



บทที่ 4

เคมีภัณฑ์ วัสดุภัณฑ์ และวิธีการทดลอง

4.1 น้ำยาล้างกระจก

น้ำยาล้างกระจกที่ใช้ในการทดลองเป็นน้ำยาล้างที่ผ่านการตกตะกอนแมกนีเซียมแล้วและ น้ำยาล้างขุ่นแอมโมเนียสูงที่เก็บรักษาด้วยแอมโมเนีย 0.6 เปอร์เซ็นต์ (ปริมาตรต่อปริมาตร) และ Tetramethyl thiuram disulfide(TMTD)/ZnO ปริมาณ 0.025 เปอร์เซ็นต์ (น้ำหนักต่อปริมาตร) ได้จากบริษัท ไทยอีสเทิร์นรับเบอร์ จำกัด

4.2 เอนไซม์

Lipoxygenase จากบริษัท Sigma/ Germany

4.3 เคมีภัณฑ์

| สารเคมี | บริษัท/ ประเทศ |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| Chloroform | |
| Ethanol | Scharlau/ Spain |
| Formic acid | |
| Non-ionic surfactant Teric 16A 16 | East Asiatic |
| Methyl red | |
| Phenolphthalein | Riedel – dehaen/ Switzerlan |
| Sodium carbonate | |
| Methanol | CARLO ERBA/ Italy |
| Linoleic standard | |
| Sodium dodesyl sulfate | Sigma/ Germany |
| Ethylene carbonate | |

| | |
|-----------------------------------|-------------------|
| Ethanol | |
| Formic acid | BDH/ England |
| Chloroform | |
| <hr/> | |
| | |
| สารเคมี | บริษัท/ ประเทศ |
| Formaldehyde solution 37% | |
| Ammonium sulfate | MERCK/ Germany |
| Barium hydroxide octahydrate | |
| Ammonium sulfate | |
| Bromocresol green | |
| Magnesium sulfate | |
| Methanol | |
| Methyl red | CARLO ERBA/ Italy |
| Potassium dichromate | |
| Potassium hydrogen phosphate | |
| Sulfuric acid | |
| Trichloroacetic acid (TCA) | |
| Gas Nitrogen | |
| Liquid Nitrogen | TIG |
| Boric acid | |
| Sodium hydroxide | MERCK/ Germany |
| Propylene carbonate (PC) | |
| Lithium trifluoromethanesulfonate | Sigma/aldrich |
| Tetrahydrofuran | |
| Sodium lauryl sulfate (SLS) | องฮวด/ประเทศไทย |

4.4 ครุภัณฑ์

| ครุภัณฑ์ | รุ่นที่ผลิต | บริษัท/ประเทศที่ผลิต |
|--|-----------------------|-----------------------------------|
| 1. เครื่องชั่งละเอียด 2 ตำแหน่ง | GF – 1200 | Burapa science/ Thailand |
| 2. เครื่องชั่งละเอียด 3 ตำแหน่ง | GF – 200 | Burapa science/ Thailand |
| | HF - 300 | Burapa science/ Thailand |
| 3. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง | GR – 200 | Burapa science/ Thailand |
| | AS – 200 | OHAUS/ USA. |
| 4. เครื่องชั่งชนิดเข็ม | 0074 - 31 | Yamato/ Japan |
| 5. เครื่องวัดและบันทึกการดูดกลืนแสง (UV Spectrophotometer) | Spectronic Gene SYS 8 | BECTHAI/ Thailand |
| 6. เครื่องวัดและบันทึกการดูดกลืนแสง (UV Spectrophotometer) | UV 160 A | Shimadzu/ Japan |
| 7. เครื่องปั่น Kokusan | Kokusan H-11n | Kokusan enshinki/Japan |
| 8. ตู้อบ (Gravity convection incubator) | Precision | GCA corporation |
| 9. ตู้อบ (Hot air oven) | ULE 400 Memmert | Siam Sement/ Thailand |
| 10. เครื่องกวนสาร (Stirrer) | Fisherbrand | Fisher Scientific/ England |
| 11. อ่างน้ำอุ่น (Water bath) | W 760 Memmert | Siam Sement/ Thailand |
| 12. เครื่อง Centrifuge 10,000 rpm | Beckman Model J2-21 | Qualitech instrument/ USA |
| 13. เครื่องวัดความหนา (Thickness) | EBA 20 | Hettich/ Japan |
| 14. เทอร์โมมิเตอร์ | | |
| 15. pH meter | 200959 | Qualitech instrument/ USA |
| 16. Conductivity meter | ACTM 41 C | Teclock/ Japan |
| | | Technology promotion/ Thailand |
| 17. เครื่อง FTIR | Model 1760X | Perkin Elmer/USA |
| 18. เครื่องบ่มยางควบคุมอุณหภูมิได้ | - | Eyela/ Japan |
| 19. Reactor for epoxidation | - | - |
| 20. DSC | METTLER | - |
| 21. เครื่อง NMR | Varian Mercury +400 | - |
| | NMR spectrometer | |

วิธีการทดลอง

4.5 การวิเคราะห์คุณภาพของน้ำยางข้น (กุลทิวา รัตนเวสินรักษ์, 2539)

4.5.1 การวิเคราะห์ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง (TSC)

ชั่งน้ำหนักงานแก้วกลม (petridish) บันทึกค่า จากนั้นชั่งน้ำยาง โดยเทลงบนงานแก้ว น้ำหนักของน้ำยางที่ชั่ง เท่ากับ 2.0 กรัม หยคน้ำกลั่นลงไปประมาณ 10 หยด จากนั้นเอียงงานแก้ว เพื่อให้น้ำยางกระจายทั่วงานแก้ว นำไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำไปชั่ง และบันทึกน้ำหนัก คำนวณปริมาณของแข็งทั้งหมด (TSC) เป็นร้อยละจากสูตร

$$\%TSC = W_1/W_0 \times 100$$

เมื่อ W_0 = น้ำหนักของน้ำยางและงานแก้ว – น้ำหนักของงานแก้ว, หน่วยเป็นกรัม

W_1 = น้ำหนักของฟิล์มยางแห้งและงานแก้ว – น้ำหนักของงานแก้ว, หน่วยเป็นกรัม

4.5.2 การวิเคราะห์หาปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยาง (DRC)

ชั่งน้ำยาง 5 กรัมลงในจานสเตนเลส จากนั้นเติมน้ำปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำน้ำยางไปจับตัวด้วยกรดฟอร์มิค 2 เปอร์เซ็นต์ นำไปตั้งบนอ่างไอน้ำเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำไปรีดให้เป็นแผ่นบางด้วยเครื่องรีดยาง แล้วนำแผ่นยางไปอบที่ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นยางไปชั่งน้ำหนัก และบันทึกผล คำนวณปริมาณเนื้อยางแห้ง(DRC) เป็นร้อยละจากสูตร

$$\%DRC = W_1/W_0 \times 100$$

เมื่อ W_0 = น้ำหนักน้ำยางที่ชั่ง, หน่วยเป็นกรัม

W_1 = น้ำหนักแผ่นยางแห้ง, หน่วยเป็นกรัม

4.5.3 การหาปริมาณสารที่ไม่ใช่ยางในน้ำยาง (NRC)

ปริมาณสารที่ไม่ใช่ยางในน้ำยางสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\% NRC = \% TSC - \% DRC$$

4.5.4 การหาปริมาณความเป็นด่าง (Alkalinity, NH_3)

ชั่งน้ำยาง 5 กรัม เติมน้ำ 200 มิลลิลิตร และเติม Terric 16A 10 มิลลิลิตร นำไปไตเตรตด้วยกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ใช้เมธิลเรดเป็นอินดิเคเตอร์โดยจะเปลี่ยนจาก สีเหลืองเป็นสีชมพูอมส้ม จากนั้นคำนวณปริมาณแอมโมเนียต่อน้ำหนักยาง 100 กรัม

4.5.5 การหาปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH Number)

ปรับเครื่องมือวัดความเป็นกรด - ด่าง (pH meter) ด้วยสารละลายบัฟเฟอร์มาตรฐาน ตามคู่มือการปรับเครื่อง กำหนดปริมาณน้ำยาง ฟอรัมาลดีไฮด์ และน้ำกลั่นตามสูตรดังนี้

$$W = \frac{50 \times 100}{\% \text{ TSC}}$$

$$F = \frac{W (100 - \text{TSC}) (A - 0.5)}{189}$$

$$H = 166.7 - W - F$$

เมื่อ W = น้ำหนักยางที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมด 50 กรัม, หน่วยเป็นกรัม

F = ปริมาณฟอรัมาลดีไฮด์ 5 เปอร์เซ็นต์ ที่ต้องเติมลงในยาง เพื่อลดเปอร์เซ็นต์แอมโมเนียต่อน้ำหนักน้ำ (A) ให้เหลือ 0.5 ± 0.1 เปอร์เซ็นต์, หน่วยเป็นกรัม

H = ปริมาณน้ำกลั่นที่เติมลงในน้ำยาง เพื่อเจือจางให้ปริมาณของแข็งทั้งหมดในน้ำยางเป็น 30 เปอร์เซ็นต์, หน่วยเป็นกรัม

A = ปริมาณความเป็นด่าง (เปอร์เซ็นต์แอมโมเนียต่อน้ำหนักน้ำ)

ชั่งน้ำยาง W กรัม ในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร นำไปวางบนเครื่องกวนแบบใช้แม่เหล็กจุ่มอิเล็กโทรดของ pH meter ลงในน้ำยาง วัดค่า pH ของน้ำยาง จดบันทึก เติมฟอรัมาลดีไฮด์จำนวน F กรัม และน้ำกลั่นจำนวน H กรัมลงในน้ำยาง ใส่แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ลงไปกวนสารละลายฟอรัมาลดีไฮด์ น้ำกลั่นและน้ำยางให้เข้ากัน วัดค่า pH จดบันทึก เติมสารละลาย KOH 0.5 นอร์มอล จากบิวเรตลงไปที่ครั้งละ 1 มิลลิลิตร วัดค่า pH หลังจาก 10 วินาที จดบันทึกค่าจนกระทั่งค่า pH ของน้ำยางสูงกว่า 12.0

จุดยุติของการไตเตรท คือจุดที่เส้นกราฟของค่า pH ต่อปริมาตรของ KOH มีการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะหาได้ที่จุดสูงสุดเมื่อเขียน curve โดยใช้ first difference หรือจุดที่เส้น curve เปลี่ยนจากขวกเป็นลบ เมื่อเขียน curve โดยใช้ second difference สามารถคำนวณค่า KOH Number ได้จากสูตรต่อไปนี้

$$\text{KOH Number} = \frac{561 \times N \times V}{\text{TSC} \times W}$$

เมื่อ N = นอร์มัลตี้ของสารละลาย KOH

V = ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ไปจนกระทั่งจุดยุติ, หน่วยมิลลิลิตร

TSC = ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง, หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์

W = น้ำหนักน้ำยางที่ซั่งมา, หน่วยเป็นกรัม

4.5.6 การหาปริมาณกรดไขมันระเหยได้ (VFA Number)

ซั่งน้ำหนักน้ำยางประมาณ 50 กรัม ใส่ในบีกเกอร์สเตนเลสขนาด 250 มิลลิลิตร จดบันทึกน้ำหนัก เติมสารละลายแอมโมเนียมซัลเฟต 30 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณ 50 มิลลิลิตร ลงใน น้ำยาง จากนั้นนำน้ำยางไปวางบนอ่างไอน้ำ (water bath) ที่ 100 องศาเซลเซียส ใช้แท่งแก้วคนกวนน้ำยาง และกดเพื่อให้น้ำยางจับตัว และคั้นเอาเชรุ่มออก อุณหภูมิประมาณ 15 นาที เพื่อให้เชรุ่มไศกรองเชรุ่มผ่านกรวยที่มีกระดาษกรองเบอร์ 1 วางไว้บนปากกรวยลงในขวดแก้ว (flask) ขนาด 125 มิลลิลิตร จากนั้นปิเปตกรดซัลฟูริก 50 เปอร์เซ็นต์ มา 5 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้วขนาด 50 มิลลิลิตร ปิเปตเชรุ่มที่กรองแล้วปริมาณ 25 มิลลิลิตร ลงในขวดแก้วที่มีกรดซัลฟูริก 5 มิลลิลิตรอยู่แล้ว แกว่งให้เข้ากัน เปิดเตาไฟต้ม (hot plate) และเปิดน้ำให้ไหลผ่านเครื่องกลั่น Markham still ให้ไอน้ำผ่านเครื่องกลั่นเป็นเวลาอย่างน้อย 15 นาที จากนั้น ปิเปตเชรุ่มที่ทำให้เป็นกรดแล้วมา 10 มิลลิลิตร ลงในเครื่องกลั่น เติมสารป้องกันการเกิดฟอง (anti-foaming agent) 1หยด วางขวดแก้วขนาด 250 มิลลิลิตร รองรับสารที่กลั่นซึ่งควบคุมให้ได้สารที่กลั่นในอัตรา 3 – 5 มิลลิลิตรต่อนาที จนได้สารที่กลั่น 100 มิลลิลิตร นำขวดบรรจุสารที่กลั่นไปผ่านอากาศที่ไม่มีคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตรา 200-300 มิลลิลิตรต่อนาที นานประมาณ 3 นาที ไตเตรทสารที่กลั่นกับสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ จุดยุติเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู จดบันทึกปริมาณสารที่ใช้ในการไตเตรท คำนวณปริมาณกรดไขมันระเหยได้จากสูตร

$$\text{VFA Number} = \frac{[134.64 \times N \times V]}{M \times \%TSC} \times \frac{[50 + M(100 - DRC)]}{100 \times P}$$

| | | | |
|-------|-----|---|--|
| เมื่อ | N | = | นอร์มอลิทีของสารละลายมาตรฐานแบเรียมไฮดรอกไซด์ |
| | V | = | ปริมาณของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการไตเตรท, หน่วยเป็นมิลลิลิตร |
| | M | = | น้ำหนักน้ำยาง, หน่วยเป็นกรัม |
| | TSC | = | ปริมาณของแข็งทั้งหมดในยาง, หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ |
| | DRC | = | ปริมาณเนื้อยางแห้งในน้ำยาง, หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์ |
| | P | = | ความหนาแน่นของเชรุ่ม = 1.02, หน่วยเป็นมิลลิกกรัมต่อตารางเมตร |

4.5.7 การหาเวลาความคงตัวต่อแรงกล (MST)

เท้าน้ำยางลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร ชั่งน้ำหนักให้ได้ 100 กรัม เจือจางน้ำยางให้มีปริมาณของแข็งทั้งหมดเท่ากับ 55 เปอร์เซ็นต์ โดยการเติมสารละลายแอมโมเนีย 0.6 เปอร์เซ็นต์ หรือ 1.6 เปอร์เซ็นต์ จากสูตร

$$\text{ปริมาณแอมโมเนีย} = \frac{100 \times \text{TSC} - 100}{55} \text{ กรัม}$$

โดยสารละลายแอมโมเนีย 1.6 เปอร์เซ็นต์ ใช้กับน้ำยางที่มีความเป็นด่าง (NH_3) ต่อน้ำหนักน้ำ มากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ และสารละลายแอมโมเนีย 0.6 เปอร์เซ็นต์ ใช้กับน้ำยางที่มีความเป็นด่าง (NH_3) ต่อน้ำหนักน้ำน้อยกว่า 1.0 เปอร์เซ็นต์

อุ่นน้ำยางที่เจือจางแล้วให้มีอุณหภูมิ 36 – 37 องศาเซลเซียส บนอ่างไอน้ำ กรองน้ำยางผ่านกรวยที่มีแผ่นกรองขนาด 80 mesh พร้อมกับชั่งน้ำหนักยางที่กรองแล้วให้ได้ 80 ± 0.5 กรัม ใส่ในภาชนะทดสอบมาตรฐานที่ให้มาพร้อมกับเครื่องกวน จุ่มเทอร์โมมิเตอร์วัดอุณหภูมิน้ำยาง อีกครั้งให้ได้อยู่ระหว่าง 35 ± 1 องศาเซลเซียส วางภาชนะบรรจุน้ำยางตรงตำแหน่งสำหรับวางภาชนะเครื่องกวน เปิดสวิตช์มอเตอร์ให้ทำงาน กดนาฬิกาจับเวลา ปรับความเร็วของเครื่องกวนให้ได้ 14,000 รอบต่อนาที โดยหมุนปุ่มปรับความเร็วรอบให้ไฟเขียวขึ้นตรง 14,000 รอบต่อนาที ตรวจสอบความเร็วรอบของเครื่องกวนโดยใช้ที่วัดความเร็วรอบเป็นตัวเลข (digital tachometer) ก่อนถึงจุดยุติจะสังเกตเห็นว่าปริมาณน้ำยางจะลดลง และความลึกของน้ำยางที่วนรอบแท่งกวนจะลดลง หากจุดยุติโดยใช้แท่งคนสแตนเลส จุ่มลงในน้ำยางทุกระยะเวลา 15 นาที และนำมาตะเบาๆ บนผิวน้ำให้กระจาย ถือเป็นจุดยุติเมื่อปรากฏการณ์จับตัวเป็นก้อนเล็กๆ (floculum) เกิดขึ้นเป็นครั้งแรก บันทึกเวลา แสดงค่าเวลาความคงตัวต่อแรงกล โดยนับเวลาตั้งแต่เริ่มต้นการกวนจนถึงจุดยุติ

4.6 การศึกษาปริมาณสารเคมีที่มีผลต่อการเกิดยางธรรมชาติอิมพอกไซค์

นำน้ำยางเข้มข้นแอมโมเนียสูง (high ammonia concentrated latex, HA) มาเจือจางให้มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง (dry rubber content, DRC) ดังในตารางที่ 4.1 ซึ่งให้มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้งเป็น 20 % ใส่ลงใน reactor (ดังรูปที่ 4.1) ปรับอุณหภูมิของผสมให้ได้ 30°C เติม Teric16A16 เพื่อให้อนุภาคของน้ำยางเสถียร แล้วนำไปผ่านก๊าซไนโตรเจนตลอดเวลา กวนประมาณ 5 นาที แล้วเติมกรดเพอร์ฟอร์มิก (ซึ่งเตรียมได้จากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดเพอร์ฟอร์มิกโดยดวงไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ตามปริมาณที่คำนวณได้จากความเข้มข้นที่กำหนดตามชุดการทดลองใส่ในขวดรูปชมพู่ซึ่งเตรียมในตู้เย็น แล้วเติมกรดเพอร์ฟอร์มิกตามปริมาณที่คำนวณได้ใส่ลงไปผสมเข้าเบาๆ เพื่อให้ทำปฏิกิริยากัน) ลงไปอย่างช้าๆ ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยา เก็บตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิมพอกไซค์ ทุกๆ 2 ชั่วโมง จนกระทั่งน้ำยางเกิดการเสถียรภาพจับตัวเป็นก้อน นำน้ำยางอิมพอกไซค์ที่ได้มาจับตัวด้วยเมทานอล หลังจากนั้นนำไปรีดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ด้วยเครื่องรีดยาง ล้างน้ำให้สะอาดแช่น้ำไว้

เป็นเวลา 1 คืน เพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 35°C ภายใต้ความดันสูญญากาศ จนกระทั่งยางแห้ง หลังจากนั้นนำตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

ตารางที่ 4.1 การแปรปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

| สารเคมี | ชุดที่ 1 | ชุดที่ 2 | ชุดที่ 3 |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| น้ำหนักของน้ำยาง (g) | 115.6 | 74.8 | 60.2 |
| Hydrogen peroxide (M) | 2.6 | 1.7 | 1.5 |
| Formic acid (M) | 0.9 | 0.8 | 0.6 |
| Teric16A16 (g/l) | 13 | 13 | 13 |
| เปอร์เซ็นต์ยางแห้ง DRC (%) | 20 | 20 | 20 |

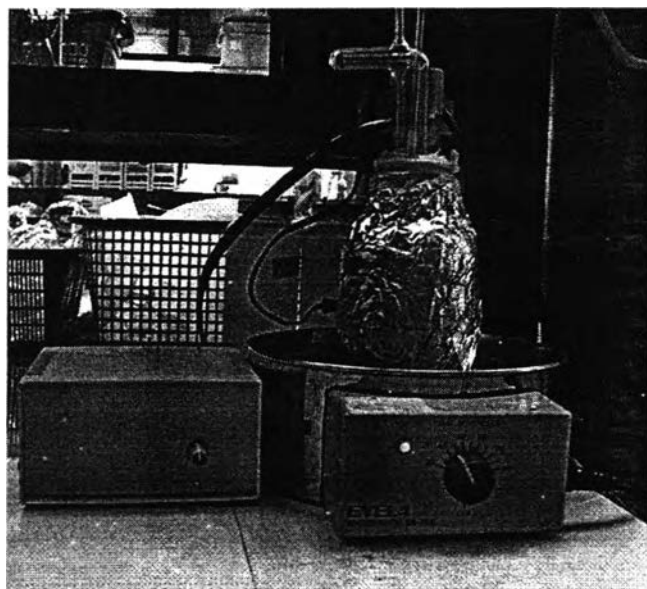
4.7 การศึกษาสถานะของการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์

การทดลองในตอนนี้นำมาทำการเลือกชุดการทดลองที่ให้ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลยางธรรมชาติสูงที่สุดและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นที่สุด มาทำการแปรอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา แปรอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น $40, 50,$ และ 60°C ตามลำดับ โดยทุกการทดลองทำการเก็บตัวอย่างแล้วจับตัวด้วยเมทานอล เวลา 2,4, 6,8,10, 12,14 ,16,18, และ 20 ชั่วโมงตามลำดับ น้ำยางที่จับตัวแล้วไปรีดเป็นแผ่นบาง ด้วยเครื่องรีดยาง ล้างน้ำให้สะอาดแช่น้ำไว้เป็นเวลา 1 คืน เพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา แล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 35°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ภายใต้ความดันสูญญากาศ นำตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่แห้งแล้ว ไปวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

4.8 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized Natural Rubber , ENR)

4.8.1 การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์โดยวิธีทางเคมี นำน้ำยางคิดเป็นปริมาณยางแห้ง 20% ของของผสมทั้งหมด นำไปทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน เริ่มต้นโดยปั่นกวนน้ำยางกับ non-ionic surfactant (Teric16A16)ใน reactor เป็นเวลา 10 นาที ปรับอุณหภูมิของเครื่องควบคุมอุณหภูมิให้เท่ากับ 50°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากนั้นเติมกรดเพอร์ฟอร์มิกใหม่ๆที่เตรียมจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น 2.6 M และกรดฟอร์มิกความเข้มข้น 0.9 M ลงไป และควบคุมให้เป็นระบบปิดและไม่ให้โดนแสง (เจริญ นาคะสรรค์ 2544) แล้วเก็บตัวอย่างน้ำยาง

อิมพอกไซด์ที่เกิดขึ้นประมาณ 10 มิลลิลิตรที่เวลาต่าง ๆ กัน จากนั้นนำไปจับตัวเป็นก้อน (Coagulum) โดยใช้เมทานอล นำไปรีดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ด้วยเครื่องบีบยาง ล้างน้ำให้สะอาด เพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก และอบแห้งด้วยตู้อบสูญญากาศที่ 35°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อิมพอกไซด์ ด้วย Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) เก็บตัวอย่างไว้ใน desiccator จนกว่าจะนำไปใช้งาน



รูปที่ 4.1 แสดง reactor ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติอิมพอกไซด์

4.8.2 การเตรียมยางธรรมชาติอิมพอกไซด์โดยใช้เอนไซม์

4.8.2.1 การหาแอกติวิตีของเอนไซม์ Lipoxygenase ทำโดยละลายกรดไขมันไลโนเลอิก ปริมาณ 0.01 ml ในเอทานอล 95% ปริมาณ 6 ml แล้วเติมน้ำลงไป 10 ml หลังจากนั้นเจือจางด้วยบัฟเฟอร์โดยใช้บัฟเฟอร์ 6 เท่าของสารละลายทั้งหมด นำไปวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 234 nm (A_{234}) โดยให้ค่าการดูดกลืนแสงอยู่ในช่วง 0.2 ถึง 0.21 ละลายเอนไซม์ 5 mg ในบัฟเฟอร์ 1 ml แล้วเจือจางด้วยน้ำ นำไปวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 234 nm (A_{234}) โดยให้ค่า $\Delta A_{234}/\text{min}$ อยู่ในช่วง 0.09 ถึง 0.12 หลังจากนั้นนำ กรดไขมันไลโนเลอิกที่เตรียมไว้ 2 ml ผสมกับ เอนไซม์ที่เตรียมไว้ 1 ml นำไปวัดค่าดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 234 nm ที่อุณหภูมิ 25°C ทุก ๆ 10 วินาที เป็นเวลา 1.5 นาที นำค่าที่ได้ไปสร้างกราฟหาค่า dA_{234}/dt (1 หน่วย แอกติวิตี ของ Lipoxygenase = ปริมาณเอนไซม์ที่เพิ่มค่า A_{234} ไป 0.001 หน่วยต่อนาที ที่สภาวะ pH 9.0 อุณหภูมิ 25°C เมื่อใช้กรดไขมันไลโนเลอิกเป็นสารตั้งต้น (Ref. No. FGAP042)

4.8.2.2 หาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติพอกไซค์โดยใช้เอนไซม์

ทำการกำหนดสภาวะในการทำปฏิกิริยาดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การแปรปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทดลองโดยใช้เอนไซม์

| สารเคมี | ชุดที่ 1 | ชุดที่ 2 | ชุดที่ 3 |
|----------------------------|----------|----------|----------|
| น้ำหนักของน้ำยาง (g) | 166.7 | 250.0 | 333.3 |
| บอเรตบัฟเฟอร์ที่ pH 9 (ml) | 333.3 | 250.0 | 166.7 |
| Lipoxygenase (mg) | 5 | 5 | 5 |
| ก๊าซออกซิเจน | ใช่ | ใช่ | ใช่ |
| เปอร์เซ็นต์ยางแห้ง DRC (%) | 10 | 15 | 20 |

นำน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูงมาเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้มีปริมาณเนื้อยางแห้ง 30 เปอร์เซ็นต์ เติมสารซักฟอก SLS 1.0 เปอร์เซ็นต์ นำไปปั่นแยกเนื้อยางที่ความเร็ว 10,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที นำเนื้อครีมนมาละลายสารซักฟอก SLS 1.0 เปอร์เซ็นต์ปรับปริมาตรให้เท่าเดิมนำไปปั่นแยกอีกครั้ง นำเนื้อครีมนมาละลายสารซักฟอก SLS 1.0 เปอร์เซ็นต์ปรับปริมาตรให้เปอร์เซ็นต์ยางแห้ง DRC (%)

เป็นไปตามตาราง 4.2 โดยใช้บอเรตบัฟเฟอร์ (เตรียมได้จาก 1M NaOH และ 0.2M Boric acid) เป็นตัวเจือจาง ใส่ลงใน reactor ที่ภาวะอุณหภูมิห้อง ค่า pH เท่ากับ 9.0 หลังจากนั้นใส่เอนไซม์ Lipoxygenase ปริมาณ 5 มิลลิกรัม ในสภาวะปิดผ่านก๊าซออกซิเจนโดยใช้ความดัน 5 ปอนด์/ตารางนิ้ว ทำการเก็บตัวอย่างน้ำยางที่ทำปฏิกิริยา 10 มิลลิลิตรที่เวลา 2,4,8,16,32,50 ,และ 72 ชั่วโมงตามลำดับ จากนั้นนำไปจับตัวเป็นก้อน (Coagulum) โดยใช้เมทานอล นำไปรีดให้เป็นแผ่นบาง ๆ ด้วยเครื่องรีดยาง ล้างน้ำให้สะอาด เพื่อกำจัดสารเคมีที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออก และอบแห้งด้วยตู้อบสูญญากาศที่ 35°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง เก็บใน desiccator จนกว่าจะนำไปใช้งาน แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณหมู่พอกไซค์ ทำการทดลองซ้ำโดยใช้ปริมาณสารตารางที่ 4.2 แต่ไม่ใช้ก๊าซออกซิเจนเก็บตัวอย่างแล้วนำไปวิเคราะห์ %ENR เลือกชุดการทดลองที่ 2 เปอร์เซ็นต์ยางแห้ง DRC 15% แล้วเพิ่มปริมาณเอนไซม์ Lipoxygenase เป็น 10,15, และ 20 มิลลิกรัมตามลำดับโดยใช้ก๊าซออกซิเจนเก็บตัวอย่างแล้วนำไปวิเคราะห์ %ENR

ตรวจสอบ %ENR ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) และ Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) บันทึกผล %ENR ที่เกิดขึ้น ณ เวลาต่างๆ เพื่อพิจารณาความเข้มข้นของยางแห้งและเวลาที่เกิดปฏิกิริยาได้ %ENR ณ เวลาต่างๆ เก็บ fraction ของ %ENR ที่เปอร์เซ็นต์ต่างๆ ไว้ใช้ในการวิเคราะห์หา %ENR ที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิเมอร์ อิเล็กโทรไลต์ในขั้นต่อไป

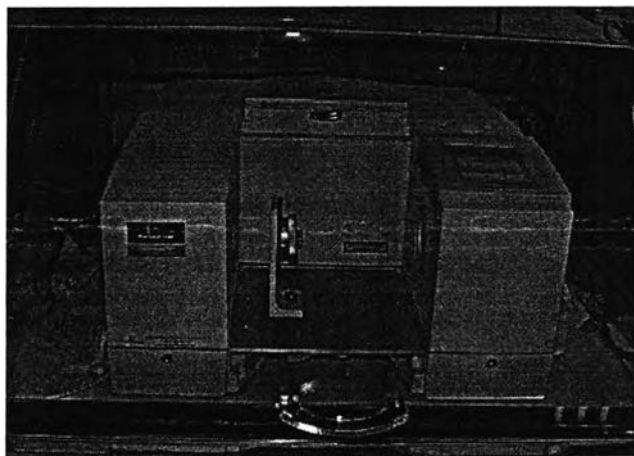
4.9 การทำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์

โดยนำขาง ENR ปริมาณโมลเปอร์เซ็นต์อีพอกไซด์ 28, 38 และ 46 มาตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ ปริมาณ 2 กรัม นำมาละลายด้วย คลอโรฟอร์มปริมาตร 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรในบีกเกอร์ คนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 5 วันจนได้สารละลายที่หนืด จากนั้นเติมสารละลายเกลีโอลิเธียมซึ่งได้จาก นำเกลีโอลิเธียม ผสมด้วย Ethylene carbonate (EC) และ Propylene carbonate (PC) แล้วละลายให้เข้ากันด้วย คลอโรฟอร์ม(โดยการทดลองจะศึกษาเปอร์เซ็นต์ของเกลีโอลิเธียม ที่ 5 ,10,30, และ 50 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับโดยให้ EC /PCเป็น 1:1และเป็น100 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักขางอีพอกไซด์) นำมาผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันคนด้วยแท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 2 วัน เติลงใน petri dish ที่มีแผ่นทองแดงเป็นอิเล็กโทรดประกบทั้ง 2 ข้างจะได้เป็นแผ่นฟิล์มที่ความหนา 2 มิลลิเมตร แล้วนำไปประเหตตัวทำละลายในตู้ควันท่ออุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นจึงนำไปประเหตตัวทำละลายที่เหลือด้วยตู้สูญญากาศเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง นำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้า และสมบัติเชิงความร้อน

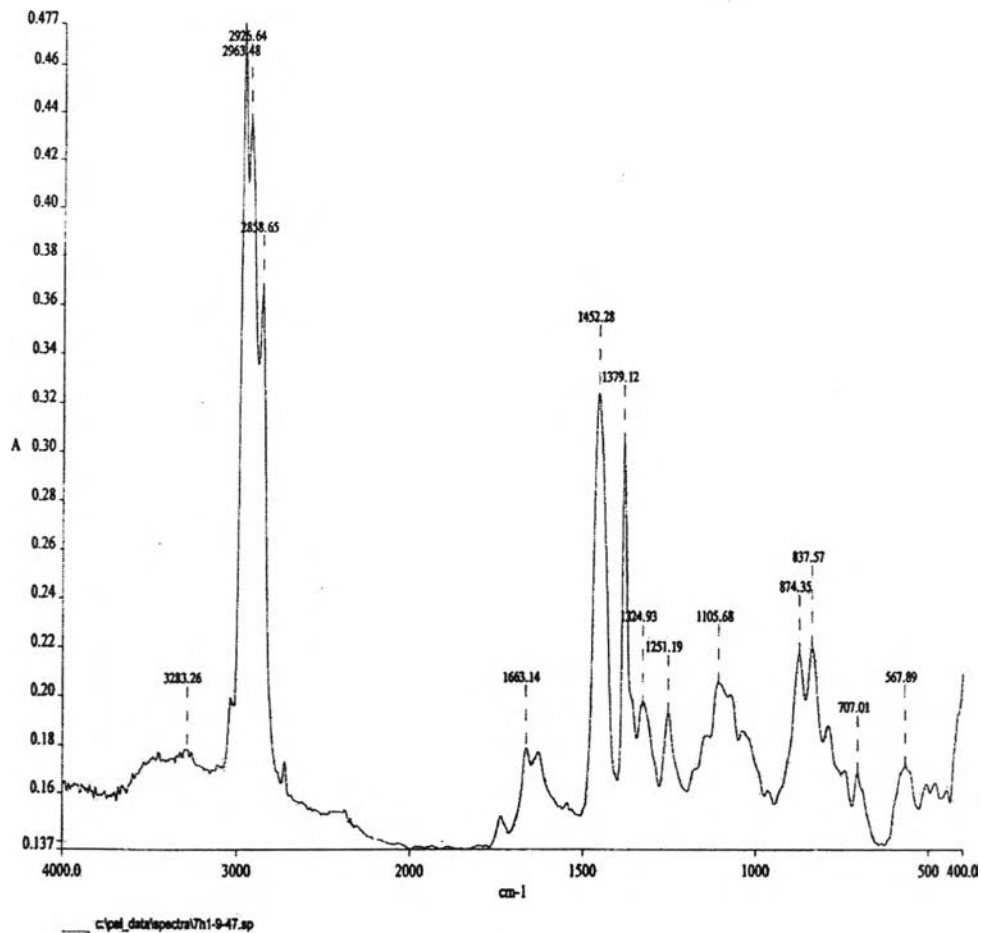
4.10 การวิเคราะห์หาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยใช้ 2 วิธี คือ

4.10.1 โดยใช้ FT-IR

นำขางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมได้ มาเตรียมเป็นตัวอย่างสำหรับการทดสอบ โดยการนำตัวอย่างขางที่อบแห้งแล้วประมาณ 5มิลลิกรัม ตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วละลายในคลอโรฟอร์ม โดยใช้หลอดทดลองขนาดกลาง หลังจากนั้นนำสารละลายขางที่ได้ไปทาเป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ บนแผ่นโซเดียมคลอไรด์ แล้วนำไปอบที่ 50°C จนกระทั่งตัวทำละลายระเหยหมด หลังจากนั้นนำไปหาอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเครื่อง FT-IR ดังรูป 4.2



รูปที่ 4.2 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ FT-IR



รูปที่ 4.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติอีพอกซิไดส์

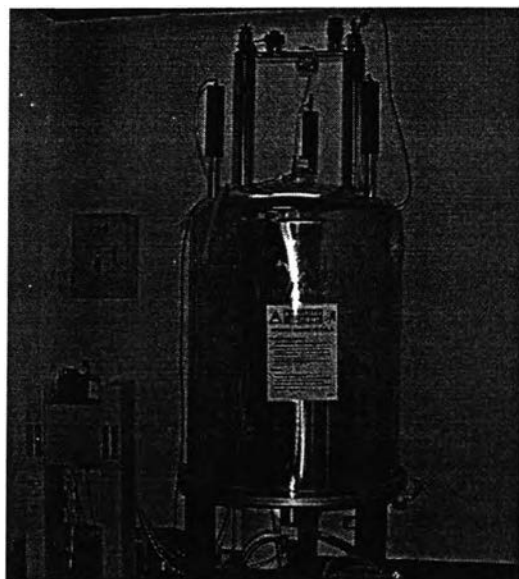
จากรูปที่ 4.3 สเปกตรัมอินฟราเรด สามารถนำไปวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์การเกิดหมู่เอพอกไซด์ (%epoxidation) โดยใช้ค่าการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 870 cm^{-1} (แสดงถึงการมีหมู่เอพอกไซด์) และ 835 cm^{-1} (แสดงถึง =C-H ของ cis-1,4-polyisoprene) คำนวณหาค่า absorbance ratio (Ar) เพื่อเปรียบเทียบกับกราฟมาตรฐาน (รูปที่ 2.10) ปริมาณหมู่เอพอกไซด์ในหน่วยโมลเปอร์เซ็นต์ สามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังนี้ $Ar = a_{870} / (a_{870} + a_{835})$

4.10.2 โดยใช้ NMR

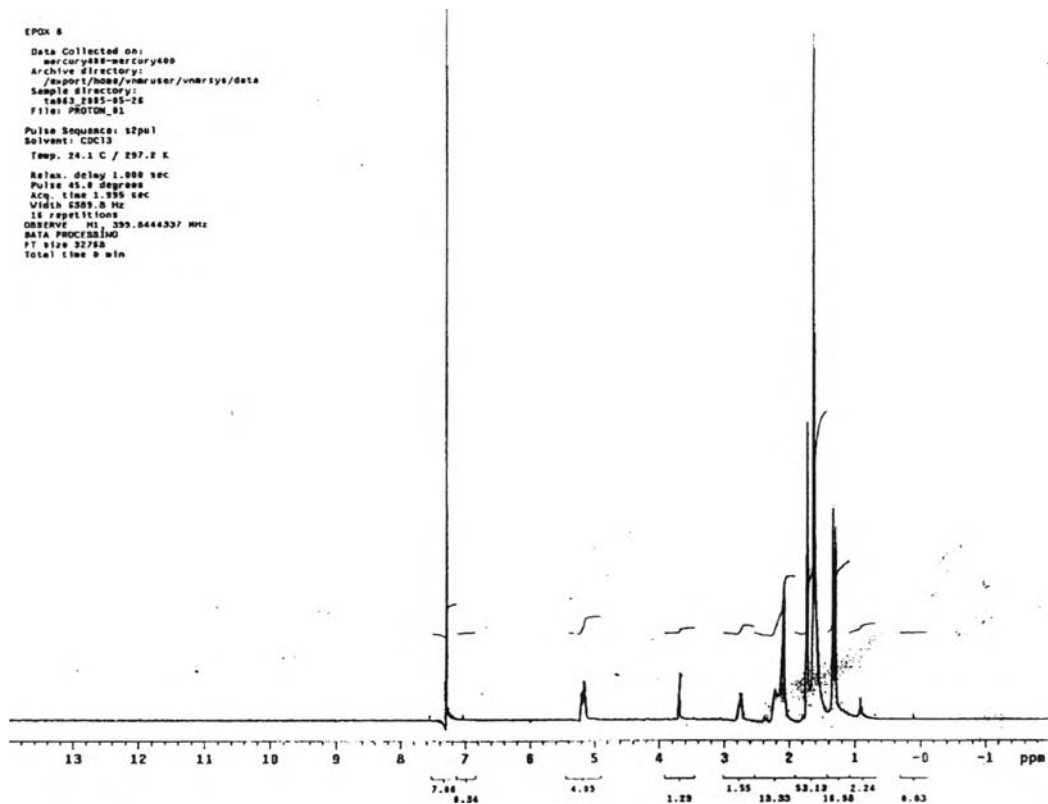
นำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่เตรียมได้ มาเตรียมเป็นตัวอย่างสำหรับการทดสอบ โดยการนำตัวอย่างยางที่อบแห้งแล้วประมาณ 5 มิลลิกรัม ตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ แล้วละลายใน CDCl_3 คุณสารละลายใส่หลอด NMR ให้มีความสูงประมาณ 4 เซนติเมตร นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง NMR ดังรูปที่ 4.4 โดยใช้ $^1\text{H-NMR}$ ผลของสเปกตรัมที่ได้นำมาคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ โดยใช้สูตร

$$X_{\text{epoxy}} = I_{2,7} / (I_{2,7} + I_{5,1}) \times 100$$

เมื่อ X_{epoxy} คือ โมลเปอร์เซ็นต์ของหมู่อีพอกไซด์, $I_{2,7}$ คือ ความเข้มของสัญญาณที่ค่าเคมีคอลลิจ 2.7 (แสดงถึงโปรตอนที่ติดกับหมู่อีพอกไซด์) และ $I_{5,1}$ คือ ความเข้มของสัญญาณที่ค่าเคมีคอลลิจ 5.1 (แสดงถึง $=\text{C-H}$ ของ cis-1,4-polyisoprene)



รูปที่ 4.4 เครื่อง NMR



รูปที่ 4.5 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัม ของยาง ENR

4.11 การวิเคราะห์ความนำไฟฟ้าแบบพื้นผิว

โดยนำพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ที่ทำเป็นแผ่นบางหนาประมาณ 2 มิลลิเมตรใน petri dish ที่มีแผ่นทองแดงเป็นอิเล็กโทรดประกบทั้ง 2 ข้าง ต่อกับขั้วไฟฟ้าของเครื่องมัลติมิเตอร์ที่มีความต่างศักย์ 9 โวลต์ผลที่ได้จะเป็นค่าความต้านทานแล้วนำมาคำนวณเป็นค่าการนำไฟฟ้า

$$\text{จากสูตร } G = 1/R$$

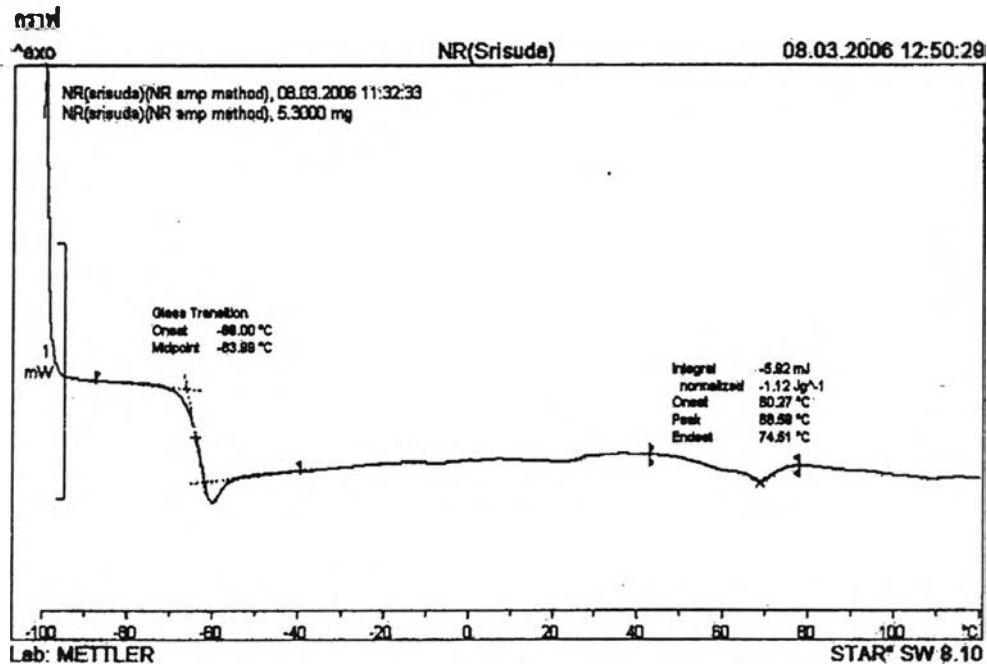
$$\text{โดย } G = \text{ค่าการนำไฟฟ้า (S cm}^{-1}\text{)}$$

$$R = \text{ความต้านทาน (โอห์ม)/ระยะห่างจากอิเล็กโทรดข้างหนึ่งไปจนถึงอีกข้างหนึ่ง (เซนติเมตร)}$$

4.12 การวิเคราะห์ glass transition temperature (T_g) และ melting point (T_m) ของพอลิเมอร์อิลิกโทโรไลต์โดยในการวิเคราะห์จะเลือกเฉพาะตัวอย่างที่ให้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงโดยใช้เครื่อง Differential scanning calorimetry (DSC)ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC 822 ดังรูปที่ 4.6 ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนเหลว (20ml/min)ในช่วงอุณหภูมิ -100 ถึง $+120$ °C โดยใช้ scan rate 10 °C ต่อนาที ซึ่งจะได้ค่า (T_g) และ (T_m) ดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 เครื่อง DSCยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DSC 822



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงอุณหภูมิคล้ายแก้วและจุดหลอมเหลว