

การผลิตยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ

กนกวรรณ จุมที

เนื่องจากมีรายงานการแพ้โปรตีนในผลิตภัณฑ์ยางที่ทำจากน้ำยางธรรมชาติและมีการตื่นตัวกันอย่างกว้างขวางในการหามาตรการป้องกัน ด้วยเหตุนี้จึงมีการปรับปรุงคุณภาพยางธรรมชาติโดยให้มีปริมาณโปรตีนต่ำลงเพื่อให้เหมาะสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติบางประเภท โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสโดยตรงกับร่างกายคน เช่น ถุงมือแพทย์ ท่อระบายของเสียออกจากร่างกายผู้ป่วย ถุงยางอนามัย รวมถึงผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น สายยางยืดสำหรับรัดตัวของ เทปกาว ลูกโป่ง ยางธรรมชาติที่ได้ผ่านกระบวนการทำให้ปริมาณโปรตีนต่ำลงนี้ เรียกว่า ยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural Rubber, DPNR) อีกนัยหนึ่งอาจเรียกว่า ยางธรรมชาติที่มีปริมาณไนโตรเจนต่ำ (Low Nitrogen Natural Rubber, LNNR)

กระบวนการสำหรับลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติอาจแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ด้วยกัน คือ

- 1) การใช้เอนไซม์ชนิดย่อยสลายโปรตีน
- 2) การปั่นแยก (centrifugation) หรือการล้างโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติด้วยสารลดแรงตึงผิว
- 3) การใช้ปฏิกิริยาทางเคมี เช่น สะพอนิฟิเคชัน

การผลิตยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ

ความพยายามในช่วงแรกๆ เป็นการลดโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติที่ก่อให้เกิดอาการแพ้ด้วยการบ่มน้ำยางธรรมชาติสดกับเอนไซม์ชนิดย่อยสลายโปรตีน เช่น ปาเปน (papain) อัลคาเลส (Alcalase) ซูเปอร์เลส (Superase) เป็นการไฮโดรไลซ์โปรตีนที่ถูกดูดซับอยู่บนผิวของอนุภาคยางและที่แขวนลอยอยู่ในน้ำให้เป็นเปปไทด์สายสั้นๆ และกรดอะมิโน ระยะเวลาในการบ่มอาจแปรได้จาก 10 ถึง 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงจับก้อนยางด้วยกรด จะได้ยางธรรมชาติที่มีปริมาณโปรตีนต่ำลงประมาณ 30 ถึง 45 เปอร์เซ็นต์

การใช้น้ำหรือการใช้ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวจะล้างโปรตีนที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ สามารถลดปริมาณโปรตีนที่ละลายน้ำลงได้บ้างวิธีที่ปั่นแยกเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถลดปริมาณโปรตีนในน้ำยางธรรมชาติได้มาก โดยวิธีนี้น้ำยางจะถูกส่งเข้าเครื่องปั่นแยก และถูกแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นน้ำยางที่มีปริมาณเนื้อยางเพิ่มขึ้น และมีสิ่งเจือปน

ลดลง เรียกว่า น้ำยางข้น อาจมีเนื้อยางถึง 60 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่สองเป็นหางน้ำยาง หรือ น้ำยางskim ซึ่งประกอบด้วยน้ำเป็นส่วนใหญ่และมีเนื้อยางปนอยู่บ้างเล็กน้อย โปรตีนซึ่งถูกดูดซับที่ผิวของอนุภาคยางจะถูกปั่นแยกจากชั้นของน้ำยางข้นมาอยู่ในชั้นหางน้ำยาง ซึ่งถ้าใช้สารลดแรงตึงผิวร่วมกับการปั่นแยกจะทำให้ได้น้ำยางข้นที่มีโปรตีนต่ำยิ่งขึ้น แต่วิธีนี้ยังไม่ให้ผลที่น่าพอใจนัก เนื่องจากยังมีปริมาณโปรตีนเหลือเพียงพอที่จะทำให้เกิดอาการแพ้ได้ นอกจากนี้ น้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำนี้มีสมบัติเหมาะสำหรับเป็นผลิตภัณฑ์ยางที่เกี่ยวกับด้านไฟฟ้าไม่ใช้ทางการแพทย์กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติการขึ้นรูปเป็นฟิล์มต่ำ และฟิล์มที่ได้จากยางดิบมีความต้านทานต่อแรงดึงต่ำทำให้เกิดรอยฉีกขาดได้ง่าย

การศึกษาการผลิตยางธรรมชาติที่มีปริมาณโปรตีนต่ำลงด้วยวิธีทางเคมี เริ่มขึ้นในปี ค.ศ.1934 โดยการเติมสารละลายต่างเจือจางลงในน้ำยางธรรมชาติเพื่อย่อยสลายแอลบูมินในน้ำยาง ทำ การบ่มที่อุณหภูมิ 50 ถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ถึง 10 ชั่วโมง ทั้งไวจนเกิดการแยกชั้นเป็นชั้นครีมของน้ำยาง จึงแยกชั้นครีมออกมาเจือจางด้วยน้ำก่อนที่จะทำการจับตัวเป็นก้อน เล็กๆ ด้วยซิงค์คลอไรด์ จากนั้นล้างก้อนยางธรรมชาติด้วยน้ำ ริด ให้เป็นแผ่น ตัดเป็นชิ้นเล็กและอบให้แห้ง ยางธรรมชาติที่ได้จากกระบวนการนี้มีปริมาณไนโตรเจน 0.05 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสามารถนำไปใช้งานได้ทั้งที่เป็นยางดิบ และยางวัลคาไนซ์ เช่น การทำสายเคเบิลได้ทะเล

ต่อมาในปี ค.ศ. 1974 ได้เริ่มมีการผลิตยาง DPNR โดยใช้ น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบ มีการเติมโพแทสเซียมแนฟทีเนทหรือแอมโมเนียมแนฟทีเนท (potassium or ammonium naphthenate) เป็นสารรักษาความเสถียรของน้ำยาง หลังจากนั้นบ่มน้ำยางข้นนี้ด้วยเอนไซม์ superase ก่อนที่จะทำการจับตัวเป็นก้อนด้วยสารละลาย 2% กรดฟอสฟอริก ซึ่งจะได้ยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ ที่มีปริมาณไนโตรเจน 0.066 เปอร์เซ็นต์ และปริมาณเถ้า 0.052 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณยาง DPNR ที่ได้นั้นมีเปอร์เซ็นต์สูงถึง 80.7 เปอร์เซ็นต์ กระบวนการผลิตนี้ได้รับการปรับปรุงเพิ่มในปี ค.ศ. 1977 โดยใช้ น้ำยางสดผ่านการกรอง (Clarified field latex) แทนน้ำยางข้น แต่ค่าใช้จ่ายในการผลิตยาง DPNR ของทั้งสองวิธีนี้สูงมาก

ในปี ค.ศ. 1991 ได้มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตยาง DPNR จากเดิม ซึ่งมีข้อดีมากกว่ากระบวนการผลิตแบบเก่าดังนี้

- ใช้น้ำยางสดจากสวนเป็นวัตถุดิบแทนการใช้น้ำยางสดผ่านการกรองหรือน้ำยางข้น ทำให้ลดค่าใช้จ่ายในการกรองและการปั่นแยกเพื่อผลิตน้ำยางข้น
- ใช้สารลดแรงตึงผิวแบบนอนไอออนิกเป็นสารรักษาความเสถียรของน้ำยางแทนการใช้โพแทสเซียมแนฟทีเนท (potassium naphthenate)
- น้ำยางที่มีสภาพเป็นกรดถูกจับเป็นก้อนแบบต่อเนื่องในเครื่องจับก้อนด้วยไอน้ำ

สถาบันวิจัยยางแห่งประเทศไทย (Rubber Research Institute of Malaysia หรือ RRIM) ได้ใช้กระบวนการนี้

ในการผลิตยาง DPNR เพื่อการค้า และได้ให้สิทธิทางการผลิตแก่ผู้ประกอบการในประเทศมาเลเซียที่ต้องการผลิตยาง DPNR เพื่อจำหน่าย

สมบัติทางกายภาพของยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ

เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของยางดิบ DPNR เปรียบเทียบกับยางแท่งเอสเอ็มอาร์ที่มี plasticity คงที่ (SMR CV) พบว่า ยาง DPNR มีปริมาณไนโตรเจน ปริมาณเถ้า และปริมาณสารระเหยต่ำกว่ายางแท่ง SMR CV ดังแสดงในตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังพบว่ายาง DPNR มีสีอ่อนกว่ายางแท่ง SMR CV

ส่วนสมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์จากยาง DPNR เปรียบเทียบกับยางแท่ง SMR CV นั้น ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพของยางดิบ

	SMR CV	DPNR
ปริมาณสิ่งสกปรก, %โดยน้ำหนัก	0.005	0.003
ปริมาณเถ้า, %โดยน้ำหนัก	0.20	0.09
ปริมาณไนโตรเจน, %โดยน้ำหนัก	0.37	0.08
ปริมาณสิ่งระเหย, %โดยน้ำหนัก	0.28	0.17
ความหนืดมูนนี่, ML(1+4)100°C	62	59
การเพิ่มความแข็งระหว่างเก็บ	4	4

ตารางที่ 2 สมบัติทางกายภาพของยางวัลคาไนซ์

	SMR CV	DPNR
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	27.4	27.3
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	482	520
มอดูลัสที่ 300%, MPa	13.5	11.3
ความแข็ง, IRHD	55	52
สมบัติหลังการเก็บที่ 100°C เวลา 7 วัน		
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	84	81
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	73	72
มอดูลัสที่ 300%, MPa	140	149

หมายเหตุ สูตรผสมสำหรับการวัลคาไนซ์ คือ ยาง 100, ZnO 5, ZEH 2, Permanex TQ 2, N774 50, TBTD 0.6 และ S 0.6 phr ทำการวัลคาไนซ์ที่ 150°C เป็นเวลา 20 นาที

ยาง DPNR เป็นยางที่มีความบริสุทธิ์สูงเพราะโปรตีนรวมทั้งเส้นที่เป็นองค์ประกอบในเนื้อยางถูกกำจัดออกไป เนื่องจากความสามารถในการดูดซึมน้ำของยางเป็นปกติโดยตรงกับปริมาณโปรตีนในเนื้อยาง ยาง DPNR จึงมีความสามารถในการดูดซึมน้ำต่ำกว่ายางธรรมชาติโดยทั่วไป ทำให้ยาง DPNR เหมาะแก่การผลิตชิ้นส่วนด้านทานกระแสไฟฟ้า และชิ้นงานที่ใช้ได้ทะเล และที่สำคัญการที่มีปริมาณโปรตีนต่ำจึงเหมาะแก่การทำผลิตภัณฑ์ที่ต้องสัมผัสกับอาหารหรือสัมผัสกับร่างกายคน

แม้ว่าการผลิตน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำโดยใช้เอนไซม์และสารลดแรงตึงผิว จะพัฒนาใช้ในทางการค้าแล้วก็ตาม เมื่อทำการทดสอบการแพ้ (skin prick test) กับผู้ป่วยบางรายที่มีความไวต่อการแพ้พบว่าผลิตภัณฑ์จากน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำนี้ให้ผลบวกกับผู้ป่วยได้ถึง 5-8 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดสอบนี้เป็นการยืนยันได้ดีว่า ในอนาคตตลาดของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติ ที่ใช้ในทางการแพทย์จำเป็นต้องใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำยางหรือยางธรรมชาติที่ปราศจากโปรตีน

การผลิตน้ำยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำเป็นพิเศษ

ในปี ค.ศ. 1996 ได้มีการพัฒนาการผลิตน้ำยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำเป็นพิเศษ (Highly deproteinized natural rubber latex) หรือน้ำยาง HDPNR ซึ่งมีปริมาณในโตรเจนน้อยกว่า 0.02 เปอร์เซ็นต์ ด้วยการบ่มน้ำยางธรรมชาติสดหรือน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HA-latex) ด้วยเอนไซม์ชนิดย่อยสลายโปรตีน (KP-3939, Kao Co.) และสารลดแรงตึงผิวประเภทแอนไอออนิก (KP-4401, Kao Co.) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามด้วยการล้างโปรตีนที่ถูกย่อยสลายออกด้วยการปั่นแยก 2 ครั้ง สุดท้ายจึงเติมแอมโมเนียเพื่อรักษาสภาพน้ำยางน้ำยาง HDPNR นี้มีความเสถียรสูง (MST \geq 500 วินาที) สามารถขึ้นฟิล์มได้ง่าย เมื่อทำเป็นยางแท่งจะได้สมบัติที่ดีหลายประการ ดังแสดงในตารางที่ 3 และ 4 คือ มีความต้านทานการดูดซึมน้ำเป็นเยี่ยม มีความสามารถในการขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์และมีสมบัติวัลคาไนซ์ที่ดีกว่ายางเครฟและยางแผ่นรมควันทั่วไป นอกจากนี้การเพิ่มความแข็งแรงระหว่างเก็บมีค่าน้อยมาก

ตารางที่ 3 สมบัติทางกายภาพของน้ำยาง HDPNR (จาก HA-latex) และยางดิบ HDPNR

HDPNR		
น้ำยางดิบ		
ความหนืด, cps	42 (TSC = 58%)	75 (TSC = 61%)
ปริมาณเจล, %	15.7	58.5
ยางวัลคาไนซ์		
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	32.6	37.2
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	940	920
มอดุลัสที่ 800%, MPa	16.5	21.3
สมบัติหลังการเก็บในอากาศ		
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	30.0	32.2
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	870	850
มอดุลัสที่ 800%, MPa	21.1	25.9
สมบัติหลังการเก็บในน้ำ		
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	27.4	23.2
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	890	840
มอดุลัสที่ 800%, MPa	16.8	18.6
ความสามารถในการดูดซับโทลูอีน, % (อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง)	523	468
ความสามารถในการดูดซับน้ำ, % (อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง)	7.3	27.2
การทนต่อการฉีกขาด, kN/m	30	44

ตารางที่ 4 สมบัติทางกายภาพของยางแข็ง HDPNR

ยางดิบ			
ปริมาณไนโตรเจน, %โดยน้ำหนัก	0.014	0.458	0.463
ความหนืดมูนี, ML(1+4)130°C	52	86	59
ยางคอมปาวด์			
ความหนืดมูนี, ML(1+4)130°C	52	61	57
T5, นาที	16	19	18
T10, นาที	17	20	20
T90, นาที	20	23	22
ยางวัลคาไนซ์			
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	32.9	28.0	28.3
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	660	670	630
มอดุลัสที่ 300%, Mpa	10	8.3	10.3
ความแข็ง	60	59	61
สมบัติหลังการเก็บที่ 100°C เวลา 7 วัน			
ความต้านทานต่อแรงดึง, MPa	26.8	25.6	25.8
ความสามารถในการยืดจนขาด, %	450	420	390
มอดุลัสที่ 300%, Mpa	16.9	18.3	20
ความแข็ง	64	70	71
การทนต่อการฉีกขาด, kN/m	74	67	64

หมายเหตุ สูตรผสมสำหรับการวัลคาไนซ์ คือ ยาง 100, ISAF 50, stearic acid 3, ZnO 3, antioxidant 2, S 1.5 และ accelerator 0.75 phr

การใช้เอนไซม์และสารลดแรงตึงผิวในการผลิตยาง HDPNR นั้นนับว่ามีข้อดีหลายประการ แต่เมื่อใช้ทางการค้าแล้วนับว่ายังมีค่าใช้จ่ายสูง จึงได้มีการศึกษาการใช้วิธีทางเคมี คือ สะพอนิฟิเคชัน เพื่อผลิตยาง HDPNR ในปี ค.ศ. 1998 โดยใช้น้ำยางสดจากสวนเป็นวัตถุดิบ ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3-5 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยไม่ต้องกวนสารละลาย จากนั้นทำการเจือจางสารละลายด้วยน้ำ เดิมโซเดียมคลอไรด์ เพื่อให้เกิดการแยกชั้นเป็นชั้นครีมของน้ำยางและชั้นหางน้ำยาง แยกชั้นครีมมาเจือจางด้วยน้ำและปล่อยให้แยกชั้นอีกครั้ง เพื่อเป็นการล้างโปรตีนออก ชั้นครีมเกิดการจับก้อนเองภายใน 24 ชั่วโมง พบว่ายางที่ได้มีปริมาณไนโตรเจนเพียง 0.007 เปอร์เซ็นต์

สถานการณ์ปริมาณการแพ้โปรตีนในยางธรรมชาติที่เพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้ความต้องการใช้ผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติที่ปราศจากโปรตีนเพิ่มขึ้นเช่นกัน ในปัจจุบันการเลือกซื้อวัตถุดิบยางธรรมชาติเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติมีความเข้มงวดมากขึ้น ความต้องการน้ำยางหรือยางธรรมชาติที่ปราศจากโปรตีนเป็นที่ต้องการของตลาดต่างประเทศ การส่งเสริมให้โรงงานวิจัยและพัฒนาการผลิตยางธรรมชาติที่ปราศจากโปรตีนหรือที่มีปริมาณโปรตีนเป็นศูนย์ด้วยวิธีการใหม่ๆ นั้นย่อมเป็นสิ่งที่ต้องการสำหรับการยอมรับผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติในปัจจุบัน

เอกสารอ้างอิง

- Chin, P.S., et al. Deproteinised natural rubber (DPNR). **Proceedings of Rubber Research Institute of Malaysia. Planter's Conference.** [n.p.], 1974, p.252-258.
- Kadir, A.A.S.A. Advances in natural rubber production. **Rubber Chemistry and Technology**, July-August, 1994, vol.67, no.3, p.537-548.
- Sakaki, T., et al. Highly purified natural rubber I. preparation of anionic latex and its physical properties. **Nihon Gomu Kyoukaishi**, August, 1996, vol.69, no.8, p. 553-555.
- Tanaka, Y. Preparation and application of DPNR: recovery of small rubber particles from skim, deproteinisation of latex by saponification and application of DPNR latex. **Natural Rubber Consortium.** 1998. December 14, Bangkok: Chulalongkorn University, 1998.