

รายงานการวิจัย

การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน

Preparation of polyols from natural rubber for polyurethane



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ 2554

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน
ชื่อโครงการ(ภาษาอังกฤษ) Preparation of polyols from natural rubber for polyurethane
แหล่งเงิน.....ทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2554.....จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน
312,100.....บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 ถึง 30 กันยายน 2554
หัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ หน่วยงานต้นสังกัด คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน
เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อีเมล kasurat@kmitl.ac.th
ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายโชคชัย บุญช่วย หน่วยงานต้นสังกัด คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน
เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อีเมล khookonen@gmail.com
คำสำคัญ การบอบไดออกไซด์เหนือวิกฤต, การสลายโมเลกุล, ยางธรรมชาติ, จลนพลศาสตร์
(Keywords) Supercritical carbon dioxide (scCO₂), Degradation, Natural rubber, Kinetics

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) เพื่อใช้เป็นส่วนประกอบที่นิ่ม (soft segment) สำหรับเตรียมพอลิยูรีเทน โดยเริ่มจากการศึกษาการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติเชิงเคมีเพื่อเตรียมยางธรรมชาติเหลว (LNR) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ในสถานะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ปฏิกิริยากระทำในระบบแบบสองวัฏภาค (two phase system) ซึ่งประกอบด้วย scCO₂/toluene/NR และ H₂O₂/H₂O ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค ¹H-NMR และ FT-IR พบว่าทั้งการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและปริมาณที่เพิ่มของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือ ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ แปรผันตรงกับปริมาณของ H₂O₂ ระยะเวลา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น และพบว่าสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (\bar{M}_n) ที่ 80°C และระยะเวลา 10 ชั่วโมงได้เท่ากับ 4,956 g.mol⁻¹ หรือประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติเริ่มต้น จากผลของจลนพลศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง และหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ภายใต้สถานะ scCO₂ มีค่าเท่ากับ 37.55 kJ.mol⁻¹ จากนั้นเป็นการสลายโมเลกุลของ LNR ข้างต้นภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อเตรียมเป็น HTNR ซึ่งมี OH-number ประมาณ 60.23 mgKOH/g และ \bar{M}_n เท่ากับ 1,069 g.mol⁻¹ ทั้งนี้การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จาก HTNR ด้วยวิธี one-shot method พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงเลขคลื่นของหมู่ยูรีเทน และนอกจากนี้ผลของสมบัติเชิงความร้อนของ PU ด้วยเทคนิค TGA แสดงการสลายตัวด้วยความร้อนออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการสลายของหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน และขั้นต่อมาเป็นการสลายของไอโซพรีนโอลิโกเมอร์ของส่วนประกอบที่นิ่มของพอลิยูรีเทน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัดจางอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Abstract

This research presents the method to prepare the hydroxyltelechelic liquid natural rubber (HTNR) as a renewable source for used as soft segment in polyurethane precursor. In this study, liquid natural rubber (LNR) was firstly prepared by oxidative degradation of natural rubber (NR) in the presence of supercritical carbon dioxide (scCO₂) with aqueous hydrogen peroxide as oxidant. The reaction was carried out in two phase system of scCO₂/toluene/NR - H₂O₂/H₂O. The average molecular weight, microstructure and functional group were determined by GPC, ¹H-NMR and FT-IR. As the results, a decrease of average molecular weight were depended on amount of H₂O₂, reaction time and temperature, on the other hand the hydroxyl, carbonyl and epoxide functional group were increased. Accordingly, decreasing in molecular weight (\bar{M}_n) at 80°C and 10 h down to 4,956 g.mol⁻¹ was indicated that 100 times of virgin natural rubber. From the kinetics studies, a second order reaction was observed, the activation energy (E_a) of oxidative degradation reaction in scCO₂ was 37.55 kJ.mol⁻¹. Beside, the degradation of LNR in organic solvent medium leading to HTNR, were studied which the OH-number of 60.23 mgKOH/g and \bar{M}_n of 1,069 g.mol⁻¹ were obtained. Afterwards, the preparation of HTNR based polyurethane elastomer (PU) by a one-shot technique, were purposed. The formation of urethane linkage were analyzed by FT-IR technique. The thermal degradation of PU, investigated by using thermogravimetric analysis (TGA), was occurred in two steps. The first step corresponds to the degradation of the urethane linkage, whereas the second step corresponds to oligoisoprene as soft segment of polyurethane.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักวิจัยแห่งชาติที่ได้สนับสนุนเงินทุนในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คุณสุดใจ แก้วหนูและคุณพิมพ์ฉวี คุลเกตุพัฒน์ เจ้าหน้าที่จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณคุณสุภัทร บานเย็น นักวิทยาศาสตร์ ประจำคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณคุณสุภชัย เทวะวโรดม จากบริษัทไออาร์พีซี ที่ให้ความกรุณาอนุเคราะห์สารเคมีสำหรับใช้ในการทำวิจัย

หากเกิดความผิดพลาดประการใดในงานวิจัยนี้ข้าพเจ้าขออภัยไว้ ณ ที่นี้ และข้าพเจ้ายินดีที่จะนำข้อมูลอันจะเกิดประโยชน์กับผู้สนใจ สามารถนำไปประกอบการศึกษาค้นคว้า เพื่อเป็นประโยชน์ในวันข้างหน้าข้าพเจ้าจะยินดียิ่ง คุณประโยชน์อันใดที่พึงมาจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

สุรัตน์ อารีรัตน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
สัญลักษณ์.....	XIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ยางธรรมชาติ.....	4
2.1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	4
2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	4
2.1.3 ประโยชน์ของยางธรรมชาติ.....	5
2.2 ยางธรรมชาติเหลว.....	6
2.2.1 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย (Telechelic Liquid Natural Rubber , TLNR).....	7
2.2.2 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR).....	7
2.2.3 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (Carboxyltelechelic liquid natural rubber, CTNR).....	8
2.2.4 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่บน โมเลกุล (Epoxidized liquid natural rubber, ENR).....	9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตี IV อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 จลนพลศาสตร์ของการสลายพอลิเมอร์.....	10
2.4 พอลิยูรีเทน (Polyurethane).....	11
2.4.1 ชนิดของพอลิยูรีเทน.....	12
2.4.1.1 พอลิยูรีเทน โฟม (Polyurethane Foam).....	12
2.4.1.2 พอลิยูรีเทนแบบแข็ง (Solid Polyurethane).....	14
2.4.2 วัตถุดิบ.....	16
2.4.2.1 ไอโซไซยานต (Isocyanate).....	16
2.4.2.2 พอลิโออล (Polyol).....	18
2.4.2.3 สารเติมแต่ง (Additive).....	20
2.4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	20
2.4.2.5 สารเชื่อมโยงพันธะ (Cross-linker).....	20
2.4.3 วิธีการเตรียมพอลิยูรีเทน.....	20
2.4.3.1 One-shot process.....	20
2.4.3.2 Prepolymer Process.....	21
2.5 ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid).....	22
2.5.1 การประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตกับปฏิกิริยาเคมี.....	23
2.5.2 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO ₂).....	24
2.5.2.1 การใช้ประโยชน์ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	24
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 การทดลอง.....	27
3.1 วัสดุและสารเคมี.....	27
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ทำการวิจัย.....	27
3.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	29
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H ₂ O ₂ ภายใต้สภาวะscCO ₂	29
3.3.1 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	29

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	29
3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)	29
3.3.3 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	30
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	31
3.3.4 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	32
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$	32
4.1 การศึกษาจำกัดการถ่ายเทมวลในระบบสองวัฏภาค	32
4.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC	33
4.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	33
4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	34
4.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)	35
4.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	36
4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ	37
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย FT-IR	39
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	39
4.3.2 ผลของระยะเวลาต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	40
4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	41
4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย ^1H-NMR	42
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	44
4.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)	44
4.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	46
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	47
4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด VI อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	51
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$	51
5.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวล	51
5.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC	51
5.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	51
5.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	51
5.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)	52
5.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	52
5.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ	52
5.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย FT-IR	52
5.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	52
5.3.2 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดยางธรรมชาติ	53
5.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	53
5.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย ^1H-NMR	53
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	53
5.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)	53
5.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	53
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	54
5.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR	54
5.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA	54
5.9 ข้อเสนอแนะ	54
บรรณานุกรม	55
ภาคผนวก	58

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ก แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR.....	59
ภาคผนวก ข ผลการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	67
ภาคผนวก ค การวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n , M_w) และค่าการกระจายแบบผสม (PDI).....	70
ภาคผนวก ง ผลการคำนวณปริมาณของหมู่ฮิพอกไซด์.....	74
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์หึ่งถนพลศาสตร์การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	76
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณของไอโซไซยานตที่ใช้สำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทน.....	79
ภาคผนวก ช การประมาณค่าไฮดรอกซิล (OH number) ของยางธรรมชาติเหลว ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR).....	82
ภาคผนวก ซ TGA เทอร์โมแกรมของสารตัวอย่าง.....	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	5
2.2	18
2.3	22
2.4	23
4.1	38
4.2	44
4.3	49
4.4	50
ก.1	60
ข.1	68
ค.1	72
ค.2	73
จ.1	77
จ.2	78
ช.1	87

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (<i>cis</i> -1,4-polyisoprene).....	4
2.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ TLNR	7
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ HTNR.....	8
2.4 ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด (Peracid) และปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน	9
2.5 ส่วนนิ่ม (Soft segment) และส่วนแข็ง (Hard segment) ของพอลิยูรีเทน	12
2.6 ไอโซเมอร์ของ TDI	17
2.7 ลักษณะโครงสร้างของ MDI.....	17
2.8 แสดงโครงสร้างของเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์.....	18
2.9 ตัวอย่างของออลิฟาติกส์และอโรมาติกส์กรดคาร์บอกซิลิกในการผลิต พอลิเอสเตอร์พอลิออล.....	19
2.10 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ One-shot method	21
2.11 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ Prepolymer method	21
2.12 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์.....	23
2.13 ปฏิกิริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิก.....	25
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	28
3.2 ป้อนความดันสูง.....	28
3.3 แผนภาพอุปกรณ์การทดลอง.....	28
3.4 ปฏิกิริยาการแตกวงอ็อกไซด์ของ LENR เป็น CTNR.....	30
3.5 ปฏิกิริยารีดักชันของ CTNR เป็น HTNR.....	30
3.6 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์.....	31
4.1 ปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันในระบบสองวัฏภาคคือ $H_2O_2/H_2O - scCO_2/Toluene/NR$	33
4.2 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ของยางธรรมชาติที่เวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สภาวะ $scCO_2$	34
4.3 GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ 20 phr H_2O อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลา 10 ชั่วโมง.....	35
4.4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (M_n) ที่ผ่านการออกซิเดชันที่เวลาต่างๆ (a) สภาวะมี $scCO_2$ (b) สภาวะไม่มี $scCO_2$	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตัด X อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายของ NR อันดับสอง (a) ในสภาวะมี $scCO_2$ (b) ในสภาวะไม่มี $scCO_2$	38
4.6 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราจากสมการของอาร์เรเนียสภายใต้สภาวะ $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$	39
4.7 ผลของความเข้มข้น H_2O_2 ต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ ภายใต้สภาวะ $scCO_2$	40
4.8 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ ในสภาวะ $scCO_2$	41
4.9 ผลของอุณหภูมิต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ ในสภาวะ $scCO_2$	42
4.10 1H -NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติ.....	43
4.11 1H -NMR สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}C$ ภายใต้สภาวะ ($scCO_2$).....	43
4.12 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ CTNR และ HTNR.....	45
4.13 1H -NMR สเปกตรัมของ CTNR.....	45
4.14 1H -NMR สเปกตรัมของ HTNR.....	46
4.15 ลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติ (NR) และ HTNR.....	47
4.16 FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2.....	47
4.17 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติเหลว (LNR) และ HTNR.....	49
4.18 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ PU1 และ PU2.....	50
4.19 ลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2.....	50
ก.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR).....	60
ก.2 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่างยางธรรมชาติ.....	61
ก.3 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 5 h และ 10 phr H_2O_2	61
ก.4 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 5 h และ 30 phr H_2O_2	62
ก.5 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 1 h และ 20 phr H_2O_2	62
ก.6 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 2 h และ 20 phr H_2O_2	63
ก.7 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 3 h และ 20 phr H_2O_2	63
ก.8 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 5 h และ 20 phr H_2O_2	64
ก.9 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR $80\text{ }^{\circ}C$ ระยะเวลา 10 h และ 20 phr H_2O_2	64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.10 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง CTNR.....	65
ก.11 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง HTNR.....	65
ก.12 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU1.....	66
ก.13 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU2.....	66
ข.1 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ LNR10920.....	69
ข.2 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ LNR7376.....	69
ค.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้สำหรับคำนวณด้วย GPC.....	71
ช.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.27% w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	83
ช.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.60% w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	84
ช.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 1.0 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	84
ช.4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 2.72 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	85
ช.5 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	85
ช.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v LNR4946 ในคลอโรฟอร์ม.....	86
ช.7 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 4.20 % w/v HTNR1069 ในคลอโรฟอร์ม.....	86
ช.8 แสดงกราฟมาตรฐานของ Rapol3003.....	87
ช.9 แสดงพื้นที่ใต้พีค ¹ H-NMR สเปกตรัมที่ chemical shift ที่ 5.10(A) 3.65(B) และ 1.20(C) ppm.....	89
ซ.1 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 4946.....	91
ซ.2 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 7376.....	91
ซ.3 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 10920.....	92
ซ.4 TGA เทอร์โมแกรมของ HTNR 1069.....	92
ซ.5 TGA เทอร์โมแกรมของ PU1.....	93
ซ.6 TGA เทอร์โมแกรมของ PU2.....	93

สัญลักษณ์

DP_n	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์
$DP_n(t_0)$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น
$DP_n(t)$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ
\bar{M}_n	คือ	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนของพอลิเมอร์ (number-average molecular weight)
\bar{M}_w	คือ	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักของพอลิเมอร์ (weight-average molecular weight)
$M_{monomer}$	คือ	น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์
k	คือ	ค่าคงที่อัตรา
t	คือ	เวลาในการทำปฏิกิริยา
PDI	คือ	การกระจายตัวแบบผสม (Polydispersity index)
(E_a)	คือ	ค่าพลังงานกระตุ้น

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับแนวทางการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ไม่มีวันหมด เพื่อการพัฒนาเป็นเทคโนโลยีแบบยั่งยืน (Sustainable technology) เริ่มมีความสำคัญสำหรับนำมาใช้ประโยชน์ทดแทนวัตถุดิบจากแหล่งปิโตรเคมีซึ่งมีแนวโน้มจะหมดลงในอนาคต โดยพบว่าเทคนิคการตัดแปรรวมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงและมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวบนสายโซ่โมเลกุล [1] เป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจ ด้วยเหตุที่ว่ายางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของไอโซพรีนมอนอเมอร์ (Isoprene) จึงมีลักษณะเป็นสารประกอบอัลคีนซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว เพราะมีพันธะคู่ (C=C) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นโครงสร้าง จึงส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวได้ โดยจากผลการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR) และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (Carbonyltelechelic liquid natural rubber, CTNR) ที่ตำแหน่งปลายได้ [2, 3] และที่สำคัญยังพบว่ายางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวนั้นมีโครงสร้างเช่นเดียวกับ พอลิออล (Polyol) ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) หรือใช้ผลิตสารประกอบพอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็น สารยึดติด สารเคลือบผิว และพอลิยูรีเทนโฟม [4] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันพอลิออลนั้นต้องผลิตจากกระบวนการทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากแหล่งปิโตรเลียมจึงทำให้มีแนวโน้มที่จะถูกใช้หมดลงในอนาคต เป็นเหตุทำให้มีราคาแพง และเป็นกระบวนการผลิตที่ไม่ยั่งยืน

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการใช้ประโยชน์จากเทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) โดยนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดสารอินทรีย์ และเป็นตัวกลางในปฏิกิริยาเคมี [5] เพื่อทดแทนการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความอันตรายและยากต่อการกำจัด โดยพบว่า SCF ที่น่าสนใจและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายคือคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ซึ่งมีจุดเด่นคือเป็นสารที่ไม่ติดไฟ ไม่อันตราย สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ที่สำคัญคือมีราคาที่ถูกลงและมีค่าสภาวะวิกฤตปานกลาง ($T_c = 31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $P_c = 73.8\text{ bar}$) จึงทำให้ช่วยลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการ โดยส่วนมาก scCO₂ ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมีเพื่อช่วยในการปรับปรุงโครงสร้างของพอลิเมอร์ เนื่องจากมีลักษณะเอกซอร์มิกเป็นเอกซอร์มิกที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และสมบัติเฉพาะคือ ค่าการละลายและการแพร่ที่ดีเข้าไปในพอลิเมอร์ และความสามารถเป็นพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers) เพื่อช่วยทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นสามารถซึมเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ (Impregnation) ได้ อีกทั้งกระบวนการผลิต $scCO_2$ ทำได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิ ด้วยข้อดีของ $scCO_2$ ดังกล่าวจึงมีหลายงานวิจัยได้นำ $scCO_2$ ไปใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเช่น ลิโมนีน (Limonene) โอลิฟินส์ (Olefins) และยางธรรมชาติกับยางรถยนต์ เป็นต้น [6, 7] ดังนั้นจึงมีความน่าสนใจที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว โดยมี $scCO_2$ เป็นตัวกลางเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาวิธีการเตรียมพอลิออกซาลอกายธรรมชาติ ด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลคล้ายกับพอลิออล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และปริมาณของสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ จากนั้นจึงนำพอลิออลที่ได้ไปทำการเตรียมพอลิยูรีเทนและศึกษาลักษณะสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิจัยและพัฒนาวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) โดยประยุกต์ใช้กับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$)

1.2.2 เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนโดยใช้วัตถุดิบที่เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) ภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 120 bar ด้วยปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 10-30 phr อุณหภูมิ 60-80 °C

1.3.2 ทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง ^1H-NMR และ FT-IR และทำการตรวจวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC

1.3.3 ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) ด้วยเทคนิคแบบ One-shot และทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR ตรวจสอบเสถียรภาพเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง TGA

1.4 ประโยชน์ของการวิจัย

1.4.1 เป็นการวิจัยเพื่อเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีอยู่มากในประเทศไทยให้สามารถใช้งานได้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

1.4.2 เพื่อเป็นแนวทางในการวิจัยและพัฒนายางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายซึ่งสามารถใช้ทดแทนพอลิออล สำหรับการใช้ในการเกี่ยวกับการผลิตพอลิยูรีเทนต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

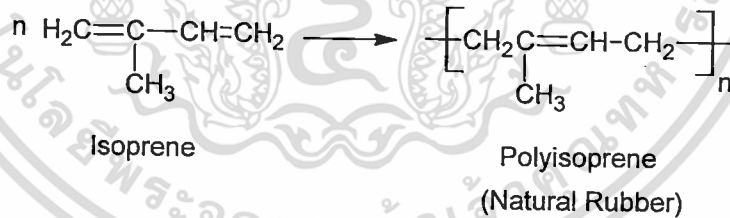
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติหรือยางพารา (Natural Rubber, NR) เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ซึ่งได้รับจากน้ำยางของต้นไม้ประเภทต่างๆมากกว่าสองพันชนิด แต่โดยส่วนมากพบในยางพาราซึ่งมีอยู่ด้วยกันสองสายพันธุ์คือ *Hevea Braziliensis* (heavea) และ *Perthanium argentatum* (guayule) ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญและประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตและส่งออกมากที่สุดในโลก [8]

2.1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปยางธรรมชาติที่พบมีชื่อทางเคมีว่า *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์แบบเส้นตรง (Linear polymer) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเรียกว่า ไอโซพรีน (Isoprene : C_5H_8) ซึ่งโดยทั่วไปมีตั้งแต่ 11,000 ถึง 20,000 หน่วยซ้ำไอโซพรีนบนสายโซ่พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติดังรูปที่ 2.1 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_w) ประมาณ $1,000,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ และเป็นโมเลกุลมีการจัดเรียงแบบไม่เป็นระเบียบ (Amorphous)



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*Cis*-1,4-polyisoprene)

2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ [9]

โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีลักษณะเด่นคือ มีความยืดหยุ่น (Elasticity) สูง เมื่อมีแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางก็จะกลับสู่รูปร่างและขนาดเดิมได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีสมบัติที่เชื่อมต่อการเหนียวติดกัน (Tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ ชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตามสำหรับการใช้งานนั้น ยางธรรมชาติดิบจะมีขีดจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และลักษณะทางกายภาพที่ไม่เสถียรขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ กล่าวคือ ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ยางจะอ่อนเềmและเหนียวเหนอะหนะเมื่อได้รับความร้อน แต่จะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งต่างๆ เป็นต้น หลังจากการบดผสม ยางผสมหรือยางคอมพาวด์ (Rubber compound) ที่ได้จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่าวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ยางที่ผ่านการขึ้นรูปนี้ เราเรียกว่า " ยางสุกหรือยางคงรูป " (Vulcanizate) ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้นี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น แสดงเปรียบเทียบกับสมบัติของยางธรรมชาติดังตารางซึ่งในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ธรรมชาติและยางวัลคาไนซ์ [10]

ยางธรรมชาติ	ยางวัลคาไนซ์
นิ่มและเหนียว	แข็งและไม่เหนียว
ความต้านทานแรงดึงต่ำและไม่แข็งแรง	ความต้านทานแรงดึงสูงและแข็งแรง
ความยืดหยุ่นต่ำ	ความยืดหยุ่นสูง
สามารถใช้ในช่วงของอุณหภูมิที่แคบคือ 10-60 °C	สามารถใช้งานได้ทั้งช่วงอุณหภูมิกว้างคือ -40 – 100 °C
ความต้านทานต่อการขีดสีต่ำ	ความต้านทานต่อการเสียดสีสูง
ดูดซับน้ำได้มาก	ดูดซับน้ำปริมาณน้อย
ละลายได้ในตัวทำละลายเช่น อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม โทลูอีน	ไม่ละลายในตัวทำละลาย

2.1.3 ประโยชน์ของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาตินั้นแบ่งออกเป็นสองประเภทตามลักษณะการใช้งานคือ น้ำยาง และ ยางแห้ง ทั้งนี้ในปัจจุบันส่วนของน้ำยางนั้นสามารถส่งออกในรูปแบบของน้ำยางข้น และใช้สำหรับอุตสาหกรรมต่างๆอย่างเช่น ถูมมือยาง ถูยางอนามัย ฟองน้ำที่นอน และหมอนฟองน้ำ เป็นต้น นอกจากนี้ในส่วน of ยางแห้ง อย่างเช่นยางแผ่น ยางเครบ ยางแห้ง จะนำมาใช้สำหรับอุตสาหกรรมเช่น ยางรถยนต์ ยางกันกระแทก เป็นต้น และยังมีการนำยางธรรมชาติมาผสมเข้ากับพลาสติกได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers, TPE) เป็นต้น

ถึงกระนั้นก็ตาม ไม่ได้มีเพียงแต่การนำยางธรรมชาติไปใช้งานโดยการผสมกับสารเติมแต่งหรือผสมกับพอลิเมอร์อื่นๆเท่านั้น ยังมีการแปรรูปยางธรรมชาติในอีกรูปแบบหนึ่งซึ่งกำลังก้าวมา มีบทบาทสำคัญ นั่นคือการตัดแปรรูปโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันที่วงไวนิลและมีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาที่เกิดกับหมู่พันธะคู่อย่างเช่น อีพอกซิเดชัน ไฮโดรจิเนชัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรีฟพอลิเมอไรเซชัน และออกซิเดชัน เป็นต้น ซึ่งสารดังกล่าวจะถูกเรียกว่า “ยางธรรมชาติเหลว” ซึ่งจะสามารถนำสารนี้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับสารอื่นๆ ได้เป็นผลิตภัณฑ์อีกมากมายอย่างเช่น สารยึดติด สารเคลือบผิว เป็นต้น

2.2 ยางธรรมชาติเหลว

ยางธรรมชาติเหลว (Liquid Natural Rubber, LNR) [1] เป็นสารที่ได้จากการนำยางธรรมชาติมาผ่านกระบวนการทำให้โมเลกุลของยางเกิดการสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือเป็นกระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ให้มีน้ำหนักโมเลกุลและมีความหนืดที่ต่ำ และสามารถไหลได้ที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแห้ง ยางธรรมชาติเหลวจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียวกับยางธรรมชาติ และมีองค์ประกอบอื่นๆ เหมือนกับยางธรรมชาติ ได้แก่ ซี กลิ่น ลักษณะทางกายภาพ สมบัติการใช้งาน อีกทั้งยังมีความหนาแน่น ระดับของความไม่อิ่มตัวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) เท่ากับยางธรรมชาติอีกด้วย

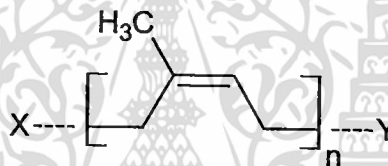
แต่อย่างไรก็ตามสิ่งที่แตกต่างกันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว คือน้ำหนักโมเลกุล โดยยางธรรมชาติเหลวจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 100,000 หรือประมาณ 10^3 - 10^4 g.mol⁻¹ มีลักษณะเป็นของเหลวที่ระเหยไม่ได้ มีสีน้ำตาลเข้ม และสามารถใช้งานเป็นสารทำให้ยางนิ่ม (Plasticisers) ทั้งนี้ยางธรรมชาติเหลวมีหลายเกรด เกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าความหนืดสูง ยางธรรมชาติเหลวมีความหนืดตั้งแต่ 400-4,000 พอยส์ (Poise) ยางธรรมชาติเหลวสามารถทำให้เกิดการคงรูปได้โดยใช้กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ หรือโลหะออกไซด์ ข้อดีของยางธรรมชาติเหลวคือกระบวนการผลิตง่ายและการปรับปรุงสมบัติการใช้งานทำได้ง่ายเมื่อนำยางธรรมชาติเหลวไปใช้เป็นสารทำให้ยางนิ่ม ยางธรรมชาติเหลวจะช่วยให้สามารถเติมผงเขม่าดำในปริมาณที่สูงขึ้นลงไปในยางคอมพาวด์โดยยังรักษาสมบัติการคงรูปของยางได้ เพราะว่ายางธรรมชาติเหลวจะวัลคาไนซ์ไปพร้อมกับยางธรรมชาติข้อดีอื่นๆ ที่เด่นชัดของยางธรรมชาติเหลวก็คือ ช่วยลดอัตราเสี่ยงในการทำให้เกิดยางตาย (Scorch) ใช้พลังงานในการผลิตต่ำลง สมบัติการไหลดีขึ้น และมีค่าพลาสติกซิตี (Plasticity) ต่ำลง เป็นต้นยางธรรมชาติเหลวถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการยึดติด และเป็นสารที่ทำให้ยางนิ่ม เพื่อปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ ยางธรรมชาติเหลวจะทำให้ยางนิ่มขึ้น ดังนั้นจึงง่ายต่อการผสมกับสารประกอบในระหว่างกระบวนการผสมยางธรรมชาติเหลวเมื่อนำมาใช้งานจะใส่สารตัวเติม และสารวัลคาไนซ์ลงไปใยางแล้วนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ทำยางลูกกลิ้ง เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมปั้นด้าย งานพิมพ์ และทำแม่พิมพ์ใช้ในงานหล่อแบบ หรือเทลงในเบ้าโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย ใช้เป็นกาวเชื่อมติดและประสาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นว่าเป็นประโยชน์ในการนำไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในอุตสาหกรรมรองเท้าใช้เป็นฉนวนสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นพลาสติกไซเซอรช่วยในกระบวนการแปรรูปยาง โดยไม่ทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงมากนัก

2.2.1 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันตำแหน่งปลาย (Telechelic Liquid Natural Rubber, TLNR) [1]

เป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย โดยมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย M_n ประมาณ $100 - 10,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ซึ่งโดยโครงสร้างแล้ว TLNR ประกอบด้วยหน่วยไฮโซพรีน ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันวงไวอยู่ที่ตำแหน่งปลายทั้งสองของสายโซ่พอลิเมอร์ดังรูปที่ 2.2 แสดงด้วยสัญลักษณ์ X และ Y ทั้งนี้ X และ Y อาจเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนหรือแตกต่างกันก็ได้ โดยที่ n จะมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 300 ตัวอย่างของ TLNR ที่สำคัญเช่น ยางธรรมชาติเหลวที่หมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (HTNR) ยางธรรมชาติเหลวที่หมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล (CTNR) และยังมียางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไอพอกไซต์อยู่บน โมเลกุลอีกอย่างที่น่าสนใจ ดังอธิบายไว้ในหัวข้อถัดไป



รูปที่ 2.2 สูตร โครงสร้างทางเคมีของ TLNR [1]

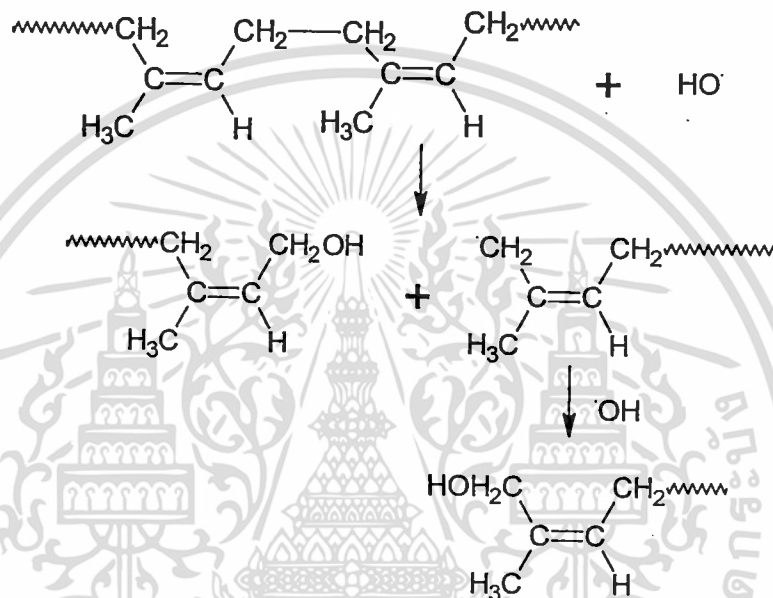
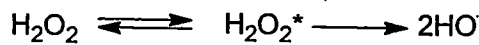
ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันวงไวที่ตำแหน่งปลาย สามารถเตรียมได้จากพื้นฐานของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Depolymerization) ที่บริเวณสายโซ่หลักและออกซิเดชันด้วยเทคนิค ทั้งทางเคมีและ โฟโตเคมีคอล ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

2.2.2 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR)

ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็น พอลิออกซิเดชันหนึ่งซึ่งก่อนหน้านี้มีการเตรียม HTNR จากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลและออกซิเดชันหรือเรียกว่า “โฟโตออกซิเดชัน” ซึ่ง Ravindran และคณะ [11] ได้เตรียม HTNR โดยใช้สารออกซิไดซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผ่านการการลดขนาด โมเลกุลของยางธรรมชาติ (Depolymerization) ด้วยรังสี UV หรือแสงอาทิตย์ จากนั้นจึงทำให้หมู่ปลายของยางเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylation) จากการวิเคราะห์พบว่า HTNR ที่เตรียมได้มีฟังก์ชันแนลิตี (Functionality) ต่ำกว่า 2 เล็กน้อยและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าเกิดขึ้นในการเตรียม HTNR แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ Kebir และคณะ [2] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิไอโซพรีนที่มีหมู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่หรือใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPI) และศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทน ด้วยการเตรียมผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันของพอลิไอโซพรีน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยารีดักชันของพอลิไอโซพรีนออกไซด์ (EPI) และพอลิไอโซพรีนที่มีหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลาย (CTPI) ตามลำดับซึ่ง HTPI นั้นมีน้ำหนักโมเลกุล (\bar{M}_n) ตั้งแต่ 2,400 – 5,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ และมีค่า functionality ประมาณ 2



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ HTNR [11]

2.2.3 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (Carboxyltelechelic liquid natural rubber, CTNR)

ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลายสามารถเตรียมได้จากหลายเทคนิค ก่อนหน้านี้ Phetphaisit, C.W. และ Phinyocheep, P [12, 13] ได้ทำการเตรียม CTNR ด้วยการนำยางลาเท็กซ์ผ่านการออกซิเดชันด้วยโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) อีกทั้งยังได้ทำการเตรียม CTNR จากการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติออกไซด์ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทั้งนี้ CTNR ที่เตรียมได้นี้สามารถใช้ในการเตรียม HTNR ได้โดยนำไปผ่านการรีดักชันด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH_4) และจากนั้นจึงไฮโดรไลซิสด้วยน้ำจึงจะได้เป็น HTNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณอยู่ในหลักพัน และเหมาะสมกับการเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนทั้งแบบ พอลิยูรีเทนโฟมและพอลิยูรีเทนแบบแข็ง [19, 23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.4 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่บนโมเลกุล (Epoxidized liquid natural rubber, ENR)

ENR เป็นสารอนุพันธ์ของยางธรรมชาติซึ่งผลิตได้จากกระบวนการตัดแปรทางเคมีโดยผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า อีพอกซิเดชัน (Epoxidation) จากการศึกษาของ Gelling และคณะ [14] พบว่ากรดเปอร์อะซิติก (Peracetic acid : CH_3COOOH) มีประสิทธิภาพในการทำให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์และสามารถหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring opening reaction) ที่มักเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ ด้วยการปรับความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสม นอกจากนั้นแล้ว Gelling ยังได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ ENR ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า in-situ ผ่านการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์โดยใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดฟอร์มิก (HCOOH) ซึ่งจะเกิดเป็นกรดเปอร์ฟอร์มิก (HCOOOH) ดังรูปที่ 2.4 วิธีนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างที่ปราศจากปฏิกิริยาการเปิดวงของอีพอกไซด์ (Secondary ring opening) เป็นผลให้เขาได้จดสิทธิบัตรผลงานวิจัยในปี ค.ศ. 1982 ซึ่งเป็นที่มาของการตั้งโรงงานผลิต ENR ในเชิงการค้าเป็นครั้งแรกที่มาเลเซีย งานวิจัยจำนวนมากได้ทำการสังเคราะห์ ENR ด้วยวิธีนี้

โดยทั่วไปสารประเภทเปอร์แอซิดได้ถูกนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์เนื่องจากเปอร์แอซิดเป็นสารที่มีขั้วจึงสามารถละลายเข้ากันได้กับระบบที่เป็นน้ำ (aqueous) ซึ่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันถูกคาดว่าจะเกิดดังสมการซึ่งแสดงในรูปที่ 2.4

ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด



ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด (Peracid) และปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน [1]

ในการเติมออกซิเจน (O_2) เข้าไปในโมเลกุลของยางจะทำให้ความเป็นขั้วของโมเลกุลเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าอุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว (T_g) ของ ENR เพิ่มขึ้นตามระดับการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน โดยค่า T_g จะเพิ่มขึ้นประมาณ 1°C เมื่อมีการเพิ่มขึ้นทุกๆ 1 mol% ของการเกิดอีพอกซิเดชันเนื่องด้วย T_g มีค่าสูงขึ้นทำให้สมบัติเชิงกลบางอย่างของ ENR เช่น สมบัติด้านการดึงยึด (Tensile property) ความยืดหยุ่น (Fatigue behavior) และ ด้านทานความชื้น (damping) ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

property) จะมีการเปลี่ยนแปลงในทางที่ดีขึ้นด้วย และเนื่องจาก ENR มีหมู่เอพอกไซด์ (Epoxide) อยู่ในลักษณะเป็นวงสามเหลี่ยม (Tree-membered ring) ในโมเลกุล ทำให้มันมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยามาก โดยจะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงได้ง่ายโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 จลนพลศาสตร์ของการสลายพอลิเมอร์ [12]

ปฏิกิริยาการสลายของพอลิเมอร์ (Polymer degradation) ไม่ว่าจะเกิดจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อน หรือปฏิกิริยาทางเคมีก็ตาม ปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งจะนิยามความสัมพันธ์การลดลงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์นั้นว่า องศาการสลายพอลิเมอร์ (Degree of depolymerization) ดังสมการที่ 2.1

$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{monomer}} \quad (2.1)$$

เมื่อ

DP_n

คือ องศาการสลายพอลิเมอร์

\bar{M}_n

คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์

$M_{monomer}$

คือ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์

ทั้งนี้จากความสัมพันธ์ดังกล่าวซึ่งค่าองศาการสลายพอลิเมอร์นั้นมีแนวโน้มที่ลดลงเป็นฟังก์ชันกับเวลาของปฏิกิริยาหรือความร้อนที่ได้รับ ซึ่งจะสอดคล้องกับสมการอัตราการผลิตปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ทั้งนี้จะสามารถหาค่าคงที่อัตราได้จากเทคนิคอินทิกรัล (Integral Method) สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และสองแสดงดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

ปฏิกิริยาการสลายพอลิเมอร์อันดับหนึ่ง

$$\ln \frac{DP_n(t_0)}{DP_n(t)} = kt \quad (2.2)$$

ปฏิกิริยาการสลายพอลิเมอร์อันดับสอง

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)} \right) = kt \quad (2.3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดให้

$DP_{n(t_0)}$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น
$DP_{n(t)}$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ
k	คือ	ค่าคงที่อัตรา
t	คือ	เวลาในการทำปฏิกิริยา

เมื่อไม่นานมานี้ Phinyocheep, P และคณะ[12] ได้ศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยสารออกซิไดซ์คือโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) และได้ศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากการสังเกตพฤติกรรมการลดลงของความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โดยตรวจวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC และได้ใช้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.1 และ 2.3 คำนวณหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาดังกล่าว พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้สำหรับการสลายของยางในระบบนี้จากสมการของอาร์เรเนียส

2.4 พอลิยูรีเทน (Polyurethane)

พอลิยูรีเทนเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต (Thermosetting polymer) เกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติม (Addition polymerization) ระหว่างไดไอโซไซยานเนตและพอลิแอลกอฮอล์ และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) โดยปฏิกิริยาทั่วไปคือการเติมที่ตำแหน่งคาร์บอนไนโตรเจนพันธะคู่ของหมู่ไอโซไซยานเนตเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน (Urethane group) ดังสมการที่ 2.4

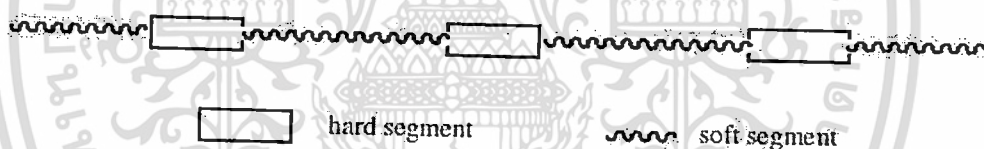


ทั้งนี้พอลิยูรีเทนถูกค้นพบครั้งแรกโดย Dr. Otto Bayer ในปี 1937 โดยวัสดุแรกที่เตรียมได้นั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไดเอมีนและอะลิฟาติกไดไอโซไซยานเนต และต่อมาได้มีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิแอลกอฮอล์และไดไอโซไซยานเนต ซึ่งได้มีการนำมาใช้เป็นวัสดุประเภทโฟมเบอร์ และเริ่มมีการผลิตพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์จากพอลิแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากออกมาใช้งานเป็นครั้งแรก ซึ่งในปัจจุบันมีการนำพอลิยูรีเทนมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทั้งในรูปแบบของโฟม (Foam) ยกตัวอย่างเช่น พอลิยูรีเทนโฟมแข็ง (Rigid foam)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์จากเอกสารฉบับนี้ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับ ลำตัวเครื่องบิน ฉนวนกันความร้อนในอาคาร และวัสดุก่อสร้าง โฟมแบบยืดหยุ่น (Flexible foam) ใช้ในงาน เบาะรองนั่งทั่วไป เก้าอี้ นวม ที่นอน วัสดุกันกระแทก และโฟมกึ่งแข็ง (Semi-rigid foam) ใช้ในงาน ชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น หรือแบบไม่ใช้โฟม (Non-foam) คือเป็นพอลิยูรีเทนแข็งใช้ประโยชน์อย่างเช่น สารยึดติด สารเคลือบผิว เป็นต้น

ทั้งนี้ด้วยโครงสร้างของพอลิยูรีเทนนั้นอาจเรียกได้ว่ามีลักษณะเป็นแบบ “Diblock” ซึ่งประกอบด้วยส่วนนิ่ม (Soft segment) คือพอลิโออล และส่วนแข็ง (Hard segment) คือ ไอโซไซยานเนต ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งสถาบันวิชาการแยกภูมิภาค เป็นส่วนนิ่มและแข็งนั้น เป็นลักษณะของไม่ละลายเข้ากันทางเทอร์โมไดนามิก ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนในส่วนแข็งซึ่งเกี่ยวข้องกับหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน C=O และ N-H บนสายโซ่ของพอลิเมอร์ [4] นอกจากนี้สมบัติการยืดหยุ่น (Elastomeric) ของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีความแปรผันกับน้ำหนักโมเลกุลของส่วนนิ่มและความเข้มข้นของส่วนแข็ง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปส่วนนิ่มนั้นเป็นสารที่มีอุณหภูมิลายแก้วที่ต่ำเช่น พอลิอีเทอร์ พอลิเอสเทอร์พอลิโออล หรือ พอลิอัลคิลไดออล ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ $400 - 5,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ในทางตรงกันข้ามส่วนประกอบแข็งนั้นมีอุณหภูมิลายแก้วที่สูงอย่างเช่น ไอโซไซยานเนต เป็นต้น



รูปที่ 2.5 ส่วนนิ่ม (Soft segment) และส่วนแข็ง (Hard segment) ของพอลิยูรีเทน

2.4.1 ชนิดของพอลิยูรีเทน

พิจารณาสมบัติเฉพาะของพอลิยูรีเทนและการใช้ประโยชน์ ทำให้สามารถแบ่งชนิดของพอลิยูรีเทนออกได้เป็น 2 ชนิดหลักๆคือพอลิยูรีเทนโฟมและพอลิยูรีเทนแข็ง

2.4.1.1 พอลิยูรีเทนโฟม (Polyurethane Foam) [22]

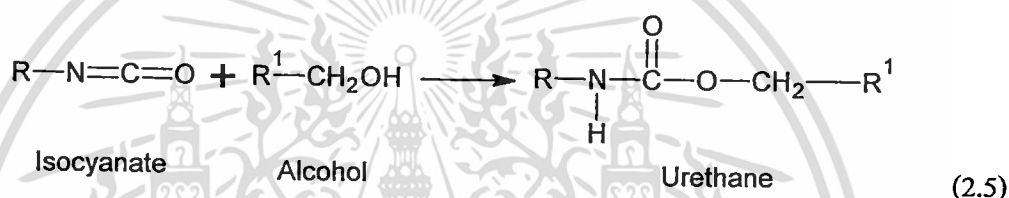
พอลิยูรีเทนโฟมมีการใช้งานประมาณ 90 % พอลิยูรีเทนทั้งหมด การผลิตโฟมครั้งแรกผลิตโดย Otto Bayer ปี 1947 ในพอลิยูรีเทนโฟมชนิดยืดหยุ่นนั้นหมู่ไฮโดรเจนที่ว่องไวคือ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายอย่างเช่น พอลิอีเทอร์ พอลิเอสเทอร์ หรือ พอลิไดอินที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ปลายซึ่งถูกทำปฏิกิริยากับ ไอโซไซยานเนตดังปฏิกิริยาที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของการเกิด พอลิเมอร์แบบเติม (Addition Polymerization) ทั้งนี้การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมชนิดนั้น ระหว่างกระบวนการสัมพันธ์กับสองปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกัน ปฏิกิริยาการเกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พอลิเมอร์ (Gelling Reaction) และปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ (Blowing Reaction) ซึ่งอธิบายด้านล่าง

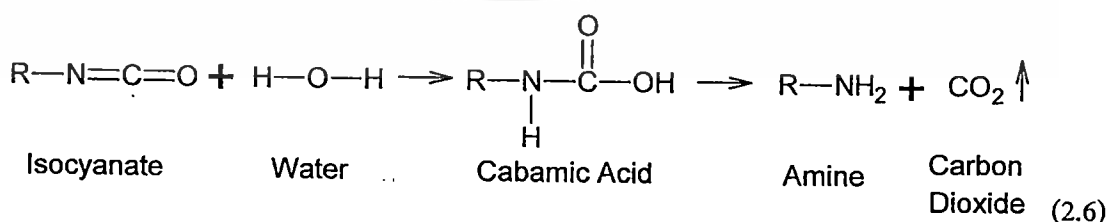
ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization Reaction)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติมระหว่างไอโซไซยานเนตและพอลิแอล เรียกว่าปฏิกิริยานี้ว่า “Gelling Reaction” ดังสมการที่ 2.5 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Tertiary Amine และ Tin catalyst ช่วยเร่งปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยานเนต (-N=C=O-) และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (-OH) ให้เกิดดียิ่งขึ้น ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของไอโซไซยานเนตและพอลิแอล ทั้งนี้ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นแบบคายความร้อนและเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน เกิดการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ และเกิดเป็นโครงข่ายพันธะโควาเลนต์ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์



ปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส (Gas-Producing Reaction)

ในกระบวนการเกิดโฟมเนื้อของพอลิเมอร์จะต้องมีการขยายตัวหรือการเกิดการเป่า (Blow) เป็นโฟมขึ้น สำหรับโฟมพอลิยูรีเทนนั้นแก๊สที่ใช้เป็นสารในการเกิดโฟมคือ CO₂ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยานเนต (NCO) กับน้ำ (H₂O) ดังสมการที่ 2.6 ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “Blowing Reaction” ทั้งนี้ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับน้ำนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะการปล่อยแก๊สและความร้อนเท่านั้น แต่จะมีผลกับการเชื่อมต่อของพันธะระหว่างพอลิเมอร์ ทั้งพันธะโควาเลนต์และพันธะไฮโดรเจน ในสายโซ่ของพอลิเมอร์อีกด้วย



โดยทั่วไปแล้วพอลิยูรีเทน โฟมนั้นมีด้วยกันสองแบบคือ แบบยืดหยุ่น และแบบแข็ง แต่อย่างไรก็ตามหากมองในแง่ของการใช้งานนั้น สามารถแบ่งออกเป็นสามชนิดดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. พอลิยูรีเทนโฟมแบบยืดหยุ่นความหนาแน่นต่ำ (Low density flexible foams)

โฟมชนิดนี้มีความหนาแน่นอยู่ในช่วง $10 - 80 \text{ kg.m}^{-3}$ เป็นโฟมที่ทำจากพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางน้อยและมีลักษณะเป็นแบบโฟมเซลล์เปิด และไม่มีผนังเซลล์กั้นระหว่างเซลล์ ซึ่งเป็นผลจากความต่อเนื่องในเนื้อโฟม จึงส่งผลให้อากาศสามารถซึมผ่านภายในโครงสร้างได้ง่ายและรวดเร็ว โฟมชนิดนี้เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง การนำมาใช้งานจึงเหมาะสำหรับการนำมาใช้ทำเบาะนั่ง เบาะรถ แผ่นโฟม เป็นต้น

2. พอลิยูรีเทนโฟมแข็งความหนาแน่นต่ำ (Low density Rigid foams)

เป็นโฟมที่มีการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ที่มากและโดยทั่วไปมีโครงสร้างแบบเซลล์ปิด และมีความหนาแน่นประมาณ 28 ถึง 50 kg.m^{-3} แต่ละเซลล์ของโฟมถูกแยกออกจากกันด้วยผนังเซลล์ ซึ่งปิดกั้นการไหลผ่านของอากาศ จึงมีสมบัติจึงมีความแข็งแรงและทนต่อแรงสูงและน้ำหนักเบา ประกอบกับมีความเป็นฉนวนที่ดี โดยทั่วไปเซลล์โฟมนั้นประกอบไปด้วยแก๊สผสมขึ้นกับธรรมชาติของพอลิเมอร์และสัมพันธ์กับสัดส่วนของโฟม ซึ่งเป็นผลให้โฟมจะมีความสามารถในการนำความร้อนที่แตกต่างกัน ได้มีการนำมาใช้งาน เพื่อให้ประสิทธิภาพของการเป็นฉนวนที่ดี โฟมที่ได้จะต้องมีประมาณ 90% เป็นเซลล์ปิด ซึ่งลักษณะดังที่กล่าวมาเหมาะแก่การนำมาทำชิ้นส่วนเครื่องบิน และเรือ ที่สำคัญคือมีสมบัติในการนำความร้อนต่ำมาก จึงมักใช้เป็นฉนวนสำหรับอาคาร รถขนส่งของแช่เย็น ชิ้นส่วนรถยนต์ ตู้เย็น โฟมหลังคาผนังอาคาร เป็นต้น

3. พอลิยูรีเทนโฟมยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง (High density flexible foams)

พอลิยูรีเทนโฟมชนิดยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง ซึ่งเป็นโฟมที่มีความหนาแน่นมากกว่า 100 kg.m^{-3} ซึ่งประกอบด้วยเซลล์ฟลิกนิง (Self-skinning) และไมโครเซลลูลาร์อีลาสโตเมอร์ (Microcellular elastomer) เหมาะสำหรับใช้ทำแม่พิมพ์ โดย self-skinning มีการใช้ประโยชน์ใช้ทำแม่พิมพ์มีสองชนิดคือ มีเซลล์เปิดที่ตรงกลางและมีความหนาแน่นประมาณ 450 kg.m^{-3} และอีกอย่างคือเป็นเซลล์เปิดมาก หรือ ไมโครเซลลูลาร์ ที่ตรงกลางและมีความหนาแน่นประมาณ 500 kg.m^{-3} นอกจากนี้ไมโครเซลลูลาร์อีลาสโตเมอร์เป็นอีกทางเลือกที่มีความหนาแน่นในช่วง $400-800 \text{ kg.m}^{-3}$ และโดยส่วนใหญ่เป็นแบบเซลล์ปิด การประยุกต์ใช้ self-skinning โฟมและไมโครเซลลูลาร์อีลาสโตเมอร์คือใช้เป็นแม่พิมพ์สำหรับ บุนวมและตกแต่งยานพาหนะ เป็นต้น

2.4.1.2 พอลิยูรีเทนแบบแข็ง (Solid Polyurethane)

เช่นเดียวกับพอลิยูรีเทนโฟม พอลิยูรีเทนแบบแข็งนั้นเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตและพอลิออลเพียงแต่ไม่มีการเติมสารเกิดฟองลงไปในปฏิกิริยา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบแข็งนั้น ได้แก่ สารยึดติด สารเคลือบผิว และอีลาสโตเมอร์ ซึ่งนำมาประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ ซึ่งแบ่งชนิดของพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งตามการใช้งานดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (Polyurethane elastomers)

โดยส่วนใหญ่พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์มีความสามารถต้านทานต่อน้ำมัน น้ำมันปิโตรเลียม และสารละลายที่ไม่มีขั้ว และทนต่อการขีดข่วน ซึ่งเหมาะในงานที่ต้องการสมบัติเฉพาะทั้งนุ่มและแข็ง ยืดหยุ่นสูงหรือต่ำ ของแข็งหรือเซลลูลาร์ เป็นต้น

ชนิดของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ในทางการค้านั้นประกอบด้วย เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในรูปของเทอร์โมพลาสติก แม่พิมพ์อีลาสโตเมอร์ที่ได้จากการผสมและหล่อขององค์ประกอบที่ว่องไว อีลาสโตเมอร์กไฟเบอร์ และ อีลาสโตเมอร์เคลือบผิว ซึ่งโดยรวมแล้วมีสมบัติแบบยางพอลิยูรีเทนสามารถใช้ทดแทนในอุตสาหกรรมยางได้

โดยส่วนใหญ่พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์นั้นประกอบด้วยองค์ประกอบเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีส่วนนุ่มและส่วนแข็ง โคนส่วนนุ่มคือสายโซ่ของพอลิอีเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์ ส่วนแข็งคือ องค์ประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ไอโซไซยาเนตและ ไดออลหรือไดอามีน โดยทั่วไป อีลาสโตเมอร์นั้นเหนียว ต้านทานการขีดข่วน ต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขั้ว

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (TPU) โดยทั่วไปเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (TPE) หรือยางเทอร์โมพลาสติก [8, 9] เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่รวมเอาสมบัติของยางและพลาสติกเข้าด้วยกัน TPE จะมีสมบัติคล้ายยางเทอร์โมเซต (Thermoset rubber) คือมีสมบัติพลาสติก โดยทั่วไป TPE จะสามารถเปลี่ยนแปลงรูปได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำจากภายนอก และสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อแรงกระทำนั้นหมดไป ในขณะที่เดียวกัน TPE ก็มีสมบัติของเทอร์โมพลาสติกด้วย โดยจะหลอมได้เมื่อได้รับความร้อนและจะกลับมาแข็งตัวเมื่อเย็นลง จึงสามารถทำการขึ้นรูป TPE ได้ด้วยกระบวนการทางความร้อนทั่วไปที่ใช้ในการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกได้ เช่น กระบวนการอัดรีด (Extrusion) กระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) เป็นต้น ดังนั้นเราสามารถนำ TPE ที่ใช้แล้วมารีไซเคิล หรือนำเศษยาง (Scrap) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปมาขึ้นรูปใหม่ได้ ซึ่งต่างจากยางเทอร์โมเซตที่ไม่สามารถนำมารีไซเคิลได้ โดยเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (TPU) เป็น TPE ประเภทโคพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากและจัดเป็นชนิดแรกที่ถูกคิดค้นขึ้นในเชิงพาณิชย์ TPU นั้นจะประกอบไปด้วยพอลิยูรีเทนเป็นส่วนประกอบที่แข็ง (Hard segment) และพอลิอีเทอร์เป็นส่วนประกอบที่อ่อน (Soft segment) สมบัติเด่นของ TPU คือมีความทนทานต่อการขีดสีและการฉีกขาดได้ดีมากเหนียวและแข็งแรงทนทาน มีความยืดหยุ่นแม้ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ทนต่อตัวทำละลายและสารไฮโดรคาร์บอน (TPU ประเภทพอลิเอสเทอร์) ทนต่อน้ำและไม่เกิดเชื้อรา (TPU ประเภทพอลิอีเทอร์) TPU จึงนิยมนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์กันกระแทก ลูกกอล์ฟ เฟือง ท่อส่งน้ำมันและสารเคมี ปะเก็น (Gasket) ยางกันรั่วซึม ในเครื่องจักรต่างๆ เป็นต้น

Cast polyurethane elastomer สามารถทำโดยการผสมและเทสารที่ได้ลงในเบ้าหล่อ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยสายโซ่ตรงของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์และมีสมบัติทางกายภาพคล้ายกับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

Polyurethane fibre (Spandex) [25] พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ไฟเบอร์เตรียมได้จากการปั่น (spinning) โดยใช้ตัวทำละลายซึ่งโดยทั่วไปใช้เป็น ไดเมทิลฟอมาไมด์ (Dimethylformamide, DMF) หรือ จากการอีตริคด้วยอีลาสโตเมอร์หลอม กระบวนการที่มีสารละลายนั้นประกอบด้วยสองรูปแบบ อย่างแรกคือมีการใช้อีลาสโตเมอร์ที่เตรียมเสร็จแล้วละลายในตัวทำละลายพร้อมกับไฟเบอร์และดึงเอาตัวทำละลายออกในภายหลัง อย่างที่สองคือการนำไอโซไซยานาตและพอลิออลผสมใน DMF และปั่นกวนไฟเบอร์เข้ากับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแล้วผลิตภัณฑ์ดังกล่าวใช้เป็นเครื่องนุ่งห่ม โดยที่ไฟเบอร์นี้จะมีการใช้แทนยางธรรมชาติ

Elastomeric Polyurethane coating สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์มีความต้านทานต่อการขีดข่วนและเปราะเปื้อนต่อสิ่งสกปรกสูง ทำให้มีการนำมาใช้เป็นสารเคลือบผ้าหนัง วัสดุต้านทานน้ำ และงานตกแต่งที่ต้องการความสวยงาม นอกจากนี้การเคลือบผิวบางๆ เป็นที่นิยมใช้เพื่อปรับปรุงพื้นผิวและตกแต่งผ้าหรือสิ่งทอ อีกทั้งพอลิเมอร์มีรูพรุน (Poromeric material) คือ ไมโครพอร์สพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ใช้สำหรับเคลือบลงบนสิ่งทอ และใช้ทำเป็นรองเท้า เป็นต้น

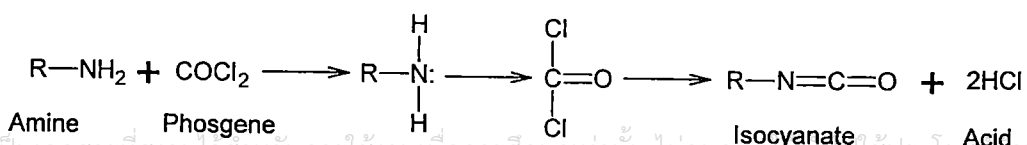
2. สารยึดติด สารเคลือบผิว กาว สี (Adhesives, binders, coating and paint)

พอลิยูรีเทนได้มีการนำมาใช้ในงานเคลือบแบบฟิล์มบางและยึดหยุ่นสำหรับสิ่งทอและการใช้งานดังกล่าวจะให้การป้องกันแรงขีดข่วนของพื้นผิวอย่างเช่นพื้นหรือผิวของเครื่องบิน และมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในงานที่ต้องการรายละเอียดของยานพาหนะ นอกจากนี้พอลิยูรีเทนสามารถรวมกับวัสดุอื่นเพื่อเสริมความแข็งแรง ด้านทานการขีดข่วน และยึดติดกับพื้นผิว หรือเพื่อการใช้งานที่อุณหภูมิที่กว้าง

2.4.2 วัสดุดิบ

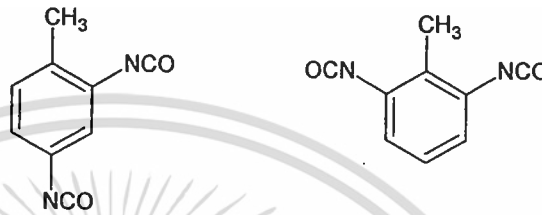
2.4.2.1 ไอโซไซยานาต (Isocyanate)

ไอโซไซยานาตประมาณ 95% ของไอโซไซยานาตที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือโทลูอินไดไอโซไซยานาต (TDI) และ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานาต (MDI) ซึ่งการเตรียมไอโซไซยานาตนั้นทำได้จากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบเอมีนกับฟอสจีนเกิดเป็นไอโซไซยานาตกับกรด ดังแสดงในสมการที่ 2.7



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นใดไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. โทลูอีนไดไอโซไซยานेट (Toluene diisocyanate, TDI) การผลิตสารนี้เกิดจากปฏิกิริยาของไดอะมีโนโทลูอีน (Diamino toluene) กับฟอสจีน (Phosgene) โดย TDI จะเกิดปฏิกิริยากับพอลิเอเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์พอลิโออลที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน และโดยทั่วไปในทางพาณิชย์พบว่า TDI ที่นำมาใช้เป็นของผสมที่มีอัตราส่วนของ 2,4 และ 2,6 ไอโซเมอร์ TDI เท่ากับ 80:20 และ 65:35 ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างของ TDI แสดงดังรูปที่ 2.6



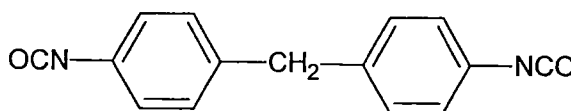
2,4 - TDI

2,6 - TDI

รูปที่ 2.6 ไอโซเมอร์ของ TDI [18]

เนื่องจาก TDI เป็นสารที่ระเหยได้ง่ายเพราะมีความดันไอสูง ซึ่งเกิดอันตรายจากการเกิดไฟไหม้ได้ง่าย ส่งผลทำให้การขนส่งและจัดเก็บทำได้ยาก ด้วยเหตุนี้ปัจจุบันจึงนิยมหันมาใช้ MDI มากกว่าเนื่องจากมีความดันไอที่ต่ำและอันตรายน้อยกว่า

2. ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานेट (Diphenylmethane diisocyanate, MDI) เกิดจากการปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ของ แอนนิลิน (Aniline) และฟอมาลดีไฮด์ (Formaldehyde) ได้เป็นไดฟีนิลมีเทนไดเอมีน (Diphenylmethane diamine) จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับฟอสจีน (Phosgene) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น MDI บริษัทที่มีลักษณะเป็นผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเหตุนี้เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้ประโยชน์จึงต้องค่อยๆให้ความร้อนในการปรับเปลี่ยนรูปไปเป็นรูปแบบที่ต้องการ ซึ่งจะได้เป็นได้เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง โดยทั่วไปในทางพาณิชย์ที่พบบ่อยคือ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานेट (4,4 diphenylmethane diisocyanate) โดยโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างของ MDI [18]

2.4.2.2 พอลิโออล (Polyol)

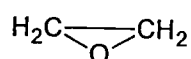
พอลิโออลเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวบนโครงสร้าง ซึ่งก็คือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในปัจจุบันอยู่ที่ใช้ในการบวนการผลิตพอลิยูรีเทนนั้น มีสองชนิดที่สำคัญคือ พอลิอีเทอร์พอลิโออลและพอลิเอสเทอร์พอลิโออล ซึ่งรายละเอียดของพอลิโออลที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 รายละเอียดเชิงพาณิชย์ของพอลิโออลแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล [4]

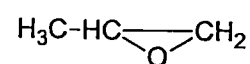
Alcohol	Chemical Structure	Functionality
Ethylene glycol [EG]	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
Diethylene glycol [DEG]	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
Glycerol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	3
Trimethylol propane[TMP]	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	3
Pentaerythritol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	4
Sorbitol	$\text{HO}-\text{CH}_2-[\text{CHOH}]_4-\text{CH}_2-\text{OH}$	5

1. พอลิอีเทอร์ พอลิโออล (Polyether Polyols)

ประมาณ 90% ของพอลิโออลที่นำมาใช้ผลิตโฟมพอลิยูรีเทน เป็นพอลิอีเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายเนื่องจากมีราคาต่ำและง่ายต่อการผลิตเนื่องจากมีความหนืดที่ต่ำ จึงเหมาะแก่การทำให้พอลิยูรีเทนโฟมที่ผลิตได้มีความความยืดหยุ่นและความต้านทานต่อการแยกสลายด้วยน้ำดีกว่าโฟมที่ผลิตจากพอลิเอสเทอร์พอลิโออล ทั้งนี้สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของอัลคิลีนออกไซด์โดยใช้พอลิฟังก์ชันแนลหรือ initiator จึงมีการนำเอทิลีนและโพรพิลีนออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.8 มาใช้ในกระบวนการผลิตพอลิโออลชนิดนี้มากที่สุด



เอทิลีนออกไซด์



โพรพิลีนออกไซด์

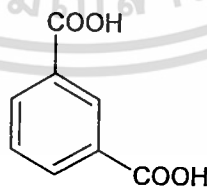
รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ [18] ขนด้านการค้า เอกสารนี้เป็นเอกสารเชิงพาณิชย์ที่มีการคุ้มครองสิทธิบัตร ไม่ควรนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. พอลิเอสเทอร์พอลิโออล (Polyester Polyols)

โดยทั่วไปเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิอีเทอร์พอลิโออลจะพบว่าพอลิเอสเทอร์พอลิโออล มักจะมีใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนมากกว่า ทั้งนี้โพลิที่ผลิตจากพอลิเอสเทอร์พอลิโออลจะมีสมบัติทางกลที่ดี และการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้น้อย ด้วยเหตุนี้จึงเป็นวัตถุดิบที่มีราคาแพงกว่า อีกทั้งมีความหนืดที่มากเมื่อเทียบกับพอลิอีเทอร์จึงทำให้ยากต่อการดูแล ดังนั้นจึงมีการนำมาปรับปรุงเพื่อผลิตเป็นโพลิที่มีลักษณะสมบัติดีขึ้นพบว่าโดยส่วนใหญ่จะนำมาใช้ในการผลิตโพลิประเภทยืดหยุ่นซึ่งนำมาใช้ประโยชน์ในการผลิตเสื้อผ้า เบาะรถ เพราะว่าพอลิเอสเทอร์มีความสามารถในการขยายตัวที่ดีและทนต่อการชักล้างด้วยตัวทำละลาย และการปรับปรุงให้มีลักษณะสมบัติเป็นโพลิแข็งที่มีความทนทานต่อความร้อน รวมไปถึงการผลิตวัสดุลดแรงกระแทก มักจะใช้พอลิเอสเทอร์พอลิโออล ทั้งนี้สารดังกล่าวสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาควบแน่นระหว่าง ไดออล (Diols) หรือไตรออล (Triols) กับกรดคาร์บอกซิลิก (Dicarboxylic acid) ดังรูปที่ 2.9

3. สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxyl Terminate Hydrocarbon)

สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย มีลักษณะคล้ายกับยางเหลว สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเรดิคัล (Radical Polymerization) ของไดอีน อย่างเช่นพอลิบิวทาไดอีนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTPB) ซึ่งสารดังกล่าวเป็นพอลิโออลที่มีการใช้ในเชิงพาณิชย์ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบเรดิคัล ของ บิวทาไดอีนสารดังกล่าวถูกนำมาเป็นสารตั้งต้นสำหรับการผลิตเป็นพอลิยูรีเทน โดยมีการใช้งานที่หลากหลายอย่างเช่น เป็นสารยึดติด สารเคลือบผิว หรือเตรียมเป็นพอลิยูรีเทน โฟม เป็นต้น



m Phthalic acid

รูปที่ 2.9 อลิฟาติกส์และอะโรมาติกส์กรดคาร์บอกซิลิกในการผลิตพอลิเอสเทอร์พอลิโออล [18]

4. พอลิโออลจากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติ (Renewable Source Polyol)

พอลิโออลชนิดนี้ผลิตจากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติซึ่งเป็นวัสดุที่ยั่งยืน โดยจะนำมาใช้เพื่อทดแทนแหล่งวัตถุดิบที่ได้จากกระบวนการทางปิโตรเคมี ซึ่งปัจจุบันที่นิยมนำมาผลิต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นพอลิออลคือ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ซึ่ง โมเลกุลดังกล่าวประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและพันธะคู่ของ กรดไขมัน ซึ่งพันธะคู่นี้เองสามารถเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ หรือเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวอย่างเช่นหมู่ไฮดรอกซิลได้อีกด้วย ยกตัวอย่างเช่น การเตรียมพอลิเอเทอร์พอลิออลจากกรดไขมันและน้ำมัน พอลิออลจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น

2.4.2.3 สารเติมแต่ง (Additive)

ในการเตรียมพอลิยูรีเทนนั้นต้องเติมสารเติมแต่งเพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของพอลิยูรีเทน อย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารคงรูป สารเกิดฟอง สารต้านการติดไฟ และสารป้องกันการเสื่อมสลายของพอลิยูรีเทนจากความร้อนหรือแสง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเติม สารพวกฟิลเลอร์ (Filler) และพิกเมนต์ (pigment) และสารเติมแต่งอื่นๆตามความต้องการของผู้ใช้งาน

2.4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำเพื่อช่วยเรื่องการฟุ้งตัวของโฟม (Blowing Catalyst) จะเป็นพวก Tertiary Amine และตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับพอลิออลเพื่อช่วยเรื่องการเกิดเป็นพอลิเมอร์โฟม (Jelling Catalyst) จะเป็นพวกตัวเร่งโลหะผสมอย่างเช่น Dibutyl Tin Diluarate เป็นต้น

2.4.2.5 สารเชื่อมโยงพันธะ (Cross-linker)

เป็นสารจำพวกพอลิออลที่มี functional น้อยๆและมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาอยู่ 2 หมู่เช่น ไกลคอล ไดอะมิน หรือไฮดรอกซิลเอมีน เป็นต้น สารเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตจะเกิดพันธะยูรีเทนและพอลิยูรีเทนในโครงสร้างของโฟมพอลิยูรีเทน เนื่องจากตัวนี้มีหน้าที่คอยเชื่อมโยงสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่เป็นระเบียบให้เรียงตัวกันอย่างมีระเบียบ จึงทำให้โฟมที่ได้มีความแข็งแรงยิ่งขึ้น

2.4.3 วิธีการเตรียมพอลิยูรีเทน

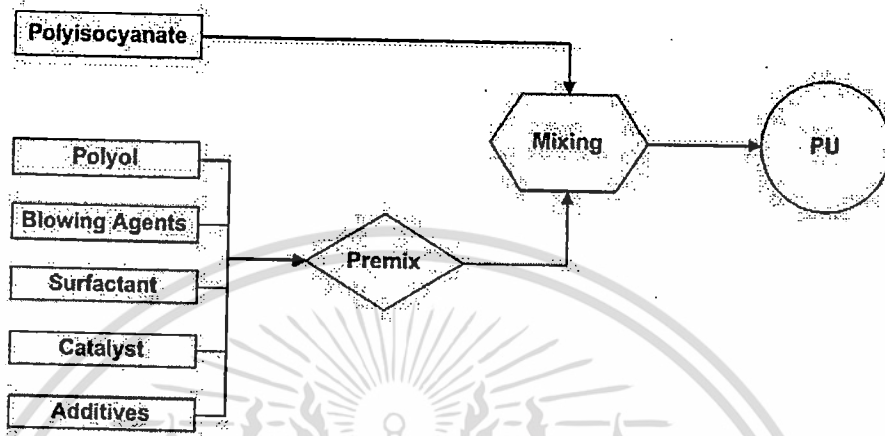
พอลิยูรีเทนนั้นการเกิดจากทั้งปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติม (Addition) และแบบควบแน่น (Condensation) ในคราวเดียวกัน การวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทน โดยไม่ใช้ตัวทำละลายนั้นมีการใช้งานทั้งการเตรียมพอลิยูรีเทน โฟมแบบยืดหยุ่นและแบบแข็ง อีลาสโตเมอร์ และเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ซึ่งมีด้วยกันสองวิธีคือ one-shot process และ prepolymer process

2.4.3.1 One-shot method

เป็นวิธีการที่ให้อปฏิกิริยาต้องเกิดอย่างรวดเร็ว ทำให้ระบบนี้ต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย โดยทั่วไปวิธีการนี้ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน โฟมและพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ เป็นการผสมโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นหลักคือ ไอโซไซยานาตและพอลิออล พร้อมๆกันกับการเติม สารเกิดโฟม ตัวเร่งปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารเติมแต่งอื่นๆ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบคายความร้อนอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้เห็นไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้ถือว่าผิดกฎหมาย
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

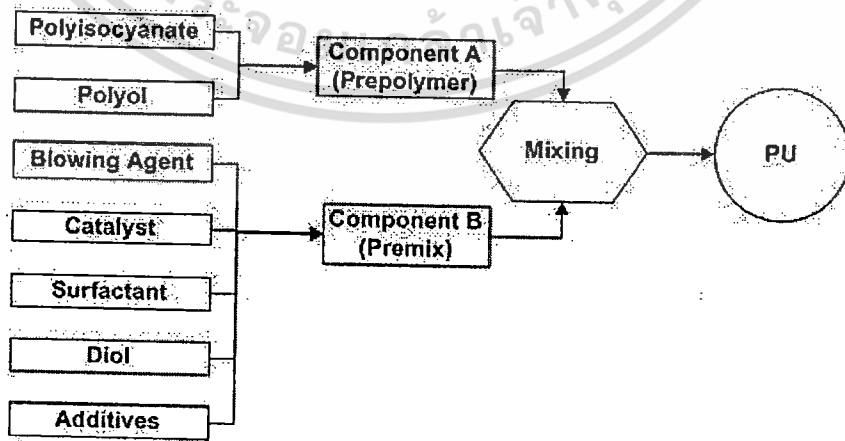
ส่วนมากแล้วปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาภายใน 2-30 นาที และจะได้พอลิยูรีเทนสำเร็จด้วยเวลา 24 - 48 ชั่วโมง โดยส่วนมากแล้ววิธีกรรมนี้จะใช้สำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นซึ่งแผนภาพกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ One-shot method [28]

2.4.3.2 Prepolymer method

เป็นกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนโดย เตรียมเป็นพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer) คือขั้นแรกจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตและพอลิออลซึ่งโดยทั่วไปใช้พอลิเอเทอร์ไดออล (Polyetherdiol) เกิดปฏิกิริยาเป็นรูปของ isocyanate - terminate polyether จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิวที่มีการผสมกันก่อนแล้ว จึงเกิดได้เป็นพอลิยูรีเทนซึ่งแผนภาพกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ Prepolymer method [28] ด้านการค้า เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 2.11 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid)[16]

ของไหลเหนือวิกฤต (SCF) คือสารประกอบที่มีสถานะเหนืออุณหภูมิวิกฤต (T_c) และความดันวิกฤต (P_c) ตารางที่ 2.3 แสดงสถานะวิกฤตของสารต่างๆ ที่มีการนำมาใช้ใน SCF เทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง อย่างเช่น ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการสกัดสารอินทรีย์แทนที่ตัวทำละลายอินทรีย์ และถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมี อย่างเช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ เป็นต้น จะเห็นได้ว่า CO_2 ถูกเลือกนำมาใช้งานจากมีอุณหภูมิวิกฤตมากกว่าอุณหภูมิห้องเพียงเล็กน้อย และความดันวิกฤตที่ต่ำ ทำให้ประหยัดพลังงานในกระบวนการ นอกจากนี้ คาร์บอนไดออกไซด์นั้นยังมีสมบัติคือ ไม่ติดไฟ ไม่เป็นอันตราย ที่สำคัญคือมีราคาที่ถูกถึงแม้ว่าฟลูออโรฟอร์ม (CHF_3) และ ไดฟลูออโรมีเทน (CH_2F_2) จะมี T_c และ P_c ที่ต่ำกว่าแต่สารทั้งสองมีราคาที่แพงกว่า CO_2

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติวิกฤตของสารบริสุทธิ์ชนิดต่างๆ [16]

สารประกอบ	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	P_c (bar)	ρ_c ($\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)
CH_4	-82.5	46.4	0.16
CHF_3	26.2	48.5	0.62
CH_2F_2	78.1	57.8	0.42
NH_3	132.5	112.8	0.24
CO_2	31.1	73.8	0.47
H_2O	374.2	220.5	0.32
C_2H_6	32.4	48.8	0.20

โดยทั่วไปของไหลเหนือวิกฤตนั้น มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างทั้งของเหลวและแก๊สดังตารางที่ 2.4 ซึ่งได้แสดงเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของสารบริสุทธิ์ที่สถานะต่างๆ ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นของ SCF มีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของของเหลวแต่มากกว่าแก๊สถึงสองเท่า แสดงให้เห็นว่าของไหลเหนือวิกฤตนั้นมีความสามารถในการละลายที่ดี เหมาะแก่การนำไปใช้เพื่อสกัด และมีความหนืดระหว่างของเหลวและแก๊ส และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊สซึ่งทำให้ของไหลเหนือวิกฤตนั้นมีการแพร่ที่ดีเข้าไปในเนื้อของสารต่างๆ โดยสมบัติทั้งสามประการดังกล่าวนี้แปรผันกับความดันและอุณหภูมิซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการที่ใช้งาน

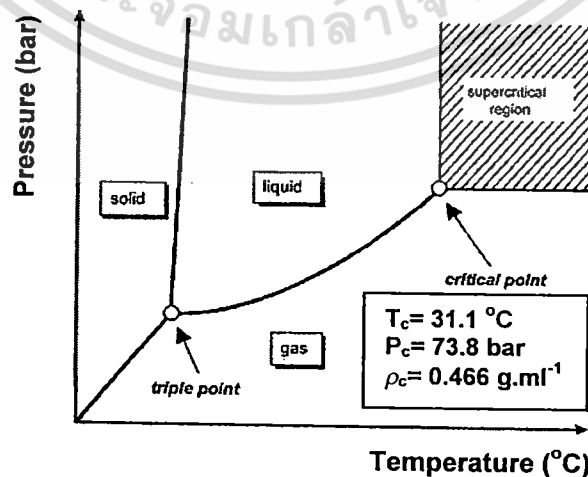
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของ แก๊ส ของไหลเหนือวิกฤต และของเหลว [16]

สมบัติทางกายภาพ (หน่วย)	แก๊ส	ของไหลเหนือวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	10^{-3}	0.2	1
ความหนืด ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
สัมประสิทธิ์การแพร่ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.1	10^{-3}	5×10^{-6}

2.5.1 การประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตกับปฏิกิริยาเคมี

การใช้ประโยชน์จากของไหลเหนือวิกฤตเป็นสื่อ (Media) ในปฏิกิริยาเคมีเริ่มมีความน่าสนใจ นำมาทดแทนตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีอันตราย โดยใช้ข้อดีของการประพฤติตัวเป็น gas-like และ liquid-like ซึ่งสมบัติ liquid-like นี้เองจะเป็นจุดแข็งที่ดีโดยเป็น บ่งชี้ถึงสมบัติความหนาแน่นซึ่งจะสอดคล้องกับสมบัติค่าการละลายของของไหลเหนือวิกฤต และสามารถควบคุมได้ โดยการควบคุมความดันของระบบ ที่สำคัญสามารถแยกสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของไหลเหนือวิกฤตได้ง่าย

ของไหลเหนือวิกฤตมีความน่าสนใจสำหรับปฏิกิริยาทางเคมีเพราะว่าความพิเศษของสมบัติเฉพาะ โดยส่วนใหญ่สมบัติที่สำคัญคือสมบัติทางกายภาพ และสมบัติการถ่ายเทมวล ซึ่งมีอิทธิพลโดยตรงกับปฏิกิริยาทางเคมี คือเป็นตัวกลางระหว่างของเหลวและแก๊ส โดยทั่วไปสารตั้งต้นและของไหลเหนือวิกฤตจะสังเกตเห็นได้เป็นวัฏภาคเดียวกัน ของไหลเหนือวิกฤตแสดงสมบัติของวัฏภาคแก๊ส โดยสามารถละลายเข้ากับแก๊สอื่น ได้ดี มีความหนืดที่ต่ำ และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูง ด้วยเหตุนี้เองจะช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายเทความร้อน และสคัญสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดเร็วของไหลเหนือวิกฤตเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับปฏิกิริยาเคมีสำหรับปฏิกิริยา Diffusion-control ที่เกี่ยวข้องกับระบบแก๊สอย่างเช่น ไฮโดรเจนและออกซิเจน [5]



รูปที่ 2.12 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์ [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂)

แผนภาพแสดงเฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) บริสุทธิ์ดังรูปที่ 2.12 แสดงสถานะของ CO₂ เป็นฟังก์ชันของความดันและอุณหภูมิ สถานะของแข็ง ของเหลวและก๊าซถูกแยกออกจากกันด้วยเส้นหลอมเหลว (Melting line) เส้นการระเหิด (Sublimation line) และเส้นการระเหย (Evaporation line) ตามลำดับ จุดสมมูลที่มีสามสถานะคือจุดสามร่วม (triple point) โดยจุดวิกฤตคือจุดที่มีอุณหภูมิมากกว่าเส้นระเหยเรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (T_c) เท่ากับ 31.1 °C และความดันวิกฤต (P_c) เท่ากับ 73.8 bar

2.5.2.1 การใช้ประโยชน์ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยา [26]

โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) นั้นจะมีความว่องไวและค่าการเลือกเกิดที่สูง ในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเนื้อเดียวนั้นจะมีความว่องไวที่น้อยกว่า แต่มีข้อดีคือแยกออกจะผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ Eckert และ Pollet ได้ศึกษาเทคนิคสำหรับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเนื้อเดียวโดยประยุกต์ใช้กับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยการปรับเปลี่ยนความดันของ CO₂ ในปฏิกิริยา นอกจากนี้ Toghiani และคณะได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นสื่อ (Media) ในกระบวนการออกซิเดชันของพันธะคู่ในไขมัน และได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดและอีพอกไซด์ (Epoxyde)

ข. วัสดุนาโนเทคโนโลยี

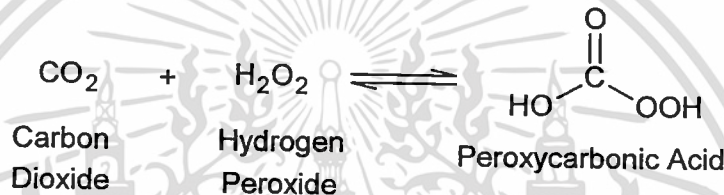
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีการใช้งานเป็นตัวทำละลายสำหรับกระบวนการผลิตวัสดุนาโน (Nanomaterial) อย่างเช่นแอโรเจล (Aerogel) ของ AlO₃, SiO₂, TiO₂ และ ZrO₂ เป็นต้น วัสดุนาโนเหล่านี้โดยทั่วไปจะมีสมบัติที่เด่น อย่างเช่น ขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวที่มากใช้ประโยชน์อย่างเช่นวัสดุไบโอ (biomaterial) และตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และเซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) นอกจากนี้ที่น่าสนใจคือการทำแห้งด้วย scCO₂ สำหรับการเตรียมแอโรเจล ซึ่งทำให้ได้พื้นที่ผิวที่สูงและสามารถคงโครงสร้างนาโนไว้ได้ เนื่องจาก scCO₂ นั้นมีคุณสมบัติแบบแรงดึงผิวที่ต่ำ

ค. ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์

ก่อนหน้านี้ De Simone และคณะ [26] ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า scCO₂ นั้นสามารถใช้เป็นสื่อ (Media) เพื่อช่วยสำหรับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งแบบ free-radical cationic และ step - growth นอกจากนี้พบว่าการก่อเกิดอนุมูลอิสระของ AIBN (Azobisisobutyronitrile) แสดงค่าผลสำเร็จใน scCO₂ มากกว่าในเบนซีนเนื่องจากผลของความหนืดของ scCO₂

ง. ปฏิกริยาออกซิเดชันในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การศึกษาปฏิกริยาออกซิเดชันใน $scCO_2$ มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่ง $scCO_2$ ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง (Media) ของปฏิกริยาทั้งแบบมีตัวเร่งปฏิกริยาและไม่มีปฏิกริยา [15, 17, 21] เมื่อไม่นานมานี้ Shane A. Nolen และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาปฏิกริยาออกซิเดชันของสารประกอบโอเลฟินส์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์ ($scCO_2$) โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกริยาและกรดเปอร์ออกซี ซึ่งในงานวิจัยนี้เขาได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและเป็นสารตั้งต้นของปฏิกริยาออกซิเดชันในเวลาเดียวกัน โดยปฏิกริยาที่เกิดขึ้นนั้น เป็นการทำปฏิกริยากันระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ปฏิกริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก [24]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ravindran และคณะ [11] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) โดยการใช้รังสี UV มาใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง (Depolymerization) จากนั้นนำยางที่ได้มาทำปฏิกริยากับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยใช้เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) หรือ เมทานอล (Methyl Alcohol) เป็นตัวกลาง ได้ผลเป็น HTNR ที่มีความเข้มข้นหมู่ไฮดรอกซิล (Functionality) น้อยกว่า 2 เล็กน้อย

Kebir N. และคณะ [2] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทน (PU) โดยใช้ cis-1,4-polyisoprene ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPI) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกริยาออกซิเดชันของ กรดเมทาคลอโรเปอร์เบนโซอิกกับ cis-1,4-polyisoprene โดยใช้ไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) เป็นตัวทำละลาย ได้ผลเป็นพอลิไฮโซพรีนที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์นี้มาทำปฏิกริยาคาร์บอกซิเลชัน (Carboxylation) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) โดยใช้ THF เป็นตัวกลาง ได้ผลเป็นพอลิไฮโซพรีนที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (CTPI) จากนั้นทำปฏิกริยาไฮดรอกซิเลชัน (Hydroxylation) ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ ($NaBH_4$) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วย NaCl และ $MgSO_4$ จากนั้นระเหยตัวทำละลายด้วยการอบ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น HTPI ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $1,600 \text{ g.mol}^{-1}$ จากนั้นนำ HTPI ไปทำปฏิกริยากับ โทลูอินไดไอโซไซยานาต (TDI) ได้เป็นพอลิยูรีเทน (PU)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Phetphaisit, C.W. และคณะ[5] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CTNR) โดยการทำปฏิกิริยาจะใช้ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิเดชัน (ELNR) ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ (Epoxidation) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_2IO_6) จากนั้นนำยาง LENR ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CTNR

P. Kimpituksa และ K. Teykeaw [20] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจากตำแหน่งปลายจากการตัดสลายน้ำยางโปรตีนต่ำและจากนั้นประยุกต์ใช้ในการทำโฟมพอลิยูรีเทน โดยขั้นแรกเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำจากการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ KAP 4.3G ที่อุณหภูมิ $37^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ปลายคาร์บอนิลจากการตัดสลายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วย 1 phr โฟแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับ 15 phr โพรพานอล ที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็น เวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นรีดิวซ์ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ปลายคาร์บอนิล ได้เป็นยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเหลวที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลด้วย 1 w/v% ของโซเดียมบอโรไฮไดรด์ใน THF ที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า HTNR ที่ได้ มีค่าไฮดรอกซิล 86.78 mgKOH/g และมีน้ำหนักโมเลกุล $17,000 \text{ g.mol}^{-1}$ เตรียมพอลิยูรีเทน โดยนำ HTNR ที่ได้ทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตชนิด TDI

Anuwat Saetung และคณะ[4] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทน โฟมจากยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) ซึ่งด้วยการนำยางธรรมชาติในรูปน้ำยางมาผ่านกระบวนการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันด้วยเปอร์แอซิด จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันเปิดวงอีพอกไซด์ให้เป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่คาร์บอนิลที่ปลาย (CTNR) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก และสุดท้ายจึงรีดิวซ์และไฮโดรไลซิสด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์และน้ำตามลำดับจะได้เป็น HTNR จากนั้นเตรียมเป็นพอลิยูรีเทน โฟมชนิดยืดหยุ่นด้วยเทคนิค one – shot method จาก HTNR ที่เตรียมได้

Shane A. Nolen และคณะ[24] ได้ศึกษาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของสาร โอเลฟินส์โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่รุนแรง และยังกระทบกับสิ่งแวดล้อมน้อยร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) ซึ่ง $scCO_2$ ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและสารตั้งต้นในเวลาเดียวกัน ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเกิดผ่านระบบแบบสองวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์และวัฏภาคที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ผลที่ได้นั้นสามารถให้หมู่เอพอกไซด์ออกมาปริมาณน้อยเนื่องจากสารตั้งต้นไม่ละลายเข้ากัน ควรมีการเติมตัวทำละลายร่วมจึงจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น

บทที่ 3

การทดลอง

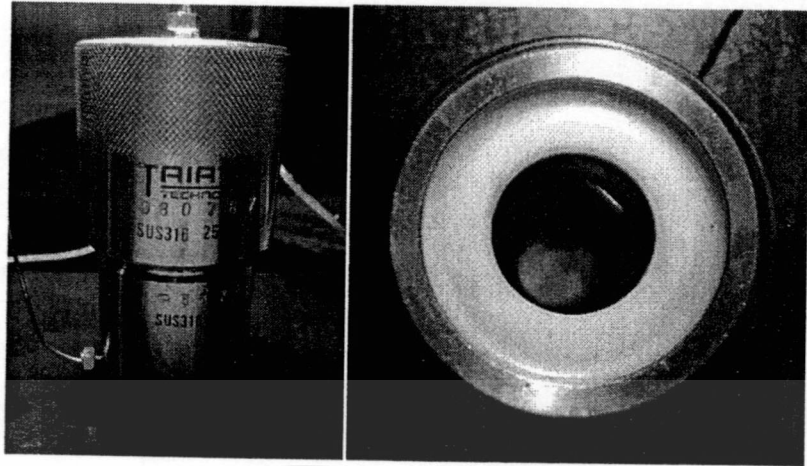
3.1 วัสดุและสารเคมี

1. ยางธรรมชาติ (STR-5L จาก MTEC)
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30% จาก Fluka)
3. โทลูอิน (AR GRADE ความบริสุทธิ์ 99 % จาก RCI Labscan)
4. คาร์บอนไดออกไซด์ (ความบริสุทธิ์ 99.95% จาก UIG)
5. คลอโรฟอร์ม (AR เกรด RCI labscan)
6. เมทานอล (AR GRADE ความบริสุทธิ์ 99.9 % จาก RCI Labscan)
7. เปอร์ไอโอดิกแอซิด (Periodic acid 99 % ACS Reagent)
8. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (Sodium borohydride 99% : NaBH_4)
9. โทลูอิน ไดไอโซไซยาเนต (TDI 80 , IRPC)
10. ไดบิวทิลทินไดลอเรต (Dibutyltin dilurate)
11. แมกนีเซียมซัลเฟต (MgSO_4)
12. เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran :THF)
13. ดีวเทอเรตคลอโรฟอร์ม (Deuterate chloroform : CDCl_3)
14. คลอโรฟอร์ม (Chloroform : CHCl_3)
15. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride : NaCl)
16. โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NaHCO_3)

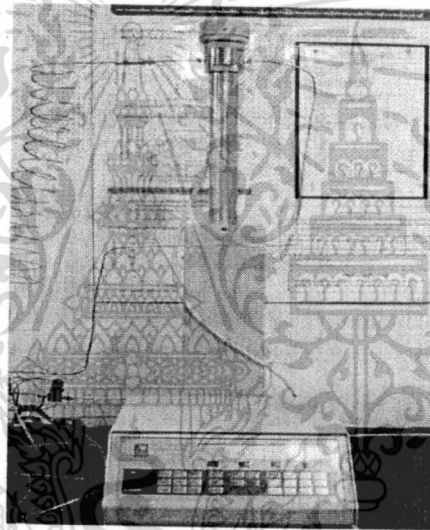
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ทำการวิจัย

1. เครื่องปฏิบัติการแบบกะทนความดันสูง (รุ่น Taiatsu Techno/Japan SUS316 ความจุ 15 ml ทนความดันสูงสุด 25 MPa อุณหภูมิ 100°C)
2. ปั๊มความดันสูง (ISCO Syringe Pump Model 260D/USA)
3. อุปกรณ์ให้ความร้อน (Yellow line)
4. น้ำมันซิลิโคนในภาชนะให้ความร้อน
5. เครื่องปั่นกวน
6. ขวดสามคอ
7. เทอร์โมมิเตอร์ชนิดกระเปาะ

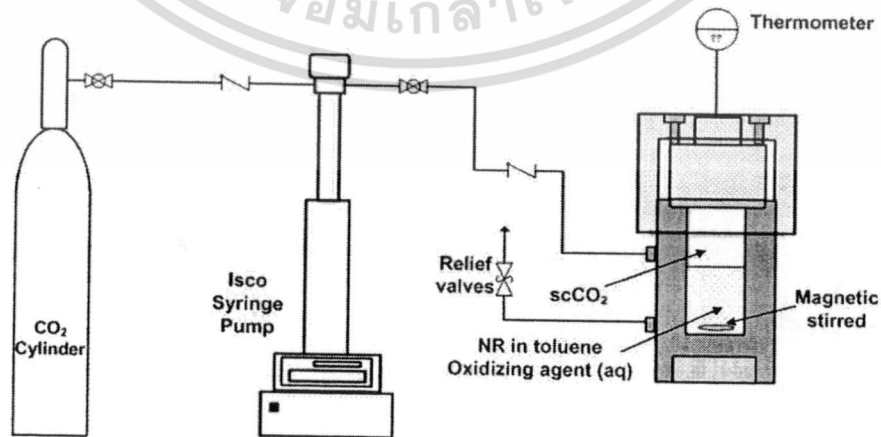
เอกสารนี้เป็นเอกสารเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง



รูปที่ 3.2 ป้อนความดันสูง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรูปที่ 3.3 แผนภาพอุปกรณ์การทดลองให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 ขั้นตอนการวิจัย

ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$

3.3.1 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือ

วิกฤต

1. เตรียมตัวอย่างยางธรรมชาติ STR-5L ละลายด้วยโทลูอีนจนมีความเข้มข้น 0.02% w/v
2. บรรจุสารละลายยางธรรมชาติในข้อ 1 ปริมาตร 5 ml ผสมกับ H_2O_2 10 phr ลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงดังรูปที่ 3.1 ปั่นกวนตลอดเวลาด้วย Magnetic stirrer ด้วยความเร็วรอบ 720 rpm ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $60^\circ C$
3. จากนั้นทำการอัดแก๊ส CO_2 จนมีความดันคงที่ 120 bar ด้วยปั๊มความดันสูงดังรูปที่ 3.2 เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง และประกอบเครื่องมือดังแผนภาพการทดลองดังรูปที่ 3.3 เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองนำผลิตภัณฑ์ไปตกตะกอนด้วยเมทานอล ที่เกินพอและระเหยตัวทำละลายออกภายในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ $40^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR และ ^1H-NMR วิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_w , M_n) และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค GPC และทดสอบการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเครื่อง TGA
4. ทำตามขั้นตอนที่ 1-3 โดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 70 และ $80^\circ C$
5. ทำตามขั้นตอนที่ 1-4 โดยเปลี่ยนปริมาณของ H_2O_2 เป็น 20 และ 30 phr
6. ทำตามขั้นตอนที่ 1-5 และทำการทดลองเป็นระยะเวลา 1, 2, 3, 10 ชั่วโมงตามลำดับ

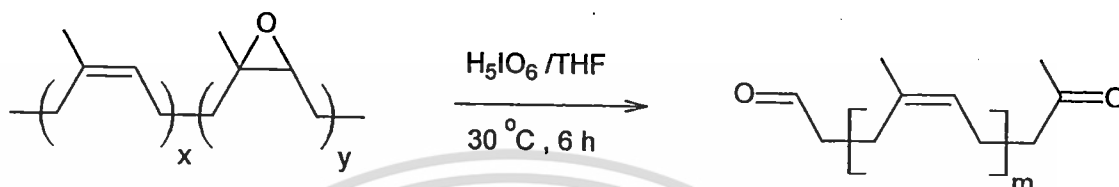
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์

3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)

1. เตรียมตัวอย่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ข้างต้นละลายด้วยเตตระไฮโดรฟูราน (THF) จนมีความเข้มข้น 0.4 mol l^{-1}
2. ผสมตัวอย่างจากข้อ 1 กับกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) 1.1 mol equivalent ที่ละลายด้วย THF ความเข้มข้น 0.4 mol l^{-1} ทำการปั่นกวนตลอดเวลาด้วยความเร็วรอบคงที่ 720 rpm ปฏิบัติการกระทำที่อุณหภูมิ $30^\circ C$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
3. หลังจากนั้นจึงทำการแยกผลิตภัณฑ์ โดยการระเหยเอาตัวทำละลายออก และนำมาละลายด้วยไดคลอโรมีเทนอีกครั้ง
4. จากนั้นนำสารละลายนำมาล้างกรดที่เหลือออกด้วย โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต ($NaHCO_3$) โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$) ตามลำดับ และทำให้แห้งด้วยแมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

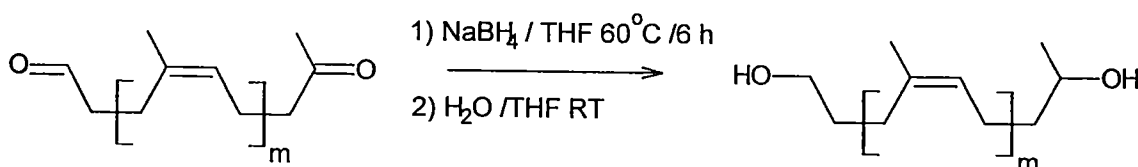
5. หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปอบด้วยสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR และ ¹H-NMR วิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_w , \bar{M}_n) และการกระจายแบบผสม (PDI) ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค GPC ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ปฏิกริยาการแตกวงอ็อกไซด์ของ LNR เป็น CTNR

3.3.3 การเตรียมยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

1. ปฏิกริยารีดักชันของยาง CTNR สามารถเตรียมได้โดย นำ CTNR มาละลายด้วย THF จนมีความเข้มข้น 0.1 mol.L⁻¹
2. จากนั้นผสมด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH₄) ที่มากเกินไปประมาณ 5 mole equivalent ที่ละลายด้วย THF ความเข้มข้น 1 mol.L⁻¹
3. ทำปฏิกริยาภายในขวดสามคอ ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. หลังจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำปฏิกริยาไฮโดรไลซิสด้วยการหยดของผสมระหว่าง THF และน้ำแข็งปริมาณ 10 ml และ 10 g ตามลำดับ ที่อุณหภูมิห้อง
5. หลังจากนั้นของผสมถูกล้างด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ และทำให้แห้งด้วยแมกนีเซียมซัลเฟต ระเหยตัวทำละลายออกด้วยการอบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นจำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR และ ¹H-NMR วิเคราะห์ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_w , \bar{M}_n) และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค GPC ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.5 และทดสอบการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA



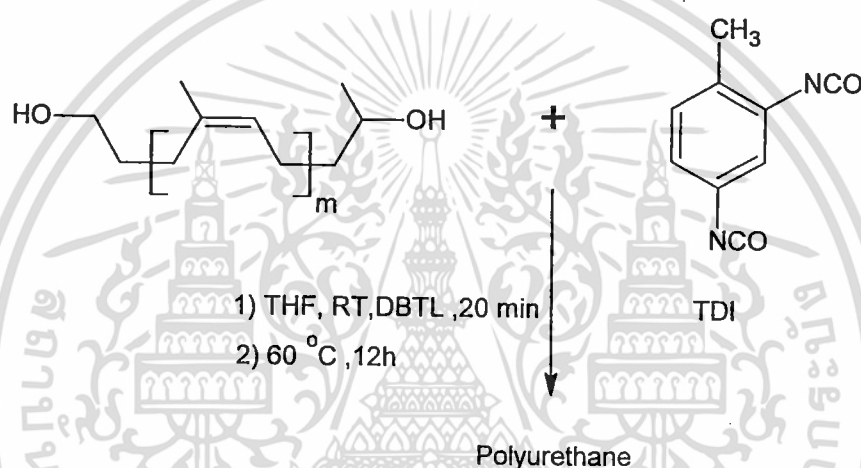
รูปที่ 3.5 ปฏิกริยารีดักชันของ CTNR เป็น HTNR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

3.3.4 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

การเตรียมพอลิยูรีเทนโพนแบบยืดหยุ่นแบบ One-shot method ดังรูปที่ 3.6 คือนำสารตั้งต้นคือ HTNR ละลายใน THF ความเข้มข้น 0.5 g.ml^{-1} ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยอัตราส่วน $[\text{DBTL}]/[\text{OH}] = 0.045$ และเติม TDI ในอัตราส่วน $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1.2$ ที่ต้องการในบีกเกอร์ 100 ml และมีการกวนผสมตลอดเป็นเวลา 20 นาทีจากนั้นจึงเทสารละลายเคลือบลงบนแผ่นอะลูมิเนียมฟลอยด์ และนำไปอบด้วยตู้อบสูญอากาศที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบห่มูฟิงก์ชันด้วย FT-IR และทดสอบสมบัติเชิงกลและความร้อนด้วย TGA ต่อไป



รูปที่ 3.6 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

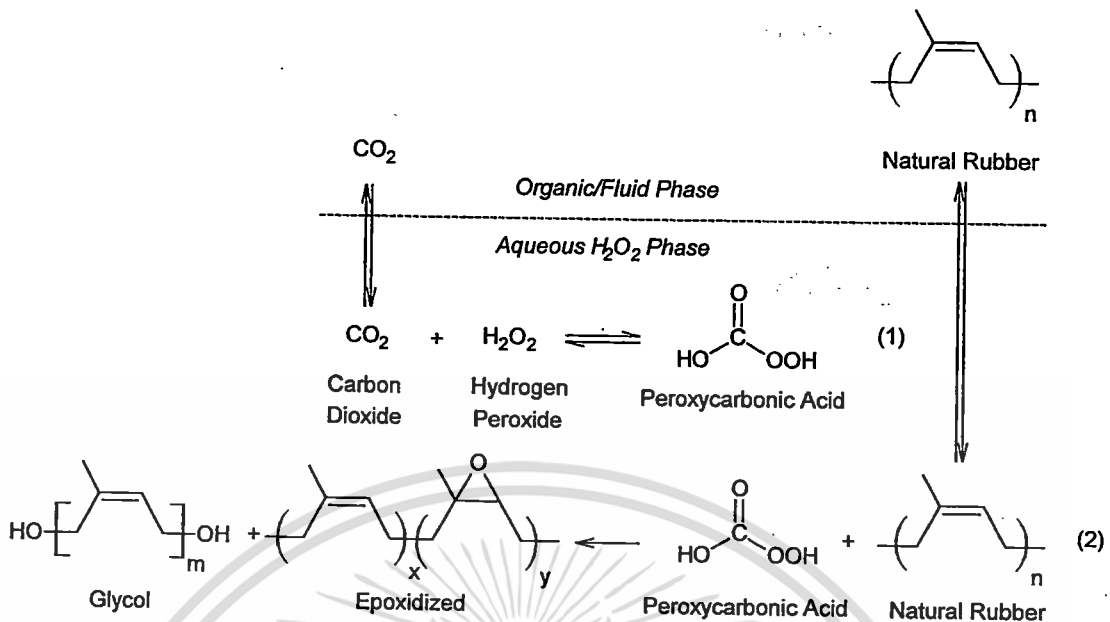
ปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเชิงเคมี (Chemical degradation) เพื่อเตรียมเป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) สำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ สำหรับในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมได้จากสองขั้นตอนด้วยกัน โดยในขั้นตอนแรกเป็นการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) และในขั้นต่อมาเป็นการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวที่มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จาก HTNR ที่เตรียมได้อีกด้วย

ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$

4.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวลในระบบสองวัฏภาค

เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$ เกิดขึ้นในระบบสองวัฏภาค (Two phase system) ซึ่งประกอบด้วยวัฏภาคของ $scCO_2$ /toluene/NR และ H_2O_2/H_2O ระบบนี้เกิดปฏิกิริยา in situ ระหว่าง $scCO_2$ และ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก (peroxycarbonic acid) เข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลง และได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอ็อกไซด์และไกลคอล แสดงดังรูปที่ 4.1 ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวถูกยับยั้งด้วยปรากฏการณ์ส่งผ่านระหว่างองค์ประกอบที่ว่องไวในระบบสองวัฏภาคคือ ยางธรรมชาติและกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ซึ่งจากงานวิจัยของ Shane และคณะ [24] พบว่าการถ่ายเทมวลของ $scCO_2$ ไปยังวัฏภาค H_2O_2/H_2O มีความรวดเร็วเป็นอย่างมากเมื่อปั่นกวนด้วยความเร็วรอบมากกว่า 260 rpm ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่มีการปั่นกวนที่ความเร็วรอบเท่ากับ 750 rpm ด้วยเหตุนี้ทำให้ไม่มีขีดจำกัดการถ่ายเทมวลของ $scCO_2$ แต่การถ่ายเทมวลของยางธรรมชาติไปยังบริเวณผิวสัมผัสของปฏิกิริยา (Reaction interface) หรือวัฏภาคที่มีน้ำ (Aqueous phase) จะเป็นตัวลิมิต และที่สำคัญค่าการละลายของกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วไปยังโมเลกุลไม่มีขั้วของระบบ $scCO_2$ /Toluene/NR นั้นมีค่าน้อยมาก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติจะเกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคหรือในวัฏภาคที่มีน้ำเท่านั้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันในระบบของงานวิจัยนี้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันว่องไวในปริมาณที่น้อยซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันในระบบสองวัฏภาคคือ $H_2O_2/H_2O - scCO_2/Toluene/NR$

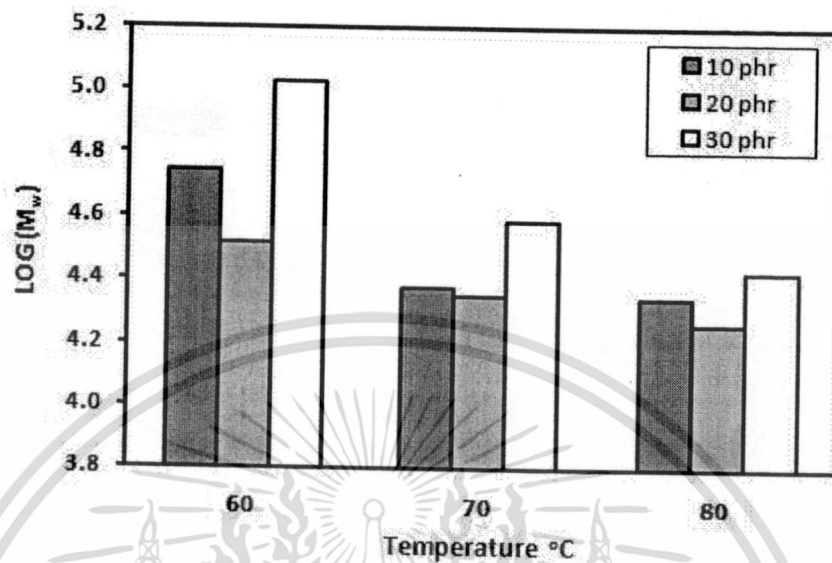
4.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากการศึกษาผลของปริมาณ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 10, 20 และ 30 phr ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางธรรมชาติในสารละลายโทลูอีนที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.02% w/v ซึ่งปฏิกิริยากระทำภายใต้สถานะของ $scCO_2$ ควบคุมความดันของ CO_2 คงที่ 120 bar ควบคุมอุณหภูมิ 60, 70 และ 80 °C ระยะเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง พบว่าเมื่อปริมาณของสารออกซิไดซ์คือ H_2O_2 เพิ่มขึ้น จาก 10 เป็น 20 phr ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจากยางธรรมชาติเริ่มต้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก H_2O_2 สามารถทำหน้าที่เป็นสารสลายโมเลกุลจนทำให้เกิดการแตกหักของสายโซ่โมเลกุล [11, 23] จึงส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.2 นอกจากนี้อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่าง $scCO_2$ และ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกดังรูปที่ 4.1 (สมการที่ 1) แล้วจากนั้นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ [24] เข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงพันธะคู่ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 เป็น 30 phr กลับสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้น้อยกว่าที่ 10 และ 20 phr อาจเนื่องมาจากเมื่อระบบมีปริมาณของ H_2O_2 มากเกินไปซึ่งจะเป็นเหตุให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ [7] เพราะฉะนั้นจึงพบว่าการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ปริมาณ 20 phr ที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิต่างๆ นั้นส่งผลให้ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงเหลือน้อยกว่าที่ 10 และ 30 phr ดังนั้นเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์จากเอกสารนี้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับงานวิจัยนี้ ปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ควรน้อยกว่า 30 phr



รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่เวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สภาวะ $scCO_2$

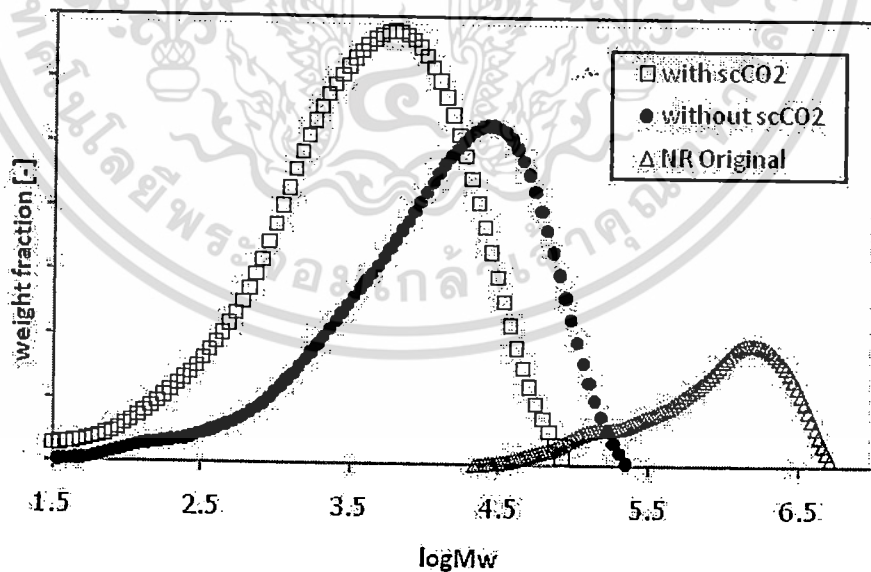
4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในกระบวนการออกซิเดชันเป็น 60, 70 และ 80 °C ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลทำให้โมเลกุลของ H_2O_2 สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดเรดิคอลลิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติได้มาก ในขณะที่เดียวกันอัตราการสลายตัวของ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 60 - 80 °C นั้นเป็นไปดังสมการ $H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(l) + 1/2 O_2(g)$ ซึ่งการสลายตัวดังกล่าวทำให้เกิดเป็น โมเลกุลของแก๊สออกซิเจน [10] เข้าทำปฏิกิริยากับเรดิคอลลิสระได้มากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิยังส่งผลให้อัตราการแพร่ของ $scCO_2$ เข้าไปในวัฏภาคของสารละลายยางธรรมชาติ ($scCO_2$ /Toluene/NR) และวัฏภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2/H_2O) มีค่ามากขึ้น ทำให้มีโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก และเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติเกิดได้มาก เป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นตาม ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ที่อุณหภูมิ 80 °C จะปรากฏการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเหลือน้อยที่สุด โดยมีค่าอยู่ที่ $\bar{M}_w = 1.05 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)

จากผลของ GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เริ่มต้น และผ่านการออกซิเดชันด้วย H₂O₂ ปริมาณ 20 phr อุณหภูมิ 80 °C ในสถานะมี scCO₂ และไม่มี scCO₂ เป็นเวลา 10 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันในสถานะมี scCO₂ นั้นมีโครมาโทแกรมที่เคลื่อนไปทางซ้ายซึ่งบ่งชี้ถึงการมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\bar{M}_w) เท่ากับ 1.05×10^4 g.mol⁻¹ ซึ่งน้อยกว่ากรณีที่ไม่มี scCO₂ ที่มี \bar{M}_w เท่ากับ 3.58×10^4 g.mol⁻¹ นอกจากนี้กรณีมี scCO₂ ยังแสดงพีกของโครมาโทแกรมที่แคบซึ่งแสดงถึงค่าการกระจายแบบผสม (PDI) ที่ต่ำคือ 2.12 ซึ่งต่ำกว่ากรณีไม่มี scCO₂ ที่มี PDI เท่ากับ 2.95 ทั้งนี้จากความสัมพันธ์ดังกล่าว เป็นเหตุจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO₂ เข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติ [8, 9] อาจกล่าวได้ว่าเมื่อ scCO₂ ละลายเข้าไปในสารละลายยางธรรมชาติ (Toluene/NR) และสามารถซึมผ่านเข้าไปในพอลิเมอร์ เป็นเหตุให้โมเลกุลของยางธรรมชาติมีการเคลื่อนไหวได้มากกว่าปกติและเกิดการบวมตัว ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ส่งผ่านของสารออกซิไดซ์ซึ่งเป็น โมเลกุลเล็กๆ เข้าทำปฏิกิริยาได้เพิ่มมากขึ้น ทำให้การแตกหักของสายโซ่โมเลกุลแบบสุ่มด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H₂O₂ กับยางธรรมชาติเกิดได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO₂ ทั้งนี้จะสังเกตได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันตามขั้นตอนนี้ลดลงประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติ เริ่มต้นซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (\bar{M}_w) เท่ากับ 1.23×10^6 g.mol⁻¹

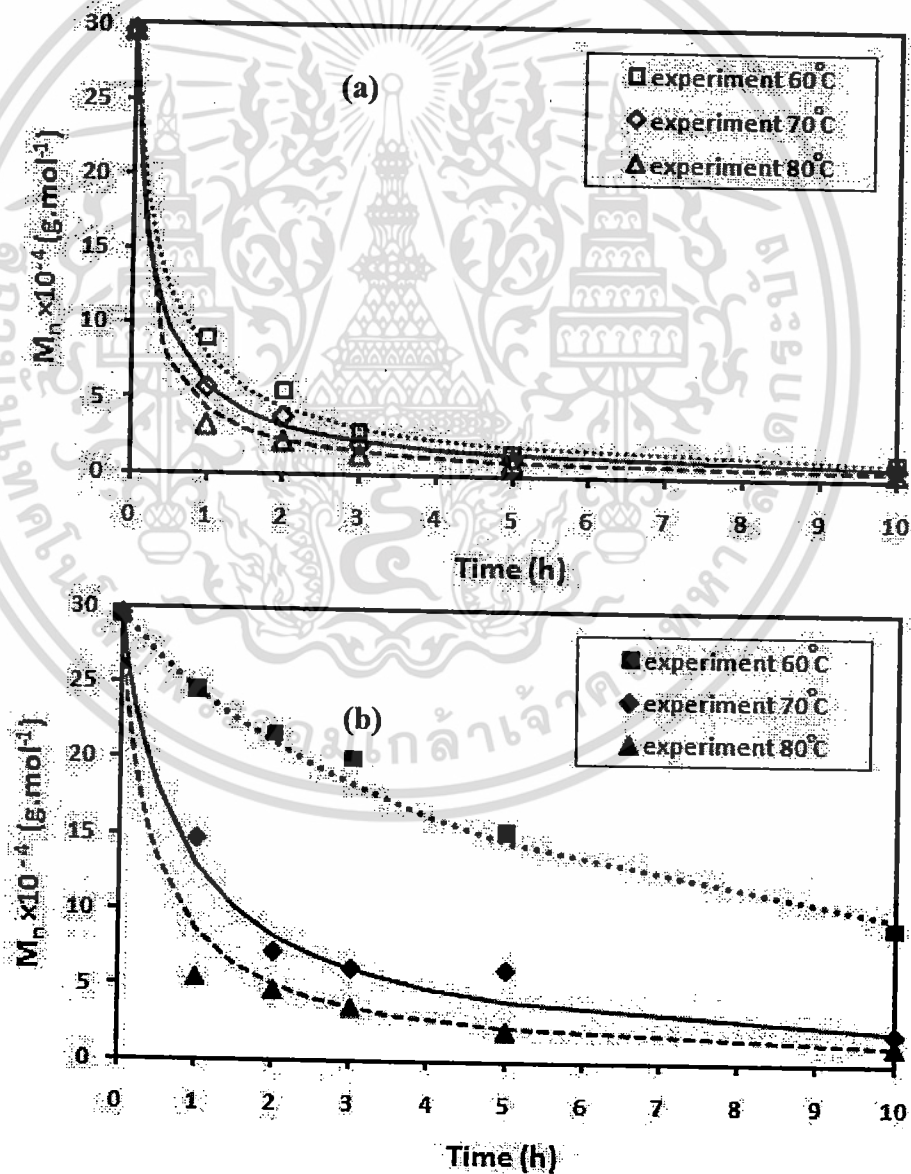


รูปที่ 4.3 GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ที่ 20 phr H₂O₂ อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลา 10 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองได้แสดงเปรียบเทียบผลของยางธรรมชาติที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ปริมาณ 20 phr ที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3, 5 และ 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะ $scCO_2$ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลงสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของปราณี และคณะ [12] ที่ได้ศึกษาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติ และพบว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยจลนพลศาสตร์ของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติซึ่งได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2.5



รูปที่ 4.4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (\bar{M}_n) ที่ผ่านการออกซิเดชันที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสาร (a) สภาวะมี $scCO_2$ (b) สภาวะไม่มี $scCO_2$ นั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

จลนพลศาสตร์การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยศึกษาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 และในสภาวะของ $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$ ที่ความเข้มข้นของ H_2O_2 20 phr ที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ทำการทดสอบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วย GPC ได้ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (\bar{M}_n) มีแนวโน้มที่ลดลงจากยางธรรมชาติเริ่มต้นเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.4

จากข้อมูลการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ลดลงนี้สามารถคำนวณองศาการสลายพอลิเมอร์ (DP_n) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนของยางธรรมชาติ (\bar{M}_n) ต่อน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำไฮโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g.mol}^{-1}$) ดังสมการที่ 2.1 ซึ่งอธิบายไว้ในบทที่ 2

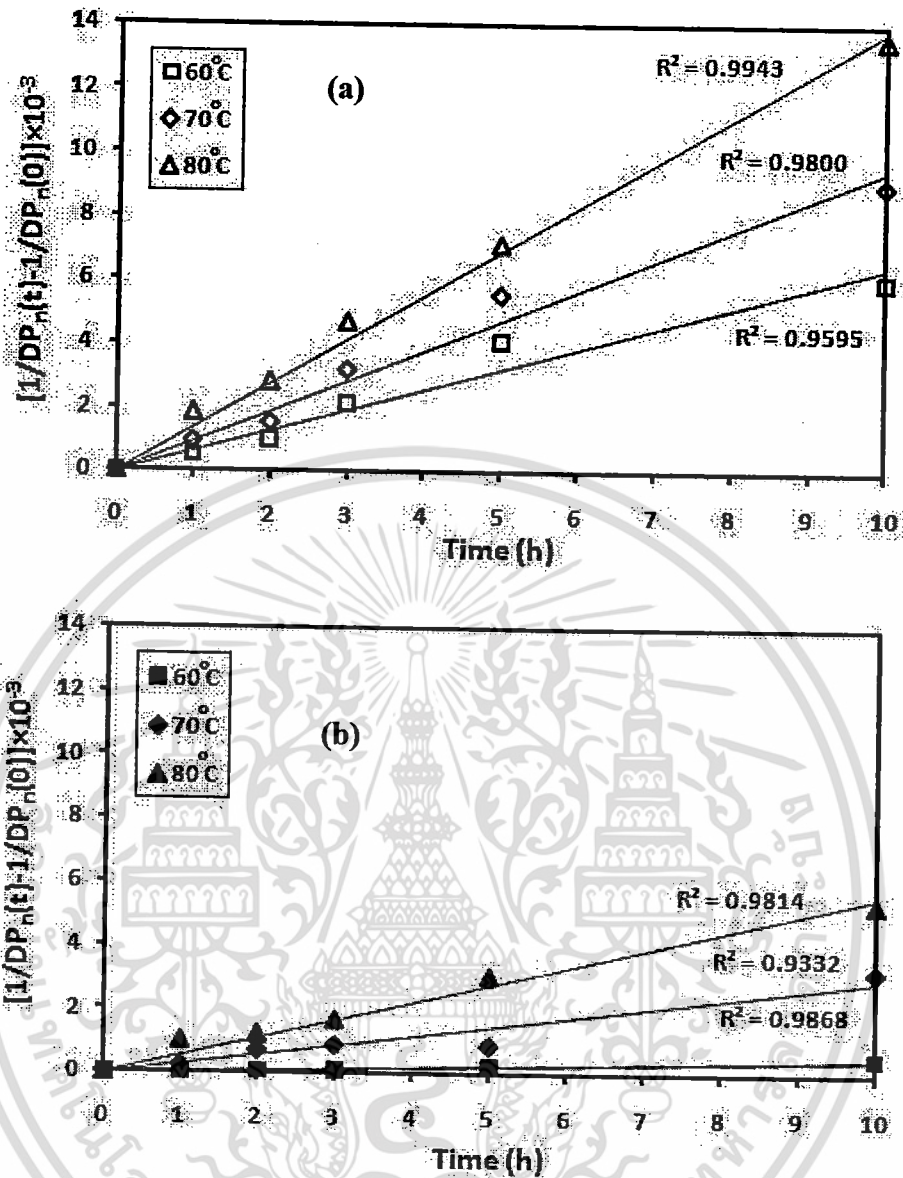
$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{monomer}} \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)} \right) = kt \quad (2.3)$$

จากนั้นจึงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) ของการสลายของยางธรรมชาติ ซึ่งแสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ขององศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น ($DP_n(t_0)$) และที่เวลาใดๆ ($DP_n(t)$) เป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตรา (k) และเวลา (t) ด้วยเทคนิคกฎอัตรารูปอินทิเกรต พบว่าปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากงานนี้วิจัยสอดคล้องกับปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลอันดับสอง แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวดังสมการที่ 2.3 [7] ซึ่งยืนยันด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_n(t) - 1/DP_n(t_0)$ เทียบกับเวลา (t) จะได้เป็นกราฟเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 4.5

จากผลการวิเคราะห์ที่กล่าวได้ว่าการทำปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยางธรรมชาติแบบมี $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$ นั้นได้ผลลัพธ์เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5(a) และ 4.5(b) ตามลำดับ โดยค่าคงที่อัตราที่ได้จากความชันของกราฟที่ได้ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.2 ซึ่งสมการจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับสองดังกล่าวสามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์การลดลงของน้ำหนักโมเลกุลที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันระหว่างยางธรรมชาติกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสภาวะ $scCO_2$ ได้ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าค่าคงที่อัตราในกรณีใช้ $scCO_2$ นั้นในแต่ละอุณหภูมิค่าใกล้เคียงกัน และมากกว่ากรณีไม่มี $scCO_2$ ประมาณสิบเท่า แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า $scCO_2$ สามารถลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ ในทางตรงกันข้ามกรณีไม่ใช้ $scCO_2$ พบว่าหากต้องการลดน้ำหนักโมเลกุลยางให้ได้มากต้องกระทำที่อุณหภูมิที่สูง อาจจะทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปได้เนื่องจากการสลายด้วยความร้อนที่มากเกินไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายของ NR อันดับสอง (a) ในสภาวะมี $scCO_2$ (b) ในสภาวะไม่มี $scCO_2$

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยางธรรมชาติอันดับสอง

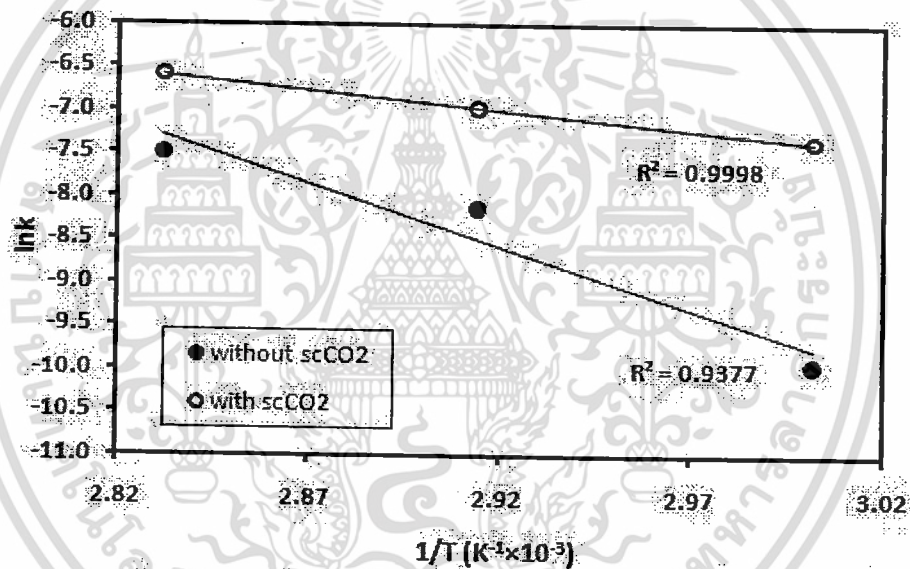
อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	ค่าคงที่อัตรา (min^{-1})	
	มี $scCO_2$	ไม่มี $scCO_2$
60	1.07×10^{-5}	8.00×10^{-7}
70	1.57×10^{-5}	4.90×10^{-6}
80	2.30×10^{-5}	9.30×10^{-6}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำค่าคงที่อัตราที่ได้ไปใช้ในการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการสลายพันธะของยางธรรมชาติจากความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสแสดงดังสมการที่ 4.1

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

จากการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ (K^{-1}) ทำให้สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จากความชันของกราฟ ดังรูปที่ 4.6 ในสภาวะไม่มี $scCO_2$ และมี $scCO_2$ ได้เท่ากับ 120.50 และ 37.55 kJ mol^{-1} ตามลำดับ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าปฏิกิริยาที่มี $scCO_2$ ในระบบจะมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) น้อยกว่ากรณีไม่มี $scCO_2$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า $scCO_2$ นั้นมีส่วนช่วยทำให้ปฏิกิริยาการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ให้เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าแบบไม่มี $scCO_2$



รูปที่ 4.6 ค่าคงที่อัตราจากสมการของอาร์เรเนียสภายใต้สภาวะมี $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$

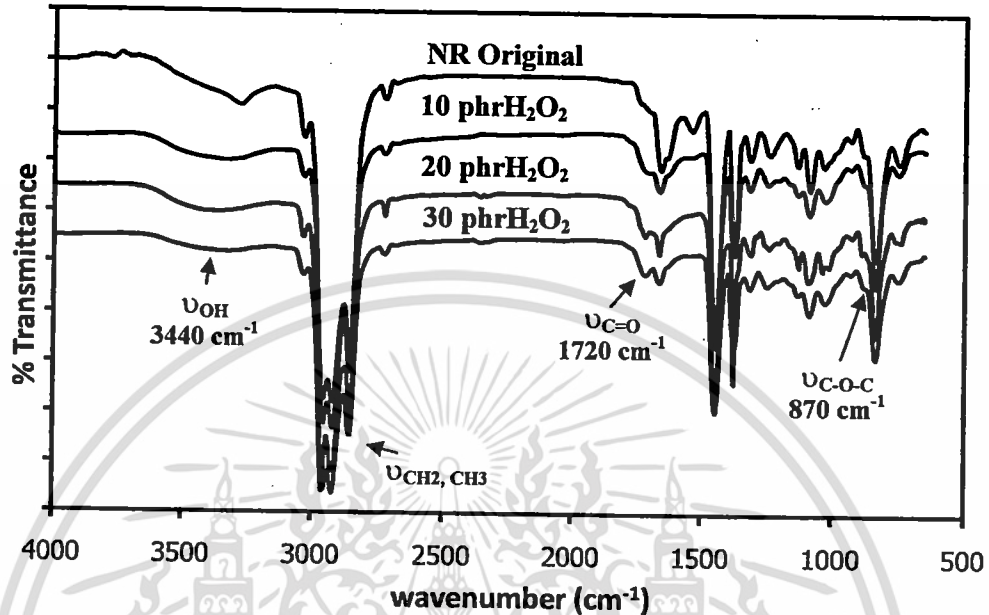
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย FT-IR

4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากผลของ FT-IR เปรียบเทียบระหว่างของยางธรรมชาติเริ่มต้นและผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ $scCO_2$ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 3440 และ 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) และอีพอกไซด์ (C-O-C) ตามลำดับ [7] และมีการหายไปของสัญญาณหมู่พันธะคู่ (C=C) ที่สัญญาณ 1660 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยา อีพอกซิเดชันของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกกับยางธรรมชาติ เกิดเป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอกไซด์และหมู่ไฮดรอกซิลดังแสดงในรูปที่ 4.1 (สมการที่ 1)



รูปที่ 4.7 ผลของความเข้มข้น H₂O₂ ต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้สภาวะ scCO₂

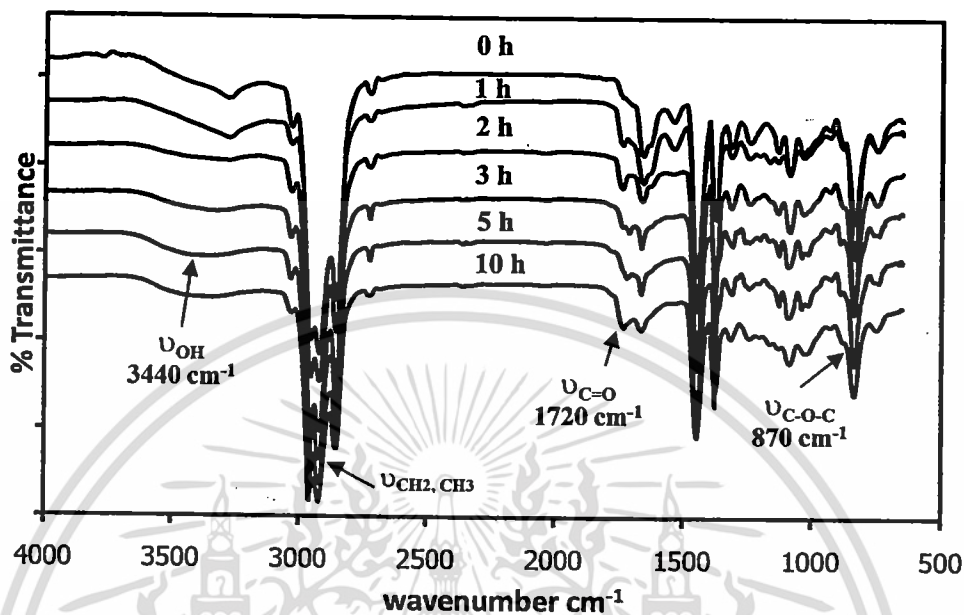
แต่อย่างไรก็ตามยังปรากฏมีสัญญาณที่ 1720 cm⁻¹ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำหน้าที่เป็นทั้งสารย่อยสลายส่งผลให้เกิดการเปิดวงอีพอกไซด์ และการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งทำให้เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย เป็นเหตุให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลได้ [3] ทั้งนี้จากอินฟราเรดสเปกตรัมจะสังเกตได้ว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณของ H₂O₂ จาก 10 เป็น 20 phr แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นเป็น 30 phr จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดเรดิคัลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไปจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ดังได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.1

4.3.2 ผลของระยะเวลาต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 80 °C ที่เวลาต่างๆ ดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิลคาร์บอนิล และอีพอกไซด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3440, 1720 และ 870 cm⁻¹ ตามลำดับ และมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นแปรผันตรงกับ

เอกสารนี้เป็นของ...
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

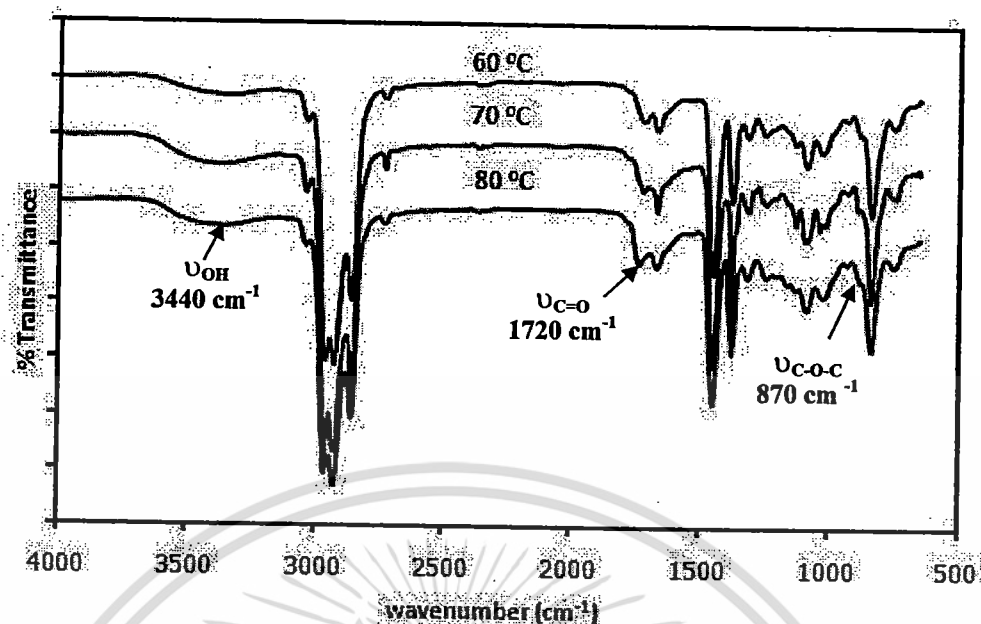
ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลงตาม ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2.4



รูปที่ 4.8 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ $scCO_2$

4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากผลของอินฟราเรดสเปกตรัมเมื่อสังเกตการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ส่งผลต่อปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.9 พบว่าการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3440, 1720 และ 870 cm^{-1} ตามลำดับ และมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณหมู่ อีพอกไซด์ซึ่งได้จากการคำนวณด้วยเทคนิค ^1H-NMR แสดงดังตารางที่ 4.2 ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารออกซิไดซ์และยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับค่าคงที่อัตราที่การเพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.1 และยังเป็นผลจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้อัตราการแพร่ของ $scCO_2$ เข้าไปในวิภาคของสารละลายยางธรรมชาติและวิภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเกิดปฏิกิริยาเป็นกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิกเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติเกิดได้มาก เป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นขึ้นดังอธิบายไว้ในข้อที่ 4.2.2

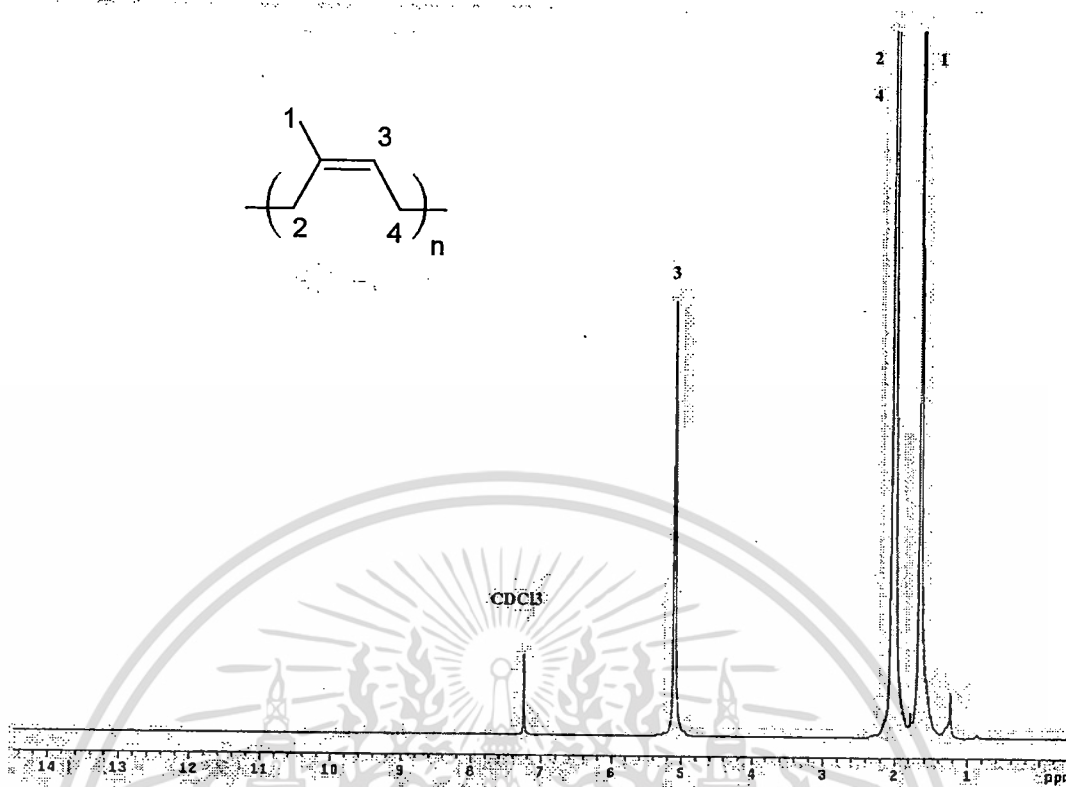


รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ $scCO_2$

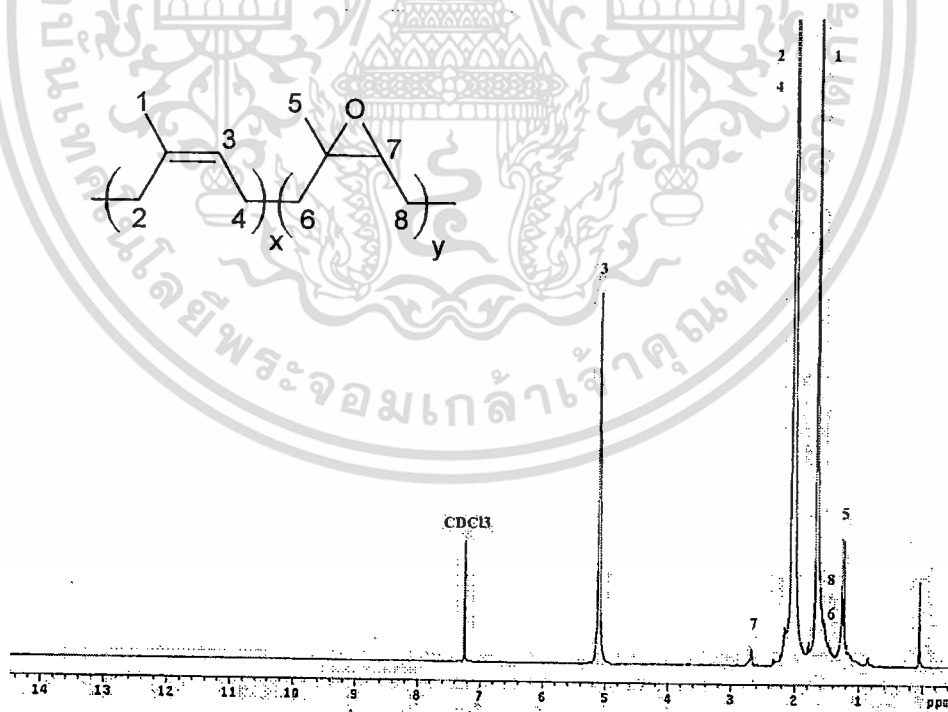
4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย ^1H-NMR

จากผลวิเคราะห์ด้วย ^1H-NMR สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติเริ่มต้นซึ่งแสดงในรูปที่ 4.10 และยางธรรมชาติที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะ $scCO_2$ และความเข้มข้นของ H_2O_2 20 phr อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งจะเห็นการปรากฏอย่างชัดเจนของพีก 5.10 และ 2.70 ซึ่งแสดงถึงโปรตอนพันธะคู่ในโครงสร้างของ *cis*-1,4-polyisoprene และสัญญาณมีทิน (Methine) โปรตอนตำแหน่งติดกับวงอียพอกไซด์ตามลำดับ และสัญญาณของหมู่เมทิลและเมทิลีนที่ตำแหน่งติดกับวงอียพอกไซด์สังเกตจากสัญญาณที่ 1.26 และ 2.16 ตามลำดับ และที่ตำแหน่ง 1.67 และ 2.09 แสดงสัญญาณของเมทิลและเมทิลีนโปรตอนติดกับคาร์บอนพันธะคู่ ($C=C$) นอกจากนี้ยังจะปรากฏการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ chemical shift ปริมาณน้อยที่ 2.13 และ 1.20 สอดคล้องกับสัญญาณโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่ฟังก์ชันคีโตน และ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ตามลำดับ และมีการปรากฏของสัญญาณ CH_2 ในตำแหน่ง β และ α ของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณตั้งแต่ 2.20 - 2.60 ppm แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง H_2O_2 และ $scCO_2$ นั้นเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอียพอกไซด์และไกลคอลเป็นหลักดังนั้น ด้วยเหตุนี้จึงสามารถอธิบายโครงสร้างของสารดังกล่าวได้ดังรูปที่ 4.11 และสามารถวิเคราะห์ปริมาณหมู่อียพอกไซด์โดยการเปรียบเทียบอินทิเกรทพื้นที่ใต้พีกของสัญญาณที่ 2.70 ppm และ 5.12 ppm ดังได้อธิบายวิธีคำนวณไว้ในภาคผนวก โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 70 และ 80 °C มีปริมาณหมู่อียพอกไซด์เท่ากับ 0.99 และ 5.66 % ตามลำดับซึ่งแสดงค่าดังตารางที่ 4.2 เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.11 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้สภาวะ scCO_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณหมู่อีพอกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	Epoxide content (%)	$M_w \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$	$M_n \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$
60	Null	20.225	10.920
70	0.99	16.522	7.376
80	5.66	10.505	4.946

Null ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

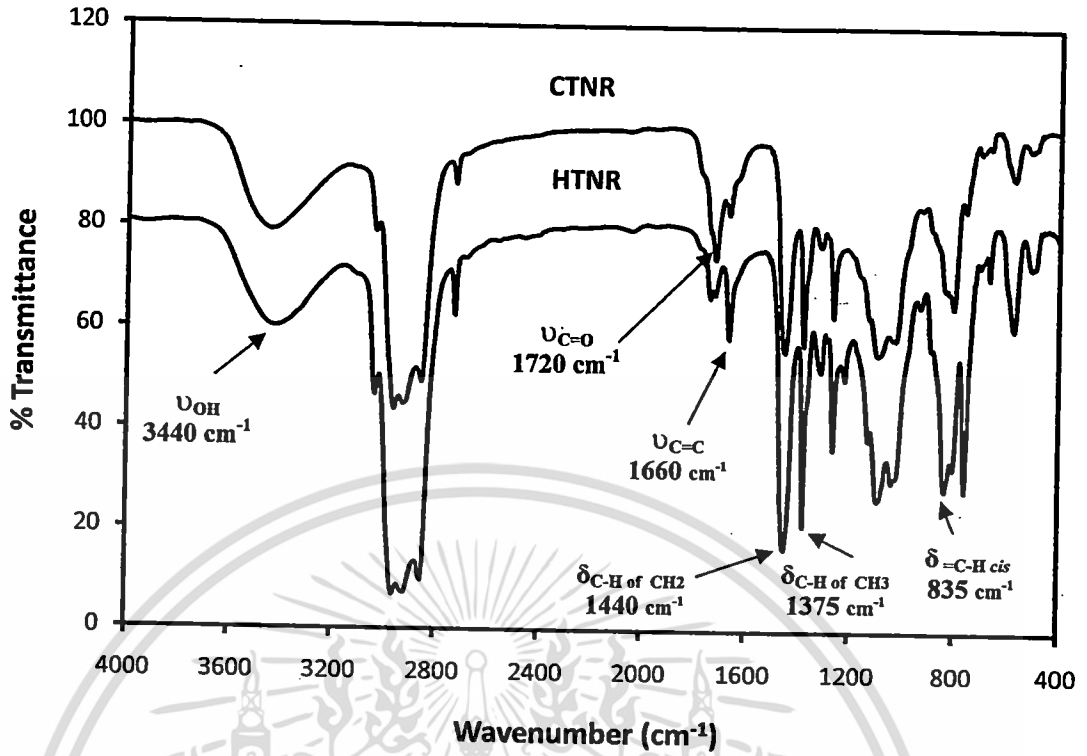
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์

4.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลตำแหน่งปลาย

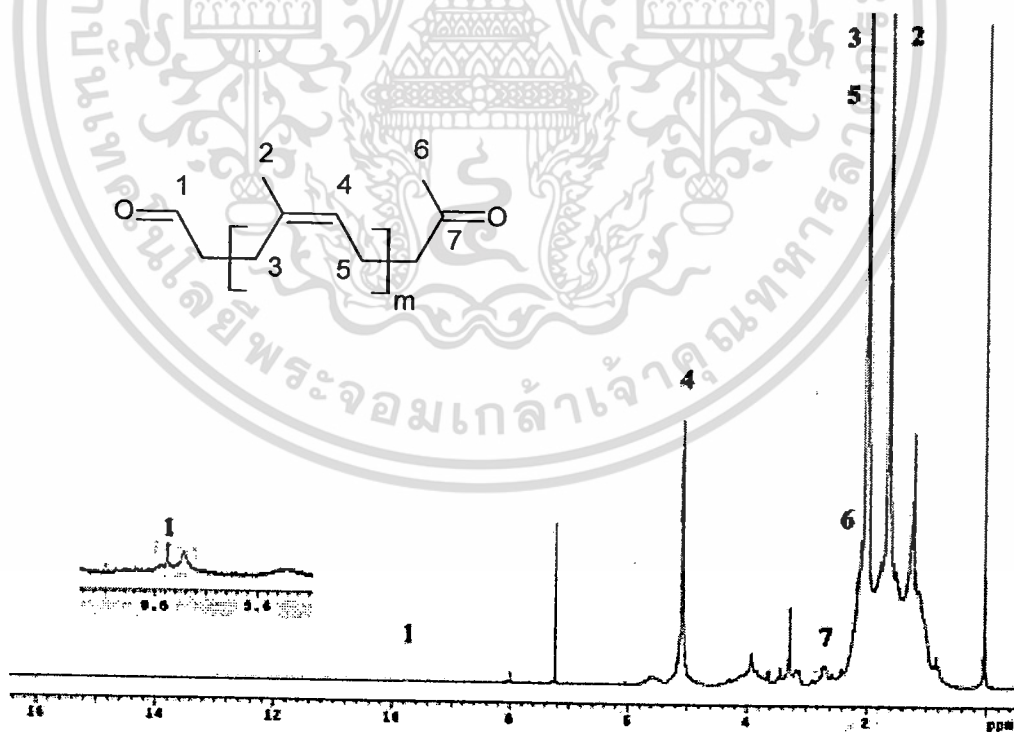
(CTNR)

เนื่องจากยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้น ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงและเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคืออีพอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ โดยจากการคำนวณพบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันนั้นมีปริมาณของหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์อยู่ 5.66 % ซึ่งหมู่อีพอกไซด์นี้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) เกิดเป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ปลาย (CTNR) ได้ [2] ซึ่งจากผลการทดลองโดยการนำ LNR ที่ได้ไปละลายด้วยเตตระไฮโดรฟูเรน (THF) และจากนั้นทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดเปอร์ไอโอดิกในเตตระไฮโดรฟูเรน โดยปฏิกิริยากระทำที่อุณหภูมิ 30°C เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมงพบว่าหลังจากนำ LNR มาผ่านการรีดักชันด้วยกรดเปอร์ไอโอดิกจะได้ CTNR ซึ่งแสดงสมการปฏิกิริยาทางเคมีดังรูปที่ 3.4 ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบด้วย FT-IR จากการหายไปของหมู่อีพอกไซด์ที่สัญญาณ 870 cm^{-1} และการเพิ่มขึ้นของสัญญาณหมู่คาร์บอนิลที่ 1720 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งสอดคล้องกับสัญญาณจากการตรวจวัดด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นถึงการหายไปของสัญญาณที่ 2.70 ppm ซึ่งหมายถึงสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์และมีการเกิดขึ้นของอัลดีไฮด์โปรตอนที่สัญญาณที่ 9.80 ppm และมีการปรากฏของสัญญาณ CH_2 ในตำแหน่ง β และ α ของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณตั้งแต่ 2.20 -2.60 ppm นอกจากนี้ได้ปรากฏฟีกของเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ที่หมู่คีโตนที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณ 2.13 ppm นอกจากนี้พบว่าผลการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายแบบผสม พบว่า CTNR ที่เตรียมได้นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $M_w = 7,670 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $M_n = 1,999 \text{ g.mol}^{-1}$ มีค่าการกระจายแบบผสม PDI เท่ากับ 3.84 แต่อย่างไรก็ตาม CTNR ที่สังเคราะห์ได้นั้นยังไม่สามารถนำไปใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ได้ ด้วยเหตุนี้จึงต้องนำมารีดิฟส์อีกครั้งเพื่อทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ CTNR และ HTNR

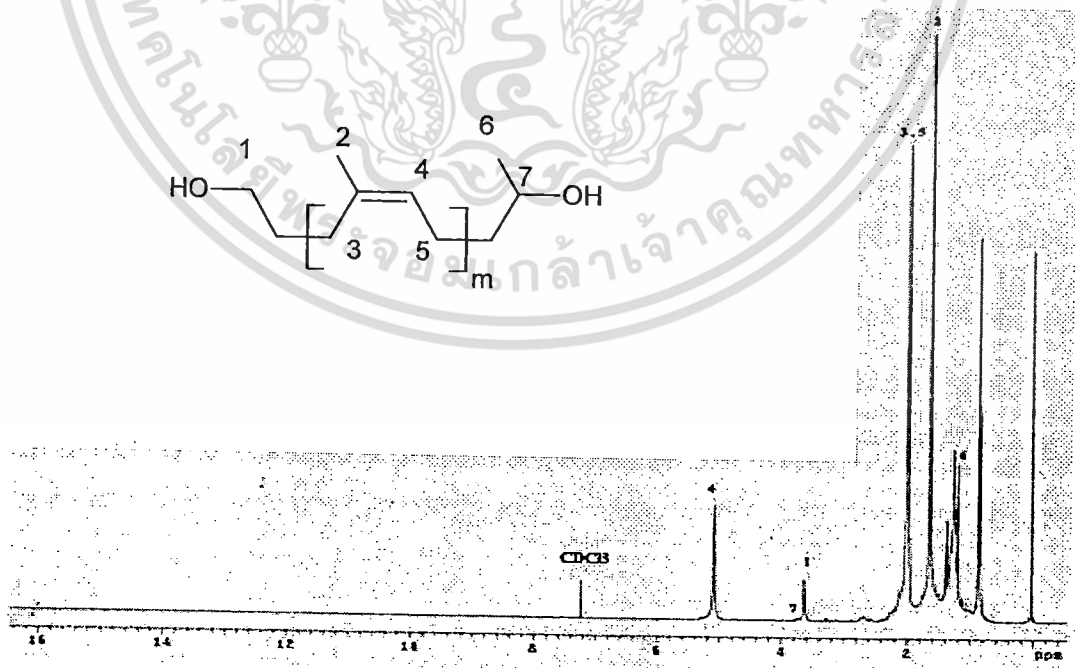


รูปที่ 4.13 ¹H-NMR สเปกตรัมของ CTNR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

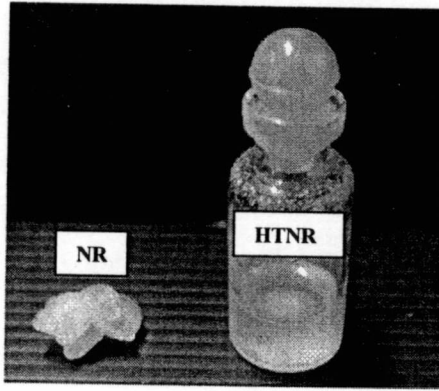
4.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

จากผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันของยาง CTNR กับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ที่มากเกินไปได้เป็นยางธรรมชาติ HTNR ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR ดังรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นถึงการหายไปของสัญญาณที่ 1720 cm^{-1} และการเพิ่มขึ้นของสัญญาณที่ 3340 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลและไฮดรอกซิลตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเอทิลีนโปรตอนตำแหน่ง 5.12 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของพอลิไอโซพรีน และมีการหายไปของทั้งพีกของอัลดีไฮด์โปรตอน 9.80 ppm และเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ของหมู่คีโตนตำแหน่งปลายที่ 2.13 ppm เช่นเดียวกับสัญญาณของ CH_2 ใน β และ α ที่ตำแหน่งพีกตั้งแต่ $2.20 - 2.60 \text{ ppm}$ ซึ่งหมายถึงสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายและมีการปรากฏขึ้นของพีกของเมทิลโปรตอน (CH_3) ใกล้กับแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) ที่ 1.20 ppm ที่สำคัญมีการปรากฏของสองพีกที่สอดคล้องกับเมทิลโปรตอน (CH) ที่ 3.8 ppm และเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ที่ 3.68 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย นอกจากนี้จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC พบว่ายางธรรมชาติ HTNR ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\bar{M}_n = 1,069 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_w = 3,951 \text{ g.mol}^{-1}$ และค่าการกระจายแบบผสม (PDI) เท่ากับ 3.69 และจากการทดสอบหาค่า OH number พบว่ามีค่าประมาณ 60.23 mgKOH/g และมีค่าฟังก์ชันแนลลิตีเฉลี่ย (\bar{f}_n) ประมาณ 2 และมีลิตีที่ค่อนข้างเหลืองอ่อนดังรูปที่ 4.15 ซึ่งสารนี้สามารถนำไปใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ได้ในขั้นตอนต่อไป



รูปที่ 4.14 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ HTNR

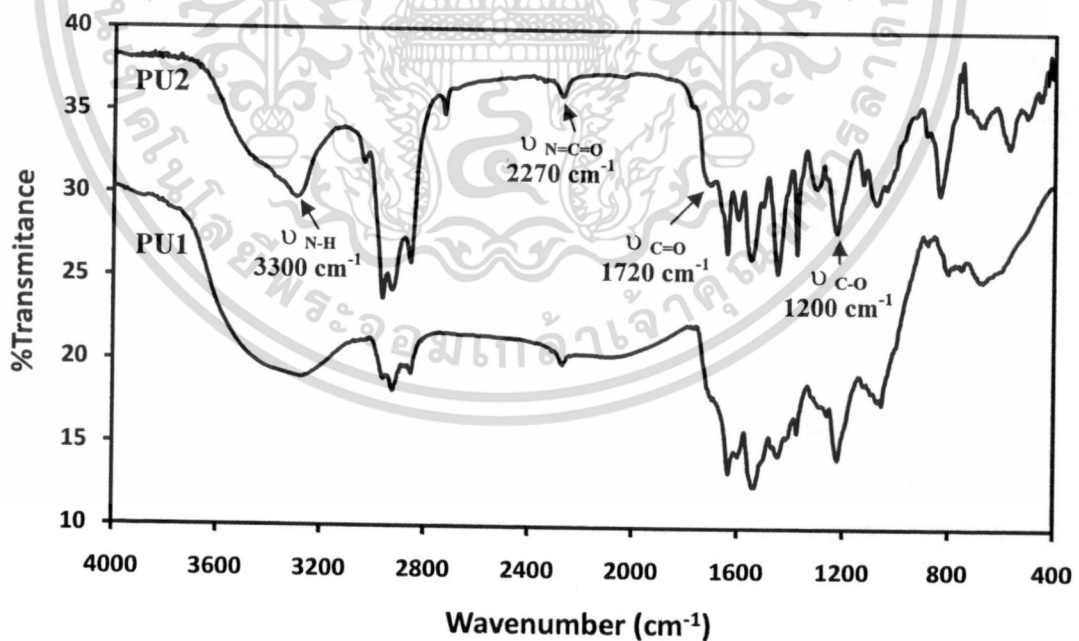
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติ (NR) และ HTNR

ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอลิสโตเมอร์

จากการทดลองศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอลิสโตเมอร์ ผ่านการทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ของ HTNR และ TDI ด้วยเทคนิค one-shot method โดยใช้ DBTL เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งให้อัตราส่วนของ $[NCO] : [OH] = 1.2$ และ $[DBTL] : [OH] = 0.045$ [2] โดยตัวอย่างที่ได้นำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FT-IR นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TGA ซึ่งอธิบายได้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.16 FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากรูปที่ 4.16 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2 ซึ่งแสดงการดูดกลืนคลื่นที่เกิดขึ้นของสัญญาณที่ 3300 และ 1700 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชัน N-H และ C=O stretching ของยูรีเทนฟังก์ชันตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการปรากฏของพีค 1200 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชัน -C-O stretching และมีการปรากฏของเลขคลื่นที่ 2270 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาการเตรียมพอลิยูรีเทนเกิดได้ไม่สมบูรณ์ทำให้มีการปรากฏเล็กน้อยของหมู่ฟังก์ชันไซยาเนต N=C=O จากโมเลกุลของโทลูอินไดไอโซไซยาเนต

4.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA

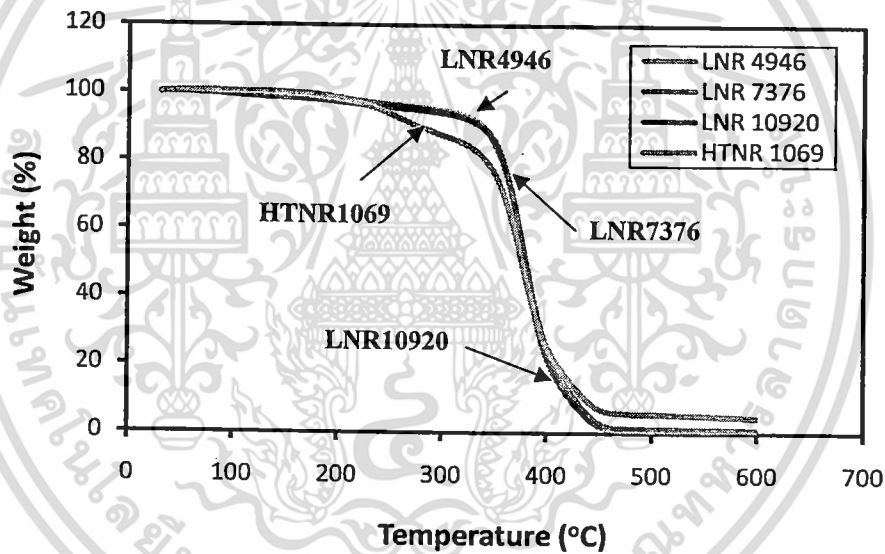
การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของโพลิโกเมอร์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างต่างกัันด้วยเทคนิค TGA ดังรูปที่ 4.17 ซึ่งทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนและอัตราการให้ความร้อนที่ 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ จากอุณหภูมิห้องถึง 600 $^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้จากผลของ TGA เทอร์โมแกรมจะสามารถแสดงการสลายตัวในแต่ละขั้นของโพลิโกเมอร์ทุกตัวอย่างสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 โดยที่อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด (T_{max}) จะแสดงถึงอัตราการสลายตัวสูงสุดสัมพันธ์กับ weight loss (%) พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ในสภาวะ scCO_2 ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันแต่น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ซึ่งพบว่ามีสมบัติการสลายตัวเชิงความร้อนที่ใกล้เคียงกัน สามารถแบ่งเป็นสองขั้นตอน ซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 204–219 $^{\circ}\text{C}$ และขั้นที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนในสายโซ่หลักของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิประมาณ 377-378 $^{\circ}\text{C}$ ซึ่งใกล้เคียงกับยางธรรมชาติโดยทั่วไปที่มีอุณหภูมิในการสลายตัวสมบูรณ์อยู่ที่ 381 $^{\circ}\text{C}$ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวที่มีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกันไม่มีผลต่อการสลายตัวเชิงความร้อน

นอกจากนี้การสลายตัวเชิงความร้อนของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย (HTNR 1039) พบว่ามีการสลายตัวสองขั้นตอนเช่นเดียวกันซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 240 $^{\circ}\text{C}$ อาจเนื่องมาจากมีหมู่เอพอกไซด์เหลืออยู่จากปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียม CTNR บวกกับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลขึ้น จึงส่งผลให้ขั้นตอนนี้มีอุณหภูมิในการสลายตัวเพิ่มขึ้นมากกว่า LNR และในขั้นตอนต่อมาเป็นการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนโซ่หลักที่อุณหภูมิสลายตัวสูงสุดประมาณ 379 $^{\circ}\text{C}$ แสดงว่ายางธรรมชาติเหลวที่ผ่านปฏิกิริยารีดักชันส่งผลให้มีการลดลงของพันธะคู่ (C=C) ซึ่งเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้มีเสถียรภาพเชิงความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติเหลวที่ไม่ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของยางธรรมชาติและ HTNR

Sample	Thermal degradation steps			
	1 st step		2 nd step	
	T_{max}	Weight	T_{max}	Weight
	(°C)	loss (%)	(°C)	loss (%)
NR*	N/A	N/A	381	99
LNR 4946	204.0	4.08	378.8	95.38
LNR 7376	204.5	4.50	378.1	94.76
LNR 10920	219.7	5.10	377.8	94.73
HTNR 1069	240.0	13.447	379.0	85.856

NR* Anuwat และคณะ [4]



รูปที่ 4.17 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติเหลว (LNR) และ HTNR

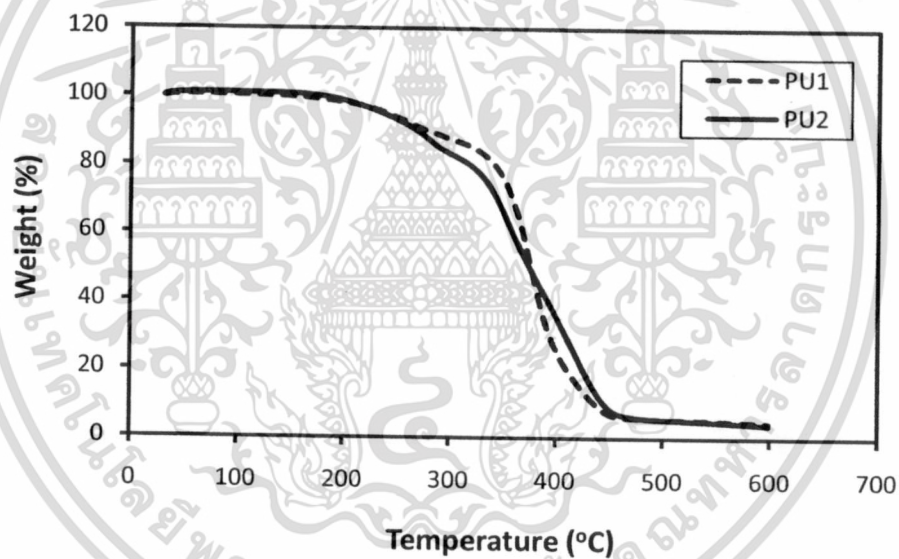
ในการศึกษาเสถียรภาพเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจาก LNR4946 และ HTNR1069 จากผลของ TGA เทอร์โมแกรมดังรูปที่ 4.18 พบว่าทุกตัวอย่างมีการสลายตัวเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการสลายตัวของพันธะยูรีเทนที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C ตามงานวิจัยของ Kebir และคณะ[2] ในขั้นตอนนี้พบว่า PU2 ซึ่งเตรียมจาก HTNR นั้นมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_{max}) เท่ากับ 282.7 °C ซึ่งมากกว่า PU1 ที่มีอุณหภูมิ T_{max} เท่ากับ 262.1 °C แสดงให้เห็นว่า PU2 นั้นมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่มากกว่า PU1 ด้วยเหตุผลที่ว่า PU2 เกิดจาก HTNR ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH number) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับ TDI ทำให้เกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนที่ได้มากกว่า สอดคล้องกับปริมาณ % weight loss ดังตารางที่ 4.4 และในขั้นต่อมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิอนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

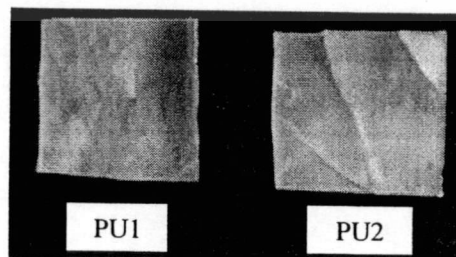
เป็นการสลายของโครงสร้างทางธรรมชาติเหลวและพอลิไอโซพรีนในโมเลกุลซึ่งพบว่าทั้ง PU1 และ PU2 นั้นมีอุณหภูมิสลายตัวสูงสุดที่ใกล้เคียงกันที่ประมาณ 376.7 และ 372.0 °C ตามลำดับ และจากลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2 แสดงได้ดังรูปที่ 4.19

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

Sample	Thermal degradation steps			
	1 st step		2 nd step	
	T_{max}	Weight	T_{max}	Weight
	(°C)	loss (%)	(°C)	loss (%)
PU1	262.1	12.31	376.7	83.03
PU2	282.7	17.53	372.0	78.81



รูปที่ 4.18 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ PU1 และ PU2



รูปที่ 4.19 ลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$

5.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวล

จากการที่ปฏิกิริยาเกิดแบบระบบสองวัฏภาคคือ $scCO_2$ /Toluene/NR - H_2O_2 / H_2O และเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่จะพบว่าไม่มีขีดจำกัดการถ่ายเทมวลของ $scCO_2$ ที่ความเร็วรอบในการปั่นกววนเท่ากับ 720 แต่ปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลของยางธรรมชาติและค่าการละลายของกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติจะเกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัส (interface) ระหว่างวัฏภาคหรือในวัฏภาคที่มีน้ำ (aqueous phase) เท่านั้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันในงานวิจัยนี้ เกิดเป็นหมูฟุ้งกั้นว่องไวในปริมาณที่น้อย

5.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC

5.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 จาก 10 เป็น 20 phr จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงแต่อย่างไรก็ตามที่ปริมาณ H_2O_2 เท่ากับ 30 phr ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับที่ 10 และ 20 phr เนื่องจากเมื่อระบบมีปริมาณของ H_2O_2 มากเกินไปจะส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ ดังนั้นเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับงานวิจัยนี้ ปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2O_2 ควรน้อยกว่า 30 phr

5.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุที่การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการแพร่ของ $scCO_2$ เข้าไปในวัฏภาคของ สารละลายยางธรรมชาติ ($scCO_2$ /Toluene/NR) และวัฏภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 / H_2O) มีค่ามากขึ้นซึ่งเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดเรดิคอลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติได้มาก และสอดคล้องกับที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลทำให้โมเลกุลของ H_2O_2 สลายตัวเป็นแก๊สออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับเรดิคอลอิสระข้างต้น จึงเป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นตาม

5.2.3 ผลของการคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)

ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติภายใต้ระบบที่มี scCO₂ เกิดได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO₂ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติเริ่มต้นซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (\bar{M}_w) เท่ากับ 1.23×10^6 g.mol⁻¹ และสังเกตเห็นได้ว่ากรณีที่มีการใช้ scCO₂ น้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงนั้นที่อุณหภูมิต่างๆกันมีความต่างกันน้อยมาก ผิดกับกรณีไม่ใช้ scCO₂ ซึ่งหากต้องการลดน้ำหนักโมเลกุลยางให้ได้มากต้องกระทำที่อุณหภูมิที่สูงอาจจะทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปได้เนื่องจากการสลายด้วยความร้อนที่มากเกินไป

5.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลง โดยที่ 10 ชั่วโมงจะปรากฏการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_w) อยู่ในช่วง $1.0 \times 10^4 - 2.0 \times 10^4$ g.mol⁻¹

5.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ scCO₂ เป็นตัวกลางและไม่ใช้ scCO₂ พบว่าการใช้ scCO₂ นั้นมีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติกับ H₂O₂ เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่ใช้ scCO₂ เนื่องจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO₂ ในยางธรรมชาติสอดคล้องกับค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการสลายพันธะของโมเลกุลยางธรรมชาติมีค่าลดลงจาก 120 kJ.mol⁻¹ เหลือ 37.55 kJ.mol⁻¹ และสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่ปริมาณของ H₂O₂ เท่ากับ 20 phr เวลา 10 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 80 °C ให้ลดลงเหลือประมาณ $\bar{M}_w = 1.05 \times 10^4$ g.mol⁻¹ และ $\bar{M}_n = 4.95 \times 10^3$ g.mol⁻¹ และมีค่า PDI = 2.12 ตามลำดับ

5.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย FT-IR

5.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H₂O₂ ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากผลของ FT-IR พบว่าปรากฏสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) อีพอกไซด์ (C-O-C) และคาร์บอนิล (C=O) โดยจากอินฟราเรดสเปกตรัมจะสังเกตได้ว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณของ H₂O₂ จาก 10 เป็น 20 phr แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นเป็น 30 phr จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อยลง เนื่องมาจากการเกิดเรติคูลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไปจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่

5.3.2 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของธรรมชาติ

พบว่ามีการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ และมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นจึงเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาของสารออกซิไดซ์และยางธรรมชาติได้มากขึ้น

5.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าคงที่อัตราที่เพิ่มขึ้น

5.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติ ที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย $^1\text{H-NMR}$

จากผลวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมแสดง โครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์ มีปริมาณ 5.66% และยังพบหมู่ฟังก์ชัน คีโตน ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย

ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์

5.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)

ผลการสลาย โมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอกไซด์ในสารละลาย THF ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงโครงสร้างของ CTNR ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่งปลาย อีกทั้งยังพบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายด้วย นอกจากนี้ผลของ GPC แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ CTNR เท่ากับ เท่ากับ $\bar{M}_w = 7,670 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_n = 1,999 \text{ g.mol}^{-1}$ มีค่าการกระจายแบบผสม PDI เท่ากับ 3.84

5.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

การเตรียม HTNR ด้วยปฏิกิริยารีดักชันของ CTNR ด้วย NaBH_4 ใน THF ที่อุณหภูมิ 60°C ตรวจสอบโครงสร้างด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย และจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC พบ HTNR น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\bar{M}_n = 1,069 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_w = 3,951 \text{ g.mol}^{-1}$ และค่าการกระจายแบบผสม (PDI) เท่ากับ 3.69 และจากการทดสอบหาค่า OH number พบว่ามีค่าประมาณ 60.23 mgKOH/g และมี \bar{f}_n ประมาณ 2

ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์

5.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR

การเตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่าง HTNR และ TDI ยืนยันปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย FT-IR พบการปรากฏของฟังก์ชันยูรีเทนและมีปริมาณของหมู่ไฮยานตที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ในปริมาณเล็กน้อย

5.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ผลการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของโพลิโกเมอร์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า LNR ซึ่งมีโครงสร้างใกล้เคียงกันนั้นน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันไม่มีอิทธิพลต่อการสลายตัวด้วยความร้อน ซึ่งพบว่ามีสลายตัวแบ่งเป็นสองขั้นตอนที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 204 – 219 °C และขั้นที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิไอโซพรินในสายโซ่หลักของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิประมาณ 377 -378 °C นอกจากนี้ในกรณีของ HTNR มีการสลายตัวสองขั้นตอนเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ในขั้นตอนแรกเป็นการสลายของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของ HTNR ทำให้มีอุณหภูมิ T_{max} เพิ่มขึ้นเป็น 240 °C จึงทำให้ HTNR มีเสถียรภาพเชิงความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติเหลวที่ไม่ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน

ในกรณีของพอลิยูรีเทนนั้นปรากฏการสลายตัวเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการสลายของพันธะยูรีเทนที่อุณหภูมิประมาณ 262-282 °C และขั้นต่อมาเป็นการสลายของ พอลิไอโซพรินจากยางธรรมชาติเหลว ซึ่งพบว่า PU2 นั้นมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่มากกว่า PU1 ด้วยเหตุผลที่ว่า PU2 เกิดจาก HTNR ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH number) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับ TDI ทำให้เกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนที่ได้มากกว่าจึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับไอโซไฮยานตและเกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนได้มากกว่า

5.9 ข้อเสนอแนะ

5.9.1 ปฏิกิริยาระหว่าง $scCO_2$ และ H_2O_2 ในระบบสองวัฏภาคนั้นควรมีการเติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ดีมากยิ่งขึ้นและควรศึกษาผลของ pH ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วย

5.9.2 ควรทำการศึกษาในสภาวะของความดันต่างๆ หลายช่วงความดันทั้งในช่วงที่เป็น $scCO_2$ และไม่เป็น $scCO_2$ ว่าส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างไร

5.9.3 ควรวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย DSC เพื่อดูค่า T_g ของสารที่เตรียมได้ว่ามีความแตกต่างจากยางธรรมชาติเริ่มต้นมากน้อยเพียงใด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บรรณานุกรม

- [1] Mohd D.H. and Ebdon J.R. "Telechelic liquid natural rubber : A review." **Prog. Polym. Sci.**, vol. 23, 1998. pp 143-177.
- [2] Kebir N., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.F., Busnel C., Couvercelle J. and Gondard C. "Use of hydroxytelechelic *cis* - 1,4 – polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethane (PUs). Part1 Influence of molecular and thermal properties of PUs." **Polymer**, vol. 46, 2005. pp. 6869 – 6887.
- [3] Phetphaisit C.W., Tavichai O. and Phinyocheep P. "Preparation of carboxy-terminate liquid natural rubber using hydrogen peroxide." **NU Science Journal**, vol. 3, issue2, 2007. pp. 137-148.
- [4] Saetung A., Rungvichaniwat A., Campistron I., Klinpituksa P., Laguerre A., Phinyocheep P. and Pilard J.F. "Controlled Degradation of Natural Rubber and Modification of the Obtained Telechelic Oligoisoprenes: Preliminary Study of Their Potentiality as Polyurethane Foam Precursors." **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 117, issue 3, 2009. pp. 1279-1289.
- [5] David L. T., Hongbo L., Dehua L., Xiangmin H., Maxwell J. W., L. James Lee, and Kurt W. K. "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 42, 2003. pp. 6431-6456.
- [6] Marcos L. C., Lucio C.F., Octavio A. C. A. and Claudio D. "Phase Behavior of the Reaction Medium of Limonene Oxidation in Supercritical Carbon Dioxide." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 42, 2003. pp. 3150-3155.
- [7] Srinivas P. and Mukhopadhyay M. "Oxidation of Cyclohexane in Supercritical Carbon Dioxide Medium." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 33, 1994. pp. 3118-3124.
- [8] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. "ยางธรรมชาติ : การผลิตและการใช้งาน (Natural Rubber : Production and Application)." ศูนย์วิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ยาง สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, กรุงเทพฯ, 2549.
- [9] วราภรณ์ ขจรไชยกูล. "ผลิตภัณฑ์ยาง : กระบวนการผลิตและเทคโนโลยี (Rubber Production : Manufacturing & Technology)." สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพฯ, 2552.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [10] Tutorvista “Natural rubber” [Online]. available : <http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-ii/carbon-compounds/natural-rubber.php>
- [11] Ravindran T., Nayar M.R.G. and Francis D.J. “A novel method for the preparation of hydroxyl terminate liquid natural rubber.” *Makromol Chem Rapid Commun*, vol. 7, 1986. pp. 159-163.
- [12] Phetphaisit, C.W.; Phinyocheep, P. “Kinetics and Parameters Affecting Degradation of Purified Natural Rubber.” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 90, 2003. pp. 3546-3555.
- [13] P. Phinyocheep, C. W. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron, J. C. Brosse “ Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber.” *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 95, 2005. pp. 6–15.
- [14] Gelling, I.R. “Epoxidized natural rubber”. *Rubber Chem Technol*, Vol. 58, 1985. pp. 86.
- [15] Dave J. A., Paul J. D. and Stewart J. T. “**Chemistry in Alternative Reaction Media.**” John Wiley & Sons, 2004. pp. 131-146.
- [16] Walter L. “**Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂).**” *Topics in Current Chemistry*. vol. 206, 1999. pp. 107-132 .
- [17] Endalkachew S.D., Michael A. G., Julius E. and Qiuming Z. “Selective Oxidation in Supercritical Carbon Dioxide Using Clean Oxidants.” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, 2000. pp. 4858-4864.
- [18] Pentrakoon D. and John W.E. “**An introduction to plastics foams.**” Chulalongkorn University Press. 2005. pp. 53-72.
- [19] Gopakumar S. and Nair M.R.G. “Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behavior.” *Polym*, vol. 46, 2005. pp. 10419 – 10430.
- [20] Kimpituksa P. and Teykeaw K. “**Hydroxyl Terminate Deproteinized Natural Rubber From Natural Rubber as Polyurethane Foam Fabrication.**” *Research on NR. The Thailand Research Fund (TRF)*. 2009.
- [21] Sandrine Gillier-Ritoit, Dani `ele Reyx, Ir`ene Campistron, Albert Laguerre, Raj Pal Singh “Telechelic cis-1,4-Oligoisoprenes through the Selective Oxidolysis of Epoxidized Monomer Units and Polyisoprenic Monomer Units in cis-1,4-Polyisoprenes.” *J. Appl. Polym. Sci*, Vol. 87, 2003. pp. 42–46.

- [22] S.T. Lee. and N.S. Ramesh **“Polymeric Foam : Mechanism and Material.”** 2004. pp. 139-305.
- [23] S.K. Gupta., M.R. Kurup., E. Devadoss., R.M. Muthiah and S. Thomas, “Development and evaluation of a novel binder based on natural rubber and high-energy polyurethane/composite propellants.” **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 30, 1985, pp. 1095-1112.
- [24] Shane A. Nolen., Jie Lu., James S. Brown., Pamela Pollet., Brandon C. Eason., Kris N. Griffith., Roger Gla1 ser., David Bush., David R. Lamb., Charles L. Liotta. and Charles A. Eckert. “Olefin Epoxidations Using Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen Peroxide without Added Metallic Catalysts or Peroxy Acids.” **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 41, 2002. pp. 316-323.
- [25] N.M.K. Lamba, K. A. Woodhouse, **“Polyurethane in biomedical applications.”** CRC Press, Florida, 1998.
- [26] Kemmere M.F. and Meyer T. **“Supercritical carbon dioxide in polymer reation engineering.”** Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [27] David Eaves. **“Handbook of Polymer Foams.”** Rapra Technology. 2004. pp. 55-114 .
- [28] Arthur H. **“Handbook of Plastic Foams : Types, Properties, Manufacture and Applications .”** Plastics Technical Evaluation Center. 1995. pp. 11-221.



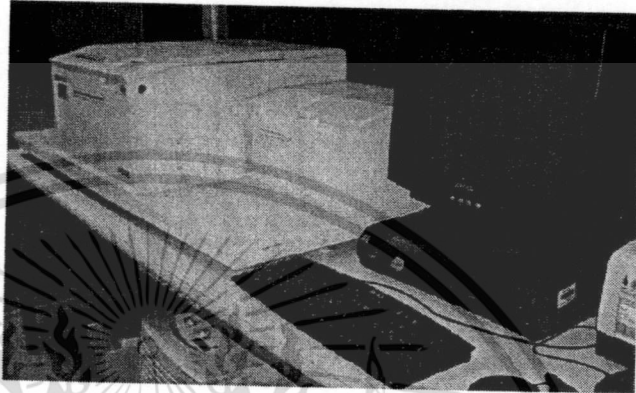
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR ด้วยเทคนิคแผ่นฟิล์มบางป้ายบนแผ่น KBr ทดสอบที่ช่วงความยาวคลื่น $400-4000\text{ cm}^{-1}$ โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer Spectrum 2000 ดังรูปที่ ก.1 โดยกระทำที่ 20 ชั่วโมง โดยใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน

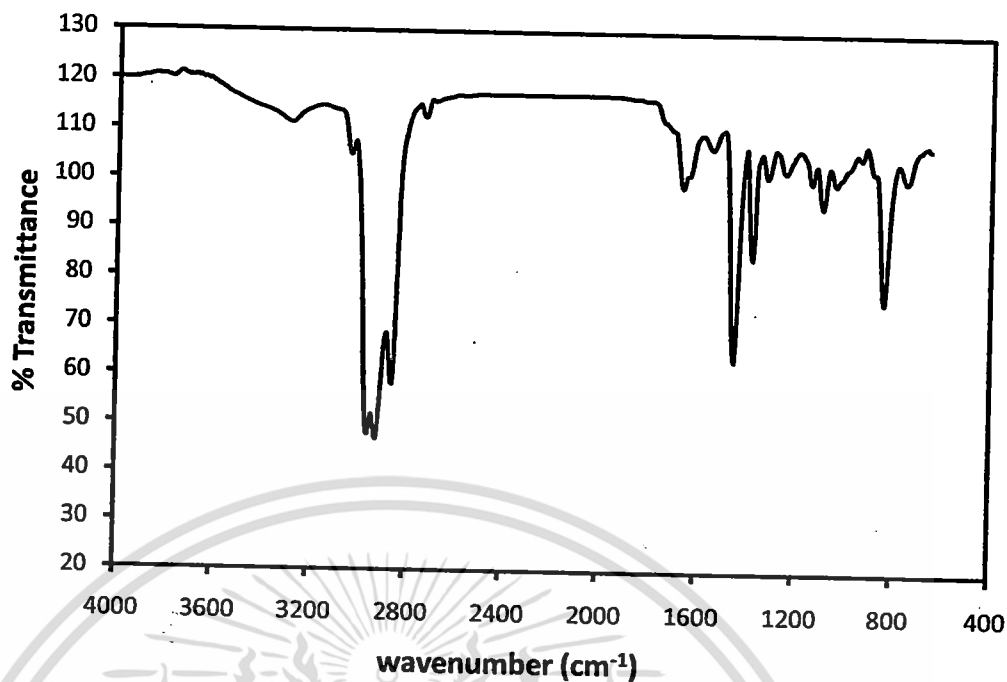


รูปที่ ก.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR)

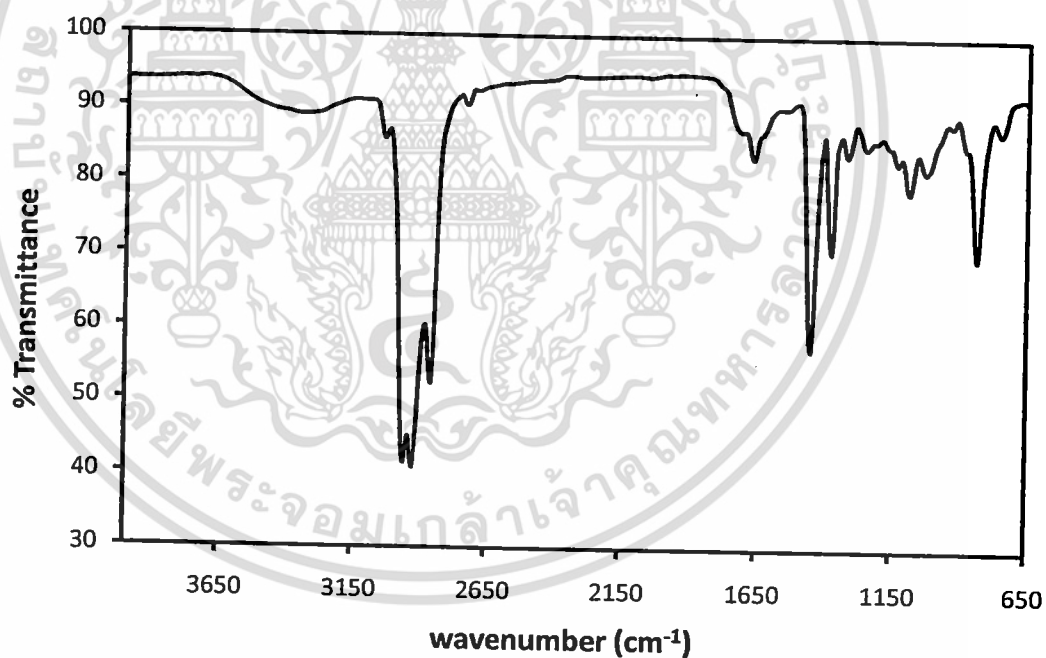
ตารางที่ ก.1 แสดงค่าเลขคลื่น (wavenumber) สัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันต่างๆระหว่าง NR และ LNR

NR		LNR	
Wavenumber (cm^{-1})	Vibration modes	Wavenumber (cm^{-1})	Vibration modes
1660	C=C stretching	1660	C=C stretching
1440	C-H bending of CH_2	1440	C-H bending of CH_2
1375	C-H bending of CH_3	1375	C-H bending of CH_3
835	C-H wagging of isoprene unit	835	C-H wagging of isoprene unit
		3340	-OH stretching
		1720	C=O stretching
		870	Epoxide asymmetric stretching
		1250	Epoxide symmetric stretching

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

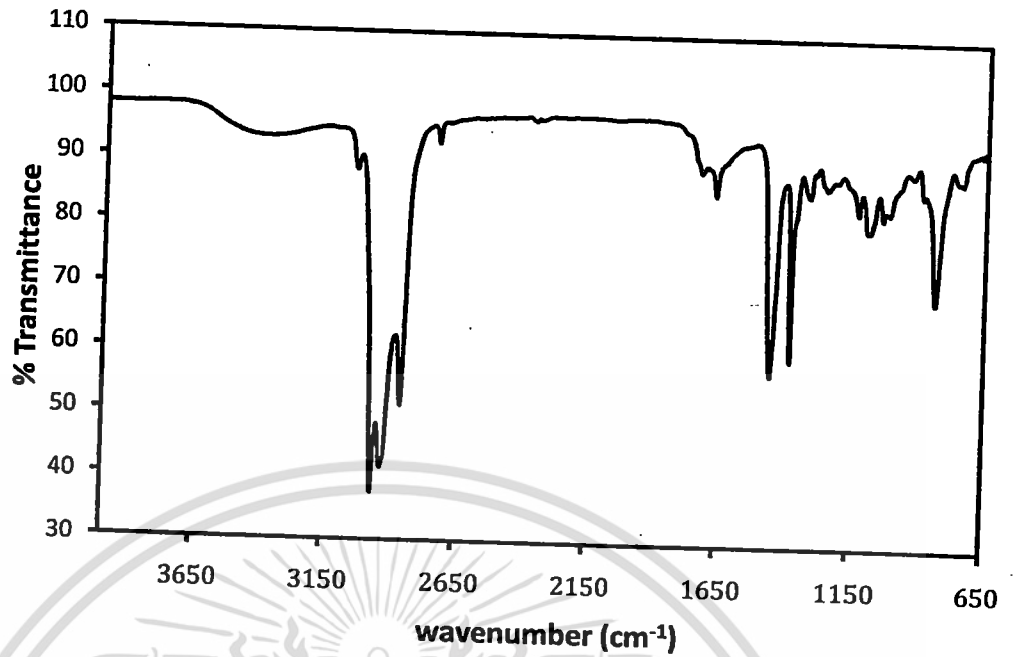


รูปที่ ก.2 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่างยางธรรมชาติ

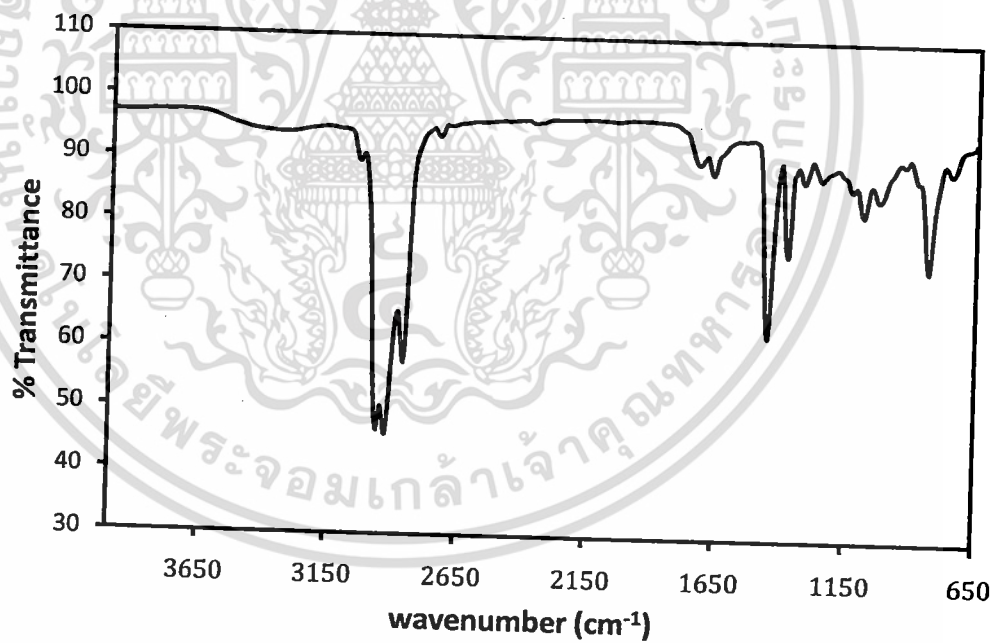


รูปที่ ก.3 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 5 h และ 10 phr H₂O₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

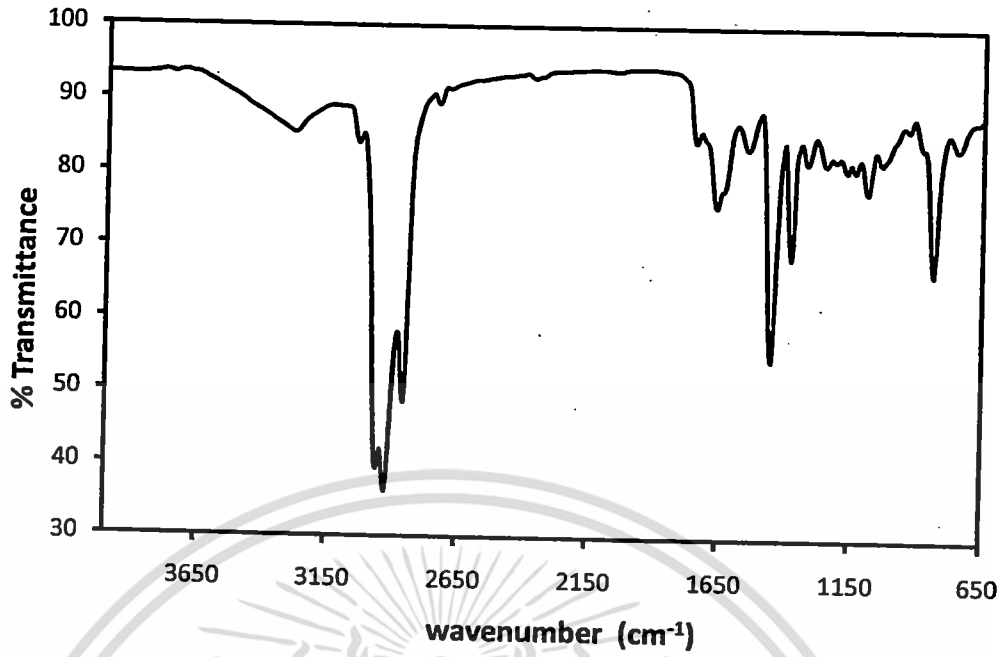


รูปที่ ก.4 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง ที่ 80 °C ระยะเวลา 5 h และ 30 phr H₂O₂

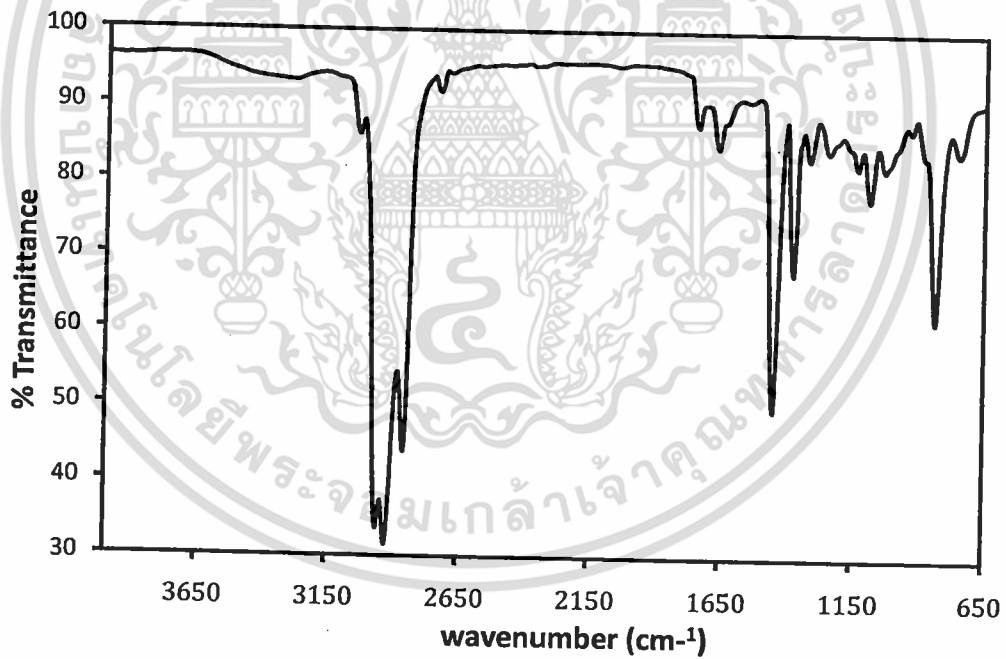


รูปที่ ก.5 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 1 h และ 20 phr H₂O₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

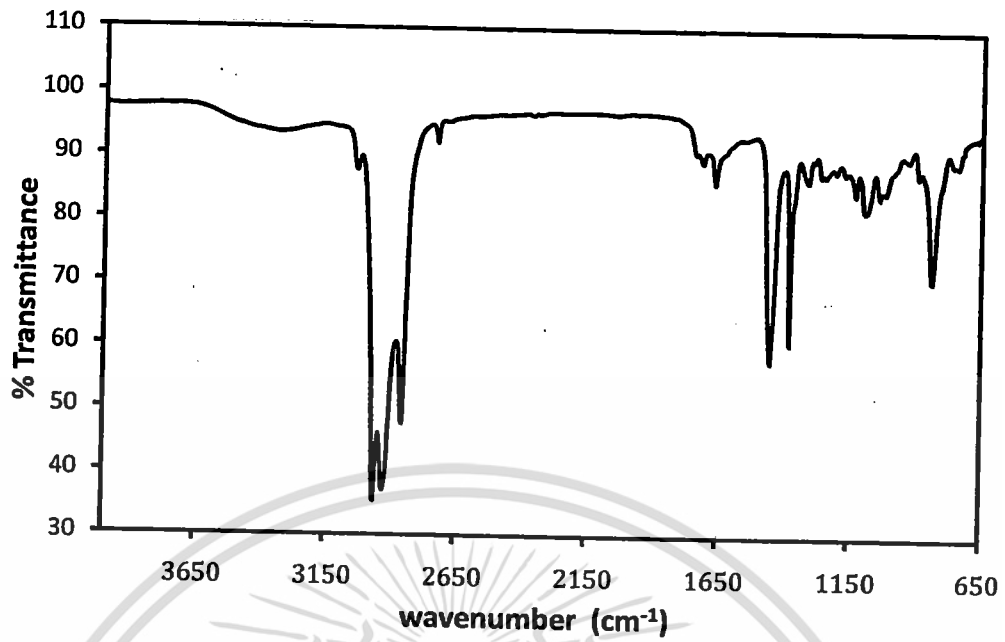


รูปที่ ก.6 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 2 h และ 20 phr H₂O₂

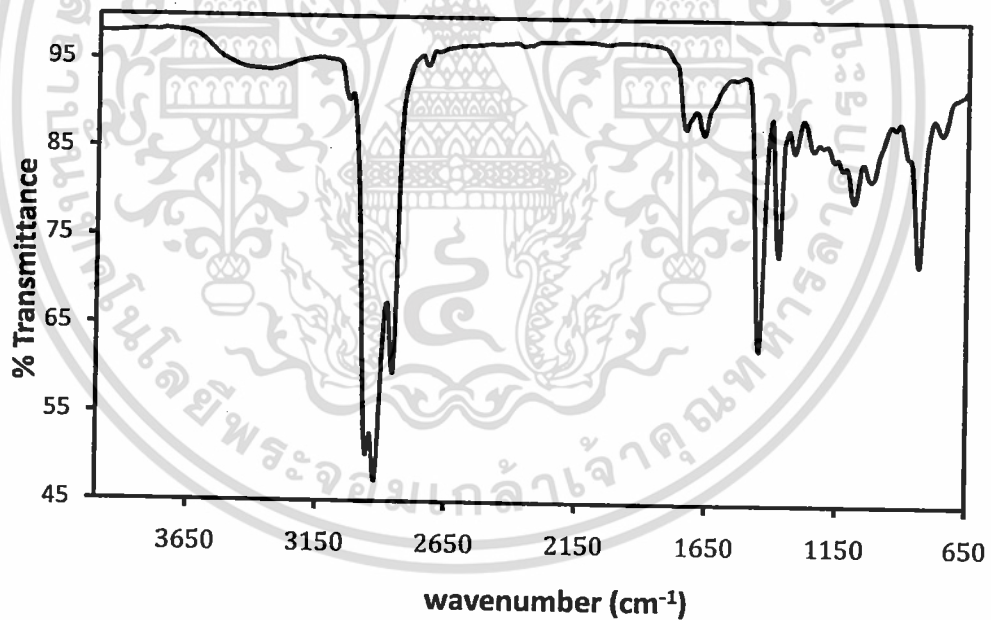


รูปที่ ก.7 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 3 h และ 20 phr H₂O₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

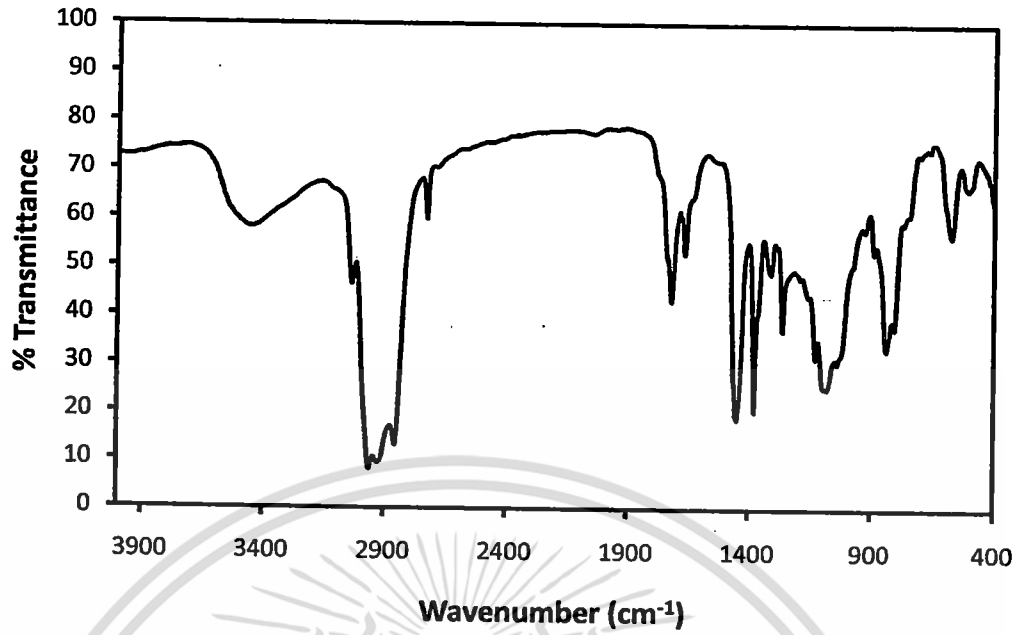


รูปที่ ก.8 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 5 h และ 20 phr H₂O₂

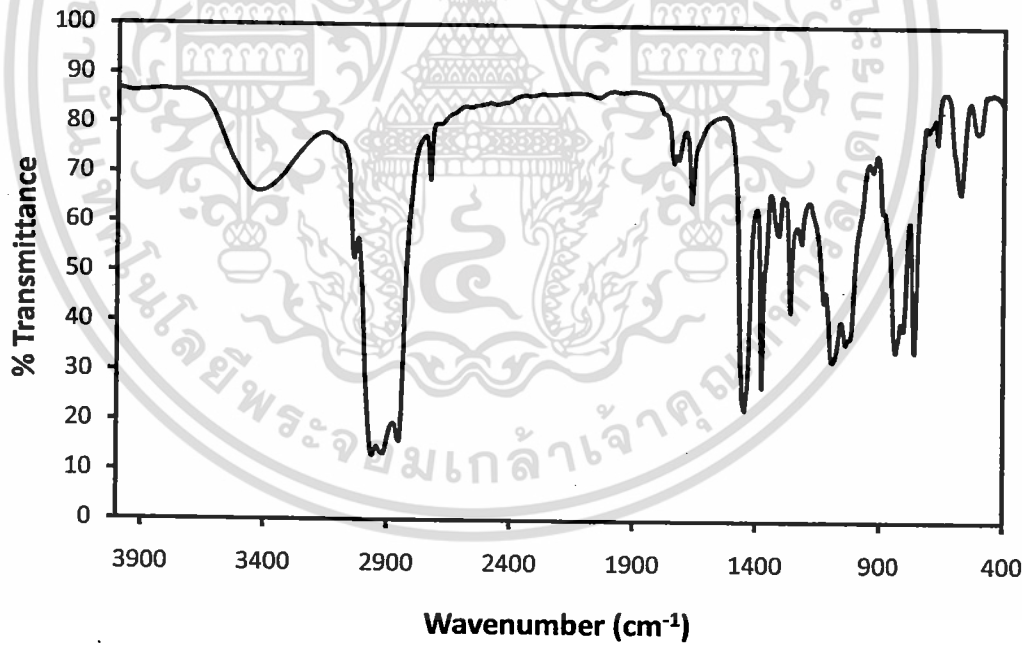


รูปที่ ก.9 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80 °C ระยะเวลา 10 h และ 20 phr H₂O₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

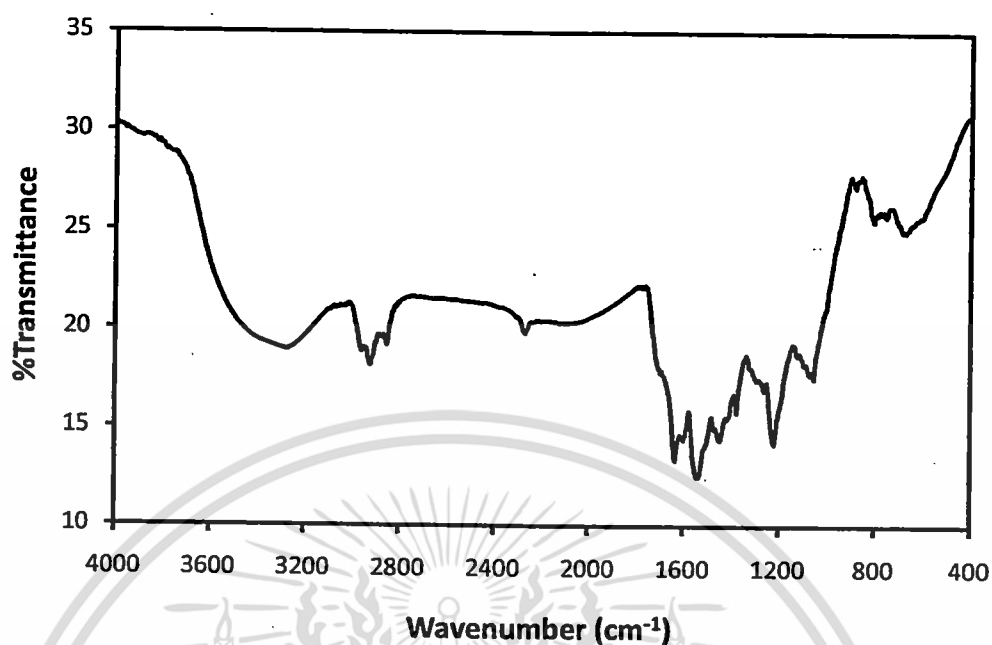


รูปที่ ก.10 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง CTNR

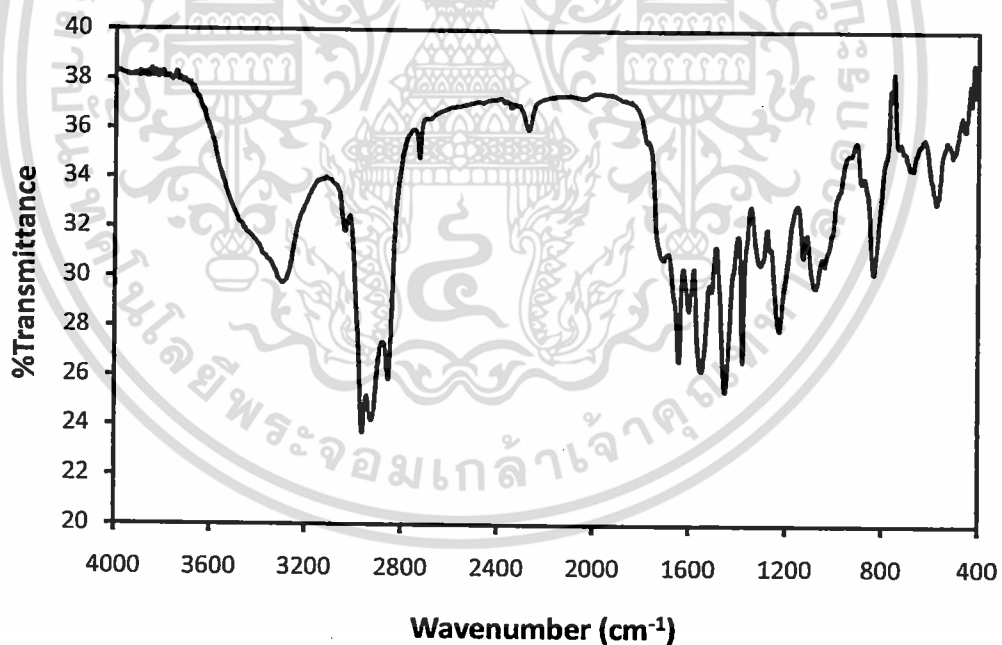


รูปที่ ก.11 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง HTNR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.12 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU1



รูปที่ ก.13 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี ($^1\text{H-NMR}$)

การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลายสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ ถูกบันทึกด้วยเครื่อง Bruker AM 300 spectrophotometer 300-MHz. โดยใช้ Deuterated Chloroform (CDCl_3) เป็นตัวทำละลาย และใช้ Tetramethyl silane เป็นสารอ้างอิง

ตารางที่ ข.1 แสดงค่า chemical shift สัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ

Chemical Shift	หมู่ฟังก์ชัน
1.29	s, $\text{CH}_3\text{COCH-}$
1.67	s, $-\text{CH}_{3\text{isoprenic}}$
2.04	m, $-\text{CH}_{2\text{isoprenic}}$
2.13	s, CH_3COCH_3
2.25	m, $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2$
2.34	m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
2.43	t, $\text{CH}_3\text{CHOCH}_2\text{CH}_2$
2.49	m, CH_2CHO
2.70	t, $\text{CH}_3\text{COCH-}$
5.10	t, $=\text{CH}_{\text{isoprenic}}$
9.80	s, CH_2CHO

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ LNR10920

รูปที่ ข.2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ LNR7376

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

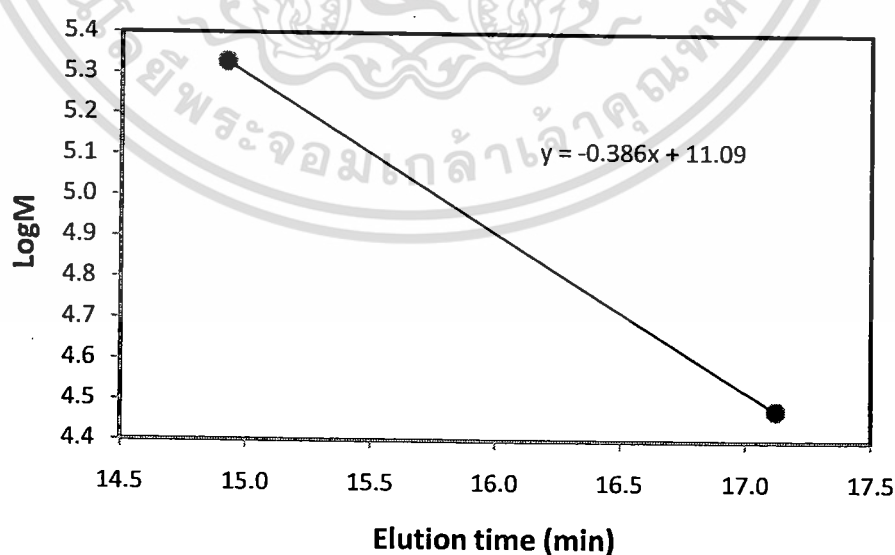
ค.1 การวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n , M_w) และค่าการกระจายแบบผสม (PDI) ด้วยเทคนิคเจล-เพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

ค.1.1 อุปกรณ์และสารเคมี

1. คลอโรฟอร์ม
2. ปุ่มความดันสูง (Spectra System P2000/USA)
3. การ์ดคอลัมน์เส้นผ่านศูนย์กลาง 5 μm
4. คอลัมน์ Shodex/Japan GPC KF-80M ($2 \times 8 \times 300 \text{ mm}^3$)
5. เครื่อง UV (Model 201 Lab Alliance/USA) ความยาวคลื่น 254 nm
6. ฮีตเตอร์ (Furture Heater Model T-120D) ควบคุมอุณหภูมิคงที่ 40°C
7. พอลิสไตรีนสอบเทียบมาตรฐาน ($\bar{M}_w = 3 \times 10^4 - 2.12 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$)

ค.1.2 ขั้นตอนการทดสอบ

1. ทำการติดตั้งคอลัมน์พอลิสไตรีนเข้ากับ การ์ดคอลัมน์ ปุ่มความดันสูง และเครื่อง UV ควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 40°C และ ปุ่มคลอโรฟอร์มซึ่งเป็นตัวพา (Carrier) ด้วยอัตราการคงที่ 1 mL.min^{-1} ให้บันทึกสัญญาณไปจนกว่า base line จะนิ่งเป็นเส้นตรงจึงเริ่มฉีดตัวอย่าง
2. เตรียมสารตัวอย่างละลายด้วยคลอโรฟอร์มจนมีความเข้มข้น $0.1\% \text{ w/v}$ โดยให้ทำการฟามาตรฐานโดยใช้พอลิสไตรีนสอบเทียบมาตรฐาน
3. ฉีดสารตัวอย่างปริมาณ $20 \mu\text{L}$ โดยระวังมิให้เกิดฟองอากาศ หลังจากนั้นจึงฉีดเข้าเครื่อง GPC ทำการวิเคราะห์สัญญาณด้วยโปรแกรม CSW32



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้รูปที่ ค.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้สำหรับคำนวณด้วย GPC ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อกำหนดให้

\bar{M}_w : น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก (Weight-average molecular weight)

\bar{M}_n : น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน (Number-average molecular weight)

PDI : การกระจายตัวแบบผสม (Polydispersity index)

ตารางที่ ค.1 แสดงผลน้ำหนักโมเลกุลที่วัดด้วยเทคนิค GPC กรณีมี scCO_2 ที่ 20 phr H_2O_2

Sample	TIME	Temp	M_w	M_n	PDI
NR	0	-	1,227,813	295,263	4.16
LNR01	1	60 °C	448,295	90,018	4.98
LNR02	2	60 °C	226,372	55,535	4.08
LNR03	3	60 °C	78,733	28,615	2.75
LNR04	5	60 °C	33,016	15,748	2.10
LNR05	10	60 °C	20,225	10,920	1.85
LNR06	1	70 °C	176,830	57,630	3.07
LNR07	2	70 °C	93,822	38,484	2.44
LNR08	3	70 °C	46,529	19,931	2.33
LNR09	5	70 °C	25,512	11,761	2.17
LNR10	10	70 °C	16,522	7,376	2.24
LNR11	1	80 °C	72,626	32,754	2.22
LNR12	2	80 °C	45,887	22,307	2.06
LNR13	3	80 °C	32,223	13,799	2.34
LNR14	5	80 °C	18,172	9,215	1.97
LNR15	10	80 °C	10,505	4,946	2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.2 แสดงผลน้ำหนักโมเลกุลที่วัดด้วยเทคนิค GPC กรณีไม่มี scCO_2 ที่ 20 phr H_2O_2

Sample	TIME	TEMP	M_w	M_n	PDI
LNR16	1	60 °C	1,016,357	245,377.00	4.14
LNR17	2	60 °C	777,168	216367	3.59
LNR18	3	60 °C	623,368	200,260.00	3.11
LNR19	5	60 °C	505,699	153369	3.30
LNR20	10	60 °C	267,618	90995	2.94
LNR21	1	70 °C	664,355	146,796.00	4.53
LNR22	2	70 °C	255,879	72,254.00	3.54
LNR23	3	70 °C	211,727	61,532.00	3.44
LNR24	5	70 °C	168,430	61,126.00	2.76
LNR25	10	70 °C	47,313	19,711.00	2.40
LNR26	1	80 °C	192,902	55,014.00	3.51
LNR27	2	80 °C	100,607	46,746.00	2.15
LNR28	3	80 °C	71,368	35,536.00	2.01
LNR29	5	80 °C	51,173	20,567.00	2.49
LNR30	10	80 °C	35,859	12,141.00	2.95

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ง.1 การคำนวณปริมาณเปอร์เซ็นต์ของหมู่ไอพอกไซด์

จากการคำนวณจากความสัมพันธ์ของการหายไปของพีค 5.10 คือพันธะคู่และการปรากฏขึ้นของพีคที่ 2.70 ppm จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สามารถคำนวณหาปริมาณของหมู่ไอพอกไซด์ได้ดังสมการที่ ง.1

$$\%E = \frac{A_{2.7}}{A_{2.7} + A_{5.10}} \quad (\text{ง.1})$$

เมื่อ

%E	คือ	ปริมาณของไอพอกไซด์
$A_{2.7}$	คือ	อินทิเกรตพื้นที่สัญญาณของวงออกซิเรน
$A_{5.10}$	คือ	อินทิเกรตพื้นที่สัญญาณของพันธะคู่

$$\%E \text{ of LNR7376} = \frac{0.01}{0.01+1} \times 100 = 0.99\%$$

$$\%E \text{ of LNR4946} = \frac{0.01}{0.06+1} \times 100 = 5.66\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จ.1 จลนพลศาสตร์การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ สามารถศึกษาผ่านน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจากข้อมูลการวัดน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงนี้สามารถคำนวณองศาการสลายพอลิเมอร์ (DP_n) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (\bar{M}_n) ต่อหน่วยซ้ำไฮโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g.mol}^{-1}$) ดังสมการที่ 2.1 ทั้งนี้สามารถคำนวณค่าองศาการสลายพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 °C ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 20 phr ความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 120 bar แสดงได้ดังตารางที่ จ.1 และกรณีไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตดังตารางที่ จ.2

$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{monomer}} \quad (2.1)$$

ตารางที่ จ.1 แสดงค่า DP_n ที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการที่ 2.1 กรณีมี scCO_2

Sample	Temp °C	TIME (h)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI [-]	DP_n [-]	$(1/DP_{n(0)} - 1/DP_{n(t)})$ $\times 10^{-3}$
NR		0	1,227,813	295,264	4.16	4,342.11	0.00
ENR01	60	1	448,295	90,018	4.98	1,323.79	0.53
ENR02		2	226,372	55,535	4.08	816.69	0.99
ENR03		3	78,733	28,615	2.75	420.81	2.15
ENR04		5	33,016	15,748	2.10	231.59	4.09
ENR05		10	20,225	10,920	1.85	160.59	6.00
ENR06		70	1	176,830	57,630	3.07	847.50
ENR07	2		93,822	38,484	2.44	565.94	1.54
ENR08	3		46,529	19,931	2.33	293.10	3.18
ENR09	5		25,512	11,761	2.17	172.96	5.55
ENR10	10		16,522	7,376	2.24	108.47	8.99
ENR11	80		1	72,626	32,754	2.22	481.68
ENR12		2	45,887	22,307	2.06	328.04	2.82
ENR13		3	32,223	13,799	2.34	202.93	4.70
ENR14		5	19,172	9,215	2.08	135.51	7.15
ENR15		10	10,505	4,946	2.53	72.74	13.52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนั้นนำองศาการสลายพอลิเมอร์ที่คำนวณได้ใช้ในการคำนวณหาค่าคงที่อัตรา โดยใช้เทคนิคกฎอัตราปฏิกิริยาอันดับสองซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับสองดังสมการที่ 2.3 ซึ่งหาค่าคงที่อัตรา (k) ด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_n(t) - 1/DP_n(t_0)$ เทียบกับเวลา (t) จะได้เป็นกราฟเส้นตรงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งแสดงในหัวข้อที่ 4.2.5

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)}\right) = kt \quad (2.3)$$

ตารางที่ ๑.2 แสดงค่า DP_n ที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการที่ 2.1 กรณีไม่มี scCO₂

Sample	Temp °C	TIME (h)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	PDI [-]	DP _n [-]	(1/DP _{n(t)} - 1/DP _{n(t₀)}) ×10 ⁻³
NR		0	1,227,813	295,264	4.16	4,342.11	0.00
ENR16	60	1	1,016,357	245,377	4.14	3,608.49	0.05
ENR17		2	777,168	216,367	3.59	3,181.87	0.08
ENR18		3	623,368	200,260	3.11	2,945.00	0.11
ENR19		5	505,699	153,369	3.30	2,255.43	0.21
ENR20		10	267,618	90,995	2.94	1,338.16	0.52
ENR21		70	1	664,355	146,796	4.53	2,158.76
ENR22	2		255,879	72,254	3.54	1,062.56	0.71
ENR23	3		211,727	61,532	3.44	904.88	0.87
ENR24	5		168,430	61,126	2.76	898.91	0.88
ENR25	10		47,313	19,711	2.40	289.87	3.22
ENR26	80		1	192,902	55,014	3.51	809.03
ENR27		2	100,607	46,746	2.15	687.44	1.22
ENR28		3	71,368	35,536	2.01	522.59	1.68
ENR29		5	51,173	20,567	2.49	302.46	3.08
ENR30		10	35,859	12,141	2.95	178.54	5.37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ฉ.1 การคำนวณหาค่า Equivalent weight ของพอลิออลและไอโซไซยานเนต

Equivalent weight (eq . wt.) เป็นค่าที่บอกถึงปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการสำหรับหนึ่ง Equivalent ของหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไว สำหรับไอโซไซยานเนตหมู่ว่องไวคือ $-N=C=O$ ซึ่งมีความเข้มข้นเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก (wt.%) ของ NCO ซึ่งจะสามารถหาค่า equivalent weight ได้จากสมการที่ ฉ.1

$$\text{Isocyanate Equivalent weight} = \frac{4200}{NCO} \text{ g/eq} \quad \text{ฉ.1}$$

ซึ่งไอโซไซยานเนตที่ใช้สำหรับงานวิจัยนี้คือ TDI ซึ่งมีความเข้มข้นร้อยละโดยน้ำหนักประมาณ 48.2 (wt.%) จะสามารถคำนวณหาค่า equivalent weight ได้เท่ากับ

$$\text{Isocyanate Equivalent weight} = \frac{4200}{48.2} = 87.1 \text{ g/eq}$$

สำหรับพอลิออลหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวคือหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งรายงานความเข้มข้นของ OH ในสารตัวอย่างด้วยค่า OH-value มีหน่วยเป็น mg KOH/g sample ซึ่งจากการทดสอบตัวอย่างที่ได้จากงานวิจัยมีค่า OH-value ได้ดังภาคผนวก ข ซึ่ง equivalent weight คำนวณได้ดังสมการที่ ฉ.2

$$\text{Equivalent weight of Polyol} = \frac{56100}{OH - value} \text{ g/eq} \quad \text{ฉ.2}$$

HTNR 1069 มีค่า OH-value = 60.23 mgKOH/g

$$\text{Equivalent weight of HTNR 1069} = \frac{56100}{60.23} \text{ g/eq} = 931.4295 \text{ g/eq}$$

LNR 4946 มีค่า OH-value = 21.78 mgKOH/g

$$\text{Equivalent weight of LNR 4946} = \frac{56100}{21.78} \text{ g/eq} = 2,575.7575 \text{ g/eq}$$

เมื่อไอโซไซยานเนตทำปฏิกิริยากับหนึ่งโมเลกุลหรือมากกว่าของพอลิออลเป็นพอลิยูรีเทนหนึ่งหมู่ของ NCO ทำปฏิกิริยากับ หนึ่งหมู่ของ OH เมื่อจำนวนของ NCO เท่ากับ OH จะได้อัตราส่วน NCO : OH = 1 อัตราส่วนนี้เรียกว่า Isocyanate index การคำนวณหาปริมาณของ MDI ที่ต้องการในการทำปฏิกิริยากับพอลิออล ต้องใช้ index ช่วยซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ index = 1.2 โดยจำคำนวณได้ตามสมการที่ ฉ.3 ในที่นี้ไม่มีการเติมน้ำจึงไม่มีพจน์ของน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ MDI eq. wt. = MDI equivalent weight
 pbw = ร้อยละโดยน้ำหนักของสารตั้งต้น

$$\text{ปริมาณของ TDI} = (\text{index})(\text{TDI eq. wt.}) \frac{\text{pbw.polyolA}}{\text{eq.wt.polyolA}} + \frac{\text{pbw.polyolB}}{\text{eq.wt.polyolB}} + \frac{\text{pbw.H2O}}{\text{eq.wt.H2O}}$$

น.3


จะได้

$$\text{TDI ของ LNR4946} = 1.2 \times (4200/48.2) \times (0.3241 \times 21.78/56100) = 0.0134 \text{ g}$$

$$\text{TDI ของ HTNR1069} = 1.2 \times (4200/48.2) \times (0.3851 \times 60.23/56100) = 0.0430 \text{ g}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ข
การประมาณค่าไฮดรอกซิล (OH number) ของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล
ตำแหน่งปลาย (HTNR)

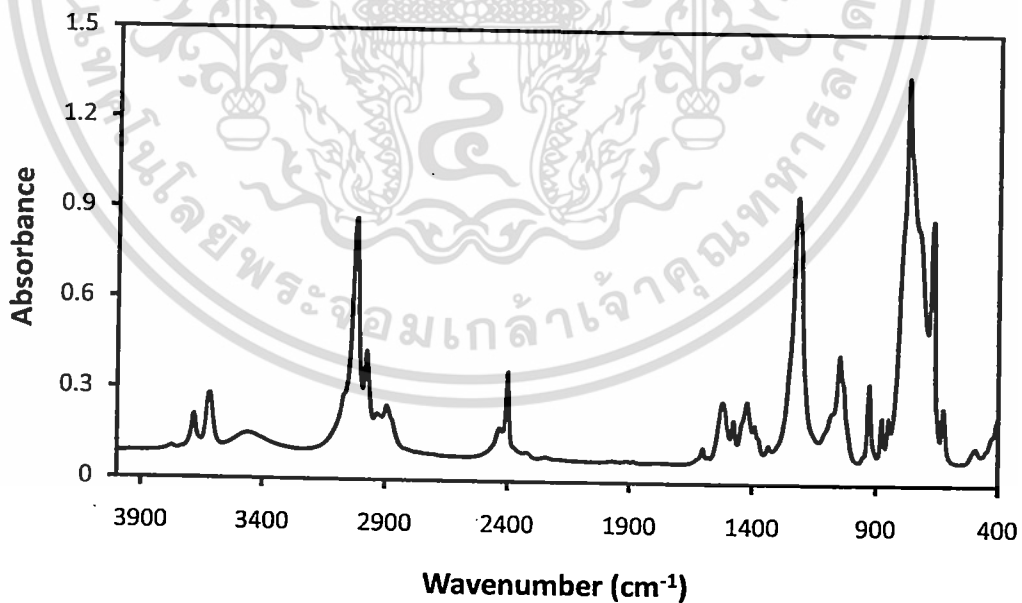
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 การคำนวณหาปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (OH number) โดยวิธีทำกราฟมาตรฐาน

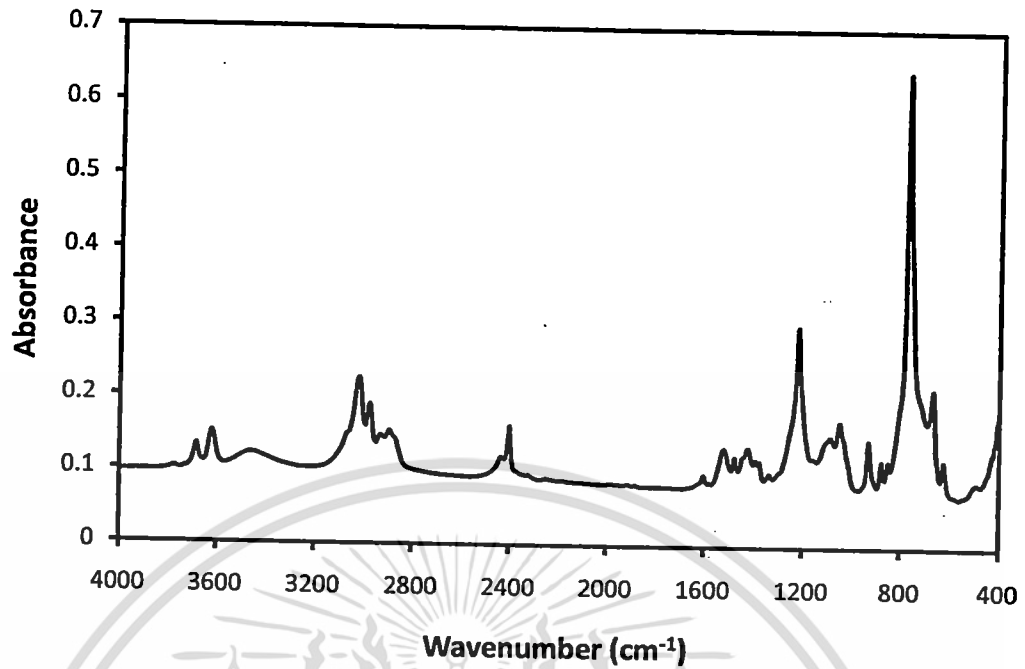
การทดสอบปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล หรือ OH number ด้วยวิธีนี้เป็นการทดสอบโดยอ้อมซึ่งมีความแม่นยำในระดับหนึ่ง ทำได้โดยการนำตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่ทราบปริมาณ OH number มาจากนั้นจึงนำไปทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR และคำนวณหาค่า Peak height ที่พีกของสัญญาณที่เลขคลื่น 3440 cm^{-1} และโดยการเขียนกราฟระหว่างค่า Peak height กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน

วิธีทำกราฟมาตรฐาน

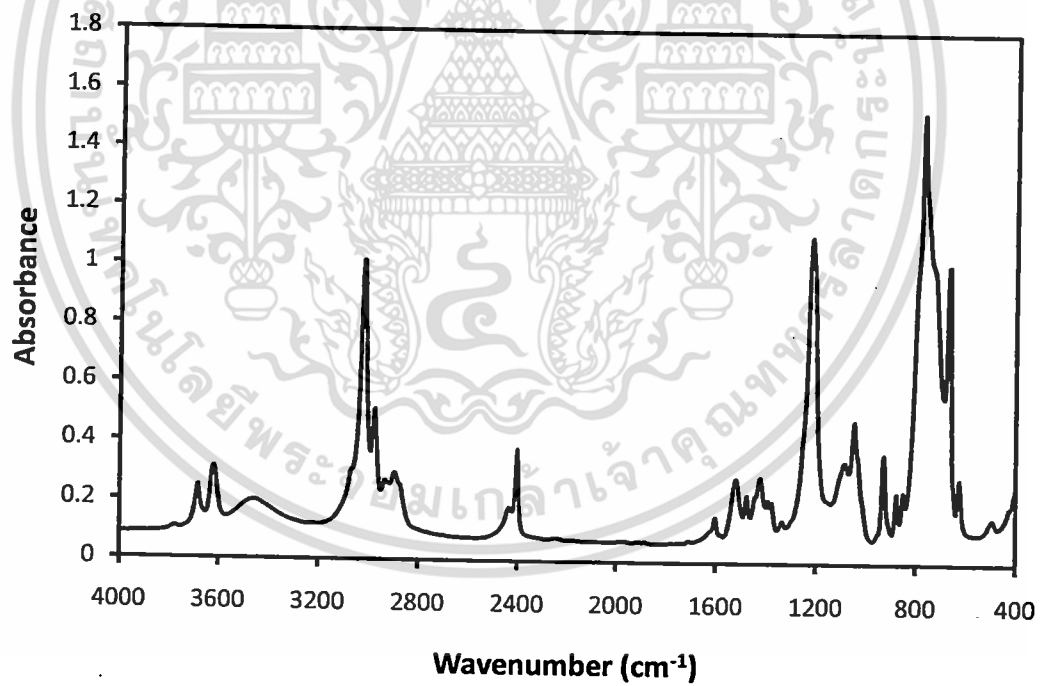
1. สารมาตรฐานที่ใช้เป็นพอลิเอทิลีนชนิด Rapol3003 มีค่า OH – value เท่ากับ 55 KOH/g ละลายด้วยคลอโรฟอร์มให้มีความเข้มข้น 0.27, 0.60, 1.00, 2.72, 5.00 และ 50 % และนำไปหาอินฟราเรดสเปกตรัมด้วยเครื่อง FT-IR ดังรูปที่ ข1 – ข6
2. เลือกแบนด์ของสเปกตรัมที่ 3440 cm^{-1} คือสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล
3. หาแอมพลิจูด (Peak height) ของแต่ละสารแล้วนำมาเขียนกราฟมาตรฐานระหว่างค่า Peak height กับความเข้มข้น จะได้กราฟมาตรฐานดังรูปที่ ข7
4. นำสารตัวอย่าง LNR และ HTNR ไปหาอินฟราเรดสเปกตรัมเพื่อหาค่า Peak height และนำไปอ่านจากกราฟ ก็สามารทราบความเข้มข้นของปริมาณ OH-number ได้ด้วยการคำนวณเทียบย้อนกลับ



รูปที่ ข.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.27% w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม

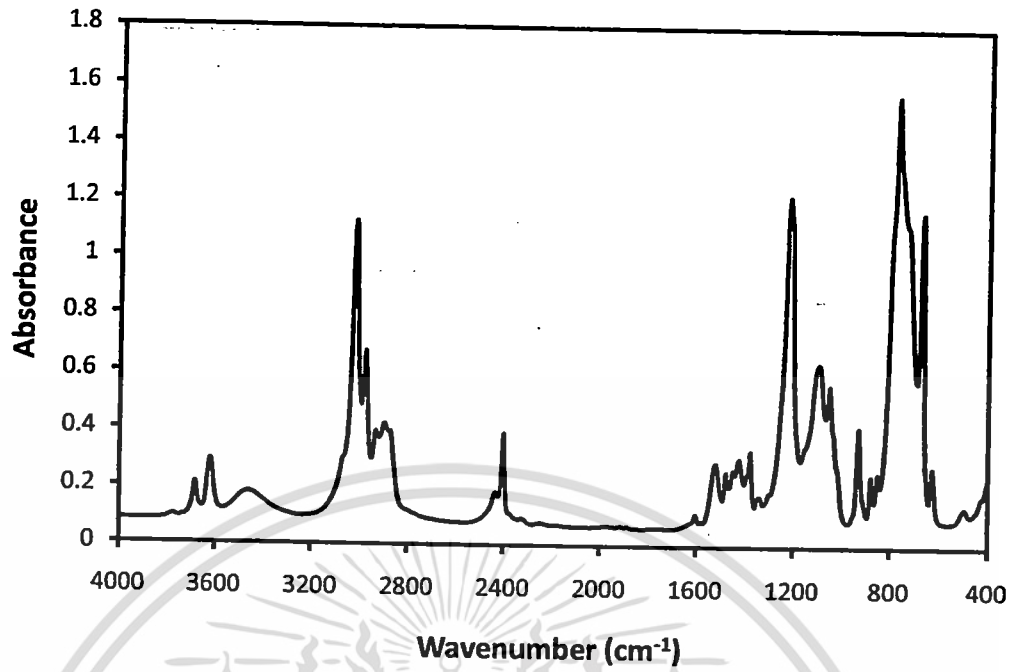


รูปที่ ข.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.60% w/v Rapo13003 ในคลอโรฟอร์ม

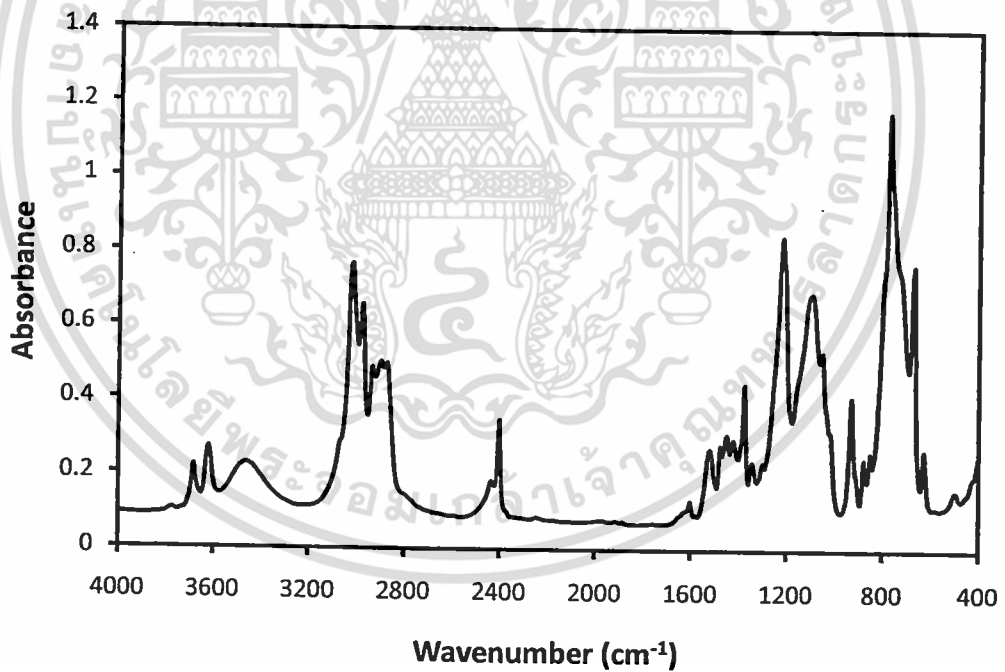


รูปที่ ข.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 1.0 % w/v Rapo13003 ในคลอโรฟอร์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

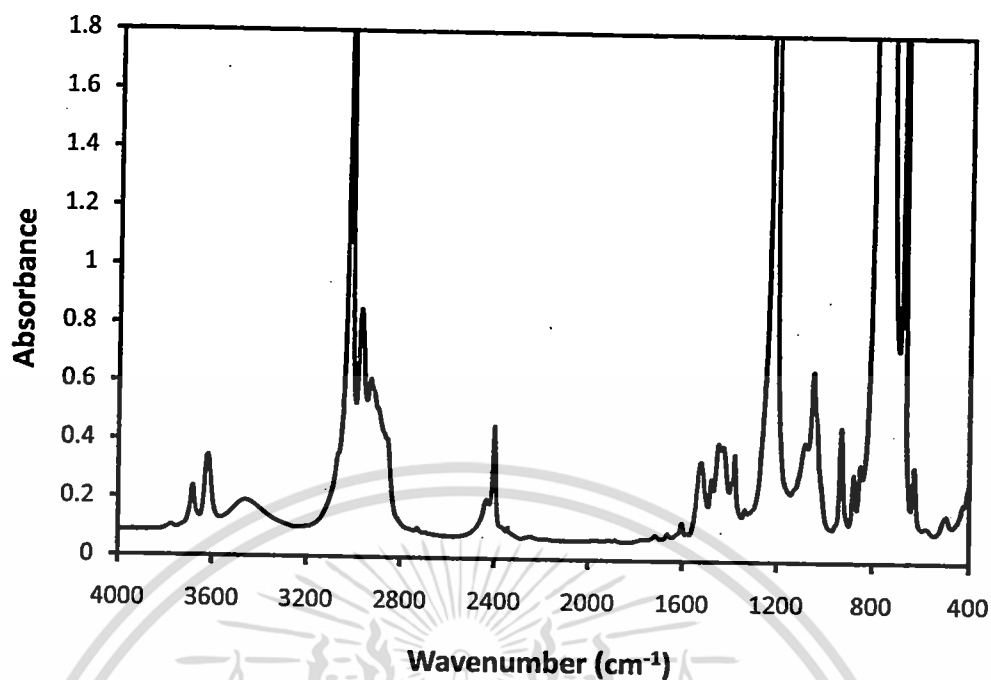


รูปที่ ข.4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 2.72 % w/v Rapo13003 ในคลอโรฟอร์ม

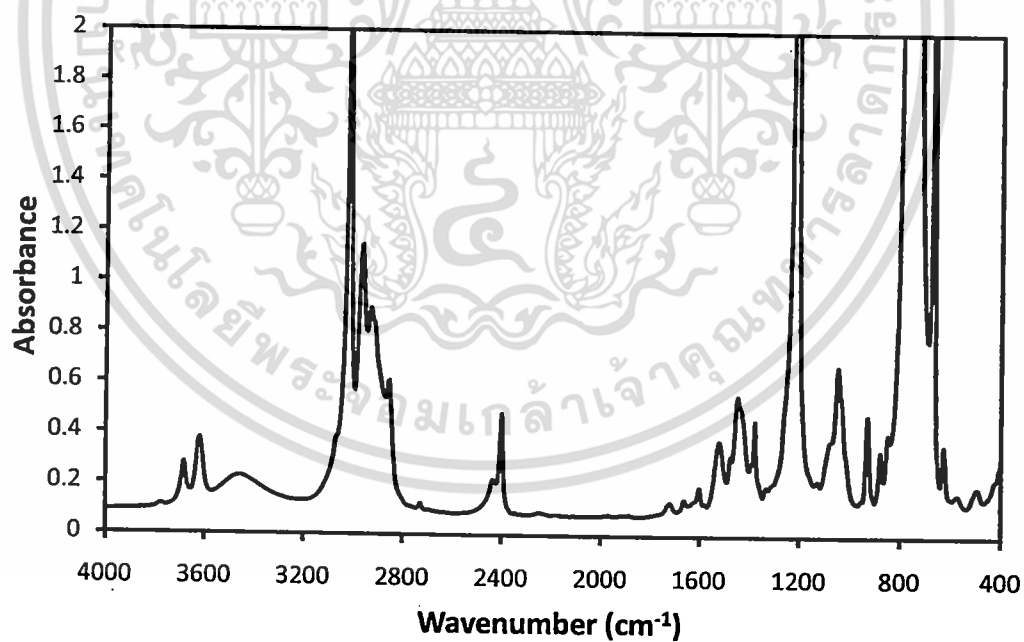


รูปที่ ข.5 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v Rapo13003 ในคลอโรฟอร์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v LNR4946 ในคลอโรฟอร์ม

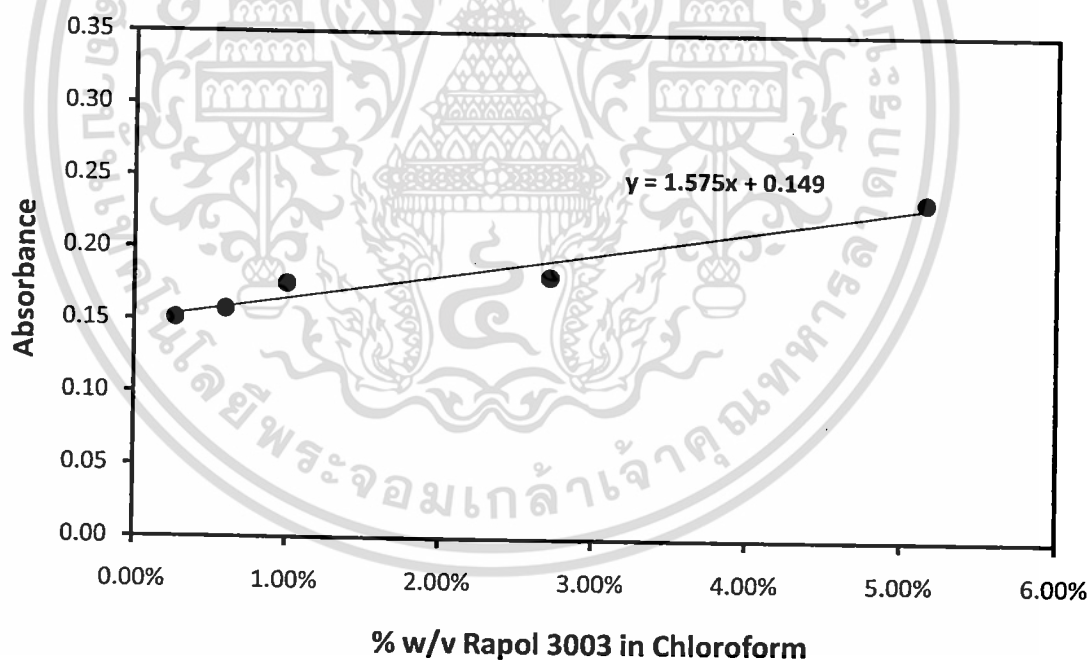


รูปที่ ข.7 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 4.20 % w/v HTNR1069 ในคลอโรฟอร์ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 แสดงข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าแอบซอร์เบ้นซ์ของสารตัวอย่าง

Sample	Concentration	Absorbance
Rapol3003 - 1	0.27%	0.1512
Rapol3003 - 2	0.60%	0.1575
Rapol3003 - 3	1.00%	0.1755
Rapol3003 - 4	2.72%	0.1814
Rapol3003 - 5	5.00%	0.2345
Rapol3003 - 6	50.00%	0.859
LNR 4946	5.00%	0.1805
HTNR 1069	4.20%	0.2218



รูปที่ ข. 8 แสดงกราฟมาตรฐานของ Rapol3003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาปริมาณไฮดรอกซิลของสารตัวอย่าง

1. จากการอ่านค่า Absorbance ของสารตัวอย่าง LNR 4946 และ HTNR 1069 จากสเปกตรัม FT-IR มีค่าดังตารางที่ ข.1 ซึ่งจะสามารถเทียบได้กับความเข้มข้นของ Rapol3003 ที่อ่านได้จากกราฟมาตรฐานในรูปที่ ข.6 ซึ่งค่าที่ได้แสดงเท่ากับ 1.98 และ 4.60 % ตามลำดับ

2. เนื่องจากทราบความสัมพันธ์ของปริมาณไฮดรอกซิลกับน้ำหนักพอลิโออลที่ใช้ในการเตรียมกราฟมาตรฐาน มีค่าเท่ากับ 55 mg KOH/g จึงสามารถประมาณค่า OH-number ในสารตัวอย่างได้ดังนี้

$$OHV_{HTNR} (\% HTNR) = OHV_{Rapol3003} (\% Rapol 3003)$$

$$OHV_{LNR4946} = \frac{55(1.98)}{(5.0)} = 21.78 \text{ mgKOH/g}$$

$$OHV_{HTNR1069} = \frac{55(4.60)}{(5.0)} = 60.23 \text{ mgKOH/g}$$

ข.2 การวิเคราะห์หาค่า functionality ของ HTNR1069 ที่เตรียมได้

การวิเคราะห์หาค่า Functionality ของ HTNR1069 นั้นสามารถคำนวณได้จาก ¹H-NMR สเปกตรัมจากสมการที่ ข.1

$$\bar{fn} = \left[\left(\frac{I_{CH_2OH}}{2} \right) + I_{CHOH} \right] \left(\frac{1}{I_{C=CH}} \right) \left(\frac{\times \bar{Mn}}{68} \right)$$

ข.1

เมื่อ

\bar{B} = Beniot factor (polyisoprene = 0.67)

\bar{fn} = functionality เฉลี่ยของ HTNR

I_{CH_2OH} = อินทิเกรตของสัญญาณโปรตอนในตำแหน่ง α ของ primary alcohol ที่ 3.65 ppm

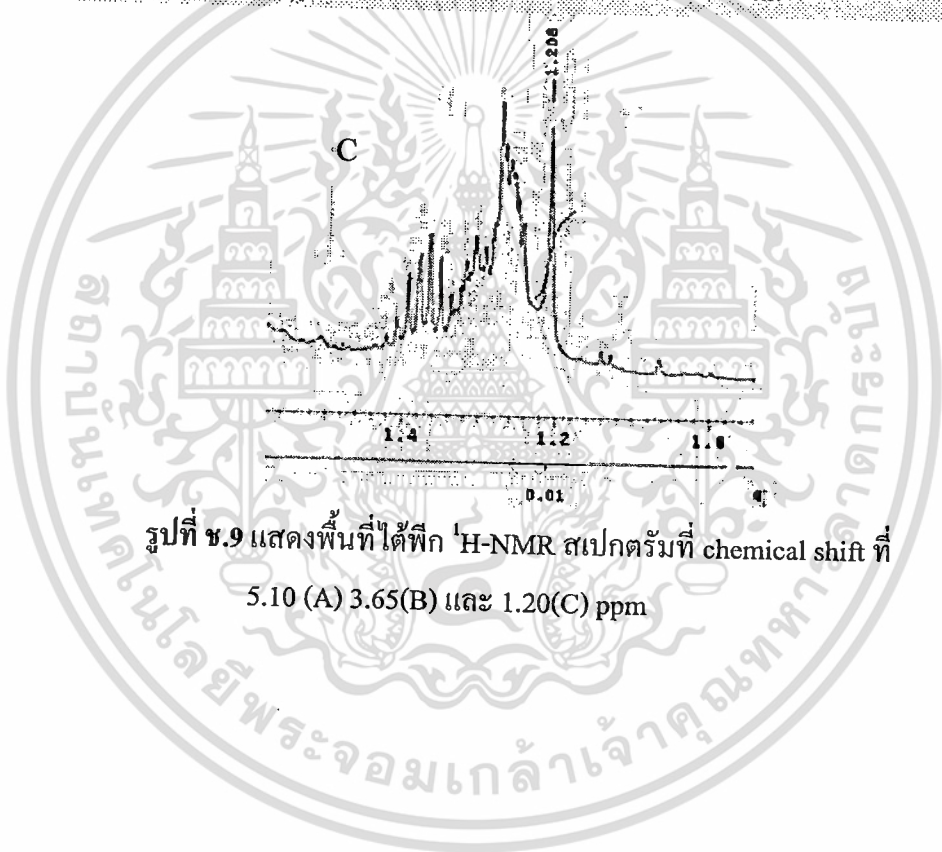
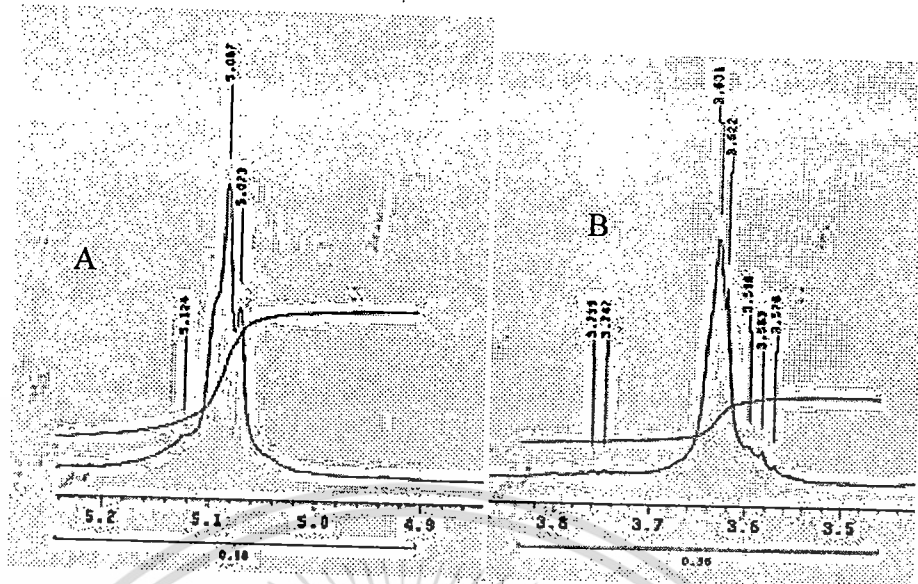
I_{CHOH} = อินทิเกรตของสัญญาณโปรตอนในตำแหน่ง α ของ secondary alcohol ที่ 1.20 ppm

$I_{C=CH}$ = อินทิเกรตสัญญาณของ อีทิลีนิกโปรตอน ที่ 5.12 ppm

\bar{Mn} = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจำนวนของ HTNR1069 วัดด้วย GPC

$$\bar{fn}_{HTNR1069} = \left[\left(\frac{0.36}{2} \right) + 0.01 \right] \left(\frac{1}{1} \right) \left(\frac{0.67 \times 1069}{68} \right) = 2.00$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๙.๑ แสดงพื้นที่ใต้พีก ¹H-NMR สเปกตรัมที่ chemical shift ที่ 5.10 (A) 3.65(B) และ 1.20(C) ppm

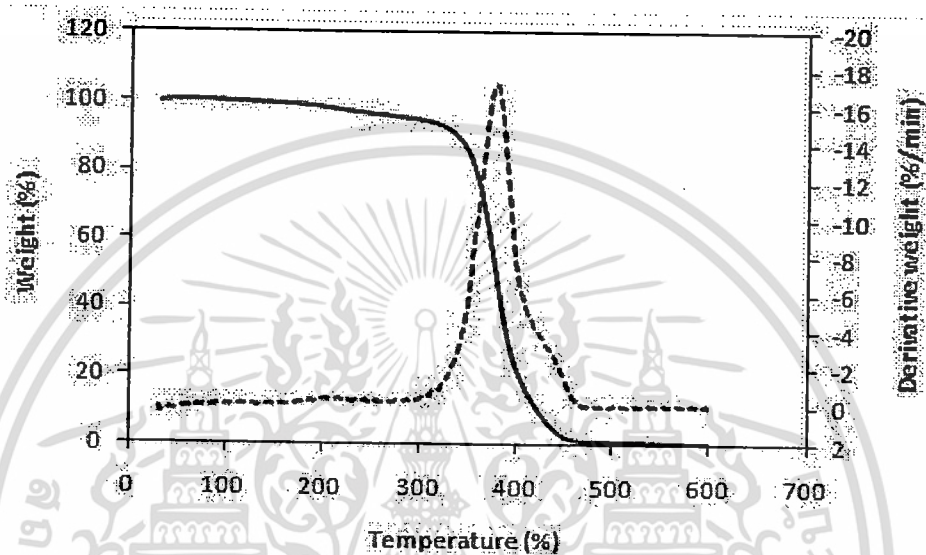
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



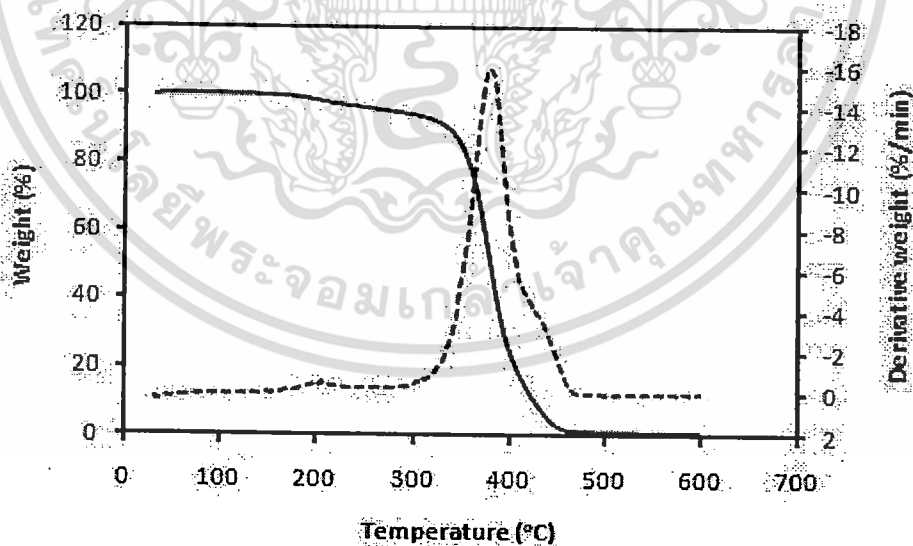
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วย TGA

เสถียรภาพเชิงความร้อนของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายและพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์นั้นศึกษาได้ด้วยเทคนิค TGA เพื่อด้วย ใช้เครื่องมือรุ่น TA instrument (TGA Q 100) ด้วยอัตราการให้ความร้อน $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ โดยมีช่วงอุณหภูมิ $30 - 600^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะไนโตรเจนที่อัตราการไหล 90 ml min^{-1}

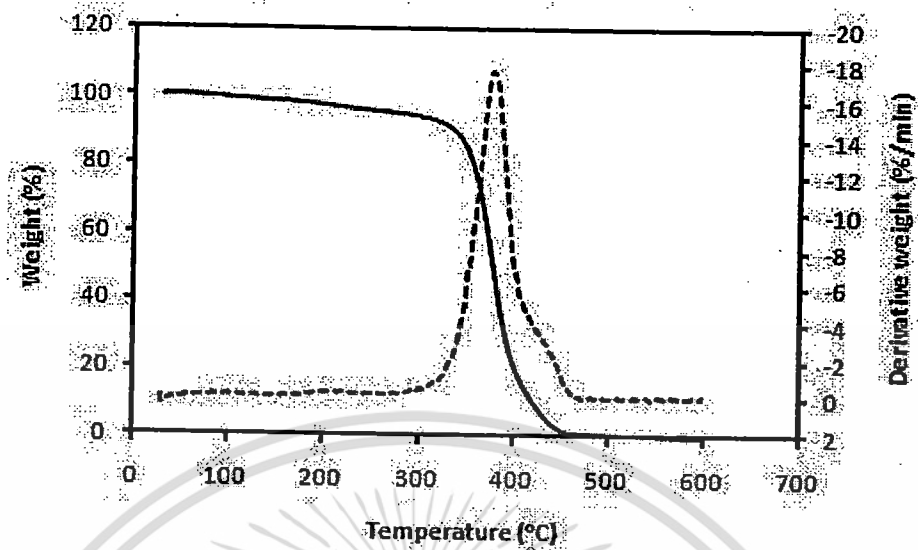


รูปที่ ข. 1 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 4946

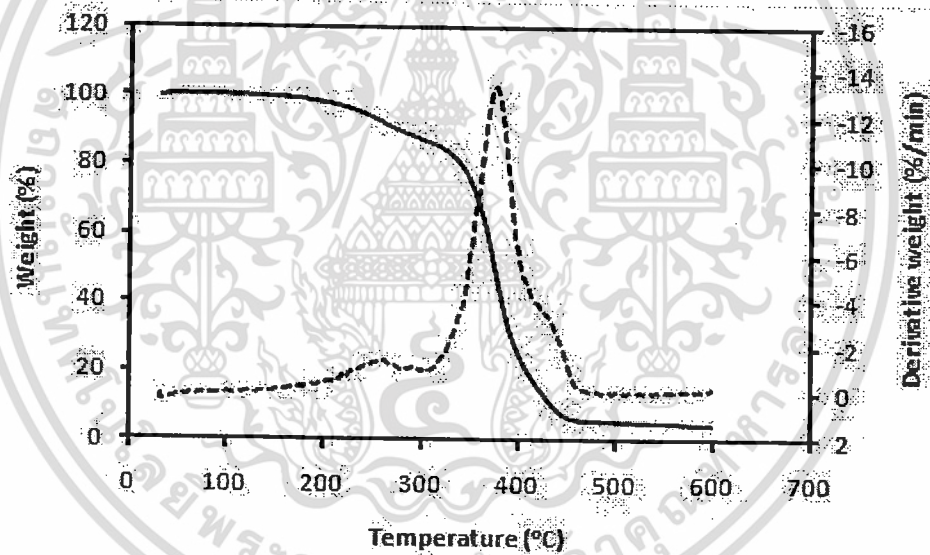


รูปที่ ข. 2 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 7376

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๓. 3 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 10920



รูปที่ ๔. 4 TGA เทอร์โมแกรมของ HTNR 1069

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้