

น้ำยางธรรมชาติผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันเพื่อทำผลิตภัณฑ์แบบชุบ: การเตรียมและสมบัติ

เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี¹ และ ทวีศักดิ์ คงคต²

Abstract

Kovuttikulrangsie, S. and Khongkot, T.

Natural rubber latex blended polystyrene emulsion for dipping products: preparation and properties

Songklanakarin J. Sci. Technol., 2004, 26(4) : 577-593

Deproteinized natural rubber latex (DPNR) was prepared using KAO protease enzyme to digest proteins from natural rubber low ammonia concentrated latex (NR-LA). Polystyrene latex (PS) was synthesized by emulsion polymerization technique for blending with natural rubber. The maximum fraction of PS blended NR-LA or DPNR used to obtain a homogenous film was 20% w/w. The 300% modulus of PS blended NR film was increased before and after aging at 100°C for 22 hrs. The tensile strength and elongation at break were increased at NR/PS = 95/5 w/w and tended to decrease as PS blended fraction increased. DPNR films had a lower friction coefficient than NR-LA films. PS blended NR-LA or DPNR would decrease the friction coefficient of films. The rubber-surfaced friction is reduced. The extractable protein of NR-LA film was higher than 200 µg/g whereas that of DPNR film was lower than 50 µg/g. PS blended NR-LA and DPNR could reduce the extractable protein to less than 60 µg/g and 30µg/g, respectively. The physical properties of

Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology, Prince of Songkla University, Pattani 94000 Thailand.

¹M.Sc.(Polymer Science and Technology), ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ²นักศึกษาวท.บ. (เทคโนโลยียาง) ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอเมือง จังหวัดปัตตานี 94000

Corresponding e-mail: ksaovane@bunga.pn.psu.ac.th

รับต้นฉบับ 4 กันยายน 2546 รับลงพิมพ์ 24 กุมภาพันธ์ 2547

PS blended NR-LA met ASTM D3577 and ASTM D3578 standards for dipping products of surgical gloves and examination gloves at the maximum fraction of PS 15% w/w and 20% w/w, respectively, whereas PS blended DPNR only met ASTM D3577 standard at the maximum fraction of PS \leq 5% w/w.

Key words : NR, latex, deproteinized natural rubber, polystyrene, blend, film

บทคัดย่อ

เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี และ ทวีศักดิ์ คงคต

นํายางธรรมชาติผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันเพื่อทำผลิตภัณฑ์แบบชุบ: การเตรียมและสมบัติ

ว. สงขลานครินทร์ วทท. 2547 26(4) : 577-593

นํายางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (DPNR) เตรียมจากนํายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ (NR-LA) นำมาย่อยสลายโปรตีนด้วยเอนไซม์ KAO protease พอลิสไตรีนอิมัลชัน (PS) สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันเพื่อใช้ผสมกับนํายางธรรมชาติ สัดส่วนสูงสุดของ PS ผสมกับ NR-LA หรือ DPNR ที่ให้แผ่นฟิล์มเนื้อเดียวกันมีค่าเท่ากับ 20% w/w สมบัติ 300% โมดูลัสของแผ่นฟิล์ม PS ผสมกับยางธรรมชาติมีค่าเพิ่มขึ้นทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง ค่าความทนทานต่อแรงดึงและความทนทานต่อการยืดขนาดของแผ่นฟิล์มยางจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่สัดส่วนของการผสม NR/PS = 95/5 w/w และมีแนวโน้มค่อย ๆ ลดลงตามส่วนผสมของ PS ที่เพิ่มขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของแผ่นฟิล์มยาง DPNR มีค่าต่ำกว่ายาง NR-LA การผสม PS ใน NR-LA หรือ DPNR ทำให้ค่าความเสียดทานของแผ่นฟิล์มลดลง ผิวยางมีความลื่นเพิ่มขึ้น ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำของแผ่นฟิล์มยาง NR-LA มีค่ามากกว่า 200 $\mu\text{g/g}$ ส่วนแผ่นฟิล์มยาง DPNR มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำน้อยกว่า 50 $\mu\text{g/g}$ การผสม PS ในยาง NR-LA และ DPNR ทำให้ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำลดลงต่ำกว่า 60 $\mu\text{g/g}$ และ 30 $\mu\text{g/g}$ ตามลำดับ แผ่นฟิล์มยาง PS ผสม NR-LA มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านมาตรฐานถุงมือผ่าตัดและถุงมือตรวจ (ASTM D3577 และ ASTM D3578) ที่สัดส่วนผสมสูงสุดของ PS เท่ากับ 15% w/w และ 20% w/w ตามลำดับ ส่วน PS ผสม DPNR มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านเฉพาะมาตรฐานถุงมือผ่าตัด (ASTM D3577) ที่สัดส่วนผสมสูงสุดของ PS \leq 5% w/w

ยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย มีการผลิตมากเป็นอันดับหนึ่งของโลกมาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2534 (ภววัฒน์, 2535) ปัจจุบันมีการส่งออก 90% ของปริมาณการผลิตได้ ที่เหลือ 10% ใช้ในอุตสาหกรรมภายในประเทศ (นุชนาฎ, 2541) มีการนํายางธรรมชาติมาใช้งานเพื่อทำผลิตภัณฑ์มากมาย ทั้งในรูปของยางแท่งและนํายางสำหรับผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่ทำจากนํายางประเภทชุบ เช่น ถุงมือยาง มักมีปัญหาเรื่องยางเกิดการเกาะติดกัน (Tack) แผ่นฟิล์มยางมีความเสียดทานค่อนข้างสูง นอกจากนี้ถุงมือยางธรรมชาติอาจก่อให้เกิดอาการแพ้ (เสาวนีย์, 2543) เนื่องจากในถุงมือยางมีโปรตีนปริมาณสูงมากกว่า 200 $\mu\text{g/g}$ (จิตต์ลัดดา, 2543) โดยเฉพาะในช่วงประมาณ 10 ปีที่ผ่านมา มีรายงานการแพ้โปรตีนจาก

ถุงมือยางธรรมชาติจากโรงพยาบาลในต่างประเทศมากขึ้น ทำให้มีการใช้ยางสังเคราะห์แทนที่ยางธรรมชาติ ส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมส่งออกถุงมือยางธรรมชาติของประเทศไทยเป็นอย่างมาก ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำสามารถลดอาการแพ้ที่เกิดขึ้นในผู้ป่วยได้ มีการศึกษายางโปรตีนต่ำมานานพอสมควร โดย Chin และคณะ (1974) ได้เตรียมนํายางโปรตีนต่ำด้วยการใช้นํายางชั้นเป็นสารตั้งต้น ใช้แอมโมเนียมเนฟทีเนทเป็นสารเพิ่มความเสถียร และย่อยสลายโปรตีนด้วยเอนไซม์ชนิดซูเปอร์เรส (superase) ส่วน Ichikawa และคณะ (1993) ได้ศึกษาสมบัติของนํายางโปรตีนต่ำ ซึ่งเตรียมจากนํายางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงย่อยสลายโปรตีนด้วยเอนไซม์ Alcalase สำหรับ Tanaka และคณะ (1995) ได้เตรียมนํายางโปรตีนต่ำที่มีความ

บริสุทธิ์สูง (Highly deproteinized natural rubber latex) จากนํ้ายางสด และนํ้ายางข้นที่มีชนิดแอมโมเนียสูง ด้วยการใช้นํ้าและเอนไซม์ proteolytic ปริมาณ 1.0 และ 0.02% w/v ตามลำดับ บ่มนํ้ายางที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นอกจากนี้มีการศึกษาเพื่อพัฒนาคุณภาพของนํ้ายางธรรมชาติ (Hourston *et al.*, 1989) โดยใช้เมทิลเมทาคริเลทเท็กซ์ และสไตรีนเลเท็กซ์ ด้วยการใช้นํ้าสารประเภทอะมีนร่วมกับสารไฮโดรเปอร์ออกไซด์ แล้วศึกษาสมบัติด้านฟิสิกส์ ได้แก่ NR-glass transition และ stress-strain เป็นต้น

การลดการเกาะติดของผลิตภัณฑ์ยางถุงมือไร้แป้งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเคลือบผิวยางด้วยพอลิเมอร์ การคลอรีนชันและการใช้สารไฮโดรเจล โดย Kavalir และคณะ (1968) ได้ทำการเคลือบผิวยางด้วยนํ้ายางผสมเรซินอะคริลิกอิมัลชันปริมาณ 80-20% ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานต่ำ ผิวของยางลื่นขึ้น แต่ความสามารถในการยึดจะลดลงด้วย Esemplare และคณะ (1976) ได้ทำการเคลือบผิวของถุงมือผ่าตัดด้วยเรซินสังเคราะห์ โดยใช้ไวนิลคลอไรด์อัลคิลอะคริเลตโคพอลิเมอร์ มีหน่วยของกรดอะคริลิกประมาณ 3% ซึ่งสารที่ใช้เคลือบสามารถยึดติดบนผิวยางและยึดได้ดี ส่วน Momose (1986) ได้ทำการฮาโลเจเนตผิวยางด้วยสารละลายคลอรีน (โซเดียมไฮโปคลอไรท์) ความเข้มข้น 1.5% สามารถทำให้ผิวยางลื่น แต่การใช้ความเข้มข้นของคลอรีนปริมาณมากเกินไป ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานจะไม่ลดลงอีก สีของแผ่นยางสีเข้มขึ้น ยางมีความแข็งกระด้าง และเกิดรอยแตกเวลาตั้งทิ้งไว้นาน (ภูวนาท, 2541) สำหรับการใช้นํ้าสารละลายก๊าซฟลูออรีนทำปฏิกิริยาบริเวณผิวของถุงมือแทนการใช้ผงแป้งสามารถลดการติดของยาง ทำให้ผิวยางลื่นขึ้น (Joung, 1981) แต่สมบัติทางกายภาพของยางไม่ดี ยางเกิดรอยแตกและฉีกขาดง่าย สำหรับยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยพอลิเมทิลเมทาคริเลท สามารถลดความเสียดทานของยางเช่นกัน แต่สมบัติความทนทานต่อแรงดึงจนขาดจะลดต่ำลงตามปริมาณของเมทิลเมทาคริเลทที่เพิ่มขึ้น (Kovutitkulrangsie *et al.*, 2003) ส่วน Lee (1999) ได้เคลือบผิวของถุงมือด้วยโคพอลิเมอร์อิมัลชันที่ให้ความยืดหยุ่นกลุ่มอะคริเลท เช่น บิวทิลอะคริเลทและสไตรีน ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ให้ความแข็งแรงและลื่น ทำให้ง่ายถอดออกจาก

แบบพิมพ์ได้ง่ายสะดวกในการสวมใส่ และจุทาทิพย์ (2546) ได้เตรียมถุงมือไร้แป้งโดยการเคลือบด้วยพอลิเมอร์ในกลุ่มอะคริลิกและพอลิเมอร์ร่วมของอะคริลิกร่วมกับสารเพิ่มความลื่น โดยแปรความเข้มข้นของสารเคลือบอยู่ในช่วง 3-8% สามารถลดความเสียดทานและลดปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้ แต่ขั้นตอนในการทำค่อนข้างยุ่งยาก ต้องจุ่มแบบพิมพ์ถุงมืออย่างถึง 3 ขั้นตอนในระหว่างกระบวนการผลิต ส่วนกฤษณี (2546) ได้เตรียมอิมัลชันจากสารโคพอลิเมอร์แบบบล็อกที่มีปริมาณสไตรีนต่างๆ กันเพื่อใช้เคลือบถุงมือยางธรรมชาติ สามารถลดความเสียดทานและปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำได้ โดยได้เตรียมอิมัลชันจาก SIS ซึ่งเป็นของแข็ง ใช้เบนซินเป็นตัวทำละลายอาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพได้

จากปัญหาเรื่องการเกาะติดของยางและโปรตีนที่มีปริมาณสูงก่อให้เกิดภูมิแพ้ในการใช้ถุงมือทางการแพทย์ ดังนั้นในการวิจัยนี้จะปรับปรุงคุณภาพของนํ้ายางธรรมชาติให้มีปริมาณโปรตีนต่ำลง โดยการเตรียมนํ้ายางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำด้วยการใช้เอนไซม์อัลคาเลสย่อยโปรตีน ทำให้ผิวยางมีความลื่นขึ้นหรือสัมประสิทธิ์ความเสียดทานบนผิวยางลดลง โดยทำการสังเคราะห์พอลิไสไตรีนอิมัลชัน มี sodium dodecyl sulphate (SDS) เป็นสารอิมัลซิฟายเออร์ และ potassium persulphate เป็นสารริเริ่มปฏิกิริยานําพอลิไสไตรีนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้มาผสมกับนํ้ายางธรรมชาติ (NR-LA หรือ DPNR) ในสัดส่วนที่เหมาะสมได้แผ่นฟิล์มยางที่มีคุณภาพดี ผ่านมาตรฐานถุงมือทางการแพทย์ (ASTM D3577 หรือ ASTM D3578) มีปริมาณโปรตีนที่ละลายในน้ำได้ต่ำกว่า 100 µg/g และผิวยางมีความเสียดทานต่ำ

การทดลอง

1. การเตรียมนํ้ายางธรรมชาติโปรตีนต่ำ

การทดลองนี้ใช้วิธีการของ Tanaka และคณะ (1995) โดยการนำนํ้ายางข้นชนิดแอมโมเนียต่ำ 60% DRC (ผลิตโดยบริษัทปัตตานีอุตสาหกรรมจำกัด) มาเจือจางด้วย 1% sodium lauryl sulphate จนได้ 30% DRC แล้วใส่เอนไซม์ 1.0% KAO Protease ปริมาณ 0.04 phr โดยกวนอย่างช้าๆ ด้วยความเร็ว 30-50 รอบ/นาทีตั้งทิ้ง

ไว้ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำน้ำยางมาเซนตริฟิวส์ 2 ครั้ง (ด้วยเครื่องปั่นแยกความเร็วสูง รุ่น Z 323 K) ที่ความเร็ว 10,000 รอบ/นาที อุณหภูมิ 25°C เป็นเวลา 30 นาที น้ำยางชั้นหลังจากเซนตริฟิวส์ มีลักษณะเป็นครีม (เข้มข้น 70%) นำมาเจือจางจนได้ความเข้มข้น 30% หรือ 60% แล้วนำน้ำยางมาศึกษาสมบัติทั่วไปตามมาตรฐาน ASTM 1076-97 ได้แก่ ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยาง ปริมาณเนื้อยางแห้ง ความเป็นกรดต่างและความเสถียรเชิงกล รวมทั้งทดสอบสมบัติ ความตึงผิว (ด้วยเครื่องรุ่น K68) ความหนืดของน้ำยาง (ด้วยเครื่อง Brookfield รุ่น RVF-100) ขนาดอนุภาค (ด้วยเครื่อง

Coulter รุ่น LS230) และน้ำหนักโมเลกุลของยางโดยวิธีการวัดความหนืด (ด้วยเครื่อง Capillary viscometer แบบ Ostwald)

2. การสังเคราะห์พอลิสไตรีนอิมัลชัน

จัดชุดเครื่องทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน (Figure 1) โดยตรวจสอบการหมุนเวียนของน้ำสำหรับควบคุมอุณหภูมิ แล้วใส่ส่วนผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันที่ใช้สังเคราะห์ (Table 1) ตามลำดับคือ สารละลาย 10% sodium dodecyl sulphate, 1% potassium persulphate, 5% sodium hydrogen carbonate และน้ำลง

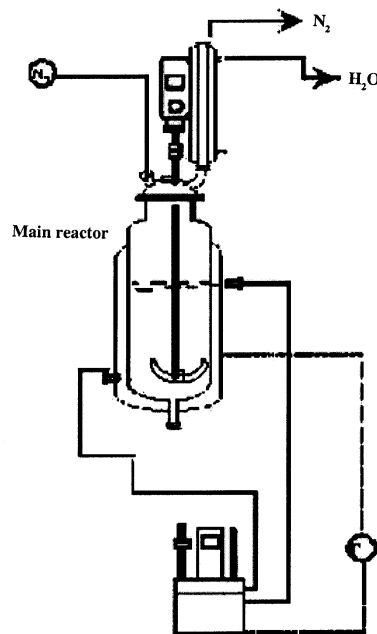


Figure 1. A schematic reactor system.

Table 1. Styrene emulsion formulation

Ingredients	Amounts by weights (gm.)
Styrene monomer	100
Sodium dodecyl sulphate (SDS)	2.00
Potassium persulphate	0.25
Sodium hydrogen carbonate	0.25
Water	300
Total	402.5

ในเครื่องทำปฏิกิริยา กวนให้เข้ากันด้วยความเร็วประมาณ 120 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 75°C เป็นเวลา 25 นาที ต่อจากนั้น ค่อยๆ หยด styrene monomer ลงไปอย่างช้าๆ ด้วยอัตราเร็วประมาณ 3 มล/นาที จะสังเกตเห็นสารละลายในเครื่องทำปฏิกิริยาเกิดสีขาวขุ่นขึ้น เมื่อหยดมอดนอเมอร์หมดแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์เกิดต่อไปจนสมบูรณ์เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้ polystyrene emulsion เย็นในเครื่องทำปฏิกิริยาถึงอุณหภูมิประมาณ 35-40°C ก่อนที่จะเก็บใส่ภาชนะ เพื่อนำมาทดสอบสมบัติทั่วไปและใช้ผสมกับนํายางธรรมชาติคอมเปานด์ต่อไป

3. การหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอดนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% Conversion)

ซึ่งพอลิสไตรีนอิมัลชันที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ประมาณ 6 กรัม (ทราบน้ำหนักที่แน่นอน) ใส่จานโลหะที่ทราบน้ำหนักแน่นอน แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 70±2°C จนแห้ง นำไปตั้งให้เย็นในเดสซิเคเตอร์ ซึ่งน้ำหนักของแข็งที่ได้ คำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอดนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) จากสมการ

$$\% \text{ conversion} =$$

4. การเตรียมนํายางคอมเปานด์

ซึ่งนํายางชันชนิดแอมโมเนียต่ำและนํายางโปรตีนต่ำตามส่วนผสมใน Table 2 กวนนํายางตลอดเวลา โดยการใส่สารช่วยให้เสถียร คือ KOH เป็นอันดับแรก แล้วจึงเติมกำมะถัน สารตัวเร่ง สารช่วยกระตุ้น สารกันเสื่อม และสารเคมีอื่นๆ ที่เหลือ แล้วกวนด้วยเครื่องกวนอย่างแรงเป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้สารเคมีกระจายตัว ต่อจากนั้นนำไปปรมที่อุณหภูมิห้องโดยกวนอย่างช้าๆ ตลอดเวลา ปรมนํายางจนกระทั่งได้ระดับของคลอโรฟอร์มนัมเบอร์ อยู่ระหว่าง 2.5 ถึง 3 จึงนํานํายางคอมเปานด์มารองผ่านตะแกรงขนาด 80-100 เมช ต่อจากนั้นนํานํายางธรรมชาติมาผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันโดยมีอัตราส่วนของ NR/PS เท่ากับ 100/0, 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 w/w (Table 3) ใช้เครื่องกวนส่วนผสมให้เข้ากันด้วยความเร็ว 30-50 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 45 นาที ก่อนที่จะนํานํายางไปเตรียมขึ้นทดสอบโดยการจุ่มต่อไป

5. การทดสอบสมบัติทางกายภาพ

ทดสอบสมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มยางตามมาตรฐาน ASTM D412-98a และ D573-99 ได้แก่ 300% มอดูลัส (modulus), 500% มอดูลัส (modulus), ความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) และความทนทานต่อการยืดจนขาด (elongation at break) ทดสอบบ่มเรียงที่อุณหภูมิ 100°C เวลาในการอบ 22 ชั่วโมง เตรียมขึ้นทดสอบเป็นรูปดัมเบล (die C) ชีตเส้นพิกัดบนขึ้นทดสอบความยาว 20.0±0.1 มม. ใช้ขึ้นทดสอบจำนวน 5 ชิ้น โดยดึงด้วยอัตราเร็วคงที่ 500 มม/นาที โดยก่อนการทดสอบให้ตั้งขึ้นทดสอบไว้ที่สภาวะปกติเป็นเวลาอย่างน้อย 16 ชั่วโมง แต่ไม่ควรเกิน 96 ชั่วโมง

ทดสอบสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของยาง โดยนำตัวอย่างขึ้นทดสอบมาหาค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน

Table 2. Natural rubber latex Compounds formulation

Ingredients	phr	Wet-weight (gm.)
60% NR-latex *	100	167
50% ZnO	1.5	3.0
50% Sulphur	1.75	3.5
50% ZDEC	1.0	2.0
50% ZMBT	0.25	0.5
20% Oleate soap	0.6	3.0
50% BHT	0.75	1.5
10% KOH	0.2	2.0
Total	106.05	182.5

*NR-LA or DPNR latex

Table 3. Weights of NR-compounds and PS-emulsion for blending

NR/PS	NR-latex compounds (gm.)	PS-emulsion (gm.)
100/0	182.50	-
95/5	173.38	20.13
90/10	164.25	40.25
85/15	155.13	60.38
80/20	146.00	80.50

โดยการนำชิ้นตัวอย่างซึ่งเป็นแผ่นยางบางมาวางทาบบนลูกยางครึ่งวงกลม (rubber hemisphere) แล้วใช้แผ่นแก้วมาตรฐานกดลงบนชิ้นทดสอบด้วยน้ำหนัก 2 นิวตัน ซึ่งสามารถกำหนดแนวการเคลื่อนที่ของลูกยางครึ่งวงกลม

6. การหาปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl (ASTM D3533-90)

การเตรียมตัวอย่าง: ชั่งตัวอย่าง 0.1 กรัม ใส่หลอดทดลองที่แห้งและสะอาด เติมสารตัวเร่งผสมลงไป 0.65 กรัม เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 5 มล. นำไปย่อยที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 15 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 400°C ย่อยจนกระทั่งได้สารละลายสีใส แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น เพื่อเตรียมกลั่นต่อไป

การกลั่น: ใส่สารละลายที่ย่อยแล้ว (สีใส) ลงในเครื่องกลั่น เติมน้ำกลั่นลงไป 20 มล. และ 40% NaOH ประมาณ 30 มล. กลั่นสารละลายตัวอย่างเป็นเวลาประมาณ 6 นาที โดยรองรับไอที่ได้จากการกลั่น ด้วยขวดรูปชมพู่ที่บรรจุ 4% กรดบอริกจำนวน 20 มล. (มีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์) หรือได้ปริมาตรสารในขวดชมพู่ประมาณ 150 มล.

การหาปริมาณไนโตรเจน: ใช้โบรมอ-กลีซอลกรีน-เมทิลเรด เป็นอินดิเคเตอร์ โดยไตเตรท สารละลายที่ได้จากการกลั่นด้วย H_2SO_4 0.01 N จนสารละลายเปลี่ยนจากสีเขียวเป็นสีม่วงอ่อน (เตรียม blank โดยไม่ใส่ตัวอย่าง และทดลองทำนองเดียวกัน)

การคำนวณ

$$\% \text{ไนโตรเจน} = \frac{(v_2 - v_1) \times N \times 0.014 \times 100}{W}$$

V_1 = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานกรดกำมะถันที่ใช้ในการไตเตรท blank (มล.)

V_2 = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานกรดกำมะถันที่ใช้ในการไตเตรทสารตัวอย่าง (มล.)

N = ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานกรดกำมะถัน (นอร์มัล)

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (กรัม)

7. การหาปริมาณโปรตีนโดยวิธี Lowry method (ASTM D5712)

การเตรียมตัวอย่าง: ชั่งตัวอย่างขนาด 7×7 ซม.² จำนวน 2 ชิ้น นำมาสกัดโปรตีนที่ละลายน้ำด้วยน้ำกลั่น 30 มล. ที่อุณหภูมิ 30-40°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยแกว่งทุกๆ 30 นาที ครั้งละ 1 นาที นำส่วนที่เป็นของเหลวไปเซนตริฟิวซ์ด้วยความเร็ว 500 รอบ/นาที แล้วแยกส่วนที่ไม่ต้องการซึ่งอยู่บนภาชนะออก

การหาปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำ: นำของเหลวที่แยกมาหลังเซนตริฟิวซ์ 6 มล. เติม 35% กรดไตรคลอโรอะซิติก 1 มล. และ 40% กรดฟอสโฟทังสติก 1 มล. ผสมกัน ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้โปรตีนตกตะกอน นำมาเซนตริฟิวซ์ด้วยความเร็วไม่ต่ำกว่า 2000 รอบ/นาที เป็นเวลา 40 ± 5 นาที แล้วกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 1 โดยคว่ำหลอดเซนตริฟิวซ์บนกระดาษกรองเป็นเวลา 5 นาที เติม 0.2 M NaOH 0.8 มล. ลงในหลอดเซนตริฟิวซ์เพื่อละลายตะกอนของโปรตีน แล้วเติม reagent C ปริมาณ 0.3 มล. ผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 10 ± 5 นาที ต่อจากนั้นเติม reagent C ลงไป แกว่งเป็นเวลา 30 วินาที ตั้งทิ้งไว้ 30 ± 2 นาที แล้วนำมาใส่เซลล์ขนาด 1 ซม. เพื่อวัดการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 750 ± 10 nm. ด้วยเครื่อง UV-spectrophotometer ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำ คำนวณจากสูตร

$$C = (c \times Mw) / (Mg \times 6)$$

โดยที่ C = ความเข้มข้นของโปรตีน หน่วย $\mu\text{g/g}$ ของตัวอย่าง

c = น้ำหนักเป็น μg /ในสารละลายโปรตีน 6 มล. [ได้จาก $(1/\text{slope}) \times \text{Absorbance}$]

Mg = น้ำหนักของยางที่ทดสอบ (กรัม)

Mw = น้ำหนักของน้ำที่ใช้สกัดโปรตีน (กรัม)

หมายเหตุ Reagent C ที่ใช้คือ สารละลาย 6% w/v anhydrous sodium carbonate 1 มล. ผสมกับสารละลาย 1.5% copper sulphate pentahydrate Reagent D ที่ใช้คือ folin-ciocalteu reagent เข้มข้น 72% w/v

การเตรียมกราฟมาตรฐาน: เตรียม stock solution จาก standard protien (bovine serum albumin, BSA) ความเข้มข้น 0.001 กรัม/มล. เจือจางโปรตีนมาตรฐาน (BSA) ให้มีความเข้มข้นต่างๆ 10, 20, 40, 80 และ 160 $\mu\text{g/ml}$ และใช้ 0.2 M NaOH เป็น blank วัดค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 750 nm ด้วยเครื่อง UV visible spectroscopy แล้วนำมาเขียนกราฟมาตรฐาน นำค่าความชันของกราฟมาตรฐาน มาคำนวณหาปริมาณโปรตีน

8. การเตรียมแผ่นฟิล์มยาง

แผ่นฟิล์มยางเตรียมโดยวิธีการแบบจุ่ม ดังนี้

- ล้างแบบพิมพ์ลูกโป่งให้สะอาด
- แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60°C
- ↓
- นำแบบพิมพ์จุ่มในสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ 10%
- นำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C จนแห้งหมาดๆ
- ↓
- จุ่มแบบพิมพ์ในน้ำยางคอมปานด์ซำๆ 3 วินาที
- ค่อยๆ ดึงขึ้น ด้วยอัตราเร็วสม่ำเสมอ
- ↓
- นำไปอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 30 นาที
- ↓
- แกะออกจากแบบพิมพ์เพื่อนำไปทดสอบสมบัติ

หมายเหตุ

น้ำยางที่ใช้: น้ำยางคอมปานด์โปรตีนต่ำ (DPNR) น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ (NR-LA) และน้ำยางธรรมชาติคอมปานด์ ผสมกับพอลิไสตรีนอิมัลชัน (NR/PS หรือ DPNR/PS) ในอัตราส่วนต่างๆ (NR/PS: 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 และ 70/30 w/w)

ผลการทดลองและวิจารณ์

1. สมบัติของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและน้ำยางโปรตีนต่ำ

น้ำยางโปรตีนต่ำมีสมบัติเปรียบเทียบกับน้ำยางชั้น

ชนิดแอมโมเนียต่ำ ดังแสดงใน Table 4

ปริมาณเนื้อยางแห้งและของแข็งทั้งหมดของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและน้ำยางโปรตีนต่ำ มีค่าแตกต่างกันน้อยกว่า 2% ค่า pH ของน้ำยางโปรตีนต่ำมีค่าต่ำกว่าน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำเล็กน้อย เนื่องจากแอมโมเนียบางส่วนระเหยออกไปช่วงที่เซนตริฟิวจ์ ส่วนค่าความหนืดและความตึงผิวของน้ำยางโปรตีนต่ำมีค่าต่ำกว่าของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำเนื่องจากน้ำยางโปรตีนต่ำมีการเติมสารลดความตึงผิว (โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต) ลงไป เพื่อรักษาความเสถียรของน้ำยางในขั้นตอนการเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำ โดยความเสถียรเชิงกลของน้ำยางโปรตีนต่ำมีค่าสูงกว่าน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ ประมาณ 3 เท่า

น้ำหนักโมเลกุลมีผลต่อสมบัติทางฟิสิกส์ของยาง (บุญธรรม, 2534) การตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีการวัดความหนืด (\bar{M}_v) ของยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (6.71×10^5 g/mol) และยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียต่ำ (6.92×10^5 g/mol) มีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย โดยโปรตีนที่ต่ออยู่ตรงปลายโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Blackley, 1966) บางส่วนได้ถูกย่อยและสกัดออกไปขณะเซนตริฟิวจ์ การตรวจสอบปริมาณไนโตรเจนโดยวิธี Kjeldahl พบว่าน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำมีค่าเท่ากับ 0.46% (Figure 2) ในขณะที่ให้น้ำยางโปรตีนต่ำซึ่งผ่านการบ่มด้วยเอนไซม์เพื่อสลายโปรตีนแล้วนำมาเซนตริฟิวจ์ 1 ครั้ง มีปริมาณไนโตรเจนลดลง 65% จากน้ำยางชั้นแอมโมเนียต่ำและหลังจากผ่านการเซนตริฟิวจ์ 2 ครั้ง

Table 4. General properties of DPNR and NR-LA latex

Properties *	NR-LA	DPNR
DRC (%)	60.38	60.41
TSC (%)	61.59	61.36
pH	10.03	9.23
Viscosity (cps)	94.0	72.0
Surface tension (dyne/cm)	44.0	34.5
MST (sec)	720	2,426
Average Particle size (μm)	0.827	0.818
Molecular weight (g/mol)	6.92×10^5	6.71×10^5

* After storage for 0-2 weeks

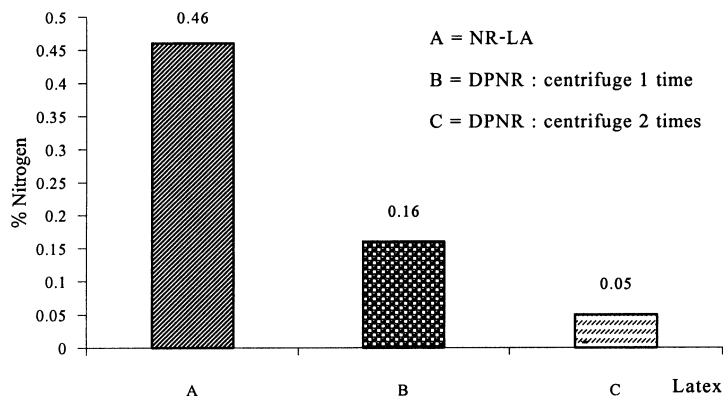


Figure 2. Nitrogen contents in NR-LA and DPNR.

ปริมาณไนโตรเจนลดลง 89% จากน้ำยางข้นแอมโมเนียต่ำ โดยปริมาณไนโตรเจนที่เหลืออยู่ 0.05% ใกล้เคียงกับวิธีที่เตรียมโดย Tanaka และคณะ (1996) ซึ่งใช้น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60% HA) ที่ผลิตในมาเลเซีย มีปริมาณไนโตรเจนเหลืออยู่ 0.02% แสดงว่าเอนไซม์ KAO Protease สามารถย่อยสลายโปรตีนออกจากผิวของอนุภาคยางให้ละลายน้ำออกไปได้ (ที่ pH 9.5-10) แล้วถูกแยกออกมารวมกับหางน้ำยางในขณะที่เซนตริฟิวจ์ มีผลทำให้โอกาสเกิดภูมิแพ้ในยางลดลงได้ ส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยน้ำยางโปรตีนต่ำมีค่าต่ำกว่าน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียต่ำเล็กน้อย การกระจายของอนุภาคยางธรรมชาติเป็นแบบ Polydispersion (Figure 3) และลักษณะของพีคเป็นไหล่ (shoulder) ตรงอนุภาค 0.3-0.4 μm และอนุภาคใหญ่กว่า 2 μm เนื่องจากยางธรรมชาติมีความสามารถในการเกาะติดกันดี ขนาดอนุภาคยางที่มีขนาดเล็กบางส่วนมาเกาะติด

กัน (Archer *et al.*, 1963) ผลลัพธ์ของพลังงานผลึกบนผิวอนุภาคยางมีค่าน้อยกว่าพลังงานดูด (Nithi-Uthai, 1977) ดังนั้นอนุภาคของยางในช่วงของอนุภาคดังกล่าว จะมารวมตัวกัน โดยเฉพาะในการเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำ มีการนำน้ำยางไปเซนตริฟิวจ์ จะเห็นลักษณะของพีคเป็นไหล่ค่อนข้างชัดเจน

2. สมบัติของพอลิสไตรีนอิมัลชัน

สไตรีนมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซึ่มมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์เป็นพอลิเมอร์ (% conversion) ประมาณ 98% โดยน้ำหนัก สมบัติทั่วไปของพอลิสไตรีนอิมัลชันที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันดังแสดงใน Table 5 จะเห็นว่าปริมาณของแข็งทั้งหมด (25%) มีค่าต่ำกว่าน้ำยางธรรมชาติ (NR-LA และ DPNR) ประมาณ 2.4 เท่า เนื่องจากสไตรีนเป็นพอลิเมอร์

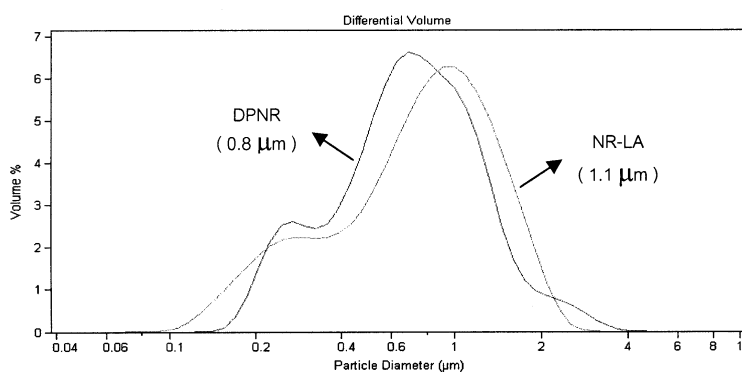


Figure 3. Particle size distribution curve of NR-LA and DPNR latex.

Table 5. General properties of Polystyrene emulsion

Properties	Amounts
TSC (%)	25.0
Conversion (%)	98.15
Viscosity (cps)	23.5
pH	8.04
Surface tension (dyne/cm)	69.0
Average Particle size (μm)	0.118
Molecular weight (g/mol)	7.58×10^5

ที่แข็ง การเตรียมให้มีปริมาณของแข็งที่สูงจะทำให้ความหนืดของอิมัลชันสูง การนำพอลิสไตรีนมาผสมกับยางธรรมชาติจะเข้ากันไม่ดี จะเกิดการแยกชั้นได้ โดยค่าความหนืดของสไตรีนอิมัลชันมีค่าความหนืด (23.5 cps) ต่ำกว่านํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและนํ้ายางโปรตีนต่ำประมาณ 4 และ 3 เท่า ตามลำดับ พอลิสไตรีนอิมัลชัน มีความตึงผิวค่อนข้างสูง (69.0 dyne/cm) เมื่อเทียบกับนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและนํ้ายางโปรตีนต่ำ (44.0 และ 34.5 dyne/cm) ทำให้ไม่สามารถผสมเข้ากับยางธรรมชาติได้ทุกสัดส่วน และมีสภาพเป็นเบส (pH=8) น้อยกว่านํ้ายางธรรมชาติ (pH=9 ถึง 10) จึงจำเป็นต้องหาสัดส่วนผสมที่เหมาะสมในการผสมกับยางธรรมชาติ เพื่อให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์ม ป้องกันนํ้ายางเกิดการสูญเสียความเสถียรและเกิดการแยกชั้น สำหรับนํ้าหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีน (\bar{M}_v) ตรวจสอบโดยวิธีการวัดความหนืด (7.58×10^5 g/mol) มีค่าความแตกต่างประมาณ 0.66×10^5 และ 0.87×10^5 ตาม

ลำดับจากยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียต่ำและยางโปรตีนต่ำ สามารถนำพอลิสไตรีนมาผสมกับนํ้ายางธรรมชาติเพื่อศึกษาสมบัติของแผ่นฟิล์ม ส่วนการกระจายของขนาดอนุภาคพอลิสไตรีนอิมัลชัน มีค่าค่อนข้างแคบ (Figure 4) เป็นแบบ monodispersion ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (0.118 μm) เล็กกว่าขนาดอนุภาคของนํ้ายางธรรมชาติประมาณ 7 เท่า มีผลทำให้อนุภาคของสไตรีนที่มีขนาดเล็กสามารถแทรกเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างของอนุภาคยางธรรมชาติ ทำให้แผ่นฟิล์มยางมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

3. สมบัติของแผ่นฟิล์มยาง

แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากการผสมระหว่างนํ้ายางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชันในอัตราส่วนคือ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 w/w ได้แผ่นฟิล์มมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน สีค่อนข้างขาว ผิวเรียบ และแข็งขึ้นตามปริมาณพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น สำหรับอัตราส่วนระหว่าง

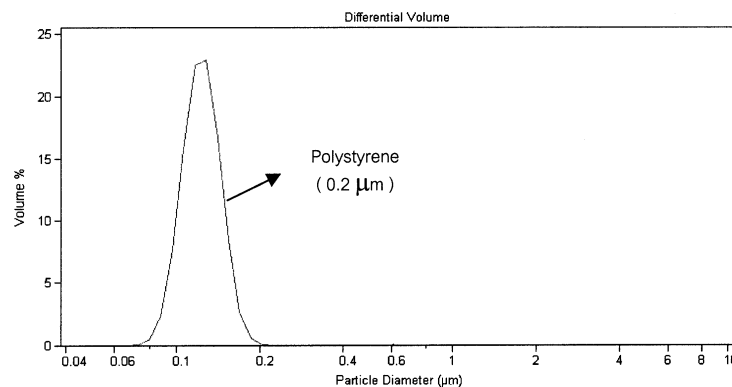


Figure 4. Particle size distribution curve of Polystyrene emulsion.

น้ำยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน เท่ากับ 75/25 และ 70/30 w/w พบว่าลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ได้ค่อนข้างแข็ง ติดแบบพิมพ์ และมีรอยแยกจากกัน ทำนองเดียวกับแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากสไตรีน/บิทาไดอีนที่มีสัดส่วนของสไตรีนเพิ่มขึ้นจะมีลักษณะเกิดรอยแยกจากกัน (Blackley, 1997) นอกจากนี้เวลาดึงแผ่นฟิล์มออกจากแบบพิมพ์จะขาดง่าย ดังนั้นอัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักพอลิเมอร์ระหว่างปริมาณน้ำยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชันที่เหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์แบบซูปเพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มยางที่ใช้ในการวิจัยนี้คือ NR/PS = 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 w/w

1. สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและน้ำยางโปรตีนต่ำ

สมบัติมอดูลัส ความทนทานต่อแรงดึงจนขาด ความทนทานต่อการยืดจนขาด และสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและน้ำยางโปรตีนต่ำ ดังแสดงใน Table 6 พบว่า 300% มอดูลัส, 500% มอดูลัส และความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางโปรตีนต่ำ มีค่าต่ำกว่าแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง เนื่องจากน้ำยางโปรตีนต่ำมีการกำจัดโปรตีนบางส่วนออกด้วยเอมไซม์ การเกิดพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของยางโปรตีนต่ำจะมีค่าน้อยลง (เจริญ, 2542) ทำให้สมบัติทางฟิสิกส์ของยางมีค่าลดลง ทำนองเดียวกันความทนทานต่อการยืดจนขาดของแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางโปรตีนต่ำ มีค่าสูงกว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียม

จากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่ง สำหรับสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางโปรตีนต่ำ มีค่าต่ำกว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ เนื่องจากโปรตีนบนอนุภาคยางมีปริมาณน้อยลงทำให้ความสามารถในการเกาะติดผิวของยางกับวัสดุอื่นลดลงด้วย

2. สมบัติทางกายภาพของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติผสมกับพอลิสไตรีนอิมัลชันในอัตราส่วนต่าง ๆ

2.1 สมบัติมอดูลัส

สมบัติ 300% มอดูลัส และ 500% มอดูลัสของแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากการผสมน้ำยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชันในอัตราส่วน 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 w/w ทั้งก่อนและหลังการบ่มเร่งยางที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง (Figure 5-6) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสไตรีนที่ผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็ง การผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำมีค่ามอดูลัสที่สูงกว่าการผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในน้ำยางโปรตีนต่ำ เนื่องจากในน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำจะมีโปรตีนอยู่ที่ผิวของอนุภาคยางมากกว่าอนุภาคของน้ำยางโปรตีนต่ำ ทำให้ยางมีพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลยางสูงกว่า (เจริญ, 2542) ดังนั้นสมบัติ 300% และ 500% มอดูลัสของแผ่นฟิล์มยางชนิดที่เตรียมจากน้ำยางชั้นแอมโมเนียต่ำผสมกับสไตรีนอิมัลชันจึงมีค่าสูงกว่า หลังบ่มเร่งค่ามอดูลัสของยางจะสูงกว่าก่อนบ่มเร่ง เนื่องจากกัมมะถันอิสระที่มีอยู่ในยางเกิดพันธะเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น (Brydson, 1978) ทำให้ค่ามอดูลัสของยางมีค่าสูงขึ้น

Table 6. Physical properties of DPNR and NR-LA films

Properties	NR-LA		DPNR	
	Before age	After age*	Before age	After age*
300 % Modulus (MPa)	1.72±0.24	2.51±0.17	1.03±0.28	1.39±0.19
500 % Modulus (MPa)	2.75±0.30	6.55±0.20	1.46±0.32	2.16±0.12
Tensile Strength (MPa)	29.38±1.40	21.47±1.37	23.20±1.07	17.46±1.50
Elongation at break (%)	811±32	612±25	992±37	762±15
Friction coefficient	1.21	**	0.82	**

*At 100°C for 22 hrs.

**No results

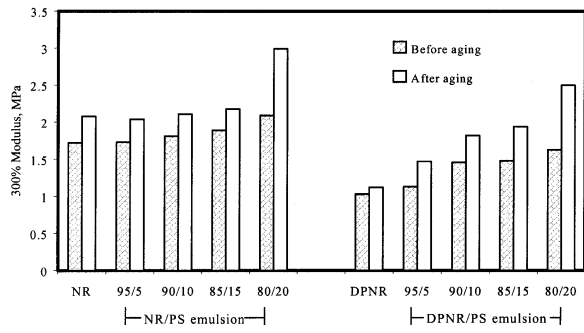


Figure 5. 300% Modulus of rubber blended films (before and after aging at 100°C, 22 hr).

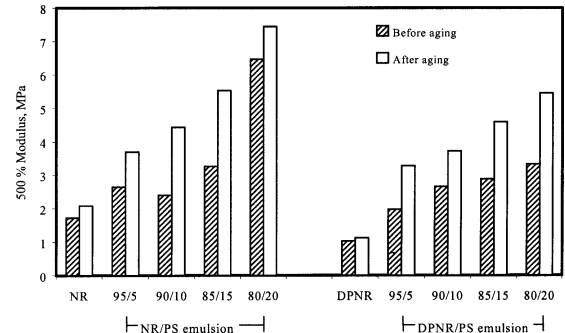


Figure 6. 500% Modulus of rubber blended films (before and after aging at 100°C, 22 hr).

2.2 สมบัติความทนทานต่อแรงดึงจนขาด

พอลิสไตรีนที่ผสมในยางธรรมชาติปริมาณน้อย (5% w/w) สามารถเกิดพันธะกับโมเลกุลของยางช่วยเพิ่มความแข็งแรงแก่ยางธรรมชาติ (Fanta, 1973) ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของแผ่นฟิล์มยางจะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นถึงระดับหนึ่ง หากเพิ่มปริมาณของพอลิสไตรีนต่อไปอีก ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดจะมีค่าลดต่ำลงซึ่งให้ผลทำนองเดียวกับการกราฟต์พอลิสไตรีนบนยางธรรมชาติที่เป็นโครงสร้างหลัก (Baker, 1988) การผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในนํ้ายางโปรตีนต่ำ จะให้แผ่นฟิล์มยางที่มีค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดต่ำกว่าการผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ เนื่องจากยางที่มีปริมาณโปรตีนต่ำกว่ามีการวัลคาไนซ์ที่ช้า มีพันธะเกิดขึ้นน้อยกว่าจึงมีความแข็งแรงต่ำกว่า (เจริญ, 2542) ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากการผสมนํ้ายางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชันเท่ากับ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 w/w ทั้งก่อนและหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง (Figure 7) มีแนวโน้มลดลงตามสัดส่วนของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่แข็งไม่สามารถยืดหยุ่นได้ดีเหมือนยางธรรมชาติ และแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติ พันธะที่ยึดติดกับยางธรรมชาติไม่แข็งแรง (สมยศ, 2544) ทำให้เมื่อปริมาณของพอลิสไตรีนเพิ่มขึ้น ความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของยางจึงมีค่าลดลงทำนองเดียวกับการเคลือบยางด้วยอิมัลชันของอะคริลิกโคพอลิเมอร์ (NeoCry A-45) กับอิมัลชัน

ของอะคริลิกสไตรีนโคพอลิเมอร์ (NeoCry A-633X) ที่มีความเข้มข้น 2-5% (จุฑาทิพย์, 2546) อุณหภูมิในการบ่มเร่งยางมีผลต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางทำนองเดียวกับถุงมือยางที่เคลือบด้วยสไตรีนบลิคโคพอลิเมอร์ (กฤษณี, 2546) โดยที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของยางจะลดลง การที่พอลิสไตรีนจะไม่ทนทานต่อความร้อน เนื่องจากมีสมบัติเป็นเทอร์โมพลาสติก ทำให้พันธะระหว่างโมเลกุลของยางไม่แข็งแรงและถูกทำลายได้ง่าย ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดของยางหลังบ่มเร่งจึงมีค่าลดลง นอกจากนี้การผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในนํ้ายางโปรตีนต่ำมีผลทำให้ค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดต่ำกว่าการผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ เนื่องจากความแตกต่างของความดึงผิวระหว่างนํ้ายางโปรตีนต่ำกับพอลิสไตรีนอิมัลชันมีค่ามากกว่านํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำกับพอลิสไตรีนอิมัลชันจึงมีผลทำให้พอลิสไตรีนอิมัลชันผสมในนํ้ายางโปรตีนต่ำเข้ากันได้น้อยกว่า และนํ้ายางโปรตีนต่ำมีการกำจัดโปรตีนที่ผิวของอนุภาคยางออกบางส่วนโดยการย่อยด้วยเอนไซม์ ทำให้ความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มวัลคาไนซ์ลดต่ำลงซึ่งให้ผลทำนองเดียวกับสมบัติของถุงมือยางจากนํ้ายางโปรตีนต่ำซึ่งย่อยด้วยเอนไซม์อัลคาเลส (ไพโรจน์, 2541)

2.3 สมบัติความทนทานต่อการยืดจนขาด

การผสมนํ้ายางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนอิมัลชันเท่ากับ 95/5, 90/10, 85/15 และ 80/20 w/w มีแนวโน้มของสมบัติความทนทานต่อการยืดจนขาดของแผ่นฟิล์มยางลดลงตามปริมาณพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น ทั้ง

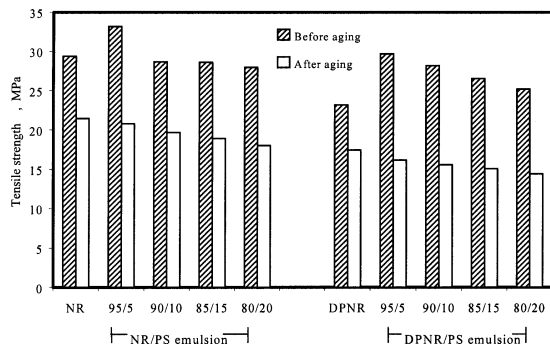


Figure 7. Tensile strength of rubber blended films (before and after aging at 100°C, 22 hr).

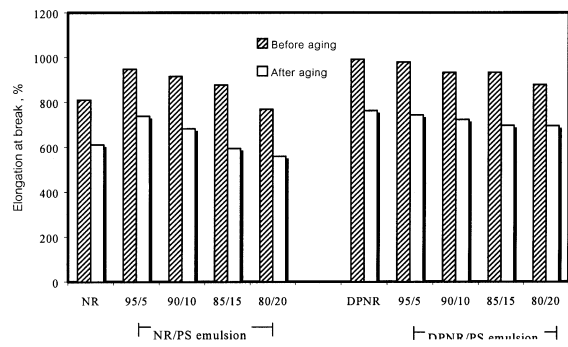


Figure 8. Elongation at break of rubber blended films (before and after aging at 100°C, 22 hr).

ก่อนและหลังบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง (Figure 8) โดยการผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในน้ำยางโปรตีนต่ำ จะมีค่าความทนทานต่อการยืดจนขาดสูงกว่าการผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันในน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำทุกอัตราส่วน เนื่องจากยางโปรตีนต่ำมีพันธะเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลน้อยกว่ายางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ จึงทำให้สามารถยืดได้มากกว่า (เจริญ, 2542) และการที่พอลิสไตรีนเป็นเทอร์โมพลาสติกมีค่า T_g ประมาณ 100°C (Stevens, 1999) ดังนั้นที่อุณหภูมิห้องอนุภาคของพอลิเมอร์นี้จะแข็งไม่มีความยืดหยุ่น ทำใหยางธรรมชาติที่ผสมพอลิสไตรีนมีค่าความยืดหยุ่นลดลง ความทนทานต่อการยืดจนขาดมีค่าลดต่ำลงด้วย ซึ่งให้ผลทำนองเดียวกับการผสมพอลิเมธิลเมทาครีเลทในยางธรรมชาติ การเคลือบแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติกราฟต์ด้วยเมธิลเมทา-

ครีเลท (Kovuttikulrangsie *et al.*, 2004) หรือการเคลือบถุงมือยางด้วยอะครีลิกอิมัลชันที่ความเข้มข้น 2-4% (จุฑาทิพย์, 2546)

2.4 ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน

แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางธรรมชาติผสมกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน ในอัตราส่วนเท่ากับ 95/5, 90/10 และ 85/15 w/w มีแนวโน้มของสัมประสิทธิ์ความเสียดทานของฟิล์มยางลดลง ตามสัดส่วนของพอลิสไตรีนที่เพิ่มขึ้น (Figure 9) เนื่องจากสไตรีนพอลิเมอร์เป็นเทอร์โมพลาสติก มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานน้อยกว่ายางธรรมชาติ (Holden, 1976) การผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันลงในน้ำยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นจึงทำให้บริเวณผิวยางมีความลื่นกว่าแผ่นฟิล์มที่ไม่ได้ผสมพอลิสไตรีนอิมัลชัน โดยค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานมีค่าต่ำลงทำนองเดียว

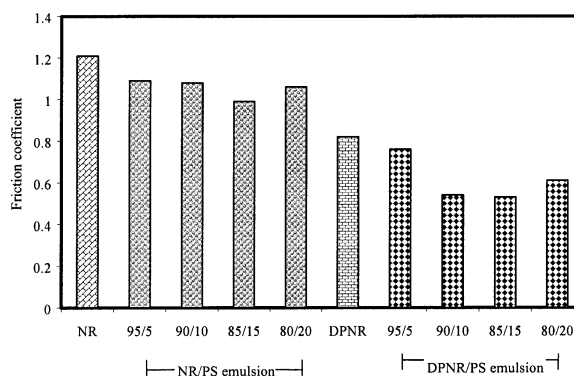


Figure 9. Friction coefficient of rubber blended films.

กับการผสมพอลิเมทิลเมทาคริเลทในนํ้ายางธรรมชาติ (เสาวนีย์, 2543) หรือการเคลือบถุงมือยางด้วยสไตรีนบลิคโคพอลิเมอร์ (กฤษณี, 2546) หรือการใช้อะคริลิกอิมัลชันเป็นสารเคลือบถุงมือยาง (จุฑาทิพย์, 2546) สำหรับการผสมนํ้ายางธรรมชาติกับพอลิไสตรีนอิมัลชันในสัดส่วนเท่ากับ 80/20 w/w มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานเพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิไสตรีนอิมัลชันมีความตึงผิวสูงกว่ายางธรรมชาติ ดังนั้นการผสมพอลิไสตรีนอิมัลชันที่ปริมาณมากขึ้นถึงจุดหนึ่งความเข้ากันได้ระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิไสตรีนจะลดน้อยลง เป็นผลให้เกิดการแยกชั้นระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิไสตรีนอิมัลชันขึ้น และอนุภาคของพอลิไสตรีนไม่มีพันธะเชื่อมโยงที่แข็งแรงกับยางธรรมชาติ ดังนั้นโอกาสที่พอลิไสตรีนจะแยกออก

จากผิวหน้ายางจะเกิดขึ้นได้ง่าย (สมยศ, 2544) ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานที่วัดได้มีค่าลดลงต่ำกว่าการใส่สไตรีนในปริมาณ 15 ส่วนโดยน้ำหนัก

4. โปรตีนในแผ่นฟิล์มยาง

โปรตีนที่ละลายน้ำในแผ่นฟิล์มยางตรวจสอบโดยวิธี Lowry ด้วยการนำของเหลวที่ได้จากการสกัดไปเซนตริฟิวจ์ด้วยความเร็ว 500 รอบ/นาที แยกส่วนที่ไม่ต้องการซึ่งอยู่ก้นภาชนะออก หาปริมาณโปรตีนจากกราฟมาตรฐานซึ่งมี bovine serum albumin (BSA) เป็นสารโปรตีนมาตรฐาน ค่าความชันของกราฟมาตรฐานเท่ากับ 0.0091 (Figure 10) ปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำของแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ นํ้ายางโปรตีนต่ำ

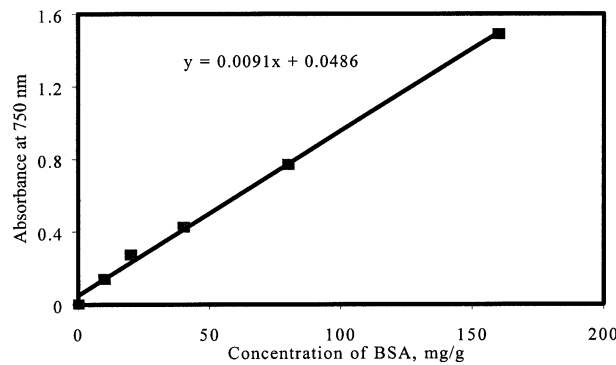


Figure 10. Standard calibration curve of standard protein (Bovine serum albumin, BSA)

Table 7. Proteins content in DPNR, NR-LA, NR/PS and DPNR/PS films.

NR / PS	Protein (µg/g)
100/0 (NR)	215.05
95/5	47.73
90/10	50.82
85/15	45.96
80/20	60.75
DPNR / PS	Protein (µg/g)
100/0 (DPNR)	47.40
95/5	22.42
90/10	20.57
85/15	23.76
80/20	21.26

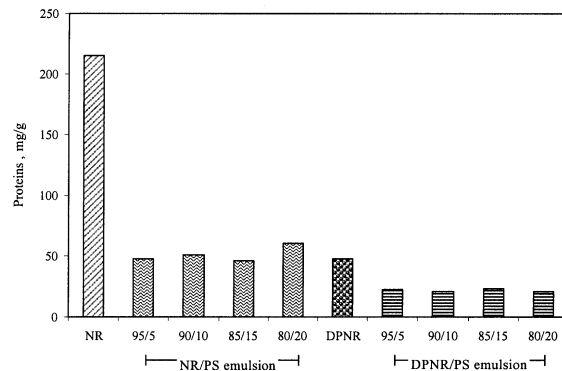


Figure 11. Water-soluble protein contents of rubber blended films.

และน้ำยางธรรมชาติผสมกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน ดังแสดงใน Table 7 จะเห็นว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำมากกว่า 200 $\mu\text{g/g}$ ซึ่งเป็นปริมาณที่สูงเกินจากที่ประกาศในองค์การอาหารและยาแห่งชาติของสหรัฐอเมริกา (Food and Drug Administration หรือ FDA) (จิตต์ลัดดา, 2543) ทำให้เกิดภูมิแพ้แก่ผู้ที่สัมผัสได้ (เสาวนีย์, 2543) ส่วนยางโปรตีนต่ำจะมีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำลดลงประมาณ 78% จากแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ และมีค่าต่ำกว่าถุงมือทางการแพทย์ที่จำหน่ายในท้องตลาดยี่ห้อ SAS, Micro-Rough ZMR 19, Johnson & Johnson Hand care หรือ Mediglove ซึ่งมีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำอยู่ในช่วง 530-1200 $\mu\text{g/g}$ (ไพโรจน์, 2541) การที่โปรตีนส่วนใหญ่ที่ละลายน้ำได้ตรงผิวของอนุภาคยางและในเซอรุ่มได้ถูกสกัดออกไปในช่วงที่เซนตริฟิวจ์ในการเตรียมน้ำยางโปรตีนต่ำ ทำให้มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำลดลง สำหรับแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำผสมกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำลดลง (ประมาณ 72-78%) จากแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำที่ไม่ได้ผสมพอลิสไตรีนอิมัลชัน โดยปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำมีค่าอยู่ในช่วง 45.96-60.75 $\mu\text{g/g}$ ทำให้โอกาสเกิดภูมิแพ้แก่ผู้ที่สัมผัสลดลงได้ (เสาวนีย์, 2543) แผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากการผสมระหว่างน้ำยางโปรตีนต่ำกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน มีค่าปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำอยู่ในช่วง 20.57-23.76 $\mu\text{g/g}$ ลดลงจากแผ่นฟิล์มยางโปรตีนต่ำที่ไม่ได้ผสม

พอลิสไตรีน ประมาณ 50-57% และมีค่าต่ำกว่าการใช้ยางธรรมชาติเคลือบด้วยอะคริลิกอิมัลชัน (จุฑาทิพย์, 2546)

5. แผ่นฟิล์มยางที่เหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์แบบซูป

5.1 สมบัติผลิตภัณฑ์ยางมาตรฐาน ASTM

ผลิตภัณฑ์แบบซูปประเภทถุงมือที่ใช้ทางการแพทย์ เช่น ถุงมือผ่าตัดและถุงมือตรวจ มีกำหนดในมาตรฐาน ASTM D3577 และ ASTM D3578 ตามลำดับ โดยมาตรฐาน ASTM D3577 กำหนดสมบัติทางฟิสิกส์ก่อนบ่มแรง คือ 500% มอดูลัส มีค่าไม่เกิน 5.5 MPa ความทนทานต่อแรงดึงจนขาดมีค่าไม่น้อยกว่า 24 MPa และความทนทานต่อการยืดจนขาดมีค่าไม่น้อยกว่า 750% หลังจากบ่มแรงยางที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง กำหนดให้ความทนทานต่อแรงดึงจนขาดไม่น้อยกว่า 18 MPa และความทนทานต่อการยืดจนขาดมีค่าไม่น้อยกว่า 560% ส่วนมาตรฐาน ASTM D3578 กำหนดสมบัติให้ฟิสิกส์ก่อนบ่มแรงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงจนขาดไม่น้อยกว่า 21 MPa ความทนทานต่อการยืดจนขาดมีค่าไม่น้อยกว่า 700% และหลังบ่มแรงยางที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 ชั่วโมง กำหนดให้ความทนทานต่อแรงดึงจนขาดไม่น้อยกว่า 16 MPa และค่าความทนทานต่อการยืดจนขาดไม่น้อยกว่า 500%

5.2 แผ่นฟิล์มยางที่ผ่านมาตรฐาน ASTM

แผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ น้ำยางโปรตีนต่ำ และน้ำยางธรรมชาติผสมพอลิสไตรีนอิมัลชันมีสมบัติทางฟิสิกส์ (ค่าโมดูลัส ความ

ทนทานต่อแรงดึงจนขาด และความทนทานต่อการยืดจนขาด) ที่ผ่านและไม่ผ่านมาตรฐาน ASTM D3577 และ ASTM D3578 ดังแสดงใน Table 8-9

แผ่นฟิล์มยางที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านมาตรฐาน ASTM D3577 คือ

1. แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ
2. แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากการผสมระหว่างนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำกับพอลิस्टาไร์นอิมัลชันที่อัตราส่วนปริมาณยางธรรมชาติกับสไตร์นตั้งแต่ 95/5 ถึง 85/15 w/w

ส่วนแผ่นฟิล์มที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านมาตรฐาน ASTM D3578 คือ

1. แผ่นฟิล์มที่เตรียมจากนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำและนํ้ายางโปรตีนต่ำ
2. แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จากการผสมระหว่างนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำกับพอลิस्टาไร์นอิมัลชัน ที่

อัตราส่วนปริมาณยางธรรมชาติกับสไตร์นตั้งแต่ 95/5 ถึง 80/20 w/w

3. แผ่นฟิล์มที่เตรียมได้จากการผสมระหว่างนํ้ายางโปรตีนต่ำกับพอลิस्टาไร์นอิมัลชันที่อัตราส่วนปริมาณยางธรรมชาติกับสไตร์น 95/5 w/w

สำหรับแผ่นฟิล์มยางที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านมาตรฐาน ASTM D3577 มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำต่ำกว่า 50 µg/g ซึ่งเป็นระดับที่ก่อให้เกิดอาการแพ้ น้อยมาก (Dalrymple *et al.*, 1992) และสัมประสิทธิ์ความเสียหาย มีค่าน้อยกว่าแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากธรรมชาติแอมโมเนียต่ำประมาณ 10%

ส่วนแผ่นฟิล์มยางที่มีสมบัติทางฟิสิกส์ผ่านมาตรฐาน ASTM D3578 มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำต่ำกว่า 50 µg/g ค่าสัมประสิทธิ์ความเสียหายของแผ่นฟิล์มที่อัตราส่วนผสมของปริมาณยางธรรมชาติต่อสไตร์น 95/5 ถึง 80/20 w/w มีค่าน้อยกว่า (ลึกลงกว่า) แผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากนํ้ายางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำประมาณ

Table 8. The physical properties of rubber film pass/fail ASTM D3577 specification

Properties	500% Modulus (before aging)						T.S. (before, after aging)				%E.B. (before, after aging)				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
NR	▽	-	-	-	-	▽,▽	-	-	-	-	▽,▽	-	-	-	-
DPNR	▽	-	-	-	-	□,□	-	-	-	-	▽,▽	-	-	-	-
NR/PS emulsion	-	▽	▽	▽	□	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽
DPNR/PS emulsion	-	▽	▽	▽	▽	-	▽,□	▽,□	▽,□	▽,□	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽

Note: ▽ pass □ fail - no result

Table 9. The physical properties of rubber film pass/fail ASTM D3578 specification

Properties	T.S. (before, after aging)					%E.B. (before, after aging)				
	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20
NR	▽,▽	-	-	-	-	▽,▽	-	-	-	-
DPNR	▽,▽	-	-	-	-	▽,▽	-	-	-	-
NR/PS emulsion	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽
DPNR/PS emulsion	-	▽,▽	▽,□	▽,□	▽,□	-	▽,▽	▽,▽	▽,▽	▽,▽

Note: ▽ pass □ fail - no result

10-20% และแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากอัตราส่วนผสมของปริมาณยางธรรมชาติต่อสไตรีน 95/5 w/w มีค่าสัมประสิทธิ์ความเสียดทานน้อยกว่า (ลื่นกว่า) แผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางข้นแอมโมเนียต่ำ ประมาณ 37% หรือลื่นกว่าแผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางโปรตีนต่ำ ประมาณ 7%

สรุป

น้ำยางธรรมชาติ (NR-LA และ DPNR) ผสมกับพอลิสไตรีนอิมัลชัน (PS) ได้แผ่นฟิล์มเนื้อเดียวกัน ที่สัดส่วนการผสมของพอลิสไตรีนสูงสุดเท่ากับ 20% w/w สมบัติฟิสิกส์ของแผ่นฟิล์มยางมีค่ามอดูลัสเพิ่มสูงขึ้นทั้งก่อนและหลังบ่มแรง ส่วนสมบัติความทนทานต่อแรงดึงและความทนทานต่อการยืดจนขาดของแผ่นฟิล์มยางจะมีค่าเพิ่มขึ้นที่สัดส่วนการผสมของ NR/PS = 95/5 w/w และมีแนวโน้มค่อยๆ ลดลงตามสัดส่วนของพอลิสไตรีนที่ผสมเพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์ความเสียดทานของแผ่นฟิล์มยางมีค่าลดลงหรือลื่นขึ้นตามสัดส่วนผสมของพอลิสไตรีน แผ่นฟิล์มยางที่เตรียมจากน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียต่ำมีปริมาณโปรตีนสูงกว่ามาตรฐาน FDA (มากกว่า 200 $\mu\text{g/g}$) ส่วนแผ่นฟิล์มยาง DPNR, NR/PS และ DPNR/PS มีปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำผ่านมาตรฐานของ FDA (ต่ำกว่า 60 $\mu\text{g/g}$) ส่วนผสมสูงสุดของพอลิสไตรีนอิมัลชันที่ผสมในน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียต่ำซึ่งให้แผ่นฟิล์มยางผ่านมาตรฐานถุงมือผ่าตัด (ASTM D3577) และถุงมือตรวจ (ASTM D3578) มีค่าเท่ากับ 15% w/w และ 20% w/w ตามลำดับ ส่วนการผสมพอลิสไตรีนในยางธรรมชาติโปรตีนต่ำจะสามารถผ่านเฉพาะมาตรฐานถุงมือผ่าตัด (ASTM D3577) ที่สัดส่วนผสมของพอลิสไตรีน $\leq 5\%$ w/w

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณบริษัท KAO Industrial (Thailand) ที่ให้ความอนุเคราะห์เอ็นไซม์ไคโยยโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ได้ให้ทุนสนับสนุนในการวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- กฤษณี สุวรรณสังข์. 2546. การเตรียมถุงมือไร้แบ่งโดยการเคลือบด้วยสารโคพอลิเมอร์แบบบลิออค. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- เจริญ อินทร์คง. 2542. น้ำยางโปรตีนต่ำผสมเมทิลเมทาโครเลทเพื่อทำผลิตภัณฑ์แบบซูป. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- จุฑาทิพย์ อาจขมภู. 2546. การเตรียมถุงมือไร้แบ่งโดยวิธีการเคลือบด้วยอะคริลิกอิมัลชัน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- จิตต์ลัดดา ศักดาภิวัฒน์ชัย. 2543. การแพทย์ยางธรรมชาติ. ว. ยางพารา, 20(3): 82.
- นุชนาฏ ณ ระนอง. 2541. ปริมาณโปรตีนในผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติ. ว. ยางพารา, 10(3): 49.
- บุญธรรม นิธิอุทัย. 2532. ปฏิบัติการเทคโนโลยีน้ำยาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้. หน้า 48.
- บุญธรรม นิธิอุทัย และ ปรีชา บ้องภัย. 2534. ปฏิบัติการเทคโนโลยียาง. คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้. หน้า 35.
- ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ เสาวนีย์ ก่ออุฎกธวัชชัย กิตติ ตั้งคำ. 2541. การทำถุงมือยางจากน้ำยางโปรตีนต่ำ รายงานวิจัย คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- ภูวนาท ไวการา. 2541. การทำถุงมือไร้แบ่งด้วยวิธีคลอริเนชัน. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- ภวิวัฒน์ วิฑูรปกรณ์. 2535. ลู่ทางการขยายตลาดของอุตสาหกรรมยาง. ว. ยางพารา, 12(3): 126-139.
- สมยศ ทัดรัตน์. 2544. การลดความเสียดทานของแผ่นฟิล์มยางธรรมชาติโดยการยืดติดเม็ดอนุภาค. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.
- เสาวนีย์ ก่ออุฎกธวัชชัย. 2543. ภูมิแพ้จากน้ำยาง. ว.ยางและพอลิเมอร์, 4(4): 1-5.
- เสาวนีย์ ก่ออุฎกธวัชชัย และไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์. 2543. การปรับสมบัติน้ำยางธรรมชาติเพื่อทำผลิตภัณฑ์แบบซูป. รายงานวิจัย คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มอ. บัณฑิตานี้.

- Archer, B.L. Barnard, D. Cockbain., E.G. Dickenson, P.B. and McMullen, A.I., 1963, in *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, Bateman, L. editor, John Wiley & sons, New York, p.41.
- ASTM D412-98a. 2000. Test Methods for Vul. Rubb. and Thermoplastic Elastomer-Tension, Vol. 9.01.
- ASTM D573-99. 2000. Test Methods for Rubber - Deterioration in an Oven, Vol. 9.01.
- ASTM D1076-97. 2000. Specification for Rubber-Concentrated, Vol.9.01.
- ASTM D3533-90. 1996. Standard Test Method for Rubber: Nitrogen Content, Vol.09.01.
- ASTM D3577. 2000. Standard Specification for Rubber Surgical Gloves, Vol.09:02.
- ASTM D3578. 2000. Standard Specification for Rubber Examination Gloves, Vol.09:02.
- ASTM D5712. 2000. Standard Test Method for the Analysis of Aqueous Extractable Protein in Natural Rubber and Its Products Using the Modified Lowry Method, Vol.09:02.
- Baker, C.S.L. 1988. In *Handbook of Elastomer*, Anil K.B., Haward L.S. editor, New York, p.55.
- Blackley, D.C. 1966. *High Polymer Latices*, Vol.1., Chapman & Hall, London, p.221.
- Blackley, D.C. 1997. *High Polymer Latices*, Vol.2., Chapman & Hall, London, p.310.
- Bryson, J.A. 1978. *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers Ltd. London, p.194.
- Chin, P.S. Cheng, W.P. Lan, C.M. and Pong, K.S. 1974. *Deproteinised Natural Rubber Latex*, Proceeding Rubber Research Institute of Malaysia Planters Conference, p.252-262.
- Dalrymple, S.J. and Audley, B.G. 1992. Allergenic Protein in Level. *Rubber Development*, 45(2/3): 51-60.
- Esemplare, P.E. and Beeferman, D. 1976. "Rubber Articles having Improved Slip Coating", U.S. Patent 3,967,014.
- Fanta, G.F. 1973. in *Block and Graft Copolymerisation*, Ceresa, R.J., editor, John Wiley & sons, New York, Vol.1, p.19.
- Holden, G., 1973. in *Block and Graft Copolymerisation*, Ceresa, R.J., editor, John Wiley & sons, New York, Vol.1, p.136.
- Hourston, D.J. and Romaine, J. 1989. *Modification of Natural Rubber Latex-I. Natural Rubber-Polystyrene Composite Latices Synthesized using an Amine-Activated Hydroperoxide*, Eur. Polym. J., Vol.2, p.695.
- Ichikawa, N., Eng, Aik-Hwee and Tanaka, Y. 1993. *Properties of Deproteinised Natural Rubber Latex*, Proceeding International Rubber Technology Conference, Bahasa, Malaysia, p.101.
- Kavalir, J.J. and Anderson, EV. 1968. "Elastomeric Article Having a Slip Coating", U.S. Patent 3,411,982.
- Kovuttikulrangsie, S. Sahakaro, K. Intarakong, C. and Klinpituksa, P. 2004. *PMMA Blended and DPNR-g-PMMA Coated DPNR and NR-LA for Dipping Applications*, J. Appl. Polym. Sci., 93: 833-844.
- Lee, I.S. 1999. "Acrylic Emulsion Coating for Rubber Article" U.S. Patent 5,993,923.
- Joung, J.J. 1981. "Donable Surgeon's Glove Free of Inner Surface Lubricating Powder and Method of Making Same", U.S. Patent 4,304,008.
- Momose, A. 1986. "Powder Free Surgical Gloves", U.S. Patent 4,597,108.
- Nithi-Uthai, B. 1977. *Destabilization of Latices by Zinc Amine Complex*. Ph.D. Thesis, National College of Rubber Technology. London.
- Stevens, M.P. 1999. *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, Inc., p.72.
- Tanaka, *et al.* 1996. "Deproteinized Natural Rubber Latex and Its Production Process", US Patent 5,569,740.
- Tanaka, Y. Kawasaki, A. Hioli, Y. Lanamarn, E. and Shibata, K. 1995. *Highly Purified NR II of Small Particles*. Proc. International Rubber Conference, 26-27 October, Kobe, Japan, p.247.