การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน

นายวาทิต ศาสตระวาทิต

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-168-9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THERMAL CRACKING OF NATURAL RUBBER USING IRON – CARBON CATALYST

Mr. Wathit Sastrawathit

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology
Graduate School
Chulalongkorn University

Academic Year 1999
ISBN 974-333-168-9

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน
โดย	นายวาทิต ศาสตระวาทิต
ภาควิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทัศคร

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

(รองศาสตราจารย์ ดร. สุชาดา กีระนันทน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

....อาจารย์ที่ปรึกษา

(อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทัศคร)

....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

....กรรมการ

(อาจารย์ ดร. ขันทอง สุนทราภา)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วาทิต ศาสตระวาทิต : การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน (THERMAL CRACKING OF NATURAL RUBBER USING IRON-CARBON CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร. เพียรพรรค ทัศคร , 90 หน้า. ISBN 974-333-168-9

แนวทางหนึ่งในการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติ คือการเปลี่ยนโมเลกุลของพอลิไอโซปรีนให้เป็นสารเคมีสำหรับเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอื่นๆ

การศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยเปรียบเทียบผลระหว่างการแตกตัวด้วยความร้อน กับการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ให้ผลที่ไม่แตกต่างจาก การแตกตัวด้วยความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ

ยางธรรมชาติที่นำมาทำปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ น้ำหนักโมเลกุลก่อนการแตกตัวประมาณ 10^6 จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 1500 และเมื่อใช้ฟูริเออร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ตรวจสอบ พบว่าสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกับยางธรรมชาติเริ่มต้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา .... เคมีเทคนิค	**ลายมือชื่อนิสิต** ....
สาขาวิชา .... เคมีเทคนิค	**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา** ....
ปีการศึกษา 2542	**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม** ....

3971651923 : MAJOR OF CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORD : CRACKING OF POLYMER / RUBBER
WATHIT SASTRAWATHIT : THERMAL CRACKING OF NATURAL RUBBER USING IRON-CARBON CATALYST THESIS ADVISOR PIENPAK TASAKORN, 90 pp. ISBN 974-333-168-9

As an alternative utilization, natural rubber can be converted to chemical raw materials for other industry.

A study on natural rubber cracking using iron-carbon catalyst indicates that at a temperature of 250-300 °C and reaction time of 1-3 hours there is no significant difference from thermal cracking.

It was found that for reaction temperature of 300 °C, reaction time of 2 hours under atmospheric pressure, natural rubber with original average molecular weight of 10^6 is cracked to hydrocarbons of average molecular weight of 1500. Using Fourrier transform infrared spectroscopy to identify functional groups of the product, the result shows similar groups as the original natural rubber.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา .... เคมีเทคนิค	**ลายมือชื่อนิสิต** ....
สาขาวิชา .... เคมีเทคนิค	**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา** ....
ปีการศึกษา 2542	**ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม** ....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทัศคร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้คำปรึกษาที่ดีทุกอย่าง

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิค ที่อำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัยจนกระทั่งงานสำเร็จลงได้เป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณอาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาชีวเคมี ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวัสดุจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความช่วยเหลือในการทดลองเป็นอย่างดี

ขอขอบพระคุณเพื่อนๆ และพี่น้องชาวเคมีเทคนิค ที่ให้ความช่วยเหลือที่ดีตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ซึ่งสนับสนุนในการทำวิจัยและให้กำลังใจเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

		หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย		ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ		จ
กิตติกรรมประกาศ		ฉ
สารบัญ		ช
สารบัญตาราง		ฌ
สารบัญรูป		ญ
บทที่		
1	บทนำ	1
	1.1 วัตถุประสงค์	1
	1.2 ขอบเขตงานวิจัย	2
	1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย	2
2	วารสารปริทัศน์	3
	2.1 ยางธรรมชาติ	3
	2.2 การแตกตัวของพอลิเมอร์	18
	2.3 การแสดงผลการกระจายน้ำหนักโมเลกุล	25
	2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26
3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	28
	3.1 วัตถุดิบและสารเคมี	28
	3.2 อุปกรณ์การทดลอง	29
	3.3 การดำเนินการวิจัย	30
4	ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	35
	4.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	35

สารบัญ (ต่อ)

บทที่ หน้า

4.2 น้ำหนักของสารที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ....... 38

4.3 การหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติกับความหนืดในตัวของสารละลายยาง.. 41

4.4 ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล.. 45

4.5 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ และ น้ำหนักโมเลกุลสูงสุดของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา... 62

4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารผลิตภัณฑ์................................. 63

5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.. 67

รายการอ้างอิง.. 68

ภาคผนวก.. 70

ภาคผนวก ก ข้อมูลการทดลอง.. 71

ภาคผนวก ข วิธีทดสอบ 89

ประวัติผู้เขียน.. 90

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ประเภทของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติในประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2541...............	4
2.2 องค์ประกอบของน้ำยางและยางดิบแห้ง..	5
2.3 ลักษณะเฉพาะของยางเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิได - รีดักชัน ของฟีนิล ไฮดราซีน – ออกซิเจน..	12
4.1 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.................	36
4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยกับค่าความหนืดในตัวของยางธรรมชาติที่อ่านได้จาก กราฟ..	43
4.3 ค่าคงที่ของความสัมพันธ์ของการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จาก ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและ เวลาต่างๆ กับน้ำหนักโมเลกุล (M/M_{med})..	62
4.4 น้ำหนักโมเลกุลสูงสุดของยางธรรมชาติและสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการ แตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา...	64
ก.1 ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน........	71
ก.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยา การแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 °C โดยใช้เวลาการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง....	73
ก. 3 ความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลาย เฮกเซน โดยใช้มาตร วัดความหนืดแบบออสท์วาลด์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส.......................	76
ก.4 Retention time ของสารละลายพอลิสไตรีนมาตรฐาน	77
ก.5 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ พันธุ์ ต่างๆ	79
ก.6 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ ต่างๆ.............................	80

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ	6
2.2 วิธีการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุล	8
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา oxydo – reduction ของพอลิไอโซปรีน	10
2.4 กระบวนการผลิตยางเหลวโดยปฏิกิริยาออกซิโด - รีดักชัน ของฟีนิลไฮดราซีน – ออกซิเจน	11
2.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างการใช้ยางเหลวกับน้ำมันเป็นพลาสติไซเซอร์	13
2.6 การกราฟต์พอลิสไตรีนลงบนยางเหลว	14
2.7 การเกิดปฏิกิริยาการเติม Maleic anhydride ลงในยางเหลว	15
2.8 ปฏิกิริยาการเปิดวงของ Maleinized LNR	16
2.9 ปฏิกิริยาการเปิดวงของ epoxidized LNR ด้วยเอมีน	17
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	33
3.2 ลักษณะภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำปฏิกิริยา	33
4.1 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	36
4.2 ปริมาณสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา	39
4.3 ปริมาณสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 1	39
4.4 ปริมาณสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 5	40
4.5 ปริมาณสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 1	40

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 ปริมาณสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 5................	41
4.7 ความหนืดในตัวของยางธรรมชาติ...	41
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยกับความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลายเฮกเซน..	44
4.9 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา..	46
4.10 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา..	47
4. 11 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา..	48
4.12 การสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง......	49
4.13 การสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง......	50
4.14 การสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง......	51
4.15 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา..	52
4.16 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา..	55

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

4.17 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา........ 56

4.18 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา........ 57

4.19 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้คาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง 58

4.20 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล ของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้คาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ1 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก–คาร์บอน ร้อยละ1 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง..... 59

4.21 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวอย่างที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 และ 5 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง 60

4.22 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวอย่างที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 และ 5 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง 61

4.23 FTIR Spectrum ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัว........ 65

4.24 การเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ของพอลิโพรพิลีนเปรียบเทียบกับพอลิไอโซปรีน........ 66

ก.1 กราฟมาตรฐานของสารละลายพอลิสไตรีน........ 77

บทที่ 1
บทนำ

ประเทศไทยสามารถผลิตยางธรรมชาติได้มากที่สุดในโลก คือ ประมาณ 2.160 ล้านตันต่อปี (กองวิจัยสินค้า กรมเศรษฐกิจการพาณิชย์, 2542) โดยในจำนวนนี้ส่งเป็นสินค้าออก 1.998 ล้านตัน มีการใช้อยู่ในประเทศเพียงร้อยละ 8 เท่านั้น ประมาณการในปี พ.ศ. 2542 ปริมาณการใช้ยางทั่วโลกจะมีประมาณ 7.080 ล้านตัน และมีแนวโน้มในการใช้เพิ่มขึ้นทุกปี เนื่องจากการที่ไทยผลิตยางธรรมชาติได้เป็นจำนวนมากจึงมีข้อได้เปรียบที่มีแหล่งวัตถุดิบจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่ผลิตได้เองตามธรรมชาติ แนวทางหนึ่งในการพัฒนาการใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติเหล่านี้ คือการเปลี่ยนให้เป็นวัตถุดิบที่เหมาะแก่การผลิตสินค้าสำเร็จรูปก่อนการส่งออกไปขายต่างประเทศย่อมทำให้เกิด มูลค่าเพิ่มและการจ้างงานมากขึ้น นอกจากนี้จะเป็นอีกแนวทางหนึ่งในการส่งเสริมปริมาณการใช้ ยางธรรมชาติให้มากขึ้น

มีรายงานการวิจัยถึงการเปลี่ยนพลาสติกที่ทำจากพอลิโพรพิลีนให้เป็นไฮโดรคาร์บอนซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ โดยนำพอลิโพรพิลีนมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว (cracking) โดยใช้สารประกอบเหล็ก – คาร์บอน (iron – carbon) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากความคล้ายคลึงกันของโมเลกุลพอลิโพรพิลีนและยางธรรมชาติ ทำให้ตั้งสมมติฐานได้ว่า กลไกของปฏิกิริยาการแตกตัวของพอลิโพรพิลีน มีความเป็นไปได้ที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับยางธรรมชาติ

1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เปรียบเทียบการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน

2. ศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อการแตกตัวของยางธรรมชาติ

1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600, PB 310 และ KRS 226

2. ทดลองการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ พันธุ์ RRIM 600 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงเกินอุณหภูมิซีลลิง (ceiling temperature)

3. ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการแตกตัวด้วยความร้อน ระหว่าง 250 – 350 องศาเซลเซียส ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และปริมาณสารที่เหลือจากการแตกตัว

4. ศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการแตกตัวด้วยความร้อน ระหว่าง 1 - 3 ชั่วโมง ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และปริมาณสารที่เหลือจากการแตกตัว

5. เปรียบเทียบผลการแตกตัวด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว กับการแตกตัวด้วยความร้อนพร้อมกับเติมตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ คาร์บอนกัมมันต์ หรือตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ได้วิธีการเปลี่ยนยางธรรมชาติไปเป็นวัตถุดิบอื่นๆ ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้น

2. เป็นแนวทางเพิ่มประโยชน์ของการใช้ยางธรรมชาติ และส่งเสริมการใช้ยางธรรมชาติในประเทศ

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 ยางธรรมชาติ [1,2]

ยางธรรมชาติสามารถแยกออกมาได้จากพืชต่างๆ หลายชนิด แต่พืชที่เป็นแหล่งสำคัญนิยมนำน้ำยางมาใช้ในเชิงพาณิชย์ในปัจจุบัน คือ ยางพารา (Para rubber tree, Hevea brasiliensis) ยางพารามีถิ่นกำเนิดมาจากแถบลุ่มน้ำ อเมซอน ชาวอเมริกาได้รู้จักยางธรรมชาติมาหลายศตวรรษแล้ว Christopher Columbus เป็นชาวยุโรปคนแรกที่ค้นพบยางธรรมชาติระหว่างที่เดินทางสำรวจอเมริกา ในปี 1493-1496 ยางธรรมชาติถูกนำเข้ามายังแถบตะวันตกโดย Chareles de la Condamine ซึ่งได้ส่งตัวอย่างยางจากเปรูไปยังฝรั่งเศส ในปี 1736 และตีพิมพ์ผลการสังเกตของเขาในปี 1745 ปลายศตวรรษที่ 18 ยุโรปและอเมริกาใช้ยางธรรมชาติเพียงไม่กี่ตัน ผู้ที่ใช้ยางธรรมชาติในขณะนั้นยังประสบความยุ่งยากในการใช้ยางธรรมชาติอยู่มากเนื่องจากยางจะเหนียวเมื่อได้รับความร้อน แต่จะแข็งและเปราะเมื่อเย็นจัด

ในศตวรรษที่ 19 มีการพัฒนาคุณภาพของยางเพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวและเป็นจุดเริ่มต้นที่ทำให้อุตสาหกรรมยางในปัจจุบันมีมูลค่านับพันๆ ล้านเหรียญสหรัฐฯ ในปี 1820 Thomus Hancock ได้ประดิษฐ์ เครื่องจักรที่เรียกว่า “Masticator” เป็นอุปกรณ์ที่ทำให้ก้อนยางอ่อนตัวลงสามารถผสมและขึ้นรูปได้ ในปี 1839 Charles Goodyear ค้นพบกระบวนการวัลคาไนเซชัน เขาพบว่าการผสมน้ำยางและกำมะถัน แล้วให้ความร้อน จะได้ยางที่มีสมบัติดีกว่ายางดิบ

อังกฤษได้นำเอายางพาราเข้ามาปลูกในประเทศแถบเอเชีย โดยเริ่มนำเข้ามาปลูกที่ศรีลังกา ในปี 1876 และเข้ามาที่มาเลเซียในอีกไม่กี่ปีต่อมา ในปี 1880 การปลูกยางพาราก็ได้กระจายไปทั่วภูมิภาคแถบเอเชีย พื้นที่เพาะปลูกยางและผลิตยางได้เพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอจนกระทั่งช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ต่อมาในปี 1983 พื้นที่เพาะปลูกยางทั่วโลกได้เพิ่มขึ้นมากกว่า 7.5 ล้านเฮกเตอร์ และปริมาณยางที่ผลิตได้มากกว่า 4 ล้านเมตริกตัน โดยประมาณร้อยละ 80 เป็นยางที่มาจากประเทศในภูมิภาคแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้

2.1.1 ยางธรรมชาติในประเทศไทย

จากข้อมูลของกองวิจัยสินค้า กรมเศรษฐกิจการพาณิชย์ พ.ศ. 2542 แสดงว่า ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางพารารายใหญ่ที่สุดของโลก โดยมีอินโดนีเซียและมาเลเซียเป็นแหล่งผลิตรอง ประเทศผู้นำเข้าที่สำคัญของไทยคือ ญี่ปุ่น (ร้อยละ 28.4) สหรัฐอเมริกา (ร้อยละ 15.5) จีน (ร้อยละ 12.5) มาเลเซีย (ร้อยละ 9.4) และเกาหลีใต้ (ร้อยละ 6.1) ของมูลค่าการส่งออกของไทยในปี 2541

ในปี 2541 ไทยผลิตยางพาราได้ประมาณ 2.160 ล้านตัน ส่งออกได้ปริมาณ 1.998 ล้านตัน มูลค่า 55,412.9 ล้านบาท ปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยแต่มูลค่าลดลงร้อยละ 3.5 เนื่องจากราคายางตลาดโลกอ่อนตัวลง โดยยางธรรมชาติที่ไทยส่งออกส่วนใหญ่เป็นยางแปรรูปขั้นต้น แม้ว่าไทยจะเป็นผู้ผลิตยางรายใหญ่ที่สุด แต่การใช้ยางภายในประเทศยังอยู่ในปริมาณที่ค่อนข้างต่ำ คือประมาณร้อยละ 8-10 ของผลผลิตรวม โดยในปี 2541 ความต้องการใช้ยางภายในประเทศประมาณ 190,000 ตัน ทั้งนี้ สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรประมาณการความต้องการใช้ยางภายในประเทศในปี 2542 ประมาณ 195,000 ตัน

นอกจากไทยจะส่งออกยางแปรรูปขั้นต้นได้ปีละประมาณ 50,000 - 60,000 ล้านบาทแล้ว ไทยยังส่งออกผลิตภัณฑ์ยางได้ปีละ 20,000-30,000 ล้านบาท ผลิตภัณฑ์ยางของไทยที่ส่งออกที่สำคัญได้แก่ ยางยานพาหนะ ถุงมือยาง ยางรัดของ และผลิตภัณฑ์ยางที่ใช้ทางเภสัชกรรม โดยมีประเทศคู่ค้าที่สำคัญได้แก่ สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น ฮ่องกงและเยอรมนี เป็นต้น การส่งออกผลิตภัณฑ์ยางในปี 2541 มีมูลค่า 35,666.1 ล้านบาท เพิ่มขึ้นร้อยละ 42.4 จากระยะเดียวกันของปี 2540

การส่งออกผลผลิตยางพาราในรูปน้ำยางจะมีข้อเสียหลายประการ ดังนั้นจึงมีการแปรรูปน้ำยางไปเป็นรูปแบบอื่นๆ ก่อนการขนส่ง รูปแบบของผลิตภัณฑ์ยางพาราแสดงดังตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 ประเภทของผลิตภัณฑ์ยางธรรมชาติในประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2541

ผลิตภัณฑ์	ปริมาณส่งออก (ร้อยละ)
ยางแผ่น	53.6
ยางแท่ง	24.5
น้ำยางข้น	20.8
ยางเครปและอื่นๆ	1.1

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.1.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

น้ำยางที่ได้จากต้นยางพารา (Hevea brasiliensis) ประกอบด้วย rubber hydrocarbon และ ส่วนที่ไม่ได้เป็น rubber ใน aqueous serum phase ปริมาณเนื้อยางแห้งจากน้ำยางมีประมาณร้อยละ 30-45 องค์ประกอบของน้ำยางและเมื่อทำเป็นยางแห้ง แสดงดังตาราง 2.2 [3]

โมเลกุลของยางที่พบในธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ของซิส-1,4-พอลิไอโซปรีน เกือบทั้งหมดมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ประมาณ $1.0 - 1.3 \times 10^6$ แต่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (molecular weight distribution) เป็นช่วงกว้าง $10^4 - 10^7$ มีลักษณะเป็น 2 พีก (bimodal distribution) เมื่อวิเคราะห์โดยวิธีเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี พบว่าการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางจากต้นยางพันธุ์เดียวกันจะมีความคล้ายคลึงกัน เรียกได้ว่าเป็นลักษณะประจำพันธุ์ สาเหตุที่โมเลกุลยางในธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเป็นช่วงกว้างนี้ มีสมมติฐาน (Tanaka, 1989) ว่าเกิดจากการแตกสาขา (branching) และการเชื่อมขวาง (crosslinking) ระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้เกิดเจลเฟส (gel phase) สังเกตได้ว่าน้ำยางสดที่มีสารที่ไม่ใช่ยางเจือปนอยู่ด้วยเป็นปริมาณมากนั้นเมื่อละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ จะละลายได้ช้ามาก และเมื่อกรองผ่านเยื่อกรองแล้ว นำเอาส่วนที่เหลืออยู่บนเยื่อกรองไปหาปริมาณไนโตรเจนพบว่าสูงกว่าส่วนที่ผ่านเยื่อกรองอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าโปรตีนที่ยึดเกาะกับโมเลกุลยางเป็นปัจจัยสำคัญ ที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง และมีผลต่อโครงสร้างโมเลกุลยาง [4]

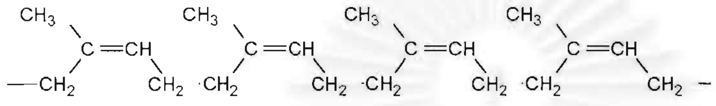
ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบของน้ำยางและยางดิบแห้ง

composition	latex (%)	dry rubber (%)
Rubber hydrocarbon	36.0	93.7
Protein	1.40	2.20
Carbohydrates	1.60	0.40
Neutral lipid	1.00	2.40
Glycolipids & phospholipids	0.60	1.00
Inorganic constituents	0.50	0.20
Other	0.40	0.10
Water	58.5	-

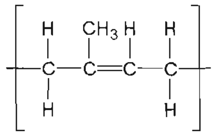
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Faraday (1826) แสดงสูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติโดย เสนอว่าโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน มีสูตรของมอนอเมอร์เป็น C_5H_8 (isoprene)

จากการศึกษาด้วย x-ray และอินฟราเรด สเปโทรสโกปี พบว่า โครงสร้างของยางธรรมชาติ เป็น cis-isomer ถึงร้อยละ 99 (ส่วนยาง Gutta percha จะเป็น trans-isomer) [5]

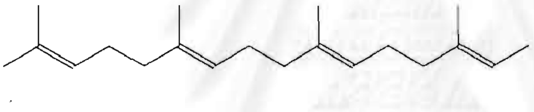


segment of natural rubber polymer chain

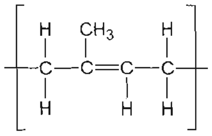


cis-1,4-polyisoprene

repeating structural unit for natural rubbe r



segment of gutta-percha polymer chain



trans-1,4-polyisoprene

repeating structural unit for gutta-percha

รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของยางธรรมชาติ [5]

2.1.3 สมบัติของยางธรรมชาติ

ในปี 1983 Flory, Paul J., [6] ได้ให้ความหมายที่แสดงลักษณะที่เป็นเอกลักษณ์ของยางเอาไว้ว่า ยางเป็นวัสดุที่มีการเปลี่ยนรูปได้มาก โดยไม่ถูกทำลายหรือฉีกขาด จึงมีสมบัติด้านความหนืดเสมือนว่าเป็นของเหลว ในขณะเดียวกันก็มีความสามารถในการคืนตัวสู่ขนาดเดิมได้ทันทีเมื่อแรงเค้นหยุดกระทำ ทำให้ยางมีสมบัติของของแข็ง คือมีความยืดหยุ่น เมื่อรวมสมบัติทั้งสองด้านนี้เข้าด้วยกันเราจึงมักเรียกยางว่าเป็น วัสดุวิสโคอีลาสติก (viscoelastic material) นอกจากนั้นยางยังมีลักษณะเด่นอื่นๆ อีกหลายประการ พอสรุปได้ดังนี้

1. เป็นวัสดุที่สามารถปรับปรุงให้มีสมบัติการใช้งานต่างๆ ได้อย่างกว้างขวางโดยการเติมสารเคมี เช่น กำมะถัน สารตัวเร่ง หรือสารเสริมแรง แล้วทำให้คงรูปด้วยความร้อน
2. เป็นวัตถุที่มีความยืดหยุ่นสูงมาก
3. สามารถหยุ่นตัวรับน้ำหนักได้สูงมาก
4. มีความสามารถต้านทานการสึกหรอ (abrasion resistance) และต้านทานการฉีกขาด (tear resistance) ได้ดี
5. มีความอ่อนนุ่มในภาวะปกติ แต่แข็งแรงมากเมื่ออยู่ในภาวะยืดหรือหดตัวเต็มที่
6. มีความสามารถป้องกันการซึมผ่านของของเหลวและแก๊สได้ดี จึงใช้เก็บบรรจุหรือกั้นของเหลวและแก๊สได้เป็นอย่างดี
7. เป็นตัวประสานหรือกาว
8. มีความทนทานต่อการละลายหรือกัดกร่อนของสารเคมี
9. มีสภาพต้านทานไฟฟ้าสูง จึงเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ [7] จะเห็นว่ายางธรรมชาติสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับสารอื่นได้ เช่น

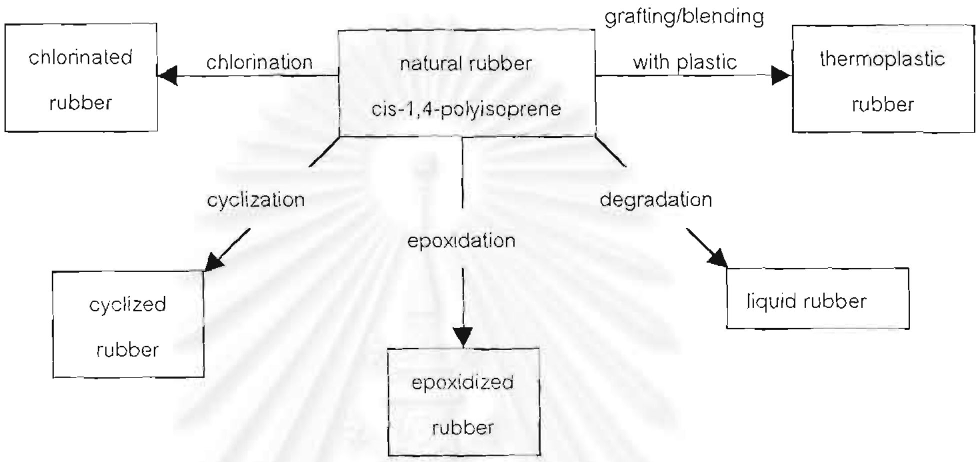
ปฏิกิริยาคลอริเนชัน (chlorination) ให้ "chlorinated rubber" ซึ่งมีลักษณะเป็นพลาสติก ใช้ทำสีกันสนิม สีกันเพรียง หรือกาว

ปฏิกิริยา cyclization การทำให้เกิด "cyclized structure" บนโมเลกุลของยางทำให้โมเลกุลแข็งขึ้น วัสดุที่ได้สูญเสียความเป็นยาง และแข็งเหมือนพลาสติก สามารถใช้เป็นสารเสริมแรงให้ยางแข็งขึ้นได้

ปฏิกิริยา epoxidation การ epoxidized ยางธรรมชาติด้วย peracid เช่น performic acid เป็นการเพิ่มความเป็นขั้วให้โครงสร้างไฮโดรคาร์บอน ทำให้ได้ยางที่ทนน้ำมัน และลดการซึมผ่านของแก๊ส (ใช้ในการเก็บกักแก๊สได้)

ปฏิกิริยาการทำให้แตกสลายของยาง (degradation) เป็นการทำให้โมเลกุลของยางเล็กลง โดยใช้ออกซิเจน และรีดิวซิง เอเจนต์ (เช่น phenylhydrazine) มีผลให้ยางธรรมชาติเปลี่ยนสภาพเป็นของเหลวที่หนืด อาจถือได้ว่าเป็นการปรับปรุงผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติอีกวิธีหนึ่ง ที่ช่วยให้สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้ได้กว้างขึ้น เช่น ใช้ทำกาว สี หรือใช้เป็น สารลดความหนืดของยาง เป็นต้น

นอกจากนี้การนำยางธรรมชาติไปผสมกับวัสดุอื่น เช่น พลาสติก ก็สามารถให้วัสดุใหม่ที่มีสมบัติการใช้งานต่างออกไป เช่นเป็นยางเทอร์โมพลาสติกซึ่งสามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์โดยไม่ต้องวัลคาไนซ์ ฉะนั้นการทำผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติจะทำได้เร็วขึ้นและถูกลง



รูปที่ 2.2 วิธีการประยุกต์ยางธรรมชาติโดยการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุล [7]

2.1.4 **การผลิตและประยุกต์ยางเหลว** (liquid natural rubber) [8]

โดยปกติ อุตสาหกรรมที่ผลิตผลิตภัณฑ์ยางมักจะใช้ยางในรูปที่เป็นของแข็ง ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยในกระบวนการจะต้องมีการเติมสารอื่นๆ ลงไปผสมกับยางเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางก่อนที่จะนำไปขึ้นรูป เนื่องจากยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีความหนืดสูงเครื่องมือที่ใช้ในการผสมต้องมีกำลังสูง ทำให้ราคาแพงและสิ้นเปลืองพลังงานมาก ดังนั้นจึงมีการคิดค้นที่จะผลิตยางที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงและอยู่ในสถานะที่เป็นของเหลวเติมลงไปเพื่อให้กระบวนการผลิตง่ายขึ้นและใช้พลังงานลดลง

การศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ยางเหลว มีรายงานไว้ในปี 1923 Hardman ได้ทดลองผลิตยางเหลวโดยการนำยางมาผ่านกระบวนการ mechano-chemical peptizing process

ช่วงหลังสงครามโลกครั้งที่ 2 ตลาดทางด้านอีลาสโตเมอร์เหลวได้ขยายตัวขึ้น เนื่องจากสารจำพวกนี้สามารถนำไปใช้เป็น binder agents ได้

การขยายตัวของอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ในช่วงปี 1960 ทำให้มีอีลาสโตเมอร์เหลวที่ได้ปรับปรุงโครงสร้างให้ดีขึ้นกว่าเดิม และมีหมู่ตรงปลายที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น -OH, -COOH, -SH, -Br อีกด้วย โดยกระบวนการผลิตจะใช้วิธีเดียวกับการสังเคราะห์สารพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ทั่วไป

ในปัจจุบันอีลาสโตเมอร์เหลวหลายตัวได้มีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น พอลิซัลไฟด์, พอลิยูรีเทน, พอลิบิวทาไดอีน และยางซิลิโคน เป็นต้น

R. Pautrat และ J. Marteau ได้จดสิทธิบัตรวิธีการผลิตยางเหลวโดยปฏิกิริยาออกซิโด-รีดักชัน (oxydo-reduction reaction) ของฟีนิลไฮดราซีน - อากาศ(ออกซิเจน) ยางเหลวที่ได้ยังคงมีโครงสร้างเป็น ซิส-1,4- เหมือนกับยางธรรมชาติตั้งต้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์อยู่ในช่วง 10,000 – 20,000

ในปี 1981 ได้มีการทดลองผลิตยางเหลวตามวิธีของ Pautrat ในระดับกึ่งอุตสาหกรรมขึ้นที่ Cote d' Ivoire โดยผลิตได้ครั้งละ 200 กิโลกรัม

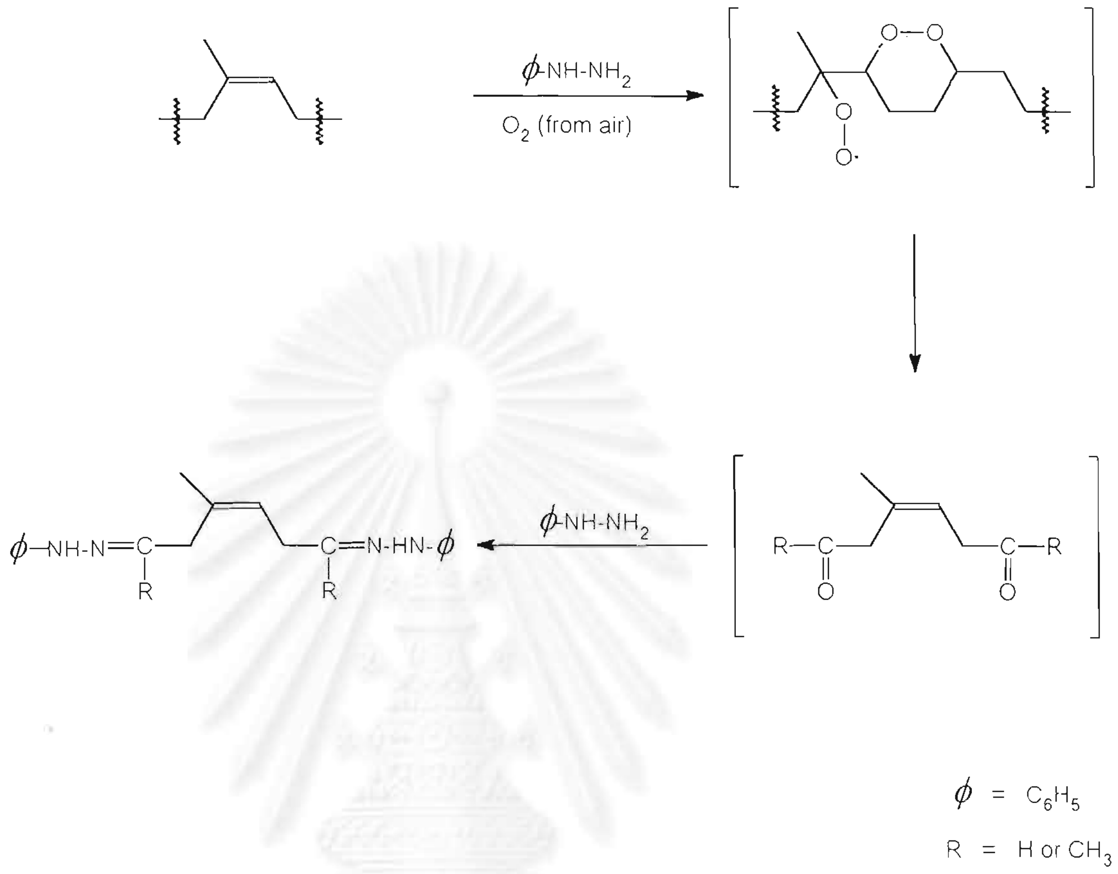
การผลิตยางเหลว (liquid natural rubber, LNR)

ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิไอโซปรีนในยางธรรมชาติ ประกอบด้วยปฏิกิริยาออกซิโด- รีดิวซิง คัปเปิล ของ ฟีนิลไฮดราซีน – ออกซิเจน ภายใต้ภาวะที่เหมาะสมจะเกิดการแตกตัวของสายโซ่โมเลกุลโดยตัวออกซิไดซ์

น้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นของยางธรรมชาติซึ่งอยู่ในช่วง 600,000 ถึง 1,000,000 จะลดลงมาอยู่ในช่วง 8,000 ถึง 20,000 ได้โอลิโกเมอร์ ความเหนียวของผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับภาวะที่เลือกใช้

กลไกการเกิดปฏิกิริยาอย่างง่ายแสดงดังรูปที่ 2.3

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเด - รีดักชัน ของพอลิไอโซปรีน [8]

กระบวนการผลิต

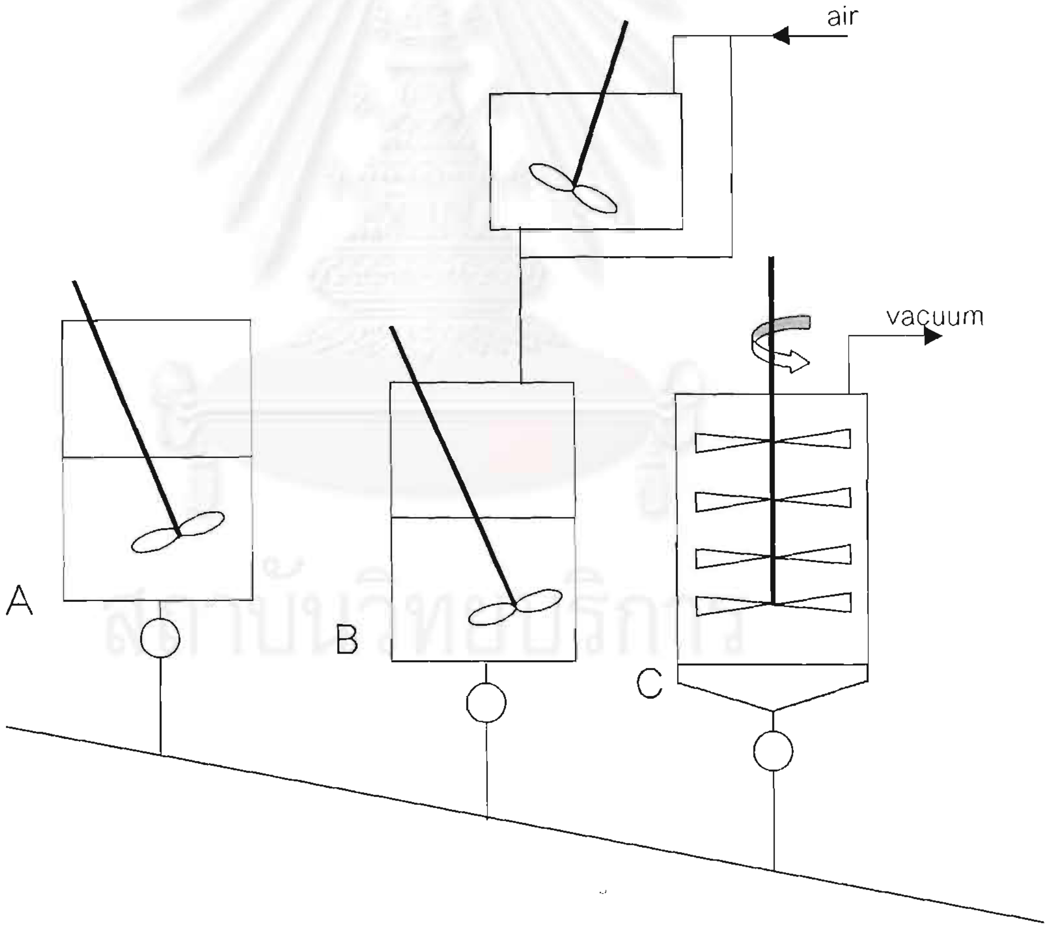
แสดงดังในรูปที่ 2.4 ประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์ 3 เครื่อง ซึ่งจะมีหน้าที่ ดังนี้

เครื่องปฏิกรณ์ A สำหรับทำให้น้ำยางสดคงรูป (stabilization tank) น้ำยางสดจะถูกถ่ายเข้ามาในเครื่องปฏิกรณ์หลังจากนั้นเติมแอมโมเนีย โซดาไฟ และสบู่ลงไปเพื่อทำให้น้ำยางคงรูป แล้วถ่ายต่อไปยังเครื่องที่สองโดยใช้สุญญากาศ

เครื่องปฏิกรณ์ B สำหรับทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน โดยเติม ฟีนิลไฮดราซีนลงไปเมื่อตอนเริ่มต้นทำปฏิกิริยา แล้วเป่าอากาศเข้าไปเกินพอ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (ระหว่างปฏิกิริยาจะเกิดเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ขึ้น ซึ่งสารเหล่านี้ทำให้โมเลกุลยางแตกออกได้เป็นโมเลกุล

ยางที่มีขนาดเล็กมาก น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 10,000) ระหว่างการทำปฏิกิริยาจะสุ่มตัวอย่างออกมาหาน้ำหนักโมเลกุลโดยการวัดความหนืด

เครื่องปฏิกรณ์ C หลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง น้ำยางที่ได้จะถูกถ่ายมายังเครื่องปฏิกรณ์ตัวที่ 3 เพื่อทำให้ยางจับตัวกันด้วยกรด เช่น กรดฟอร์มิก หรือกรดแอซีติก ล้างด้วยน้ำ 3 ครั้ง แล้วกำจัดน้ำออกโดยใช้ เครื่องอบแห้งแผ่นบางแบบต่อเนื่อง (continuous thin layer dryer EV 20) ภายใต้ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิ 150 – 200 องศาเซลเซียส ตามน้ำหนักโมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.4 กระบวนการผลิตยางเหลวโดยปฏิกิริยาออกซิโด - รีดักชัน ของฟีนิลไฮดราซีน – ออกซิเจน [8]

ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อนำมาทดสอบลักษณะเฉพาะต่างๆ ได้ผลดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ลักษณะเฉพาะของยางเหลวที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิโด - รีดักชัน ของฟีนิลไฮดราซีน - ออกซิเจน

ลักษณะเฉพาะ	
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย	
Mv	9,000 – 15,000
Mn	6,000 – 12,000
Mw	30,000 – 50,000
ความหนืด (Brookfield viscometer)	200,000 – 600,000 cps (25 °C)
	30,000 – 150,000 cps (50 °C)
ปริมาณไนโตรเจน	ประมาณร้อยละ 1
การละลาย	ละลายในตัวทำละลายของยางธรรมชาติ
สารระเหย	< ร้อยละ 1
สี	สีน้ำตาล
IR spectrography	เหมือนกับสเปกตรัมที่ได้จากยางธรรมชาติ

การประยุกต์ยางเหลว

ยางเหลวที่ผลิตได้สามารถนำไปใช้ได้ใน 2 ทาง คือ ใช้ในรูปของยางเหลวปกติ (non modified liquid natural rubber) และอีกทางหนึ่งจะเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของยางเหลวก่อนนำไปใช้ (chemical modification)

1. **การประยุกต์ยางเหลวปกติ**

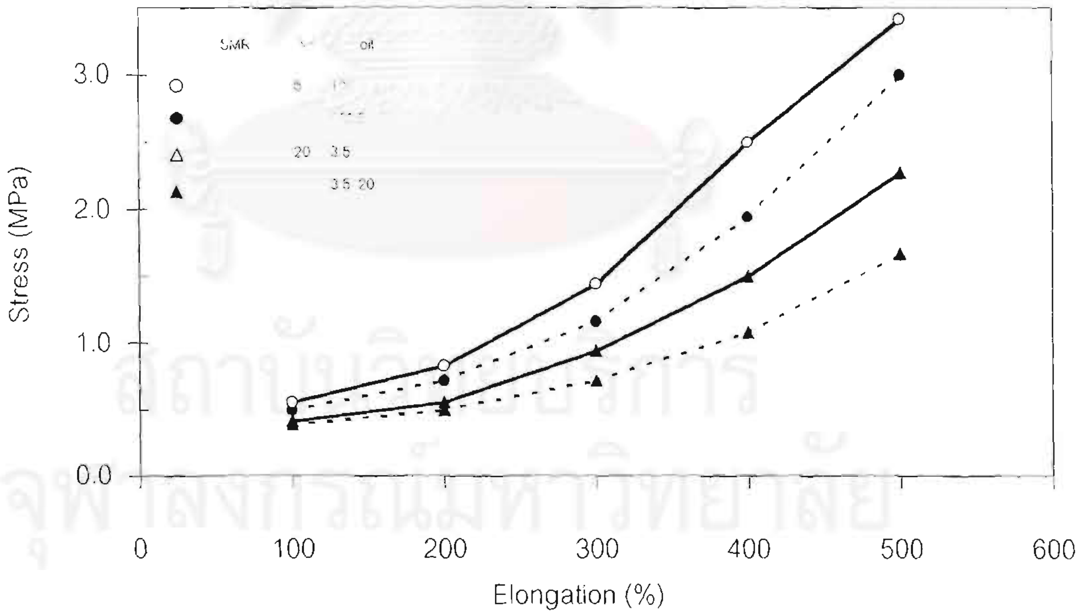
1.1 ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์

นำยางเหลวมาใช้เป็นพลาสติไซเซอร์แทนน้ำมันในการผลิตสารยึดเกาะของวัสดุที่ทำจากเหล็ก

ตัวอย่างของสูตรที่ใช้ประกอบด้วย

SMR 10	100
N 347	60
ZnO	8
plasticizer	5, 10
stearic acid	2
Santoflex 13	2
Flectol H	1
NOBS	0, 7

เมื่อใช้ยางเหลวแทนน้ำมัน (process oil) พบว่า สารยึดเกาะที่ได้มี greenstrength สูงกว่า สมบัติทางด้านพลศาสตร์ดีกว่า อายุการใช้งานนานกว่า



รูปที่ 2.5 เปรียบเทียบระหว่างการใช้ยางเหลวกับน้ำมันเป็นพลาสติไซเซอร์ [8]

1.2 การใช้ยางเหลวเป็นสารช่วยในกระบวนการ (process aid)

1.3 นำยางเหลวมาผสมกับยางธรรมชาติ เพื่อที่จะลดความหนืดมูนนี่ลงทำให้การฉีดยางที่มีความแข็งสูงสามารถกระทำได้ง่ายขึ้น

1.4 ยางเหลวเมื่อนำมาวัลคาไนซ์ สามารถทำให้มีความแข็งเปลี่ยนแปลงได้อยู่ในช่วง 15 – 30 Shore

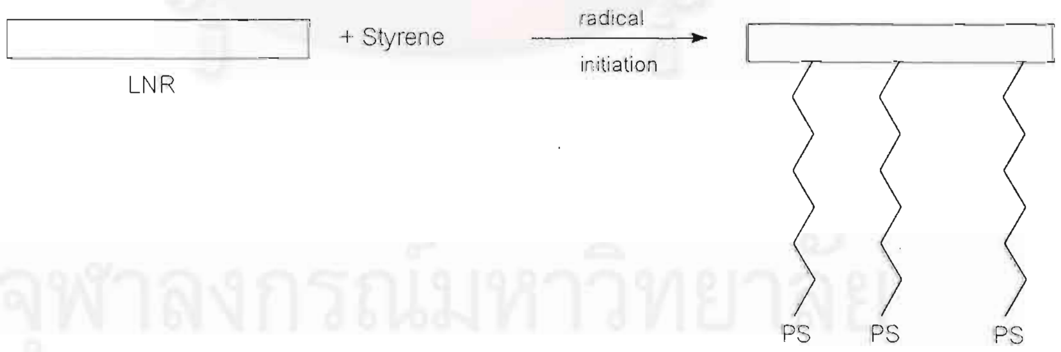
1.5 ยางเหลวสามารถผสมกับสารอื่นๆ เพื่อนำมาขึ้นรูปโดยใช้แบบที่มีรายละเอียดมากๆ ได้

2. การประยุกต์ยางเหลวที่มีการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีแล้ว [9]

ในขณะที่การใช้พอลิไอโซปรีนที่มีความหนืดต่ำ คือสามารถเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งปกติแล้วยางธรรมชาติไม่สามารถเกิดได้หรือเกิดได้ยาก เนื่องจากลักษณะของยางเหลวทำให้ไม่ต้องใช้ตัวทำละลายหรือใช้น้อยมาก

2.1 การผลิตเทอร์โมพลาสติกจากยางเหลว

กระบวนการประกอบด้วยการกราฟต์อนุมูลอิสระของพอลิสไตรีนลงบนยาง สมบัติของผลิตภัณฑ์จะยืดหยุ่นหรือเป็นพลาสติกขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของพอลิสไตรีนที่กราฟต์อยู่บนยาง



$\bar{M}_n$ (LNR) = 20,000 - 30,000

$\bar{M}_n$ (PS) = 7,000 - 20,000 30 to 50 wt% PS

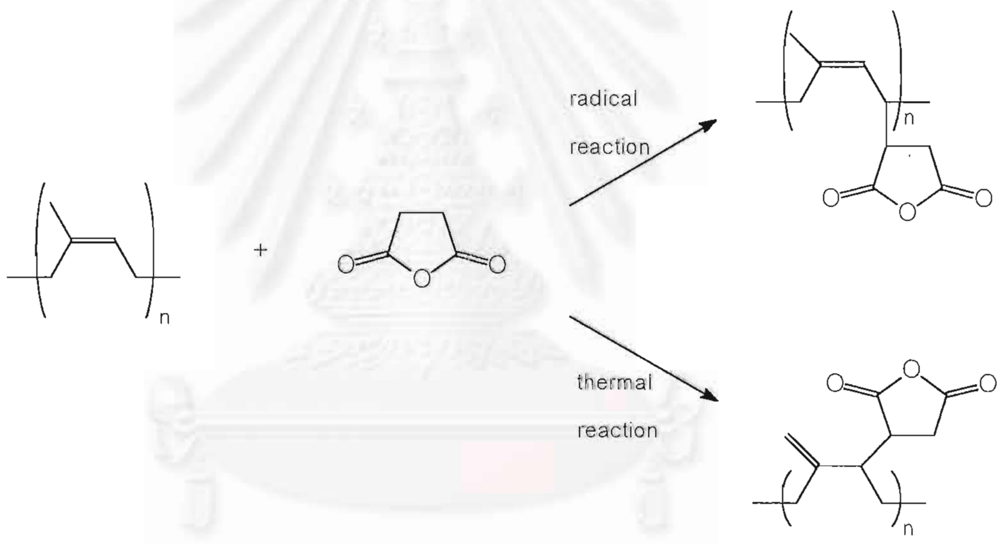
รูปที่ 2.6 การกราฟต์พอลิสไตรีนลงบนยางเหลว [9]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2 Chlorinated liquid natural rubber

2.3 Epoxdized liquid natural rubber ยางเหลวเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับสารประกอบพวกเปอร์แอซิด จะเกิดปฏิกิริยาตรงบริเวณพันธะคู่ได้วงออกซิเรน (oxirane ring) สารประกอบเปอร์แอซิดที่ทำปฏิกิริยา มีทั้งที่เติมลงไปและเกิดขึ้นเอง

2.4 ปฏิกิริยาการเติม maleic anhydride ปฏิกิริยาขึ้นเกิดเมื่อละลายยางในตัวทำละลาย กลไกการเกิดปฏิกิริยาอาจเกิดได้ทั้งแบบที่อาศัยความร้อนหรืออาศัยการเกิดอนุมูลอิสระ จากการศึกษาพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยความร้อนจะให้ผลได้ดีกว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่นำไปใช้เป็นกาวหรือสารยึดเกาะ



รูปที่ 2.7 การเกิดปฏิกิริยาการเติม maleic anhydride ลงในยางเหลว [9]

2.5 ผลิตภัณฑ์ที่พัฒนาจากยางที่ปรับปรุงโครงสร้าง

ผลิตภัณฑ์ที่มี maleinized หรือ epoxidized site เมื่อนำมาใช้สำหรับกราฟต์พอลิเมอร์ลงไป โดยปฏิกิริยาการเปิดวง (ring opening reaction) ทำให้มีโครงสร้างใหม่อยู่บนสายโซ่อีลาสโตเมอร์ ดังรูปที่ 2.8

การตรึงกลุ่มที่ว่องไวต่อแสงบน maleinized LNR จะได้อีลาสโตเมอร์ซึ่งเกิดการเชื่อมขวางได้โดยรังสีอัลตราไวโอเลต

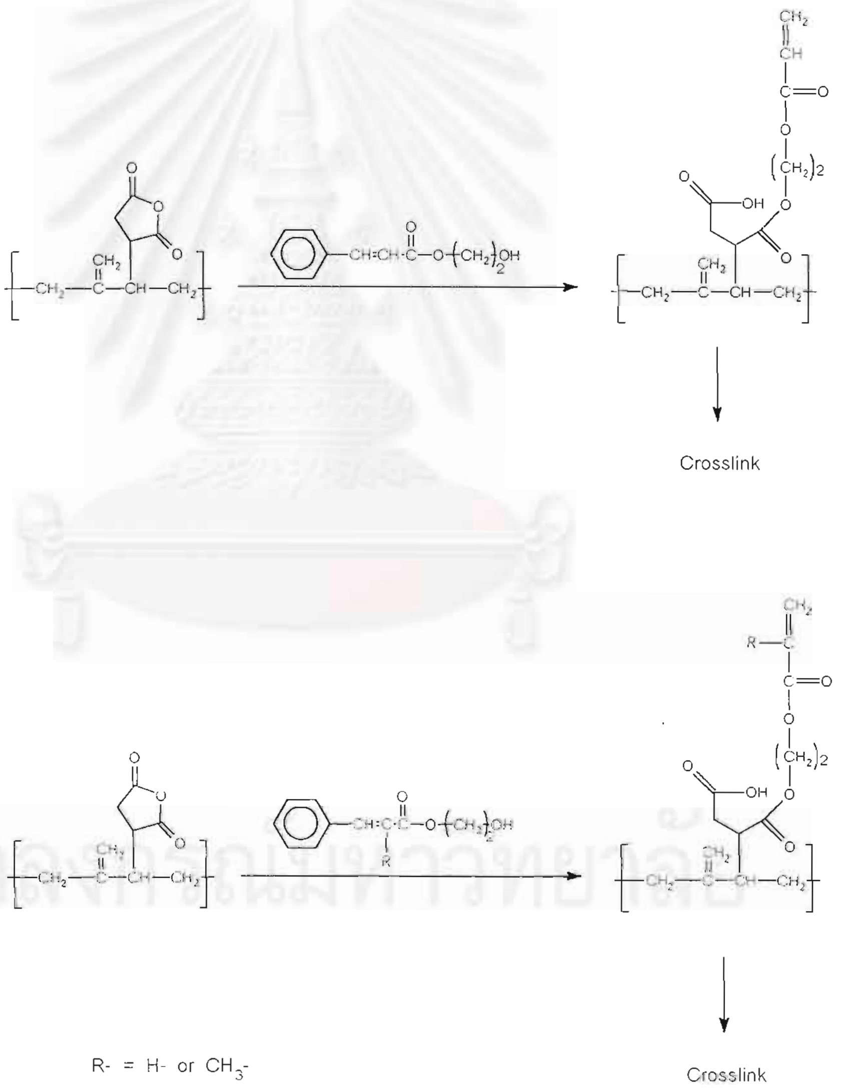
กระบวนการเดียวกันสามารถประยุกต์กับ epoxidized LNR ซึ่งสามารถเปิดวงออกซิเรน แล้วตามด้วยปฏิกิริยาต่างๆ เช่น

ปฏิกิริยากับแอมมีน ได้สารที่มีสมบัติเป็น สารป้องกันการเกิดออกซิเดชัน

ปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก แล้วตามด้วยการเกิดไฮโดรไลซิส

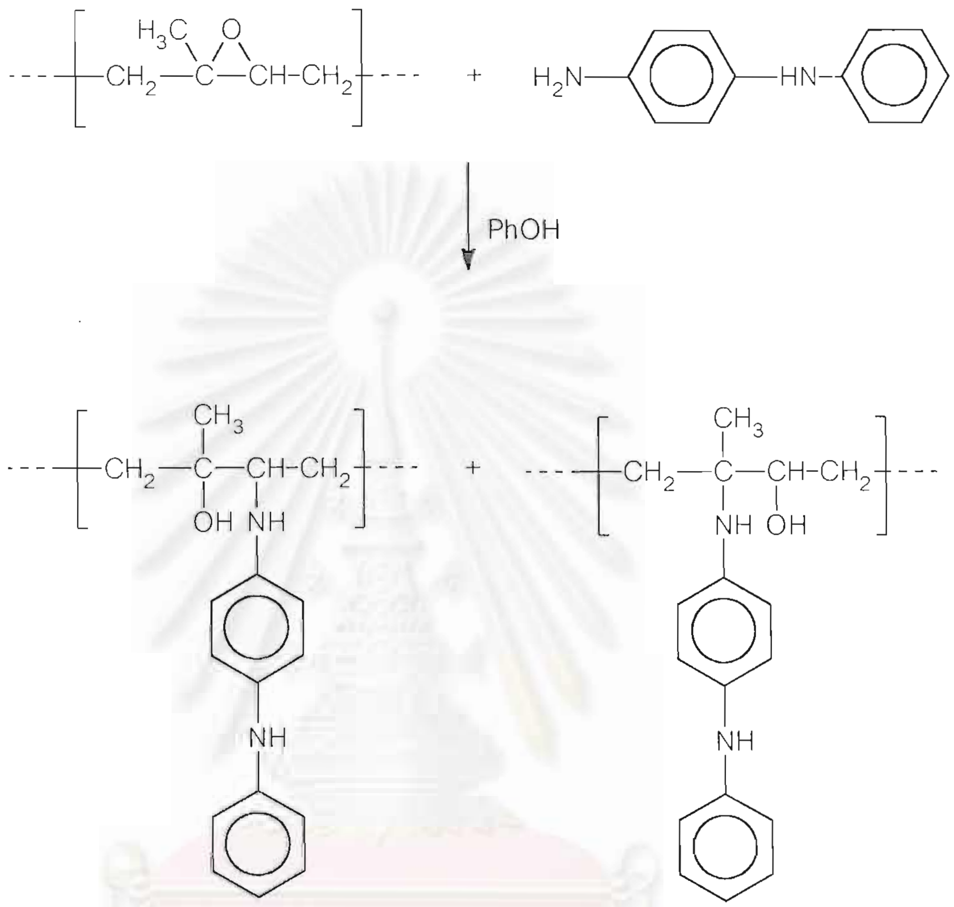
ปฏิกิริยากับกรดอะครีลิก

ปฏิกิริยากับสารต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเปิดวงของ maleinized LNR [9]

Reaction of amine with epoxidized LNR



Application : stable oxydant compound after valcanization

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาการเปิดวงของ epoxidized LNR ด้วยเอมีน [9]

2.2 การแตกตัวของพอลิเมอร์ [10-11]

การแตกตัวที่เกิดกับพอลิเมอร์หมายถึง การเปลี่ยนแปลงสมบัติในลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้าง มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลในสายโซ่เปลี่ยนแปลงไป ตัวการที่ทำให้เกิดการแตกตัวในพอลิเมอร์ได้เป็น 2 กลุ่มคือ

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวการทางด้านพลังงาน แบ่งออกเป็น

พลังงานจากความร้อน

พลังงานกล

พลังงานจากรังสี

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวการทางเคมี แบ่งออกเป็น

การเกิดไฮโดรไลซิส

การเกิดออกซิเดชัน

การเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ

ตัวการแต่ละตัวมีผลต่อการเกิดการแตกตัวของพอลิเมอร์ ดังนี้

2.2.1. การแตกตัวด้วยความร้อน พอลิเมอร์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ จะเกิดการแตกตัวโดยสายโซ่โมเลกุลแตกออกหรือขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง ลักษณะของการแตกตัวอาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

ก. การแตกตัวแบบสุ่ม มักเกิดกับพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น การแตกออกของสายโซ่จะแตกออกที่จุดใดๆ ก็ได้ในสายโซ่พอลิเมอร์ คือมีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆ กันทุกจุดไม่แน่นอน ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่ามอนอเมอร์

ข. ดีพอลิเมอไรเซชัน (depolymerisation) หรืออาจเรียกว่า unzipping คือมอนอเมอร์จะหลุดออกจากสายโซ่โมเลกุลทีละ 1 หน่วย มักเกิดกับพอลิเมอร์ที่ได้จากพอลิเมอไรเซชันแบบรวมตัว

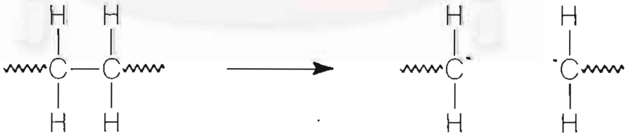
ในการเกิดดีพอลิเมอไรเซชันนั้นจะเกิดต่อเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิซิลลิง (ceiling temperature,T_c) โดยที่อุณหภูมิซิลลิง หมายถึงอุณหภูมิที่อัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันเท่ากับอัตราการเกิดดีพอลิเมอไรเซชัน เพราะฉะนั้นถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ ปฏิกิริยาจะเกิดย้อนกลับเนื่องจากอัตราการเกิดดีพอลิเมอไรเซชันจะสูงกว่า

$$\text{มอนอเมอร์} \underset{k_{dp}}{\overset{k_p}{\rightleftharpoons}} \text{พอลิเมอร์} \qquad (2.1)$$

อุณหภูมิซิลลิงของพอลิเมอร์แต่ละตัวจะแตกต่างกันไป เช่นของพอลิเมทิลเมทาคริเลต T_c = 130 °C พอลิสไตรีน T_c = 150 °C แต่พบว่าพอลิสไตรีนเวลาเกิดดีพอลิเมอไรเซชันจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดด้วย ทำให้ได้มอนอเมอร์กลับมาประมาณร้อยละ 60 และได้ผลิตผลอื่นปะปนมาเช่น เถ้าถ่าน พอลิเมอร์บางตัวเช่น พอลิโพรพิลีนจะเกิดการแตกตัวเร็วขึ้นถ้ามีออกซิเจน ส่วนพอลิไวนิลคลอไรด์จะเกิดการแตกตัวที่ต่างออกไปจากตัวอื่นๆ คือถ้าแตกตัวที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C แทนที่จะได้มอนอเมอร์ออกมา กลับได้เป็นไฮโดรเจนคลอไรด์

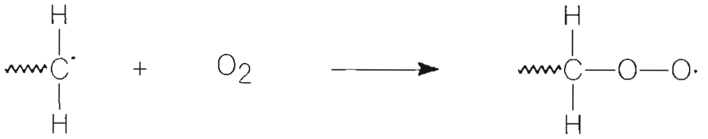
2.2.2 การแตกตัวโดยพลังงานกล ในพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวๆ บางครั้งถ้าได้รับแรงกระทำจากภายนอกอาจทำให้เกิดการแตกตัวได้ ซึ่งเป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ตัวอย่างเช่น เมื่อ พอลิเมอร์ได้รับแรงกระทำด้วยอัตราการเลื่อนไหลสูงไม่ว่าจะอยู่ในสถานะของแข็งหรือสารละลายก็ตามทำให้เกิดการฉีกขาดได้

ในยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 5×10^5 จะมีความหนืดมากจนไม่สามารถผ่านกระบวนการแปรรูปได้ หากจะผสมสารเติมแต่งและ curing agent ก็ยากในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงต้องนำยางนี้ไปผ่านกระบวนการหนีบด้วยลูกกลิ้งเหล็กหนักๆ ด้วยอัตราการหมุนที่แตกต่างกันไป จะได้ผลิตผลที่อ่อนนิ่มกว่าเดิม สามารถผสมผงสารเติมแต่งได้ง่ายขึ้น กระบวนการดังกล่าวนี้อาจทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลงเพราะผลของแรงกระทำซึ่งเป็นพลังงานกล ทำให้มีความหนืดลดลง และการแตกตัวนี้จะเกิดเร็วขึ้นถ้ามีตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนอยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะเกิดดังนี้



(2.2)

อนุมูลอิสระที่เกิดจะรวมตัวกับออกซิเจน ดังนี้



(2.3)

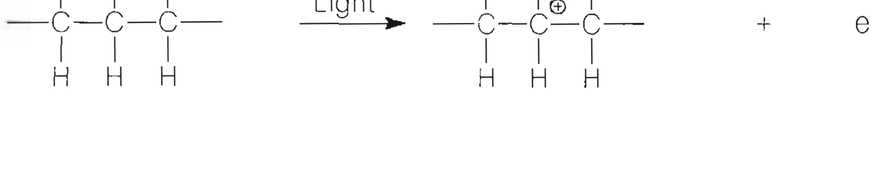
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะสารละลาย เมื่อได้รับพลังงานกลจะเกิดการแตกตัวได้เช่นกัน เช่นถ้ากวนแรงๆ จะพบว่าความหนืดของสารละลายลดลง หมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง หรือการผ่านคลื่นอัลทราโซนิกเข้าไปในสารละลายของพอลิเมอร์ ก็จะมีผลเช่นเดียวกัน การผ่านสารละลายเข้าไปในท่อเล็กๆ ด้วยแรงกระทำที่มีอัตราการเลื่อนไหลสูง ทำให้เกิดการแตกตัวได้เช่นเดียวกัน

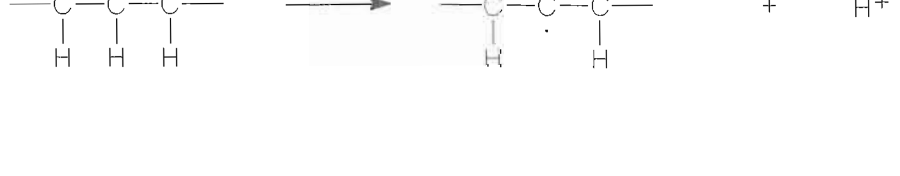
2.2.3 การแตกตัวด้วยพลังงานจากรังสี เมื่อพอลิเมอร์กระทบกับรังสีต่างๆ อาจจะทำให้เกิดการกระตุ้น (exciting) หรือทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนซึ่งเรียกว่ารังสีพลังงานสูง กรณีแรกพลังงานมีเพียงพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนย้ายเข้าไปอยู่ในออร์บิตัลใหม่ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเดิม ซึ่งอาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม แต่อะตอมที่เกี่ยวข้องจะไม่มีการสูญเสียหรือรับอิเล็กตรอนทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แต่ถ้าพลังงานสูงขึ้นจะทำให้มีโอกาสเกิดการย้ายอิเล็กตรอนออกจากอะตอม ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนลบ

รังสีอัลตราไวโอเลต สามารถทำให้เกิดการกระตุ้นได้ เพียงความยาวคลื่นขนาด 350 นาโนเมตร ก็มีพลังงานเพียงพอที่จะทำลายพันธะระหว่างคาร์บอนแล้วเกิดอนุมูลอิสระขึ้น จากนั้นก็อาจเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันหรืออาจเกิดการเชื่อมขวางแบบร่างแหก็ได้ ถ้าเกิดดีพอลิเมอไรเซชันก็ทำให้พอลิเมอร์อ่อนลง ถ้าเกิดการเชื่อมขวางแบบร่างแหก็จะทำให้พอลิเมอร์แข็งขึ้น ซึ่งล้วนแต่ทำให้พอลิเมอร์ที่ใช้งานอยู่มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม

ส่วนรังสีที่มีพลังงานสูงๆ โดยปกติจะไม่พบ นอกจากทำการศึกษาวิจัย เช่นการให้รังสีเบตา โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็ว หรือรังสีแกมมา จะทำให้สายโซ่แตกตัวเป็นไอออน สายโซ่ที่เกิดไอออนอาจขจัดไฮโดรเจนออกไปได้เป็นสายโซ่อนุมูลอิสระ แล้วสายโซ่อนุมูลอิสระอาจจับคู่เกิดโครงสร้างแบบร่างแห หรืออาจเกิดการแตกตัวอีกก็ได้ แล้วแต่ชนิดของพอลิเมอร์ เช่นพอลิเอทิลีนจะเกิดโครงสร้างแบบร่างแหมากกว่า แต่พอลิเมอร์อื่นๆ ส่วนใหญ่เกิดการแตกตัวไปเรื่อยๆ



(2.4)



(2.5)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.2.4. การแตกตัวจากการเกิดไฮโดรไลซิส พอลิเมอร์ที่เกิดจากการพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นส่วนใหญ่มักจะแตกตัวได้โดยการไฮโดรไลซ์ เช่น พอลิเอสเทอร์

$$\sim CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2\sim \xrightarrow{H_2O} \sim CH_2-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH + HO-CH_2\sim \quad (2.6)$$

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะถูกเร่งให้เร็วขึ้นถ้ามีไฮโดรเจนไอออน หรือไฮดรอกซิลไอออน นอกจากนี้ตัวเร่งในธรรมชาติ เช่น เอนไซม์ ก็จะเป็นตัวเร่งให้เกิดไฮโดรไลซิสด้วยเช่นกัน พวกพอลิเมอร์ประเภทอะตอมต่างชนิดกันในสายโซ่ เช่น พอลิแอซีทอล พอลิเอสเทอร์ และพอลิเอไมด์จะถูกไฮโดรไลซ์ง่ายกว่าพอลิเมอร์ประเภทอะตอมในสายโซ่ชนิดเดียวกัน ตัวอย่างของพอลิแอซิทอลที่มีอยู่ในธรรมชาติ คือ พอลิแซ็กคาไรด์ เมื่อเกิดไฮโดรไลซิลแล้วจะได้มอนอแซ็กคาไรด์

พอลิแซ็กคาไรด์ จะเกิดไฮโดรไลซิสเมื่อมีไฮโดรเจนไอออนเป็นตัวเร่งถ้าเป็นไฮดรอกซิล ไอออนจะไม่เกิดไฮโดรไลซิส เพราะฉะนั้นพอลิแซ็กคาไรด์จะเสถียรในสารละลายที่เป็นเบส แต่จะแตกตัวในสารละลายที่เป็นกรด หรือถ้ามีเอนไซม์ก็จะแตกตัวเช่นกัน

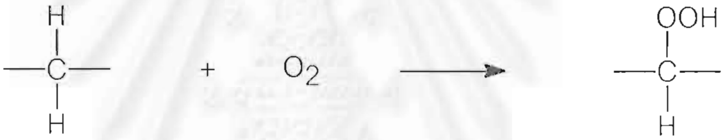
พอลิเมอร์ที่มีพันธะเอไมด์ในสายโซ่โมเลกุลจะเกิดไฮโดรไลซิสได้ดีถ้ามีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง และจะได้หมู่อะมิโนกับหมู่คาร์บอกซิล

$$\begin{matrix} H-OH \\ -NH-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}- \end{matrix} \xrightarrow{H^+ \text{ หรือ } OH^-} -NH_2 + -COOH \quad (2.7)$$

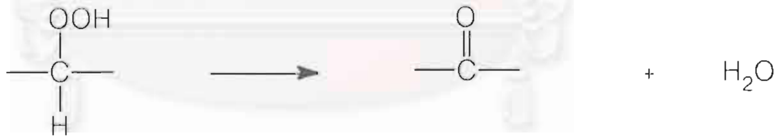
พอลิเอสเทอร์จะเกิดไฮโดรไลซิสได้ดีเช่นกันในกรณีที่มีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง โดยเฉพาะเบสจะเป็นตัวเร่งที่ดีกว่ากรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกออกของพันธะเอสเทอร์จะได้สายโซ่ที่มีหมู่สุดท้ายเป็นแอลกอฮอล์และกรด

ตัวการที่ทำให้เกิดไฮโดรไลซิสคือน้ำซึ่งเป็นตัวการที่เราพบมากที่สุดในสภาพทั่วๆ ไป นอกจากนี้ที่อาจพบอีกคือแอลกอฮอล์ เรียกว่า แอลกอฮอไลซิส โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่สุดท้ายเป็นไกลโคไซด์กับไฮดรอกซิล

2.2.5. การแตกตัวจากการถูกออกซิไดส์ การแตกตัวที่เกิดในพอลิเมอร์ซึ่งมีผลมาจากการถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจน กลไกของการเกิดออกซิเดชันในพอลิเมอร์ค่อนข้างซับซ้อนมาก และเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของพอลิเมอร์ จากการวิจัยพบว่าออกซิเดชันที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์พวกไฮโดรคาร์บอน เช่นพอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน และยาง มีกลไกแตกต่างกันไปในกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว พิจารณาการเกิดออกซิเดชันในพอลิเอทิลีนก่อน เนื่องจากการเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ถ้าไม่ได้ถูกแสงจะเกิดออกซิเดชันโดยออกซิเจนน้อยมาก ลักษณะที่ถูกออกซิไดส์คือออกซิเจนจะแทรกเข้าตรงระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับอะตอมของไฮโดรเจน ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

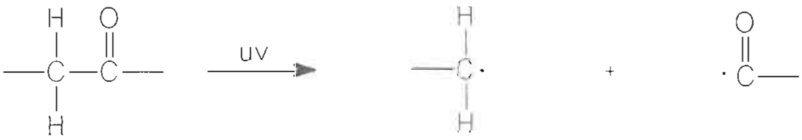

(2.8)

ถ้าหากอุณหภูมิสูงขึ้น ไฮโดรเปอร์ออกไซด์อาจจะสลายตัวให้หมู่คีโตนกับน้ำ ดังนี้

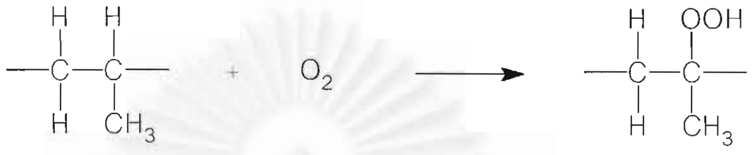

(2.9)

การเกิดออกซิเดชันลักษณะดังกล่าวนี้ไม่ทำให้เกิดการสลายภายในสายโซ่ เพียงแต่เกิดหมู่คีโตนขึ้นมาภายในสายโซ่โมเลกุลเท่านั้น

กรณีที่ถูกรังสีอัลตราไวโอเลต ปฏิกิริยาจะซับซ้อนมากขึ้นเกิดอนุมูลอิสระ สายโซ่จะแตกตัวออก

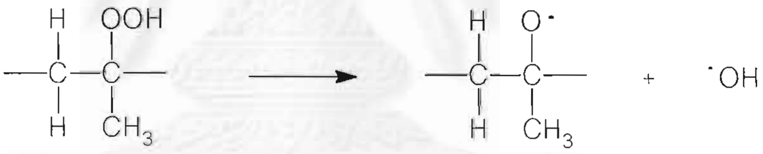

(2.10)

อนุมูลอิสระที่เกิดจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปได้อีกเกิดการเร่งอัตโนมัติ อัตราการใช้ออกซิเจนจะเพิ่มตามเวลา ถ้าพิจารณาในกรณีของพอลิโพรพิลีนจะแตกต่างไปจากพอลิเอทิลีน



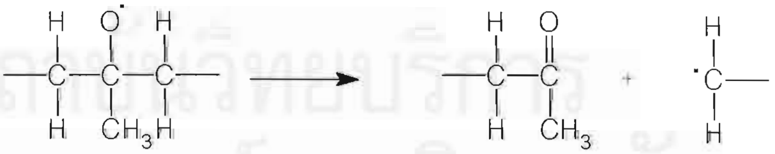
(2.11)

พอลิโพรพิลีนที่มีคาร์บอนอะตอมตติยภูมิ คาร์บอนอะตอมตติยภูมินั้นมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากกว่าคาร์บอนตัวอื่น จะได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเกิดการแตกตัวออกเป็นอนุมูลอิสระ



(2.12)

จากนั้นจะเกิดการแตกออกของสายโซ่ตามมาอย่างรวดเร็ว ดังนี้



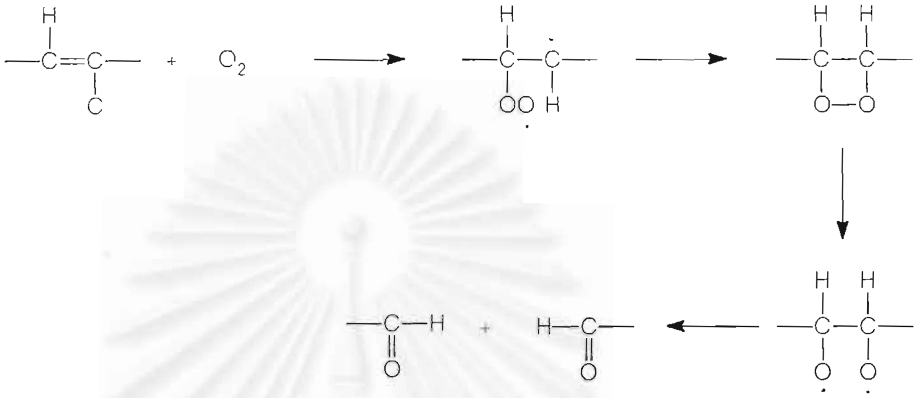
(2.13)

อนุมูลอิสระที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวนี้จะเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปอีก เช่น อาจดึงอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่น ทำให้โมเลกุลนั้นเกิดอนุมูลอิสระขึ้นอีก กรณีของพอลิโพรพิลีนจะเกิดออกซิเดชันได้มากขึ้นถ้าได้รับแสงอัลตราไวโอเลต หรือได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น

ในพอลิสไตรีน สามารถเกิดออกซิเดชันจะเกิดได้ช้ากว่าในพอลิโพรพิลีน เนื่องจากการกีดขวางของวงเบนซีน จึงทำให้เสถียรกว่าพอลิโพรพิลีน ถ้าเป็นพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่ เช่น ยาง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จะมีกลไกในการเกิดออกซิเดชันเร็วกว่าพวกพอลิเมอร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว การแตกตัวของสายโซ่โมเลกุลจะได้หมู่สุดท้ายเป็นอัลดีไฮด์



(2.14)

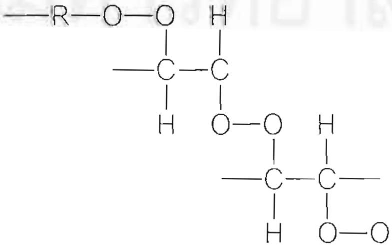
ในกรณีที่มีอนุมูลอิสระ ออกซิเจน และพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนอยู่ด้วยกัน จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนี้

$$—R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow —RO_2^{\cdot} \qquad (2.15)$$

(2.16)

ผลิตผลดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีก ทำให้เป็นโครงร่างแห ดังนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



โครงร่างแหที่เกิดคล้ายๆ กับการเกิดวัลคาไนเซชันในยางโดยกำมะถัน การเกิดโครงร่างแหกับออกซิเจนดังกล่าว ทำให้ยางที่ใช้ไปนานๆ แข็งกระด้าง นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดออกซิเดชันในยางนั้นจะมีอัตราเร็วขึ้นถ้าใส่เหล็กสเตียเรตลงไป

2.3 การแสดงผลของการกระจายน้ำหนักโมเลกุล [12,13]

ปกติมักจะแสดงในรูปกราฟ ซึ่งจะเป็นการเขียนค่าสะสมโดยตรง (cumulative direct plot) เป็นการเขียนระหว่างร้อยละของสัดส่วนสะสม โดยน้ำหนักโมเลกุลที่ระบุในสเกลล็อก ส่วนสเกลสัดส่วนสะสมจะเป็นสเกลแบบเลขคณิต โดยกราฟที่ได้เป็นเส้นโค้งรูปตัวเอส (S-curve)

ความสัมพันธ์ของการกระจายน้ำหนักโมเลกุล สามารถอธิบายสิ่งที่จะเกิดขึ้นในระบบได้ โดยความสัมพันธ์ของการกระจายแบบปกติ หรือ Gausian distribution ดังนี้

$$F = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(M - \overline{M})^2}{2s^2} \right] \qquad (2.17)$$

รูปแบบของความสัมพันธ์การกระจายแบบ log-normal คือ

$$F = \frac{1}{\ln s\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln M - \ln \overline{M})^2}{2\ln^2 s} \right] \qquad (2.18)$$

ส่วนรูปแบบอื่นๆ ของความสัมพันธ์การกระจาย เช่น Rosin-Rammler และ Nukiyana-Tanasawa เป็นต้น และได้มีการพัฒนาความสัมพันธ์การกระจายจากทฤษฎีความน่าจะเป็น ซึ่งเสนอโดย Mugule และ Evans ดังสมการ

$$F = \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\delta^2 \left(\ln \frac{aM^n}{M_m^n - M^n} \right)^2 \right] \qquad (2.19)$$

เมื่อ $0 \le M \le M_n$ และ δ คือ ตัวคูณของค่าการกระจาย

a เป็นค่าคงที่ไร้หน่วย

n คือ ตัวเลข 1, 2 หรือ 3 (ขึ้นกับหลักอ้างอิง)

M_m คือน้ำหนักโมเลกุลที่มีขนาดสูงสุด

น้ำหนักโมเลกุลสูงสุดอาจประมาณจากสัดส่วนที่กำลังพิจารณา เช่น กราฟเส้นโค้งที่เขียนจุดระหว่างน้ำหนักโมเลกุลและสัดส่วนสะสม จากรูปกราฟดังกล่าวสามารถหาค่า M_{10}, M_{50} และ M_{90} ที่ร้อยละ 10, 50, และ 90 ตามลำดับ

$$\frac{M_m}{M_{50}} = \frac{M_{50}(M_{90} + M_{10}) - 2M_{90}M_{10}}{M_{50}^2 - M_{90}M_{10}} \tag{2.20}$$

และ

$$a = \frac{M_m - M_{50}}{M_{50}} \tag{2.21}$$

ความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln [M/(M m-M)] กับสัดส่วนสะสมเป็นค่าของ δ

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

H. de Livonniere ศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของน้ำยางโดยใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ ระหว่างออกซิเจนกับฟีนิลไฮดราซีน โดยทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นยางเหลวโครงสร้างเป็น ซิส - 1,4 - พอลิไอโซปรีน น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย อยู่ในช่วง 8,000– 20,000 [8]

I. Nakamura และ K. Fujimoto ศึกษาการแตกตัวเป็นของเหลวของพอลิโพรพิลีน ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็ก - คาร์บอน สารที่ได้จากการทำปฏิกิริยานำไปกลั่นได้เป็นของเหลว มีค่าการเลือกร้อยละ 92 กลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบการเกิดอนุมูลอิสระ [14]

Saburo T. และผู้ร่วมงาน ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของ ซิส - 1,4 - พอลิไอโซปรีน ซึ่งผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันแล้ว พบว่าตัวอย่างที่วัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันจะเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนได้มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่วัลคาไนซ์ด้วย ไดคิวมิล เปอร์ออกไซด์ และตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการวัลคาไนซ์ [15]

Tangpakdee J. และผู้ร่วมงาน ศึกษาการเตรียมยางเหลวโดยการทำปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยสารออกซิไดส์ โดยใช้ $K_2S_2O_8$ 1 phr (part per hundred rubber) และ โพรพานอล 15 phr ทำปฏิกิริยากับน้ำยางที่สกัดโปรตีนออกแล้ว โดยเขย่าที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ยางเหลวที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลตามความหนืด 9,000 ยางเหลวที่ได้จะคงตัวอยู่ในรูปของน้ำยาง เมื่อทำให้แห้งจะได้ยางใสไม่มีสี [16]

Uemichi Y. และผู้ร่วมงาน ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนพอลิโอเลฟินไปเป็นสารประกอบแอโรแมติก ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโลหะ - คาร์บอน (โลหะที่ใช้เป็น แพลทตินัม, เหล็กหรือโมลิบดีนัม) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 526 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนถูกเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบแอโรแมติกที่มีจำนวนคาร์บอน 6-14 อะตอม มีค่าการเลือกประมาณร้อยละ 60 เมื่อใช้ แพลททินัม จะได้เบนซีนเป็นองค์ประกอบหลัก ขณะที่การใช้เหล็กและโมลิบดีนัม จะได้โทลูอีนเป็นหลัก ถ้าในโมเลกุลของพลาสติกมีกิ่งที่เป็นกลุ่มเมทิล เช่นพอลิโพรพิลีน พบว่าไม่เหมาะสมในการเกิดเป็นสารประกอบแอโรแมติก [17]

Wagner K.B. และ Puts R.D. ศึกษาการแตกตัวของพอลิบิวทาไดอีนและพอลิไอโซปรีน โดยใช้เตตระไฮโดรฟูรันหรือโทลูอีนเป็นตัวทำละลายและใช้แก๊สเอทิลีนเป็นสารเติมแต่ง ซึ่งจะเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ในปริมาณพอสมควร โดยกลไกปฏิกิริยาจะเป็นแบบ acyclic diene methathesis mechanism [18]

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

การศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ จะพิจารณาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่เปลี่ยนไปของซิส-1,4-พอลิไอโซปรีน ในยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 โดยนำยางมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250, 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง และเปรียบเทียบระหว่างการแตกตัวด้วยความร้อนอย่างเดียวกับการแตกตัวด้วยความร้อนและมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

(1) คาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1 และ 5

(2) เหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 1 และ 5

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

3.1.1ยางธรรมชาติ

เป็นยางแผ่นทำจากน้ำยางสด โดยศูนย์วิจัยยางจังหวัดฉะเชิงเทรา ผลิตเมื่อวันที่ 20 มกราคม พ.ศ. 2540

การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี ใช้ยางพันธุ์ RRIM 600, PB 310 และ KRS 226

การหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและความหนืดในตัวของสารละลายยาง ใช้ยางพันธุ์ RRIM 600, PB 310 และ GT1

การทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ ใช้ยางพันธุ์ RRIM 600

3.1.2. ตัวทำละลาย

ก. เตตระไฮโดรฟูรัน (tetrahydrofuran, THF), HPLC grade (J.T. Baker) ใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่และเป็นตัวทำละลายยางและสารที่ได้จากปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล โดยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี

ข. เฮกเซน (hexane), commercial grade เป็นตัวทำละลายยางธรรมชาติ ในการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและความหนืดในตัวของสารละลายยาง

3.1.3 activated carbon (charcoal activated, decolorizing PDR) ของ APS Ajax Finechem ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ทำหน้าที่เป็นแกนพยุงของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.4 ferric nitrate 9-hydrate (crystal [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$]) ของ ACS reagent ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน

3.1.5 สารมาตรฐานพอลิสไตรีน (TOSOH) สำหรับทำกราฟมาตรฐานของเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี

3.2 อุปกรณ์การทดลอง

3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์ (Magne Drive II autoclave)

ตัวอย่างยางที่ทำการทดลองแตกตัวจะบรรจุอยู่ในหลอดแก้ว ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.5 เซนติเมตร จำนวน 5 หลอด ฝังอยู่ในทรายที่อยู่ใน เครื่องปฏิกรณ์แสดงในรูปที่ 3.1 ทำจากสแตนเลส ภายนอกติดตั้งเครื่องทำความร้อนขนาด 1,000 วัตต์ จำนวน 2 เครื่อง และอุปกรณ์สำหรับควบคุมและบันทึกอุณหภูมิ

3.2.2. เครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (Water 510)

ภายในเครื่องประกอบด้วยคอลัมน์ จำนวน 4 คอลัมน์ ที่บรรจุ styragel ขนาดต่างๆ กัน คือ 10^4, 10^5, 10^6 °A และ linear (น้ำหนักโมเลกุล 2000 – 10^7)

ดีเทกเตอร์ที่ใช้เป็นชนิด differential refractrometer

3.2.3. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติและสารที่ได้จากปฏิกิริยา

3.2.4. ออสต์วาล์ด วิสโคมิเตอร์ (Ostwald viscometer) สำหรับวัดความหนืดของสารละลายยาง

3.3 การดำเนินการวิจัย

3.3.1. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน [14,19]

เตรียมสารละลาย ferric (III) nitrate โดยชั่ง ferric (III) nitrate 9-hydrate น้ำหนัก 7.2340 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรเป็น 100 มิลลิลิตร นำไปเติมลงในคาร์บอนกัมมันต์ น้ำหนัก 19.0 กรัม ให้แพร่ซึมเข้าไปในรูพรุนของคาร์บอนกัมมันต์ ระเหยน้ำออกไป จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เก็บในเดซิกเคเตอร์ เพื่อเอาไว้ใช้ต่อไป

วิเคราะห์ปริมาณของเหล็กที่อยู่บนคาร์บอน โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำหนัก 0.5 กรัม มาเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กากของแข็งที่เหลือนำไปเติมกรดไนตริกความเข้มข้นร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก 10 มิลลิลิตร ให้ความร้อนจนกระทั่งกากของแข็งละลายหมด ปรับปริมาตรของสารละลายเป็น 100 มิลลิลิตร นำไปวิเคราะห์ปริมาณของเหล็กโดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชัน สเปกโทรมิเตอร์ พบว่าปริมาณของเหล็กที่อยู่บนคาร์บอนกัมมันต์คิดเป็นร้อยละ 5.2 โดยน้ำหนัก

3.3.2. การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

3.3.2. การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

นำยางธรรมชาติ 3 พันธุ์ คือ RRIM 600, PB 310 และ KRS 226 ไปหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล โดยใช้เครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี ตามวิธีในภาคผนวก ข

3.3.3. การหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติกับความหนืดในตัวของสารละลายยาง

ยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองนี้มี 3 พันธุ์ คือ RRIM 600, PB 310 และ GT 1

เตรียมสารละลายยางธรรมชาติ ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 กรัม/100 มิลลิลิตร โดยชั่งยางน้ำหนัก 0.5 กรัม ละลายในตัวทำละลายเฮกเซน ปรับปริมาตรของสารละลายให้เป็น 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลายเข้มข้น 0.5 กรัม/100 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปตสารละลายมา 5, 10, 15, และ 20 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยตัวทำละลายเฮกเซน จะได้สารละลายซึ่งมีความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, และ 0.4 กรัม/100 มิลลิลิตร ตามลำดับ วัดความหนืดของสารละลายทั้ง 5 ความเข้มข้น ด้วยมาตรวัดความหนืดแบบออสต์วาลด์ ตามวิธีในภาคผนวก ข

3.3.4. อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากปฏิกิริยา

1. ทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติด้วยความร้อน โดยใช้ยางพันธุ์ RRIM 600 ตัดเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 0.5 × 0.5 ตารางเซนติเมตร ชั่งน้ำหนักยางประมาณ 50 กรัม ใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 409 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ สังเกตเห็นแก๊สระเหยออกจากเครื่องปฏิกรณ์ เก็บแก๊สที่ระเหยออกมาโดยทำให้ควบแน่นที่อุณหภูมิห้อง ของเหลวที่ได้มีสีน้ำตาล-ดำ เมื่อนำไปกลั่นจะได้ของเหลวสีน้ำตาลอ่อนช่วงจุดเดือด 39-119 องศาเซลเซียส

2. ทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยตัดยางแผ่นเป็นชิ้นเล็กๆ ขนาดประมาณ 0.5 × 0.5 ตารางเซนติเมตร ชั่งน้ำหนักประมาณ 3.00 กรัม ใส่ลงในหลอดทดลอง จำนวน 5 หลอด เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในแต่ละหลอด ดังนี้

หลอดที่	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณ
1	-	-
2	คาร์บอนกัมมันต์	0.03 กรัม (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)
3	คาร์บอนกัมมันต์	0.15 กรัม (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก)
4	เหล็ก – คาร์บอน	0.03 กรัม (ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก)
5	เหล็ก – คาร์บอน	0.15 กรัม (ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก)

ปิดปากหลอดทดลองด้วยแผ่นอะลูมิเนียมบาง บรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่ภายในมีทรายอยู่เพื่อเป็นตัวกระจายความร้อน ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาไว้ที่ 250 องศาเซลเซียส ให้ความร้อนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่ความดันบรรยากาศ ลักษณะภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 3.2 เสร็จแล้วนำหลอดทดลองออกจากเครื่องปฏิกรณ์ทันที ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของสารที่เหลือจากปฏิกิริยา เติมตัวทำละลายเฮกเซนประมาณ 20 มิลลิลิตร ลงไปเพื่อละลายสารที่เหลือจากปฏิกิริยา เขย่าด้วยเครื่อง vortex mixer จนของผสมกระจายตัวดีแล้ว นำไปกรองผ่านสำลีเพื่อแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาและกากของแข็งที่ไม่ละลายในเฮกเซนออก ระเหยเฮกเซนออกให้หมดที่อุณหภูมิห้อง เก็บสารที่ได้ในขวดที่ปิดฝาสนิท เก็บไว้ในที่มืด

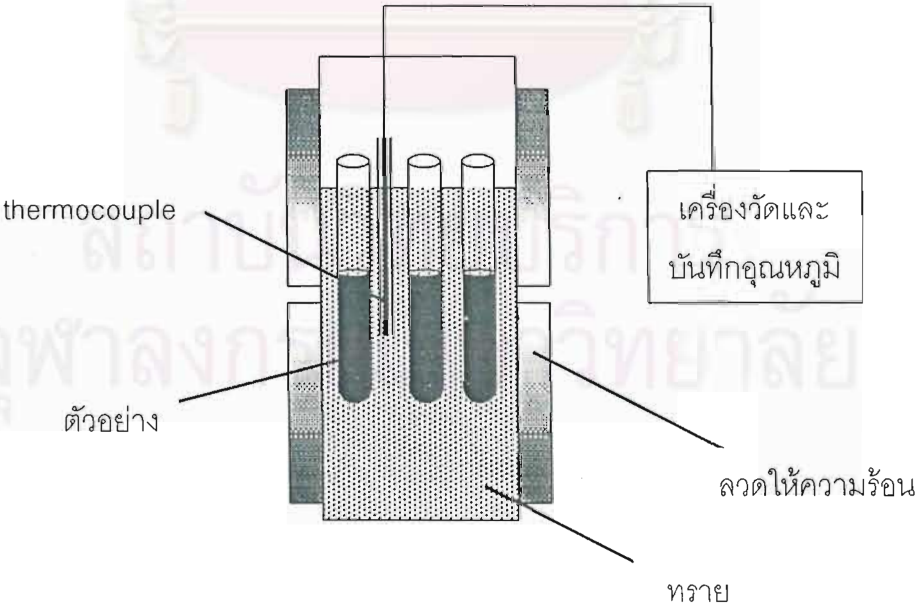
ทำการทดลองซ้ำโดยใช้อุณหภูมิ 275, 300, 325 และ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ

จากนั้นทำการทดลองซ้ำใหม่ทั้งหมด โดยเพิ่มเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็น 2 และ 3 ชั่วโมง ตามลำดับ

นำสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียส เวลา 1, 2 และ 3 ไปหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 3.2 ลักษณะภายในเครื่องปฏิกรณ์ขณะทำปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.3.5. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติและสารที่ได้จากปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องฟูริเออร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน ประกอบด้วย

1. ยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600

2. สารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

3. สารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นของแข็ง และตัวอย่างสารที่ได้จากปฏิกิริยาทั้งสองตัวอย่างเป็นของแข็งที่หนืดมาก จึงละลายทุกตัวอย่างในตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม แล้วหยดสารละลายลงบนวินโดว์ (ทำจากโซเดียมคลอไรด์) ใช้วินโดว์อีกแผ่นประกบลงไป นำไปใส่ใน cell holder แล้ววัดด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

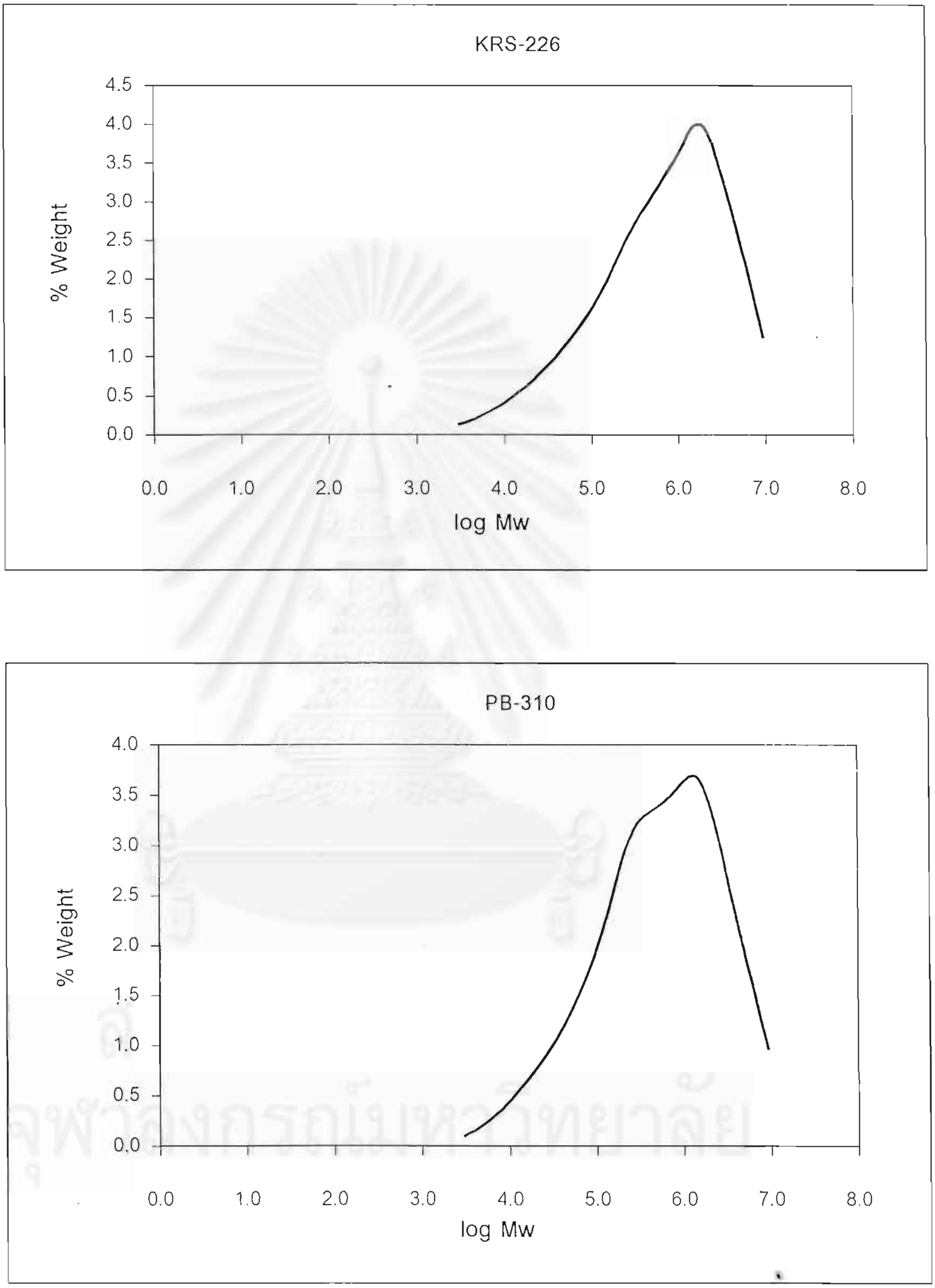
ยางแผ่นที่นำมาทดลองในครั้งนี้มี 3 พันธุ์ คือ RRIM 600, PB 310 และ KRS 226 เมื่อนำไปวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลโดยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี ได้ผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

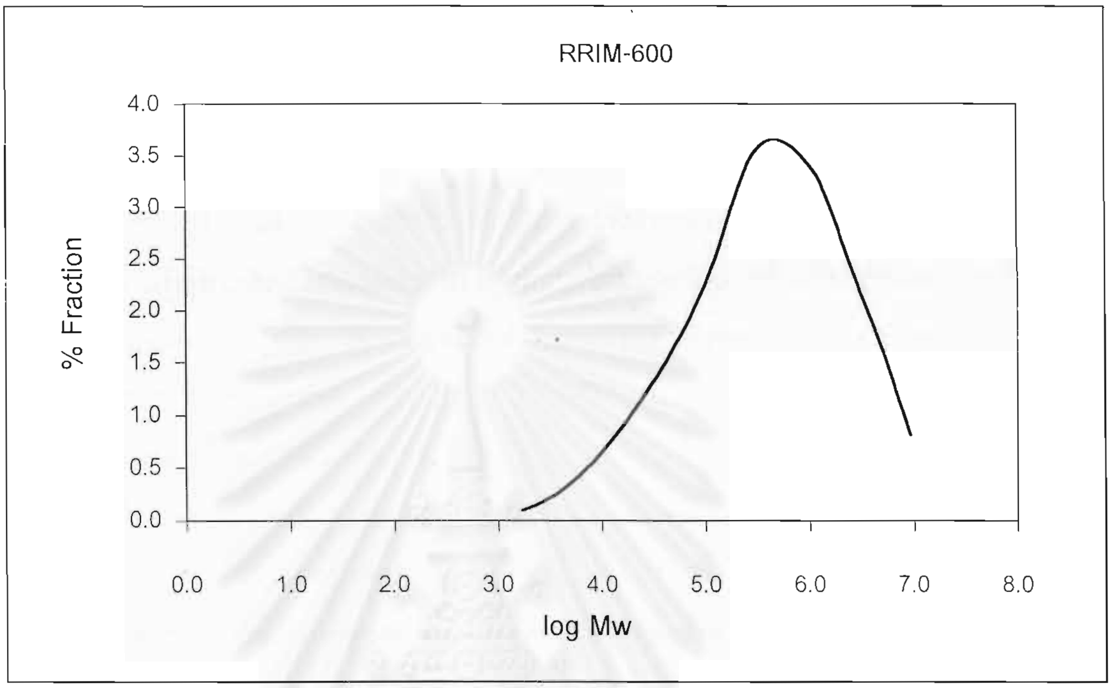
พันธุ์ยาง	Mw	Mw/Mn	DP_n
RRIM 600	1.42E+06	10.8	2.1E+04
PB 310	1.48E+06	10.0	2.2E+04
KRS 226	1.60E+06	12.1	2.4E+04

กราฟแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติทั้ง 3 ชนิด แสดงในรูปที่ 4.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.1 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (ต่อ)

จะเห็นว่ายางธรรมชาติที่นำมาทดลองทุกตัวอย่างมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (M_w/M_n) ประมาณ 10 – 12 แสดงว่าในแต่ละตัวอย่างมีโมเลกุลของ ซิส-1,4-พอลิไอโซปรีน ที่มีขนาดแตกต่างกันมาก

เนื่องจากยางธรรมชาติดังกล่าว เก็บไว้เป็นเวลานาน 2 ปี ทำให้มีการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุล เกิดเจลเฟสขึ้นในเนื้อยาง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่วัดได้จึงสูงกว่างานวิจัยของคัทลียา ชะโรจน์บวร [20] ซึ่งได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางพันธุ์ RRIM 600, PB 310 และ KRS 226 เป็น 1.01×10^6, 1.13×10^6 และ 1.02×10^6 ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่วัดได้นี้ เป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางที่ผ่านการกรองด้วยเยื่อกรองขนาด 0.2 ไมโครเมตรแล้ว ทำให้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่มากไม่สามารถผ่านเยื่อกรองได้ ดังนั้นการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างยางจริงๆ ควรจะมากกว่านี้

4.2 น้ำหนักของสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ

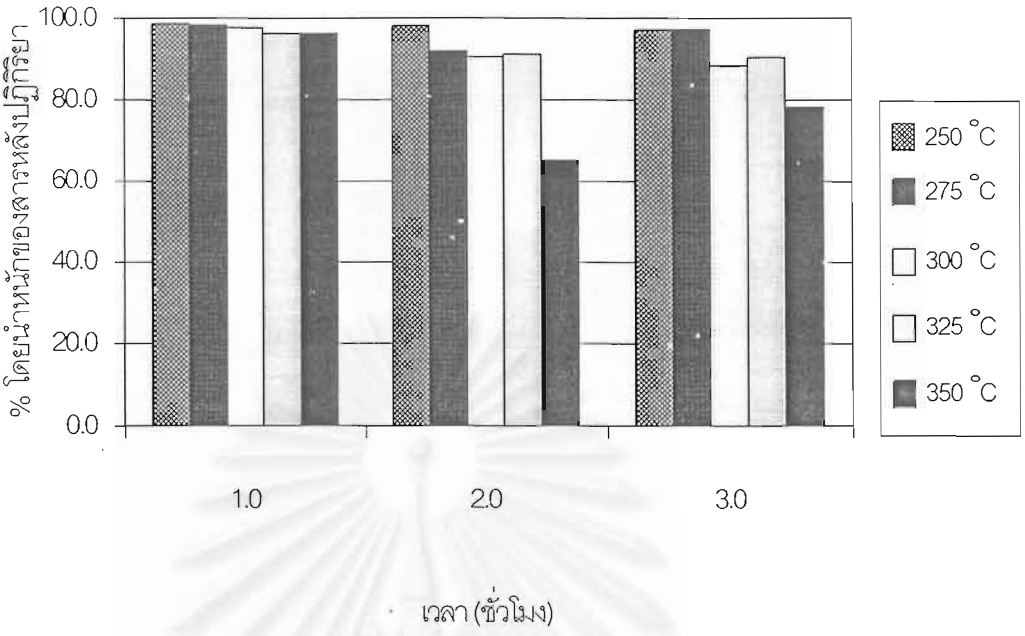
จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ในช่วงอุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1-3 ชั่วโมง ปริมาณสารที่เหลืออยู่หลังจากปฏิกิริยาแสดงอยู่ในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าในช่วงของภาวะที่ทำการทดลอง มีสารกลายเป็นแก๊สหายไประหว่างที่ทำปฏิกิริยาในปริมาณน้อยมาก โดยมีแนวโน้มหายไปมากขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น

Saburo T. [15] ได้ทดลองทำปฏิกิริยาการแตกตัวของซิส-1,4-พอลิไอโซปรีน พบว่าที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 – 3 ชั่วโมง นั้น ไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักของสาร

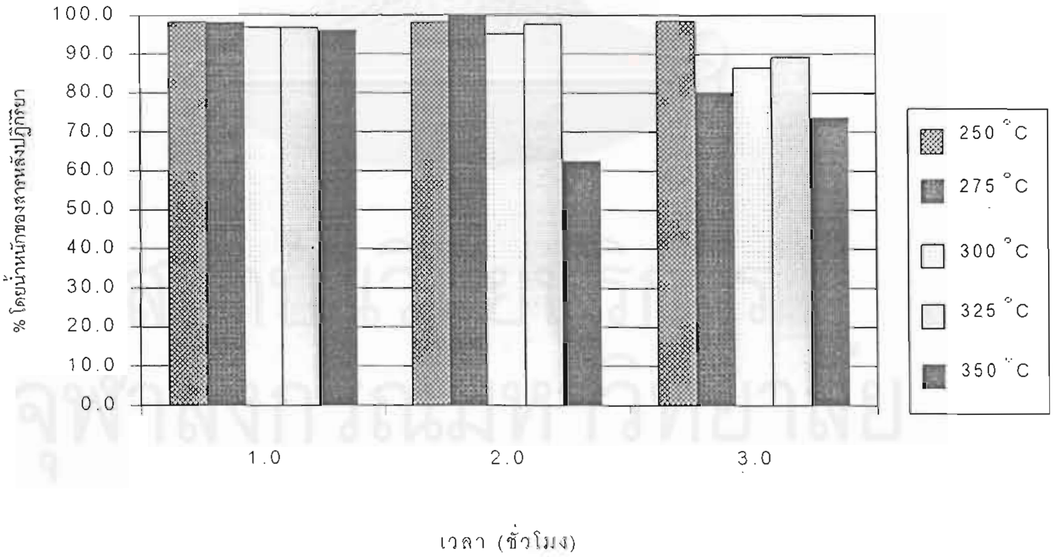
เมื่อนำตัวอย่างยาง RRIM 600 ไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ปรากฏว่าน้ำหนักลดลงประมาณร้อยละ 0.5 แสดงว่าน้ำหนักยางที่หายไปที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสนั้นอาจเนื่องมาจากการระเหยของน้ำและสารในยางที่มีจุดเดือดต่ำกว่า 250 องศาเซลเซียส

นอกจากนี้ได้ทดลองทำปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏว่าเกิดการแตกตัวของพอลิไอโซปรีย อย่างรวดเร็ว จนระเหยออกไปเกือบหมด สาเหตุอาจจะเนื่องมาจากอุณหภูมิซีลลิงของพอลิไอโซปรีนอยู่ในช่วงนี้ จึงทำให้พอลิไอโซปรีนเกิดการแตกตัวแบบดีพอลิเมอไรเซชัน และอัตราการเกิดจะสูงกว่าการแตกตัวแบบสุ่ม (random scission) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส เป็นของเหลว สีน้ำตาล-ดำ เมื่อนำไปกลั่นจะได้ของเหลวสีน้ำตาล ช่วงจุดเดือด 39-119 องศาเซลเซียส

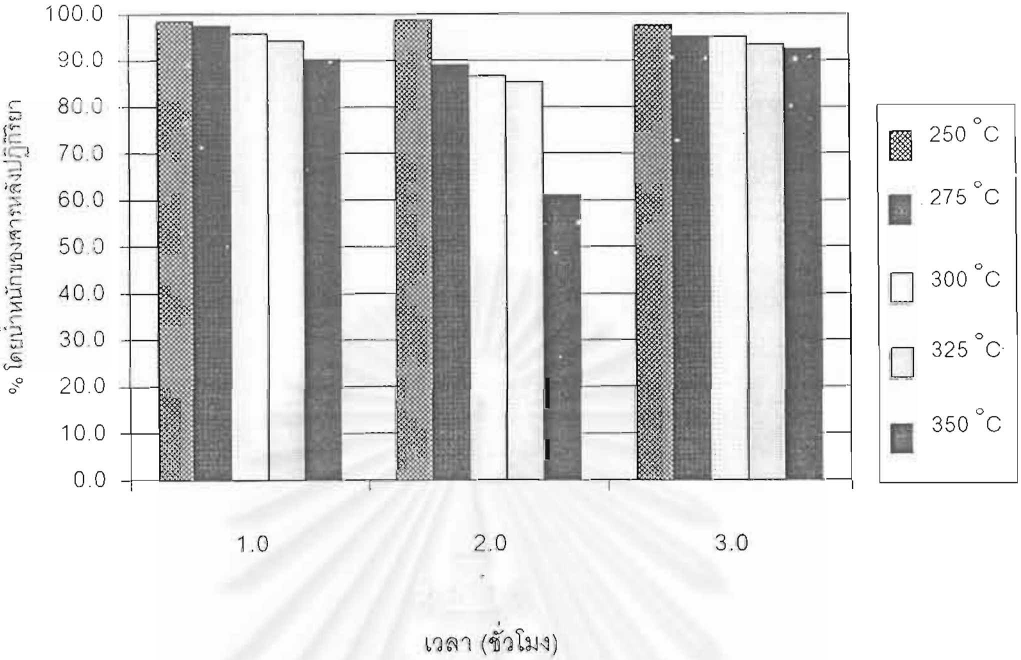
รูปที่ 4.3 – 4.6 แสดงผลร้อยละโดยน้ำหนักของสารที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาแตกตัวด้วยความร้อน โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย จากรูปเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิและเวลาที่ทำการศึกษา น้ำหนักของสารที่เหลืออยู่เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิและเวลาเดียวกัน ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าในภาวะที่ทำการทดลองนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา



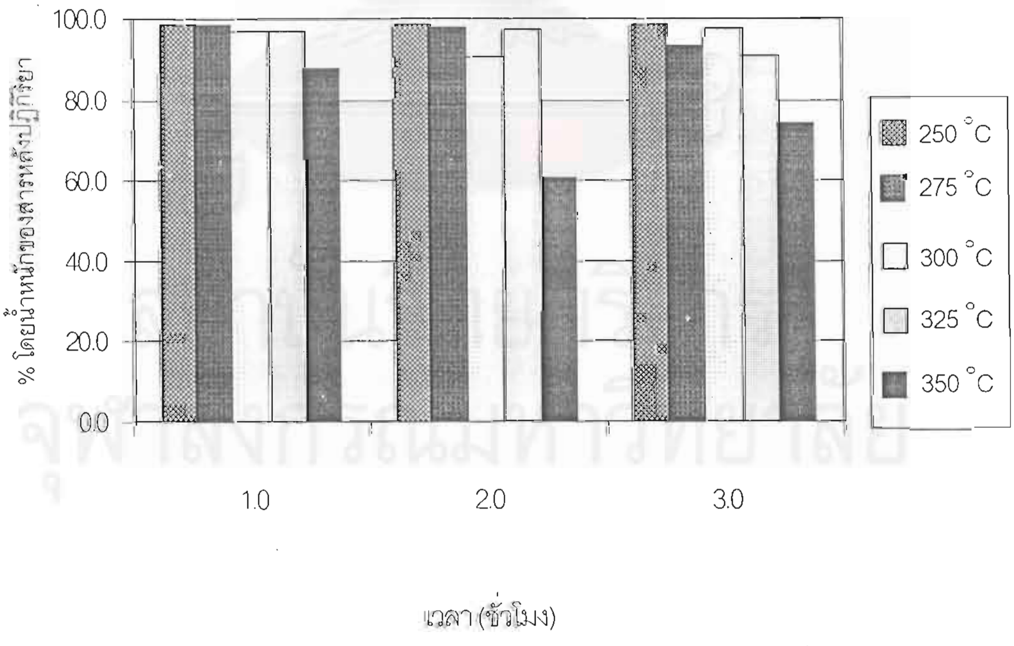
รูปที่ 4.2 ปริมาณสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา



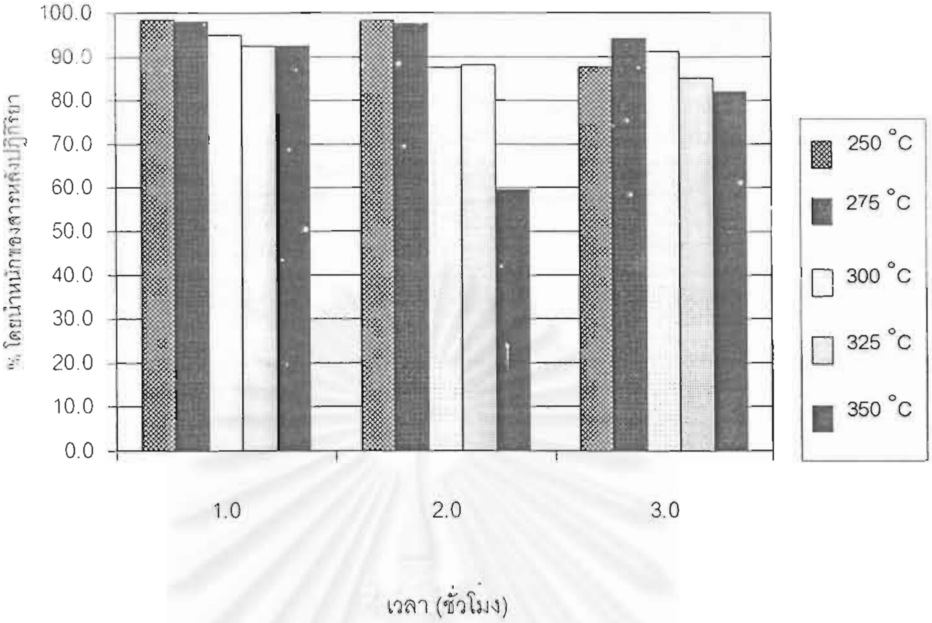
รูปที่ 4.3 ปริมาณสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1



รูปที่ 4.4 ปริมาณสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาคาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 5



รูปที่ 4.5 ปริมาณสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 1

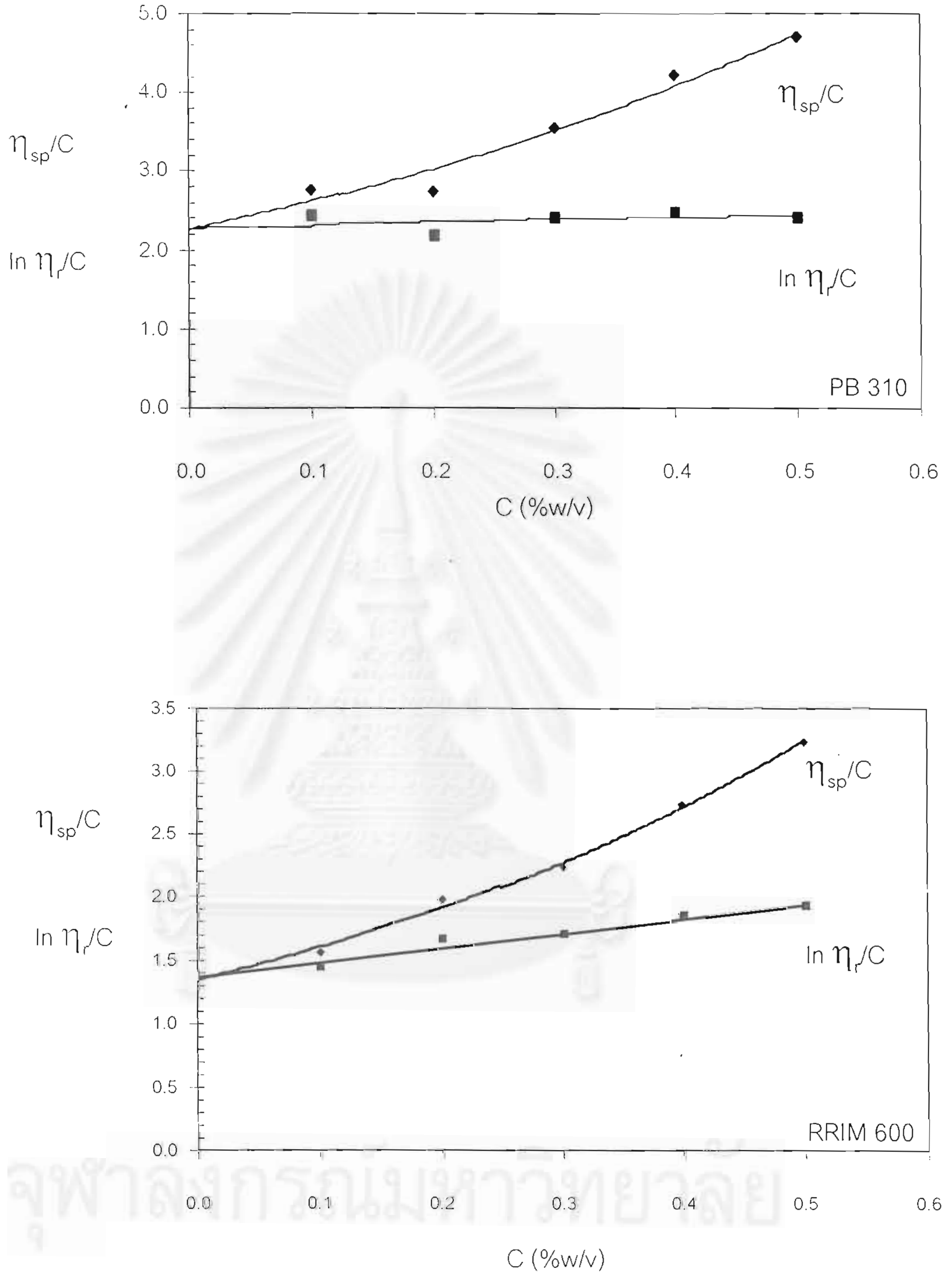


รูปที่ 4.6 ปริมาณสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 5

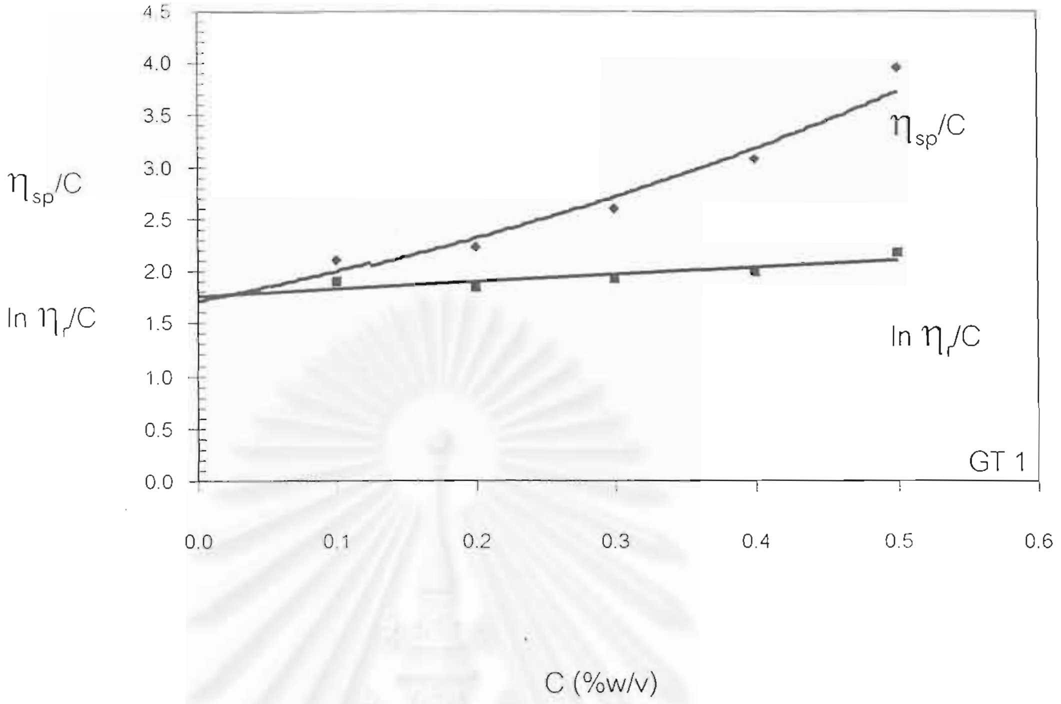
4.3. การหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติกับความหนืดในตัวของสารละลายยาง

การหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและความหนืดในตัวของสารละลายยาง ใช้ยางพันธุ์ RRIM 600, PB 310 และ GT1

เตรียมสารละลายของยางธรรมชาติในเฮกเซน ความเข้มข้น 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 และ 0.5 กรัม/ 100 มิลลิลิตร วัดความหนืดของสารละลาย นำมาเขียนกราฟระหว่าง η_{sp}/C และ $\ln(\eta_r/C)$ กับความเข้มข้น ได้ผลดังรูปที่ 4.7 ค่าความหนืดในตัว (intrinsic viscosity) ได้จากการต่อกราฟไปที่ความเจือจางเป็นอนันต์ (C = 0)



รูปที่ 4.7 ความหนืดในตัวของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.7 ความหนืดในตัวของยางธรรมชาติ (ต่อ)

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยกับค่าความหนืดในตัวของยางธรรมชาติที่อ่านได้จากกราฟ

พันธุ์ยาง	Mw	[η]
GT 1	1.16E+06	1.8
RRIM 600	1.42E+06	2.1
PB 310	1.48E+06	2.2

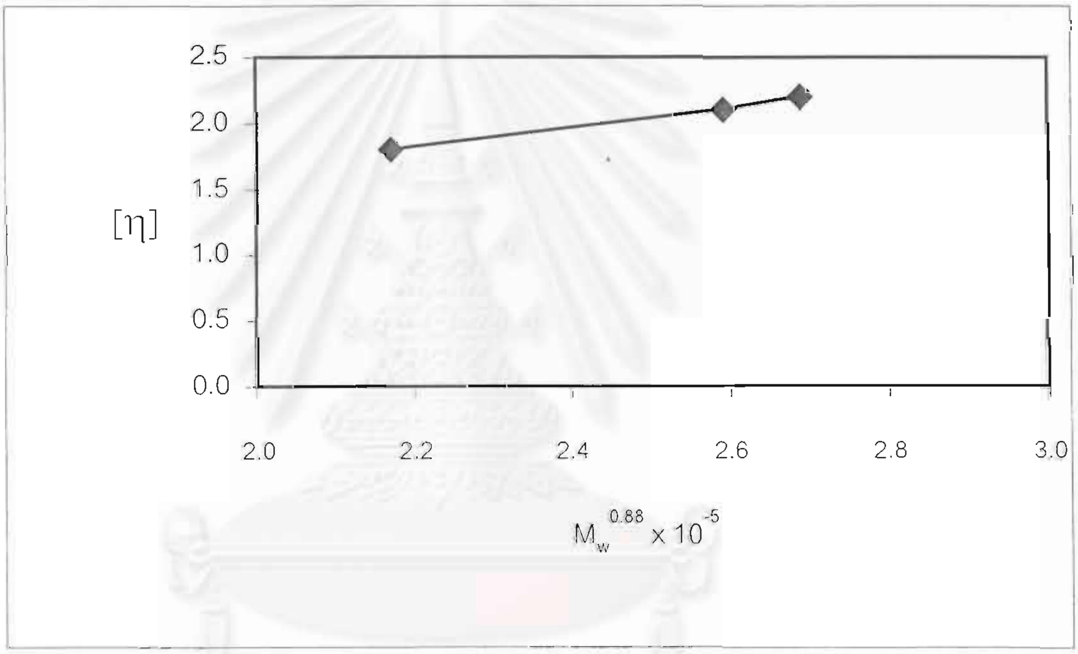
ความสัมพันธ์ของค่าความหนืดในตัว (Intrinsic viscosity) ของสารละลายยางธรรมชาติกับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจากสมการของ Mark-Houwink ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ไว้ดังนี้

$$[\eta] = K\overline{M}_v^a$$

ค่าคงที่ K และ a ได้จากกราฟระหว่างค่า [η] กับ Mw ผลที่ได้จากการทดลองแสดงในรูปที่ 4.8

สมการ Mark- Houwink แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลและค่าความหนืดในตัว ของสารละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลายเฮกเซน แสดงได้ดังนี้

$$[\eta] \quad = \quad 8*10^{-6}M_v^{0.88}$$



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยกับความหนืดในตัวของสารละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลายเฮกเซน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4 ผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

4.4.1 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา

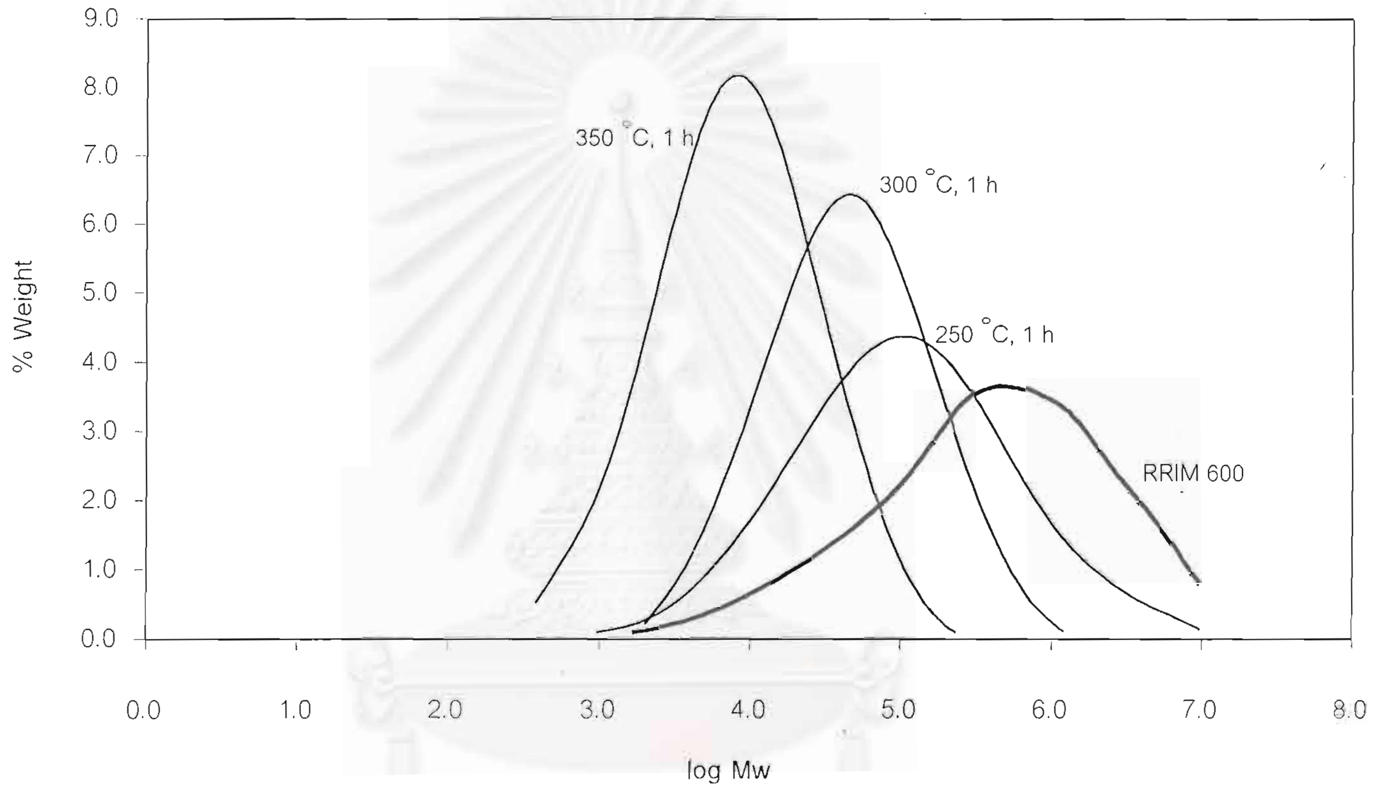
การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติและสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา แสดงอยู่ในรูปที่ 4.9, 4.10 และ 4.11 ที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ กัน โดยไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ตั้งแต่ 250 องศาเซลเซียส ถึง 350 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าก่อนการทำปฏิกิริยายางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงระหว่าง 3×10^3 – 1×10^7 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เส้นโค้งการกระจายน้ำหนักโมเลกุลมีแนวโน้มมาทางที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลจะลดลงเช่นกัน สังเกตจากเส้นโค้งที่ได้แคบลง ร้อยละของสัดส่วนน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 300 และ 350 องศาเซลเซียส แนวโน้มยังเป็นเช่นเดิม

เมื่อพิจารณากราฟในรูปที่ 4.12, 4.13 และ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการสะสมของสัดส่วนโดยน้ำหนักกับค่าน้ำหนักโมเลกุล เส้นโค้งการสะสมเป็นรูปตัวเอส แสดงว่าสัดส่วนของน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำมากและสูงมากมีน้อย และเพิ่มขึ้นสูงอย่างรวดเร็วที่น้ำหนักโมเลกุลปานกลาง และจากกราฟเห็นว่าความชันของเส้นกราฟแต่ละเส้นใกล้เคียงกัน แสดงว่าถึงแม้การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ก็เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก

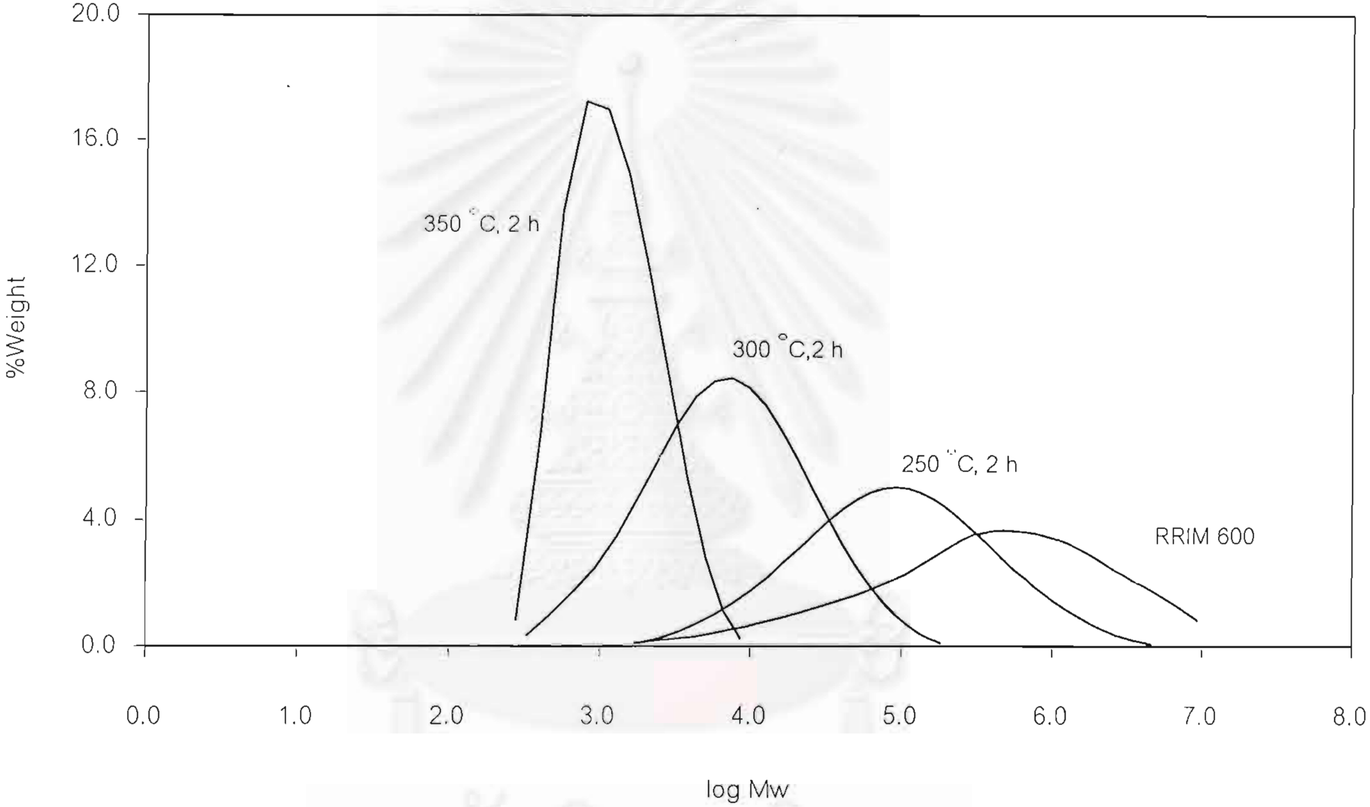
จากกราฟในรูปที่ 4.15 สังเกตเห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารหลังปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว จากประมาณ 1.48×10^6 ในยางธรรมชาติ จะลดลงเหลือ 4.9×10^5, 1.1×10^5 และ 2.3×10^4 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 250, 300 และ 350 องศาเซลเซียสตามลำดับ

เมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 4.10 ซึ่งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง สังเกตว่าที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าสัดส่วนน้ำหนักโมเลกุลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลก็ลดลงอย่างรวดเร็วกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ สังเกตได้จากความชันของเส้นกราฟที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในรูปที่ 4.13

ในกราฟรูปที่ 4.11 เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง สังเกตว่า ที่อุณหภูมิ 300 และ 350 องศาเซลเซียส ค่าเส้นโค้งแสดงการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลจะแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย และค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะต่ำมาก คืออยู่ที่ประมาณ 3.3×10^3 และ 3.9×10^3 ตามลำดับ นอกจากนั้น ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลยังอยู่ในช่วงแคบๆ เท่านั้น

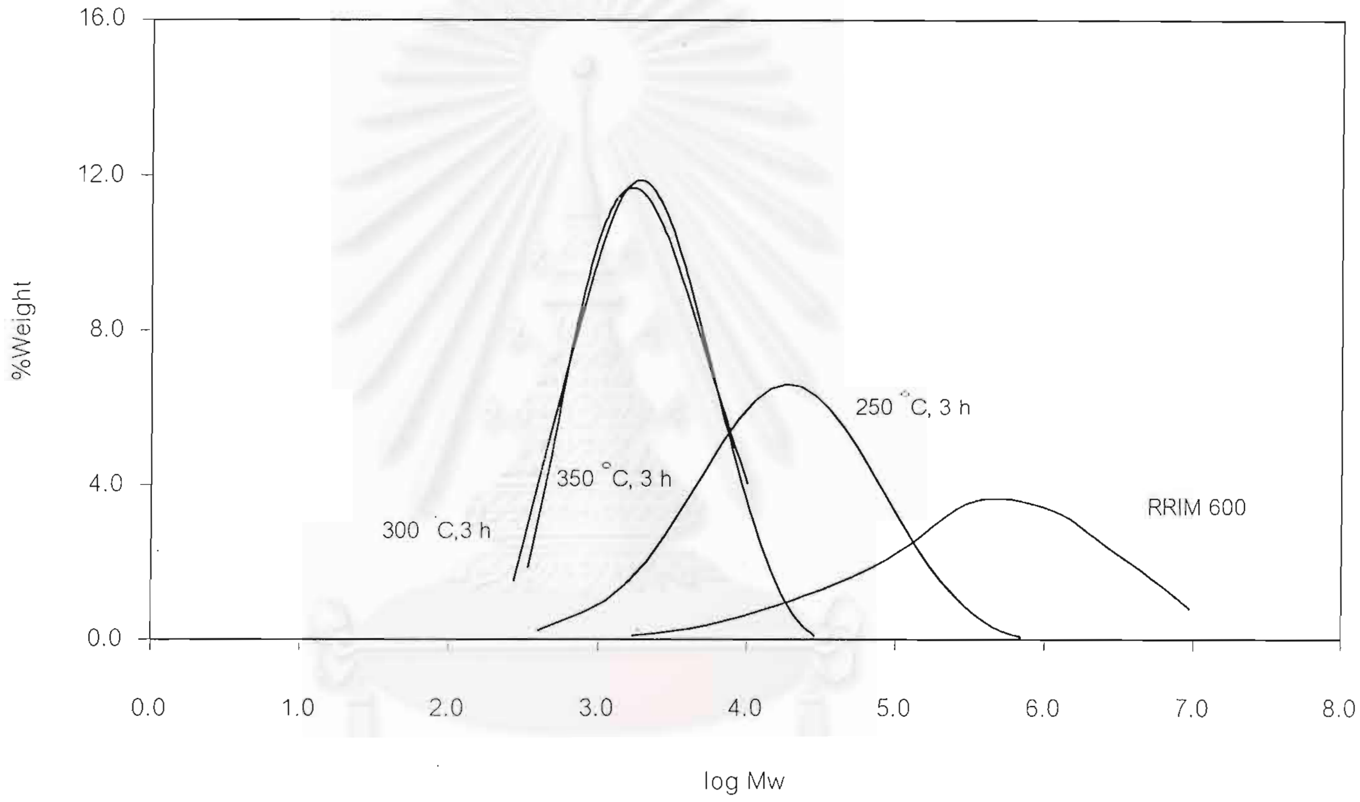


รูปที่ 4.9 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา



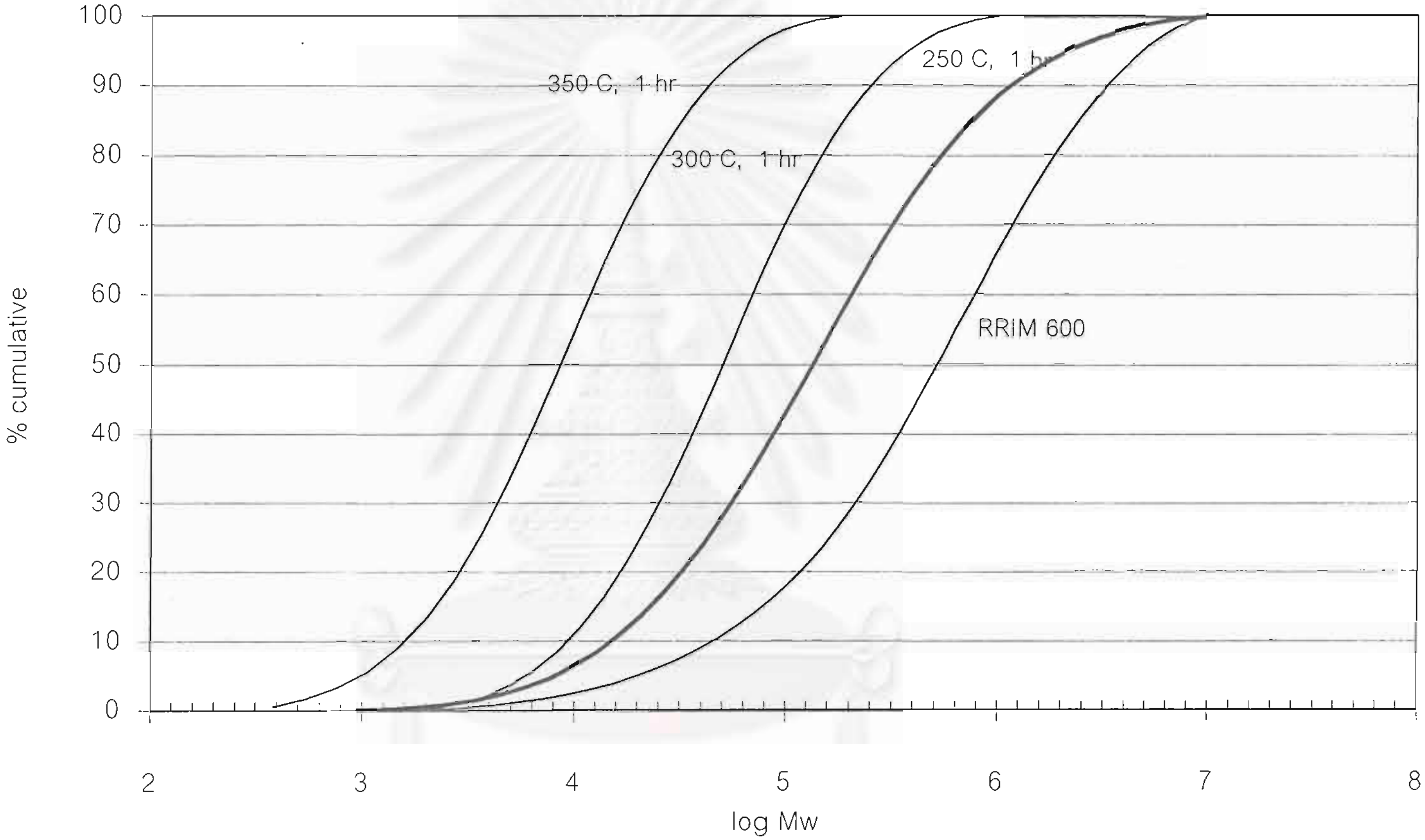
รูปที่ 4.10 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

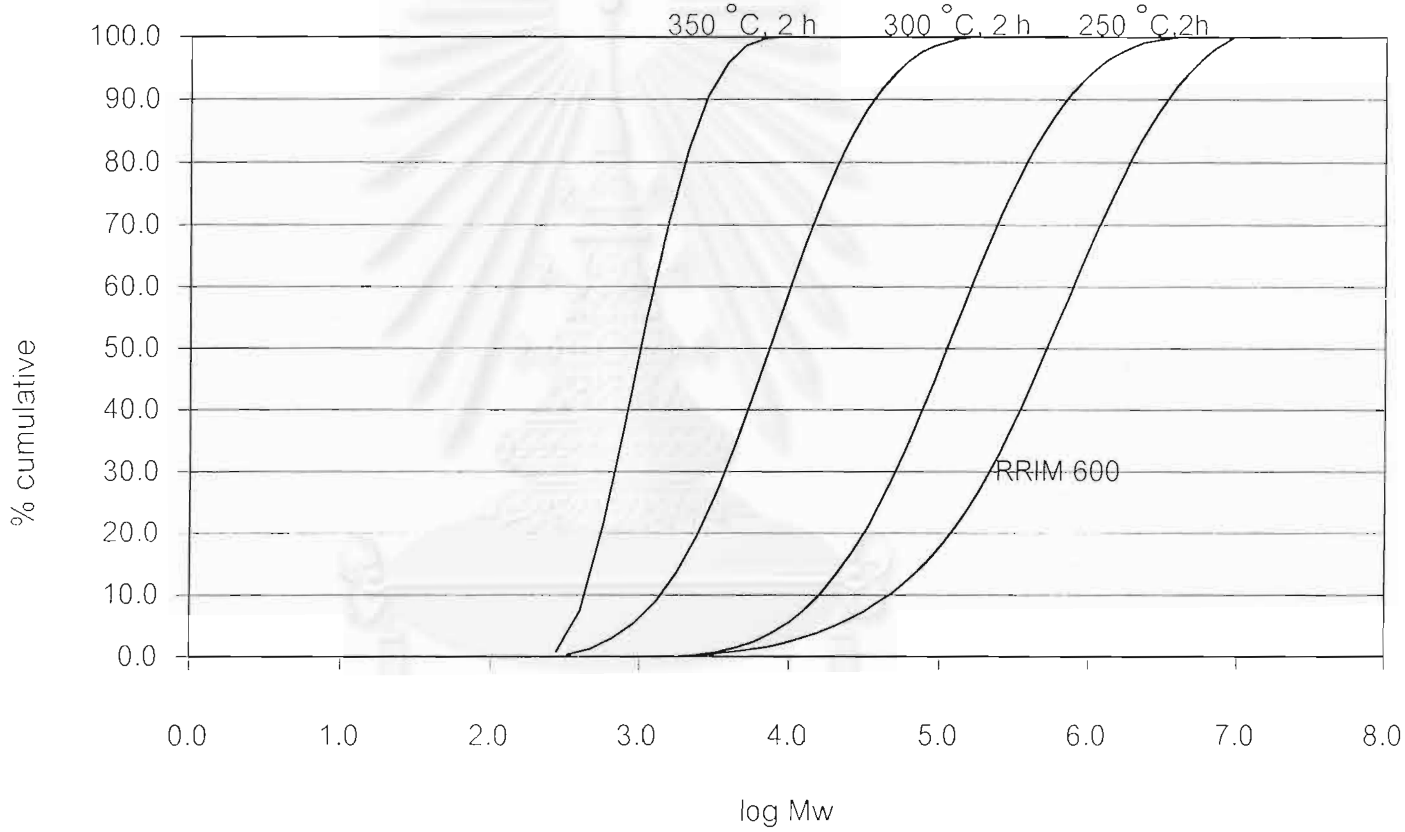


รูปที่ 4.11 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

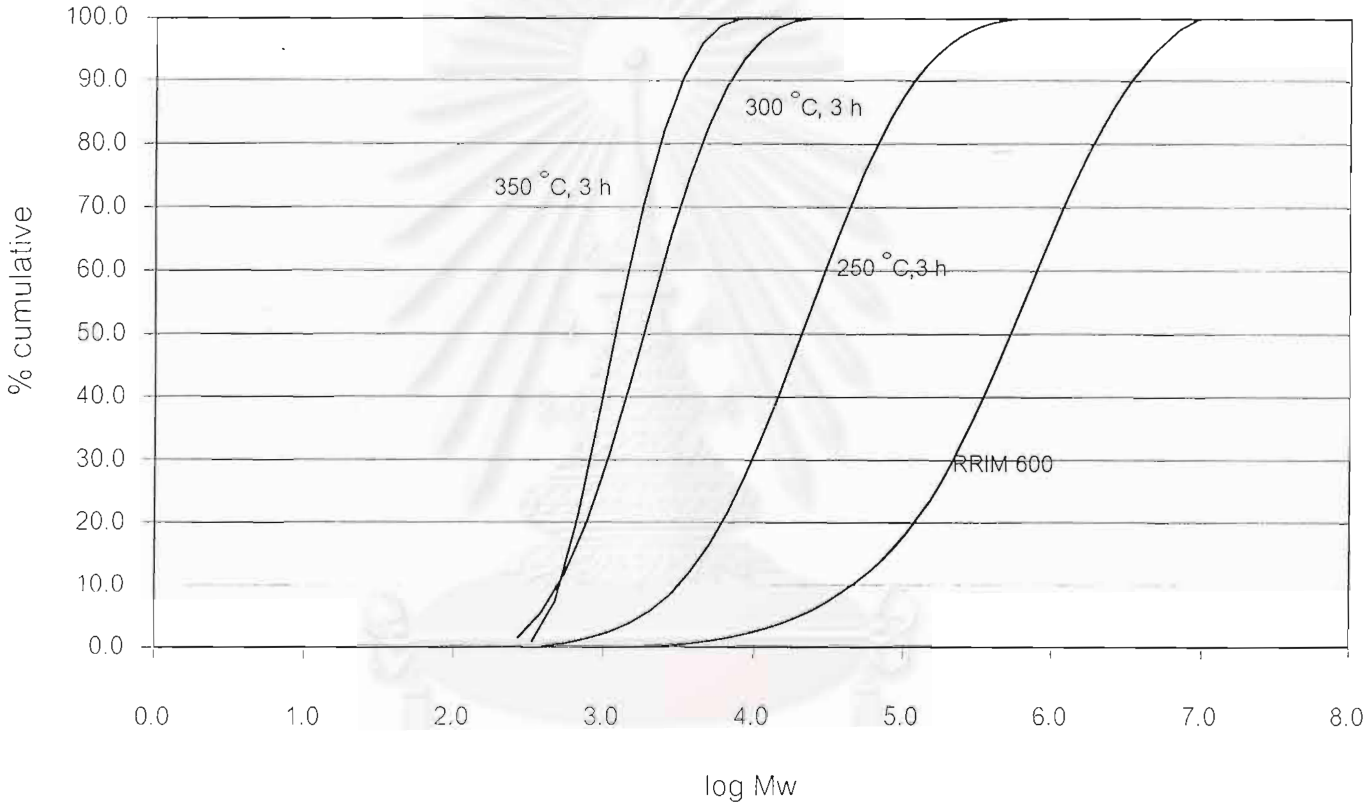


รูปที่ 4.12 ค่าการสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา การแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

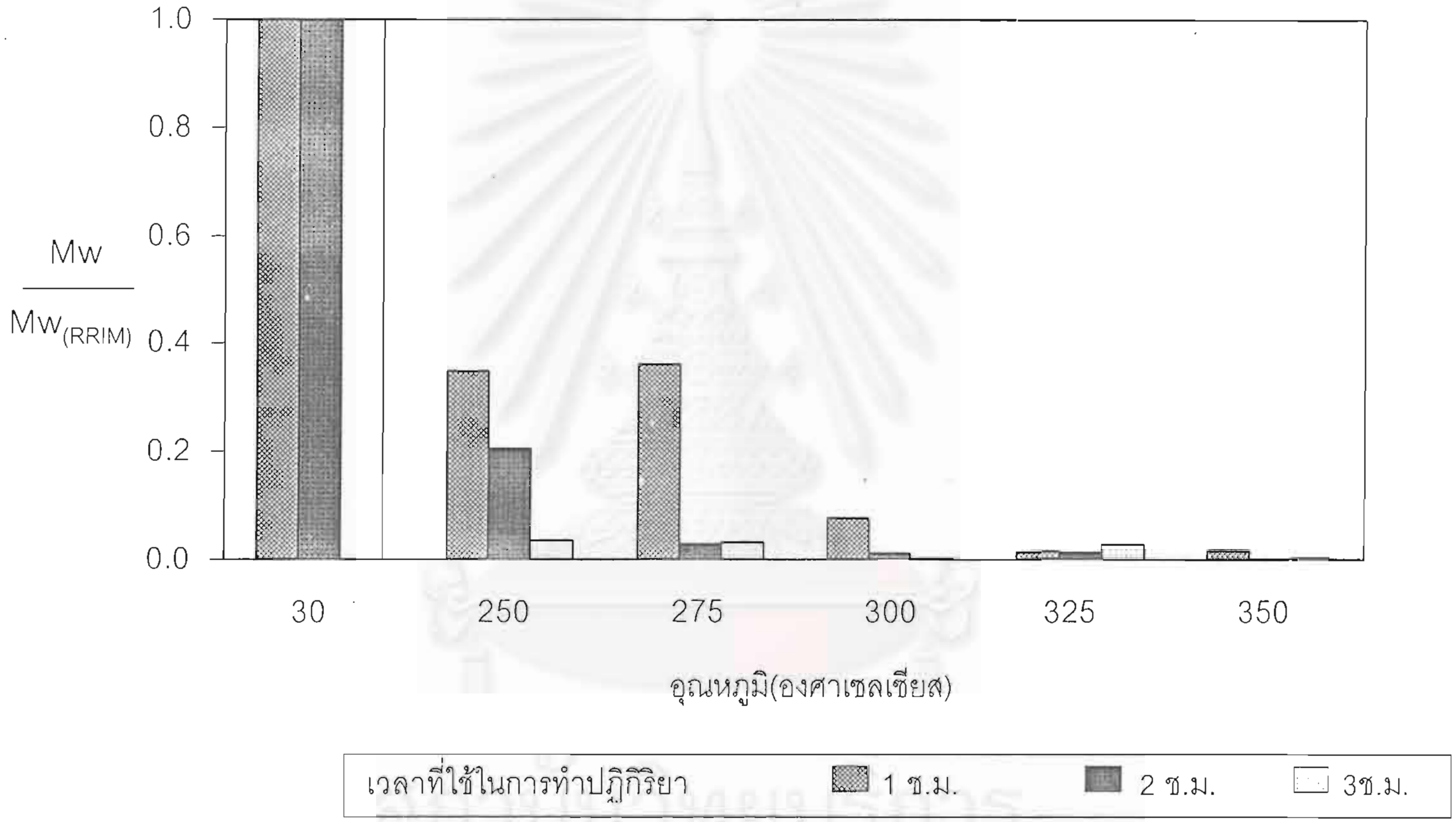


รูปที่ 4.13 การสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา การแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.14 การสะสมสัดส่วนน้ำหนักของยางธรรมชาติเทียบกับสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา การแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 ผลของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.2 ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.16, 4.17 และ 4.18 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แนวโน้มของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าที่เวลา 1 และ 2 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เมื่อเวลาเพิ่มเป็น 3 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะลดลงเร็วกว่าในช่วงแรก แต่การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น คือที่ 300 และ 350 องศาเซลเซียส มีแนวโน้มเช่นเดียวกันเช่นเดียวกัน คือเมื่อเวลาของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การแตกตัวของโมเลกุลของยางธรรมชาติก็เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลก็จะแคบลงตามเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา

4.4.3 ผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

การพิจารณาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ

1. ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

1. ผลของชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.19 เปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติในการทดลองที่มีการเติมคาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1, ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 เทียบกับการทดลองที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้เป็นการทดลองควบคุม จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 325 และ 350 องศาเซลเซียส การเติมคาร์บอนกัมมันต์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอนลงไปนั้น ไม่สังเกตเห็นความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอย่างชัดเจนและจากรูปที่ 4.20 ก็แสดงผลทำนองเดียวกัน และยังแสดงให้เห็นว่าว่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของทั้งสองตัวอย่างที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่าใกล้เคียงกัน

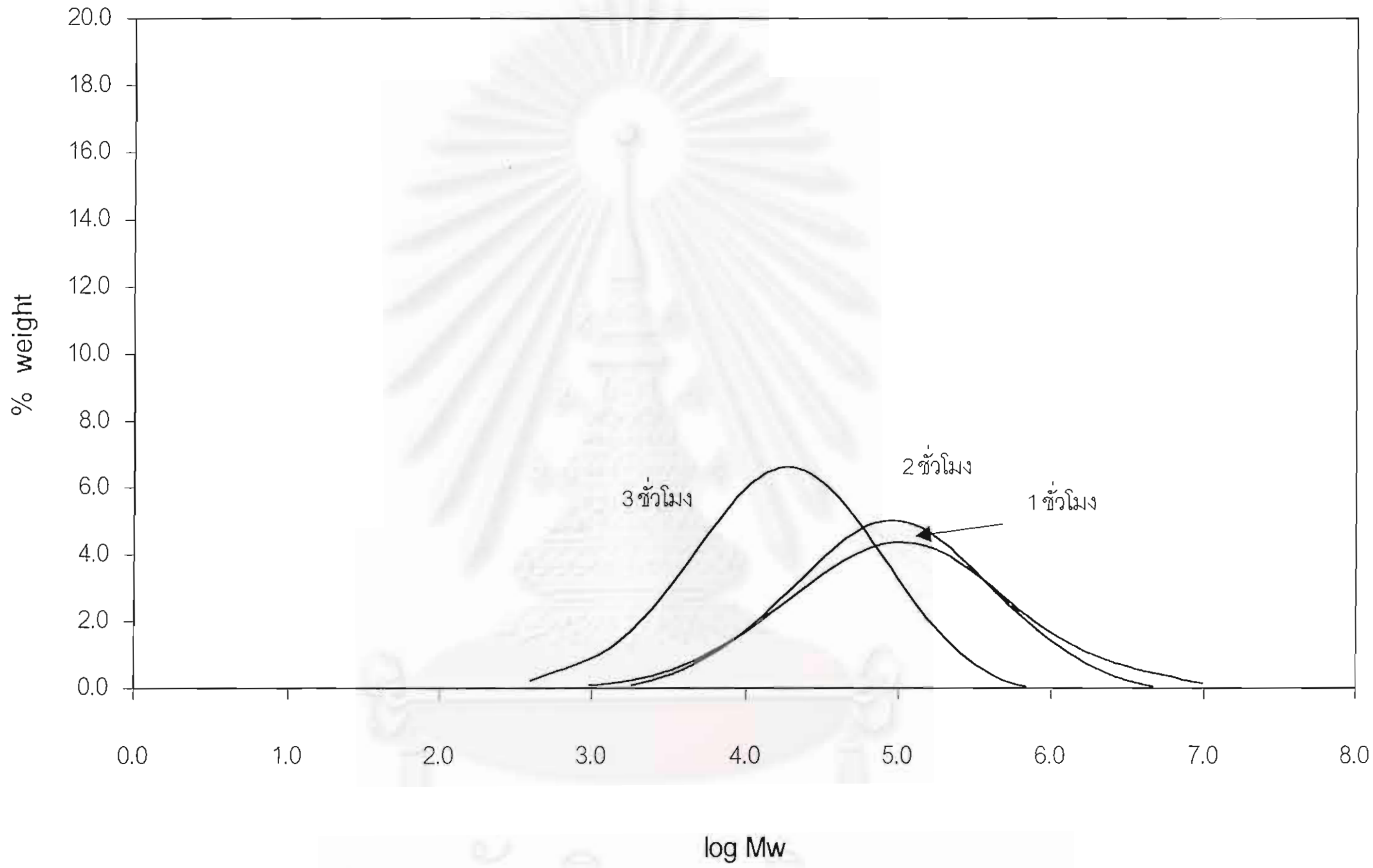
2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 4.21 และ 4.22 เปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน แต่มีการเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา สังเกตว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 5 ที่

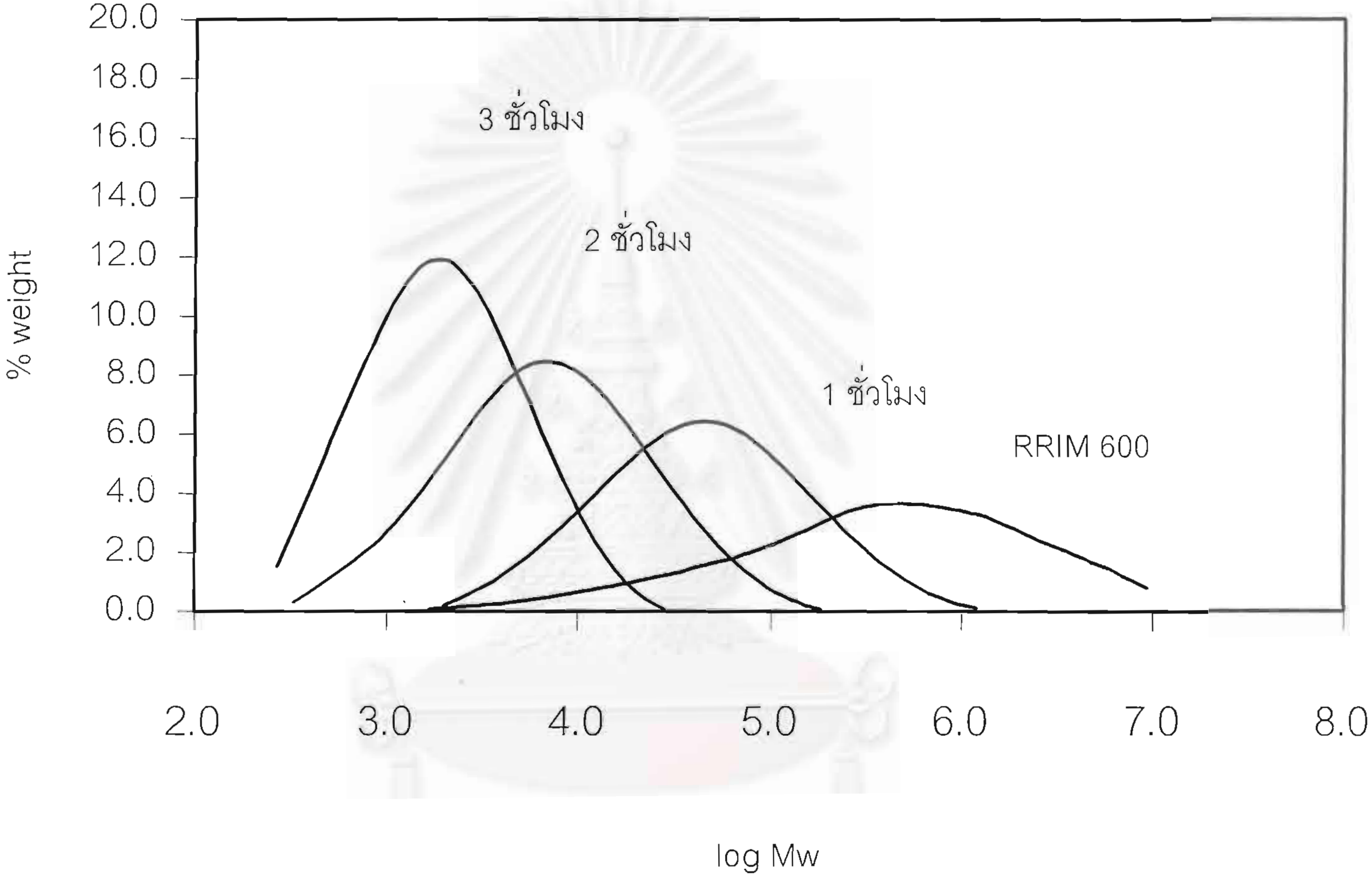
อุณหภูมิของปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย สูงกว่าในการทดลองที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอนเพียงร้อยละ 1 และในการทดลองที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็เช่นเดียวกัน มีแนวโน้มที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 จะมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูงกว่า

Nakamura [14] ได้รายงานไว้ในงานวิจัยว่า โมเลกุลของพอลิโพรพิลีนซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $3.0 \times 10^4 - 5.0 \times 10^4$ และมีขนาดของอนุภาคประมาณ $1.5 \times 10^4 - 2.5 \times 10^4$ ขนาดจึงใหญ่กว่ารูพรุนของคาร์บอนกัมมันต์ ซึ่งเป็น ไมโครพอร์หรือมีโซพอร์ ขนาดรูพรุนน้อยกว่า 100 $^{\circ}$A อย่างไรก็ตามโมเลกุลพอลิโพรพิลีนสามารถแทรกเข้าไปในรูพรุนได้เนื่องจากโมเลกุลของพอลิโพรพิลีนเป็นเส้นตรง ในทางตรงกันข้าม โมเลกุลของพอลิไอโซปรีนเริ่มต้นมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ประมาณ 1.42×10^6 และโมเลกุลซึ่งมีความยาวมากจะเกิดโครงสร้างที่ขดตัวเข้ามาเป็นวงหรือเป็นก้อน โอกาสที่พอลิไอโซปรีนจะแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนของคาร์บอนกัมมันต์จึงเป็นไปได้น้อยมาก ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส การแตกตัวของพอลิไอโซปรีนจึงเกิดเนื่องจากความร้อนเพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พอลิไอโซปรีนแตกตัวได้สารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลงการแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนของคาร์บอนกัมมันต์จึงมีโอกาสเกิดได้มากขึ้น การแตกตัวจึงจะเป็นอิทธิพลร่วมกันของความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา รูปที่ 24 แสดงการแทรกตัวเข้าไปในรูพรุนของสายโซ่พอลิโพรพิลีน

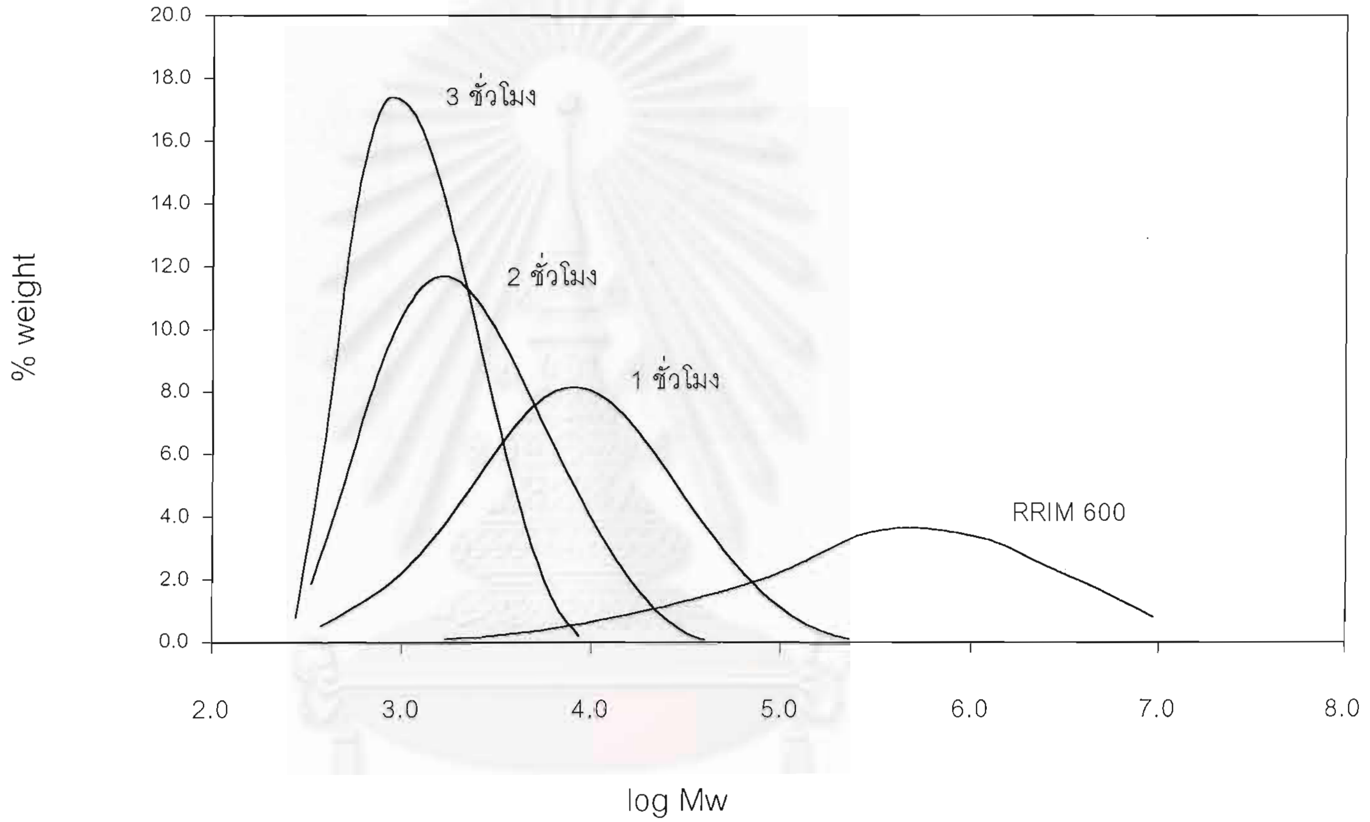
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



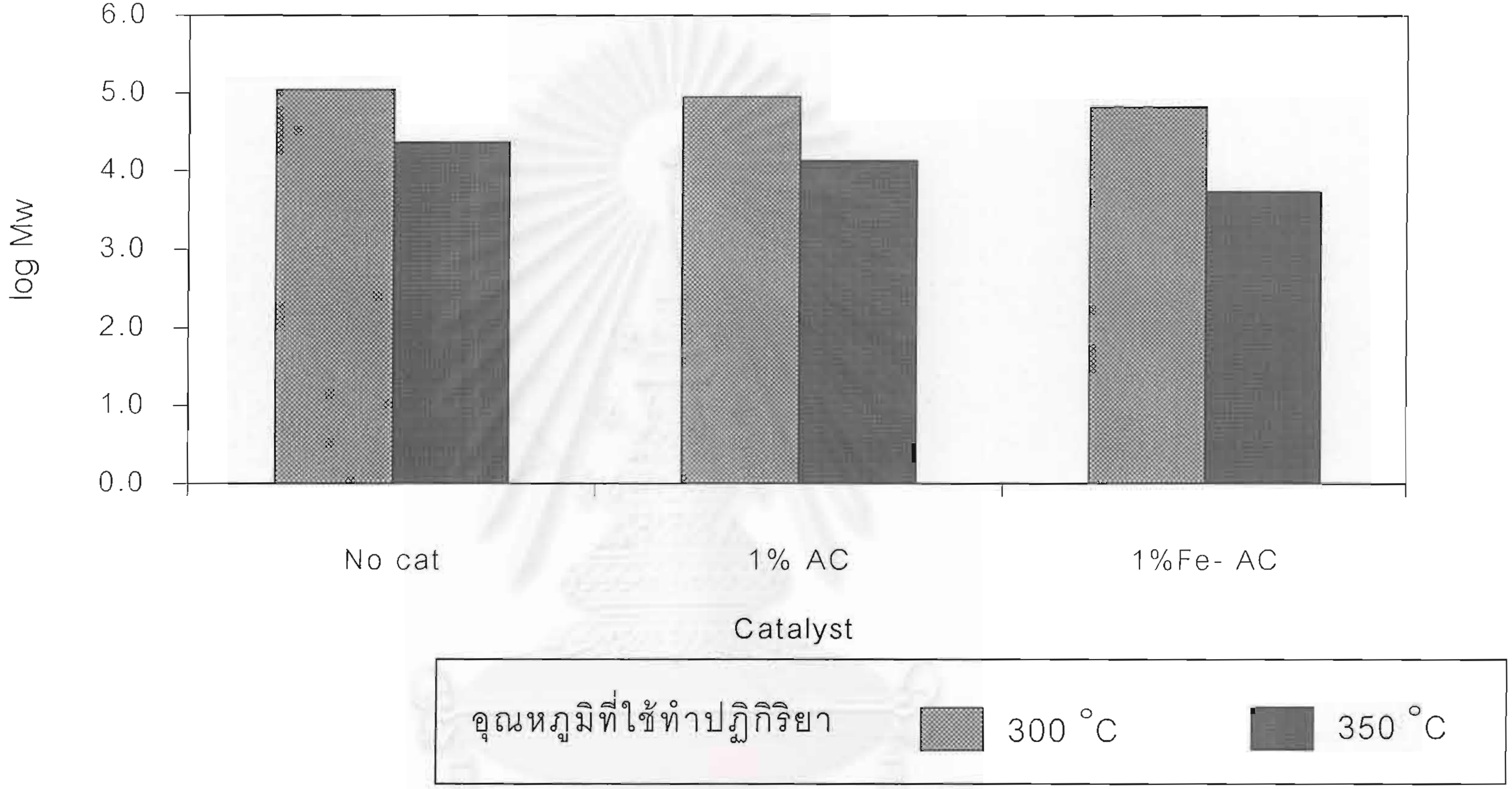
รูปที่ 4.16 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.17 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

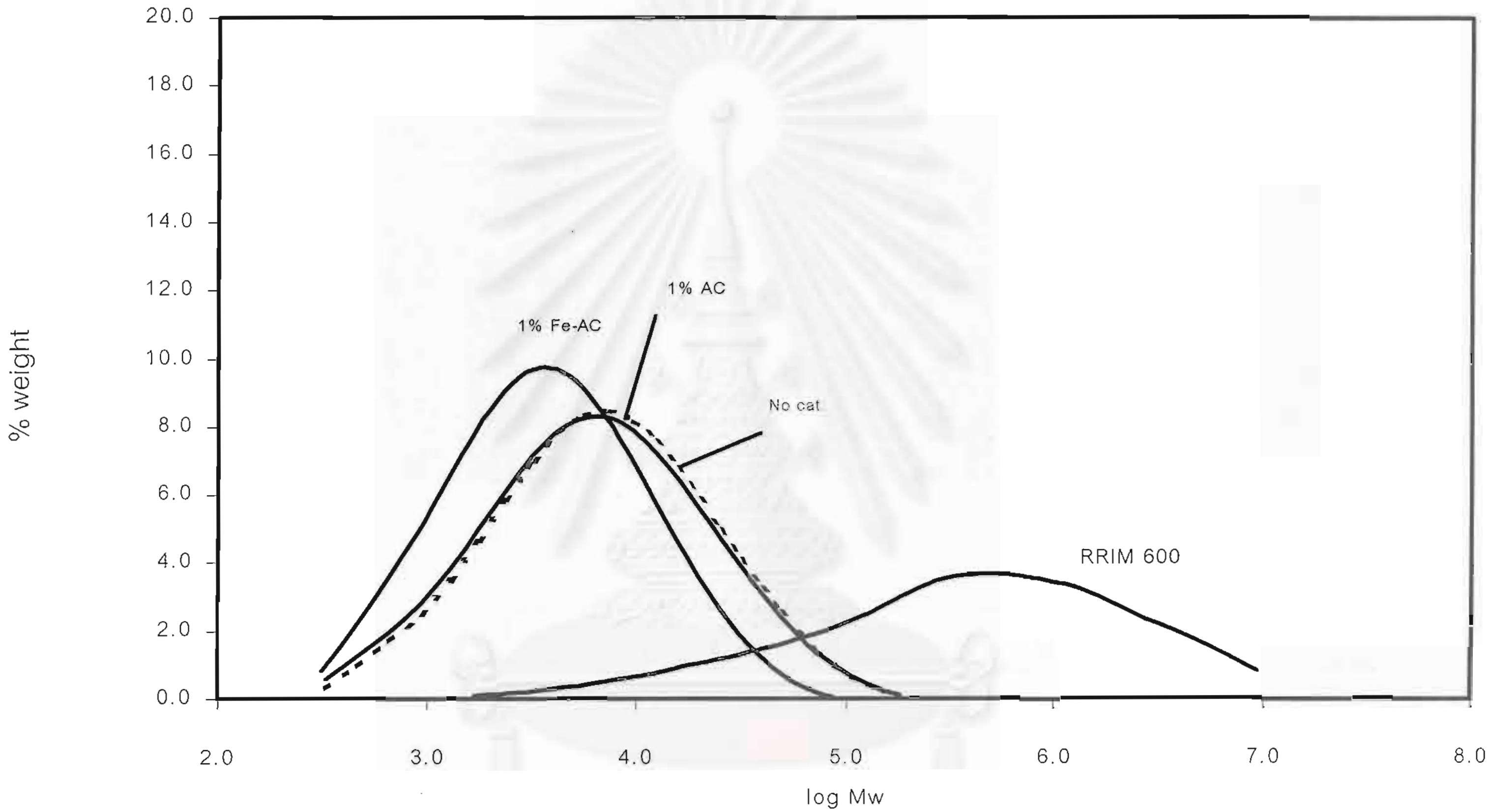


รูปที่ 4.18 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาแตกตัวของยางธรรมชาติ ที่เวลาต่างๆ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 350 องศาเซลเซียส โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา



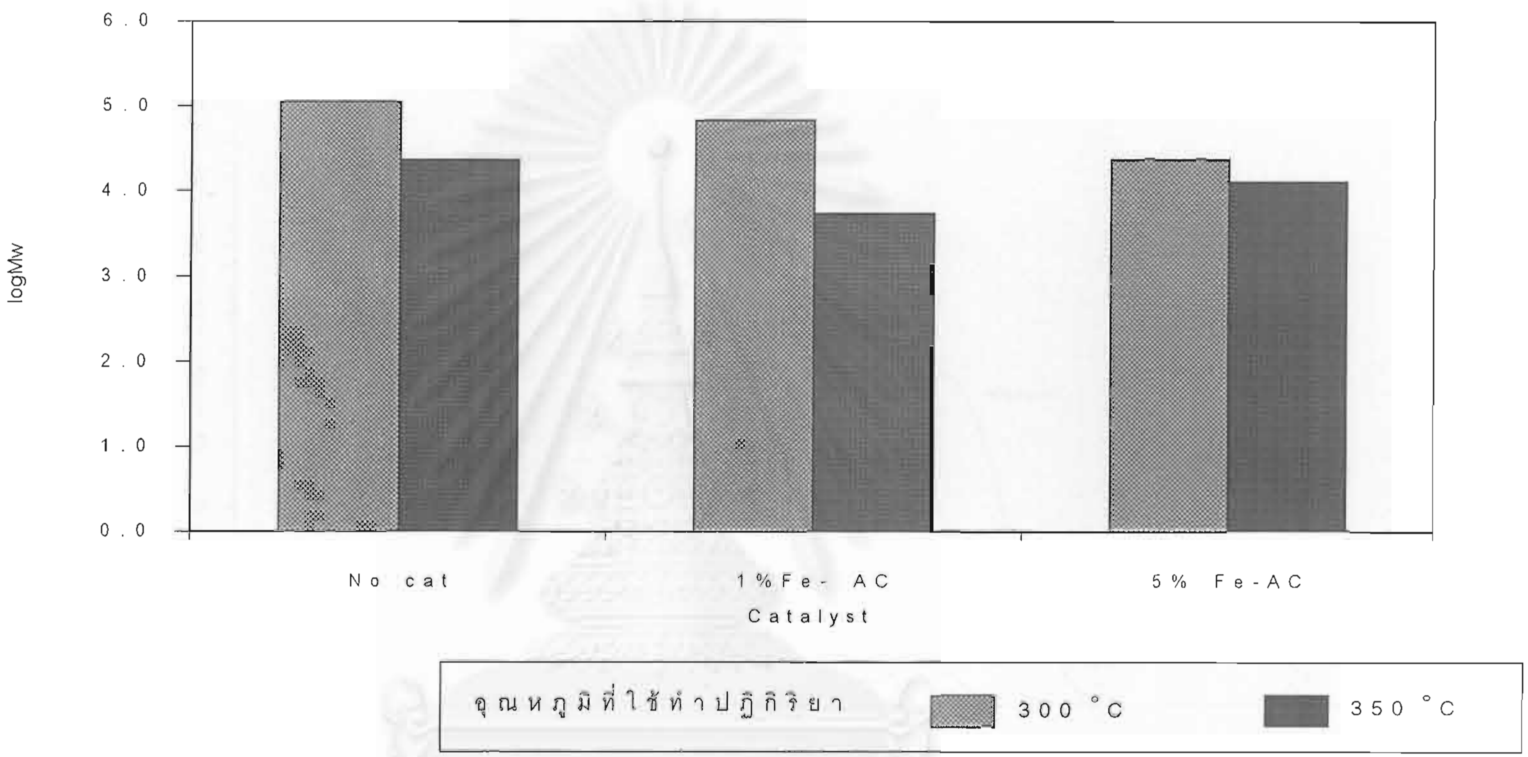
รูปที่ 4.19 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวอย่างที่ใช้คาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



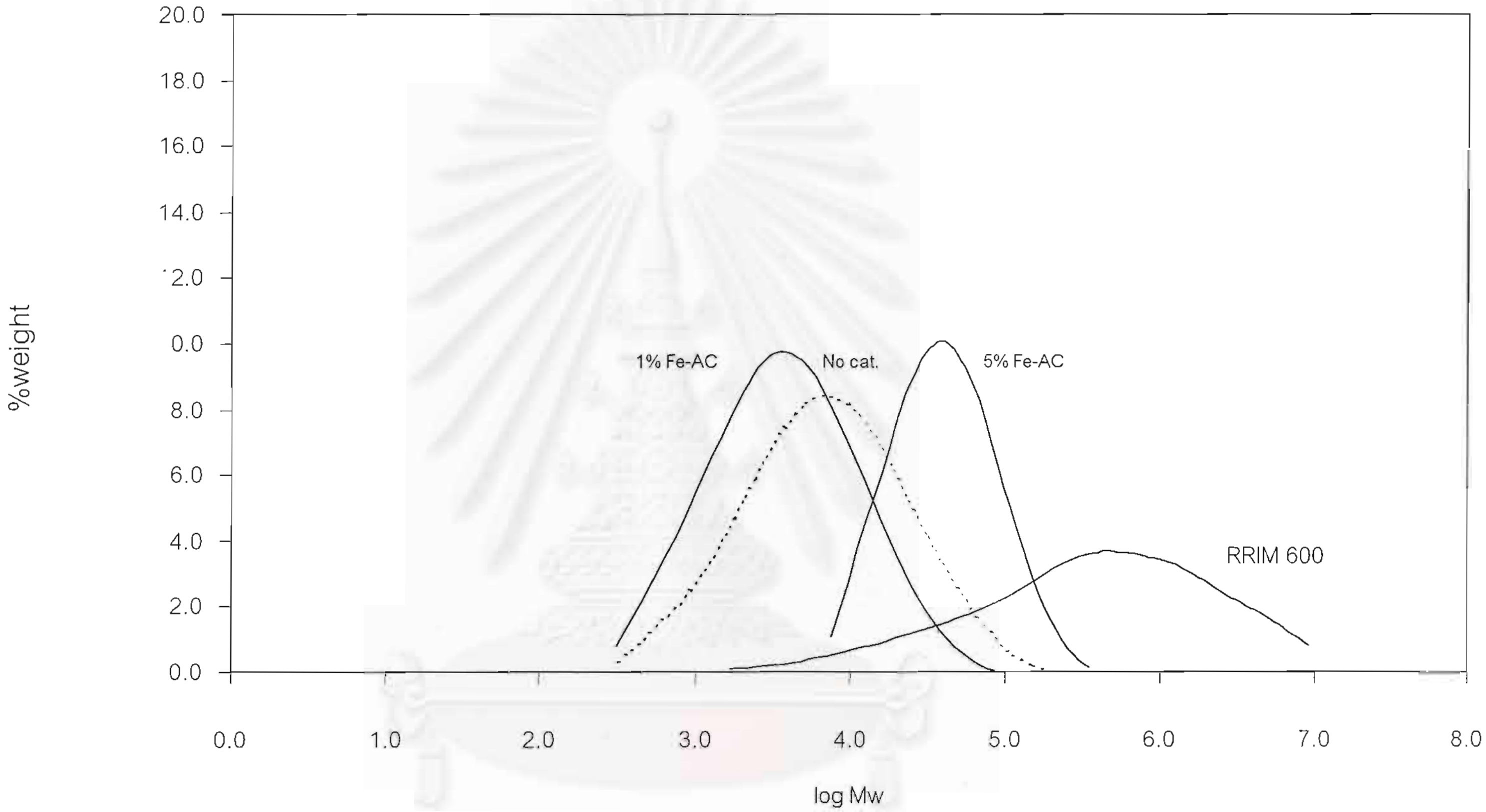
รูปที่ 4.20 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล ของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้คาร์บอนกัมมันต์ ร้อยละ 1 และ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.21 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับตัวอย่างที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 และ 5 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.22 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล ของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติ เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 และ 5 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

4.5 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ และ น้ำหนักโมเลกุลสูงสุดของสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยา

จากข้อมูลการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางพันธุ์ RRIM 600 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์โดยเครื่องเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี พบว่าสำหรับยาง RRIM 600 ความสัมพันธ์เป็นการแจกแจงปกติ ดังนี้

$$F(M/M_{med}) = 0.05\exp\left[-0.01\left(\frac{M}{M_{med}} - 4.5\right)^2\right]$$

สำหรับความสัมพันธ์ของการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ กับน้ำหนักโมเลกุล (M/M_{med}) ค่าคงที่แแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของความสัมพันธ์ของการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและเวลาต่างๆ กับน้ำหนักโมเลกุล (M/M_{med})

$\frac{1}{s\sqrt{2\pi}}$			
เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
	250	300	350
1	0.11	0.11	0.11
2	0.07	0.11	0.20
3	0.08	0.11	0.17

$\overline{\left(\frac{M}{M_{med}}\right)}$			
เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
	250	300	350
1	2.67	2.67	2.83
2	3.66	2.78	1.55
3	3.38	2.01	2.04

$\frac{1}{2s^2}$			
เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
	250	300	350
1	0.04	0.04	0.04
2	0.04	0.04	0.04
3	0.02	0.04	0.09

จากตารางที่ 4.3 แสดงว่าอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลอย่างมีนัยสำคัญ

การคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด จากรูปที่ 4.12 – 4.14 และใช้สมการที่ 2.24 สามารถคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดของยางธรรมชาติและสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนี้

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลสูงสุดของยางธรรมชาติและสารที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)		
	250	300	350
1	6.06E+06	1.20E+06	2.45E+05
2	3.59E+06	1.97E+05	2.14E+04
3	5.92E+05	5.04E+04	6.48E+04

4.6 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารที่ได้จากปฏิกิริยา

รูปที่ 4.23 แสดงการเปรียบเทียบสเปกตรัมที่ได้จากการทำ FTIR ของตัวอย่างต่อไปนี้

1. ยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600

2. สารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

3. สารที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เติมตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

พบว่าพีกที่สำคัญที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันของสารผลิตภัณฑ์ จะเหมือนกับในตัวอย่างของยางธรรมชาติ นั่นคือจะมี

C – H stretching ที่ประมาณ 2850 cm^{-1} ซึ่งต่ำกว่า 3000 cm^{-1} แสดงว่าเป็นของพวก aliphatic hydrocarbon

CH_2 - methylene group อยู่ที่ประมาณ 1450 cm^{-1}

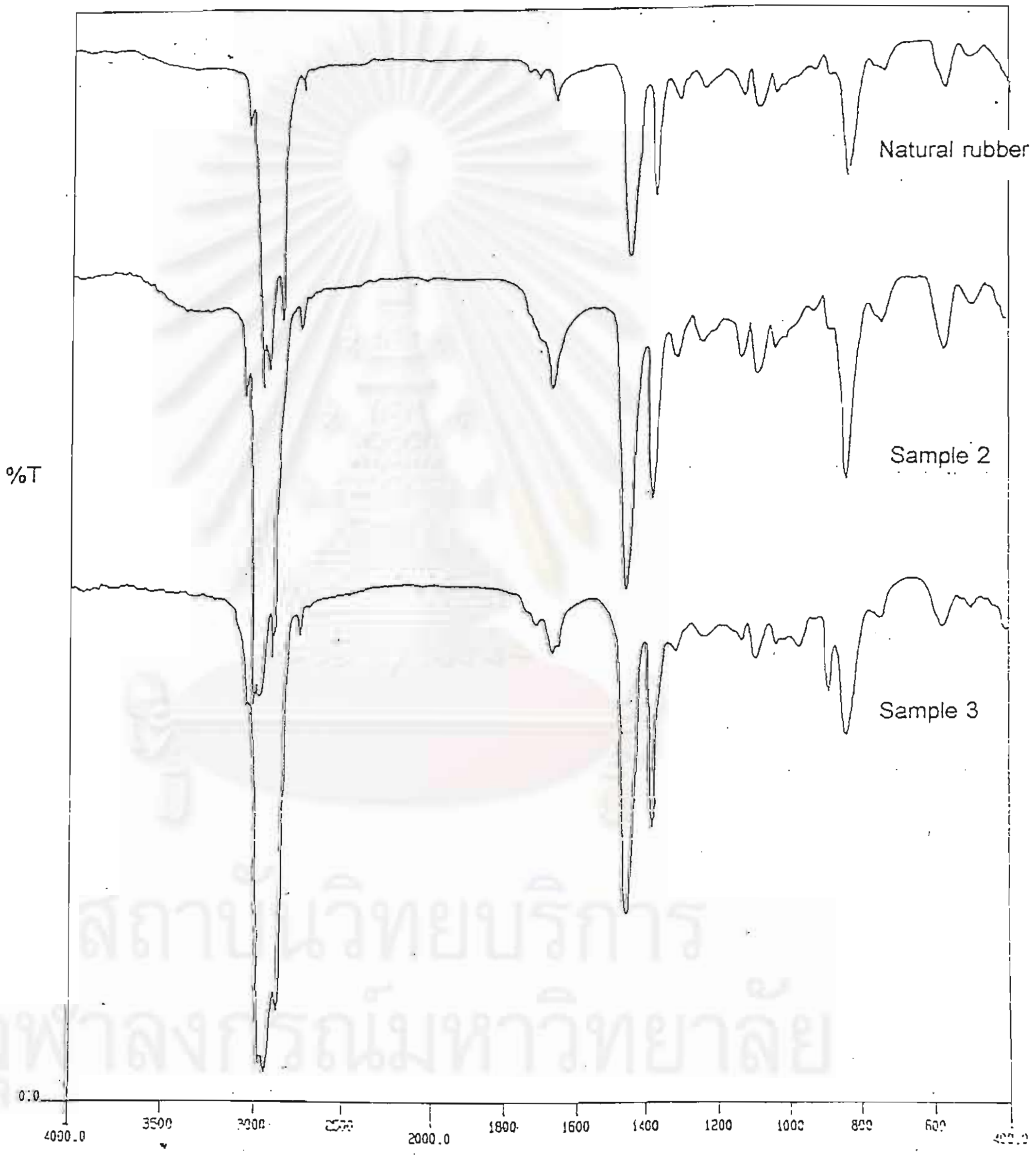
CH_3 - methyl group อยู่ที่ประมาณ 1375 cm^{-1}

- C = C - stretching ที่ประมาณ 1600 - 1700 cm^{-1}

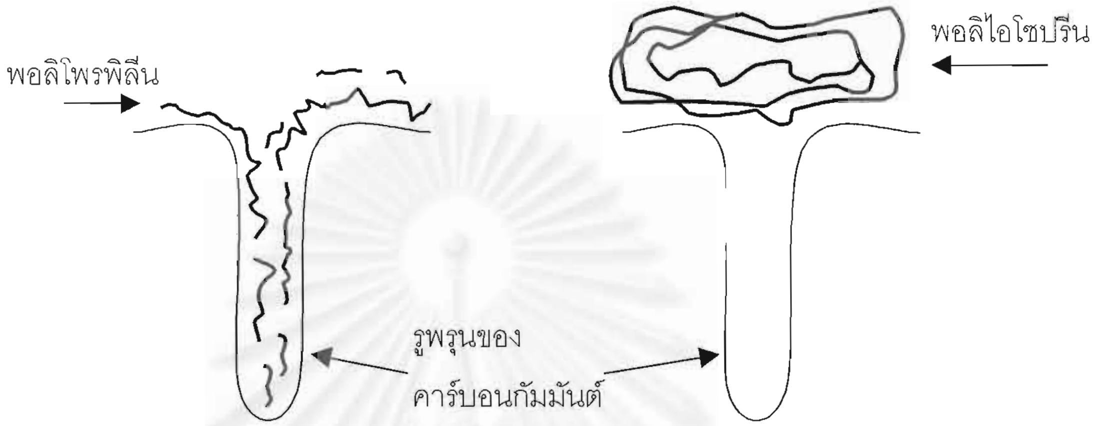
อย่างไรก็ตามในตัวอย่างที่ 3 มีรายงานว่ามีสัญญาณที่อยู่นอกช่วงของสเปกตรัมออกไป คือจะเป็นของ

- aliphatic hydrocarbon ซึ่งเป็น cyclic hydrocarbon ที่เป็น 5- หรือ 6- membered ring อยู่ที่ความถี่ประมาณ 114 cm^{-1}

- aliphatic compound with carbonyl group อยู่ที่ความถี่ประมาณ 214 cm^{-1}
- unsaturated hydrocarbon ซึ่งอาจจะเป็นของ cycloalkene อยู่ที่ความถี่ประมาณ 4316 cm^{-1}



รูปที่ 4.23 FTIR Spectrum ของยางธรรมชาติ เทียบกับสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาการแตกตัว



รูปที่ 4.24 การเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ของพอลิโพรพิลีนเปรียบเทียบกับพอลิไอโซปรีน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

1. ปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิไม่เกิน 350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 3 ชั่วโมง มีสารที่เป็นแก๊สเกิดน้อยและน้ำหนักโมเลกุลของสารที่ได้จะลดลงกับอุณหภูมิและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลก็แคบลง

ฟังก์ชันการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของตัวอย่างยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 เป็นดังนี้

$$F(M / M_{med}) = 0.05\exp\left[-0.010(\frac{M}{M_{med}} - 4.5)^2\right]$$

ในการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลอย่างมีนัยสำคัญ

2. ความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดในตัวของสารละลายยางธรรมชาติในเฮกเซนแสดงได้ดังนี้

$$[\eta] = 8*10^{-6}M_v^{0.88}$$

3. สารที่ได้หลังปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกับเหมือนกับยางธรรมชาติเริ่มต้น

ข้อเสนอแนะ

1. งานวิจัยของ I. Nakamura [14] ได้กล่าวถึงการเติมสารประกอบของกำมะถัน ลงไปเล็กน้อยเพื่อช่วยกระตุ้นในเร่งการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็ก – คาร์บอน จึงควรทดลองใช้สารประกอบเหล่านี้เพื่อช่วยกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วย

2. ควรทดลองถึงอิทธิพลของความดันที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย

3. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาของยางธรรมชาติเนื่องจากความร้อน และเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง

1. Roberts, A.D. Natural Rubber Science and Technology. 2nd.ed. Hong Kong : Graphicraft Ltd., 1990.
2. Bolow, C.M. Rubber Technology and Manufacture. England : Page Bros Ltd., 1982.
3. Morton,M. Rubber Technology, 3rd ed. New York : Van Nostrand Reinhold Co., 1987.
4. จริยา บุญญวัฒน์. โพลิเมอร์ชีวภาพ. เอกสารประกอบการประชุมเชิงปฏิบัติการ. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. 10-12 พฤษภาคม 2536.
5. Bryson, J.A. Rubber Chemistry. England : Applied Science Publishers Ltd., 1987.
6. Flory, Paul J. Principle of Polymer Chemistry. Cornell University Press. Twelfth edition. 1983:432.
7. กฤษฎา สุชีวะ. โพลิเมอร์ชีวภาพ. เอกสารประกอบการประชุมเชิงปฏิบัติการ. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล. 10-12 พฤษภาคม 2536.
8. de Livonniere, H. Production and application of liquid natural rubber. การประชุมวิชาการเทคโนโลยียางไทย-ฝรั่งเศส ครั้งที่ 1. 2531, กรุงเทพฯ: 47-79.
9. Brosse, J.C. and Boccacio, G. Natural Rubber Modification. การประชุมวิชาการเทคโนโลยียางไทย-ฝรั่งเศส ครั้งที่ 1. 2531, กรุงเทพฯ: 47-79.
10. ปรีชา พหลเทพ. โพลีเมอร์. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2536.
11. Kelen, T. Polymer Degradation. Van Nostrand Reinhold Company. 1982.
12. Tasakorn, P. 1977. Liquid-liquid Dispersion in Relation to Suspension Polymerization. Ph.D. Thesis, The University of Wales.
13. สุเทพ อมรรังสิโรจน์. การแตกของเม็ดกำมะถันโดยใช้เครื่องกวนอัตราเฉือนสูง. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.
14. Nakamura, I. and Fujimoto, K. Catalysis Today. 27(1996) 175-179.

15. Saburo T., Kenkichi M. and Hironori K. J. Appl. Polym. Sci. 28. 1983 : 3467-3484.

16. Tangpakdee, J., Megumi M., Akiko E. and Tanaka, Y. Rubber Chemistry and Technology, 71, 1998 : 795-802.

17. Uemichi, Y., Makino, Y. and Kanazuka, T. J. Anal. Appl. Pyrol. 1989, 14, 331-344.

18. Wagner, K.B. and Puts, R.D. Polym Prepr. (Am. Chem. Soc., Inv. Polym. Chem.) 1991, 31(1), 379-380.

19. วิทยา เรืองพรวิสุทธิ์. คะตะไลซิส แบบ เฮทเทอโรจีเนียส หลักทฤษฎี & การประยุกต์. กรุงเทพฯ. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2534.

20. ศัทลียา ชะโรจน์บวร. การถ่ายโอนสารอินทรีย์เข้าไปในยางธรรมชาติโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ช่วย. วิทยานิพนธ์มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.

21. American Society for Testing and Material-D 3536. Standard test method for rubber molecular weight averages and molecular weight distribution by gel permeation chromatography (GPC). Annual book of ASTM. 1980:140-155.

22. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์. ปฏิบัติการเคมีเชิงฟิสิกส์, 2531.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตารางที่ ก.1 ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	250	275	300	325	350
1.0	98.5	98.3	97.7	96.3	96.3
2.0	98.2	91.8	94.8	94.9	65.1
3.0	97.3	97.3	88.2	96.0	78.0

ตาราง ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 1

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	250	275	300	325	350
1.0	98.3	98.0	97.0	96.9	96.1
2.0	98.3	100.0	95.2	97.8	62.3
3.0	98.5	80.0	86.5	89.3	73.6

ตาราง ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 5

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	250	275	300	325	350
1.0	98.5	97.5	95.7	94.2	90.2
2.0	98.7	89.0	86.6	85.2	61.1
3.0	97.4	95.2	95.1	93.2	92.5

ตาราง ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอน ร้อยละ 1

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	250	275	300	325	350
1.0	98.5	98.4	97.0	97.1	87.9
2.0	98.5	97.9	90.6	97.2	60.7
3.0	98.5	93.6	97.7	90.9	74.4

ตาราง ร้อยละของสารที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 5

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)				
	250	275	300	325	350
1.0	98.5	97.9	95.0	92.4	92.4
2.0	98.4	97.6	87.5	88.0	59.4
3.0	87.6	94.2	91.2	85.0	82.0

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 °C โดยใช้เวลาการทำปฏิกิริยา1-3 ชั่วโมง และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)				
	250	275	300	325	350
1.0	5.0E+05	5.1E+05	1.1E+05	1.9E+04	2.3E+04
2.0	2.9E+05	3.9E+04	1.6E+04	1.6E+04	1.5E+03
3.0	5.0E+04	4.5E+04	3.4E+03	4.0E+03	3.9E+03

ตาราง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยชองสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เวลาการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)				
	250	275	300	325	350
1.0	3.0E+05	5.6E+05	8.6E+04	4.7E+04	1.3E+04
2.0	3.3E+04	2.4E+04	1.5E+04	7.9E+04	1.4E+04
3.0	2.7E+04	2.3E+04	3.4E+04	1.8E+03	6.0E+04

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เวลาการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา activated carbon ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)				
	250	275	300	325	350
1.0	5.6E+05	6.2E+05	5.6E+04	1.7E+04	7.3E+03
2.0	2.4E+05	3.4E+04	5.3E+03	5.5E+04	9.6E+02
3.0	1.0E+05	3.4E+04	1.6E+04	3.8E+04	1.6E+04

ตาราง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เวลาการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยา เหล็ก – คาร์บอน ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิ (°C)				
	250	275	300	325	350
1.0	6.8E+05	5.8E+05	6.6E+04	3.6E+04	5.3E+03
2.0	5.3E+05	1.6E+05	7.7E+03	1.4E+04	1.4E+03
3.0	1.2E+05	1.5E+04		7.3E+04	1.6E+03

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของสารผลิตภัณฑ์หลังจากนำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาการแตกตัว ที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส เวลาการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก - คาร์บอนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก

เวลา	อุณหภูมิ (°C)				
(ชั่วโมง)	250	275	300	325	350
1	7.5E+05	2.9E+05	2.3E+04	1.2E+04	1.2E+04
2	4.5E+05	1.9E+05	5.9E+04	4.8E+04	1.0E+03
3	8.1E+03	6.0E+04	5.0E+03	5.2E+03	9.4E+03

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก.3 ผลการทดลองวัดค่าความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติในตัวทำละลาย เฮกเซน โดยใช้มาตรวัดความหนืดแบบออสท์วาลด์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส

PB 235

C (g/100 cm^3)	t (s)				t avg (s)	$\eta_r = t/t_o$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/C	$(\ln \eta_r)/C$
0.1	3.49	3.48	3.52	3.50	3.50	1.27	0.27	2.75	2.43
0.2	4.24	4.25	4.24	4.26	4.25	1.55	0.55	2.74	2.18
0.3	5.66	5.66	5.67	5.64	5.66	2.06	1.06	3.54	2.41
0.4	7.34	7.34	7.37	7.38	7.36	2.68	1.68	4.20	2.47
0.5	9.20	9.16	9.21	9.20	9.19	3.35	2.35	4.70	2.42

RRIM 600

C (g/100 cm^3)	t (s)				t avg (s)	$\eta_r = t/t_o$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/C	$(\ln \eta_r)/C$
0.1	3.16	3.17	3.17	3.18	3.17	1.16	0.16	1.55	1.44
0.2	3.81	3.83	3.86	3.82	3.83	1.40	0.40	1.98	1.67
0.3	4.57	4.58	4.58	4.60	4.58	1.67	0.67	2.23	1.71
0.4	5.75	5.74	5.73	5.73	5.74	2.09	1.09	2.73	1.84
0.5	7.16	7.18	7.17	7.17	7.17	2.61	1.61	3.23	1.92

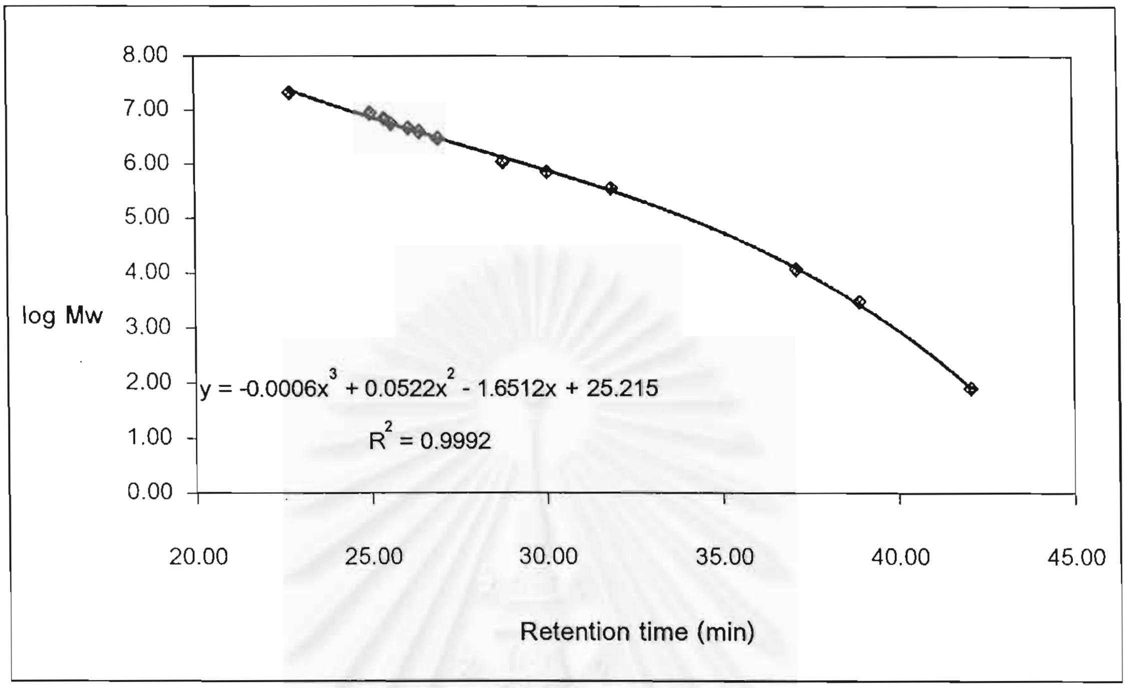
GT 1

C (g/100 cm^3)	t (s)				t avg (s)	$\eta_r = t/t_o$	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	η_{sp}/C	$(\ln \eta_r)/C$
0.1	3.33	3.32	3.32	3.31	3.32	1.21	0.21	2.10	1.91
0.2	3.95	3.95	4.00	3.97	3.97	1.45	0.45	2.23	1.84
0.3	4.91	4.90	4.86	4.88	4.89	1.78	0.78	2.60	1.92
0.4	6.11	6.11	6.14	6.13	6.12	2.23	1.23	3.08	2.01
0.5	8.17	8.16	8.19	8.20	8.18	2.98	1.98	3.96	2.18

ตาราง ก.4 Retention time ของสารละลายพอลิสไตรีนมาตรฐาน

Sample Name	Mw	log MW	Ret time (min)
F-2000	2.06E+07	7.3139	22.71
F-850	8.42E+06	6.9253	25.00
F-700	6.77E+06	6.8306	25.40
F-550	5.48E+06	6.7388	25.61
F-450	4.48E+06	6.6513	26.11
F-380	3.84E+06	6.5843	26.41
F-288	2.89E+06	6.4609	26.95
F-128	1.09E+06	6.0374	28.82
F-80	7.06E+05	5.8488	30.08
F-40	3.55E+05	5.5502	31.88
S2	1.16E+04	4.0645	37.12
S1	2.95E+03	3.4698	38.90
Benzene	7.80E+01	1.8921	42.05

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานของสารละลายพอลิสไตรีน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก.5 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ พันธุ์ RRIM 600

ตัวอย่าง	RRIM 600		
การทดลองที่	1	2	3
M_w	1.26E+07	1.48E+07	1.49E+07
M_n	9.41E+05	1.42E+05	1.78E+05
M_w/M_n	13.4461	10.4835	8.4277

ตาราง ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ พันธุ์ PB 310

ตัวอย่าง	PB 310		
การทดลองที่	1	2	3
M_w	1.47E+07	1.51E+07	1.46E+07
M_n	1.44E+05	1.50E+05	1.53E+05
M_w/M_n	10.1747	10.0663	9.5349

ตาราง ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ พันธุ์ KRS 226

ตัวอย่าง	KRS 226		
การทดลองที่	1	2	3
M_w	1.74E+07	1.61E+07	1.45E+07
M_n	1.57E+05	1.48E+05	1.01E+05
M_w/M_n	11.1232	10.8898	14.3711

ตาราง ก.6 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ตัวอย่างที่ 1

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	17646	0.81
2	7981559	22169	1.02
3	6868231	26693	1.23
4	5924976	31006	1.42
5	5122657	34991	1.61
6	4437637	38941	1.79
7	3850689	42431	1.95
8	3346080	45826	2.11
9	2910903	49213	2.26
10	2534507	52758	2.42
11	2208087	56553	2.60
12	1924317	60510	2.78
13	1677092	64350	2.96
14	1461298	67763	3.11
15	1272633	70851	3.26
16	1107472	73055	3.36
17	962739	74780	3.44
18	835819	76344	3.51
19	724479	77686	3.57
20	626802	78734	3.62
21	541138	79367	3.65
22	466059	79650	3.66
23	400321	79312	3.64
24	342843	78269	3.60
25	292672	76455	3.51
26	248971	73443	3.37
27	210998	69254	3.18
28	178095	64468	2.96
29	149676	59280	2.72
30	125216	54326	2.50
31	104246	49741	2.29
32	86343	45565	2.09
33	71129	41736	1.92
34	58265	38241	1.76
35	47444	34706	1.59
36	38393	31416	1.44
37	30867	28182	1.29
38	24649	25030	1.15
39	19546	22047	1.01
40	15386	19027	0.87
41	12020	16182	0.74
42	9317	13371	0.61
43	7164	10734	0.49
44	5462	8415	0.39
45	4128	6256	0.29
46	3092	4610	0.21
47	2295	3133	0.14
48	1687	2123	0.10
		2176639	100.00

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ตัวอย่างที่ 2

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	20616	1.01
2	7981559	25839	1.27
3	6868231	31105	1.53
4	5924976	36194	1.78
5	5122657	40994	2.01
6	4437637	45318	2.23
7	3850689	49259	2.42
8	3346080	52520	2.58
9	2910903	55576	2.73
10	2534507	58532	2.88
11	2208087	61404	3.02
12	1924317	64310	3.16
13	1677092	67352	3.31
14	1461298	70167	3.45
15	1272633	72797	3.58
16	1107472	75240	3.70
17	962739	77403	3.80
18	835819	79216	3.89
19	724479	80488	3.95
20	626802	80762	3.97
21	541138	79446	3.90
22	466059	76178	3.74
23	400321	71694	3.52
24	342843	66397	3.26
25	292672	61289	3.01
26	248971	56533	2.78
27	210998	52278	2.57
28	178095	48285	2.37
29	149676	44855	2.20
30	125216	41668	2.05
31	104246	38486	1.89
32	86343	35370	1.74
33	71129	32311	1.59
34	58265	29452	1.45
35	47444	26751	1.31
36	38393	23938	1.18
37	30867	21083	1.04
38	24649	18370	0.90
39	19546	15725	0.77
40	15386	13195	0.65
41	12020	10927	0.54
42	9317	8685	0.43
43	7164	6783	0.33
44	5462	4907	0.24
45	4128	3472	0.17
46	3092	2364	0.12
		2035534	100.00

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ RRIM 600 ตัวอย่างที่ 3

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	8578381	26244	1.20
2	7372367	31912	1.46
3	6352576	37407	1.72
4	5486748	42562	1.95
5	4748807	47304	2.17
6	4117563	51657	2.37
7	3575718	55970	2.57
8	3109108	60000	2.75
9	2706069	64008	2.94
10	2356974	68143	3.12
11	2053830	72526	3.33
12	1789989	76719	3.52
13	1559888	80896	3.71
14	1358863	84510	3.88
15	1182984	87694	4.02
16	1028926	90421	4.15
17	893869	92251	4.23
18	775405	92625	4.25
19	671477	90746	4.16
20	580314	86478	3.97
21	500386	80870	3.71
22	430367	74800	3.43
23	369103	68862	3.16
24	315582	63575	2.92
25	268914	58849	2.70
26	228315	54467	2.50
27	193087	50660	2.32
28	162614	47032	2.16
29	136340	43809	2.01
30	113772	40708	1.87
31	94466	37522	1.72
32	78023	34408	1.58
33	64086	31131	1.43
34	52333	27884	1.28
35	42475	24804	1.14
36	34256	21635	0.99
37	27444	18641	0.85
38	21836	15835	0.73
39	17249	13100	0.60
40	13525	10514	0.48
41	10523	8260	0.38
42	8122	6127	0.28
43	6127	4323	0.20
44	4719	2923	0.13
		2180812	100.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ PB-310 ตัวอย่างที่ 1

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	20504	0.97
2	7981559	25478	1.21
3	6868231	30499	1.44
4	5924976	35409	1.67
5	5122657	40385	1.91
6	4437637	45170	2.14
7	3850689	50245	2.38
8	3346080	55201	2.61
9	2910903	60353	2.85
10	2534507	65154	3.08
11	2208087	69498	3.29
12	1924317	73275	3.47
13	1677092	76076	3.60
14	1461298	77753	3.68
15	1272633	78105	3.69
16	1107472	77398	3.66
17	962739	76356	3.61
18	835819	75036	3.55
19	724479	73843	3.49
20	626802	72817	3.44
21	541138	71860	3.40
22	466059	71069	3.36
23	400321	70177	3.32
24	342843	69269	3.28
25	292672	67829	3.21
26	248971	65412	3.09
27	210998	61980	2.93
28	178095	57367	2.71
29	149676	52160	2.47
30	125216	47136	2.23
31	104246	42381	2.00
32	86343	37955	1.80
33	71129	33967	1.61
34	58265	30439	1.44
35	47444	27166	1.28
36	38393	24015	1.14
37	30867	21058	1.00
38	24649	18340	0.87
39	19546	15800	0.75
40	15386	13333	0.63
41	12020	10971	0.52
42	9317	8763	0.41
43	7164	6684	0.32
44	5462	4942	0.23
45	4128	3375	0.16
46	3092	2100	0.10
		2114103	100.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ PB-310 ตัวอย่างที่ 2

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	22935	1.03
2	7981559	28222	1.26
3	6868231	33665	1.51
4	5924976	39078	1.75
5	5122657	44379	1.99
6	4437637	49471	2.22
7	3850689	54640	2.45
8	3346080	59619	2.67
9	2910903	64394	2.88
10	2534507	69085	3.09
11	2208087	73472	3.29
12	1924317	76865	3.44
13	1677092	79772	3.57
14	1461298	82016	3.67
15	1272633	83675	3.75
16	1107472	84803	3.80
17	962739	85253	3.82
18	835819	85317	3.82
19	724479	84929	3.80
20	626802	84168	3.77
21	541138	82672	3.70
22	466059	80707	3.61
23	400321	77828	3.48
24	342843	74156	3.32
25	292672	69321	3.10
26	248971	63898	2.86
27	210998	58206	2.61
28	178095	52645	2.36
29	149676	47809	2.14
30	125216	43612	1.95
31	104246	39804	1.78
32	86343	36290	1.62
33	71129	32973	1.48
34	58265	29863	1.34
35	47444	26916	1.21
36	38393	23986	1.07
37	30867	21198	0.95
38	24649	18487	0.83
39	19546	15837	0.71
40	15386	13340	0.60
41	12020	11116	0.50
42	9317	8882	0.40
43	7164	6872	0.31
44	5462	5085	0.23
45	4128	3624	0.16
46	3092	2430	0.11
		2233315	100.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ PB-310 ตัวอย่างที่ 3

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	21456	0.91
2	7981559	27568	1.17
3	6868231	33441	1.42
4	5924976	39032	1.66
5	5122657	44352	1.89
6	4437637	49420	2.10
7	3850689	54500	2.32
8	3346080	59703	2.54
9	2910903	65398	2.78
10	2534507	71120	3.02
11	2208087	76614	3.26
12	1924317	81371	3.46
13	1677092	85046	3.62
14	1461298	87391	3.72
15	1272633	88487	3.76
16	1107472	88851	3.78
17	962739	88582	3.77
18	835819	88072	3.75
19	724479	87546	3.72
20	626802	86828	3.69
21	541138	85832	3.65
22	466059	84394	3.59
23	400321	82469	3.51
24	342843	79702	3.39
25	292672	76020	3.23
26	248971	71593	3.04
27	210998	66601	2.83
28	178095	61243	2.60
29	149676	55676	2.37
30	125216	49957	2.12
31	104246	44835	1.91
32	86343	40052	1.70
33	71129	35742	1.52
34	58265	31888	1.36
35	47444	28228	1.20
36	38393	24933	1.06
37	30867	21743	0.92
38	24649	18765	0.80
39	19546	15929	0.68
40	15386	13286	0.57
41	12020	10921	0.46
42	9317	8845	0.38
43	7164	6830	0.29
44	5462	5114	0.22
45	4128	3550	0.15
46	3092	2294	0.10
		2351220	100.00

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ KRS-226 ตัวอย่างที่ 1

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	22881	1.25
2	7981559	28829	1.58
3	6868231	34518	1.89
4	5924976	40066	2.20
5	5122657	45252	2.48
6	4437637	50224	2.75
7	3850689	54979	3.01
8	3346080	59607	3.27
9	2910903	63947	3.50
10	2534507	67836	3.72
11	2208087	70758	3.88
12	1924317	72560	3.98
13	1677092	72922	4.00
14	1461298	72058	3.95
15	1272633	70049	3.84
16	1107472	67522	3.70
17	962739	65282	3.58
18	835819	62995	3.45
19	724479	60889	3.34
20	626802	58772	3.22
21	541138	56776	3.11
22	466059	54748	3.00
23	400321	52727	2.89
24	342843	50548	2.77
25	292672	48063	2.63
26	248971	45321	2.48
27	210998	42317	2.32
28	178095	39069	2.14
29	149676	35813	1.96
30	125216	32661	1.79
31	104246	29809	1.63
32	86343	27252	1.49
33	71129	24761	1.36
34	58265	22466	1.23
35	47444	20173	1.11
36	38393	17946	0.98
37	30867	15828	0.87
38	24649	13852	0.76
39	19546	11888	0.65
40	15386	10180	0.56
41	12020	8573	0.47
42	9317	6924	0.38
43	7164	5675	0.31
44	5462	4397	0.24
45	4128	3245	0.18
46	3092	2310	0.13
		1825268	100.00

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ KRS-226 ตัวอย่างที่ 2

Slice #	Mw	Slice Area	% Weight
1	9301097	20169	1.12
2	7981559	24817	1.38
3	6868231	29408	1.64
4	5924976	33922	1.89
5	5122657	38309	2.13
6	4437637	42898	2.39
7	3850689	44749	2.49
8	3346080	52852	2.94
9	2910903	57773	3.22
10	2534507	62478	3.48
11	2208087	66374	3.70
12	1924317	69209	3.85
13	1677092	70889	3.95
14	1461298	71155	3.96
15	1272633	70392	3.92
16	1107472	68767	3.83
17	962739	66527	3.71
18	835819	64162	3.57
19	724479	61779	3.44
20	626802	59496	3.31
21	541138	57648	3.21
22	466059	55826	3.11
23	400321	53950	3.00
24	342843	52155	2.90
25	292672	50106	2.79
26	248971	47835	2.66
27	210998	45169	2.52
28	178095	42303	2.36
29	149676	39253	2.19
30	125216	35808	1.99
31	104246	32391	1.80
32	86343	29429	1.64
33	71129	26421	1.47
34	58265	23842	1.33
35	47444	21247	1.18
36	38393	18993	1.06
37	30867	16734	0.93
38	24649	14461	0.81
39	19546	12625	0.70
40	15386	10752	0.60
41	12020	9008	0.50
42	9317	7344	0.41
43	7164	5768	0.32
44	5462	4525	0.25
45	4128	3316	0.18
46	3092	2369	0.13
		1795403	100.00

ตาราง การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติพันธุ์ KRS-226 ตัวอย่างที่ 3

slice #	Mw	slice area	% weight
1	9301097	20784	1.05
2	7981559	25226	1.27
3	6868231	29681	1.50
4	5924976	33979	1.71
5	5122657	38123	1.92
6	4437637	42377	2.14
7	3850689	46500	2.34
8	3346080	50758	2.56
9	2910903	54955	2.77
10	2534507	58988	2.97
11	2208087	62373	3.15
12	1924317	65186	3.29
13	1677092	67246	3.39
14	1461298	68318	3.45
15	1272633	68646	3.46
16	1107472	68558	3.46
17	962739	67965	3.43
18	835819	67002	3.38
19	724479	66118	3.33
20	626802	65188	3.29
21	541138	64285	3.24
22	466059	63320	3.19
23	400321	62408	3.15
24	342843	61229	3.09
25	292672	60017	3.03
26	248971	58611	2.96
27	210998	56783	2.86
28	178095	54489	2.75
29	149676	51684	2.61
30	125216	48316	2.44
31	104246	44378	2.24
32	86343	40077	2.02
33	71129	35841	1.81
34	58265	31861	1.61
35	47444	28327	1.43
36	38393	25131	1.27
37	30867	22147	1.12
38	24649	19594	0.99
39	19546	17359	0.88
40	15386	14990	0.76
41	12020	12725	0.64
42	9317	10626	0.54
43	7164	8880	0.45
44	5462	7179	0.36
45	4128	5625	0.28
46	3092	4226	0.21
47	2295	3065	0.15
48	1687	1944	0.10
		1983088	100

ภาคผนวก ข

วิธีทดสอบ

การวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

ชั่งน้ำหนักของยางที่จะทดสอบ 0.05 กรัม ใส่ลงในขวดทดลอง เติมตัวทำละลายเตตระไฮโดร ฟูรัน (tetrahydrofuran) 10 มิลลิลิตรลงไป ใช้ฟอล์ยปิดปากขวดก่อนที่จะปิดฝาให้สนิท นำไปเขย่าเพื่อให้เกิดการละลายอย่างสมบูรณ์ด้วยvortex mixer เป็นเวลา 1 นาทีแล้วนำไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารละลายมากรองออกด้วยแผ่นเยื่อกรอง (membrane filter) ขนาดรูพรุน 0.2 ไมโครเมตร ใช้เข็มฉีดดูดสารละลายที่กรองเรียบร้อยแล้ว 100 ไมโครลิตรฉีดเข้าไปในเครื่องเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี วัดน้ำหนักโมเลกุลออกมา ภายในเครื่องจะประกอบด้วยคอลัมน์ที่บรรจุ Styragel ซึ่งมีขนาด 10^4, 10^5, 10^6 °A และ Linear (น้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 2,000 - 10^7) อัตราการไหลของสารละลาย 1 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะคำนวณจากกราฟมาตรฐานของพอลิสไตรีนที่มีนำหนักโมเลกุลมาตรฐานอยู่ในช่วง 2.95×10^3 ถึง 2.06×10^7

วิธีการวัดหาความหนืดของสารละลายยางด้วยมาตรวัดความหนืดแบบออสต์วาล์ด

ปิเปตของเหลวหรือสารละลายที่ต้องการหาความหนืด 10 มิลลิลิตร ใส่ลงในมาตรวัดความหนืดแบบออสต์วาล์ด ซึ่งแช่อยู่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ปรับอุณหภูมิไว้ที่ 30 องศาเซลเซียส โดยให้ระดับน้ำอยู่สูงกว่าขีดบน จัดมาตรวัดให้อยู่ในแนวดิ่ง ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาทีเพื่อให้อุณหภูมิของสารละลายเท่ากับอุณหภูมิของน้ำในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ดูดของเหลวขึ้นไปในหลอด ให้ของเหลวขึ้นไปสูงกว่าขีดบนของมาตรวัด ปล่อยของเหลวให้ไหลลงมาในหลอด เริ่มจับเวลาเมื่อระดับของเหลวลดลงมาถึงขีดบน และหยุดเมื่อระดับของเหลวถึงขีดล่าง บันทึกเวลาที่ได้ ทำซ้ำข้อ 2 และ 3 จนเวลาได้ในการทดลอง 3 ครั้งติดกันมีค่าต่างกันไม่เกิน ± 0.01 วินาที ทำการทดลองกับตัวทำละลายเฮกเซน และน้ำซึ่งใช้เป็นของเหลวอ้างอิง

ประวัติผู้เขียน

นายวาทิต ศาสตระวาทิต เกิดเมื่อวันที่ 27 มกราคม พ.ศ. 2514 ที่จังหวัดนนทบุรี สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนสวนกุหลาบวิทยาลัยนนทบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิตสาขาวิชาเคมีจาก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เมื่อปีการศึกษา 2536 และเข้าศึกษาต่อระดับปริญญาโทที่ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2539

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย