



บทที่ 7

ผลการทดลอง การวิจารณ์ และ วิเคราะห์ผล

7.1 การบำบัดน้ำมันเครื่องใช้แล้วโดยวิธี Acid/Clay Treatment

7.1.1 การนำน้ำมันเครื่องใช้งานแล้วต้มให้ความร้อน

เมื่อนำน้ำมันเครื่องชนิดดีเซลใช้งานแล้ว ไปผ่านความร้อนก่อนที่จะนำไปบำบัดต่อด้วยกรดซัลฟริกนั้น พบว่าคุณสมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันหล่อลื่นเปลี่ยนแปลงไป ดังตารางที่ 7.1

เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันใหม่ จะเห็นว่าน้ำมันเครื่องที่ใช้งานแล้วและต้มได้น้ำมันมีคุณสมบัติต่าง ๆ เปลี่ยนไปดังนี้

- ค่า TBN ลดน้อยลง เพราะถูกใช้ไปในการสะเทินกรดที่เกิดจากการเผาไหม้ของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิง แต่การให้ความร้อนไม่สามารถทำให้ค่านี้เพิ่มมากขึ้นได้
- ปริมาณเถ้าคาร์บอน เพิ่มขึ้น เนื่องจากสารไฮโดรคาร์บอนบางตัวในน้ำมันถูกทำลายไปเมื่อใช้งาน และการให้ความร้อนก็ไม่สามารถลดค่านี้ลงได้
- ความหนืดของน้ำมัน จะลดน้อยลง เพราะต้องถูกเสียดสี และผ่านห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ซึ่งมีความร้อนสูง
- ปริมาณน้ำ เพิ่มขึ้น ซึ่งจะมาจากการควบแน่นของอากาศที่มีความชื้นภายในระบบเครื่องยนต์เอง หรือมาจากภายนอก พบว่าความร้อนสามารถกำจัดน้ำออกจากน้ำมันเครื่องใช้งานแล้วได้ถึง 0.9 %
- จุดวาบไฟ เปลี่ยนแปลงเล็กน้อย
- สี ของน้ำมันที่ใช้งานแล้วจะมีสีดำ เนื่องจากมีการกระจายตัวของเขม่าที่เกิดจากการเผาไหม้
- ความถ่วงจำเพาะ API ไม่เปลี่ยนแปลงนัก
- ปริมาณโลหะจากการสึกหรอของชิ้นส่วนเครื่องยนต์ จะเพิ่มมากขึ้นแต่ไม่สามารถถูกกำจัดโดยความร้อนได้

กล่าวคือในขั้นตอนแรกของการบำบัดน้ำมันเครื่องชนิดดีเซลใช้งานแล้ว โดยการต้มให้ความร้อนนั้น จะมีผลต่อปริมาณน้ำ และความหนืดของน้ำมันหล่อลื่นมากกว่าคุณสมบัติตัวอื่น ๆ

ตารางที่ 7.1 แสดงผลของความร้อนที่มีต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น

คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น	น้ำมันเครื่องชนิด ดีเซลใหม่	น้ำมันเครื่องชนิด ดีเซลใช้งานแล้ว (ก่อนต้มไล่น้ำ)	น้ำมันเครื่องชนิด ดีเซลใช้งานแล้ว (หลังต้มไล่น้ำ)
1. ค่าความเป็นกรด - ต่าง (TBN)	15.6	1.87	1.87
2. ปริมาณเถ้าคาร์บอน (%)	1.77	1.7928	1.7930
3. ความหนืด (เซนติสโตรก)			
ที่ 40 °C	135.06	126.83	125.45
ที่ 100 °C	14.10	13.58	13.40
4. ปริมาณน้ำ (%)	ไม่มี	1.5	0.6
5. สี	L 6.5	ดำ	ดำ
6. จุดวาบไฟ (°C)	237	236	235
7. ความถ่วงจำเพาะ API	25.3	25.5	25.6
8. ปริมาณโลหะจากการสึกหรอ (ppm)			
ทองแดง	107	117	117
เหล็ก	6	73	73
โครเมียม	1	3	3
อะลูมิเนียม	1	2	2
ตะกั่ว	3	8	8
ซิลิกอน	1	6	6

7.1.2 การนำน้ำมันเครื่องใช้งานแล้วมาบำบัดด้วยกรดซัลฟูริกและ clay

ในการศึกษานี้ พิจารณาตัวแปร 3 ตัว คือ เวลาที่ใช้ในการกวน, ปริมาณกรด และความเร็วยรอบของใบพัดกวน พบว่า ตัวแปรแต่ละตัวมีผลต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น ดังนี้

7.1.2.1 ความเร็วยรอบที่ใช้ในการกวน

เมื่อใช้เวลาคงที่ 60 นาที ปริมาณกรดซัลฟูริกเข้มข้น 6 % คงที่ แล้วเปลี่ยนแปลงความเร็วยรอบของใบพัดกวน จากตารางที่ 7.2 พบว่าที่ความเร็วยรอบ 250 และ 500 รอบต่อนาที ไม่สามารถแยกตะกอนหรือ sludge ออกจากน้ำมันได้ แต่ที่ความเร็วยรอบ 1000 รอบต่อนาที สามารถแยกน้ำมันได้ผลผลิตถึง 80 % แต่ค่าความเป็นด่างที่มีเหลืออยู่ก่อนการบำบัดจะหมดไปเพราะถูกสะเทินด้วยกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่ใช้มันเอง นอกจากนี้ความเร็วยรอบยังมีผลทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลงจากเดิม เพราะต้องถูกปั่นกวนตลอดเวลา

ส่วนปริมาณโลหะจากการสึกหรอสามารถถูกกำจัดออกไปได้ส่วนหนึ่ง เนื่องจากการปั่นหมุนของใบพัดกวน ทำให้ตะกอนสามารถแยกออกไปได้พร้อมกับ sludge ปริมาณโลหะหลังการบำบัดจึงลดลง

นั่นคือ ความเร็วยรอบมีผลโดยตรงต่อการแยก sludge ออกจากน้ำมัน

7.1.2.2 เวลาที่ใช้ในการกวน

เมื่อใช้ความเร็วยรอบคงที่ 1000 รอบ/นาที และปริมาณกรดซัลฟูริกเข้มข้นคงที่ 6 % เปลี่ยนแปลงเวลา เป็น 30, 60 และ 90 นาที ตามลำดับ จากตารางที่ 7.3 พบว่า ถ้าใช้เวลาในการกวนนานขึ้น ค่าความเป็นด่าง, ปริมาณเถ้าซิลิเกต, ความหนืด และ % ผลผลิต จะลดลง แต่ตรงกับความหนืด, ปริมาณน้ำ, จุดวาบไฟ, ความถ่วงจำเพาะ API เพิ่มขึ้น ส่วนสีนั้นพบว่า ถ้าใช้เวลาน้อยหรือมากเกินไปสีของน้ำมันจะดำขึ้น

เหตุผลที่ทำให้ค่าความเป็นด่างลดลง เพราะด่างจะถูกสะเทินด้วยกรดซัลฟูริกที่ใช้บำบัดได้มากขึ้น เถ้าซิลิเกตตกตะกอนได้มากขึ้นเพราะใช้เวลานานขึ้น แต่ความหนืดลดลงเพราะโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนบางตัวที่มีคุณสมบัติในการหล่อลื่นถูกทำลาย หรือถูกทำให้แตกหักมีขนาดเล็กลง ส่วนผลผลิตที่ได้ลดลง เพราะการใช้เวลานาน ๆ จะทำให้ sludge แยกตัวออกจากน้ำมันได้ดีขึ้น แล้วสามารถถูกกรองออกไปได้มาก น้ำมันส่วนที่เหลือจึงน้อยลง

ส่วนสีของน้ำมันถ้าใช้เวลาน้อยเขม่าที่แขวนลอยในน้ำมันอาจจะ

ยังตกตะกอนไม่หมดสีของน้ำมันจะเข้ม จนถึงช่วงเวลาที่เหมาะสม เขม่าพวกนี้ตกตะกอนได้มากขึ้น สีของน้ำมันจะใสขึ้น แต่ถ้าใช้เวลานานเกินไปอาจจะไปกระทบให้โมเลกุลของเขม่าพวกนี้สิ้นสะ เกือนกลับขึ้นมาแขวนลอยอีกได้ สีจึงดำขึ้น

สำหรับในแง่ของปริมาณโลหะ พบว่าเวลาไม่มีผลต่อการกำจัดเศษ

โลหะเหล่านี้มากนัก

นั่นคือ เวลาที่ใช้ในการกวจะมีผลต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นทุกตัว ยกเว้นปริมาณเศษโลหะ การใช้เวลามากหรือน้อยเกินไปไม่ทำให้เกิดผลดีต่อการบำบัดน้ำมันโดยตรง การเลือกเวลาที่เหมาะสมจะทำให้ น้ำมันหล่อลื่นมีคุณสมบัติทุกตัวเหมาะสมรวมทั้งผลผลิตที่ได้มี % สูงขึ้นด้วย

7.1.2.3 ปริมาณกรดซัลฟูริก เข้มข้นที่ใช้

เมื่อใช้ ความเร็วรอบคงที่ 1000 รอบ/นาที เวลาคงที่ 60 นาที แต่เปลี่ยนแปลงปริมาณกรดซัลฟูริก เข้มข้นที่ใช้ จากตารางที่ 7.4 พบว่า ปริมาณกรดที่ใช้มีผลต่อค่าความเป็นด่างเพราะจะทำให้ค่าความเป็นด่างหมดไป สีของน้ำมันเข้มมากขึ้น ความถ่วงจำเพาะสูงขึ้น, ดรรชนีความหนืดสูงขึ้น % ผลผลิตต่ำลง

ถึงแม้การใช้ปริมาณกรดซัลฟูริก เข้มข้นมากขึ้นจะทำให้คุณสมบัติหลาย ๆ ตัวของน้ำมันหล่อลื่นดีขึ้น เพราะสามารถไปดึงเอา sludge ออกมาได้มาก แต่การใช้ปริมาณกรดมากเกินไปไม่ก่อให้เกิดผลดี เพราะจะทำให้ น้ำมันหล่อลื่นนั้นมีฤทธิ์กรด ถ้าจะนำกลับมาใช้ใหม่จะต้องเติมสารเพิ่มคุณภาพที่ช่วยเพิ่มค่าความเป็นด่างเป็นจำนวนมากทำให้สิ้นเปลือง หรือถ้าไม่เติมสารเพิ่มความหนืดลงไป นำไปใช้เลยก็จะก่อให้เกิดการกัดกร่อนภายในชิ้นส่วนของเครื่องยนต์จนถึงขั้นอันตรายได้

กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณกรดทำให้คุณสมบัติตัวอื่น ๆ ของน้ำมันดีขึ้น ยกเว้น ค่าความเป็นด่าง และ % ผลผลิตของน้ำมันที่ได้จะลดต่ำลง

การวิจัยนี้พบว่า ตัวแปรที่เหมาะสมในการบำบัดน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซลใช้งานแล้วให้มีคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่นทุกตัวเหมาะสมคือ ที่เวลา 60 นาที ความเร็วรอบของใบพัดคือ 1000 รอบ/นาที และปริมาณกรดซัลฟูริกที่เหมาะสมคือ 6 %

ตารางที่ 7.2 แสดงผลของความเร็รรอบที่มีต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น

คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น	ความเร็รรอบ 1000 (รอบ/นาที)
1. ความเป็นด่าง TBN	ไม่มี
2. ปริมาณเถ้าซิลิเกต	0.12
3. ความหนืด (เซนติสโตกรก)	
ที่ 40 °C	81.09
ที่ 100 °C	10.02
4. ดรรชนีความหนืด	102
5. ปริมาณน้ำ	0.48
6. สี	L 4.5
7. จุดวาบไฟ	204
8. ความถ่วงจำเพาะ API	28.1
9. ปริมาณโลหะจากการสึกหรอ (ppm)	
ทองแดง	6
เหล็ก	56
โครเมียม	1
อลูมิเนียม	1
ตะกั่ว	1
ซิลิกอน	1
10. ปริมาณผลผลิต	80

หมายเหตุ ความเร็รรอบ 250 , 500 รอบ/นาที ไม่สามารถแยกน้ำมันออกจากตะกอนได้

ตารางที่ 7.3 แสดงผลของเวลาที่ใช้งานที่มีต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น

คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น	เวลาที่ใช้งาน (นาท)		
	30	60	90
1. ความเป็นด่าง TBN	0.26	ไม่มี	ไม่มี
2. ปริมาณเถ้าซิลิเกต	0.17	0.12	0.10
3. ความหนืด (เซนติสโตกรก)			
ที่ 40 °C	81.33	81.09	78.56
ที่ 100 °C	10.93	10.02	9.81
4. ดรรชนีความหนืด	101	102	104
5. ปริมาณน้ำ	0.48	0.48	0.52
6. สี	L 7.5	L 4.5	> 8.0
7. จุดวาบไฟ	236	240	240
8. ความถ่วงจำเพาะ API	27.0	27.8	28.1
9. ปริมาณโลหะจากการสึกหรอ (ppm)			
ทองแดง	5	6	6
เหล็ก	62	56	46
โครเมียม	1	1	1
อะลูมิเนียม	32	34	25
ตะกั่ว	2	1	3
ซิลิกอน	1	1	5
10. ปริมาณผลผลิต	82	80	78

ตารางที่ 7.4 แสดงผลของปริมาณกรดซัลฟูริกที่ใช้ต่อคุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น

คุณสมบัติของน้ำมันหล่อลื่น	ปริมาณกรดซัลฟูริก (% น้ำหนัก โดยน้ำหนัก)		
	6	12	18
1. ความเป็นต่าง TBN	0.26	ไม่มี	ไม่มี
2. ปริมาณเถ้าซิลิเกต	0.12	0.12	0.12
3. ความหนืด (เซนติสโตกรก)			
ที่ 40 °C	81.09	80.43	80.36
ที่ 100 °C	16.02	10.52	10.04
4. ดรรชนีความหนืด	102	107	105
5. ปริมาณน้ำ	0.48	0.5	0.48
6. สี	L 4.5	L 8.0	> 8.0
7. จุดวาบไฟ	240	205	228
8. ความถ่วงจำเพาะ API	27.8	28.4	28.5
9. ปริมาณโลหะจากการสึกหรอ (ppm)			
ทองแดง	6	7	7
เหล็ก	56	66	40
โครเมียม	1	1	1
อะลูมิเนียม	34	55	88
ตะกั่ว	1	2	2
ซิลิกอน	1	5	2
10. ปริมาณผลผลิต	80	80	78

7.2 การสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์

7.2.1 คุณสมบัติทางกายภาพ

จากการสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์ทั้ง 13 ตัว แล้วนำไปตรวจสอบหาคุณสมบัติทางกายภาพ เช่น จุดหลอมเหลว, จุดเดือด, การละลายในตัวทำละลาย และความเสถียรของสารได้ผล ดังนี้ (ตารางที่ 7.5)

จากตารางที่ 7.5 เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่อยู่ในสถานะของเหลวพบว่า จุดเดือดของ Bu_4Sn และ Oct_4Sn จะสูงกว่า Bu_3SnCl และ Oct_3SnCl และ Oct_4Sn สูงกว่า Bu_4Sn ทั้งนี้เป็นเพราะว่าขนาดโมเลกุลของ Bu_4Sn ใหญ่กว่า Bu_3SnCl ในขณะที่ Oct_4Sn ก็มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า Oct_3SnCl และในทำนองเดียวกัน Oct_4Sn ก็มีขนาดใหญ่กว่า Bu_4Sn และเมื่อเปรียบเทียบสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่อยู่ในสถานะของแข็ง พบว่า $Ph_2Sn(dtc)_2$ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า $Ph_3Sn(dtc)$ จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า แต่ $Bu_3Sn(dtc)$ ซึ่งมีขนาดของโมเลกุลเล็กกว่า $Bu_2Sn(dtc)_2$ กลับมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า แสดงว่าหมู่ไดเอทิลไดไฮโดคาร์บาเมตจะมีอิทธิพลต่อจุดหลอมเหลวของสารด้วย

หรือในกรณีที่เปรียบเทียบกันระหว่างสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ซึ่งมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดไฮโดคาร์บาเมต พบว่า $Bu_2Sn(dtc)_2$ และ $Ph_2Sn(dtc)_2$ จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า Bu_2SnCl_2 และ Ph_2SnCl_2

ฉะนั้นปัจจัยที่มีผลโดยตรงต่อจุดเดือดและจุดหลอมเหลวของสารประกอบดีบุกอินทรีย์คือขนาดของโมเลกุล กล่าวคือ ถ้าขนาดของโมเลกุลใหญ่ขึ้นจุดเดือดหรือจุดหลอมเหลว ก็จะสูงขึ้นตามไปด้วยและยังขึ้นกับหมู่ที่มาเกิดพันธะกับดีบุกอีกด้วย

นอกจากนี้ยังพบว่า สารประกอบดีบุกอินทรีย์ไตรเฮไลด์, ไดเฮไลด์ และ ไดเอทิลไดไฮโดคาร์บาเมต ที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียรทุกตัว สามารถละลายได้ในคลอโรฟอร์ม แสดงว่า polarity ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้จะอยู่ในช่วง 9.1 D (ซึ่งใกล้เคียงกับของคลอโรฟอร์มนั่นเอง) ยกเว้น สารประกอบของ $Oct_3Sn(dtc)$ ซึ่งละลายได้ในอะซิโตน ทั้งที่ควรละลายได้ในตัวทำละลายที่มี polarity ต่ำกว่า $Bu_3Sn(dtc)$ เพราะมีหมู่อัลคิลขนาดใหญ่กว่า แสดงว่าหมู่ไดเอทิลไดไฮโดคาร์บาเมต ควรจะมีอิทธิพลต่อ polarity ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์นี้มากกว่าหมู่อัลคิล

ตารางที่ 7.5 คุณสมบัติทางกายภาพของสารประกอบอินทรีย์

No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	สูตร	สถานะ ความเสถียร*	จุดหลอมเหลว หรือ จุดเดือด (°C)	ตัวทำละลาย
1.	Bu ₄ Sn	(C ₄ H ₉) ₄ Sn	ของเหลว ⁺	245-247	-
2.	Bu ₃ SnCl	(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	ของเหลว ⁺	171-173	-
3.	Bu ₂ SnCl ₂	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	ของแข็ง ⁺	37-40	คลอโรฟอร์ม
4.	Bu ₃ Sn(dtc)	(C ₄ H ₉) ₃ Sn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂]	ของแข็ง ⁺	76-78	คลอโรฟอร์ม
5.	Bu ₂ Sn(dtc) ₂	(C ₄ H ₉) ₂ Sn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₂	ของแข็ง ⁺	52-54	คลอโรฟอร์ม
6.	Oct ₄ Sn	(C ₈ H ₁₇) ₄ Sn	ของเหลว ⁺	250-255 ที่ 5-6 mm.Hg	-
7.	Oct ₃ SnCl	(C ₈ H ₁₇) ₃ SnCl	ของเหลว ⁺	210 ที่ 2 mm.Hg	-
8.	Oct ₃ Sn(dtc)	(C ₈ H ₁₇) ₃ Sn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂]	ของแข็ง ⁺	220-223	อะซิโตน
9.	Ph ₄ Sn	(C ₆ H ₅) ₄ Sn	ของแข็ง ⁺	226-228	คลอโรฟอร์ม
10.	Ph ₃ SnCl	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	ของแข็ง ⁺	103-106	คลอโรฟอร์ม
11.	Ph ₂ SnCl ₂	(C ₆ H ₅) ₂ SnCl ₂	ของแข็ง ⁺	40-41	คลอโรฟอร์ม
12.	Ph ₃ Sn(dtc)	(C ₆ H ₅) ₃ Sn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂]	ของแข็ง ⁺	133-135	คลอโรฟอร์ม
13.	Ph ₂ Sn(dtc) ₂	(C ₆ H ₅) ₂ Sn[(C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂] ₂	ของแข็ง ⁺	154-155	คลอโรฟอร์ม

* เครื่องหมาย + แสดงว่าสารนี้มีความเสถียร

- แสดงว่าสารนี้ไม่มีความเสถียร

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7.3 การพิสูจน์ทราบสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้

7.3.1 โดยการหาปริมาณธาตุ

โดยการใช้อุปกรณ์ Elemental Analysis หาปริมาณของธาตุ C, H, N และโดยการใช้อุปกรณ์ Atomic Absorption หาปริมาณของโลหะดีบุก ในสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ทั้ง 13 ตัว ที่สังเคราะห์ได้ ได้ผลดังตารางที่ 7.6

จากตารางที่ 7.6 พบว่าปริมาณธาตุ C, H, N และ ดีบุก ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ มีค่าใกล้เคียงกับที่คำนวณได้ แสดงว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้มีแนวโน้มที่จะเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่เราสังเคราะห์จริง แต่จะต้องอาศัยการพิสูจน์โดยวิธีอื่น ๆ ควบคู่ไปด้วย นอกจากนี้ยังพบว่า ปริมาณ C และ H ที่ได้จากการทดลองมีแนวโน้มที่จะสูงกว่าที่ได้จากการคำนวณสาเหตุที่เป็นไปได้ก็คือ สารที่สังเคราะห์ได้ไม่บริสุทธิ์ 100 % การแยกเอาสารตั้งต้นหรือตัวทำละลายออกไม่หมด ทำให้พบปริมาณ C และ H สูงกว่าความเป็นจริง ในทางตรงข้ามพบว่าปริมาณดีบุกของสารประกอบดีบุกอินทรีย์มีแนวโน้มต่ำกว่าที่คำนวณได้ อาจเป็นเพราะสารประกอบดีบุกอินทรีย์มีพันธะระหว่าง C-Sn เทียบแน่น มีค่าไอออนไนเซชันสูง เมื่อวิเคราะห์หาปริมาณดีบุกโดย Flame Atomic Absorption อาจจะให้พลังงานไม่เพียงพอที่จะไปไอออนไนซ์ดีบุกทั้งหมดให้อยู่ในรูปอะตอมได้ จึงทำให้พบว่าค่าดีบุกที่วิเคราะห์ได้มักจะมีค่าต่ำกว่าความเป็นจริง

7.3.2 โดยอินฟราเรดสเปกตรัม

จากการนำสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ทั้ง 13 ตัว ไปตรวจสอบด้วยเครื่องอินฟราเรดเพื่อหาโครงสร้างของสาร พบว่าสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้มีโครงสร้างดังตารางที่ 7.7

จากตารางที่ 7.7 พบว่าในกรณีของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ที่มีหมู่ R เป็นหมู่อัลคิล ได้แก่ Bu_4Sn , Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 , Oct_4Sn และ Oct_3SnCl เราจะพบพันธะยืดระหว่าง C-H ที่ความถี่ $2500-2800\text{ cm}^{-1}$ และ C-H ของหมู่อัลลิลฟาทิก (CH_2-CH_2) ที่ความถี่ 1340 cm^{-1} อยู่ด้วยเสมอ และจะพบพันธะระหว่าง Sn-Cl ที่ความถี่ในช่วง $330-340\text{ cm}^{-1}$ อยู่ด้วยเสมอ แสดงว่าโครงสร้างของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เหล่านี้มีหมู่อัลลิลฟาทิกอยู่ด้วยจริง แต่อย่างไรก็ตามเราไม่สามารถเห็นความแตกต่างของหมู่บิวทิล และออกทิลได้โดยดูหมู่ฟังก์ชันนอลจากอินฟราเรดสเปกตรัม จำเป็นต้องดูผลจาก ปริมาณธาตุเป็นตัวตัดสิน

ส่วนในกรณีของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีหมู่ R เป็นอะโรมาติก เราจะพบพันธะระหว่าง

Ph-Sn ที่ $1030-1065\text{ cm}^{-1}$ และพบหมู่ฟังก์ชันนอลของการแทนที่หมู่เดี่ยวของเบนซีนริงที่ $1580-1800\text{ cm}^{-1}$ อยู่ด้วยเสมอ นอกจากนี้ในกรณีของสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ เราจะพบพันธะของ Sn-Cl ที่ความถี่ 340 cm^{-1}

สำหรับสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต จะพบพันธะระหว่าง C-N ที่ 1480 cm^{-1} และ C-S ที่ $995-1000\text{ cm}^{-1}$ เสมอ นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบของ ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมตทุกตัว จะมี peak ปรากฏอยู่ที่ $1140, 1200, 1270$ และ 1300 และ peak เหล่านี้เองที่เป็นเอกลักษณ์ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต

เนื่องจากสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์ส่วนใหญ่ ยกเว้น สารประกอบไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต เป็นสารที่มีการสังเคราะห์กันอยู่ก่อนแล้ว จึงวิเคราะห์เพียงอินฟราเรดสเปกตรัมแล้วเปรียบเทียบกับลักษณะของ peak ที่ปรากฏให้เหมือนกันทุกประการกับสเปกตรัมอ้างอิง โดยไม่ต้องนำไปวิเคราะห์ด้วย H^1 NMR spectroscopy ต่อ

7.3.3 โดย H^1 NMR

จากการนำสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต ทั้ง 5 ตัว ไปวิเคราะห์โดย H^1 NMR (CDCl_3) เพื่อหาโครงสร้างของสาร พบว่าสารประกอบดังกล่าวมีโครงสร้างดังแสดงในตารางที่ 7.8

จากตารางที่ 7.8 เมื่อพิจารณาจากค่า chemical shift () จำนวนโปรตอน และตำแหน่งของโปรตอน ทำให้ทราบโครงสร้างของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ได้ชัดเจน

และเมื่อประกอบการศึกษาในหัวข้อ 7.2.1 - 7.2.3 เข้าด้วยกัน ทำให้สามารถชี้ชัดลงไปได้ว่า สารประกอบดีบุกอินทรีย์แต่ละตัวที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นสารประกอบดีบุกอินทรีย์ตัวที่ต้องการ

7.3.4 การเปรียบเทียบปริมาณผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ

จากการคำนวณผลผลิตของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ทั้ง 13 ตัว ที่สังเคราะห์ได้ (โดยใช้ SnCl_4 เป็นหลักในการคำนวณ) พบว่า % ผลผลิตของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ต่าง ๆ มีดังตารางที่ 7.9 และ รูปที่ 7.1

ตารางที่ 7.9 พบว่า การสังเคราะห์สารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่ได้ส่วนใหญ่ จะได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตต่ำกว่าการทดลองที่มีผู้เคยทำการทดลองแล้ว สาเหตุที่เป็นไปได้ คือ เรื่อง

ความชื้นของอากาศที่จะเป็นตัวทำลายกรีนชาติรีเอเจนท์ไม่ให้เกิดได้ดี ทำให้ทำปฏิกิริยาต่อกับ SnCl_4 ได้น้อยนอกจากนี้แล้วตัวอีเทอร์เองยังสามารถดูดน้ำได้ถึงประมาณ 20%

เมื่อเปรียบเทียบผลผลิตจากการสังเคราะห์สารประกอบไดบุกอินทรีย์ ระหว่างที่มีหมู่อัลคิล เป็นนิวทิลและออกทิล พบว่าสารประกอบไดบุกอินทรีย์ของหมู่บิวทิลจะให้ปริมาณผลผลิตมากกว่า เพราะขั้นตอนในการเกิดสารประกอบกรีนชาติรีเอเจนท์นั้นจะมีการแตกตัวเป็น free radical ของหมู่อัลคิล ซึ่ง Bu. ที่เกิดขึ้นจะมีความเสถียรมากกว่า Oct. ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่และยาว จึงเกิด Steric effect ขึ้น ทำให้ Oct. ที่เกิดขึ้นมีความอยู่ตัวต่ำ

เมื่อเปรียบเทียบสารประกอบไดบุกอินทรีย์ที่มีหมู่ R เป็นนิวทิลกับฟีนิล พบว่าสารประกอบไดบุกอินทรีย์บิวทิล จะให้ปริมาณผลผลิตมากกว่าสารประกอบไดบุกอินทรีย์ฟีนิล เพราะ Ph. มีความอยู่ตัวต่ำกว่านั่นเอง

นอกจากนี้ยังพบว่า ในการสังเคราะห์สารประกอบไดบุกอินทรีย์ไตรเฮไลด์และไดเฮไลด์ ถ้าโมเลกุลมีขนาดใหญ่มากและยาว จะยิ่งทำให้มันมี Selectivity ต่ำ มักจะเกิดเป็นของผสมระหว่างสารประกอบทั้งสองอยู่ด้วยกันถึงแม้จะควบคุมจำนวนโมลของ SnCl_4 ในการให้เข้าทำปฏิกิริยากับกรีนชาติรีเอเจนท์ที่เกิดขึ้นแล้วก็ตาม

แต่ในทางตรงข้ามกลับพบว่า ปริมาณผลผลิตจากการสังเคราะห์สารประกอบไดบุกอินทรีย์ ไดไฮโอคาร์บาเมตนั้น ถ้าเป็นสารประกอบไดบุกอินทรีย์ที่มีหมู่ (dtc) 2 หมู่ จะให้ปริมาณผลผลิตสูงกว่าสารประกอบไดบุกอินทรีย์ที่มี (dtc) 1 หมู่เดี่ยว เพราะถ้ามีหมู่ (dtc) 2 หมู่ จะทำให้โมเลกุลนั้นเกิดความสมดุล และมีความเสถียรมากขึ้นกว่าการที่มีหมู่ (dtc) 1 หมู่เดี่ยว ซึ่งโมเลกุลของสารจะมีความสมดุลน้อยกว่า

ฉะนั้นปริมาณผลผลิตที่ได้จากการสังเคราะห์สารประกอบไดบุกอินทรีย์จึงขึ้นกับความเสถียรของ free radical ที่เกิดขึ้นขณะเตรียมกรีนชาติรีเอเจนท์ และความสมดุลของโมเลกุลที่เกิดขึ้นด้วย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7.6 ปริมาณธาตุในสารประกอบดีบุกอินทรีย์

No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	% C		% H		% N		% Sn	
		Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.
1	Bu ₄ Sn	55.60	55.38	10.01	10.38	-	-	33.92	34.24
2	Bu ₃ SnCl	44.02	44.28	8.44	8.30	-	-	35.87	39.08
3	Bu ₂ SnCl ₂	31.90	31.61	5.37	5.93	-	-	38.29	39.08
4	Bu ₃ Sn(dtc)	-	46.58	-	8.51	-	3.20	26.69	27.08
5	Bu ₂ Sn(dtc) ₂	40.23	40.83	7.66	7.24	5.26	5.29	22.13	22.42
6	Oct ₄ Sn	67.41	67.29	11.52	11.91	-	-	20.57	20.80
7	Oct ₃ SnCl	58.87	58.39	10.86	10.34	-	-	23.71	24.07
8	Oct ₃ Sn(dtc)	57.95	57.46	10.82	10.13	-	2.31	18.97	19.54
9	Ph ₄ Sn	67.95	67.49	4.48	4.69	-	-	27.32	27.82
10	Ph ₃ SnCl	56.50	56.07	4.08	3.89	-	-	30.15	30.82
11	Ph ₂ SnCl ₂	41.22	41.90	3.04	2.91	-	-	34.08	34.54
12	Ph ₃ Sn(dtc)	55.73	55.44	5.33	5.06	2.78	2.81	23.40	23.82
13	Ph ₂ Sn(dtc) ₂	46.23	46.41	5.47	5.31	4.93	4.92	20.40	20.84

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7.7 โครงสร้างของสารประกอบดีบุกอินทรีย์จากอินฟราเรดสเปกตรัม

No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	รูปที่	โครงสร้างของสาร	ความถี่ (cm^{-1})	
				Expt.	Ref.
1	Bu_4Sn	ก.1	C-H stretching C-H ของหมู่ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$)	2850 - 3000 1300	2700 - 3000 1460
2	Bu_3SnCl	ก.2	C-H stretching C-H ของหมู่ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$) Sn-Cl	2850 - 3000 1460 330	2700 - 3000 1460 315 - 336
3	Bu_2SnCl_2	ก.3	C-H stretching C-H ของหมู่ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$) Sn-Cl	2850 - 3000 1460 330 - 340	2700 - 3000 1460 315 - 336
4	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{dtc})$	ก.4	C-N C-S	1470 980 1140 1200 1270 1300	1510 990 No. ref. No. ref. No. ref. No. ref.
5	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$	ก.5	C-N C-S	1490 995 1140 1200 1270 1300	1510 990 No. ref. No. ref. No. ref. No. ref.

ตารางที่ 7.7 (ต่อ) โครงสร้างของสารประกอบดีบุกอินทรีย์จากอินฟราเรดสเปกตรัม

No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	รูปที่	โครงสร้างของสาร	ความถี่ (cm^{-1})	
				Expt.	Ref.
6	Oct_4Sn	ก.6	C-H stretching C-H ของหมู่ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$)	2800 - 3000 1460	2700 - 3000 1460
7	Oct_3SnCl	ก.7	C-H stretching C-H ของหมู่ ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$)	2850 - 3000 1460	2700 - 3000 1460
8	$\text{Oct}_3\text{Sn}(\text{dtc})$	ก.8	C-N C-S	1500 980 1140 1200 1270 1300	1510 990 No. ref. No. ref. No. ref. No. ref.
9	Ph_4Sn	ก.9	Ph-Sn การแทนที่หมู่เดียวของ เบนซีนริง	1065 1800 - 2000	1070 1700 - 2000
10	Ph_3SnCl	ก.10	Ph-Sn การแทนที่หมู่เดียวของ เบนซีนริง Sn-Cl	1070 1700 - 2000 320	1070 1700 - 2000 327

ตารางที่ 7.7 (ต่อ) โครงสร้างของสารประกอบดีบุกอินทรีย์จากอินฟราเรดสเปกตรัม

No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	รูปที่	โครงสร้างของสาร	ความถี่ (cm^{-1})	
				Expt.	Ref.
11	Ph_2SnCl_2	ก.11	Ph-Sn การแทนที่หมู่เดียวของ เบนซีนริง Sn-Cl	1060 1800 - 2000 -	1070 1700 - 2000 327
12	$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{dtc})$	ก.12	Ph-Sn การแทนที่หมู่เดียวของ เบนซีนริง	1070 1700 - 2000 1140 1200 1270 1300	1070 1700 - 2000 No. ref. No. ref. No. ref. No. ref.
13	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$	ก.13	Ph-Sn การแทนที่หมู่เดียวของ เบนซีนริง	1070 1700 - 2000 1140 1200 1270 1300	1070 1700 - 2000 No. ref. No. ref. No. ref. No. ref.

ตารางที่ 7.8 H^1 NMR ของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ไดเอทิลไดโทโอคาร์บาเมต

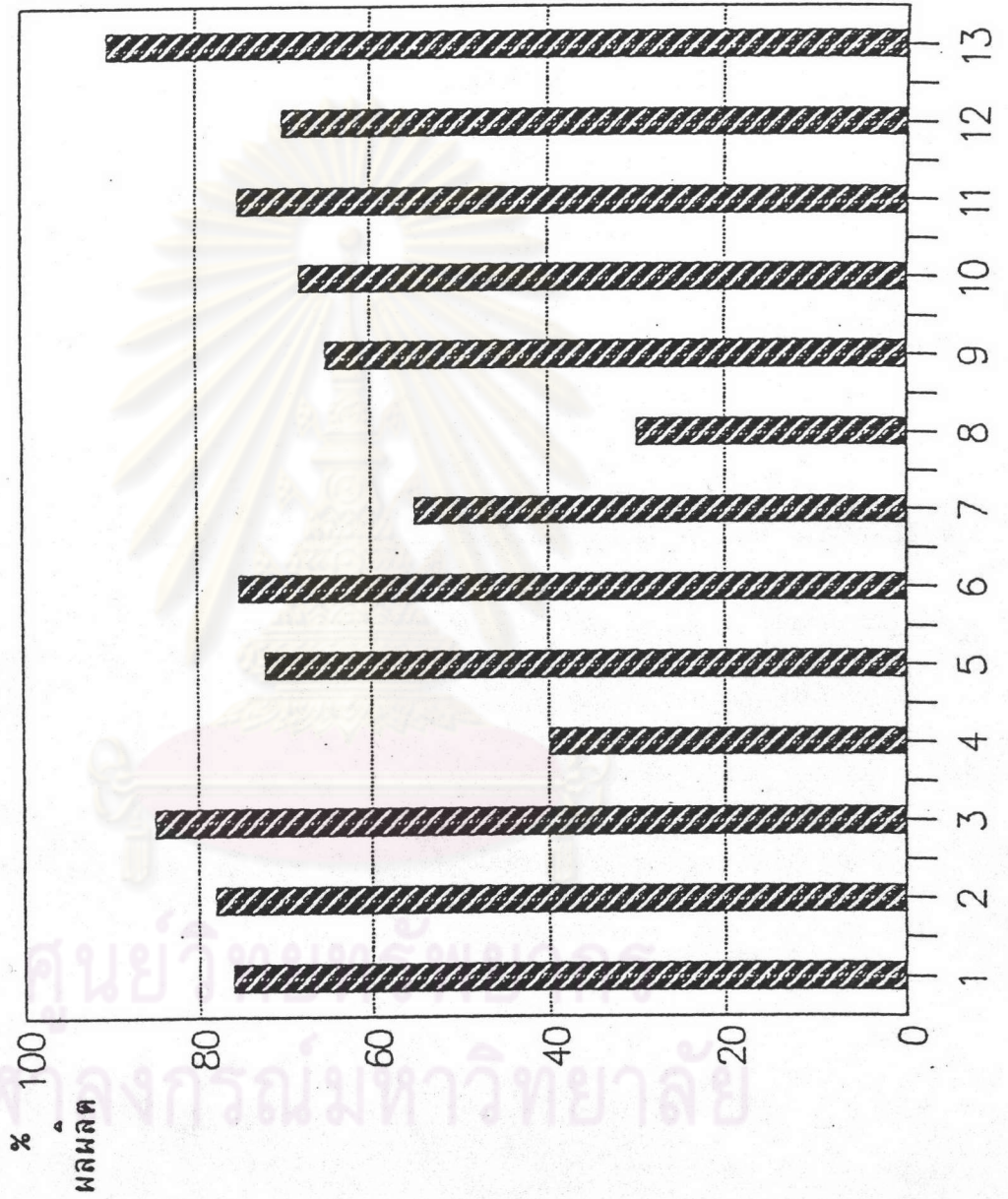
No.	สารประกอบ ดีบุกอินทรีย์	รูปที่	δ (ppm)	จำนวน H	ตำแหน่งของ โปรตรอน
1	$Bu_3Sn(dtc)$	ท.1	0.8 - 0.99	6	A
			1.2 - 1.3	6	B
			1.2 - 1.59	9	C
			2.0	12	D
			3.7 - 3.9	4	E
2	$Bu_2Sn(dtc)_2$	ท.2	0.8 - 0.9	4	A
			1.2 - 1.3	12	B
			1.3 - 1.4	6	C
			1.55 - 2.16	8	D
			3.7 - 3.9	8	E
3	$Oct_3Sn(dtc)$	ท.3	0.885	6	A
			1.299	9	B
			1.378	6	C
			1.999	6	D
			2.02 - 2.07	30	E
			3.86	4	F
4	$Ph_3Sn(dtc)$	ท.4	1.1 - 1.4	6	A
			3.6 - 3.9	4	B
			7.1 - 7.7	15	C
5	$Ph_2Sn(dtc)_2$	ท.5	1.1 - 1.4	12	A
			3.6 - 3.8	8	B
			7.2 - 7.9	10	C

ตารางที่ 7.9 ปริมาณผลผลิตของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ชนิดต่าง ๆ จากการสังเคราะห์

No	สารประกอบ	% ผลผลิต	
		Expt.	Ref.
	ดีบุกอินทรีย์		
1	Bu ₄ Sn	76	95
2	Bu ₃ SnCl	78	88
3	Bu ₂ SnCl ₂	85	94
4	Bu ₃ Sn(dtc)	40	-
5	Bu ₂ Sn(dtc) ₂	72	-
6	Oct ₄ Sn	75	83
7	Oct ₃ SnCl	55	-
8	Oct ₃ Sn(dtc)	30	-
9	Ph ₄ Sn	65	70
10	Ph ₃ SnCl	68	72
11	Ph ₂ SnCl ₂	75	83
12	Ph ₃ Sn(dtc)	70	-
13	Ph ₂ Sn(dtc) ₂	90	-

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 7.1 กราฟเปรียบเทียบผลผลิตของสารประกอบ
คกอนทรีย์ต่างๆที่ได้จากการสังเคราะห์



สารประกอบคกอนทรีย์ต่างๆ

7.4 การละลายของสารต่าง ๆ ในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

7.4.1 ผลของความเข้มข้นของสารที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและอุณหภูมิการตกตะกอน เมื่อเติมสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารประกอบซิงค์บิสไดเอทิลไดโทโอคาร์บาเมต และสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์ได้ลงในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน Solvent 150 ด้วยความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0.1 - 20.0% (น้ำหนัก/น้ำหนัก) พบว่า อุณหภูมิการละลายของสารและอุณหภูมิการตกตะกอนของสารจะเปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของสารนั้น ดังแสดงในตารางที่ 7.10

จากตารางที่ 7.10 พบว่าน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจะมีจุดไหลเทที่อุณหภูมิ -3°C การละลายของสารประกอบดีบุกอินทรีย์จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารนั้นมากขึ้น เพราะสารนั้นใกล้ถึงจุดอิ่มตัว นอกจากนี้ยังพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการละลายและอุณหภูมิการตกตะกอนของสารในน้ำมันหล่อลื่น เป็นไปตามสมการถดถอย คือ

$$y = a \ln x + b$$

โดยที่ a คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของ x

b คือ ค่าคงที่

y คือ อุณหภูมิการละลาย หรือ การตกตะกอนของสาร

x คือ ความเข้มข้นของสาร

ซึ่งค่า a และ b ของสารประกอบแต่ละตัวที่สังเคราะห์ได้จะแตกต่างกันออกไปดังแสดงใน ตารางที่ 7.11

เมื่อนำค่า y ที่ได้จากสมการถดถอย และค่า y จากการทดลอง ไปเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์กับค่า x จะได้กราฟดังรูปที่ 7.2 - 7.21

ในกรณีของสารประกอบ Bu_2SnCl_2 และ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$ จะมีอุณหภูมิการตกตะกอนของสารคงที่ ที่ -3°C ตั้งแต่ความเข้มข้น 0.5 % และ 1.0 % ตามลำดับ ซึ่งจากอุณหภูมินี้ลงไปไม่เป็นไปตามสมการข้างต้น เพราะน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่ใช้จะมีจุดไหลเทที่อุณหภูมินี้ ทำให้สารประกอบดีบุกอินทรีย์ทั้ง 2 ตัวที่ละลายอยู่ไม่สามารถวัดได้

กล่าวคือ การละลายของสารประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานจะขึ้นกับชนิดของสารประกอบนั้น ๆ ตัวที่มีการละลายดีที่สุด และตกตะกอนได้ช้าที่สุดคือ Bu_2SnCl_2 และ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$

7.4.2 น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดต่าง ๆ กับคุณสมบัติการละลายและการตกตะกอน เมื่อทดลองนำสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน , ซิงค์บิสไดเอทิลไดไฮโอคาร์บาเมต และสารประกอบดีบุกอินทรีย์บางตัวมาละลายในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดต่าง ๆ คือ solvent 150 น้ำมันหล่อลื่นจากการบำบัดในหัวข้อ 7.1 และน้ำมันหล่อลื่นจากการแยกไข พบว่า ที่ความเข้มข้นเท่ากันคุณสมบัติการละลายและการตกตะกอนของสารประกอบเหล่านี้ จะแตกต่างกันออกไป ดังตารางที่ 7.12

จากตารางที่ 7.12 พบว่าการละลายและการตกตะกอนของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ ในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานต่างชนิดกัน จะไม่เท่ากัน ถึงแม้จะเป็นสารชนิดเดียวกันและความเข้มข้นของสารเท่ากันก็ตาม โดยใน solvent 150 จะให้ผลดีกว่า reused lube และ dewax base แสดงว่าน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานทั้ง 3 ชนิดนี้ มีองค์ประกอบของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไม่เหมือนกัน ส่วนในกรณีที่ dewax base มีคุณสมบัติการละลายและการตกตะกอนสูงกว่าชนิดอื่นเป็น เพราะมีไขอยู่ในเนื้อน้ำมันซึ่งยังถูกกำจัดออกไม่หมด

ฉะนั้นการละลายของสารประกอบดีบุกอินทรีย์ในน้ำมันหล่อลื่นยังขึ้นกับชนิดของน้ำมันหล่อลื่นนั้น ๆ ด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7.10 ผลของความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและการตกตะกอน

No.	สารประกอบ	จุดหลอมเหลว	% ความเข้มข้น ของสาร	อุณหภูมิการ ละลาย (°C)	อุณหภูมิการตก ตะกอน (°C)
1	Antioxidant	66 - 68	0.1	35	< -3
			0.25	38	0
			0.5	43	2
			1.0	47	3
			2.0	52	4
			5.0	57	5
			10.0	60	6
			15.0	62	7
			20.0	64	8
2	Zn(dtc) ₂	175 - 176	0.1	60	35
			0.25	83	52
			0.5	94	70
			1.0	106	80
			2.0	121	96
			5.0	135	134
			10.0	155	154
			15.0	160	159
			20.0	165	164

หมายเหตุ น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานสำหรับผสมสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่สังเคราะห์เพื่อใช้ทดสอบคือ solvent 150 จากบริษัท เอสโซ่สแตนดาร์ด ประเทศไทย จำกัด มีจุดไหลเท -3 °C ดังนั้นถ้าสารประกอบดีบุกอินทรีย์ที่มีอุณหภูมิการตกตะกอนต่ำกว่า -3 °C จึงไม่สามารถวัดได้

ตารางที่ 7.10 (ต่อ) ผลของความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและการตกตะกอน

No.	สารประกอบ	จุดหลอมเหลว	% ความเข้มข้น ของสาร	อุณหภูมิการ ละลาย (°C)	อุณหภูมิการตก ตะกอน (°C)
3	Bu_2SnCl_2	37 - 40	0.1	31	< -3
			0.25	33	< -3
			0.5	35	< -3
			1.0	36	-1
			2.0	37	3
			5.0	38	8
			10.0	39	11
			15.0	40	15
			20.0	41	18
4	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{dtc})$		0.1	90	87
			0.25	95	92
			0.5	99	94
			1.0	102	98
			2.0	103	101
5	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$	52 - 54	0.1	34	< -3
			0.25	36	< -3
			0.5	38	< -3
			1.0	39	< -3
			2.0	40	-2
			5.0	43	5
			10.0	45	8
			15.0	47	15
			20.0	49	20

ตารางที่ 7.10 (ต่อ) ผลของความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและการตกตะกอน

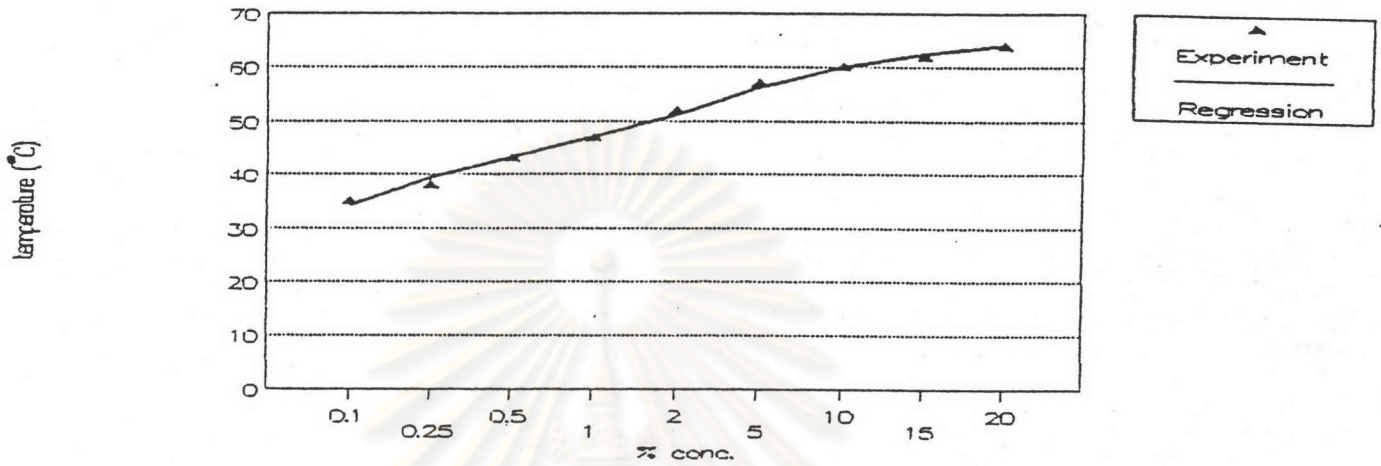
No.	สารประกอบ	จุดหลอมเหลว	% ความเข้มข้น ของสาร	อุณหภูมิการ ละลาย (°C)	อุณหภูมิการตก ตะกอน (°C)
6	Oct ₃ Sn(dtc)		0.1	220	218
7	Ph ₄ Sn	226 - 228	0.1	95	28
			0.25	103	38
			0.5	108	45
			1.0	115	53
			2.0	121	60
8	Ph ₃ SnCl	103 - 106	0.1	105	90
			0.25	112	97
			0.5	118	108
			1.0	132	118
			2.0	140	130
9	Ph ₂ SnCl ₂	41 - 42	0.1	70	39
			0.25	93	42
			0.5	116	46
			1.0	126	78
			2.0	132	86

ตารางที่ 7.10 (ต่อ) ผลของความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและการตกตะกอน

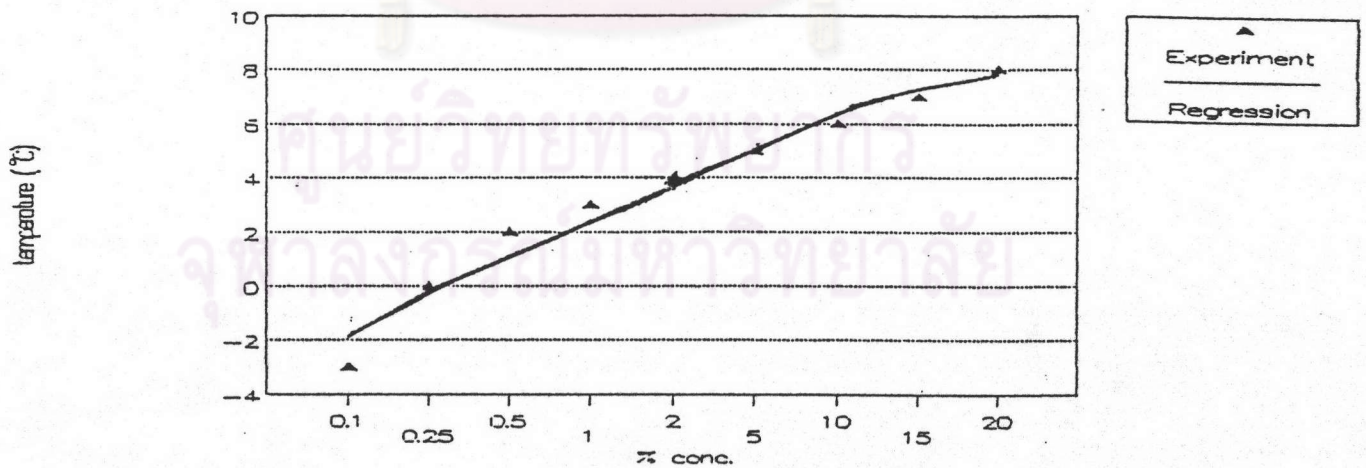
No.	สารประกอบ	จุดหลอมเหลว	% ความเข้มข้น ของสาร	อุณหภูมิการ ละลาย (°C)	อุณหภูมิการตก ตะกอน (°C)
10	$\text{Ph}_3\text{Sn}(\text{dtc})$	133.5-134.5	0.1	54	10
			0.25	85	20
			0.5	96	32
			1.0	105	44
			2.0	110	56
			5.0	115	78
			10.0	120	90
			15.0	125	100
			20.0	127	116
11	$\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$	154 - 155	0.1	80	55
			0.25	90	65
			0.5	96	73
			1.0	110	85
			2.0	120	96
			5.0	152	130
			10.0	154	152

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

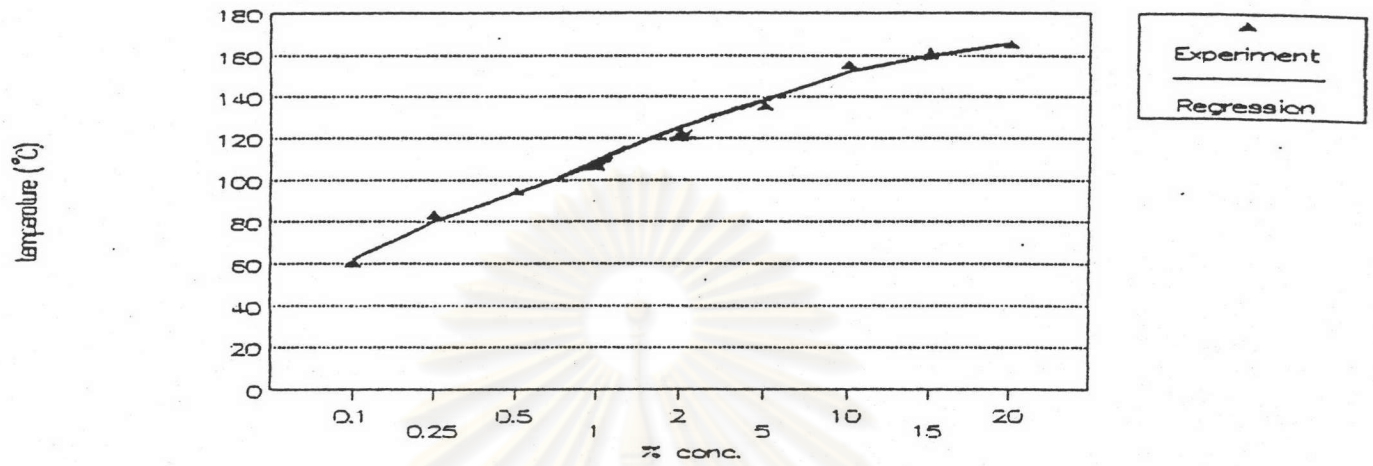
รูปที่ 7.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Antioxidant กับ อนุมูลการละลาย



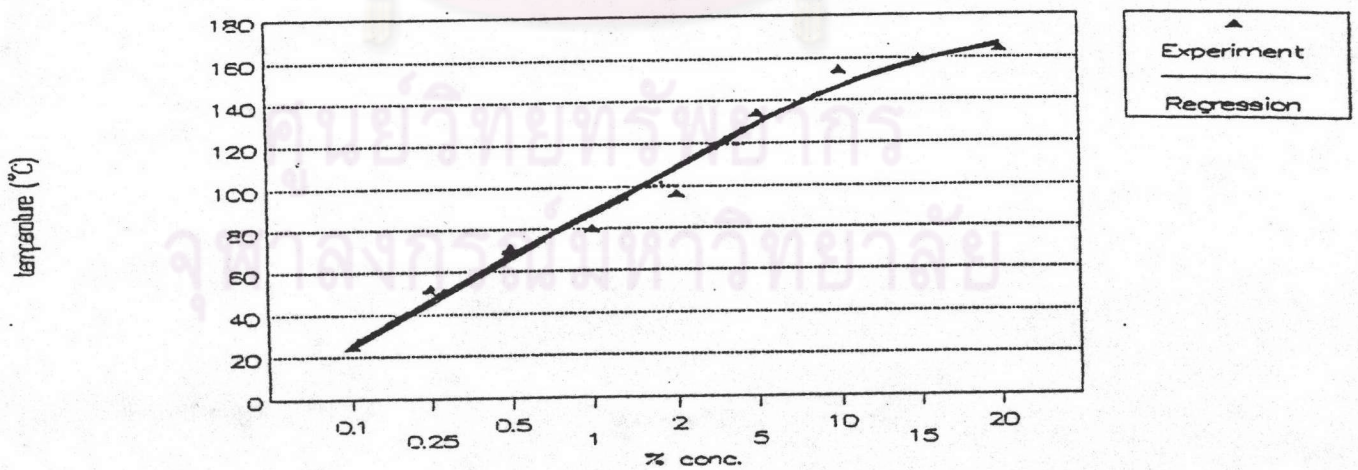
รูปที่ 7.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Antioxidant กับ อนุมูลการตกตะกอน



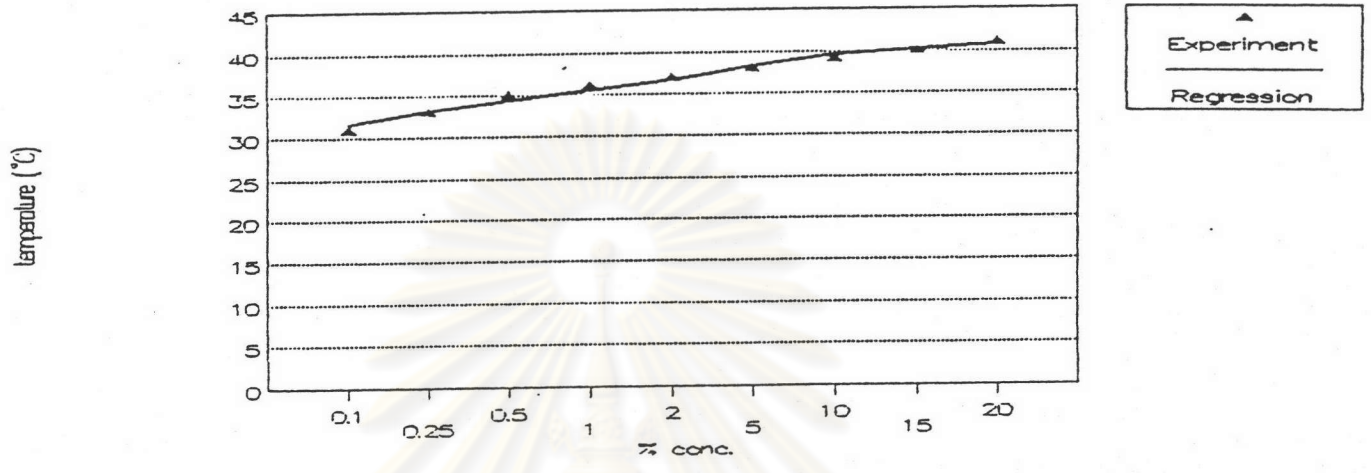
รูปที่ 7.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ $Zn(dtc)_2$ กับ อุณหภูมิการละลาย



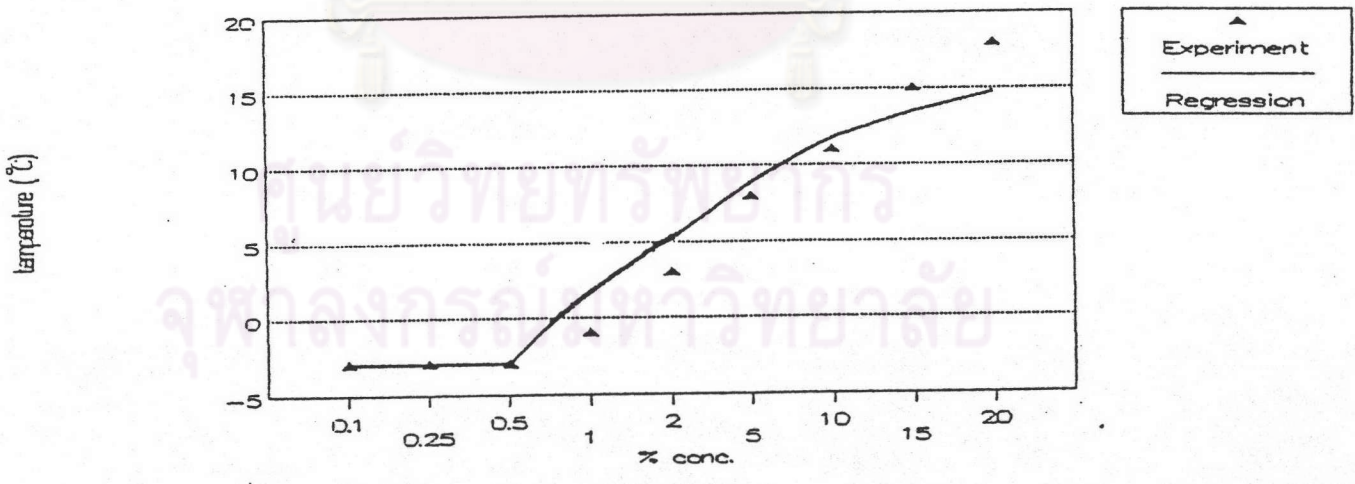
รูปที่ 7.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ $Zn(dtc)_2$ กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



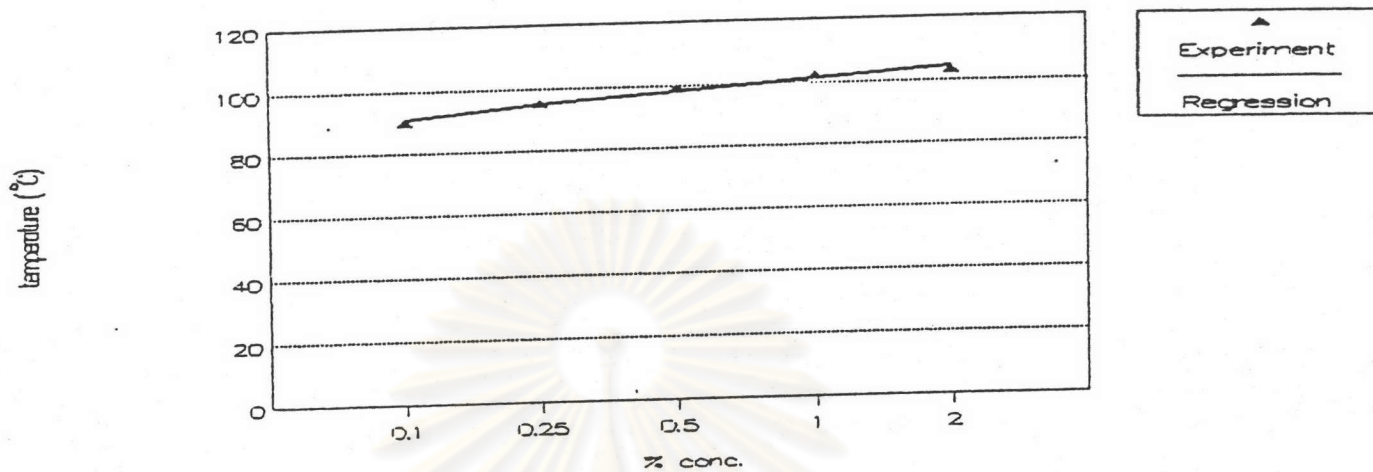
รูปที่ 7.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ Bu_2SnCl_2 กับ อุณหภูมิการละลาย



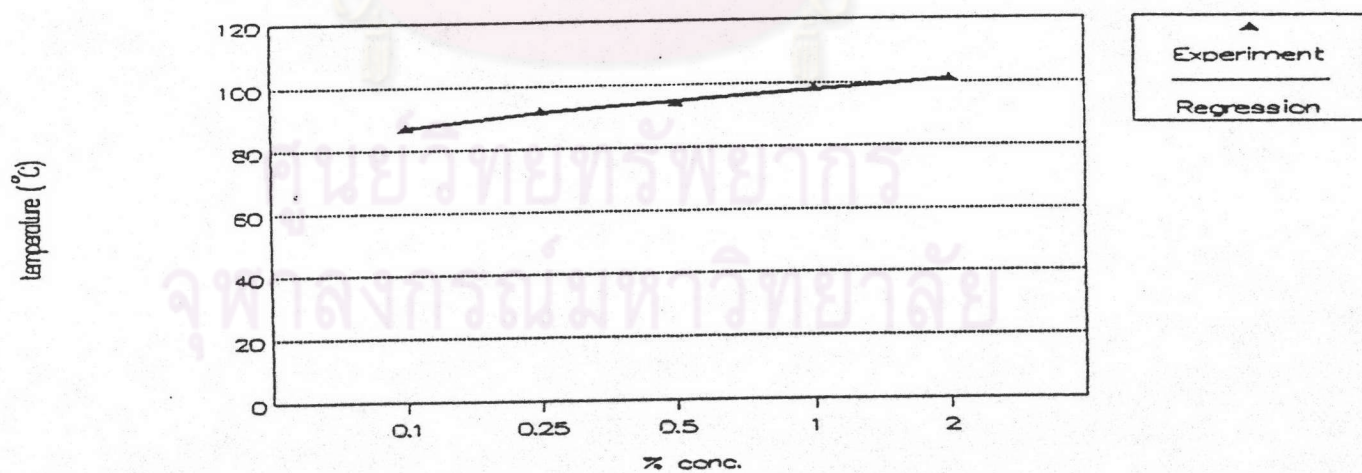
รูปที่ 7.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ Bu_2SnCl_2 กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



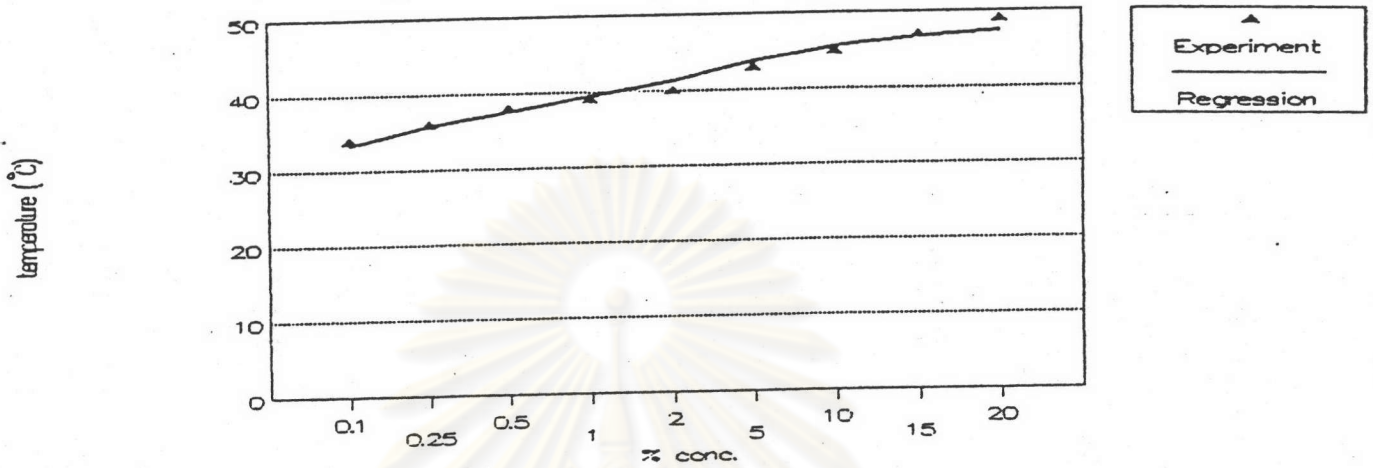
รูปที่ 7.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Bu_3Sn(dtc)$ กับ อุณหภูมิการละลาย



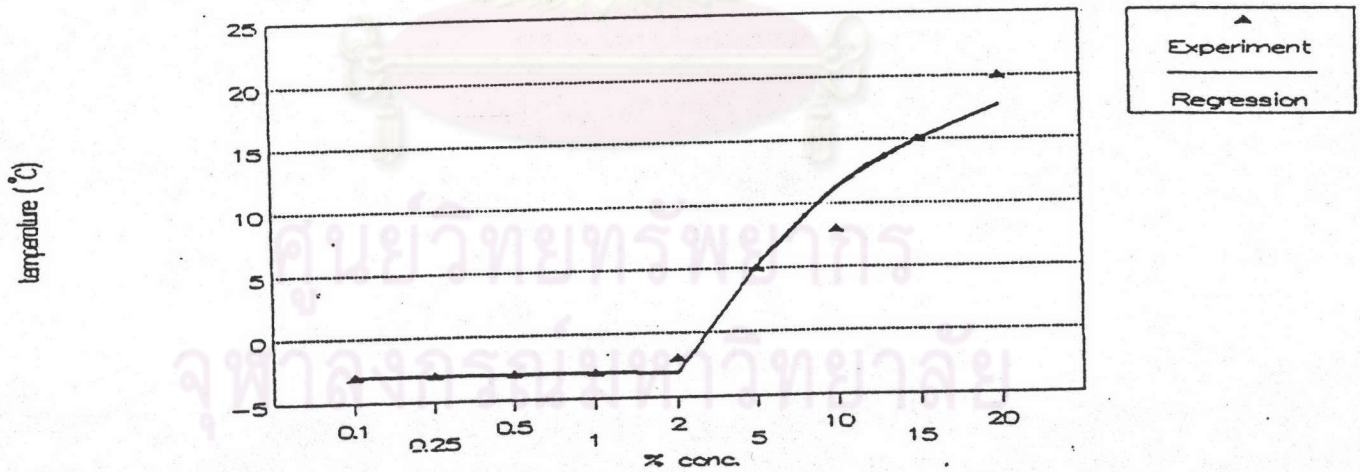
รูปที่ 7.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Bu_3Sn(dtc)$ กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



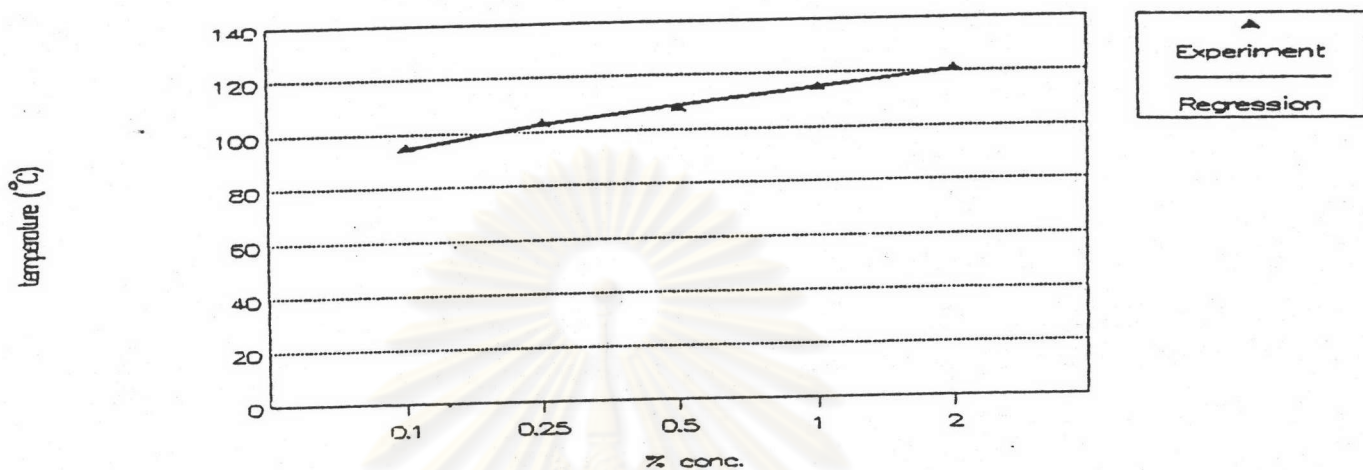
รูปที่ 7.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Bu_2Sn(dtc)_2$ กับ อุณหภูมิการละลาย



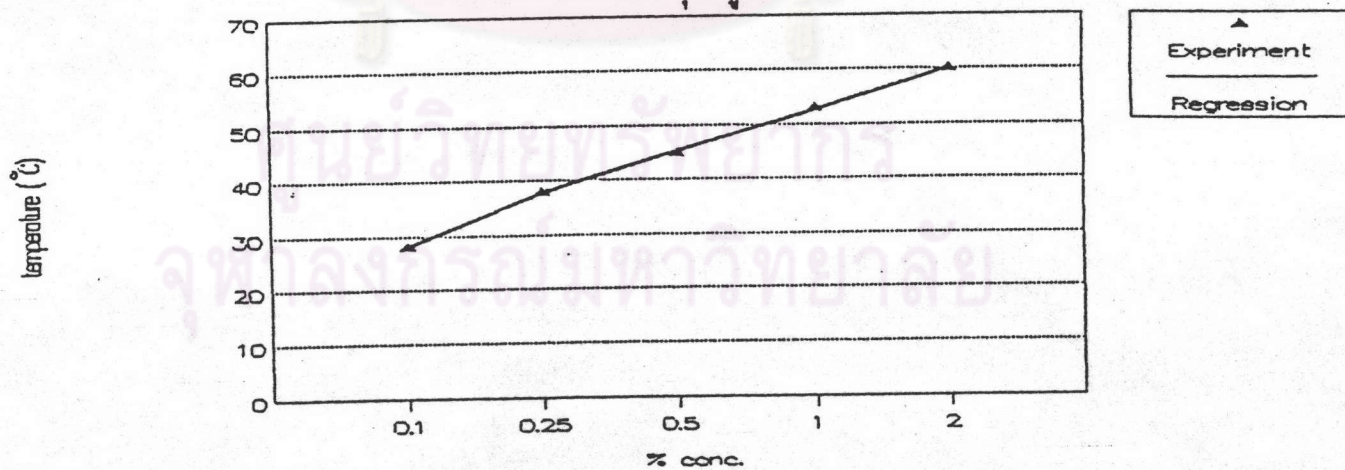
รูปที่ 7.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Bu_2Sn(dtc)_2$ กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



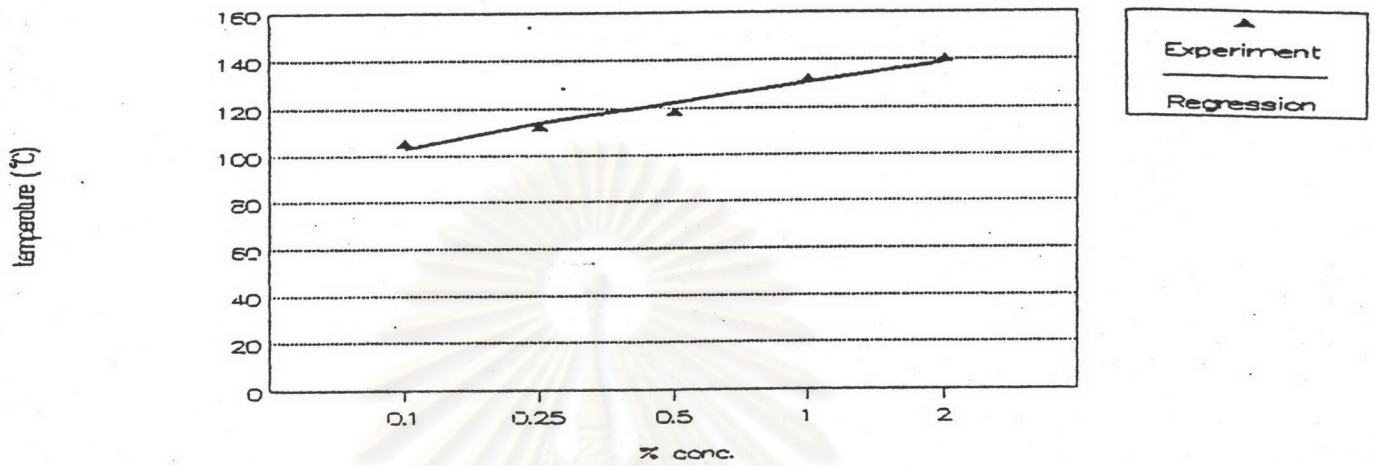
รูปที่ 7.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_4Sn กับ อุณหภูมิการละลาย



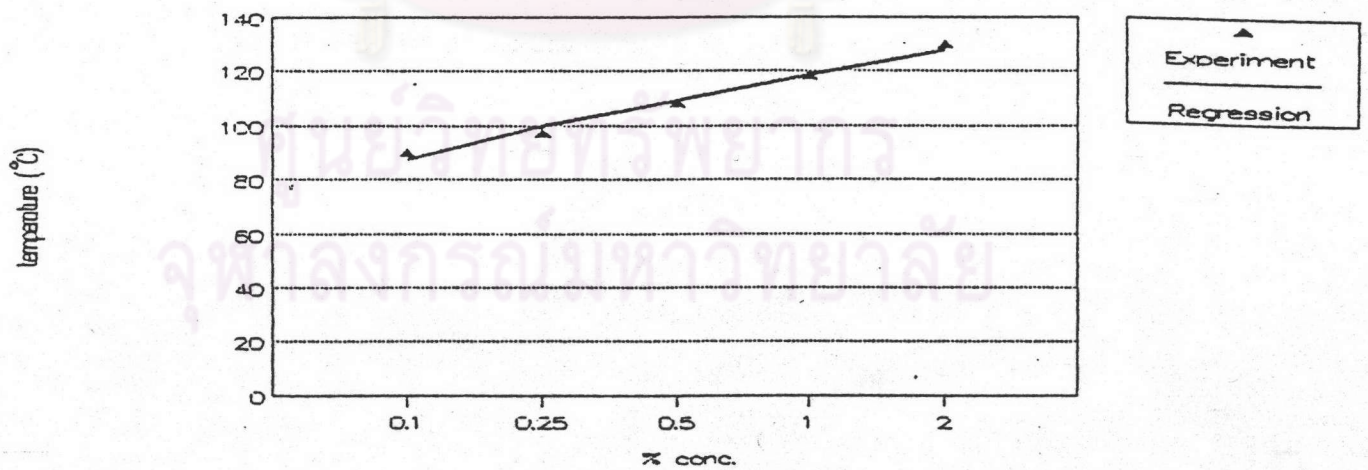
รูปที่ 7.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_4Sn กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



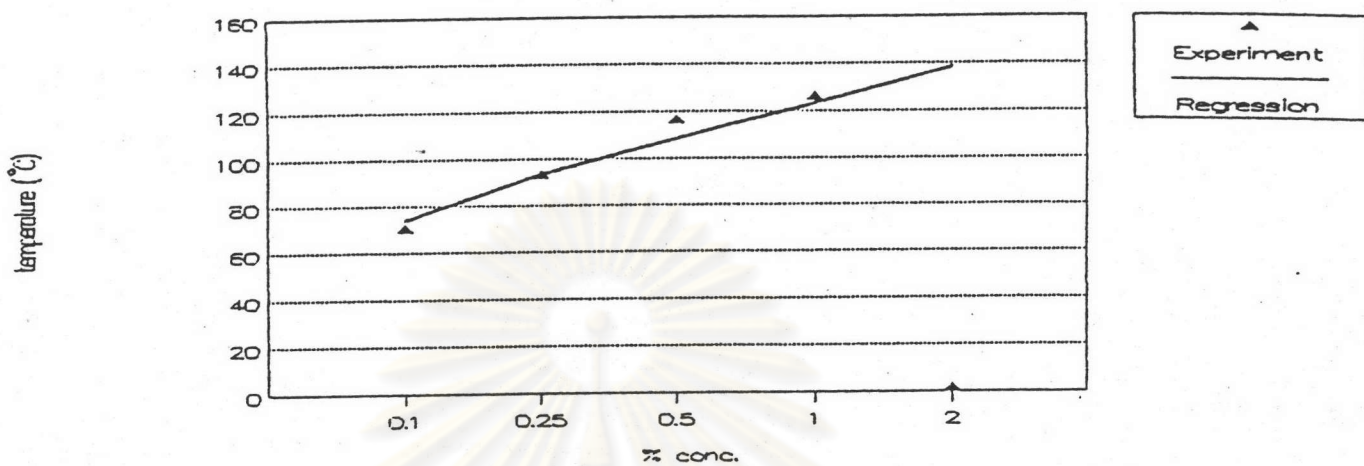
รูปที่ 7.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_3SnCl กับ อุณหภูมิการละลาย



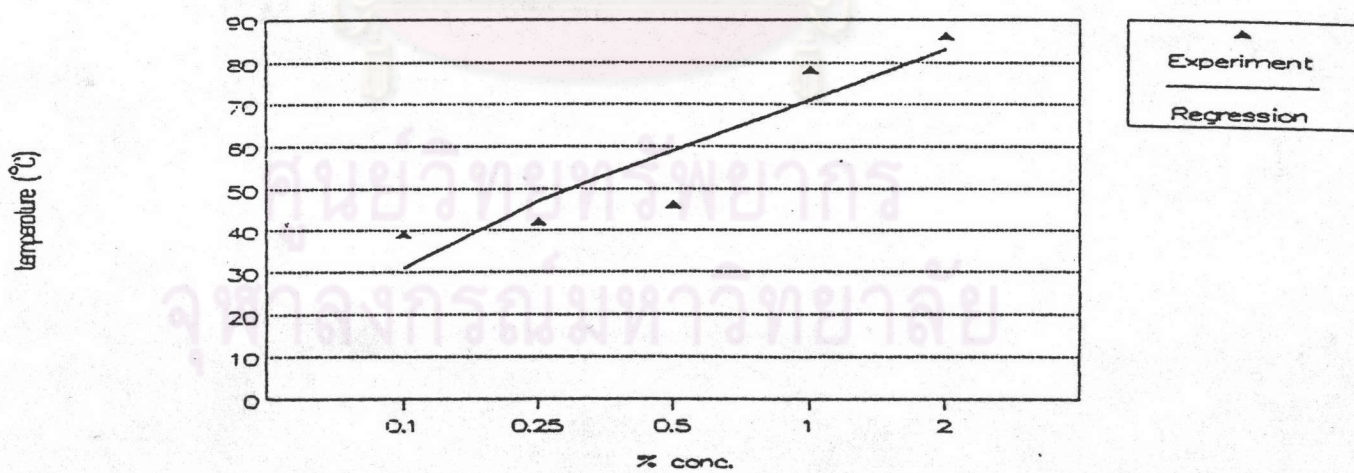
รูปที่ 7.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_3SnCl กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



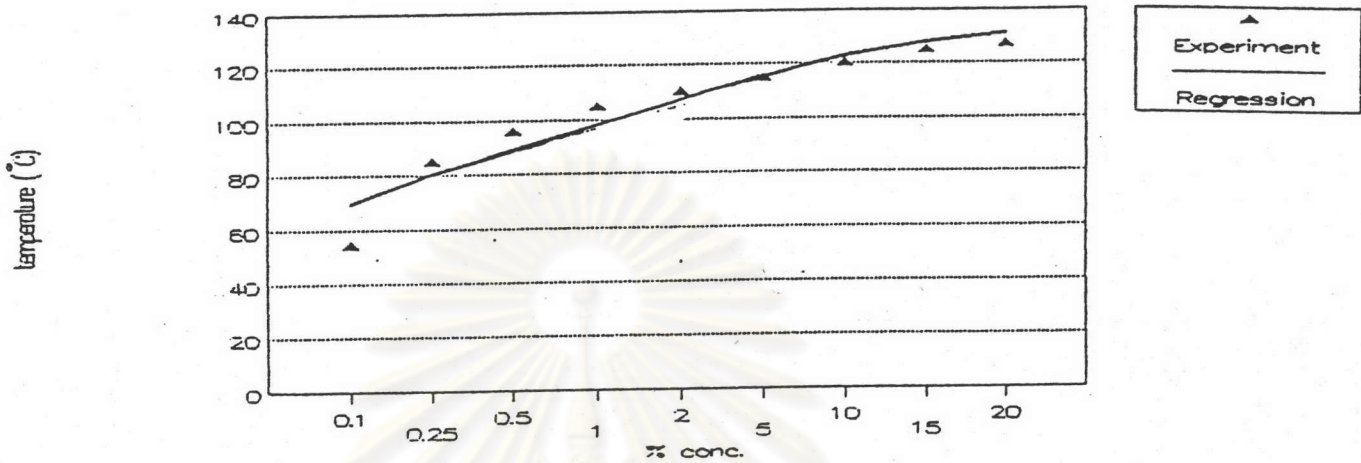
รูปที่ 7.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_2SnCl_2 กับ อุณหภูมิการละลาย



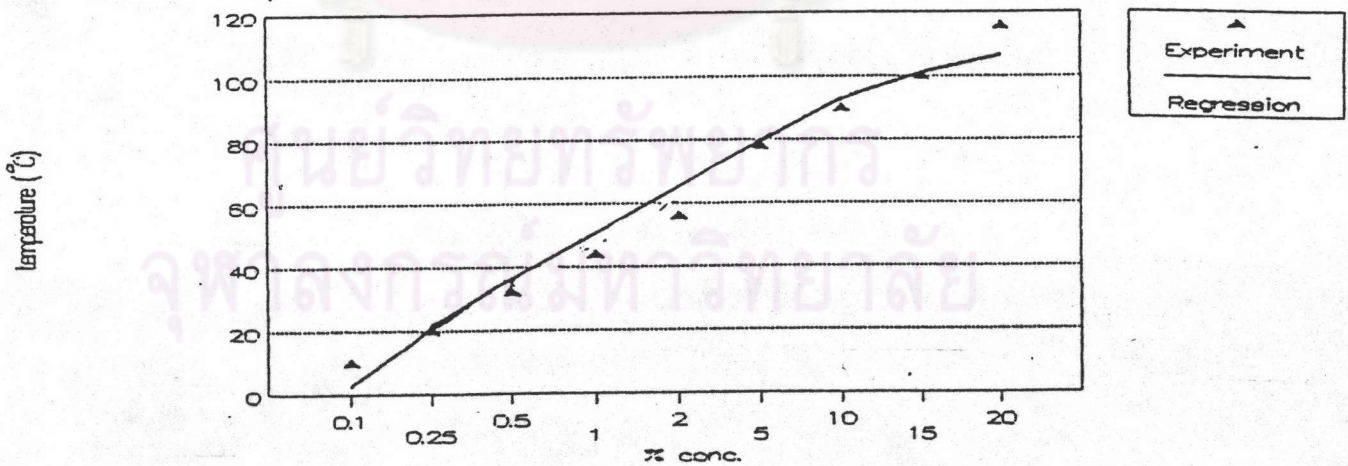
รูปที่ 7.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ Ph_2SnCl_2 กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



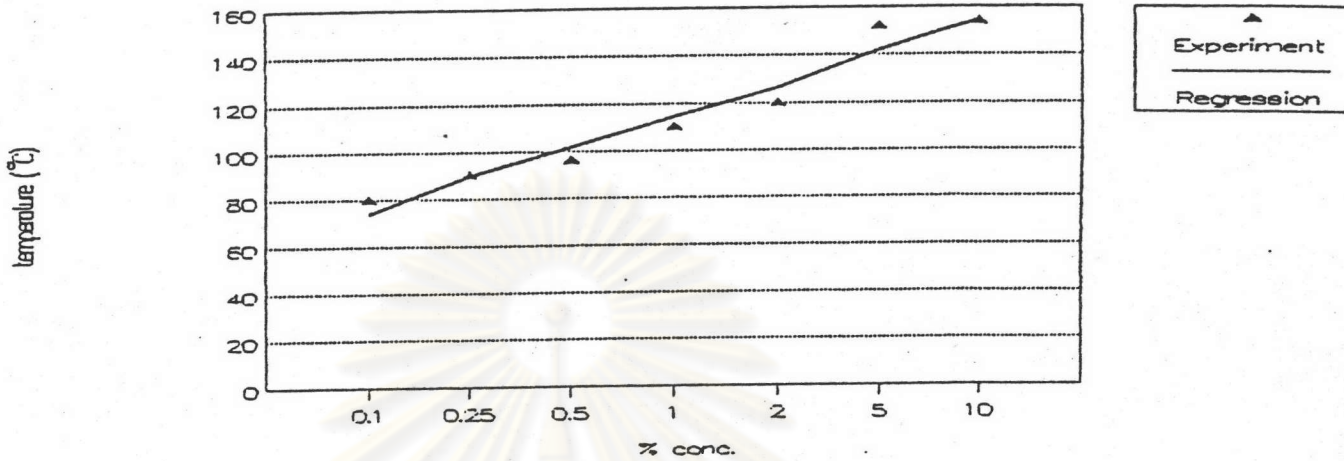
รูปที่ 7.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Ph_3Sn(dtc)$ กับ อุณหภูมิการละลาย



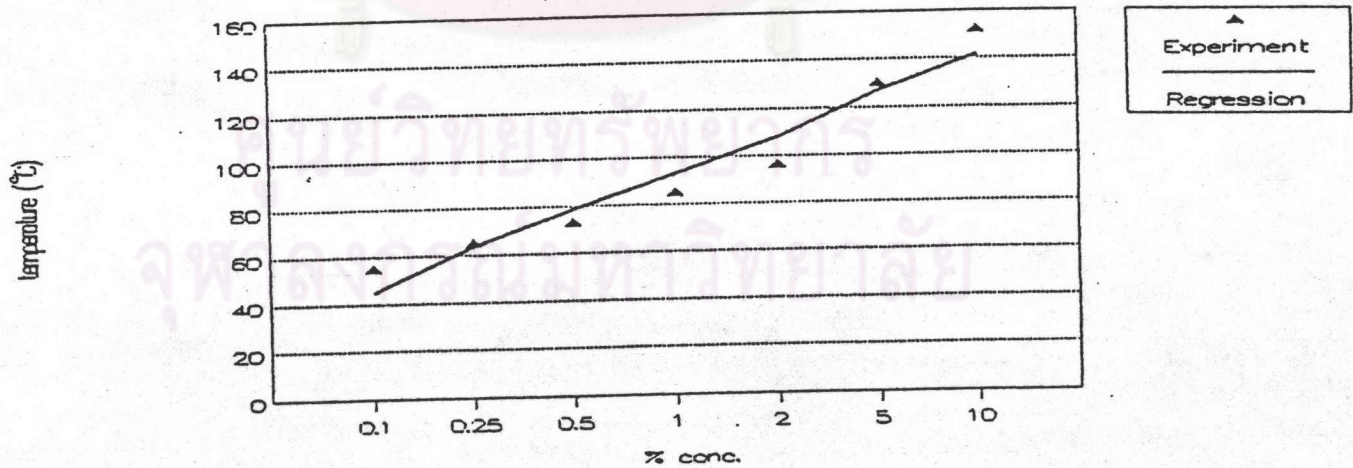
รูปที่ 7.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของ $Ph_3Sn(dtc)$ กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



รูปที่ 7.20 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$ กับ อุณหภูมิการละลาย



รูปที่ 7.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น
ของ $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{dtc})_2$ กับ อุณหภูมิการตกตะกอน



ตารางที่ 7.11

No.	สารประกอบ	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน	สมการการละลาย	ค่าเบี่ยงเบน มาตรฐาน	สมการการตกตะกอน
1	Antioxidant	0.995	$Y = 5.65 \ln x + 47.17$	0.967	$Y = 1.83 \ln x + 2.35$
2	$Zn(dtc)_2$	0.997	$Y = 19.55 \ln x + 107.02$	0.989	$Y = 26.87 \ln x + 86.07$
3	Bu_2SnCl_2	0.982	$Y = 1.72 \ln x + 35.53$	0.901	$Y = 4.1549 \ln x + 2.26$
4	$Bu_3Sn(dtc)$	0.966	$Y = 4.51 \ln x + 101.12$	0.993	$Y = 4.62 \ln x + 97.81$
5	$Bu_2Sn(dtc)_2$	0.97	$Y = 2.66 \ln x + 39.47$	0.938	$Y = 8.98 \ln x - 9.32$
6	Ph_4Sn	0.998	$Y = 8.667 \ln x + 114.79$	0.999	$Y = 10.71 \ln x + 52.70$
7	Ph_3SnCl	0.965	$Y = 12.09 \ln x + 130.32$	0.980	$Y = 13.574 \ln x + 118.62$
8	Ph_2SnCl_2	0.955	$Y = 21.447 \ln x + 123.22$	0.838	$Y = 17.28 \ln x + 70.95$
9	$Ph_3Sn(dtc)$	0.891	$Y = 11.615 \ln x + 96.46$	0.981	$Y = 19.57 \ln x + 47.79$
10	$Ph_2Sn(dtc)_2$	0.956	$Y = 17.51 \ln x + 114.013$	0.939	$Y = 21.00 \ln x + 93.04$

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7.12 ผลของชนิดน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานที่มีต่ออุณหภูมิการละลายและตกตะกอน

No	สารประกอบ	% ความ เข้มข้น	ชนิดน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน					
			Solvent 150		Reused Lube		Dewax base	
			อุณหภูมิการ ละลาย	อุณหภูมิการ ตกตะกอน	อุณหภูมิการ ละลาย	อุณหภูมิการ ตกตะกอน	อุณหภูมิการ ละลาย	อุณหภูมิการ ตกตะกอน
1	-	0.00	-	-3*	-	13	-	18
2	Antioxidant	0.25	38	-3	40	18	42	20
3	Zn(dtc) ₂	0.25	83	52	87	55	88	56
4	Bu ₂ Sn(dtc) ₂	0.25	36	-3	45	23	47	15
5	Ph ₃ Sn(dtc)	0.25	85	20	87	23	90	17
6	Ph ₂ Sn(dtc)	0.25	90	60	95	62	97	63

หมายเหตุ * จุดไหลเทของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน solvent 150 คือ -3 °C

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7.5 การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

นำสาร antioxidant และสารประกอบดีบุกอินทรีย์ (สารเพิ่มคุณภาพ) ละลายในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน solvent 150 ด้วยความเข้มข้น 0.1% แล้วนำไปวิเคราะห์หาออกซิเดชัน ไพรดักส์ และ ออกซิเดชัน พอยท์ ด้วยเครื่อง TGA ได้ผลดังตารางที่ 7.13

จากตารางที่ 7.13 พบว่าเมื่อเติมสารประกอบต่อไปนี้ คือ antioxidant $Zn(dtc)_2$, Bu_4Sn , $Bu_2Sn(dtc)_2$, Oct_4Sn และ $Ph_3Sn(dtc)$ ลงในน้ำมันหล่อลื่นจะทำให้ค่าออกซิเดชัน ไพรดักส์ ลดลงจากเดิม แต่ถ้าเติมสารประกอบของ Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 , Oct_3SnCl ลงในน้ำมันหล่อลื่นจะทำให้ค่า ออกซิเดชัน ไพรดักส์ กลับเพิ่มขึ้นกว่าเดิม แสดงว่าสารประกอบของ antioxidant, $Zn(dtc)_2$, Bu_4Sn , $Bu_2Sn(dtc)_2$, Oct_4Sn และ $Ph_3Sn(dtc)$ สามารถช่วยต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ จึงทำให้ค่า oxidation product ลดลง แต่สารประกอบของ Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 และ Oct_3SnCl นั้น ไม่สามารถช่วยต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ โดยสารประกอบเหล่านี้ จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจน ได้ยากกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันหล่อลื่น ทำให้น้ำมันหล่อลื่นเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันก่อน แล้วสารประกอบเหล่านี้จึงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันตามมาทำให้ค่า ออกซิเดชัน ไพรดักส์ เพิ่มขึ้นมากกว่าเดิม

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบต่อไปนี้คือ antioxidant, $Zn(dtc)_2$, Bu_4Sn , $Bu_2Sn(dtc)_2$, Oct_4Sn และ $Ph_3Sn(dtc)$ พบว่า $Zn(dtc)_2$, Bu_4Sn , Oct_4Sn และ $Ph_3Sn(dtc)$ ไม่สามารถช่วยต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีเท่ากับสาร antioxidant ที่ใช้กันอยู่ในอุตสาหกรรมเวลานี้ เพราะมีค่าออกซิเดชัน ไพรดักส์ สูงกว่า แต่สารประกอบของ $Bu_2Sn(dtc)_2$ สามารถช่วยต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ใกล้เคียงกัน

ในกรณีที่พิจารณาถึงค่า ออกซิเดชัน พอยท์ พบว่าค่า ออกซิเดชัน พอยท์ ของน้ำมันหล่อลื่น เมื่อเติมสารประกอบเหล่านี้ลงไป จะลดต่ำกว่าเดิม ทั้งที่ควรจะสูงขึ้นสำหรับสารประกอบที่สามารถช่วยต้านทานการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เช่น antioxidant, $Zn(dtc)_2$, Bu_4Sn , $Bu_2Sn(dtc)_2$, Oct_4Sn และ Ph_3Sn แสดงว่า ในการทดลองวัดค่า oxidation stability โดยวิธี TGA ในครั้งนี้ไม่สามารถนำค่า ออกซิเดชัน พอยท์ มาใช้พิจารณาได้ เพราะค่านี้จะมีองค์ประกอบหลายอย่างเข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ขนาดโมเลกุลของสาร จุดเดือด จุดหลอมเหลว และการละลายของสาร เป็นต้น

จากตารางที่ 7.14 พบว่าเมื่อเราเพิ่มความเข้มข้นของ antioxidant และ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dte})_2$ ปริมาณ oxidation product จะลดลงเรื่อย ๆ แสดงว่า ความสามารถในการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเพิ่มขึ้นด้วย ในกรณีนี้เรายังไม่สามารถหาค่าความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารเพิ่มคุณภาพได้ว่าควรจะเป็นเท่าไร เพราะ ค่าออกซิเดชัน โปรดักส์ ยังลดลงเรื่อย ๆ

จากตารางที่ 7.15 พบว่าถ้าเปลี่ยนชนิดของน้ำมันหล่อลื่นไป สาร $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{dte})_2$ ที่ความเข้มข้นเท่ากัน จะให้ค่า ออกซิเดชัน โปรดักส์ ไม่เท่ากัน เพราะประสิทธิภาพการละลายของสารประกอบตัวนี้ในน้ำมันหล่อลื่นต่างชนิดกันไม่เท่ากันดังกล่าวมาแล้ว โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนภายในน้ำมันหล่อลื่นก็ไม่เหมือนกัน จึงทนต่อการถูกออกซิไดส์ไม่เท่ากัน ในกรณีนี้ พบว่าค่า ออกซิเดชัน โปรดักส์ ของ dewax base ให้ค่าต่ำสุด แต่ reused lube ให้ค่าสูงสุด สาเหตุที่ reused lube ให้ค่าสูงเช่นนี้ อาจมาจากการที่น้ำมันนี้ผ่านการใช้งานมาแล้วและในขบวนการบำบัดน้ำมันหล่อลื่นใช้งานแล้ว โดย acid/clay treatment นั้น ไม่สามารถกำจัดเอา ออกซิเดชัน โปรดักส์ ออกได้หมด และยังมีโลหะจากการสึกหรอบนอยู่ในน้ำมัน โลหะเหล่านี้ อาจจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ให้เกิดเร็วขึ้น

ตารางที่ 7.13 ค่า ออกซิเดชัน stability ของสารเพิ่มคุณภาพชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 0.1% ในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน solvent 150

ชนิดสารเพิ่มคุณภาพ	ออกซิเดชัน พอยท์ (°C)	ออกซิเดชัน โปรดักต์ % wt. ¹
Solvent 150	325	14.6
Antioxidant	320	14.0
Zn(dtc) ₂	328	14.5
Bu ₄ Sn	322	14.5
Bu ₃ SnCl	316	15.7
Bu ₂ SnCl ₂	317	15.3
Bu ₃ Sn(dtc)	การละลายไม่ผ่าน ²	
Bu ₂ Sn(dtc) ₂	320	14.1
Oct ₄ Sn	330	14.5
Oct ₃ SnCl	318	15.7
Oct ₃ Sn(dtc)	การละลายไม่ผ่าน ²	
Ph ₄ Sn	การละลายไม่ผ่าน ²	
Ph ₃ SnCl	การละลายไม่ผ่าน ²	
Ph ₂ SnCl ₂	การละลายไม่ผ่าน ²	
Ph ₃ Sn(dtc)	321	14.5
Ph ₂ Sn(dtc) ₂	การละลายไม่ผ่าน ²	

หมายเหตุ 1. % wt = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของสารเพิ่มคุณภาพต่อน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

2. การละลายไม่ผ่าน หมายถึง ความเข้มข้นของสารเป็น 0.1%

อุณหภูมิการละลาย สูงกว่า จุดหลอมเหลวของสาร

อุณหภูมิการตกตะกอน สูงกว่า อุณหภูมิห้อง หรือ 20 °C

ตารางที่ 7.14 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า ออกซิเดชัน พอยท์ และ ออกซิเดชัน ไปรดักส์ กับความเข้มข้นของสารเพิ่มคุณภาพต่าง ๆ

ชนิดสารเพิ่มคุณภาพ	% ความเข้มข้น	ออกซิเดชัน พอยท์ (°C)	ออกซิเดชัน ไปรดักส์ % wt ¹
antioxidant	0.1	320	14.0
	0.25	328	13.9
	0.5	334	12.8
	1.0	338	11.6
	2.0	340	10.8
Bu ₂ Sn(dtc) ₂	0.1	314	14.1
	0.25	320	12.9
	0.5	322	12.6
	1.0	326	11.8
	2.0	330	11.1
Solvent 150	-	325	14.6

หมายเหตุ % wt = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของสารเพิ่มคุณภาพต่อน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 7.15 ออกซิเดชัน พอยท์ และ ออกซิเดชัน ไปรดักส์ ของ $Bu_2Sn(dtc)_2$ ในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดต่าง ๆ

ชนิดน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน	% ความเข้มข้น $Bu_2Sn(dtc)_2$	ออกซิเดชัน พอยท์ ($^{\circ}C$)	ออกซิเดชัน ไปรดักส์ % wt ¹
Solvent 150	-	325	14.6
	0.25	320	12.9
Dewax base	-	340	14.0
	0.25	345	11.5
Reused lube	-	368	20.0
	0.25	384	19.6

หมายเหตุ % wt = เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของสารเพิ่มคุณภาพต่อน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

7.6 การใช้สารประกอบดีบุกอินทรีย์เป็นสารต้านการเกิดสนิม

นำตัวอย่างที่มีสารเพิ่มคุณภาพชนิดต่าง ๆ เช่นเดียวกับข้อ 7.4 ไปทดสอบคุณสมบัติการต้านการเกิดสนิมด้วยเครื่องมือทดสอบสนิม ตาม ASTM D 665 ได้ผลดังตารางที่ 7.16

ตารางที่ 7.16 คุณสมบัติการป้องกันสนิมของสารเพิ่มคุณภาพชนิดต่าง ๆ

ชนิดสารเพิ่มคุณภาพ	ลักษณะสนิมที่เกิด		
	เล็กน้อย	ปานกลาง	รุนแรง
Solvent 150	*		
Antioxidant	*		
Zn(dtc) ₂	*		
Bu ₄ Sn	*		
Bu ₃ SnCl		*	
Bu ₂ SnCl ₂			*
Bu ₃ Sn(dtc)		การละลายไม่ผ่าน	
Bu ₂ Sn(dtc) ₂	*		
Oct ₄ Sn	*		
Oct ₃ SnCl		*	
Oct ₃ Sn(dtc)		การละลายไม่ผ่าน	
Ph ₄ Sn		การละลายไม่ผ่าน	
Ph ₃ SnCl		การละลายไม่ผ่าน	
Ph ₂ SnCl ₂		การละลายไม่ผ่าน	
Ph ₃ Sn(dtc)	*		
Ph ₂ Sn(dtc) ₂		การละลายไม่ผ่าน	

หมายเหตุ การละลายไม่ผ่าน หมายถึง ถ้าความเข้มข้นของสารเป็น 0.1%

อุณหภูมิการละลาย สูงกว่า จุดหลอมของสาร

อุณหภูมิการตกตะกอน สูงกว่า อุณหภูมิห้อง หรือ 20 °C

จากตารางที่ 7.16 พบว่า น้ำมันหล่อลื่นที่ผสมสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ เช่น Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 และ Oct_3SnCl จะทำให้เกิดสนิมอย่างรุนแรง โดย Bu_2SnCl_2 จะทำให้เกิดสนิมรุนแรงกว่า Bu_3SnCl แต่สารประกอบของ $Zn(dtc)_2$, $Bu_2Sn(dtc)_2$ และ $Ph_3Sn(dtc)$ จะทำให้เกิดสนิมเล็กน้อยเท่านั้น สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ อาจจะมีการแตกตัวเกิดเป็นคลอไรด์ไอออน เมื่อน้ำหรือความชื้นจึงเกิดเป็นกรดไฮโดรคลอริกขึ้น ทำให้เกิดสนิมอย่างรุนแรงได้

จากตารางที่ 7.16 พบว่า น้ำมันหล่อลื่นที่ผสมสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ เช่น Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 และ Oct_3SnCl จะทำให้เกิดสนิมอย่างรุนแรง โดย Bu_2SnCl_2 จะทำให้เกิดสนิมรุนแรงกว่า Bu_3SnCl แต่สารประกอบของ $Zn(dtc)_2$, $Bu_2Sn(dtc)_2$ และ $Ph_3Sn(dtc)$ จะทำให้เกิดสนิมเล็กน้อยเท่านั้น สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะสารประกอบดีบุกอินทรีย์เฮไลด์ อาจจะมีการแตกตัวเกิดเป็นคลอไรด์ไอออน เมื่อน้ำหรือความชื้นจึงเกิดเป็นกรดไฮโดรคลอริกขึ้น ทำให้เกิดสนิมอย่างรุนแรงได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย