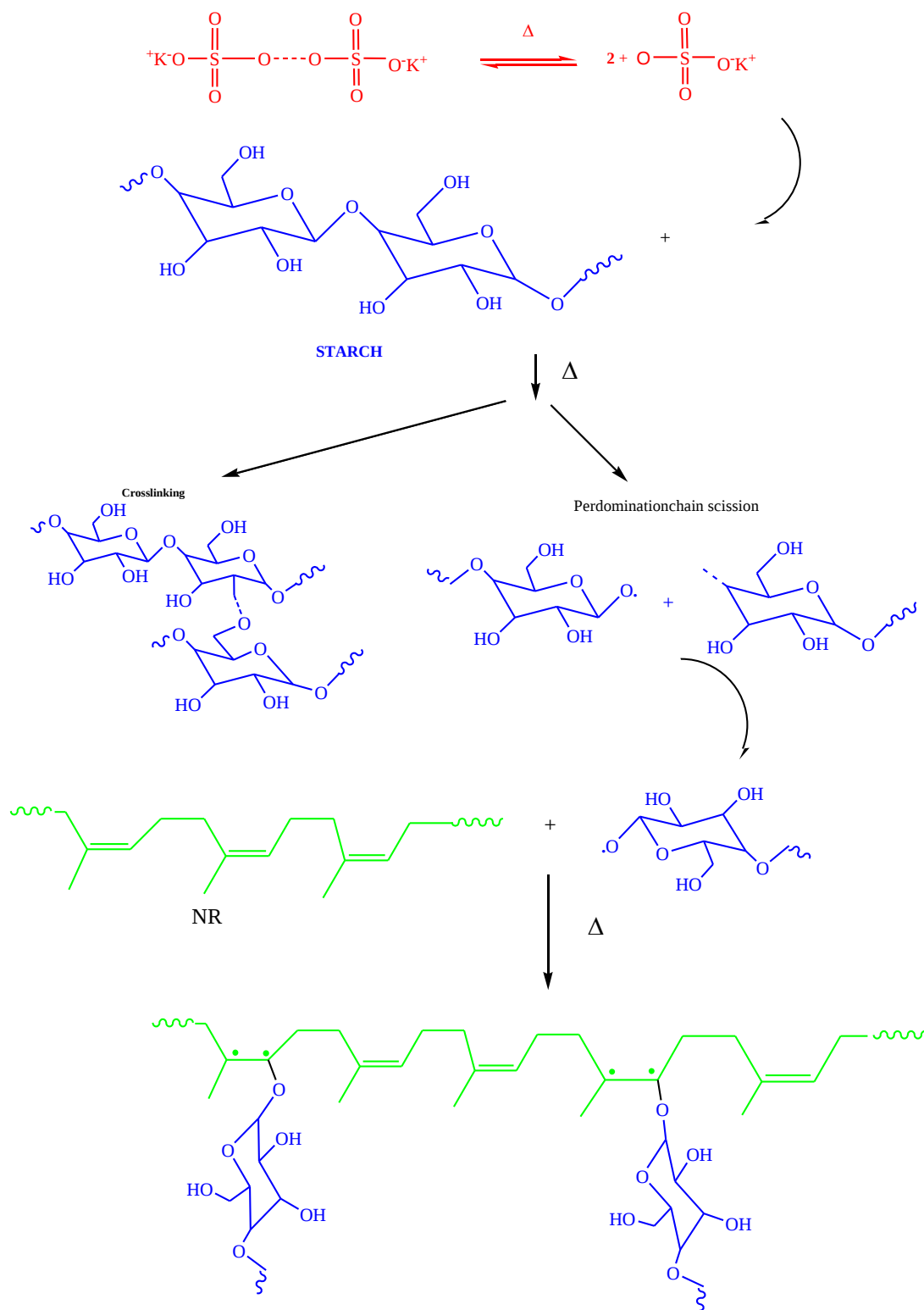
2.3 เทคนิคเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายแบบแทรกสอด (Interpenetrating polymer network; IPN)

การเตรียมคอมโพสิตไฮโดรเจลจากพอลิเมอร์ไฮโดรฟิลิก สามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ได้เป็นบล็อก และ กราฟต์โคพอลิเมอร์ หรืออาจเป็นพอลิเมอร์เชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายแบบแทรกสอด (Interpenetrating polymer network; IPN) [17]

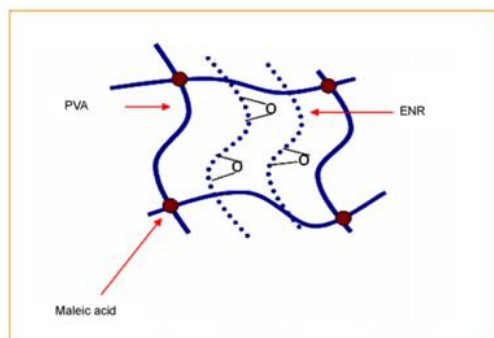
พอลิเมอร์เชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายแบบแทรกสอด (Interpenetrating polymer network; IPN) เป็นวิธีการผสมพอลิเมอร์โดยการสังเคราะห์และทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งขึ้นในโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์อีกชนิด โดยไม่มีการเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ที่ต่างชนิดกัน แต่จะแตกต่างจากการผสมทางกลของพอลิเมอร์โครงร่างตาข่ายสองชนิด ซึ่ง

โครงร่างตาข่ายพอลิเมอร์ที่ได้จะมีการผสมเป็นเนื้อเดียวกันและให้คุณสมบัติที่อยู่ระหว่างคุณสมบัติของพอลิเมอร์ที่นำมาผสม [18]

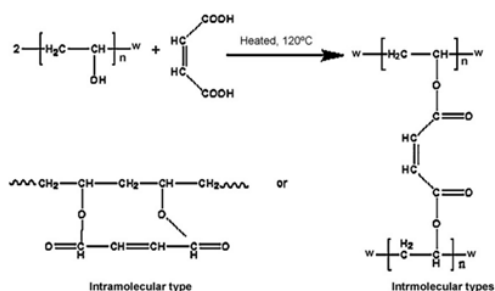
สำหรับไฮโดรเจลชนิด IPN มีหลากหลายชนิด โดยองค์ประกอบของไฮโดรเจลอย่างน้อย 1 ชนิด ที่เป็นพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิก นอกจากนี้ การสังเคราะห์ไฮโดรเจลแบบ IPN ของพอลิเมอร์ชนิดไฮโดรฟิลิกและไฮโดรโฟบิก ยังทำให้ความเข้ากันและแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ได้สมบัติของพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดรวมเข้าด้วยกัน นอกจากนี้ ยังมีการเตรียมไฮโดรเจลแบบ IPN หรือเชื่อมโยงถึงโครงร่างตาข่าย (Semi-Interpenetrating polymer network; Semi-IPN) ของอะคริลาไมด์และเอ็น-ไอโซโพรพิลอะคริลาไมด์ (N-isopropylacrylamide; IPA) ในทางการค้าเพื่อผลิตเป็นเยื่อเลือกผ่านที่อวบน้ำต่ออุณหภูมิ [17, 19] เป็นต้น ในการปรับปรุงสมบัติของไฮโดรเจล โดยเตรียมเป็น IPN สามารถช่วยแก้ปัญหาการแยกเฟสของไฮโดรเจลคอมโพสิตเนื่องจากเกิดการล็อก (Interlocking) ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในโครงร่างตาข่าย [20] และมีการนำเอาเทคนิคเตรียมไฮโดรเจลเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายแบบแทรกสอดมาใช้กับยางธรรมชาติ เช่น ตัวอย่างงานวิจัยของ S. Riyajan และคณะ [21] เตรียมพอลิเมอร์ Semi-IPN ของยางธรรมชาติอีพอกไซด์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้กรดมาเลอิกเป็นสารเชื่อมโยงซึ่งแบบจำลองแสดงดังรูปที่ 13 และความเป็นไปได้ของปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ด้วยกรดมาเลอิก แสดงดังรูปที่ 14



รูปที่ 12 ปฏิกิริยาในการกราฟต์แป้งมันสำปะหลังบนสายโซ่ยางธรรมชาติ [16]



รูปที่ 13 แบบจำลอง Semi-IPN ของยางธรรมชาติ อีพอกไซด์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้กรดมาเลอิกเป็นสารเชื่อมโยง [21]



รูปที่ 14 ปฏิกิริยาเคมีที่เป็นไปได้ระหว่างพอลิไวนิลแอลกอฮอล์และกรดมาเลอิก [21]

เช่นเดียวกับ S. Amnuaypanich และคณะ [22] ได้เตรียม Semi-IPN ของยางธรรมชาติ อีพอกไซด์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เช่นกัน แต่ใช้กรดซัลโฟซัคซินิก (Sulfosuccinic acid) เป็นสารเชื่อมโยง และมีการเติมซีโอไลต์ชนิด Zeolite 4A ในงานวิจัยนี้ด้วย พบว่า ปริมาณพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่เพิ่มขึ้นทำให้ระดับการบวมพองในน้ำของ Semi-IPN ดังกล่าวเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 15 สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์เชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายแบบแทรกสอด (Interpenetrating polymer network; IPN) ของยางธรรมชาติและแป้งมันสำปะหลังนั้นได้มีการวิจัยโดย C. Vudjung และคณะ [23] ด้วยการเตรียมน้ำยางธรรมชาติเชื่อมโยงด้วยเอ็น, เอ็น-เมทิลีน-บิส-อะคริ-

ลาไมด์ (N, N'-methylene-bis-acrylamide) ผ่านอนุโมลอิสระจากโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตผสมกับแป้งมันสำปะหลังเจลาติไนซ์และเชื่อมโยงโมเลกุลแป้งด้วยด้วยกรดมาเลอิก พบว่า ปริมาณแป้งมันสำปะหลังที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้การดูดซึมน้ำของ IPN เพิ่มขึ้นเช่นกัน (24 ชั่วโมง) เนื่องจาก ในช่วงแรกของการดูดซึมน้ำของ IPN นั้น หมู่ไฮดรอกซิลในโมเลกุลแป้งจะเกิดอันตรกิริยากับโมเลกุลน้ำ ทำให้ดูดซึมน้ำเข้าสู่โครงสร้าง IPN ได้มาก แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อแช่ IPN นานขึ้นกลับพบว่า การดูดซึมน้ำจะเพิ่มขึ้น ตามสัดส่วนปริมาณยางใน IPN ที่เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 16 เนื่องจาก อิทธิพลของความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุลยางทำให้ IPN สามารถขยายตัวเพื่อกักเก็บน้ำนั่นเอง

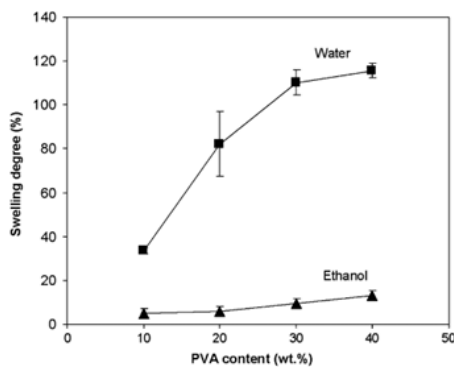
3. การวิเคราะห์ยางธรรมชาติที่ผ่านการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิก

การปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติด้วยวิธีการต่างๆ ดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้นนั้น จำเป็นต้องทราบถึงโครงสร้าง และสมบัติทางกายภาพก่อน เพื่อประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิก โดยจะไม่ลงไปในรายละเอียดในหลักการทำงานของเครื่องมือ

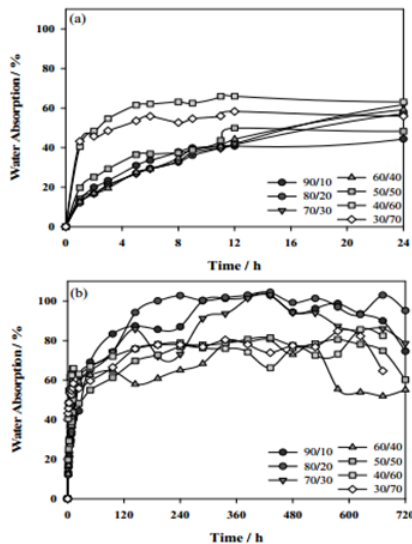
3.1 Fourier Transform Infrared

Spectroscopy (FT-IR)

เทคนิค FT-IR ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์ขององค์ประกอบหรือโมเลกุลของสาร โดยวัดการเกิดอันตรกิริยาของการสั่นและการหมุนของอะตอมในโมเลกุลกับคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำให้ไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลงไป รูปที่ 17 แสดง

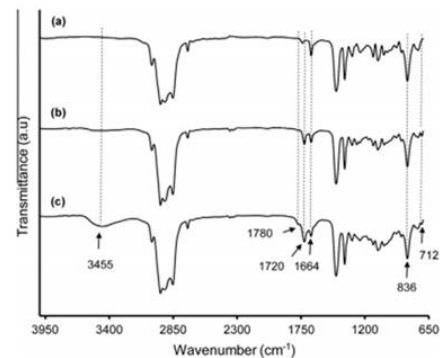


รูปที่ 15 ระดับการบวมพองในน้ำของ Semi-IPN จากยางธรรมชาติและพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ [22]



รูปที่ 16 ผลของปริมาณยางธรรมชาติต่อสมบัติการดูดซึมน้ำของ IPN ที่สัดส่วนยางธรรมชาติ/แป้งมันสำปะหลังต่างๆ ที่ (a) 24 และ (b) 720 ชั่วโมง [23]

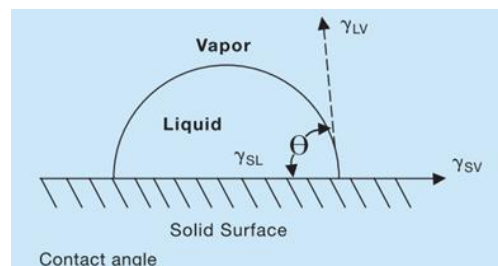
การเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติที่กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ เพื่อปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกให้ดีขึ้น จากอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่า ปรากฏผลการดูดกลืนแสง อินฟราเรดของหมู่ฟังก์ชันหมู่ของไฮดรอกซิล (-OH) ในหมู่คาร์บอกซิลิก (Carboxylic group) บนสายโซ่ยางธรรมชาติ [13]



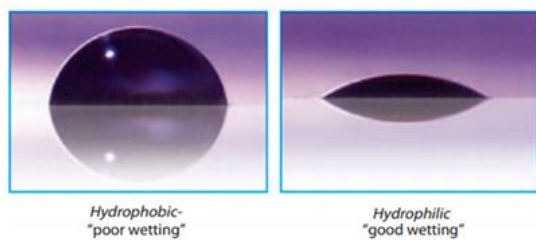
รูปที่ 17 อินฟราเรดสเปกตรัมของ (a) ยางธรรมชาติ โปรตีนต่ำ (b) และ (c) ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ กราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ 80 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ [13]

3.2 ความสามารถในการเปียก (Wettability) และมุมสัมผัส (Contact angle)

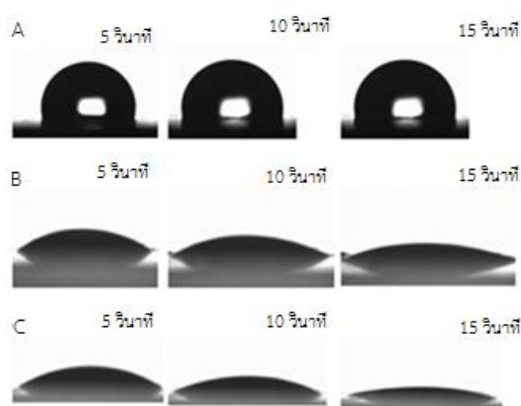
ความสามารถในการเปียก คือ ความสามารถของของเหลวในการรักษาน้ำสัมผัสกับพื้นผิวของแข็ง ซึ่งเป็นผลมาจากอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลและมุมสัมผัส (Contact angle) (รูปที่ 18) [1] เป็นมุมระหว่างระนาบของอันตรกิริยาของของเหลว-ก๊าซกับระนาบของอันตรกิริยาของของเหลว-ของแข็ง มุมสัมผัสจะบอกแนวโน้มที่หยดของเหลวจะกระจายตัวในพื้นผิวเรียบของของแข็ง โดยมุมสัมผัสจะแปรผกผันกับความสามารถในการกระจายตัวของของเหลว



รูปที่ 18 มุมสัมผัสและความสามารถในการเปียก [1]



รูปที่ 19 มุมสัมผัสของพื้นผิวที่มีความสามารถในการเปียกแตกต่างกัน [1]



รูปที่ 20 การเปลี่ยนแปลงของหยดน้ำตามระยะเวลาที่หยดน้ำสัมผัสกับพื้นผิวของธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกที่ (B) = 6 และ (C) = 12 ชั่วโมงเมื่อเปรียบเทียบกับหยดน้ำบนผิวของธรรมชาติ (A) [10]

มุมสัมผัสที่น้อยกว่า 90° โดยทั่วไปจะหมายถึง ความสามารถในการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับดีมากและของเหลวจะกระจายออกไปเป็นบริเวณกว้าง และหากมุมสัมผัสที่มากกว่า 90° จะหมายถึง ความสามารถในการเปียกของพื้นผิวอยู่ในระดับไม่ดี และของเหลวจะสัมผัสกับพื้นผิวได้เพียงเล็กน้อยและจะก่อตัวเป็นหยดน้ำ [1] แสดงดังรูปที่

19

รูปที่ 20 แสดงลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกแล้วมี

ความชอบน้ำสูงกว่าพื้นผิวของยางธรรมชาติมาก โดยเมื่อหยดน้ำสัมผัสกับพื้นผิวของธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกแล้ว หยดน้ำจะค่อยๆ เปียกพื้นผิวมากขึ้นเรื่อยๆ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น และเมื่อระยะเวลาผ่านไป 15 วินาที หยดน้ำสามารถเปียกพื้นผิวของยางธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกได้เกือบสมบูรณ์ ซึ่งแตกต่างจากลักษณะของหยดน้ำบนพื้นผิวของยางธรรมชาติที่เปียกพื้นผิวได้เพียงเล็กน้อย [10]

3.3 การทดสอบปริมาณน้ำที่อยู่ในยางธรรมชาติปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิก

ปริมาณโมเลกุลน้ำที่อยู่ภายในยางธรรมชาติปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกมี 2 ลักษณะ คือ โมเลกุลน้ำที่ไม่เกิดอันตรกิริยากับสายโซ่ของธรรมชาติ เรียกว่า “โมเลกุลน้ำอิสระ” (Free water) สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ระเหยได้ง่าย และโมเลกุลน้ำที่เกิดพันธะกับสายโซ่ (Bound water) ซึ่งมีการเคลื่อนที่ภายในโครงสร้างยางธรรมชาติปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกได้ยากกว่าและต้องใช้ความร้อนในการระเหยโมเลกุลน้ำลักษณะนี้ออก ในการทดสอบปริมาณน้ำที่มีในโครงสร้างพอลิเมอร์ไฮโดรฟิลิกมีด้วยกันหลายวิธี ซึ่งในบทความนี้จะกล่าวถึงเฉพาะที่ใช้ในการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติเท่านั้น โดยมีรายละเอียดดังนี้

- ร้อยละของปริมาณน้ำที่มีองค์ประกอบอยู่ในยางธรรมชาติที่ปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิก (Water content) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Water content (\%)} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

W_1 คือ น้ำหนักตัวอย่างแห้ง

W_2 คือ น้ำหนักตัวอย่างที่สดน้ำ

รูปที่ 21 แสดงร้อยละของปริมาณน้ำในองค์ประกอบของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [14] จากกราฟจะพบว่า ปริมาณน้ำในโครงสร้างยางธรรมชาติกราฟต์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ในการกราฟต์บนยางธรรมชาติและเวลาในการแช่น้ำ

- การหาร้อยละของมวลน้ำที่ถูกดูดซึมอยู่ในตัวอย่างต่อมวลรวมของตัวอย่างในขณะบวมน้ำ (Water absorption) หาได้จากสมการ

$$\text{Water absorption (\%)} = (W_2 - W_1)/W_1 \times 100$$

นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาสัดส่วนของการบวมพอง (Swelling ratio) ซึ่งเป็นการแสดงน้ำหนักของน้ำหนักน้ำที่ถูกดูดซึมเข้าไปเทียบกับยางธรรมชาติ สามารถคำนวณได้จากสมการนี้

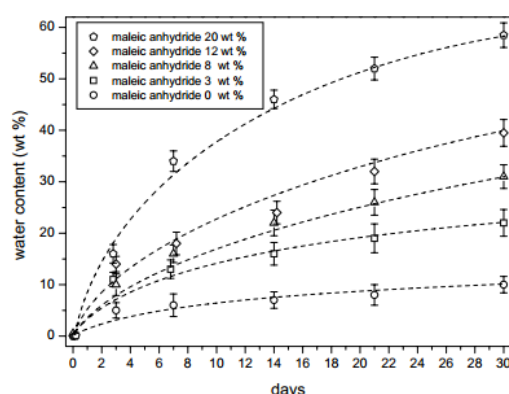
$$\text{Swelling ratio} = (W_2 - W_1)/W_1$$

ซึ่งมีการนำสัดส่วนการบวมพองในน้ำมาศึกษาการบวมพองของ Semi-IPN ที่เตรียมจาก ENR และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่ปริมาณกรดมาเลอิกต่างกัน พบว่า เมื่อกรดมาเลอิกที่ใช้เป็นสารเชื่อมโยง PVA เพิ่มขึ้น จะทำให้สัดส่วนการบวมพองในน้ำของ Semi-IPN ลดลง เนื่องมาจากความหนาแน่นของการเชื่อมโยงมากขึ้น เกิดการขัดขวางการขยายตัวของโครงสร้าง Semi-IPN เมื่อแช่ในน้ำ [21]

4. สรุป

จากที่กล่าวทั้งหมดและการรวบรวมบทความวิชาการและงานวิจัยต่างๆ ที่ผ่านมา ซึ่งเกี่ยวกับการศึกษาวิธีการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ การวิเคราะห์เอกลักษณ์และสมบัติของยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิก พบว่ามี

หลากหลายวิธีในการปรับปรุงสมบัติไฮโดรฟิลิกของยางธรรมชาติ หากเลือกวิธีที่เหมาะสมก็จะสามารถที่จะเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิกที่มีสมบัติตามต้องการ อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีสิ่งที่จะต้องได้รับการพัฒนาต่อไป เพื่อให้สามารถผลิตยางธรรมชาติไฮโดรฟิลิกในทางอุตสาหกรรมและใช้งานยางธรรมชาติได้หลากหลายมากขึ้น



รูปที่ 21 ผลของปริมาณมาเลอิกแอนไฮไดรด์ต่อสมบัติการดูดซึมน้ำของยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ [14]

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] B. Arkles. Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes. *Paint and Coating Industry Magazine*. (2006): 114 - 132.
- [2] ว. ดานันต์ และส. แสงสุวรรณ. พอลิเมอร์ดูดซับน้ำได้มาก: การสังเคราะห์ การวิเคราะห์ และการประยุกต์ใช้. *วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี*. 16(2) (2557): 63-81.
- [3] C. Ji, S. S. Song, L. Q. Zhang, Y. P. Wu. The role of dicumyl peroxide in the preparation of chloroprene rubber/starch/sodium acrylate water-

- swellable composites. *Carbohydr Polym.* 86 (2011): 581-586.
- [4] W. Ren, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Zhang. Investigation on the water-swelling properties of chlorinated polyethylene modified by in situ formed sodium acrylate. *Polym Test.* 23 (2004): 809-816.
- [5] S. S. Choi, S. H. Ha. Water swelling behaviors of silica-reinforced NBR composites in deionized water and salt solution. *J Ind Eng Chem.* 16 (2010): 238-242.
- [6] D. Saijun, C. Nakason, A. Kaesaman, P. Klinpituksa. Water absorption and mechanical properties of water-swelling natural rubber. *Songklanakarin J Sci Tech.* 5 (2009): 561-565.
- [7] C. Nakason, Y. Nakaramontri, A. Kaesaman, W. Kangwanspamonkon, S. Kiatkamjornwong. Synthesis and characterization of water swelling rubber vulcanizates. *Eur Polym J.* 49 (2013): 1098 – 1110.
- [8] M. J. Zohuriaan-Mehr, H. Omidian, S. Doroudiani, K. Kabiri. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials. *J Mater Sci.* 45 (2010): 5711-5735.
- [9] S-N. Gan, Z. A. Hamid. Partial conversion of epoxide groups to diols in epoxidized natural rubber. *Polym.* 38 (1997): 1953-1956.
- [10] ส. คงทอง. ไฮโดรเจลจากการเปิดวงแหวนยางธรรมชาติอีพอกไซด์. *วิจัยทางพารา.* เล่มที่ 1 ฉบับที่ 6 (2554). 205
- [11] N. Hinchiranan, B. Suppaibulsuk, S. Promprayoon, P. Prasassarakich. Improving Properties of Modified Acrylic Sheet via Addition of Grafted Natural Rubber. *Mater. Lett.* 61 (2007): 3951-3955.
- [12] C. Nakason, A. Kaesaman, P. Supasanthitkul. The grafting of maleic anhydride onto natural rubber. *Polym Test.* 23 (2004): 35–41.
- [13] P. Wongthong, C. Nakason, Q. Pan, G. L. Rempel, S. Kiatkamjornwong. (2013). Modification of deproteinized natural rubber via grafting polymerization with maleic anhydride. *Eur Polym J.* 49 (2013): 4035 – 4046.
- [14] S. Khongtong, N. Fungchonlajit. Water Swollen Natural Rubber. *Walailak J Sci & Tech.* 5 (2008): 57-75.
- [15] P. C. Oliveiraa, A. Guimara~esa, J. Y. Cavaille', L. Chazeauc, R. G. Gilbertb, A. M. Santos. Poly (dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization. *Polym.* 46 (2005): 1105 – 1111.
- [16] S. Riyajan, Y. Sasithornsonti, P. Phinyocheep. (2012). Green natural rubber-g-modified starch for controlling urea release. *Carbohydr Polym.* 89 (2012): 251 – 258.

- [17] V. N. Pavlyuchenko, S. S. Ivanchev. Composite Polymer Hydrogels. *Polym Sci*, 51 (2009): 743 - 760.
- [18] J. Chen, M. Liu, H. Liu, L. Ma, C. Gao, S. Zhu, S. Zhang. Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(diallyldimethylammonium chloride)/poly(N,N-diethylacrylamide) semi-IPN hydrogel. *Chem Eng J*, 159 (2010): 247-256.
- [19] J. Mohammad, Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri. (2008). Superabsorbent Polymer Materials: A Review. *Iranian Polym J*, 17 (2008): 451-477.
- [20] D. Klemperer, L. H. Sperling, L. A. Utracki. Interpenetrating polymer networks. 4th ed. *American Chemical Society*: New York. (1991)
- [21] S. Riyajan, S. Chaiponban, K. Tanbumrung. Investigation of the preparation and physical properties of a novel semi-interpenetrating polymer network based on epoxised NR and PVA using maleic acid as the crosslinking agent. *Chem Eng J*, 153 (2003): 199-205.
- [22] S. Amnuaypanich, J. Patthana, P. Phinyocheep. (2009). Mixed matrix membranes prepared from natural rubber/poly(vinyl alcohol) semi-interpenetrating polymer network (NR/PVA semi-IPN) incorporating with zeolite 4A for the pervaporation dehydration of water-ethanol mixtures. *Chem Eng Sci*, 64 (2009): 4908 - 4918.
- [23] C. Vudjung, U. Chaisuwan, U. Pangan, N. Chaipugdee, S. Boonyod, O. Santawitee, S. Saengsuwan. Effect of Natural Rubber Contents on Biodegradation and Water Absorption of Interpenetrating Polymer Network (IPN) Hydrogel from Natural Rubber and Cassava Starch. *Energy Procedia*, 56 (2014): 255-26.