การวัลคะไนซ์น้ำยางธรรมชาติโดยการใช้รังสีดีอย่างไร

ดรุณี วัชราเรืองวิทย์

การวัลคะไนซ์น้ำยางธรรมชาติโดยการใช้รังสี เป็นเทคนิคที่ให้ประโยชน์มากกว่าการวัลคะไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ วิธีการวัลคาไนซ์ด้วยรังสีนี้จะช่วยลดปริมาณโปรตีนที่มีอยู่ในน้ำยางลง ขณะที่ฉายรังสีไปที่น้ำยาง โปรตีนจะถูกกำจัดออกมาเป็นโปรตีนที่ละลายน้ำได้ (water soluble protein) ซึ่งใช้น้ำล้างออกได้ ดังนั้นจะเป็นการลดปัญหาการแพ้โปรตีนในน้ำยางธรรมชาติลง น้ำยางธรรมชาติที่ผ่านกรรมวิธีวัลคาไนซ์ด้วยรังสี (The radiation vulcanised natural rubber latex, RVNRL) จะเป็นอันตรายต่อร่างกายน้อยมาก และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับไนโตรซามีน (nitrosamine) ซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งอีกด้วย RVNRL จึงสามารถนำมาใช้ทำผลิตภัณฑ์ทุกชนิดที่ใช้กับร่างกายมนุษย์และใช้สัมผัสกับอาหารได้ นอกจากนี้ยังมีคุณสมบัติโปร่งแสงเหมาะสมสำหรับทำบอลลูนการที่มีคุณสมบัติที่ไม่ทำให้เกิดอาการแพ้จึงเหมาะสำหรับถุงมือยางสำหรับตรวจโรค ทำถุงยางอนามัย ทำหัวนมยางและทำอุปกรณ์ทางการแพทย์อื่นๆ การวัลคะไนซ์น้ำยางโดยการฉายรังสีนี้จะมีค่าใช้จ่ายสูงกว่าการวัลคะไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ แต่เมื่อเปรียบเทียบกับมูลค่าเพิ่มที่ได้จากผลิตภัณฑ์ทางการแพทย์และทางเภสัชกรรม รวมกับมูลค่าของสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการวัลคะไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ และประโยชน์ที่ได้รับสูงแล้วก็น่าจะตัดปัญหาค่าใช้จ่ายในการวัลคะไนซ์ด้วยวิธีนี้ออกไปได้

แต่ก่อนน้ำยางข้นธรรมชาติส่วนใหญ่จะใช้ทำถุงมือยาง โดยการจุ่มแบบถุงมือลงในสารละลายน้ำยางธรรมชาติ กระบวนการเตรียมสารละลายสำหรับจุ่มแบบ (solution dipping) ค่อนข้างยุ่งยาก เพราะในน้ำยางมีปริมาณของแข็ง (solids content) ต่ำมาก แต่มีความหนืดสูง เมื่อใช้ตัวทำละลายก็จะมีปัญหาในด้านความเป็นพิษของตัวทำละลาย และยังทำให้คุณสมบัติทางกายภาพและการทนทานต่อการบ่มเร่งอายุการใช้งาน (aging resistance) ของถุงมือยางต่ำมาก และยังมีความยุ่งยากเมื่อต้องนำแบบมือไปจุ่มในซัลเฟอร์โมโนคลอไรด์เพื่อให้เกิดการวัลคะไนซ์ขึ้น ต่อมาได้ใช้น้ำยางที่มีซัลเฟอร์และตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเร็วแขวนลอยผสมอยู่การวัลคะไนซ์เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วแต่สามารถควบคุมได้ การทำผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีนี้ทำได้ดีเหมือนกับการใช้น้ำยางพรีวัลคะไนซ์ (prevulcanization of latex) ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความทนแรงดึงขาดสูงและทนต่อการบ่มเร่งอายุการใช้งานได้ดี โดยการเติม antioxidants ที่เหมาะสม

RVNRL เป็นน้ำยางที่ผ่านกระบวนการวัลคะไนซ์โดยใช้รังสีแกมม่าจากโคบอล์ต 60 โดยไม่ต้องใช้สารเคมีในการทำปฏิกิริยา เช่น ซิ้งค์ออกไซด์, ไทยูแรมไดซัลไฟด์ (Thiuram disulfide) เป็นต้น แต่ต้องใช้ เซนซิไทเซอร์ (sensitiser) และสเตบิไลเซอร์ (stabiliser) ดังนั้นปัญหาการแพ้สารเคมีต่างๆ ที่ตกค้างจากตัวเร่งปฏิกิริยาและสารก่อมะเร็ง nitrosamine จะหมดไป ในการวัลคะไนซ์น้ำยางจะใช้รังสีประมาณ 250-350 กิโลเกรย์ (kGy) ซึ่งค่อนข้างสูง แต่เมื่อใช้นอร์มัล บิวทิล อะคริเลท (normal Butyl acrylate, nBA) เป็นเซ็นซิไทเซอร์ ปริมาณของรังสีที่ใช้ในการวัลคะไนซ์จะลดลงเหลือ 15 kGy โดยเติม nBA ลงในน้ำยางก่อนที่จะเติมโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ เพราะ nBA จะไปทำลายความคงตัว (desta bilisation) ของน้ำยาง และในระหว่างฉายรังสีปริมาณของแข็งในน้ำยางจะต้องควบคุมให้ค่าประมาณร้อยละ 52-53 สำหรับสูตรเฉพาะที่ใช้ในการทำ RVNRL แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 Ingredients for radiation vulcanisation

Ingredients	Parts per dry weight
60% Natural latex	100
50% nBA emulsion	5
10% KOH solution	0.3
1% Ammonia water	To 52% total solids

กระบวนการวัลคะไนซ์เกิดขึ้นโดยโมเลกุลของ nBA จะไปเกาะที่ rubber hydrocarbon chain ก่อนและเมื่อฉายรังสีแกมม่าเข้าไปจะทำให้เกิด crosslinks ขึ้นระหว่าง carbon-carbon bond จากนั้นก็จะเกิด polymerisation ขึ้นตรง chain ที่มี nBA เกาะอยู่ด้วย ซึ่งจะไปช่วยเสริมกับ crosslinked ของ carbon-carbon bond ทำให้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

กระบวนการทำ RVNRL นี้จะใช้ได้กับน้ำยางจากการหมุนเหวี่ยง (Centrifuged Latex) ที่มีคุณภาพสูง ซึ่งจะให้การทำผลิตภัณฑ์มีคุณภาพดีและอายุในการเก็บรักษา RVNRL ไว้ใช้งานนาน และถ้าต้องการให้ผลิตภัณฑ์มีความทนต่อสภาวะการบ่มเร่งอายุการใช้งาน ก็ควรจะเติม Trisnonylated phenyl phosphite (TNPP) เป็นตัว antioxidant ลงไป โดยทั่วๆ ไปจะใช้ในปริมาณ 2 ส่วนในยาง 100 ส่วน (phr) เกณฑ์มาตรฐานของน้ำยางจากการหมุนเหวี่ยงที่ใช้ในประเทศอินเดียในการทำ RVNRL มีคุณลักษณะและเกณฑ์กำหนดดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของ centrifuged latex ที่ใช้ในกระบวนการ RVNRL

ลำดับที่	คุณสมบัติ	เกณฑ์กำหนดมาตรฐาน
1	Dry rubber content (min)	60.0%
2	Non rubber solids (max)	1.5%
3	Alkalinity as ammonia (min)	0.6%
4	Mechanical stability time (min)	1000 sec
5	Volatile fatty acids no. (max)	0.04
6	KOH no. (max)	0.5
7	Coagulum content (max)	0.01%
8	Sludge content (max)	0.01%
9	Copper content (max)	4 ppm.
10	Manganese content (max)	trace
11	Magnesium content (max)	10 ppm
12	Colour and odour	Not objectionable

หลังจากผ่านรังสีแกมม่าแล้ว นำน้ำยางมาวิเคราะห์ทดสอบคุณสมบัติได้ข้อมูลดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 คุณสมบัติทางกายภาพของ RVNRL

คุณสมบัติ	เกณฑ์กำหนด
Dry rubber content	51.77%
Total solids	53.75%
Non rubber solids	1.98%
Ammonia	0.68%
Volatile fatty acids	0.04
KOH no.	1.48
Mechanical stability time at (52% TS)	1240 sec
Coagulum	0.005%
Viscosity at 52% TS	30 cps
pH	10.10

จากตารางที่ 3 จะเห็นว่าค่า KOH no. ค่อนข้างสูงแต่เมื่อเกิดปฏิกิริยา hydrolysis ขึ้นกับ nBA ที่เหลือจะให้ acrylic acid ออกมา ดังนั้น KON no. ที่สูงก็จะไม่มีผลต่อความคงตัวของ RVNRL และยังได้ RVNRL ที่มีความหนืดต่ำ จึงใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องการลักษณะบางและทำโดยวิธีการจุ่มแบบได้ดี เหมาะสำหรับทำถุงยางอนามัยและถุงมือยางสำหรับการตรวจโรค หลังจากการผ่านรังสีแล้วจะมี nBA บางส่วนที่เหลือตกค้างอยู่ซึ่งจะทำให้ RVNRL ที่ได้มีกลิ่นของ nBA แต่เมื่อทิ้งไว้ระยะหนึ่งกลิ่นก็จะระเหยออกไป หรือถ้านำ NVRVL มาใช้ในทันทีระหว่างที่อบแบบของผลิตภัณฑ์ที่จุ่มในน้ำยางแล้ว nBA ก็จะระเหยออกไปหมด ผลิตภัณฑ์ที่ทำโดยวิธีการจุ่มแบบโดยตรงใน RVNRL นี้จะมีลักษณะคล้ายที่ทำจากน้ำยางที่ใช้กำมะถันเป็นตัววัลคะไนซ์ แต่จะดีกว่าตรงที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความสม่ำเสมอและสามารถใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่มีความบางมากด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับความหนาของผลิตภัณฑ์ ที่ทำด้วยการจุ่มแบบโดยตรงใน RVNRL และในน้ำยางที่ใช้ formic acid หรือ acetic acid หรือ calcium nitrate หรือ calcium chloride เป็นตัวทำให้ยางจับก้อน (coagulant) ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนว่ามีความหนาแตกต่างกันมากโดยดูได้ในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 Effect of the type of coagulant on dry RVNRL film thickness

Coagulant	Thickness of film, mm
Straight dipping	0.02
10% Calcium chloride	0.18
10% Calcium nitrate	0.14
10% Formic acid	0.14
10% Acetic acid	0.12

ผลิตภัณฑ์ที่ทำด้วยวิธีจุ่มแบบโดยทั่วไปการล้างและการอบแห้ง (leaching and drying) หลังจากวัลคะไนซ์จะมีผลทำให้ความทนแรงดึงขาดลดลง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก RVNRL จะมีความทนแรงดึงขาดสูงขึ้น ทั้งนี้เพราะในขณะที่ล้างนั้นจะช่วยกำจัดสารที่ไม่ใช่ยางแต่ละลายน้ำได้ ซึ่งเกาะติดอยู่ที่ผิวของยางหลุดออกมา ทำให้เนื้อยางเกาะติดกันดีจึงทำให้ความทนแรงดึงขาดสูงขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ทำด้วยวิธีจุ่มแบบจาก RVNRL ที่มี TNPP เป็น antioxidant ในปริมาณ 2 ส่วนใน 100 ส่วนของยางจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความทนต่อสภาวะการบ่มเร่งได้ดี โดยบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 70 °ซ เป็นเวลา 168 ชั่วโมง ผลการทดสอบในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 Tensile property of RVNRL films

Property	Before aging	After aging
Modulus at 100% (Mpa)	1.10	0.95
300% (Mpa)	1.64	1.30
500% (Mpa)	4.10	3.20
Tensile strength (Mpa)	31.47	28.45
Elongation at break %	842	752

ตารางที่ 6 Tensile property of single-use rubber examination gloves

Property	Before aging	After aging
Tensile strength, min (Mpa)	21	16
Elongation at break, min (%)	700	500

ผลการทดสอบเปรียบเทียบคุณสมบัติของถุงมือยางที่ทำจาก RVNRL และ prevulcanized natural rubber latex ที่ใช้ซัลเฟอร์เป็นตัววัลคะไนซ์ ปรากฏว่าให้ผลใกล้กัน แต่จากการวิจัยทางด้าน cytotoxicities โดยการสกัดสารพิษต่างๆ จากถุงมือยางที่ทำจากยางทั้ง 2 วิธี พบว่าถุงมือยางที่ทำจาก RVNRL มีสารที่ก่อให้เกิด cytotoxicities น้อยกว่าถุงมือยางที่ทำจาก sulphur prevulcanized latex แต่ถ้าเพิ่มเวลาในการล้างถุงมือยางนานขึ้น cytotoxicities ที่เกิดจากถุงมือยางทั้ง 2 วิธีจะลดลง

ปัญหาที่เกิดจากการแพ้โปรตีนที่มีในน้ำยางธรรมชาติ จากการวิเคราะห์พบว่าปริมาณโปรตีนที่สกัดจากฟิล์มของ RVNRL ที่ไม่ได้ผ่านการล้างจะมีปริมาณสูง เพราะการฉายรังสีจะทำให้โปรตีนที่ละลายน้ำได้ในยางเพิ่มขึ้น โดยรังสีจะไปทำลาย polypeptide chain แล้วทำให้โปรตีนออกมาก่อนมาเกาะอยู่ตามผิวของ rubber particle แต่จากการทดสอบภูมิแพ้ที่ผิวหนังพบว่าอาการแพ้ผลิตภัณฑ์จาก RVNRL น้อยกว่าการแพ้ผลิตภัณฑ์จากน้ำยางที่ใช้ซัลเฟอร์วัลคะไนซ์ วิธีกำจัดโปรตีนในผลิตภัณฑ์จาก RVNRL ที่ได้ผลดีคือการใช้เวลาในการล้างให้นานขึ้นและ/หรือเพิ่มอุณหภูมิของอ่างล้างให้สูงขึ้น มีรายงานว่าการล้างผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก RVNRL ด้วยสารละลายแอมโมเนียที่มีความเข้มข้นร้อยละ 2 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าโปรตีนที่สกัดจากผลิตภัณฑ์ RVNRL สามารถลดลงได้ถึงร้อยละ 90 ปัจจุบันจากการวิเคราะห์หาโปรตีนที่สกัดจากถุงมือยางสำหรับตรวจโรคที่ทำจาก RVNRL พบว่ามีค่าต่ำมาก ลดลงเหลือ 21.9 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ของถุงมือยาง

ประโยชน์ที่เด่นจากผลิตภัณฑ์ที่ทำจาก RVNRL ที่เหนือกว่าผลิตภัณฑ์ที่ทำจากน้ำยางที่วัลคะไนซ์ด้วยซัลเฟอร์มีดังต่อไปนี้

1. ปราศจากสารก่อมะเร็ง nitrosamine
2. มีอันตรายด้าน cytotoxicity ต่ำ
3. มีการแพร่ออกของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์และมีเถ้าเหลืออยู่น้อยหลังจากการเผาไหม้
4. ผลิตภัณฑ์ที่ได้โปร่งใสและนุ่มกว่า
5. ปริมาณโปรตีนที่สกัดออกมีปริมาณน้อย
6. ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับสารเคมีที่ตกค้าง
7. สามารถย่อยสลายได้ในสภาวะแวดล้อมของธรรมชาติ
8. ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการปนเปื้อนของโลหะสังกะสี
9. มีอายุในการเก็บรักษาน้ำยา RVNRL และยังมีคุณสมบัติที่คงที่อยู่ได้นานถึง 6 เดือน

จากคุณสมบัติที่ดีกว่าของ RVNRL ในหลายด้าน จึงได้นำมาทำผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในทางการแพทย์หลายอย่าง โรงงานอุตสาหกรรมถุงมือยางสำหรับตรวจโรคในประเทศอินโดนีเซียและอินเดียใช้ RVNRL ทำถุงมือยาง ซึ่งได้ถุงมือยางที่มีคุณภาพดีมีสีขาว สวมใส่สะบายนุ่มมือและสวมใส่ได้เป็นเวลานาน เพราะมีความปลอดภัยจากการแพ้โปรตีนในน้ำยางธรรมชาติ มีรายงานการทดสอบในห้องปฏิบัติการในโรงงาน อุตสาหกรรมของประเทศอินโดนีเซียรายงานว่า สามารถใช้ RVNRL ในการทำถุงยางอนามัยที่มีคุณภาพดี มีสีขาว รูปร่างดี มีความนุ่มความยืดตัวเมื่อขาดสูง และมีปริมาตรเมื่อแตก (burst volume) สูง นอกจากนี้ยังเหมาะสำหรับใช้ทำอุปกรณ์ทางการแพทย์ อื่นๆ เช่น ใช้ทำ optical endoscopic ballon ซึ่งให้แสงเลเซอร์ผ่านได้ถึงร้อยละ 98 เมื่อเปรียบเทียบกับที่ทำจากซัลเฟอร์วัลคะไนซ์ซึ่งให้แสงผ่านได้ร้อยละ 65 เท่านั้น ทำท่อใช้ในระบบย่อยอาหารและท่อทางเดินปัสสาวะ ถุงเก็บปัสสาวะ ขวดสำหรับบรรจุอาหารและจุกนมยาง และเมื่อนำไปทำลูกโป่งของเล่นเด็ก ก็จะได้ลูกโป่งที่มีความอ่อนนุ่ม ใส และมีอันตรายจากสารพิษและสารก่อมะเร็ง nitrosamine ต่ำ ดังนั้น RVNRL จึงมีความเหมาะสมในการนำมาทำผลิตภัณฑ์ยาง เพราะสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ซึ่งจะไม่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อโลกของเรา

เอกสารอ้างอิง

International ISO 11193 : Single-use rubber examination gloves. 1st ed. Switzerland : International Organization for Standardization, 1994(E).

Sebastian, M. Sunny How radiation vulcanised latex is better. **Rubber Asia (The complete Magazine on Rubber)** January-February, 1999, Vol.13, No.1, p. 76-79.