สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิโอเลฟิน ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

นางสาววิชชลี เสตะสุนทร
นายอาทิตย์ อัศวสุขี
นางสาวอารยา กิตติวณิชวัฒน์

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2540

ปพ.
วิ532ป
2540.

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....32016
วัน, เดือน, ปี.....8 ก.พ. 2542

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Polymerization of Polyolefin within Zeolite Micropores

Miss Wischalee Setasuntorn

Mr. Artit Ausavasukhi

Miss Araya Kittivanichawat

A Special Project Submitted in Partial Fulfillment of the

Reguirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1997

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

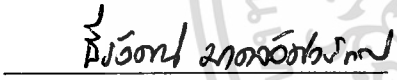
หัวข้อโครงงานพิเศษ	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิโอเลฟินภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์
โดย	นางสาววิชชลี เสตะสุนทร
	นายอาทิตย์ อัศวสุขี
	นางสาวอารยา กิตติวณิชวัฒน์
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังอนุมัติให้นับโครงงานพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

หัวหน้าภาค

(ผศ. นงนุช เภตรานุวัฒน์)

คณะกรรมการโครงงานพิเศษ

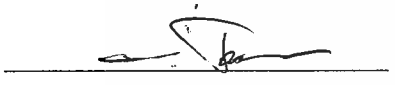


ประธานกรรมการ

(ผศ. ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์)

กรรมการ

(ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย)



กรรมการ

(ดร. ตะวัน สุขน้อย)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาไทย	**ก**
บทคัดย่อปัญหาพิเศษภาษาอังกฤษ	**ข**
กิตติกรรมประกาศ	**ค**
สารบัญตาราง	**ง**
สารบัญรูป	**จ**
สัญลักษณ์	**ช**
บทที่ 1 บทนำ	**1**
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงานพิเศษ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	1
1.3 วัตถุประสงค์	2
1.4 ขอบเขตของโครงงานพิเศษ	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	**4**
2.1 ซีโอไลต์	
2.1.1 โครงสร้างของซีโอไลต์	4
2.1.2 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์	8
2.1.3 สมบัติของซีโอไลต์	9
2.1.4 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์	10
2.1.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	11
2.1.6 การตรวจสอบซีโอไลต์	13
2.1.7 ชนิดของซีโอไลต์ที่นำมาศึกษา	13
2.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	17
2.2.1 พอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่ม	20
2.2.2 พอลิเมอไรเซชันโดยการฉายรังสีพลังงานสูง	21
2.2.3 สมบัติของพอลิอะคริโลไนไตรล์	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	**24**
3.1 ขั้นตอนการวิจัย	24
3.1.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	24
3.1.2 การสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์	24
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	24
3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือ	25
3.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์	26
3.4.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Beta	26
3.4.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-11	26
3.5 การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้	27
3.5.1 ศึกษาการจัดเรียงตัวของผลึก โดยแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ โดยเกิดขึ้นเป็นไปตามกฎของแบรกก์	27
3.5.2 การหาอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอบชัน	27
3.5.3 การศึกษารูปร่างพื้นผิวของซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด ซึ่งใช้ในการศึกษารูปร่างของผลึกซีโอไลต์	28
3.6 การดูดซับอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์	28
3.7 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์โดยใช้รังสีแกมมา	29
3.8 การดูดซับมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ที่มีการฝังตัวเริ่มภายในซีโอไลต์	29
3.9 การสกัดพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดภายนอกรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์	29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.10 การตรวจสอบพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้น	30
3.10.1 การตรวจสอบรูปร่างพื้นผิวของซีโอไลต์ที่มีพอลิอะคริโลไน-ไตรล์อยู่ภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด	30
3.10.2 ตรวจสอบการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนของซีโอไลต์โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี	30
3.10.3 ตรวจสอบอุณหภูมิและพลังงานเอ็นธัลปีของการสลายตัวและการเกิดเป็นวงโดยใช้เทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง	30
3.10.4 ตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด	30
3.11 การตรวจสอบพอลิเมอร์แบบขั้นบันไดที่เกิดขึ้นจากการเกิดเป็นวงของพอลิอะคริโลไนไตรล์	31
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์	**32**
4.1 ผลการทดลองจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	32
4.2 ผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด	35
4.3 ผลการทดลองจากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี	37
4.4 ผลการทดลองจากเทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง	41
4.5 ผลการทดลองจากเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด	44
บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	**46**
5.1 สรุปผลการศึกษา	46
5.2 ข้อเสนอแนะ	47
ภาคผนวก ก.	**48**
แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	48
ภาคผนวก ข.	**53**
แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ค.	**67**
แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง	67
ภาคผนวก ง.	**79**
แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด	79
ภาคผนวก จ.	**88**
แสดงขั้นตอนการคำนวณสูตรเจลของซีโอไลต์	88
เอกสารอ้างอิง	**91**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิโอเลฟินภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์
นักศึกษา	นางสาววิชชลี เสตะสุนทร
	นายอาทิตย์ อัศวสุขี
	นางสาวอารยา กิตติวณิชวัฒน์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ตะวัน สุขน้อย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2540

บทคัดย่อ

การศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ Beta และ ZSM-11 สามารถทำได้โดยการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่มแบบอนุมูลอิสระจากสารประกอบอินทรีย์ชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (Azobisisobutyronitrile, AIBN) ที่ฝังตัว (Impregnation) ในซีโอไลต์ หลังจากนั้นทำการดูดซับมอนอเมอร์แล้วทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยการให้ความร้อน และการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจากการฉายรังสีแกมมา (Gamma rays) แก่ซีโอ-ไลต์ที่ดูดซับมอนอเมอร์ไว้

คอมพอสิตที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันถูกนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิ-เมทรี (Thermogravimetric Analysis, TGA) เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง (Differential Scanning Calorimetry, DSC) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) พบว่ามีพอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดขึ้นในซีโอไลต์ ยกเว้น ZSM-11 ที่ใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ปริมาณพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอ-ไลต์ชนิด Beta มีค่ามากกว่าในชนิด ZSM-11 แต่ผลของโครงสร้างทางโทโปโลยีและข้อจำกัดของขนาดรูพรุนทำให้อุณหภูมิการสลายตัวเนื่องจากความร้อน และค่าพลังงานในการสั่น (แบบยืด) ของคาร์บอน-ไฮโดรเจนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta ต่ำกว่าใน ZSM-11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Polymerization of Polyolefin within Zeolite Micropores
Name	Miss Wischalee setasuntorn
	Mr. Artit Ausavasukhi
	Miss Araya Kittivanichawat
Special Project Advisor	Dr.Tawan Sooknoi
Department	Chemistry
Acadamic Year	1997

Abstract

Acrylonitrile is adsorbed on dehydrated zeolites Beta and ZSM-11 and, subsequently polymerized using either azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator or gamma radiation. It is shown that polyacrylonitrile is present in zeolite's cavities, except those ZSM-11 where, polymerization is initiated by AIBN. Encapsulated polyacrylonitrile are evidenced by Thermal Gravimatric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Amount of encapsulated polyacrylonitrile inside zeolite Beta are found to be relatively higher than those in zeolite ZSM-11. However, effect of framework topology and pore size limitation, result in a reduced decomposition temperature and stretching vibration energy of C-H bond in polyacrylonitrile inside zeolite Beta, as compared to those in ZSM-11.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่ายที่ให้คำปรึกษาต่าง ๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงงานพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำโครงงานพิเศษจึงขอขอบคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังมีรายนามต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ดร. ตะวัน สุขน้อย อาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษที่ให้การช่วยเหลือและคำปรึกษาตลอดจนอำนวยความสะดวกต่าง ๆ ในการทำโครงงานพิเศษนี้ตลอดมา

ขอขอบคุณ ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์ และ ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย กรรมการตรวจสอบโครงงานที่ช่วยพิจารณาและแก้ไขโครงงานพิเศษนี้ให้ถูกต้องสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่และอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่เอื้อเฟื้อกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่สำนักงานพลังงานปรมาณูเพื่อสันติที่เอื้อเฟื้อเครื่อง Gamma Cell สำหรับการฉายรังสีแกมมา

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมีทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการเบิกจ่ายสารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณทุก ๆ ท่านที่เกี่ยวข้องแต่ไม่ได้เอ่ยนามที่ให้ความช่วยเหลือ ตลอดจนกำลังใจต่าง ๆ จนโครงงานนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

วิชชลี เสตะสุนทร

อาทิตย์ อัศวสุขี

อารยา กิตติวณิชวัฒน์

2 เมษายน 2541

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ตัวเริ่มที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ 18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 2.1	โครงสร้างปฐมภูมิ	5
รูปที่ 2.2	โครงสร้างทุติยภูมิ	5
รูปที่ 2.3	โครงสร้างตติยภูมิ	6
รูปที่ 2.4	ตัวอย่างหน่วยเซลของซีโอไลต์เอ	7
รูปที่ 2.5	ลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์	7
รูปที่ 2.6.1	ลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์แบบท่อของ ZSM-11	8
รูปที่ 2.6.2	ลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์แบบโพรงของซีโอไลต์ชาบาไซต์	8
รูปที่ 2.7.1	ปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking) ของนอร์มัลอัลเคน	9
รูปที่ 2.7.2	ปฏิกิริยาไซลีน-ดิสพรอพอชันเนชัน (Xylene-Disproportionation)	9
รูปที่ 2.7.3	ปฏิกิริยาการเกิดพาราไซลีน	10
รูปที่ 2.8	โครงสร้างและอะตอมที่ประกอบเป็นหน้าต่างของซีโอไลต์ Beta	14
รูปที่ 2.9	เปรียบเทียบความแตกต่างของท่อ ZSM-5 และ ZSM-11	15
รูปที่ 2.10	โครงสร้างและอะตอมที่ประกอบเป็นหน้าต่างของซีโอไลต์ ZSM-11	15
รูปที่ 2.11	โครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-11	16
รูปที่ 2.12	โครงสร้างของซีโอไลต์ Beta	16
รูปที่ 2.13	ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและการเกิดเป็นวงของมอนอเมอร์ อะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์	21
รูปที่ 3.1	อุปกรณ์ขนย้ายแบบหลายท่อ (Transfer Line Manifold)	28
รูปที่ 4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta มาตรฐาน	32
รูปที่ 4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta ที่สังเคราะห์ขึ้น	32
รูปที่ 4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท	33
รูปที่ 4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 มาตรฐาน	33
รูปที่ 4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่สังเคราะห์ขึ้น	34
รูปที่ 4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท	34
รูปที่ 4.7	รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของซีโอไลต์ Beta	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 4.8	รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของซีโอไลต์ Beta หลังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	36
รูปที่ 4.9	รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของซีโอไลต์ ZSM-11	36
รูปที่ 4.10	รูปจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของซีโอไลต์ ZSM-11 หลังเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	37
รูปที่ 4.11	เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์	37
รูปที่ 4.12	เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ ในบรรยากาศไนโตรเจนและอากาศที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์	38
รูปที่ 4.13	อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในช่วงต่างๆ	39
รูปที่ 4.14	เปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระและ พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์	40
รูปที่ 4.15	แสดงเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเปรียบเทียบกับอากาศ ที่ความเข้มของรังสี แกมมา 12.5 กิโลเกรย์	41
รูปที่ 4.16	แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ	41
รูปที่ 4.17	แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด Beta	42
รูปที่ 4.18	แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด ZSM-11	42
รูปที่ 4.19	ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ที่เลขคลื่นต่างๆ	44
รูปที่ 4.20	ค่าการดูดกลืนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดการไพโรลิซิส	45
รูปที่ 4.21	แสดงโครงสร้างพอลิเมอร์แบบขั้นบันได	45

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

ตัวย่อ	ความหมาย
AAS	เทคนิคอะตอมมิคแอบซอบชันสเปกโตรสโกปี (Atomic Absorption Spectroscopy)
AIBN	เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (Azobisisobutyronitrile)
BEA	ซีโอไลต์บีต้า
BETA	ซีโอไลต์บีต้า
DMF	เอ็น-เอ็น ไดเมธิลฟอร์มาไมด์ (N,N-Dimethylformamide)
DSC	เทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง (Differential Scanning Calorimetry)
FTIR	เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
MEL	ซีโอไลต์ ZSM-11
PAN	พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่สังเคราะห์ขึ้นเอง ไม่ได้อยู่ในซีโอไลต์
PAN/BETA AIBN	พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์บีต้า โดยใช้ตัวเริ่ม AIBN
PAN/BETA	พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์บีต้า
PAN/ZSM-11	พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ ZSM-11
SEM	เทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)
TGA	เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี (Thermogravimetric Analysis)
XRD	เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Powder Diffraction)
ZSM-11	ซีโอไลต์ ZSM-11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงานพิเศษ

แม้ว่าในปัจจุบันจะมีการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ที่ได้จากโฮโมพอลิเมอร์ด้วยวิธีการต่างๆ มากมาย เช่น การทำพอลิเมอร์ร่วม (Copolymer) การทำพอลิเมอร์ผสม (Polymer Blend) และการปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ด้วยสารตัวเติม (Filler) แต่ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติที่ไม่ครอบคลุมต่อการใช้งาน ดังนั้นจึงมีการพัฒนาแนวทางการสร้างผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติพิเศษต่าง ๆ ด้วยวิธีการใหม่ การทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิโอเลฟินซึ่งเป็นวัสดุอินทรีย์ในซีโอไลต์ซึ่งเป็นวัสดุอนินทรีย์เป็นวิธีการหนึ่งซึ่งจะช่วยพัฒนาผลิตภัณฑ์ให้มีสมบัติครอบคลุมแก่การใช้งานยิ่งขึ้น โดยซีโอไลต์ที่เลือกใช้ในการศึกษานี้มีลักษณะเป็นท่อ ซึ่งเมื่อพอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดการเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบภายในท่อของซีโอไลต์แล้ว จะได้วัสดุที่มีสมบัติพิเศษคือ มีสมบัติในการขึ้นรูปง่าย และนำไฟฟ้าได้เหมือนพอลิอะคริโลไนไตรล์ (เมื่อทำปฏิกิริยาการเกิดวงเป็นพอลิเมอร์แบบขั้นบันได) มีน้ำหนักเบาและแข็งแรง เหมือนซีโอไลต์

1.2 งานวิจัยเกี่ยวข้อง

การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในซีโอไลต์ได้มีผู้ทำการศึกษา ดังนี้

Thomas Bein และ Patricia Enzel[1] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิไพโรล (Polypyrrole) ภายในซีโอไลต์ Y และ Mordenite ที่มี Fe^{3+} หรือ Cu^{2-} ไอออนอยู่ภายใน โดยการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไร-เซชันขึ้นกับปฏิกิริยารีดอกซ์ แล้วทำการตรวจสอบพอลิไพโรลด้วยการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลตและวิสซิเบิล (Visible) และ การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscope)

Patricia Enzel, Joshph J. Zoller และ Thomas Bein[2] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไร-เซชันแบบอนุมูลอิสระของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ Y และ Mordenite โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ออกโซไดซัลเฟตและโซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟต์เป็นตัวเริ่มในสภาวะแขวนลอยและทำปฏิกิริยาไพโรลิซีส (Pyrolysis) เปลี่ยนเป็นเส้นใยที่นำไฟฟ้าได้ ทำการศึกษาด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โปรตอน-นิวเคลียร์แมคเนติคเรโซแนนซ์ (^{1}H-Nuclear Magnetic Resonance) เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography) การวิเคราะห์ด้วยความร้อน และค่าการนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Patricia Enzel และ Thomas Bein[3] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด NaY, Na-mordenite และ Silicalite โดยใช้โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในระบบที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous solution) นำพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์มาทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไพโรลิซิส (Pyrolysis) จะได้วัสดุสีดำแฝงตัวอยู่ในซีโอไลต์ (Black encapsulated material) ที่มีการสูญเสียหมู่ไนไตรล์และไฮโดรเจน ทำการศึกษาโดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โปรตอน-นิวเคลียร์แมคเนติคเรโซแนนซ์ เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี การวิเคราะห์ด้วยความร้อน และค่าการนำไฟฟ้าโดยวิธีโฟร์พอยต์โพรบ (Four-point probe)

สำหรับโครงงานพิเศษนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ Beta และ ZSM-11 โดยริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเริ่มแบบอนุมูลอิสระชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ที่ฝังตัวในซีโอไลต์ และการพอลิเมอไรเซชันในสภาวะก๊าซด้วยการฉายรังสีแกมมา นอกจากนี้จะได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาไพโรลิซิสของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์โดยอาศัยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

1.3 <u>วัตถุประสงค์</u>

1. เพื่อศึกษาถึงวิธีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ (Zeolite catalyst) ชนิด Beta และ ZSM-11
2. เพื่อศึกษาผลของชนิดซีโอไลต์และตัวเริ่มที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์
3. เพื่อศึกษาวิธีการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันวิธีใหม่ของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์

1.4 <u>ขอบเขตของโครงงานพิเศษ</u>

โครงงานพิเศษนี้จะทำการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิอะคริโลไนไตรล์ดังนี้

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Beta และ ZSM-11
2. การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์และการฉายรังสีแกมมา
3. การศึกษาสมบัติและปริมาณพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไพโรลิซีสของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

1.5 <u>ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ</u>

1. ได้วัสดุคอมพอสิตที่มีสมบัติขึ้นรูปง่าย มีน้ำหนักเบา นำไฟฟ้า มีความแข็งแรงและไม่เปราะ
2. สามารถใช้ความรู้ที่ได้รับเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุคอมพอสิตชนิดใหม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

2.1 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์ เป็นแร่อลูมิโนซิลิเกตมาจากภาษากรีก 2 คำ คือ ซีโอ (Zeo) แปลว่า เดือด และไลธอส (Lithos) แปลว่า หิน (Stone) เมื่อรวมกันแล้วหมายถึงหินที่เดือดได้ ซีโอไลต์เป็นชื่อที่ตั้งขึ้นโดยนักแร่วิทยาชาวสวีเดนชื่อ A. F. Cronstedt[4] หลังจากพบว่าถ้าให้ความร้อนแก่แร่ซีโอไลต์จะเกิดฟองอากาศปุดขึ้นมาคล้ายกับว่าแร่นั้นเดือดได้

ในปี ค.ศ. 1845 เวย์ (Way)[5] ได้ศึกษาพบว่ามีดินบางชนิดสามารถดูดจับแอมโมเนียมได้ซึ่งเบรค (Brack) ได้อธิบายว่าเป็นเพราะมีองค์ประกอบของซิลิเกตที่มีน้ำอยู่ในโครงสร้างของดิน จึงทำให้สามารถดูดจับเกลือแอมโมเนียมได้ นับได้ว่าเป็นการทดลองครั้งแรกในการทดสอบสมบัติของการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์

ต่อมาในปี ค.ศ.1925 ไวน์เกลและสไตน์โฮฟ (Weigel and Steinhoff)[6] ได้ทำการทดลองเกี่ยวกับสมบัติในการเลือกจับโมเลกุลสารอินทรีย์ของซีโอไลต์ชนิดชาบาไซต์ (Chabazite)

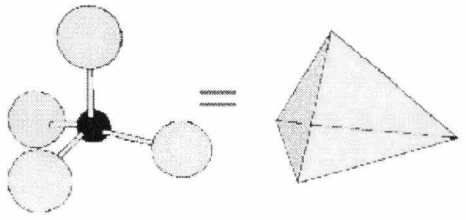
ในช่วงสองทศวรรษหลังต่อมา (ค.ศ. 1940-1960) บาร์เรอร์ (Barrer) ได้ทำการศึกษาชนิดของซีโอไลต์และศึกษาสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ ซึ่งเบรค (Brack)[7] ก็ได้ยืนยันผลการสังเคราะห์ อะแนลซีม (Analcime) ของบาร์เรอร์ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) ในช่วงแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำได้ภายใต้อุณหภูมิและความดันที่ต่ำลงมา

ตั้งแต่ปีค.ศ. 1980 เป็นต้นมาพบว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ในรูปที่ปรากฏในธรรมชาติและรูปแบบใหม่มากมาย สมบัติเด่นของซีโอไลต์คือ ความสามารถในการเลือกจับหรือดูดซับโมเลกุลของสารบางอย่างแล้วแต่ขนาดและ/หรือรูปร่างของโมเลกุลของสาร ซีโอไลต์บางชนิดโดยเฉพาะที่สังเคราะห์ขึ้นมายังมีสมบัติในการเลือกเฉพาะ (Selectivity) สูง

2.1.1 โครงสร้างของซีโอไลต์

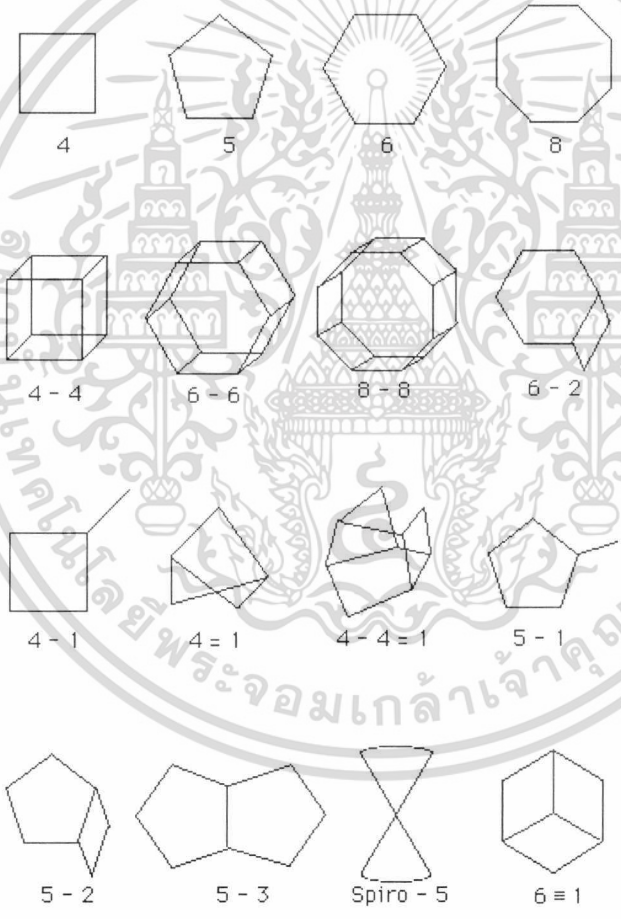
การจัดเรียงตัวของโครงสร้างซีโอไลต์ในขั้นต้นเริ่มจากโครงสร้างปฐมภูมิ (Primary Building Block หรือ Primary Unit) ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งมีลักษณะเป็นเททราฮีดอล (Tetrahedral) ที่มีออกซิเจน 4 อะตอมล้อมรอบซิลิกอน 1 อะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 แสดง โครงสร้างปฐมภูมิ (Primary unit)[8]

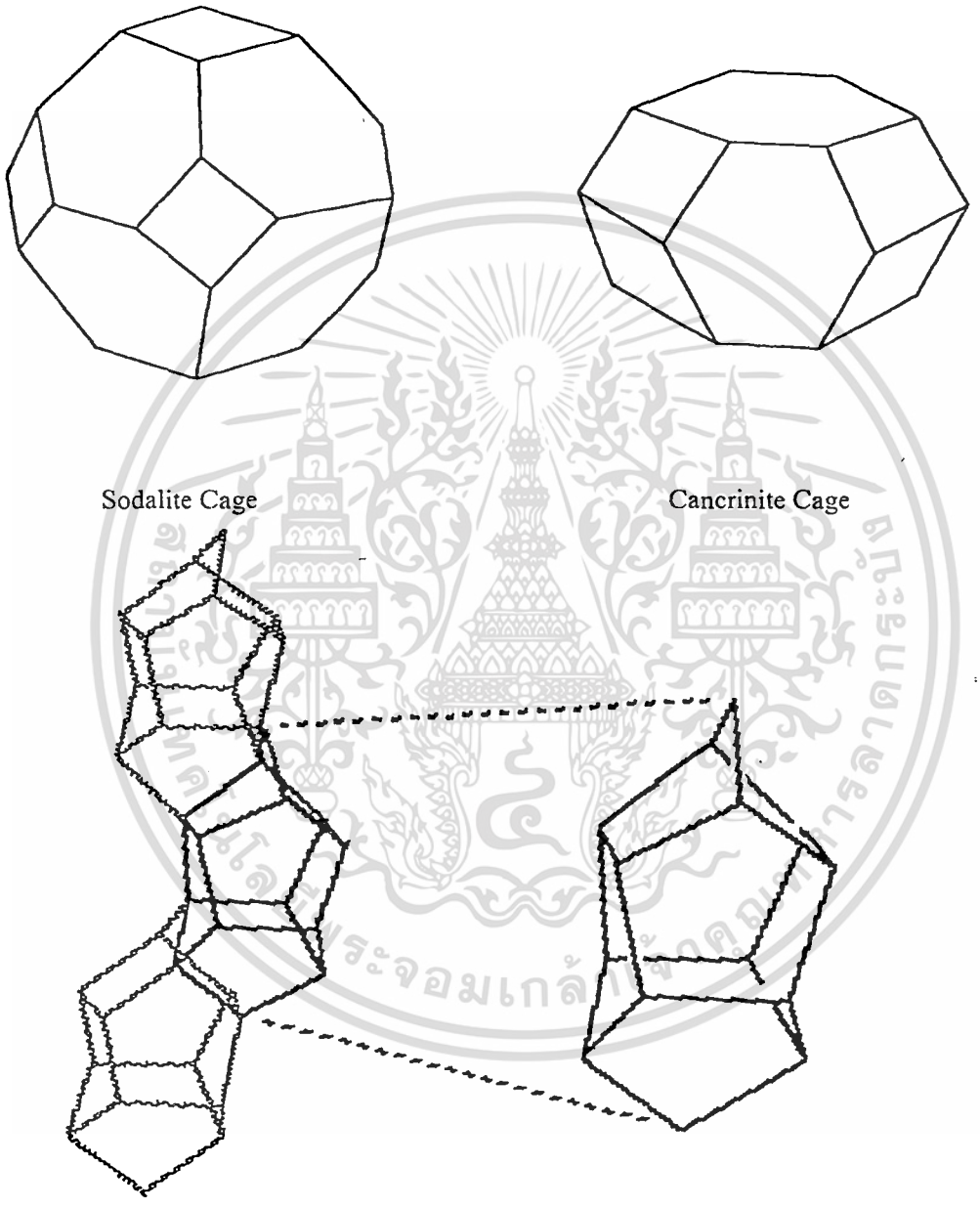
โครงสร้างปฐมภูมิจะมีการเชื่อมต่อกันโดยผ่านมุมของออกซิเจนทั้ง 4 อะตอม เพื่อจัดเรียงตัวเป็นโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units หรือ SBU)[9] ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units)[10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

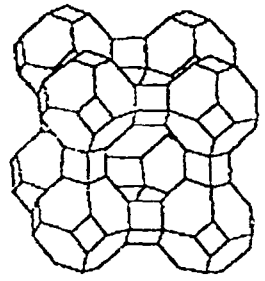
โครงสร้างทุติยภูมิสามารถสร้างพันธะเชื่อมโยงต่อกันระหว่างโครงสร้างทุติยภูมิด้วยกันเองเรียกว่า โครงสร้างตติยภูมิ (Tertiary Building Unit หรือ Polyhedra) ดังรูปที่ 2.3 และโครงสร้างตติยภูมินี้ สามารถเชื่อมต่อกันได้เป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 2.4 และ2. 5



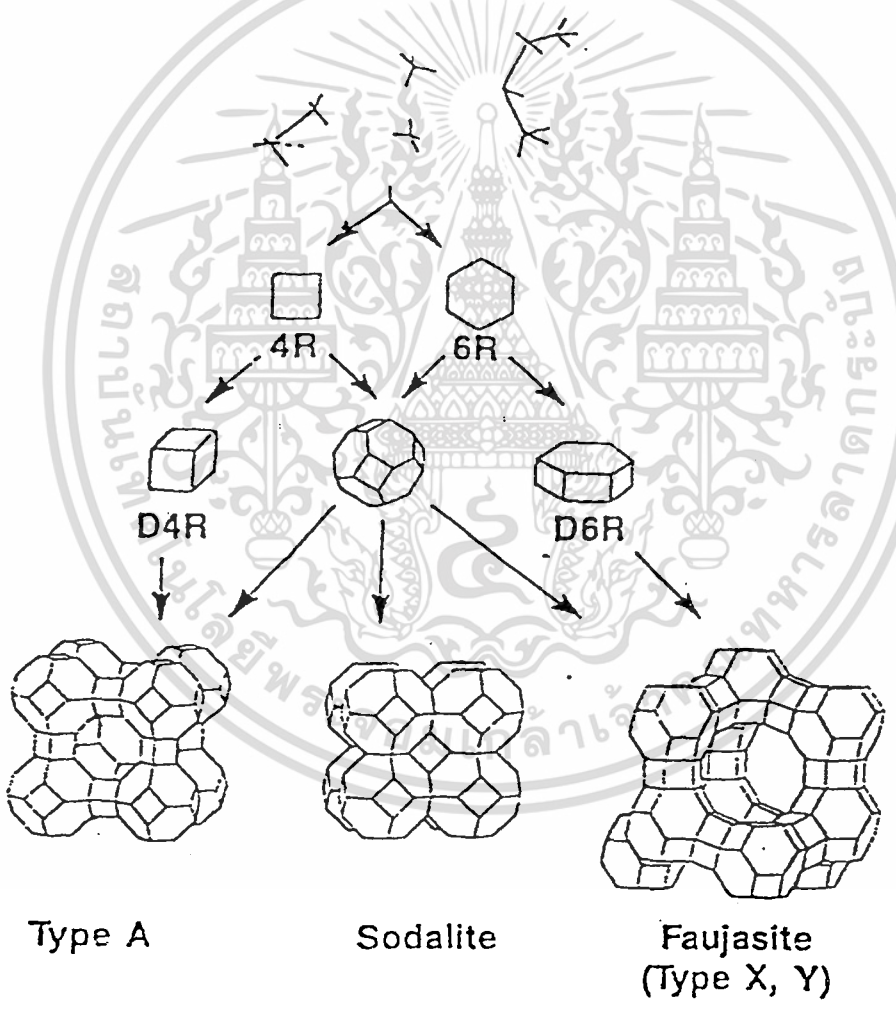
Channel polyhedra formed from complex 5-1

รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างตติยภูมิ (Polyhedra)[11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แสดงตัวอย่างหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ A (LTA)[12]



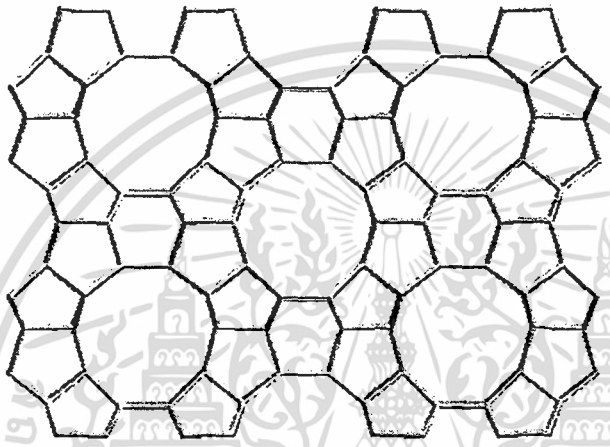
รูปที่ 2.5 แสดงลำดับการเกิดโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์[13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

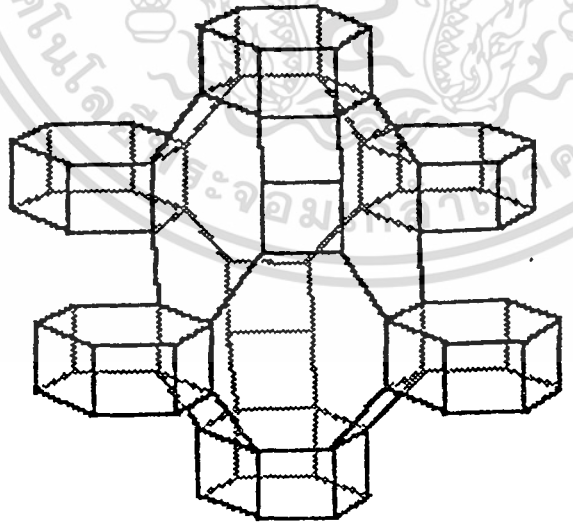
2.1.2 ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

ช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมต่อกันของอลูมิโนซิลิเกต ซึ่งช่องว่างที่เกิดขึ้นนั้นจะมี 2 ลักษณะ คือ แบบโพรง (Cages) และ แบบท่อ (Channels)

โดยลักษณะแบบโพรงส่วนมากจะเกิดกับซีโอไลต์ที่มีอลูมิเนียมมาก ส่วนแบบท่อมักเกิดกับซีโอไลต์ที่มีซิลิกามาก เช่น ตัวอย่าง ดังรูปที่ 2.6.1 และ 2.6.2



รูปที่ 2.6.1 แสดงลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์แบบท่อของ ZSM-11 (Si/Al ~ 15)[14]



รูปที่ 2.6.2 แสดงลักษณะช่องว่างของซีโอไลต์แบบโพรงของ Chabazite (Si/Al ~2)[15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 <u>สมบัติของซีโอไลต์</u>

1. มีโครงสร้างเป็นผลึกและมีรูพรุนจุลภาคอยู่ภายใน

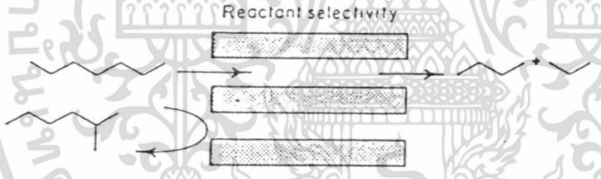
โครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุนอยู่ภายในทำให้มีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารมาก นอกจากนั้นโพรงขนาดเล็กยังทำหน้าที่คล้ายหม้อปฏิกิริยาระดับโมเลกุล (Molecular Reactor) ซึ่งทำให้เกิดแรงกระทำที่แข็งแรงกับโมเลกุลของสาร

2. มีสมบัติในการเลือกสารเข้าออกเพื่อทำปฏิกิริยาทางเคมี

ซีโอไลต์ที่มีขนาดรูพรุน และหน้าต่างค่าหนึ่งจะสามารถเลือกทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารที่มีขนาดเหมาะสมได้เท่านั้น โมเลกุลที่มีขนาดไม่เหมาะสมจะไม่สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้ การเลือกโมเลกุลดังกล่าวสามารถเลือกได้ทั้งสารตั้งต้น สารมัธยันต์และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังนี้

ก.) เลือกสารตั้งต้นที่จะเกิดปฏิกิริยา

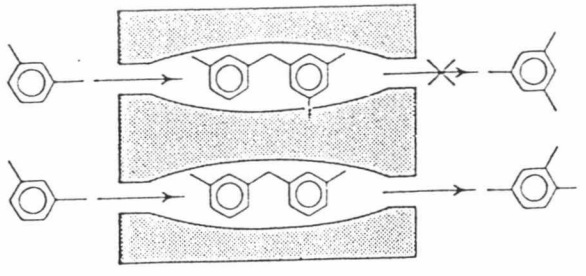
เช่น ปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking) ของนอร์มัลอัลเคน



<u>รูปที่ 2.7.1</u> ปฏิกิริยาการแตกสลาย (Cracking) ของนอร์มัลอัลเคน[16]

ข.) เลือกสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่เกิดขึ้น

เช่น ปฏิกิริยาไซลีน-ดิสพรอพอชันเนชัน (Xylene-Disproportionation)

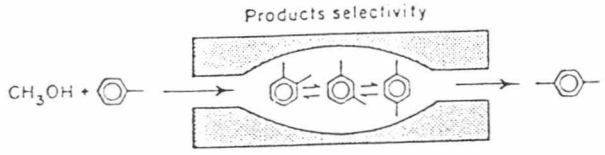


<u>รูปที่ 2.7.2</u> ปฏิกิริยาไซลีน-ดิสพรอพอชันเนชัน (Xylene-Disproportionation)[17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค.) เลือกผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

เช่น ปฏิกิริยาการเกิดพาราไซลีน (*p*-Xylene)



รูปที่ 2.7.3 ปฏิกิริยาการเกิดพาราไซลีน (*p*-Xylene)

3. ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีได้เร็วขึ้น

พลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาหนึ่งๆ จะต้องมีค่ามากกว่าพลังงานการก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a) สารตั้งต้นจึงเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ ซีโอไลต์จะช่วยให้ดำเนินปฏิกิริยาไปในทิศทางที่มีพลังงานการก่อกัมมันต์ลดลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

4. สามารถปรับเปลี่ยนสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ซีโอไลต์สามารถปรับปรุงให้มีสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้หลายประเภท ได้แก่ ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นกรด (Acid site) ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเป็นเบส (Basic site) ซีโอไลต์ที่มีสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันอยู่ภายใน (Encapsulated transition metal complexes) เป็นต้น

5. ทนต่อความร้อน

เนื่องจากซีโอไลต์มีลักษณะเป็นโครงข่ายสามมิติและมีโครงสร้างเป็นรูพรุนที่หนาแน่น ทำให้สามารถทนต่อความร้อน โดยเฉพาะซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาสูง จะมีความสามารถทนต่อความร้อนได้มากกว่าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาต่ำ[19]

2.1.4 ประโยชน์และการประยุกต์ใช้งานซีโอไลต์

1. ตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchanger)

ไอออนบวกภายในซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกอื่นๆได้ จึงสามารถนำมาใช้ในกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลายชนิด เช่น ในอุตสาหกรรมการซักฟอก ไอออนบวกภายในซีโอไลต์จะสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของแคลเซียม (Ca^{2+}) และแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ที่ผสมอยู่ในผงซักฟอกได้ ไอออนของแคลเซียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือแมกนีเซียมเข้าไปอยู่ในโพรงของซีโอไลต์จะเป็นการลดแรงตึงผิวของน้ำ นอกจากนี้ยังใช้ในการบำบัดน้ำเสียหรือสามารถใช้ในการกำจัดโลหะต่าง ๆ

2. ตัวดูดซับ (Molecular sieve)

เมื่อทำการไล่น้ำออกจากโพรงของซีโอไลต์จะทำให้เกิดช่องว่างภายในโพรงของซีโอไลต์มากขึ้น ซึ่งโพรงนี้จะมีความสามารถในการดูดซับโมเลกุลได้มากยิ่งขึ้น จึงทำให้โมเลกุลต่างๆ สามารถเข้าสู่ภายในโพรงได้ โดยสามารถเลือกการดูดซับได้จากโครงสร้างของซีโอไลต์

3. การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Zeolite catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์สามารถแบ่งได้เป็นตามลักษณะของตำแหน่งที่ว่องไว คือ

ก.) ตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งเป็นกรด เป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณของซิลิกาอยู่ในปริมาณมากๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาสูงๆ จะถูกโปรโตเนตด้วยกรด โดยโปรตรอนจะเข้ามาโปรโตเนตที่ตำแหน่งของออกซิเจน เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุสูง (Hard cation) จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นกรด

ข.) ตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งเป็นเบสเป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอลูมินามากๆ หรือมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาต่ำๆ การที่มีปริมาณของอลูมิเนียมมากๆ จะทำให้โครงร่างของซีโอไลต์มีความเป็นลบมากๆ เมื่อทำการสังเคราะห์หรือทำการแลกเปลี่ยนไอออน ด้วยไอออนบวกที่มีความหนาแน่นประจุต่ำ (Soft cation) จะได้ซีโอไลต์ที่มีตำแหน่งที่ว่องไวเป็นเบส

ค.) ตำแหน่งที่ว่องไวซึ่งเป็นโลหะทรานซิชันเป็นซีโอไลต์ที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ภายในโพรงของซีโอไลต์ ซึ่งจะมีการประยุกต์ใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม ปิโตรเคมี

2.1.5 <u>การสังเคราะห์ซีโอไลต์</u>

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้คือ

1. อัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินา (Silica-Alumina ratio)

จากการสังเคราะห์พบว่าที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาน้อยกว่า 5 อัตราการเกิดผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาในเจลลดลง ในขณะที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินามากกว่า 5 อัตราการเกิดผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาเพิ่มมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. อุณหภูมิและความดัน (Temperature and pressure)

พบว่าถ้าอุณหภูมิและความดันสูงเป็นผลให้มีปริมาณน้ำในสภาวะของเหลวน้อย ซึ่งจะได้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นรูพรุนน้อย และถ้าทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิและความดันต่างกันก็จะได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกต่างกันด้วย และถ้าทำการตกผลึกซีโอไลต์ที่อุณหภูมิสูงทำให้เวลาในการตกผลึกน้อยลง แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูงมากเกินไปก็จะทำให้ไม่ได้ซีโอไลต์ตามต้องการ

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์รวมทั้งองค์ประกอบของเจลที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะต้องมีความสัมพันธ์กัน

3. ระยะเวลาในการทำให้เกิดผลึกซีโอไลต์

ระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกต้องอยู่ในระยะเวลาที่เหมาะสม โดยระยะเวลาในการตกผลึกจะส่งผลต่อปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในเจล สารละลาย และชนิดของผลึกซีโอไลต์

ระยะเวลาในการตกผลึกจะส่งผลต่อซีโอไลต์ได้ 2 ลักษณะคือ

ก.) ช่วงเวลาที่เก็บของผสมไว้ในอุณหภูมิห้องก่อนที่จะทำการเพิ่มอุณหภูมิ (Induction period) จะส่งผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ในการสังเคราะห์คือทำให้ได้ปริมาณของซีโอไลต์มากขึ้น (กรณีสังเคราะห์ซีโอไลต์ X และY)

ข.) เมื่อทำการให้ความร้อนในเวลาต่าง ๆ กัน จะให้ผลึกที่ต่างชนิดกันทั้งนี้ต้องขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ที่กล่าวในข้างต้นด้วย

เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นซิลิกาและอลูมินาในเจลจะละลายเข้าสู่สารละลายและเกิดการก่อผลึกจากสารละลาย เมื่อเกิดผลึกจะทำให้ปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในสารละลายลดน้อยลง ดังนั้นซิลิกาและอลูมินาในเจลจึงมีการแพร่เข้าสู่ชั้นของสารละลายอย่างต่อเนื่อง เมื่อเวลาผ่านไปจะทำให้ได้ผลึกซีโอไลต์เพิ่มมากขึ้นและปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในเจลจะลดลง ดังนั้นปริมาณของซิลิกาและอลูมินาจะมีค่าคงที่ในสารละลาย และผลึกซีโอไลต์จะเกิดขึ้นถึงจุดๆ หนึ่งปริมาณของซิลิกาจะเริ่มลดน้อยลง ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในผลึกซีโอไลต์จะมีการละลายกลับสู่เจล

4. ความเป็นด่าง

การเพิ่มขึ้นของปริมาณไฮดรอกไซด์จะทำให้มีปริมาณของซิลิกาละลายเบสได้ดีกว่าอลูมินาซึ่งเป็นผลให้สารละลายที่ได้มีปริมาณความเข้มข้นของซิลิกาสูงมากและทำให้ปริมาณอัตราส่วนซิลิกาต่ออลูมินาในผลึกซีโอไลต์ลดน้อยลง อีกทั้งเป็นการเร่งการเกิดผลึกและได้ผลึกที่มีขนาดเล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. สารประกอบเทมเพลท

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สิ่งที่จะกำหนดโครงสร้างของซีโอไลต์ได้โดยตรงคือสารประกอบเทมเพลท โดยสารประกอบเทมเพลทสามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

ก.) สารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ จุดเด่นของสารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ คือเมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ตามต้องการสามารถทำการเผาให้สลายตัวได้

ข.) สารประกอบเทมเพลทอนินทรีย์ จะพบอยู่ในปฏิกิริยาการสังเคราะห์อยู่แล้วเช่น ไอออนของโซเดียมซึ่งทำหน้าที่เป็นไอออนบวกเพื่อดุลประจุหลังจากสังเคราะห์ได้ซีโอไลต์แล้ว ซึ่งเชื่อว่ามีความสัมพันธ์กับสารประกอบเทมเพลทอินทรีย์ในการเกิดเป็นโครงสร้างของซีโอไลต์[20]

2.1.6 <u>การตรวจสอบซีโอไลต์</u>

1. การวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)

- เพื่อตรวจสอบชนิดผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์โดยนำข้อมูลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารที่ได้มาเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์มาตรฐาน

2. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

- เพื่อตรวจสอบลักษณะรูปร่าง ชนิด และขนาดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้

3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอะตอมมิกแอบซอบชัน (Atomic Absorption)

- เพื่อทำการหาอัตราส่วนซิลิกอนต่ออลูมิเนียมของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยการวิเคราะห์นี้จะแสดงผลออกมาในรูปของเปอร์เซ็นต์ ซิลิกาต่ออลูมินา

2.1.7 <u>ชนิดของซีโอไลต์ที่นำมาศึกษา</u>

1. ซีโอไลต์ Beta (BEA)

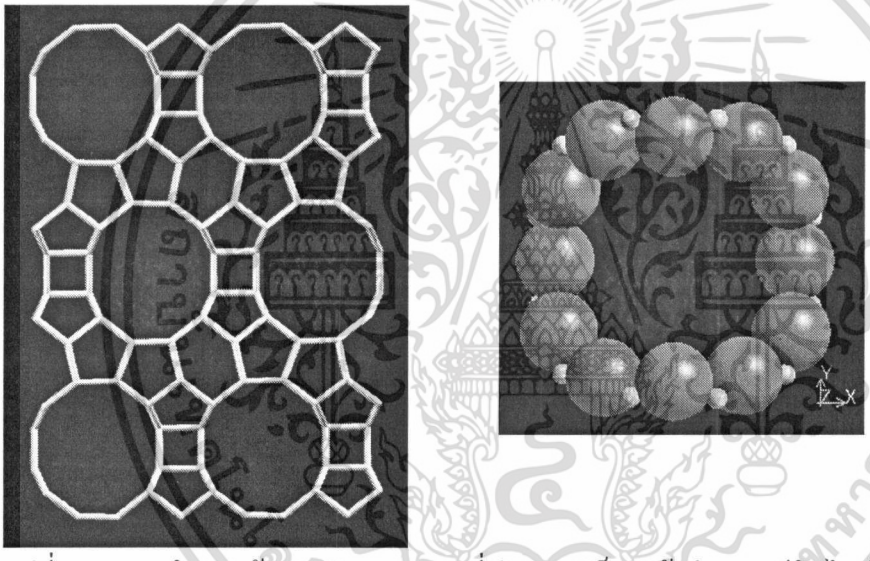
2. ซีโอไลต์ ZSM-11 (MEL)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ซีโอไลต์ Beta (BEA)

ซีโอไลต์ Beta ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย Wadlinger และคณะ[21] โดยใช้เตตระเอทิล-แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเทมเพลทอินทรีย์ สมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของซีโอไลต์ Beta ที่สำคัญได้แก่ความสามารถในการเลือกรูปร่างของสารที่ทำปฏิกิริยาการแตกสลายของพาราฟิน และการเร่งปฏิกิริยาไอโซเมอร์ไรเซชันของเมทา-ไซลีน (m-Xylene)

ซีโอไลต์ Beta มีโครงร่างเป็นแบบท่อซึ่งมีลักษณะเป็นท่อตรง อะตอมออกซิเจนที่ประกอบเป็นหน้าต่างมี 12 อะตอม ขนาดของความกว้างของหน้าต่างประมาณ 7-8 อังสตรอม ดังแสดงในรูปที่ 2.8

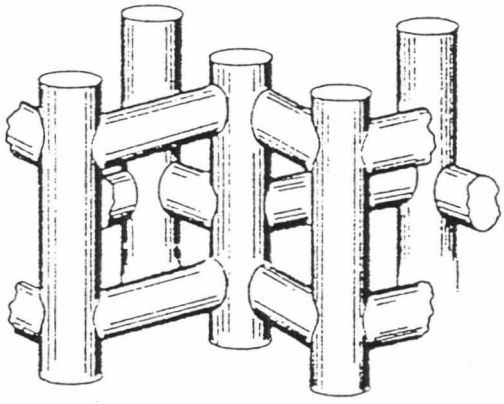


รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของและอะตอมที่ประกอบเป็นหน้าต่างของซีโอไลต์ Beta [22]

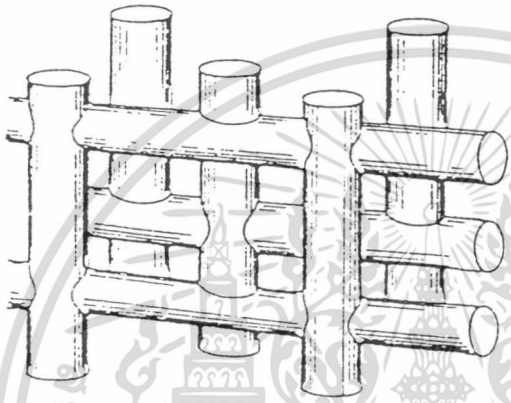
2. ซีโอไลต์ ZSM-11 (MEL)

ซีโอไลต์ ZSM-11 มีลักษณะคล้ายกับซีโอไลต์ ZSM-5 แต่จะต่างกันตรงลักษณะการจัดเรียงตัวของท่อกล่าวคือซีโอไลต์ ZSM-5 มีลักษณะท่อเป็นซิกแซก (zigzag) ในขณะที่ซีโอไลต์ ZSM-11 มีลักษณะเป็นท่อตรง ดังแสดงในรูปที่ 2.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



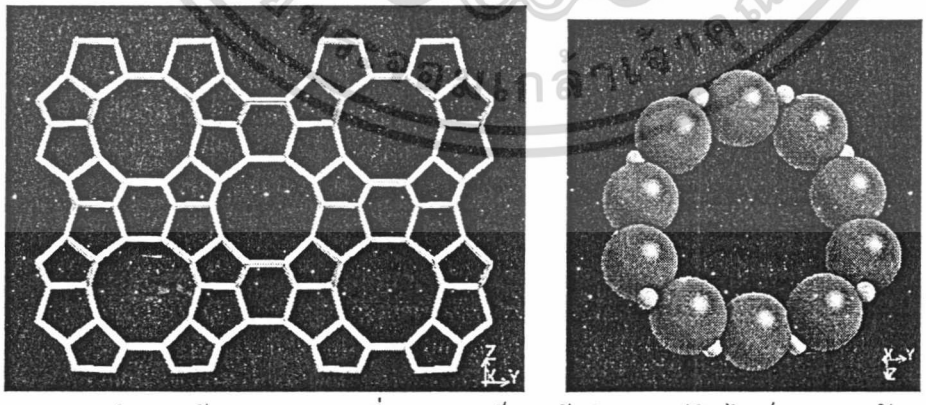
ZSM-5



ZSM-11

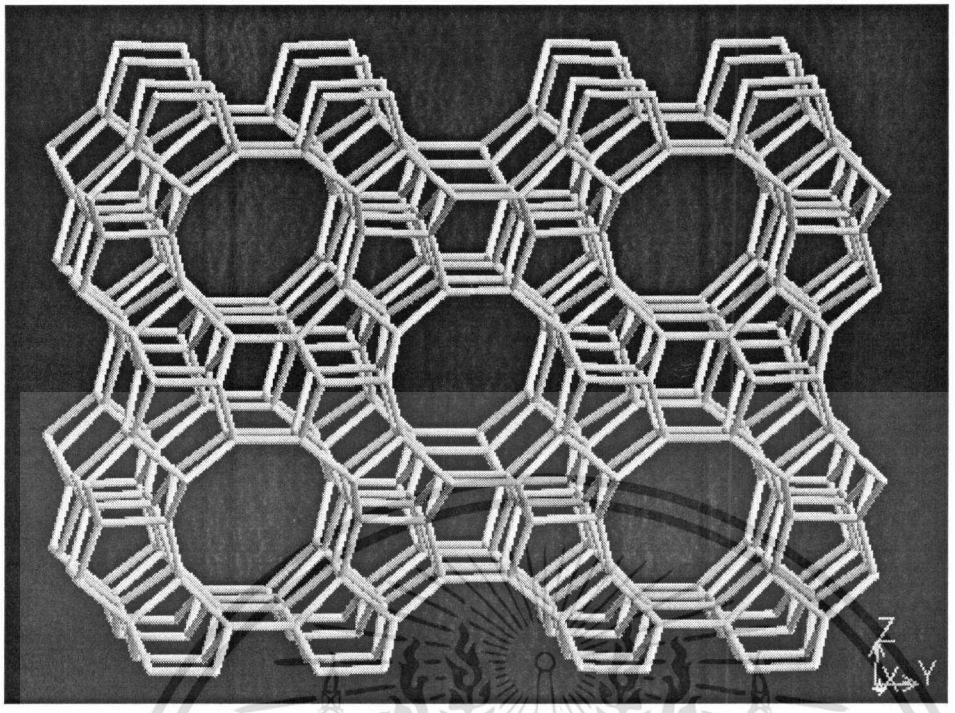
รูปที่ 2.9 เปรียบเทียบลักษณะโครงสร้างท่อของ ZSM-5 และ ZSM-11[23]

ซีโอไลต์ ZSM-11 มีอะตอมที่ประกอบเป็นหน้าต่าง 10 อะตอม ขนาดความกว้างของหน้าต่างประมาณ 5.4 อังสตรอม ดังแสดงในรูปที่ 2.10

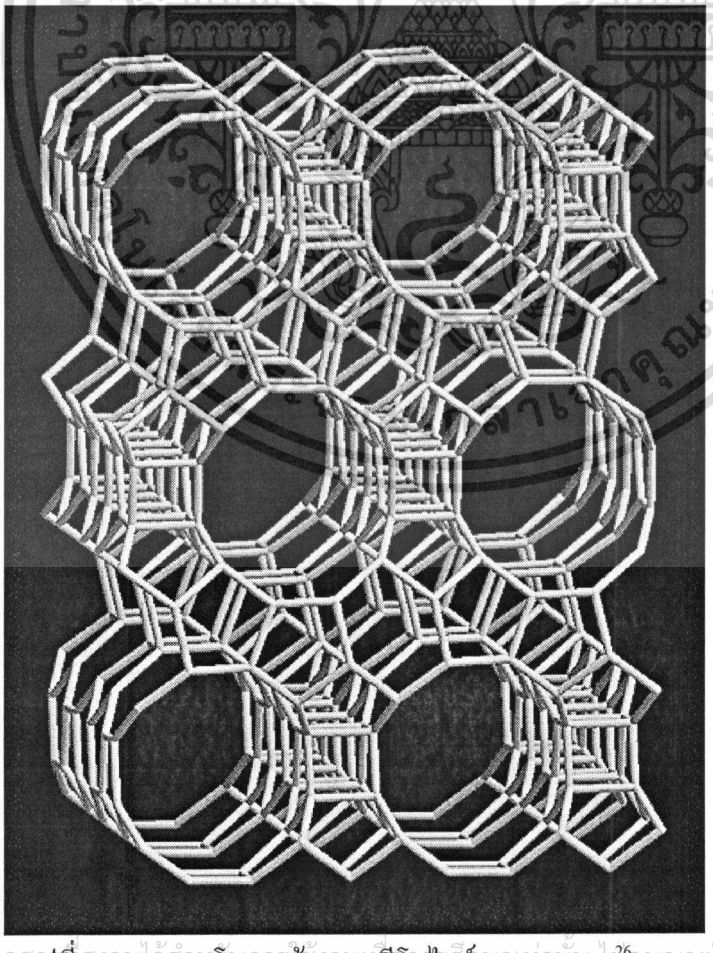


รูปที่ 2.10 แสดงโครงสร้างและอะตอมที่ประกอบเป็นหน้าต่างของซีโอไลต์ ZSM-11[24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ ZSM-11 (MEL)[25]



รูปที่ 2.12 แสดงโครงสร้างของซีโอไลต์ Beta (BEA)[26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง_พระจอมเกล้าลาดกระบัง

2.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

พอลิเมอร์ส่วนใหญ่เกิดจากหน่วยเล็ก ๆ ที่เรียกว่ามอนอเมอร์มาเรียงต่อซ้ำๆกัน โมเลกุลที่จะเป็นมอนอเมอร์ได้ ต้องมีความสามารถที่จะเกิดพันธะกับโมเลกุลอื่นอีกสองโมเลกุลหรือมากกว่าได้ ดังนั้นโมเลกุลนี้จะต้องมีหมู่ฟังก์ชัน (Functionality) ≥ 2 วิธีที่ทำให้มีหมู่ฟังก์ชันเท่ากับสอง (Difunctionality) สามารถทำได้โดยการเปิดพันธะคู่ (Opening a double bond)

1. *ธรรมชาติการพอลิเมอไรเซชันแบบสายโซ่จากการเปิดพันธะคู่*

พอลิเมอไรเซชันแบบสายโซ่จากการเปิดพันธะคู่มักเริ่มต้นด้วยการเติมตัวเริ่ม (Initiator) ซึ่งสารนี้จะต้องมีความสามารถทำให้เกิดหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active species) R* ขึ้นมาได้แล้วหมู่ที่ว่องไวจะไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ต่อโดยการเปิดพันธะคู่ออก ทำให้ปลายข้างหนึ่งของมอนอเมอร์มีหมู่ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาขึ้น ดังนี้

$$I \longrightarrow R^* \quad ; \quad R^* + M \longrightarrow RM^*$$

พอลิเมอไรเซชันจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ โดยปลายข้างที่มีหมู่ว่องไวจะไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ต่อไปอีก ดังนั้นการเกิดพอลิเมอไรเซชันในลักษณะนี้จึงเรียกว่าแบบสายโซ่หรือแบบเติม และพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเรียกว่าพอลิเมอร์แบบเติม (Addition polymer)

ขั้นตอนที่หมู่ว่องไวทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ต่อเนื่องกันเป็นลูกโซ่นี้เรียกว่าการทวีคูณ (Propagation) ซึ่งขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นต่อเนื่องกันไปเรื่อยๆ จนหมู่ว่องไวถูกทำลายจากขั้นตอนที่เรียกว่าการหยุดยั้ง (Termination) โดยพอสรุปกลไกของปฏิกิริยาได้ดังนี้

<u>การเริ่มต้น (Initiation)</u>

$$I \longrightarrow R^*$$

$$R^* + M \longrightarrow R\text{--}M^*$$

<u>การทวีคูณ (Propagation)</u>

$$R\text{--}M^* + M \longrightarrow R\text{--}MM^*$$

$$R\text{--}MM^* + M \longrightarrow R\text{--}MMM^* \quad \text{หรือ}$$

$$R\text{-}(M)_x\text{-}M^* + M \longrightarrow R\text{-}(M)_{x+1}\text{-}M^*$$

<u>การหยุดยั้ง (Termination)</u>

$$R\text{-}(M)_x\text{-}M^* \longrightarrow \text{Inactive polymer}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

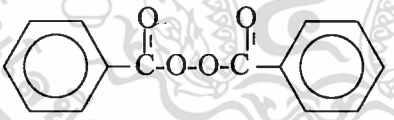
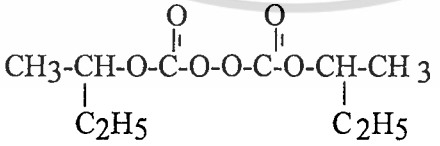
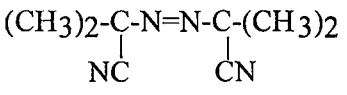
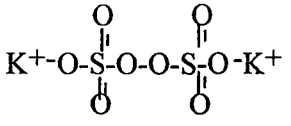
32016

2. *การเริ่มต้น (Initiation)*

หมู่ว่องไวที่เกิดขึ้นจากตัวเริ่ม (R*) จะต้องสามารถทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของมอนอเมอร์ได้ เมื่อ R* เป็นอนุภาคอิสระ (R•) การเปิดพันธะคู่จะเป็นแบบโฮโมไลติก (Homolytic) พร้อมกับเกิดอนุมูลอิสระที่ปลายของสายโซ่ (Propagating end) เมื่อตัวเริ่มเป็นอิเล็คโทรไฟล์ (R^+) หรือนิวคลีโอไฟล์ (R^-) การเปิดพันธะคู่จะเป็นแบบฮีทเทอโรไลติก (Heterolytic) พร้อมกับเกิดคาร์โบแคตไอออน (Carbocation) และคาร์แบนไอออน (Carbanion) ที่ปลายของสายโซ่ตามลำดับ ดังนั้นธรรมชาติของหมู่ว่องไวจึงเป็นตัวกำหนดกลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ถ้าใช้สารเริ่มต้นเป็นอนุมูลอิสระจะเป็นพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ ถ้าเป็นอิเล็คโทรไฟล์และนิวคลีโอไฟล์จะเป็นพอลิเมอไรเซชันแบบแคตไอออนิก (Cationic) และแอนไอออนิก (Anionic) ตามลำดับ

ขั้นตอนแรกของการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบสายโซ่ชนิดอนุมูลอิสระ คือการผลิตอนุมูลอิสระที่สามารถไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ได้ อนุมูลอิสระเริ่มต้นนี้มักจะมาจากการสลายตัวของสารหรือโมเลกุลที่เรียกว่าตัวเริ่ม (Initiator) บางครั้งอาจจะเรียกว่าตัวเร่ง (Catalyst) แต่มีมอนอเมอร์บางชนิด เช่น สไตรีนและเมทิลเมทาคริเลตสามารถเกิดการพอลิเมอไรเซชันเพียงให้ความร้อนอย่างเดียวโดยไม่ต้องใช้ตัวเริ่ม ตัวเริ่มที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระแสดงได้ดัง ตารางที่ 2.1

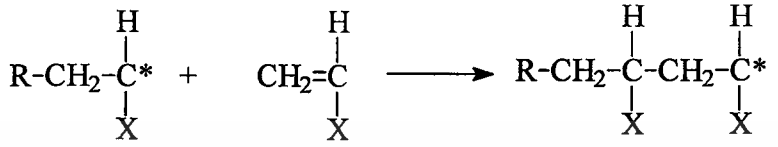
ตารางที่ 2.1 แสดงตัวเริ่ม ที่ใช้ในการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ[27]

ตัวเริ่ม	สูตร	อุณหภูมิที่ใช้ (°C)
Benzoyl peroxide		40-90
t-Butyl peroxide	$(CH_3)_3$-C-O-O-C-$(CH_3)_3$	80-150
t-Butylhydroperoxide	$(CH_3)_3$-C-O-O-H	100-170
sec-Butyl peroxydi-carbonate		15-60
Azobisisobutyronitrile		25-80
Potassium persulfate		40-80

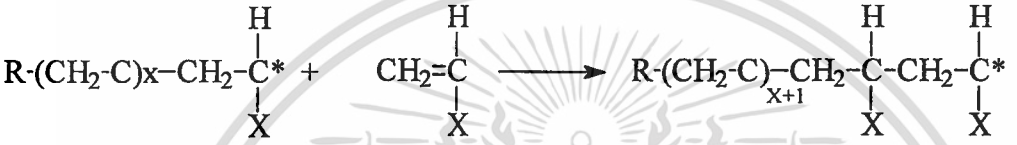
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การทวีคูณ (Propagation)

การทวีคูณเป็นการเติมหน่วยมอนอเมอร์ไปยังอนุมูลอิสระที่เกิดจากขั้นตอนการเริ่มต้นอย่างต่อเนื่องดังนี้



หรือ

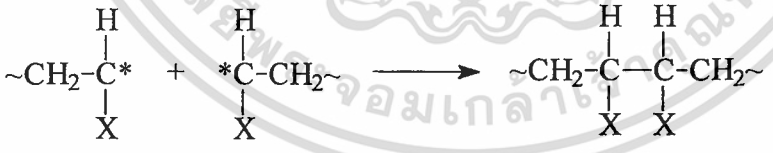


โครงสร้างที่เกิดจากการเติมมอนอเมอร์แต่ละหน่วยเข้าไปจะเป็นแบบหัว-หาง (Head to tail) เนื่องจากผลของการกีดขวาง (Steric effect)

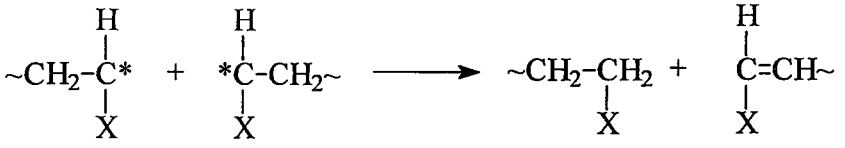
4. *การหยุดยั้ง (Termination)*

กระบวนการที่การทวีคูณอย่างต่อเนื่องถูกทำลายเรียกว่าการหยุดยั้ง กลไกการเกิดการหยุดยั้งเกิดได้หลายทาง ส่วนใหญ่จะเกิดดังนี้

ก.) คอมบิเนชัน (Combination)



ข.) ดิสพรอพอชันเนชัน (Disproportionation)



แบบดิสพรอพอชันเนชันเป็นการถ่ายโอนไฮโดรเจน ผลผลิตที่เกิดขึ้นจะได้โมเลกุลหนึ่งที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอยู่ตรงปลาย

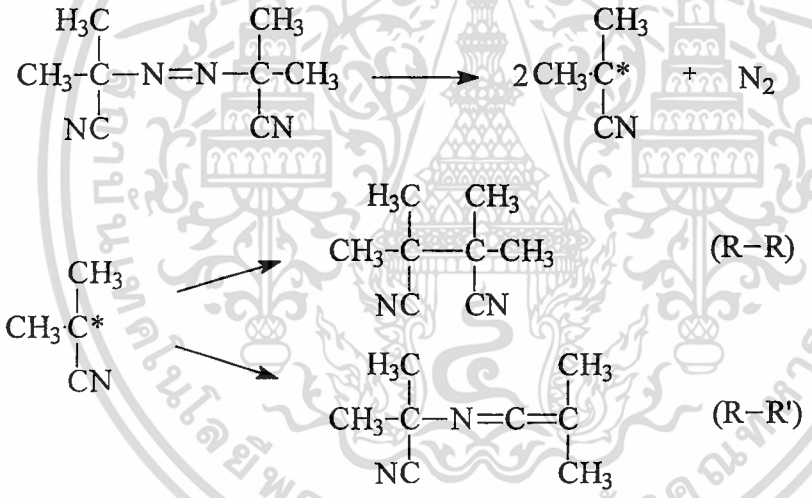
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดิสพรอพอชันเนชันต่างจากคอมบิเนชัน คือจะเป็นกระบวนการที่ต้องกระตุ้น คือมีการถ่ายโอนอะตอมไฮโดรเจน ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาดิสพรอพอชันเนชันจึงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและจะมีความสำคัญเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสำคัญของอุณหภูมิที่ทำให้เกิดดิสพรอพอชันเนชันจึงขึ้นอยู่กับมอนอเมอร์แต่ละชนิด

การเพิ่มความเข้มข้นของตัวเริ่มจะทำให้ ขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์เล็กลง

2.2.1 <u>พอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่ม</u>

ตัวเริ่มที่ใช้ในการศึกษาโครงงานพิเศษนี้คือตัวเริ่มอินทรีย์ชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ การสลายตัวของเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์มีประสิทธิภาพไม่ถึง 100% เนื่องจากอนุมูลไซยาโนโพรพิลสามารถรวมตัวกันกลายเป็นคีทีนิมีน (Ketenimine , R-R′) และเตตระเมทิลซัคซิโนไนไตรล์ (Tetramethylsuccinonitrile , R-R) ดังนี้



สาเหตุของการเลือกตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของอะคริโลไนไตรล์เนื่องจากมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์มีจุดเดือดประมาณ 83 องศาเซลเซียส ดังนั้นตัวเริ่มจะต้องเกิดปฏิกิริยาการแตกสลายให้อนุมูลอิสระก่อนที่มอนอเมอร์จะระเหยไป

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในซีโอไลต์สามารถทำได้โดยการฝังตัว (Impregnation) สารตัวเริ่มในซีโอไลต์ก่อนที่จะทำการดูดซับมอนอเมอร์ในสภาวะก๊าซ เมื่อให้ความร้อนถึงอุณหภูมิที่ตัวเริ่มสามารถแตกตัวปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจึงเกิดขึ้น

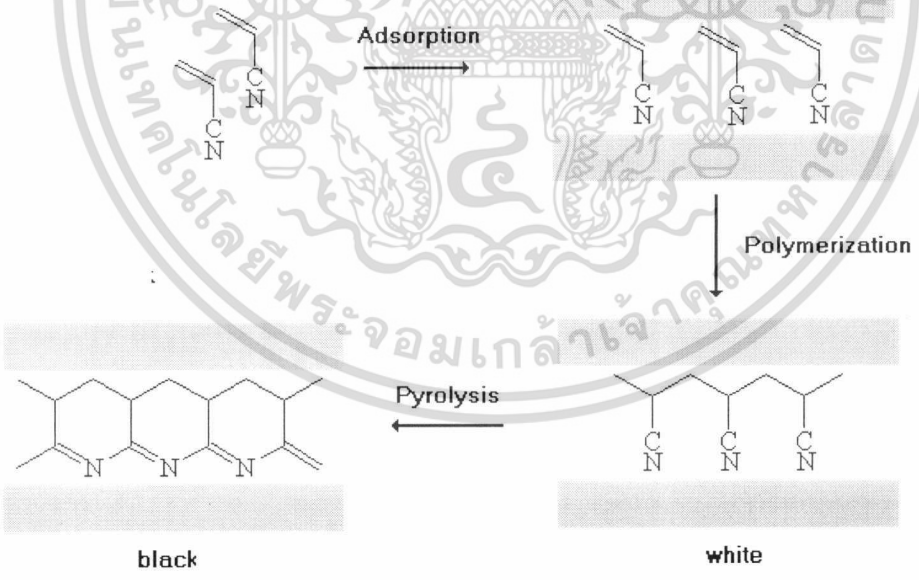
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 พอลิเมอไรเซชันโดยการฉายรังสีพลังงานสูง

การริเริ่มด้วยรังสีพลังงานสูงเช่น รังสีเอ็กซ์ รังสีแกมมา อนุภาคแอลฟา อิเล็คตรอนพลังงานสูง โปรตอนและอื่น ๆ สามารถเหนี่ยวนำให้มอนอเมอร์สลายตัวเป็นอนุมูลอิสระได้ การศึกษาพอลิเมอไรเซชันในสภาวะก๊าซของมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์เลือกใช้รังสีแกมมาในการริเริ่มปฏิกิริยาเนื่องจากรังสีแกมมา (γ-ray) เป็นอนุภาคโปรตอน ไม่มีมวลแต่มีประจุ มีอำนาจทะลุทะลวงสูง สามารถผ่านซีโอไลต์ไปเหนี่ยวนำให้มอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์เกิดเป็นอนุมูลอิสระได้

การพอลิเมอไรเซชันในสภาวะก๊าซเริ่มจากการทำให้ไอของมอนอเมอร์แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีน้ำหนักมากจึงไม่สามารถระเหยเป็นไอได้ แต่จะจับกันเป็นกลุ่มหมอกมอนอเมอร์ในสภาวะก๊าซจะแพร่เข้าไปแทนที่มอนอเมอร์ที่ถูกใช้ไปในอนุภาคพอลิเมอร์[28]

เมื่อให้ความร้อนแก่พอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ในช่วงอุณหภูมิ 270-400 องศาเซลเซียส จะทำให้พอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดปฏิกิริยาการเกิดวง (Cyclisation) เกิดเป็นพอลิเมอร์แบบขั้นบันได (Ladder polymer) ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน
และการเกิดเป็นวงของมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์[29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พอลิเมอร์แบบขั้นบันไดมีสมบัติในการนำไฟฟ้า สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานทางด้านอิเล็คทรอนิกส์ เช่นใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

2.2.3 <u>สมบัติของพอลิอะคริโลไนไตรล์ (Polyacrylonitrile ; PAN)</u>

1. สมบัติทางความร้อน[30]

ก.) จากการวิเคราะห์ด้วยความร้อน (Thermal Analysis) พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เตรียมจากตัวเริ่มแบบไอออนมีอุณหภูมิในการสลายตัว 250 องศาเซลเซียส ในขณะที่ พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เตรียมเป็นเส้นใยเชิงการค้ามีอุณหภูมิการสลายตัว 310 องศาเซลเซียส

ข.) ปฏิกิริยาไพโรลิซิสของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่ทำในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียส โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวได้แก่ไฮโดรเจนไซยาไนด์ และ ไนไตรล์ที่มวลโมเลกุลต่ำเช่น มอนอเมอร์ ไดเมอร์ และ เมทธาอะคริโลไนไตรล์ ส่วนที่เหลือมีโครงสร้างที่เป็นวง

ค.) พอลิอะคริโลไนไตรล์จะสลายตัวก่อนการหลอมเหลว

ง.) อุณหภูมิในการเกิดเป็นผลึก	95-100	เซลเซียส
จ.) อุณหภูมิในการสลายตัว	250	เซลเซียส
ฉ.) อุณหภูมิในการหลอมเหลว	319	เซลเซียส

2. สมบัติการละลาย

พอลิอะคริโลไนไตรล์ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วสามารถละลายได้ในตัวทำละลายดังต่อไปนี้ ไดเมธิลฟอร์มาไมด์ ไดเมธิลซัลฟอกไซด์ ไดเมธิลอะซิทาไมด์ เอททิลีน คาร์บอเนต โพรพิลีน คาร์บอเนต มาโลโนไนไตรล์ ซัคซิโนไนไตรล์ อะดิโพไนไตรล์ แกมมา-บิวทิโรแลคโทน กรดซัลฟูริกและไนตริคเข้มข้น สารละลายเกลือเข้มข้นเช่น ลิเทียมโบร์ไมด์ โซเดียมไธโอไซยาเนต ซิงค์คลอไรด์

3. สมบัติเชิงกล

พอลิอะคริโลไนไตรล์เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึก สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นเส้นใยและวัสดุบรรจุภัณฑ์ เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลที่ดี ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความยาว ณ จุดขาด (%)	15-60
แรงดึงยืด (MPa)	250-568

4. การตรวจสอบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์[31]

ก.) การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์

แบนด์การดูดกลืนอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่สำคัญ ได้แก่ แบนด์การดูดกลืนที่ 2940 และ 2869 cm^{-1}ซึ่งเป็นการยืดของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนของหมู่เมธิล แบนด์การดูดกลืน 2240 cm^{-1} เป็นการยืดของหมู่ไนไตรล์ แบนด์การดูดกลืน 1450 cm^{-1} เป็นลักษณะการงอของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนของหมู่เมธิล และแบนด์การดูดกลืน 1368 cm^{-1} เป็นการงอของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนของหมู่เมไธน์ (methine)

ข.) การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดปฏิกิริยาการเกิดวง เกิดแถบการดูดกลืนใหม่ในช่วง 1400-1600 cm^{-1} ซึ่งเป็นพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน (C=C) และพันธะคู่ของคาร์บอน-ไนโตรเจน (C=N) ที่เกิดจากปฏิกิริยาไพโรลิซิส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
การวิจัยและดำเนินการ

3.1 ขั้นตอนการวิจัย

3.1.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Beta และ ZSM-11 ที่มีอลูมิเนียม
2. ศึกษากระบวนการสังเคราะห์โดยใช้ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง
3. การตรวจสอบลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นดังนี้
   ก.) หาอัตราส่วนระหว่างซิลิกอนต่ออลูมิเนียมโดยใช้เทคนิคอะตอมมิคแอบซอบชัน
   ข.) ศึกษาลักษณะของผลึกโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด
   ค.) ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

3.1.2 การสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

1. ศึกษาการสังเคราะห์พอลิอะคริโลไนไตรล์โดยใช้ตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโร-ไนไตรล์ และการฉายรังสี ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ
2. การตรวจสอบลักษณะของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นในซีโอไลต์ดังนี้
   ก.) ศึกษาการเกิดพอลิอะคริโลไนไตรล์โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด
   ข.) ศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี
   ค.) ศึกษาพลังงานเอ็นธัลปี และอุณหภูมิการสลายพันธะและการเกิดเป็นวงของพอลิ-อะคริโลไนไตรล์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง
   ง.) ศึกษาการเกิดพอลิเมอร์แบบขั้นบันไดของพอลิอะคริโลไนไตรล์โดยใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ก๊าซไนโตรเจน
2. โซเดียมอลูมิเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. โซเดียมไฮดรอกไซด์
4. เตตระบิวทิลแอมโมเนียมโบรไมด์
5. เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 40 เปอร์เซ็นต์
6. น้ำปราศจากไอออน
7. ไนโตรเจนเหลว
8. โพแทสเซียมโบรไมด์
9. มอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์
10. สารละลายลูดอกซ์ความเข้มข้น 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Ludox-AS40)
11. อะซีโตน
12. อากาศ
13. เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์
14. เอ็น-เอ็น ไดเมธิลฟอร์มาไมด์

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. กระจกนาฬิกา
2. กระดาษกรองเบอร์ 1
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด
4. ขวดพลาสติกรูปชมพู่
5. เครื่องชั่ง
6. เครื่องเทอร์โมกราวิเมทรี
7. เครื่องวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด
8. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
9. เครื่องวิเคราะห์ปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง
10. เครื่องสกัดแบบซอกฮ์เลต (Soxhlet)
11. เครื่องอะตอมมิคแอบซอบชัน
12. ช้อนตักสาร
13. ชุดกรองลดความดัน
14. ตู้อบ (50-200 องศาเซลเซียส)
15. ตู้อบแบบสุญญากาศ (Vacuum oven)
16. เตาเผา (Furnace)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

17. ท่อสุญญากาศ (Vacuum line)
18. แท่งแม่เหล็กและเครื่องปั่นกวน
19. บีกเกอร์พลาสติก
20. ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง (Autoclave)

3.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

3.4.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Beta[32]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Beta สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้สูตรเจล ดังนี้

สูตรเจล $30.0SiO_2 : 1.0Al_2O_3 : 0.9Na_2O : 6.0TEAOH : 290.0\ H_2O$

1. ชั่งโซเดียมอลูมิเนตจำนวน 0.99 กรัม ใส่น้ำที่ปราศจากไอออนจำนวน 8.07 กรัม ในขวดพลาสติกรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน
2. ผสมกับสารละลายเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) จำนวน14.78 กรัม
3. นำขวดพลาสติกรูปชมพู่ตั้งบนเครื่องปั่นกวนพร้อมทั้งใส่แท่งแม่เหล็กลงในขวดและทำการปั่นกวน
4. ค่อย ๆ เติมสารแขวนลอยซิลิกา (Ludox-AS40) จำนวน 30.18 กรัม ลงในสารละลายจนหมดขณะทำการปั่นอย่างรุนแรง เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึงเป็นเวลา 45 นาที
5. เทเจลที่ได้ใน ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง และปิดฝาให้สนิท
6. นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงในข้อ 5 เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 วัน
7. หลังจากนั้น นำ ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
8. นำสารที่สังเคราะห์ได้มากรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างด้วยน้ำกลั่นจน pH ประมาณ 7
9. นำสารที่กรองได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียส จนแห้ง

3.4.2 การสังเคราะห์ ซีโอไลต์ชนิด ZSM-11[33]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-11 สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้สูตรเจล ดังนี้

สูตรเจล $149.7SiO_2 : 1.0Al_2O_3 : 16.5Na_2O : 18.9TBABr : 4096.9\ H_2O$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ผสมโซเดียมอลูมิเนต จำนวน 0.08 กรัม กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 0.59 กรัม
2. ผสมเตตระบิวทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ จำนวน 2.89 กรัม และน้ำที่ปราศจากไอออน จำนวน 28.47 กรัม ปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำสารละลายที่ได้ในตอนต้นมาผสมกันในขวดพลาสติกรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. นำแท่งแม่เหล็กใส่ลงในขวดพลาสติกซึ่งตั้งไว้บนเครื่องปั่นกวน และทำการปั่นกวน
5. ค่อยๆเติมสารแขวนลอยซิลิกา (Ludox-AS40) จำนวน 10.66 กรัม ลงในสารละลายจนหมด และทำการปั่นอย่างรุนแรง เพื่อให้สารกระจายอย่างทั่วถึงเป็นเวลา 10 นาที
6. เทเจลที่ได้ใน ภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง และปิดฝาให้สนิท
7. นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูงในข้อ 6 เข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 88 ชั่วโมง
8. หลังจากนั้น นำภาชนะสังเคราะห์ความดันสูง ออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็น
9. นำสารที่สังเคราะห์ได้มากรอง ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 และล้างด้วยน้ำกลั่น
10. นำสารที่กรองได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียสจนแห้ง

3.5 <u>การทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้</u>

3.5.1 <u>ศึกษาการจัดเรียงตัวของผลึก โดยแสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์</u>

นำสารตัวอย่างมาอัดลงบนเซลล์ให้แน่นและนำมาวัดด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ 40 กิโลโวลล์ 30 มิลลิแอมป์ โดยใช้องศา 2θ ในช่วง 5 – 50

3.5.2 <u>การหาอัตราส่วนของ Si/Al ด้วยเครื่องอะตอมมิคแอบซอบชัน</u>

1. เตรียมกราฟมาตรฐานโดยการพลอตกราฟระหว่างค่าเปอร์เซ็นต์อลูมินาและเปอร์เซ็นต์ซิลิกากับค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายมาตรฐาน จะได้กราฟเป็นเส้นตรง เมื่อนำสารตัวอย่างมาวัดค่าการดูดกลืนแสงก็สามารถหาค่าเปอร์เซ็นต์อลูมินาและซิลิกาของสารตัวอย่างนั้นได้จากกราฟ
2. การเตรียมสารตัวอย่างจากซีโอไลต์โดยการย่อยสลาย
   ก.) ชั่งซีโอไลต์ปริมาณ 0.1 กรัมลงในภาชนะย่อยสลาย (digestion vessel)
   ข.) เติมสารละลาย กรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 40 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 4 มิลลิลิตร
   ค.) เติมเปอร์คลอริคเข้มข้น 70 เปอร์เซ็นต์ จำนวน 1 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ง.) ปิดฝา ใส่ภาชนะย่อยสลายในชุดป้องกัน (Protection sheild) ปิดฝาเอาด้านเรียบลงตามด้วยแผ่นปรับ (Adapter plate) และสปริง (Spial spring) ใส่ในเครื่องหมุน (Polypropylene roter body)

จ.) ไขให้แน่น

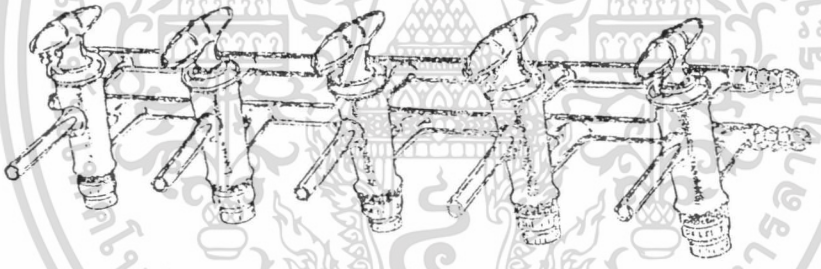
ฉ.) วางชุดป้องกันในตู้ไมโครเวฟ (Microwave unit)

3.5.3 การศึกษารูปร่างพื้นผิวของซีโอไลต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด

นำสารตัวอย่างไปติดบนเซลล์แล้วนำไปเคลือบทองด้วยเครื่องเคลือบไอออน นำไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด

3.6 การดูดซับของมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์

1. นำซีโอไลต์ประมาณ 50 มิลลิกรัมใส่ในหลอดทดลองต่อเข้ากับปลายข้างหนึ่งของท่อสุญญากาศ ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงอุปกรณ์ท่อสุญญากาศ

2. ทำให้ส่วนที่บรรจุซีโอไลต์เป็นสุญญากาศพร้อมกับการให้ความร้อนเพื่อให้น้ำระเหย โดยเปิดวาล์วซึ่งต่อเข้ากับปั๊มดูดอากาศ ประมาณ 30 นาที
3. ปิดวาล์ว จะได้ซีโอไลต์ที่ปราศจากน้ำ
4. นำมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ที่ได้จากการกลั่นแบบลดความดันประมาณ 15 มิลลิลิตรบรรจุในหลอดทดลอง ต่อเข้ากับปลายอีกข้างหนึ่งของท่อสุญญากาศ
5. ทำให้มอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์แข็งตัวโดยใช้ไนโตรเจนเหลว
6. เปิดวาล์วเพื่อทำให้มอนอเมอร์และอากาศส่วนที่ไม่ถูกไนโตรเจนเหลวจับถูกดูดออกไป แล้วปิดวาล์ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7. ดึงไนโตรเจนเหลวออก เปิดวาล์วส่วนที่มีมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ให้ต่อเข้ากับท่อที่เป็นสุญญากาศแต่ไม่ได้ต่อกับปั๊มดูดอากาศ
8. ภายในท่อสุญญากาศเต็มไปด้วยไอของมอนอเมอร์
9. เปิดวาล์วส่วนที่มีซีโอไลต์เพื่อให้ มอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ถูกดูดซับภายในรูพรุนของซีโอไลต์
10. ทำการดูดซับอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ในปริมาณที่มากเกินพอ
11. ปิดหลอดทดลองของซีโอไลต์ที่ดูดซับมอนอเมอร์แล้วด้วยเปลวไฟความร้อนสูง

3.7 <u>การดูดซับอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ที่มีการฝังตัวเริ่มภายในซีโอไลต์</u>

1. ละลายตัวเริ่มเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ด้วยตัวทำละลายอะซิโตน
2. นำซีโอไลต์ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นเติมตัวทำละลายอะซิโตนในซีโอไลต์ทันทีที่นำออกจากตู้อบ
3. เติมตัวทำละลายอะซีโตนที่มี เอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ ลงในซีโอไลต์
4. ระเหยตัวทำละลายอะซิโตนออกในท่อสุญญากาศจนได้ ซีโอไลต์ที่มีตัวเริ่มฝังตัวอยู่
5. ทำการดูดซับมอนอเมอร์อะคริโลไนไตรล์ตามวิธีในข้อ 3.6
6. ให้ความร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 นาที

3.8 <u>ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์โดยใช้รังสีแกมมา</u>

1. นำซีโอไลต์ที่ดูดซับอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์มาทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยการฉายรังสีแกมมาที่ความเข้ม 10, 12.5, 15 และ 20 กิโลเกรย์ โดยประมาณ
2. นำซีโอไลต์ที่ได้ไปทดสอบการเกิดพอลิเมอไรเซชัน

3.9 <u>การสกัดพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดภายนอกรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์</u>

1. ใช้เครื่องสกัดแบบซอกฮ์เลต ซึ่งมี เอ็น,เอ็น-ไดเมธิลฟอร์มาไมด์เป็นตัวทำละลาย เป็นเวลา 96 ชั่วโมง
2. ระเหยตัวทำละลายที่ใช้สกัดโดยใช้ตู้อบแบบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.10 การตรวจสอบพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้น

3.10.1 ตรวจสอบรูปร่างพื้นผิวของซีโอไลต์ที่มีพอลิอะคริโลไนไตรล์อยู่ภายในด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด

ใช้วิธีการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.5.3

3.10.2 ตรวจสอบการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในรูพรุนของซีโอไลต์โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี

1. นำซีโอไลต์ประมาณ 20 มิลลิกรัม บรรจุในที่วางตัวอย่าง (Pt pan)
2. โดยใช้สภาวะที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และมีอัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 50 มิลลิลิตรต่อนาที
3. ทำการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 40-900 องศาเซลเซียส

3.10.3 ตรวจสอบอุณหภูมิและพลังงานเอ็นธัลปีของการสลายตัวและการเกิดเป็นวงโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง

1. ชั่งซีโอไลต์ที่ต้องการตรวจสอบปริมาณ 5-10 มิลลิกรัม บนที่วางตัวอย่างอลูมิเนียมทำการอัดตัวอย่าง
2. นำตัวอย่างที่ได้ไปทำการให้ความร้อนที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนถึงอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราการลดความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
3. ทำการทดลองทำภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที

3.10.4 ตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrophotometry, FTIR)

1. นำซีโอไลต์จากข้อ 3.9 ประมาณ 2-3 มิลลิกรัมมาบดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ที่อบแห้งแล้วจำนวน 0.1 กรัม ให้เข้ากันใส่ลงในแม่พิมพ์
2. นำเข้าเครื่องอัดเม็ดภายใต้ความดัน 10^{-4} กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ทำการถอดพิมพ์โดยนำไปเข้าเครื่องอัดอีกครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ได้แผ่นตัวอย่างซึ่งนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น 3200-1200 cm^{-1}

3.11 <u>การตรวจสอบพอลิเมอร์แบบขั้นบันไดที่เกิดขึ้นจากการเกิดเป็นวงของพอลิ-อะคริโลไนไตรล์</u>

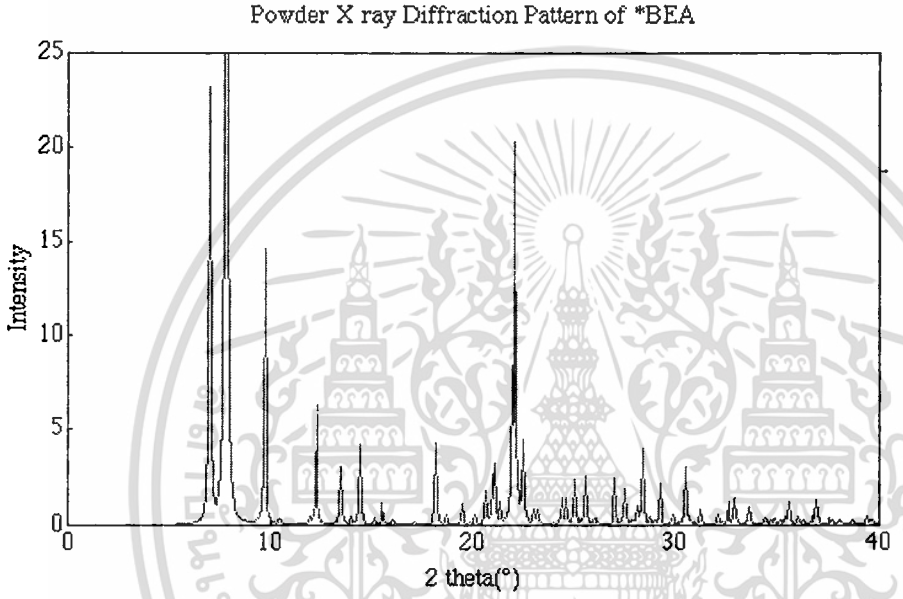
1. นำพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ไปทำการให้ความร้อนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนจนถึงอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที
2. นำสารตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

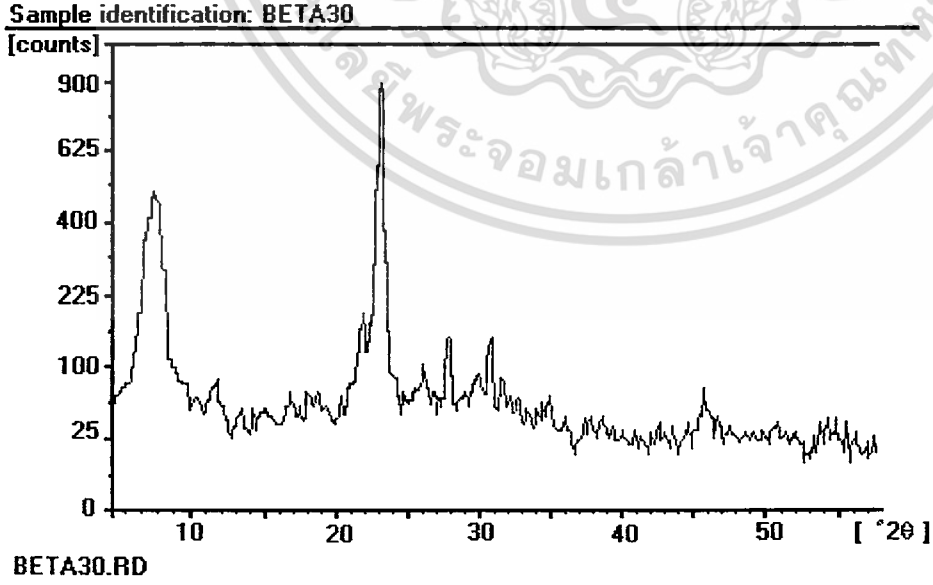
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและวิจารณ์

4.1 ผลการทดลองจากการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

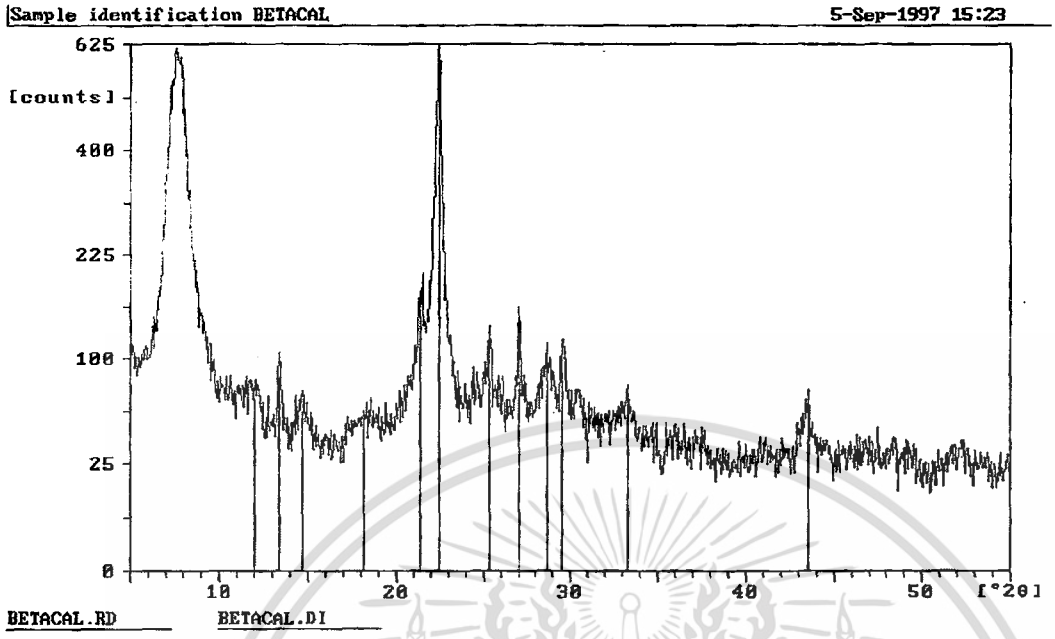


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta มาตรฐาน

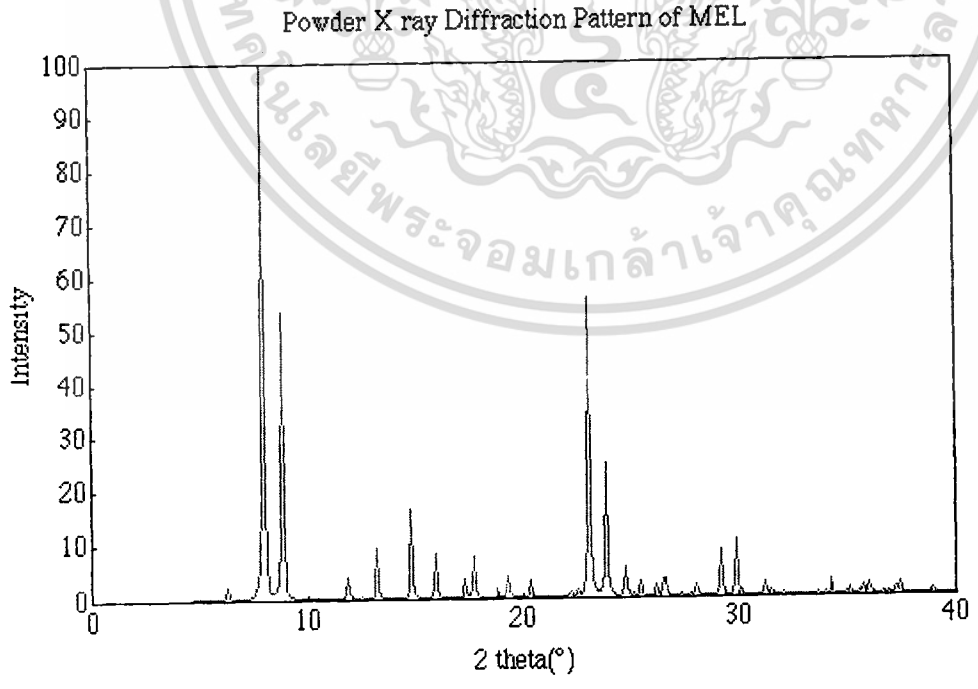


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์บีต้าที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

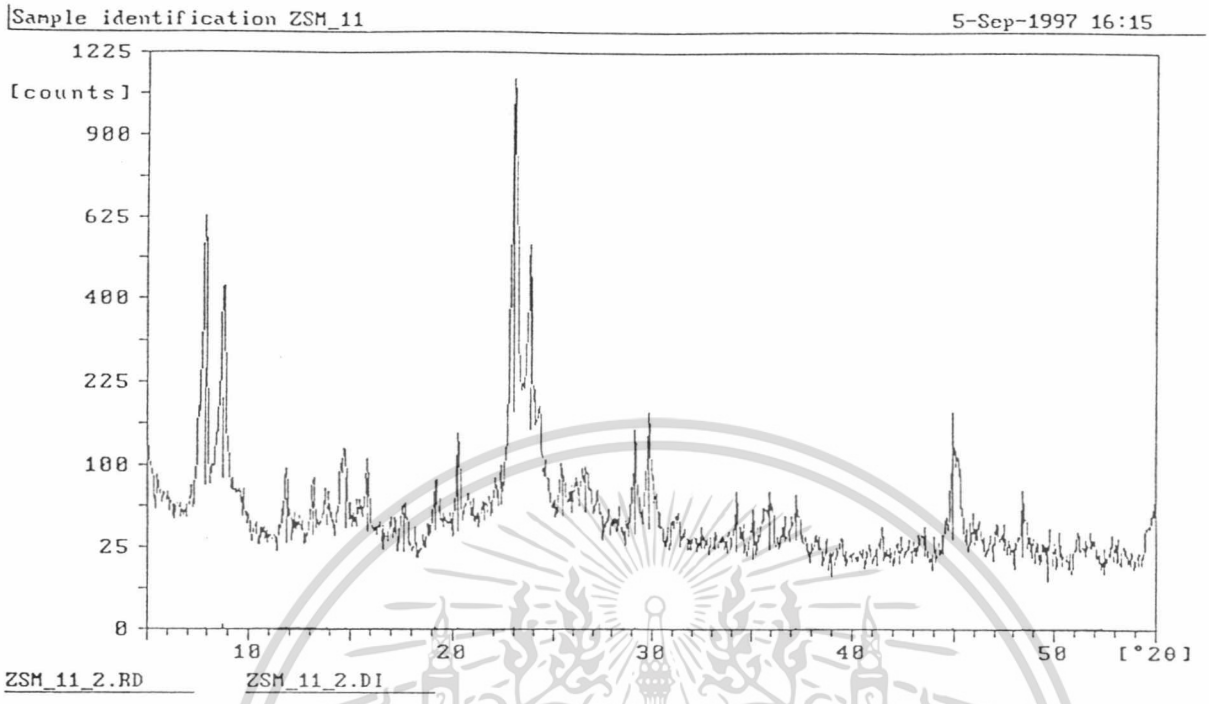


รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท

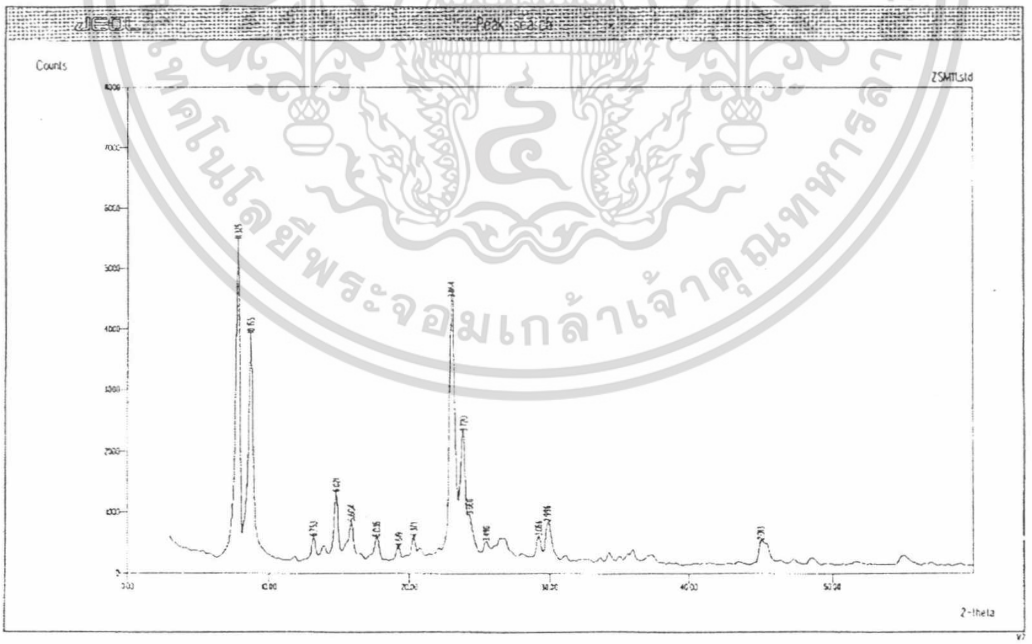


รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 มาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลอง ดังรูปที่ 4.1-4.6 ช่วยยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Beta และชนิด ZSM-11 ได้ ซึ่งเมื่อตรวจสอบกับค่ามุมของการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ระหว่างรูปแบบ (X-ray Diffraction Pattern) ของสารที่สังเคราะห์ได้และรูปแบบมาตรฐานของซีโอไลต์ พบว่าให้ค่ามุมของการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์ระหว่างสารที่สังเคราะห์ได้และสารมาตรฐานใกล้เคียงกัน

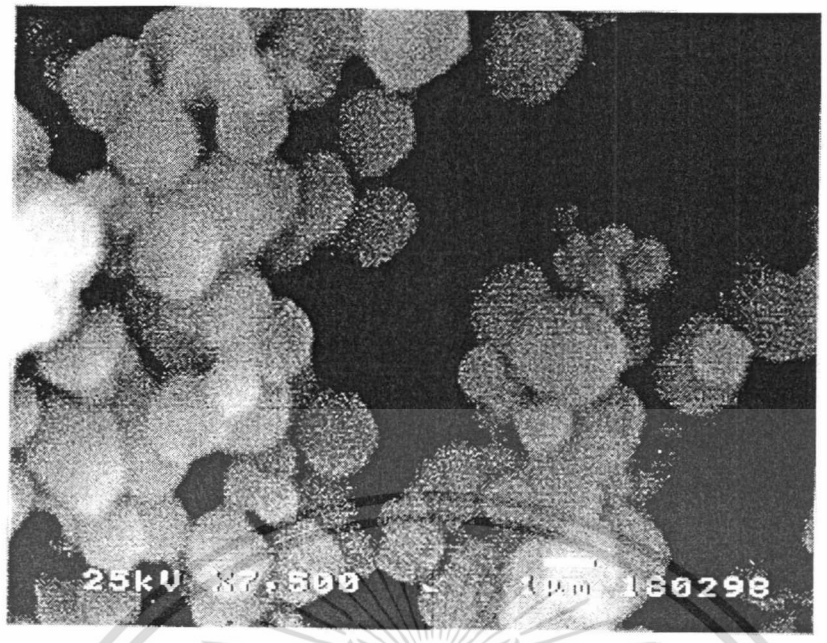
จากรูปแบบดังกล่าวพบว่าซีโอไลต์ Beta มีขนาดของช่องว่าง (Channel) สูงกว่าซีโอไลต์ ZSM-11 สอดคล้องกับค่าช่องว่างระหว่างผลึกที่ให้ค่ามุมของการเบี่ยงเบนต่ำกว่า ซึ่งเป็นไปตามกฎของแบรกก์

หลังจากการเผาไล่เทมเพลทอินทรีย์ (Calcination) ที่ใช้ช่วยในการสังเคราะห์แล้ว เมื่อนำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าค่าความเข้ม (Intensity) มีค่าลดลงเนื่องจากซีโอไลต์บางส่วนถูกทำลาย แต่ยังให้ค่ามุมของการเบี่ยงเบนรังสีเอ็กซ์คงที่

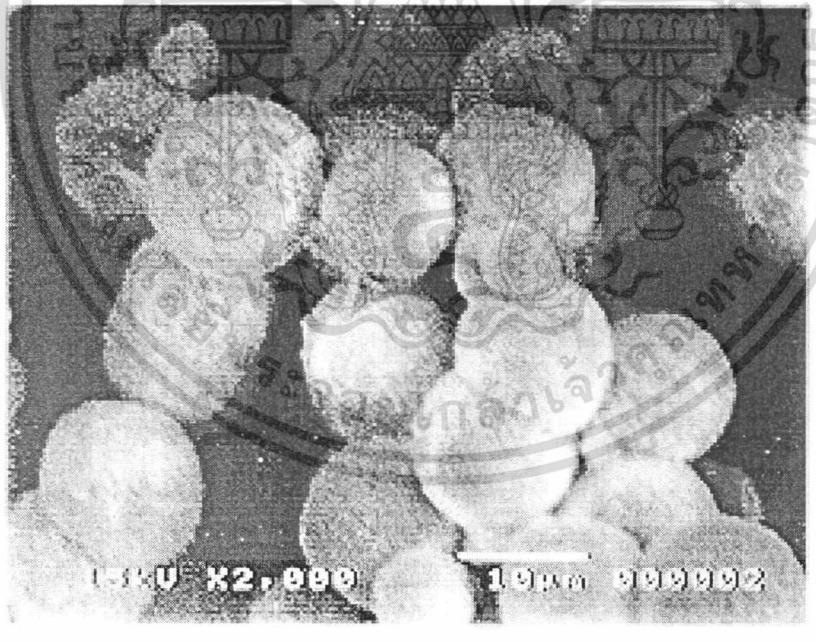
4.2 ผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราด

รูปที่ 4.7 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของผลึกซีโอไลต์ Beta กำลังขยาย 1500 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

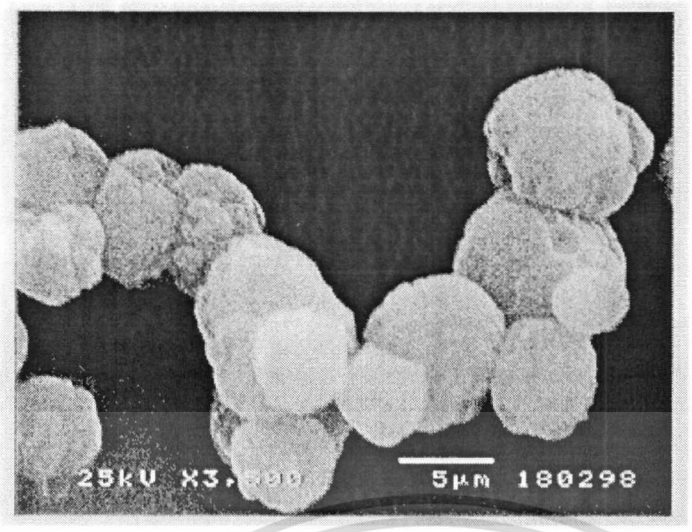


รูปที่ 4.8 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของผลึกซีโอไลต์ Beta ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน กำลังขยาย 7500 เท่า



รูปที่ 4.9 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของผลึกซีโอไลต์ ZSM-11 กำลังขยาย 2000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

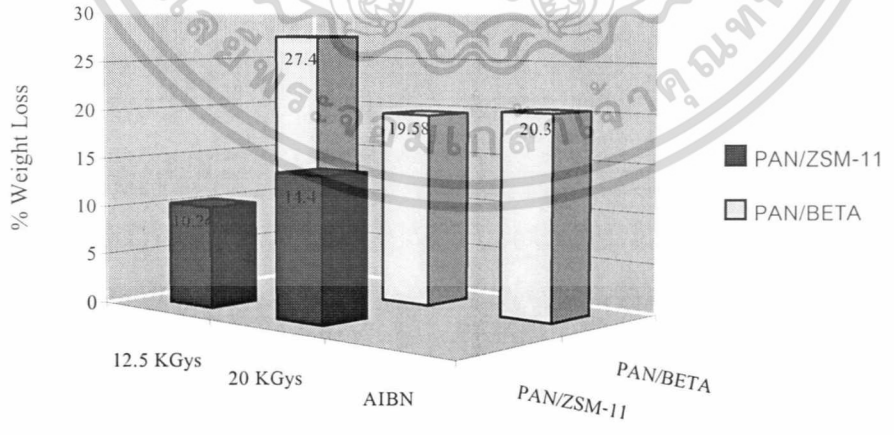


รูปที่ 4.10 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็คตรอนแบบส่องกราดของผลึกซีโอไลต์ ZSM-11 ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน กำลังขยาย 3500 เท่า

จากผลการทดลอง ดังรูปที่ 4.7 และ 4.9 สามารถยืนยันได้ว่าซีโอไลต์ทั้งสองชนิดมีลักษณะเป็นผลึก โดยซีโอไลต์ชนิด ZSM-11 มีขนาดผลึกใหญ่กว่าซีโอไลต์ Beta (ZSM-11 มีขนาดผลึกประมาณ 7 ไมโครเมตรและ Beta มีขนาดผลึกประมาณ 1 ไมโครเมตร)

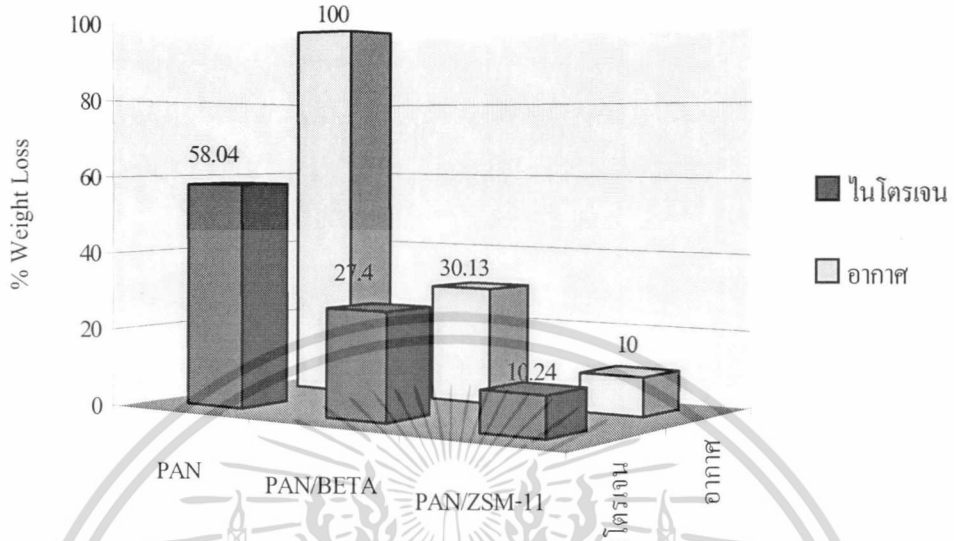
หลังจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและทำการสกัดพบว่ามีพอลิอะคริโลไนไตรล์เฉพาะภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เท่านั้น ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการทดลอง ดังรูปที่ 4.7-4.10

4.3 ผลการทดลองจากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี



รูปที่ 4.11 เปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในบรรยากาศไนโตรเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

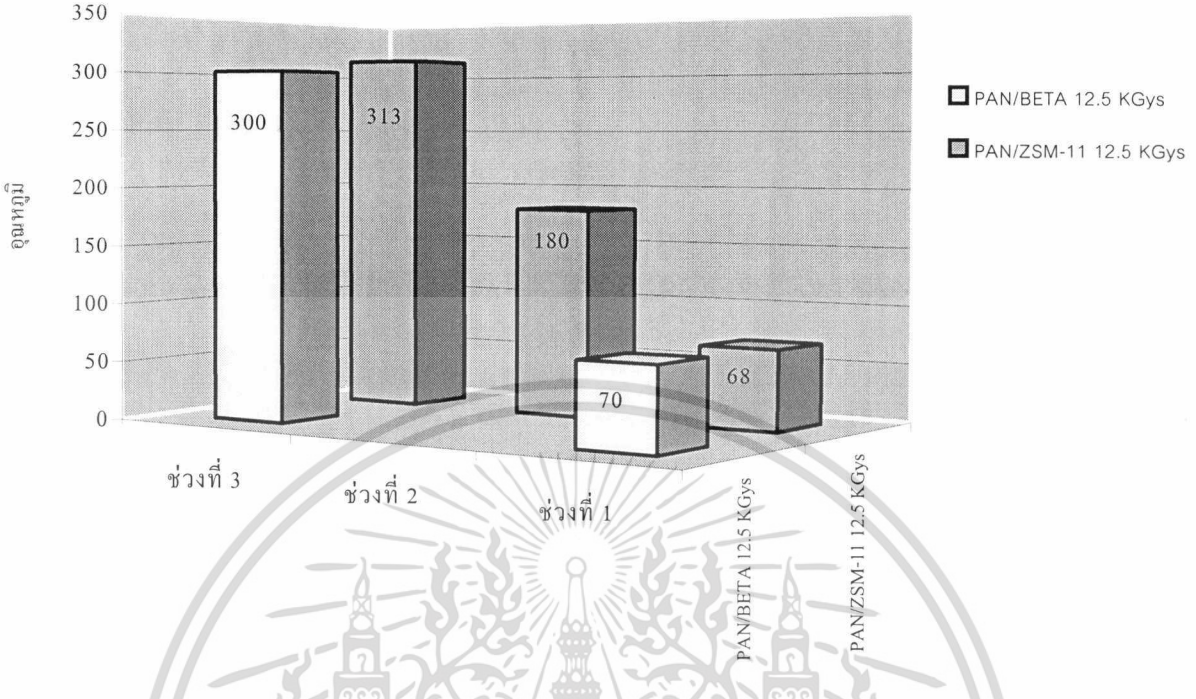


รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในบรรยากาศไนโตรเจนและอากาศที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์

จากผลการทดลอง รูปที่ 4.11 และ 4.12 เทอร์โมแกรมทั้งที่ทำในบรรยากาศไนโตรเจนและอากาศ พบว่ามีปริมาณของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด Beta มากกว่าในซีโอไลต์ชนิด ZSM-11 (เมื่อเปรียบเทียบซีโอไลต์ที่มีปริมาณเท่ากัน) โดยสังเกตได้จากเปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักที่สูญเสียออกมาเมื่อมีการสลายตัวทางความร้อนมีค่ามากกว่า ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับขนาดของปริมาตรอิสระ (free volume) ในซีโอไลต์ Beta ซึ่งมีมากกว่าใน ZSM-11

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้รังสีแกมมาสามารถทำให้พอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดขึ้นได้ภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ทั้งสองชนิด ในขณะที่การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ พบว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดขึ้นเฉพาะภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ Beta เท่านั้น ในซีโอไลต์ ZSM-11 ไม่สามารถตรวจพบพอลิอะคริโลไนไตรล์ได้ เนื่องจากตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ไม่สามารถเข้าไปได้ในท่อของ ZSM-11 ที่มีขนาดจำกัด ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจึงไม่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



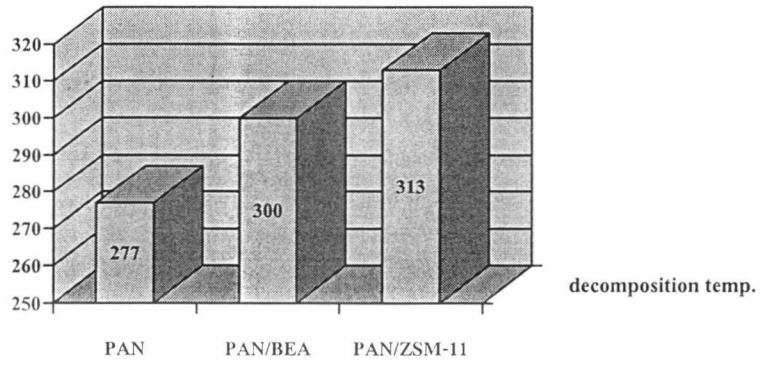
รูปที่ 4.13 อุณหภูมิที่เกิดการสูญเสียน้ำหนักของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในช่วงต่าง ๆ

จาก รูปที่ 4.13 พบว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ในซีโอไลต์ทั้งสองชนิดจะมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกที่อุณหภูมิ 65-75 องศาเซลเซียส (ช่วงที่ 1) เนื่องจากการระเหยของสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (ช่วงที่ 2) พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่อยู่ในซีโอไลต์ ZSM-11 จะเกิดการสลายตัวบางส่วนก่อนเพื่อลดความเครียดในโมเลกุลเนื่องจากถูกจำกัดจากขนาดท่อของ ZSM-11 ในขณะที่พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 171-180 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิการสลายตัวและอุณหภูมิของการเกิดวงของพอลิอะคริโลไนไตรล์ประมาณ 290-396 องศาเซลเซียส (ช่วงที่ 3) พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์ใน ZSM-11 เนื่องจากพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta ที่อุณหภูมินี้มีความเครียดในโมเลกุลสูงกว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 จึงสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าเพื่อลดความเครียด ในขณะที่พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 เกิดการสลายตัวก่อนหน้านี้แล้วในช่วงอุณหภูมิ 171-180 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์

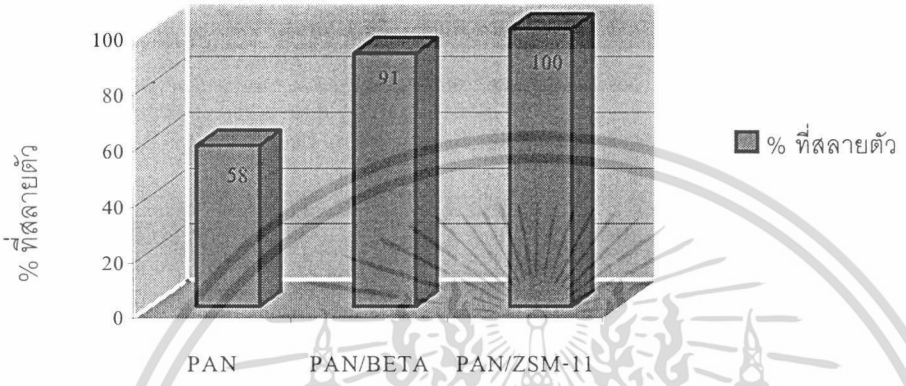
จาก รูปที่ 4.14 เมื่อเปรียบเทียบอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระพบว่ามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ เนื่องจากพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นจะมีการพันกันระหว่างสายโซ่โมเลกุลทำให้ความเป็นผลึกของพอลิอะคริโลไนไตรล์มีค่าลดลง ส่วนพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์ซึ่งมีลักษณะเป็นท่อตรงและมีขนาดจำกัดทำให้ได้สายโซ่ของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่มีลักษณะเหมือนเส้นใยจึงสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับการสลายตัวทางความร้อนที่ 250 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระที่เตรียมจากตัวเริ่มแบบไอออน และมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 310 องศาเซลเซียส สำหรับเส้นใยเชิงการค้า[34]

นอกจากการสลายตัวด้วยความร้อนในช่วงอุณหภูมินี้แล้ว พอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระและพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์จะเกิดปฏิกิริยาการเกิดวงควบคู่ไปด้วย ซึ่งจะได้กล่าวต่อไปในผลการทดลองจากเครื่องวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง และผลจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

ช่วงอุณหภูมิสุดท้าย พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ เกิดปฏิกิริยาการเกิดวงเพิ่มขึ้นโดยเฉพาะซีโอไลต์ Beta เนื่องจากขนาดท่อเหมาะสมกว่าซีโอไลต์ ZSM-11 (ซีโอไลต์ Beta มีขนาดท่อ 7-8 อังสตรอม ซีโอไลต์ ZSM-11 มีขนาดท่อ 5.4 อังสตรอม) เพราะพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดปฏิกิริยาการเกิดวงแล้วจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 6 อังสตรอม หลังจากนั้นพอลิอะคริโลไนไตรล์จะเกิดการสลายตัว โดยพบว่าในบรรยากาศไนโตรเจนพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 เกิดการสลายตัว 100 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta สลายตัวประมาณ 90.94 เปอร์เซ็นต์ ดังรูปที่ 4.15 การสลายตัวไม่หมดในบรรยากาศไนโตรเจนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta นี้เนื่องจากเกิดพอลิเมอร์แบบขั้นบันได (เกิด

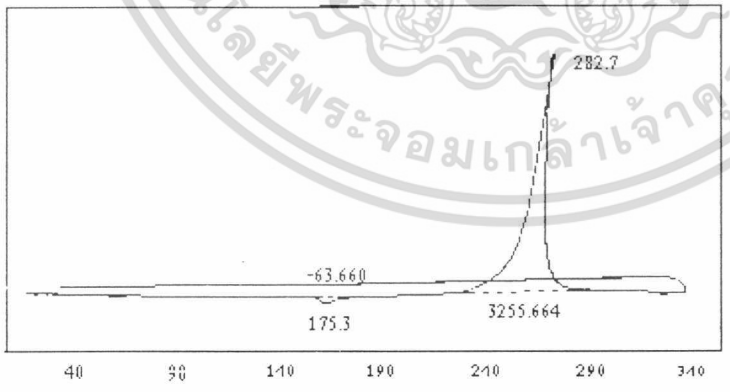
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากปฏิกิริยาการเกิดวง) เกิดขึ้นได้มากกว่า และพอลิเมอร์นี้ทนอุณหภูมิสูงได้ (พอลิอะคริโล-ไนไตรล์สลายตัวในบรรยากาศไนโตรเจน 58.04 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่ไม่สลายคือพอลิเมอร์ขั้นบันได ที่เกิดขึ้น)



รูปที่ 4.15 แสดงเปอร์เซ็นต์การสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเปรียบเทียบกับอากาศ ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์

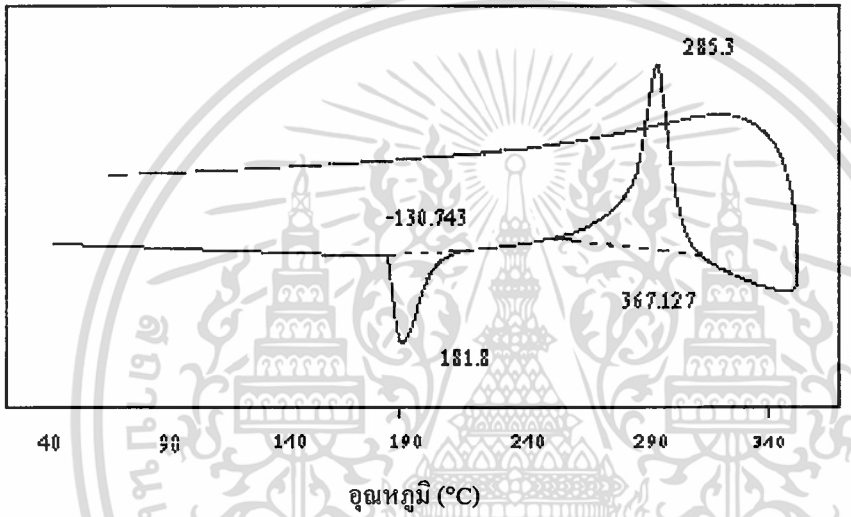
4.4 ผลการทดลองจากเครื่องวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง



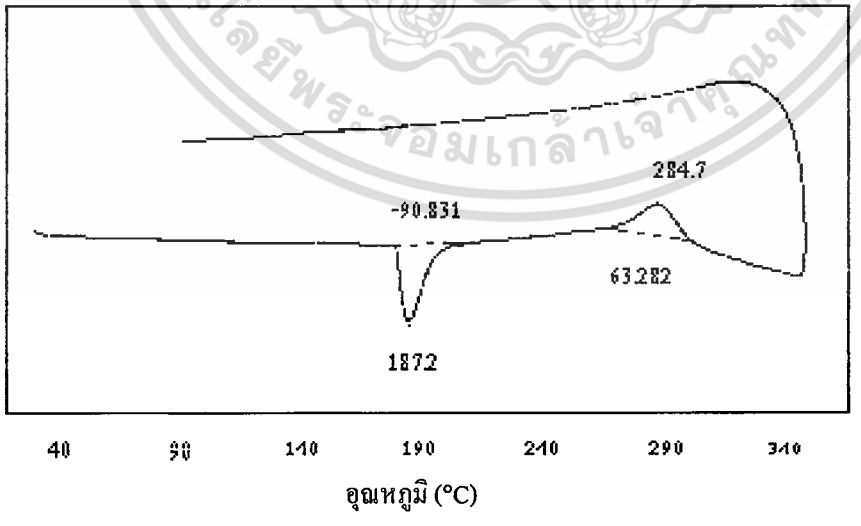
รูปที่ 4.16 แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลอง รูปที่ 4.16 เป็นเทอร์โมแกรมจากเครื่องวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่างของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน 2 ช่วง กล่าวคือช่วงแรกเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงาน และช่วงที่สองเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta และ ZSM-11 (ดังรูปที่ 4.17-4.18) มีลักษณะเดียวกันกับการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ ซึ่งเป็นการยืนยันได้ว่ามีพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ทั้งสองชนิดจริง ๆ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองจากเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรีดังที่ได้กล่าวไปแล้ว



รูปที่ 4.17 แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด Beta



รูปที่ 4.18 แสดงเทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ชนิด ZSM-11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ทั้งสองชนิดพบว่าค่าพลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงานของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta จะมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน ส่วนพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 จะมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบดูดพลังงานมากกว่าการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแบบคายพลังงาน ทั้งนี้เนื่องจากพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 จะถูกจำกัดด้วยขนาดของท่อจึงเกิดการสลายตัวทางความร้อนแบบดูดพลังงานได้มากกว่าปฏิกิริยาการเกิดวงซึ่งเกิดแบบคายพลังงาน ในขณะที่พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta มีการจำกัดเนื่องจากขนาดของท่อน้อยกว่าจึงเกิดปฏิกิริยาการเกิดวงซึ่งเป็นแบบคายพลังงานได้มากกว่า

จากอุณหภูมิในช่วงที่ 2 ของรูปที่ 4.13 พบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 171-180 องศาเซลเซียสไม่มีการสูญเสียน้ำหนักของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta แต่สามารถเห็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานเอ็นธัลปีจากเทอร์โมแกรมของเครื่องวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง ซึ่งสรุปได้ว่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta ในช่วงนี้เป็นพลังงานที่ใช้ในการจัดเรียงสายโซ่โมเลกุลในซีโอไลต์เพื่อลดความเครียด เนื่องจากรูพรุนที่ค่อนข้างใหญ่ของท่อซีโอไลต์ Beta สายโซ่พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่มีหมู่ไนไตรล์จึงอาจเกิดอันตรกิริยาแบบขั้วคู่ (dipole-dipole interaction) และพันธะไฮโดรเจนภายในสายโซ่ (พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นอาจขดตัวเป็นเฮลิกซ์ (helix) แต่ไม่ได้มีการตรวจสอบสมมุติฐานดังกล่าว) การเปลี่ยนแปลงพลังงานจึงเป็นแบบดูดพลังงานใช้เพื่อทำลายพันธะดังกล่าวนี้ ส่วนพลังงานเอ็นธัลปีที่เกิดขึ้นจากพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 ซึ่งจัดเรียงตัวเป็นแนวตรงในรูพรุนจุลภาค เป็นพลังงานที่ใช้ในการสลายตัวเพื่อลดความเกะกะของสายโซ่ที่ถูกจำกัดจากขนาดของท่อซีโอไลต์ที่มีขนาดเล็กกว่าซีโอไลต์ Beta

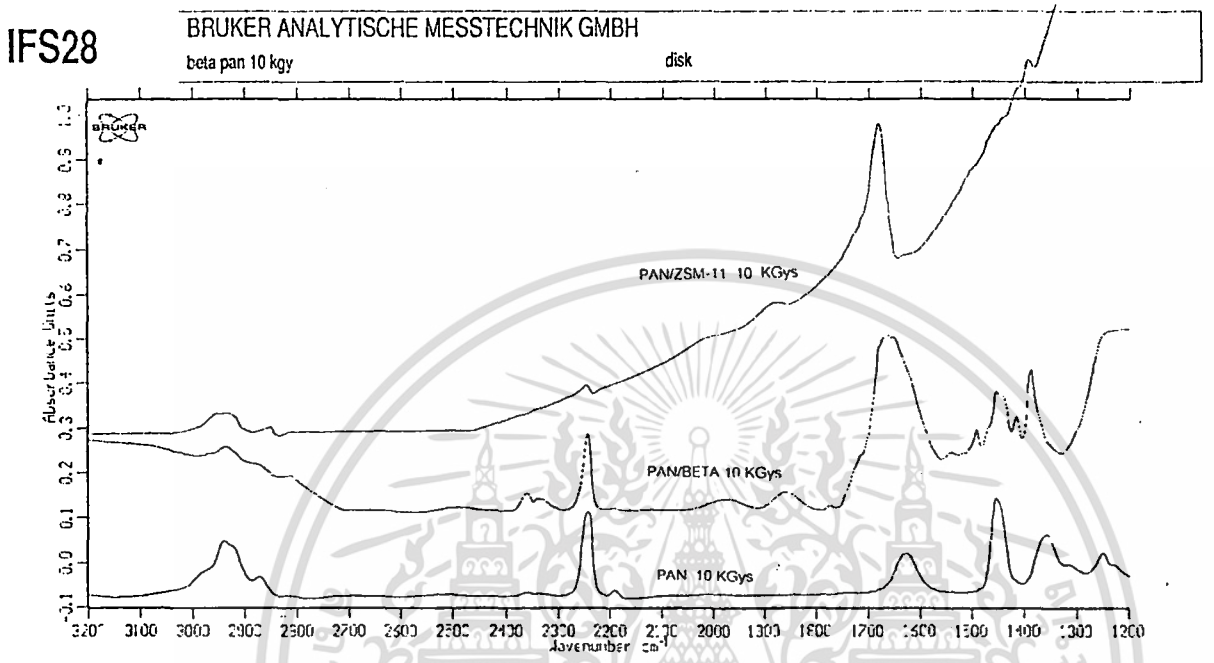
เมื่อพิจารณาค่าพลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงานในช่วงอุณหภูมิ 205-305 องศาเซลเซียส สามารถยืนยันได้ว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์เกิดปฏิกิริยาการเกิดวง (ปฏิกิริยาคายพลังงาน) และเมื่อนำพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์นี้ไปวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดก็ให้ผลสอดคล้องกันดังจะได้กล่าวต่อไป

ค่าพลังงานเอ็นธัลปี และค่าอุณหภูมิของการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากการฉายรังสีแกมมาที่ปริมาณต่าง ๆ และที่เกิดจากตัวเริ่มชนิดเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์มีแนวโน้มไม่แน่นอนเนื่องจากการฉายรังสีพลังงานสูงก่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว (Degradation) นอกเหนือจากการทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน อย่างไรก็ตามปริมาณรังสีที่ใช้ในการทดลองนี้สามารถทำให้เกิดเป็นพอลิอะคริโลไนไตรล์ได้ทุกค่าของการฉายรังสี ดังผลจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การทดลองโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี ในภาคผนวก ข. และ เทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่างในภาคผนวก ค.

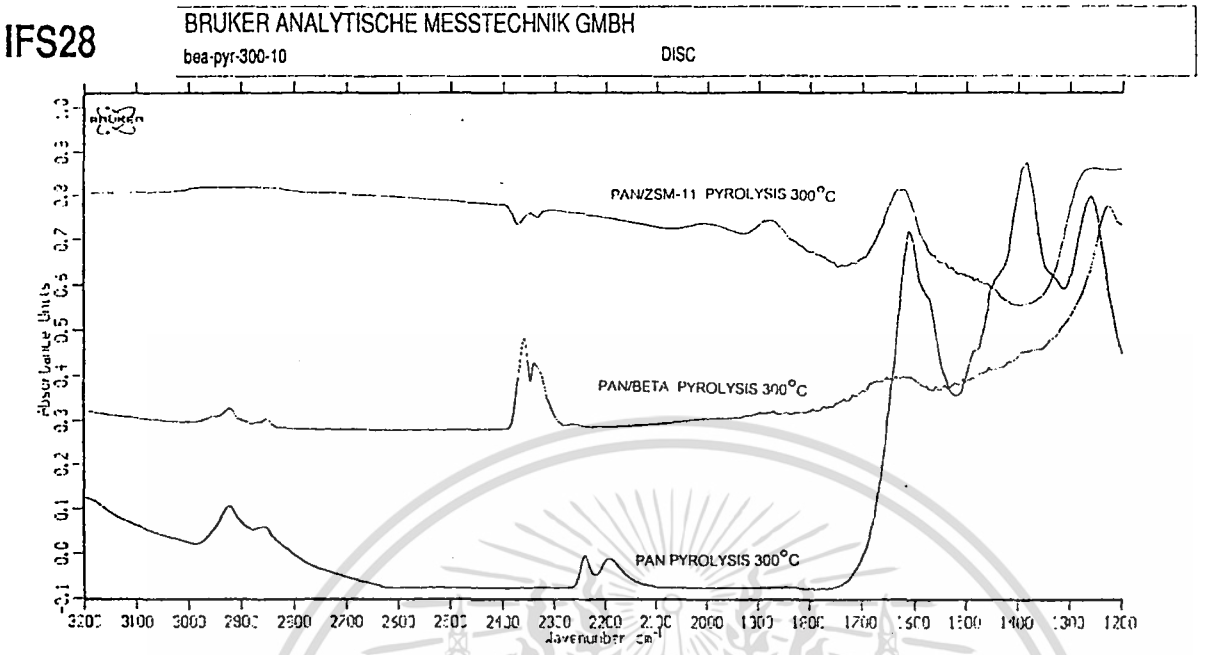
4.5 ผลการทดลองจากการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด



รูปที่ 4.19 ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ที่เลขคลื่นต่าง ๆ

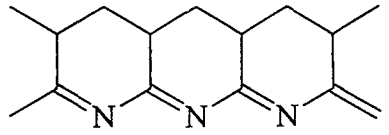
จากผลการทดลอง รูปที่ 4.19 เมื่อนำพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดปฏิกิริยามาสกัดด้วยตัวทำละลายเอ็น,เอ็น ไดเมธิลฟอร์มาไมด์ (DMF) แล้วตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด พบหมู่ไนไตรล์ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เป็นพอลิอะคริโลไนไตรล์ และค่าพลังงานการสั่น (vibration energy) ของแบบการยืดของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจน (C-H stretching) ของพอลิอะคริโลไนไตรล์ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta มีค่าต่ำกว่าในซีโอไลต์ ZSM-11 เนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่และภายในสายโซ่ (ดังที่แสดงผลสอดคล้องจากค่าพลังงานเอ็นธัลปี) ทำให้พันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนและพันธะของหมู่ไนไตรล์แข็งแรงน้อยลง มีผลให้ค่าคงตัวของแรงของพันธะนี้น้อยลงไปด้วย แบนด์การยืดที่ก่อพันธะไฮโดรเจนจึงปรากฏที่ความถี่ต่ำกว่า แต่พอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 จะเกิดพันธะไฮโดรเจนน้อยกว่าเนื่องจากความจำกัดด้วยขนาดท่อของซีโอไลต์ ZSM-11 ทำให้แบนด์การยืดที่ก่อพันธะไฮโดรเจนปรากฏที่ความถี่สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ค่าการดูดกลืนของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดการไพโรลิซิส

เมื่อนำพอลิอะคริโลไนไตรล์มาศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนไพโรลิซีสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดวง (Cyclisation) ได้พอลิเมอร์แบบขั้นบันได (Ladder Polymer) เป็นผลให้หมู่ไนไตรล์ (เลขคลื่นประมาณ 2240 cm^{-1}) หายไปบางส่วน ในขณะที่ยังคงมีแบบการยืดของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนอยู่ แสดงว่าพอลิอะคริโลไนไตรล์เกิดการเปลี่ยนแปลงไปเป็นพอลิเมอร์แบบขั้นบันได และมีผลให้ค่าพลังงานการสั่นแบบยืดของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนมีค่าลดลงเนื่องจากมีผลของระบบคอนจูเกต (Conjugation) เกิดขึ้น การเกิดพันธะของพอลิเมอร์นี้สามารถยืนยันได้ดังค่าการเปลี่ยนแปลงความร้อนแบบคายพลังงานในการทดลองด้วยเทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง



รูปที่ 4.21 แสดงโครงสร้างพอลิเมอร์แบบขั้นบันได

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการศึกษา

1. สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ Beta และซีโอไลต์ ZSM-11
2. ขนาดผลึกของซีโอไลต์ ZSM-11 มีขนาดใหญ่กว่าขนาดผลึกของซีโอไลต์ Beta
3. หลังการสกัดด้วยเอ็นเอ็นไดเมธิลฟอร์มาไมด์ พอลิอะคริโลไนไตรล์มีเฉพาะภายในรูพรุนจุลภาคของซีโอไลต์เท่านั้น
4. ปริมาณของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta มีมากกว่าในซีโอไลต์ ZSM-11
5. พอลิอะคริโลไนไตรล์บางส่วนในซีโอไลต์ทั้งสองชนิดจะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากสูญเสียน้ำหนักของสารที่มีมวลโมเลกุลต่ำ
6. ค่าอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระมีค่าต่ำกว่าค่าอุณหภูมิการสลายตัวของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์เนื่องจากพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์เกิดขึ้นเพียงสายโซ่เดียวในซีโอไลต์จึงมีลักษณะเหมือนเส้นใย
7. พลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงานของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta มีค่าน้อยกว่าพลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน ในขณะที่พลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงานของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 มีค่ามากกว่าพลังงานเอ็นธัลปีของการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน
8. ในช่วงอุณหภูมิ 205-305 องศาเซลเซียส พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากการสลายตัวควบคู่ไปกับปฏิกิริยาการเกิดวง (จากเทอร์โมแกรมของเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตรีพบการสูญเสียน้ำหนักและจากเทอร์โมแกรมของเทคนิคการวัดปริมาณเชิงผลต่างพบค่าพลังงานเอ็นธัลปีของการคายพลังงาน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. ค่าพลังงานพันธะของคาร์บอน-ไฮโดรเจนและพันธะในหมู่ไนไตรล์ในพอลิอะคริโล-ไนไตรล์ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์ Beta มีค่าน้อยกว่าพอลิอะคริโล-ไนไตรล์ในซีโอไลต์ ZSM-11 เนื่องจากผลของการเกิดพันธะไฮโดรเจน
10. พอลิอะคริโลไนไตรล์ที่เกิดไพโรลิซีสแล้วแบนด์การยืดของหมู่ไนไตรล์จะหายไปบางส่วนในขณะที่ยังคงมีแบนด์การยืดของพันธะคาร์บอน-ไฮโดรเจนอยู่ ซึ่งยืนยันได้ว่ามีพอลิเมอร์แบบขั้นบันไดเกิดขึ้น และทำให้ค่าพลังงานพันธะของคาร์บอน-ไฮโดรเจนลดลงเนื่องจากผลของระบบคอนจูเกต

5.2 <u>ข้อเสนอแนะ</u>

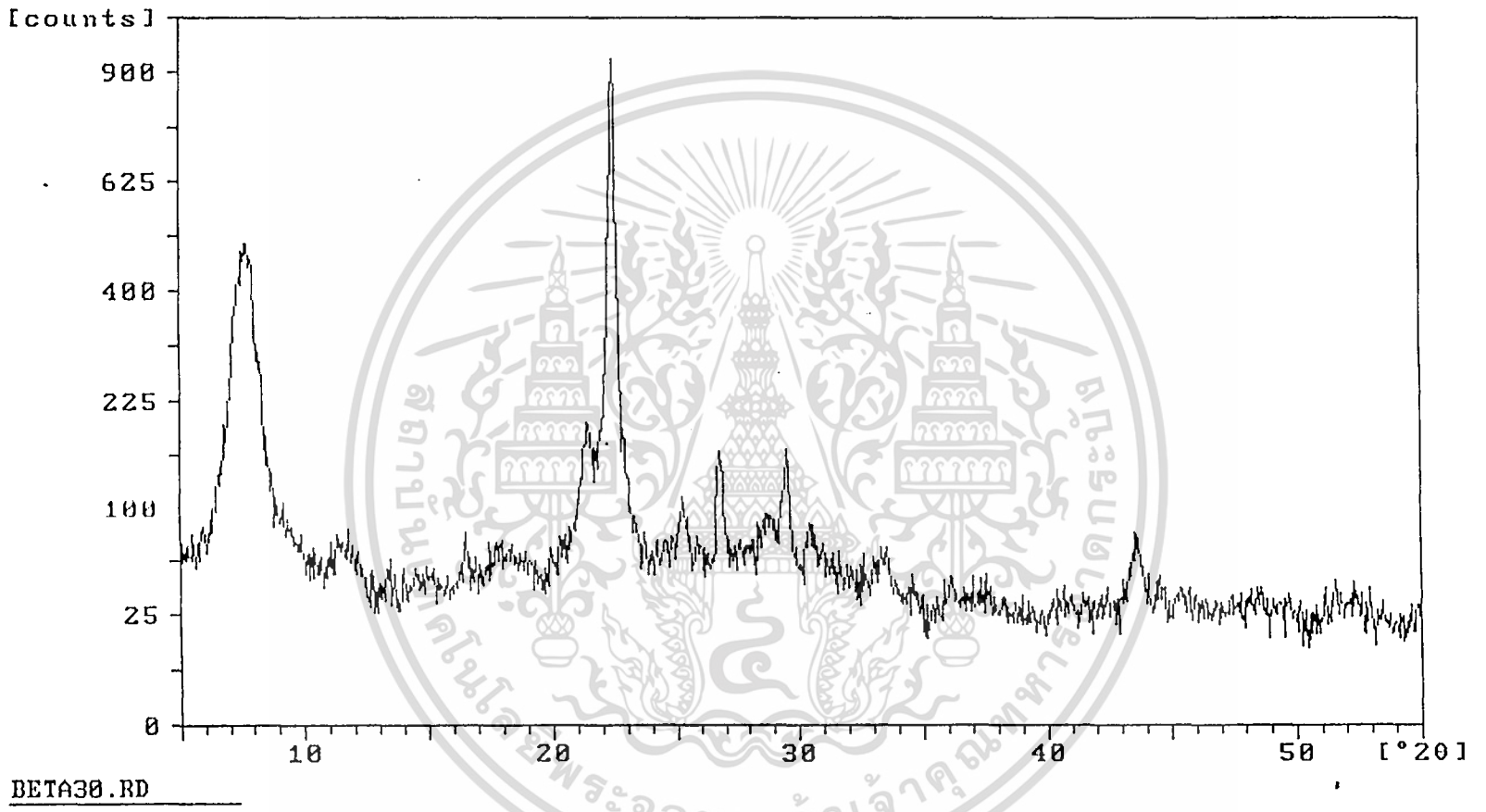
1. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิเมอร์และซีโอไลต์ชนิดต่าง ๆ
2. ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยวิธีการแบบต่าง ๆ
3. ศึกษาสมบัติของวัสดุคอมพอสิตที่เกิดขึ้น
   ก.) ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิอะคริโลไนไตรล์ในซีโอไลต์โดยการสลายซีโอ-ไลต์แล้วนำพอลิอะคริโลไนไตรล์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมา-โทกราฟี
   ข.) ศึกษาโครงแบบ (Tacticity) จากเครื่องนิวเคลียร์แมคเนติคเรโซแนนซ์
   ค.) ศึกษาการนำไฟฟ้าโดยวิธีโฟร์พอยต์โพรบ
4. ศึกษาสมบัติเชิงกลโดยขึ้นรูปเป็นชิ้นงานแล้วนำไปทดสอบตามมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

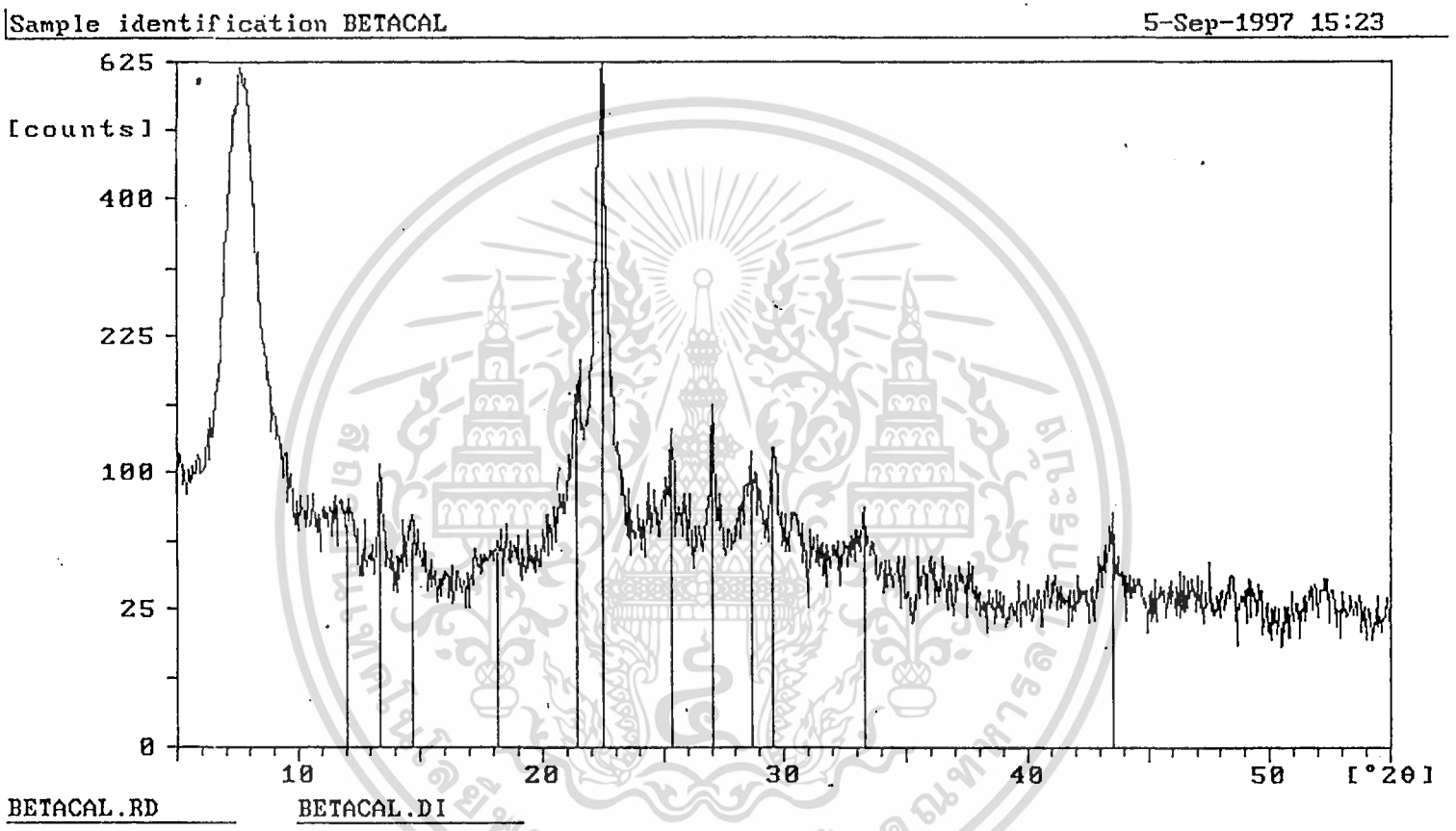
ภาคผนวก ก.

แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

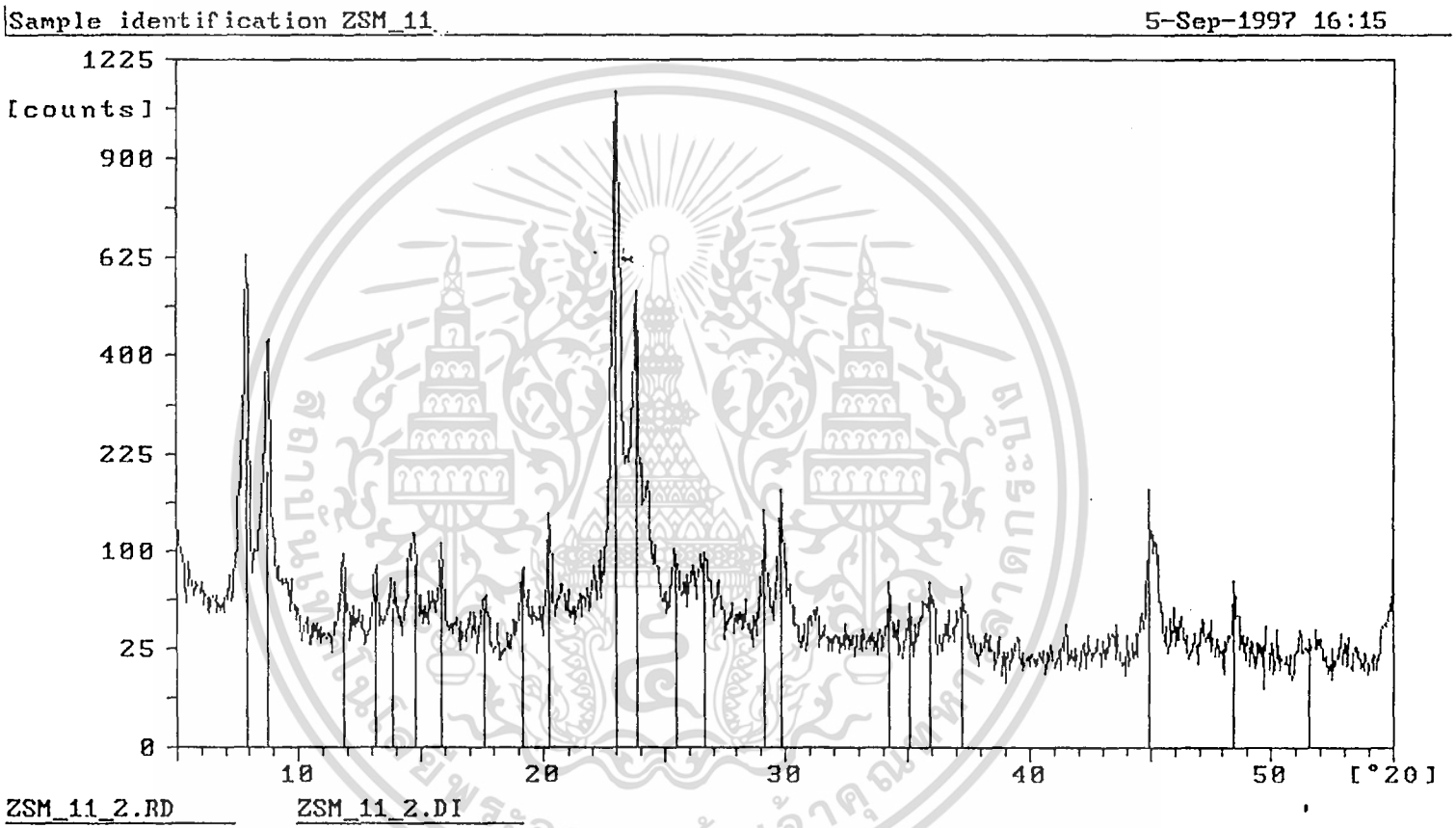
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



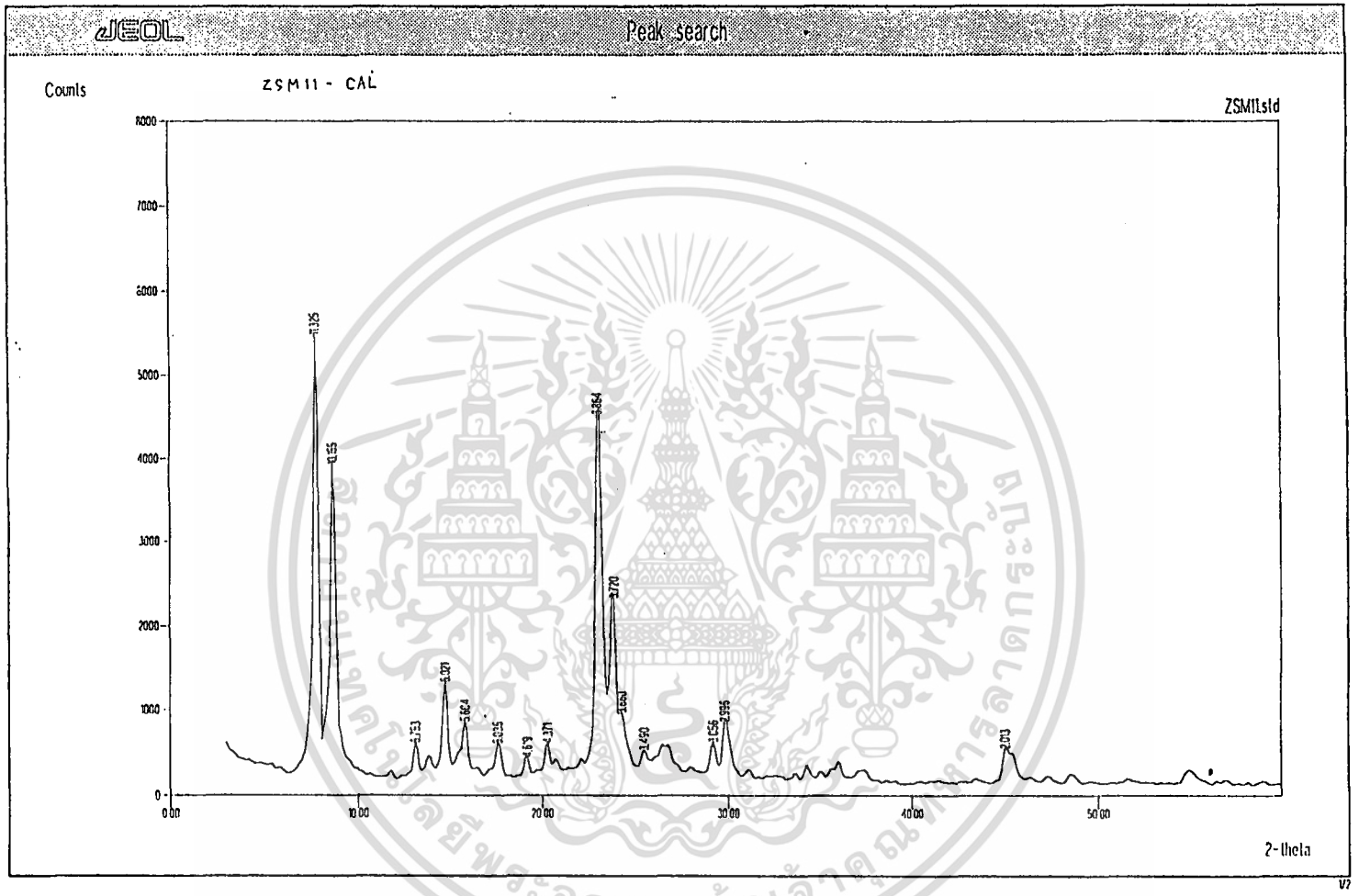
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta ที่สังเคราะห์ได้



รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ Beta ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท



รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่สังเคราะห์ได้

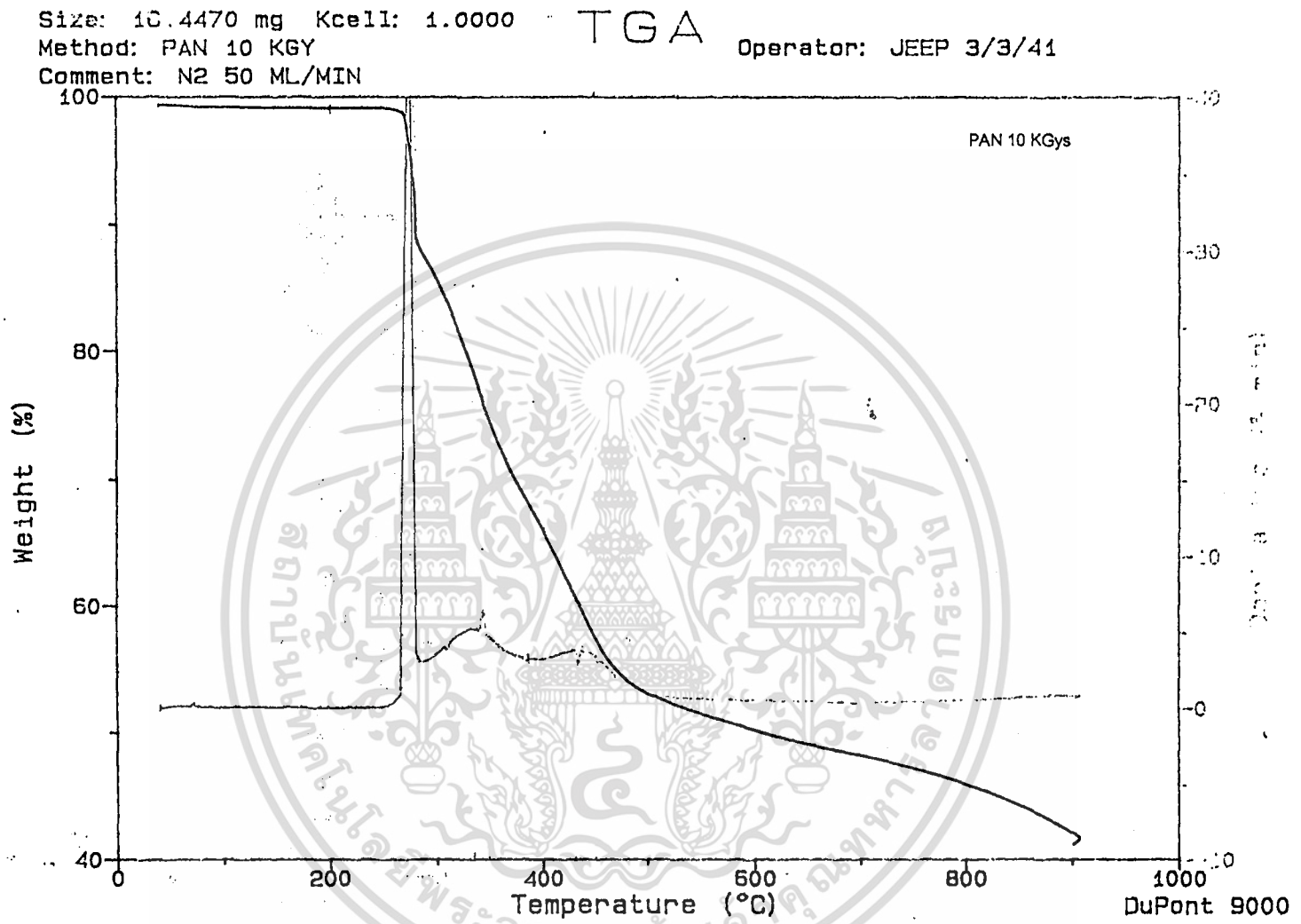


รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ผ่านการเผาไล่เทมเพลท

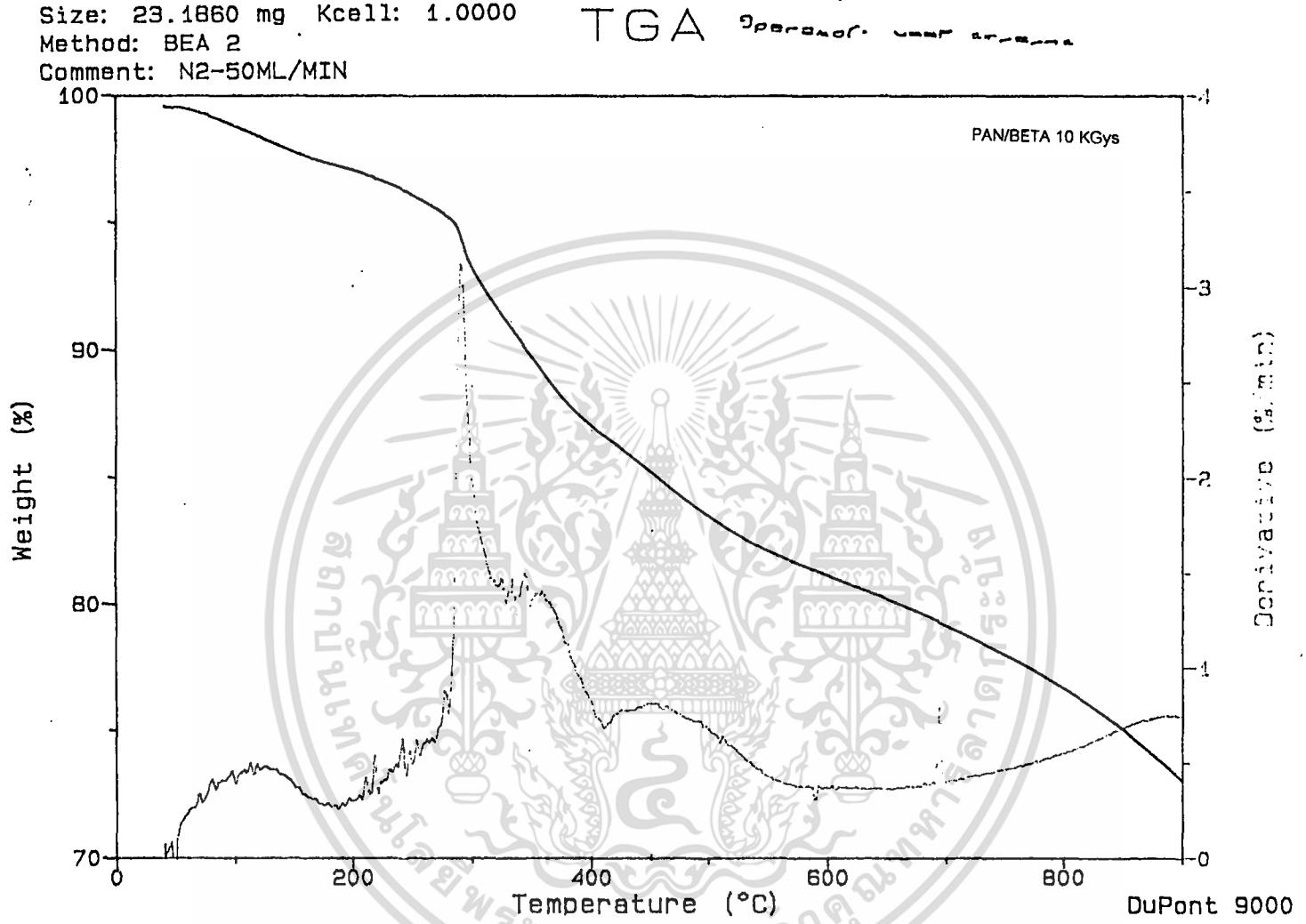
ภาคผนวก ข.

แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมทรี

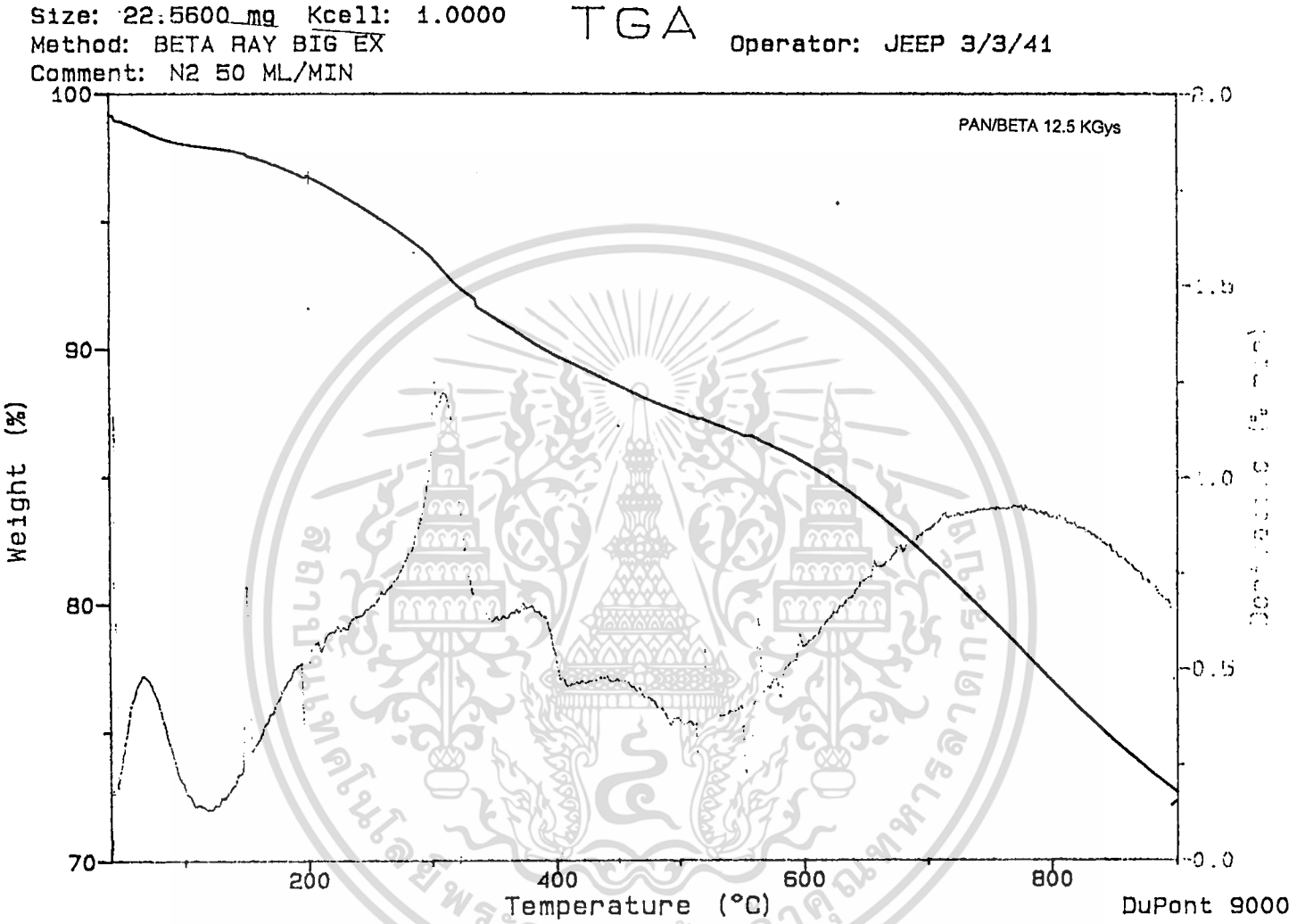
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



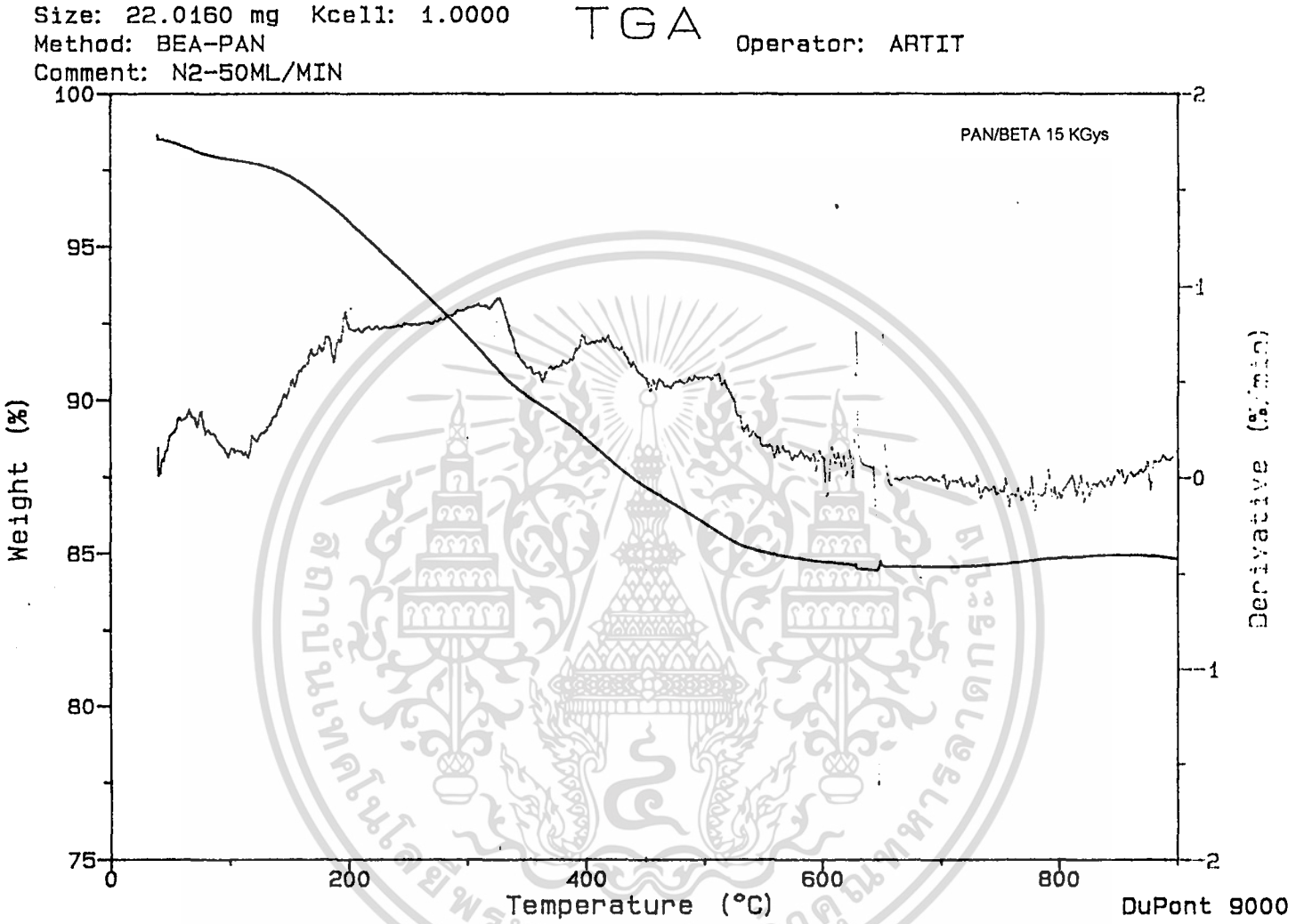
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์
ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



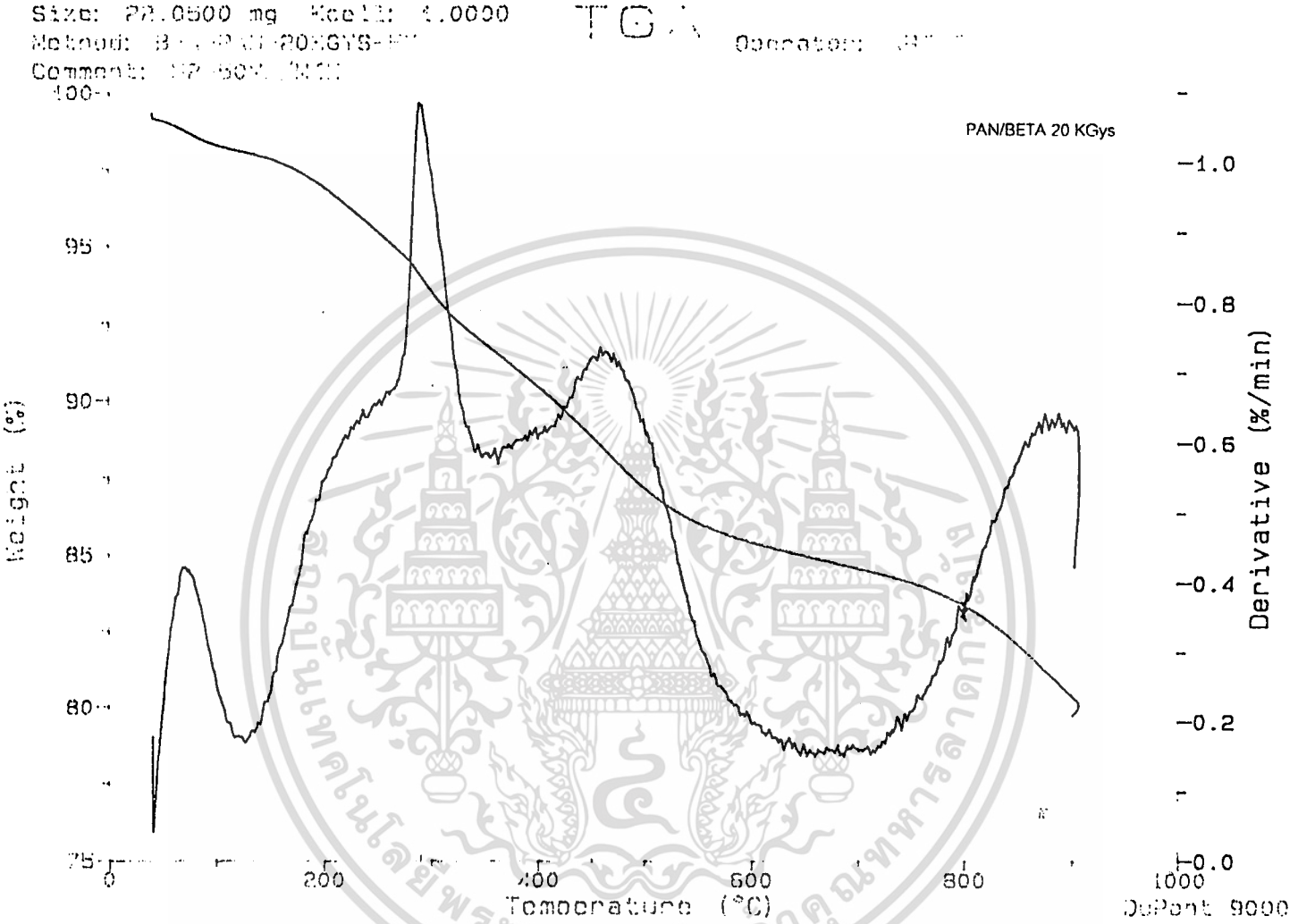
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



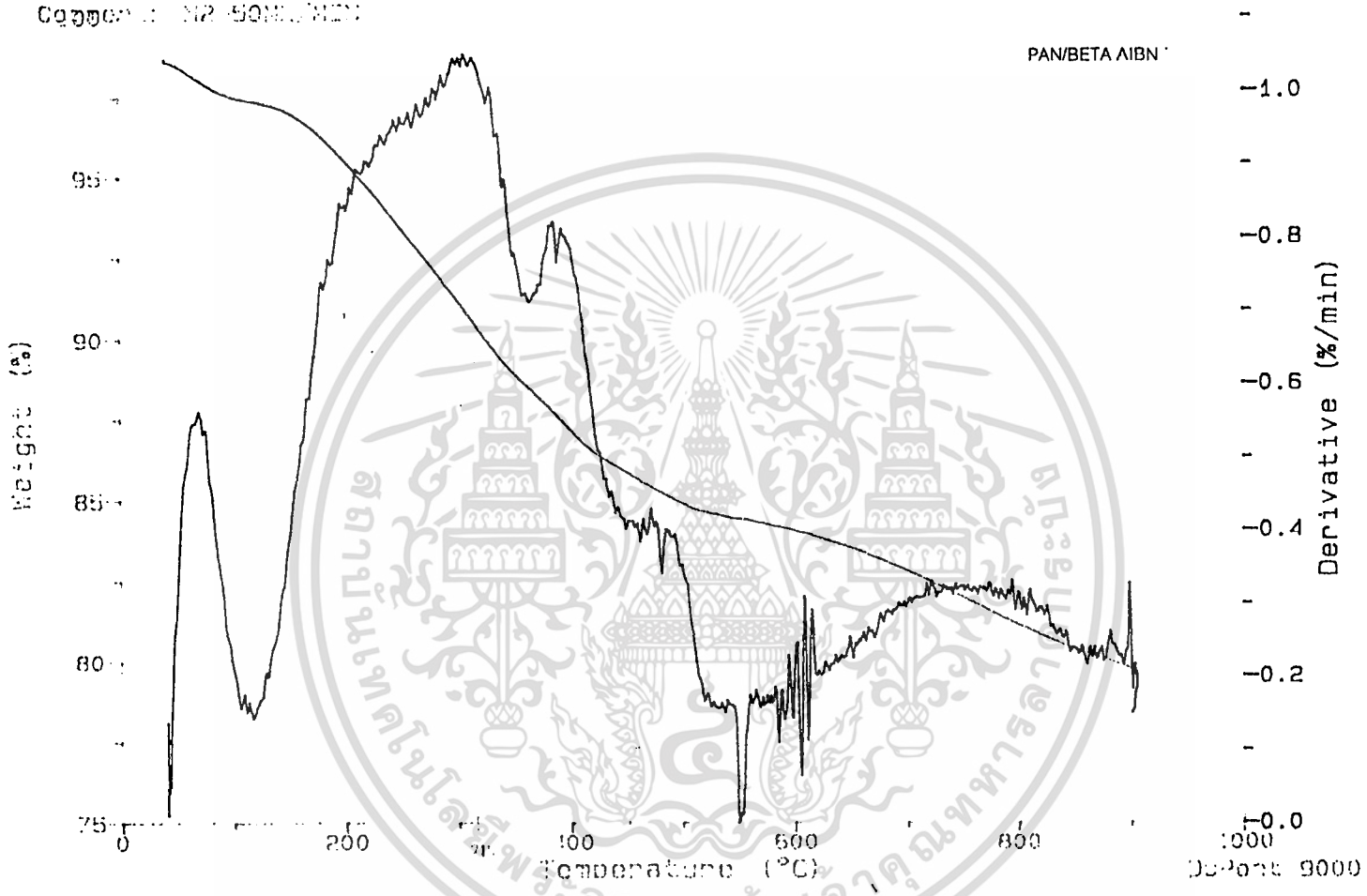
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



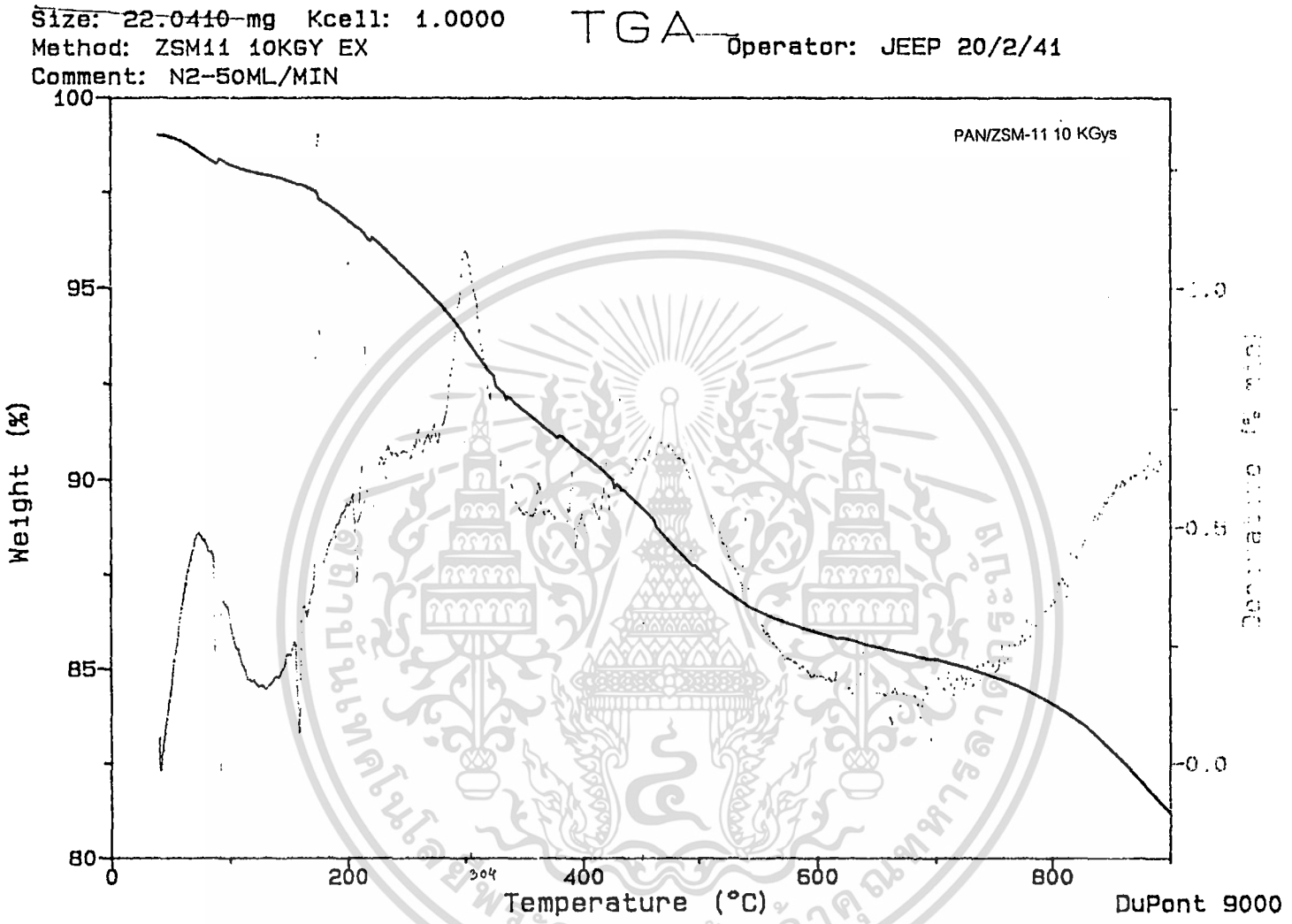
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 15 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



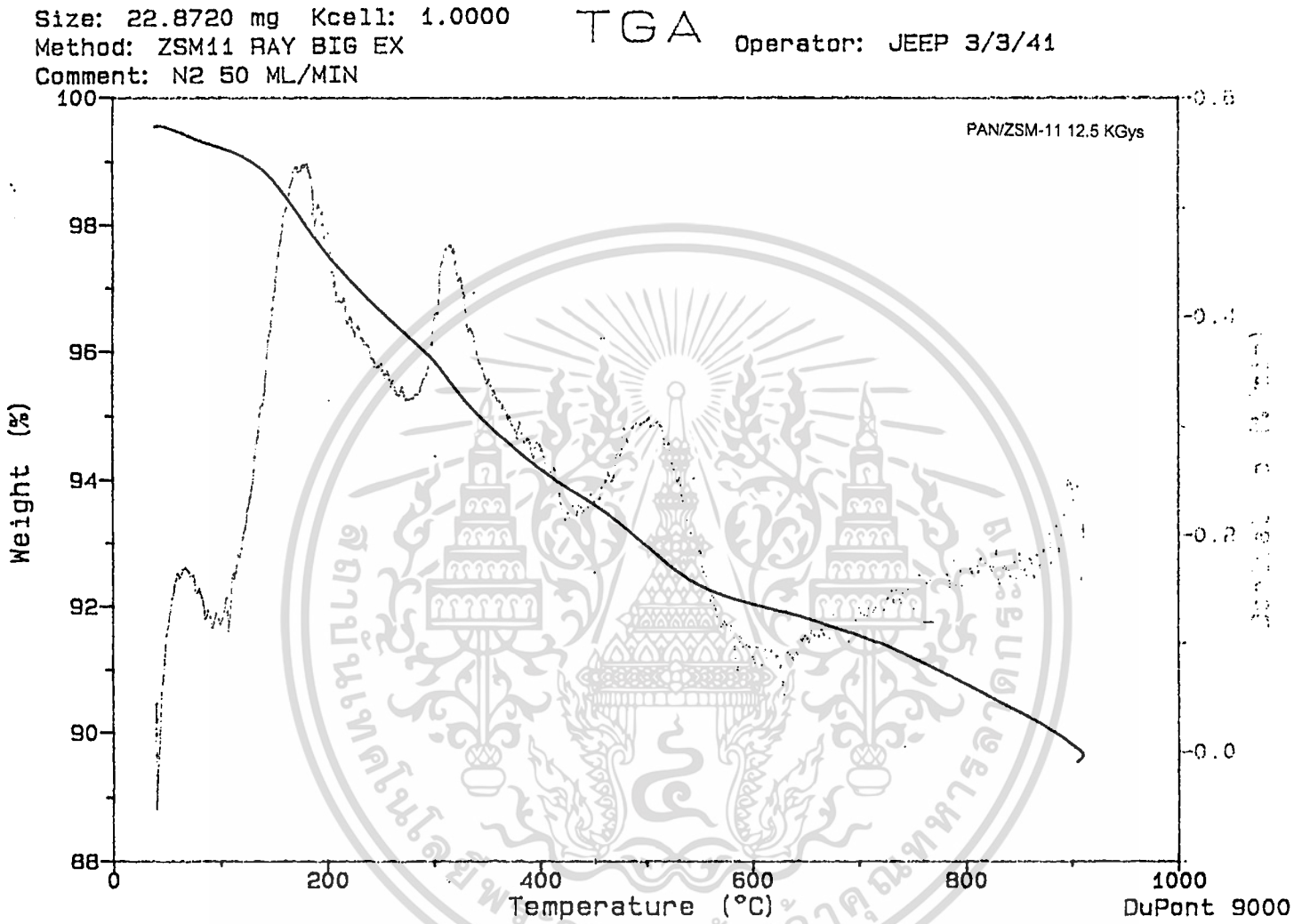
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 20 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



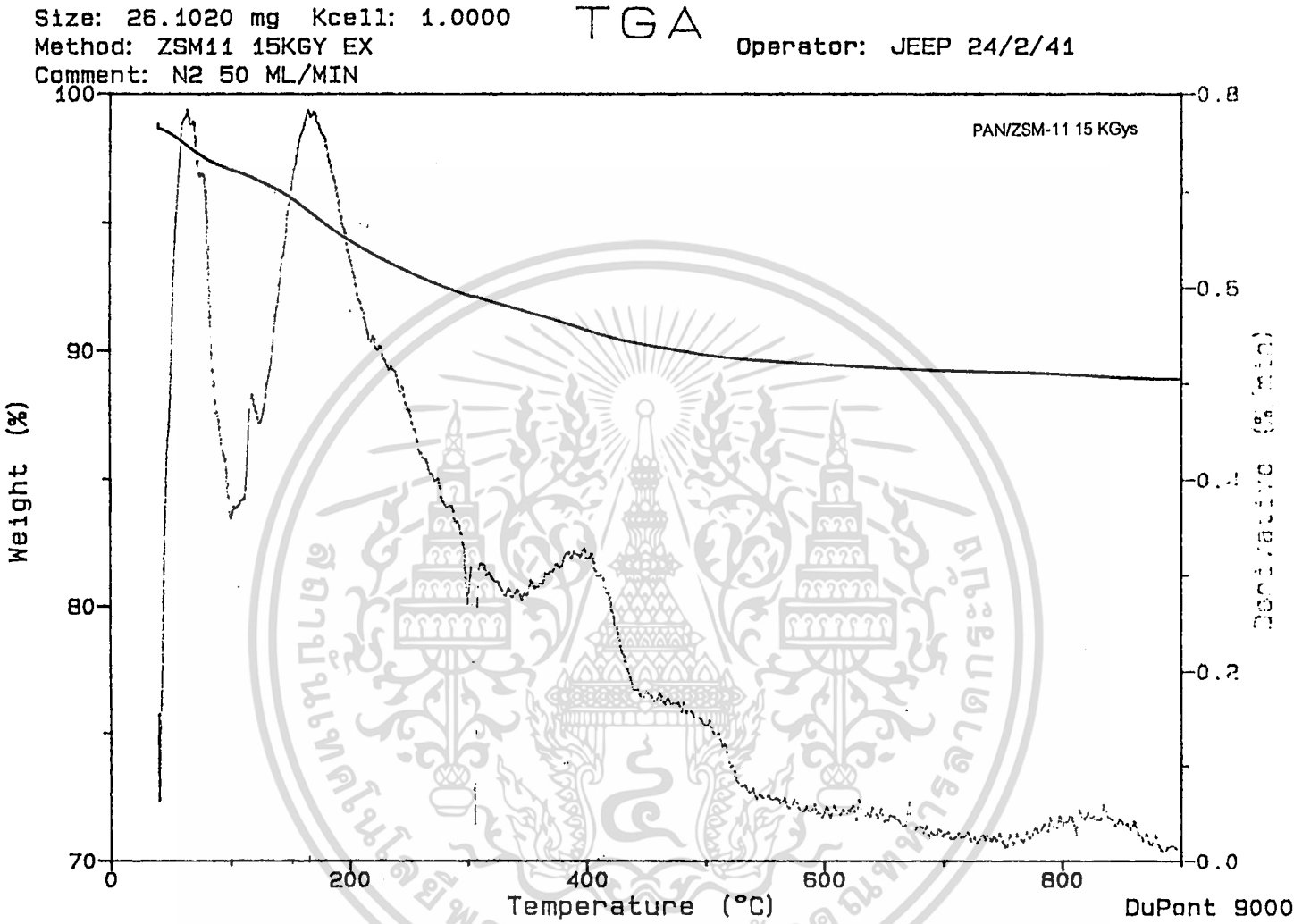
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta โดยใช้ตัวเริ่มเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



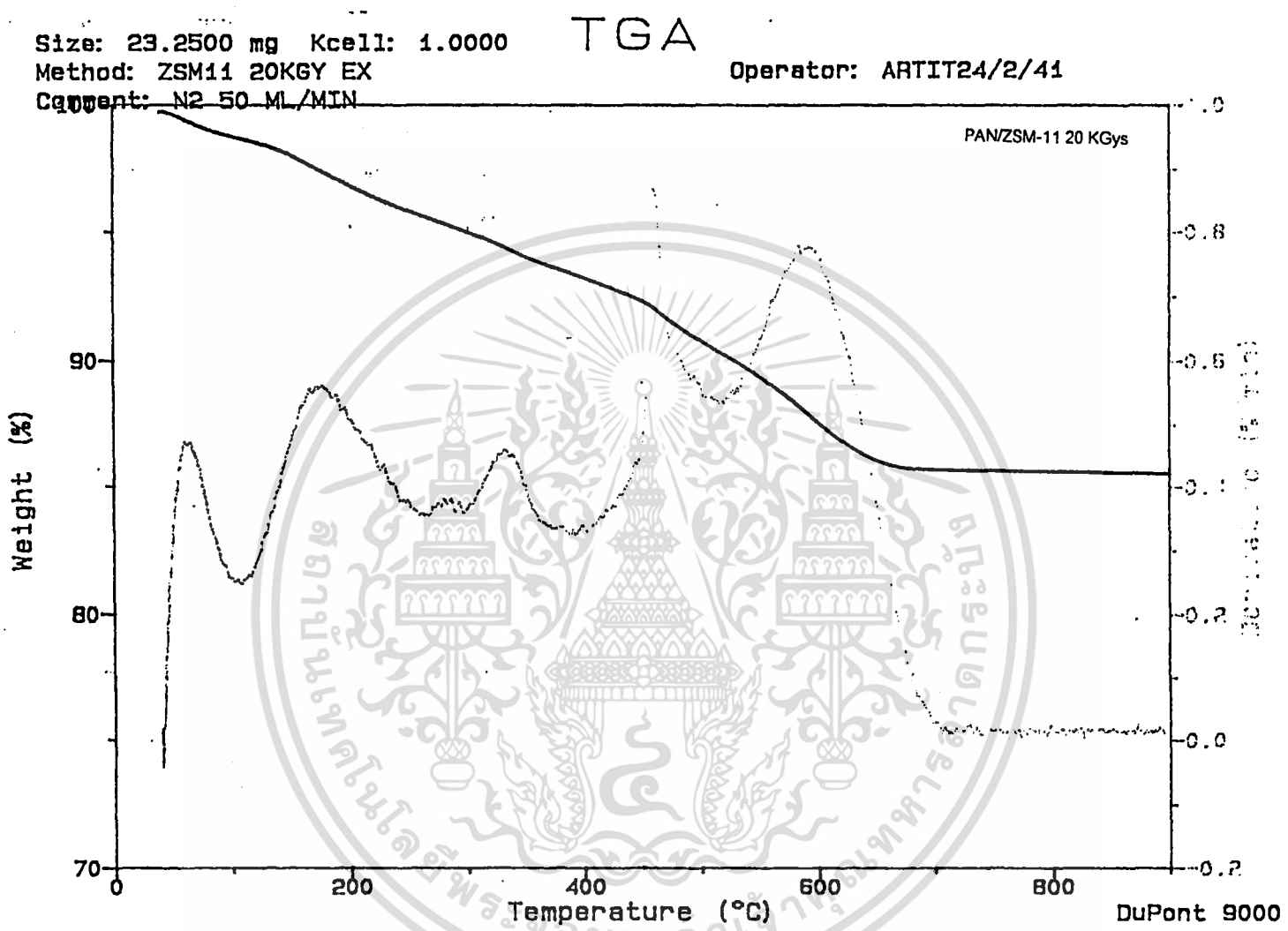
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



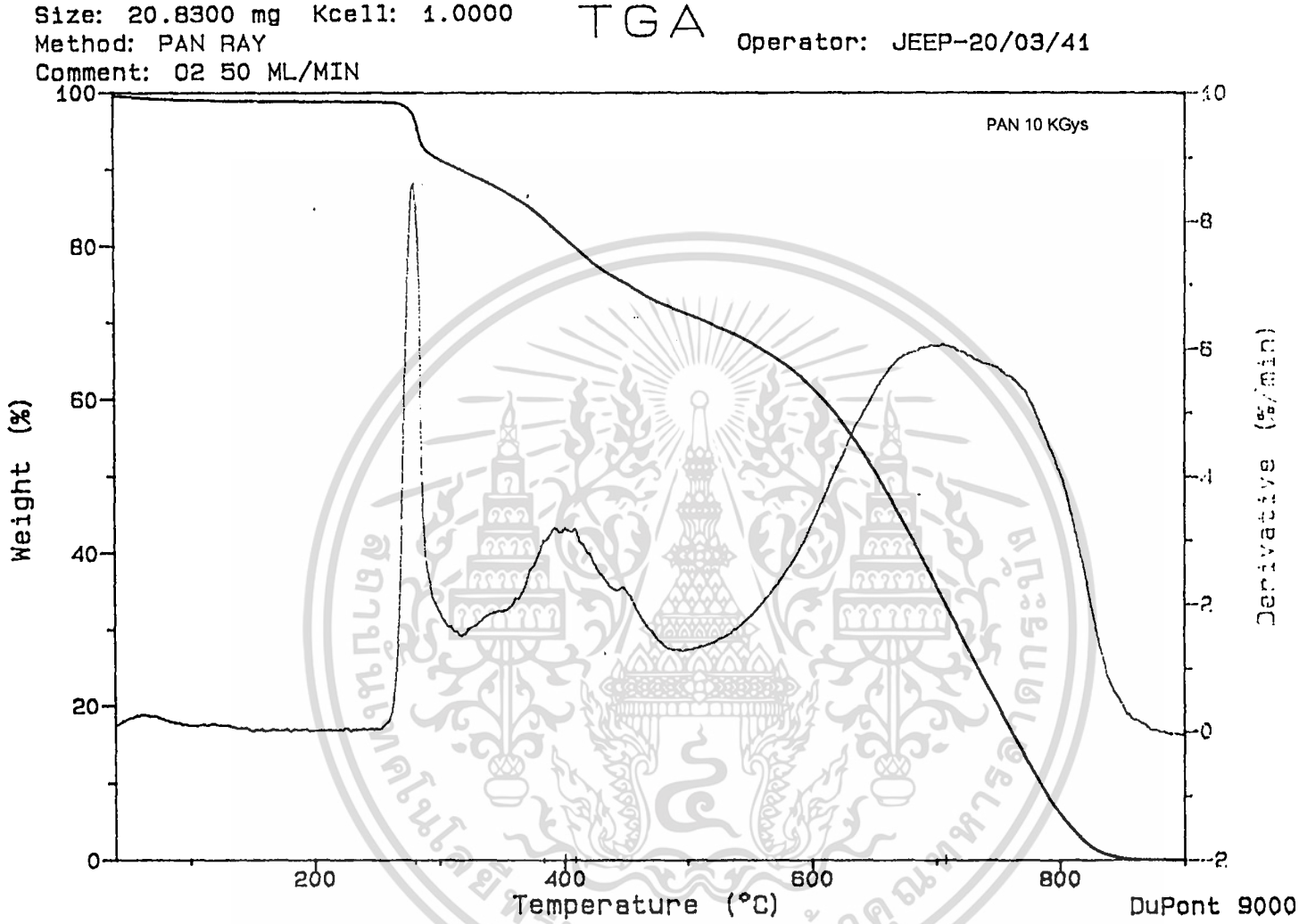
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



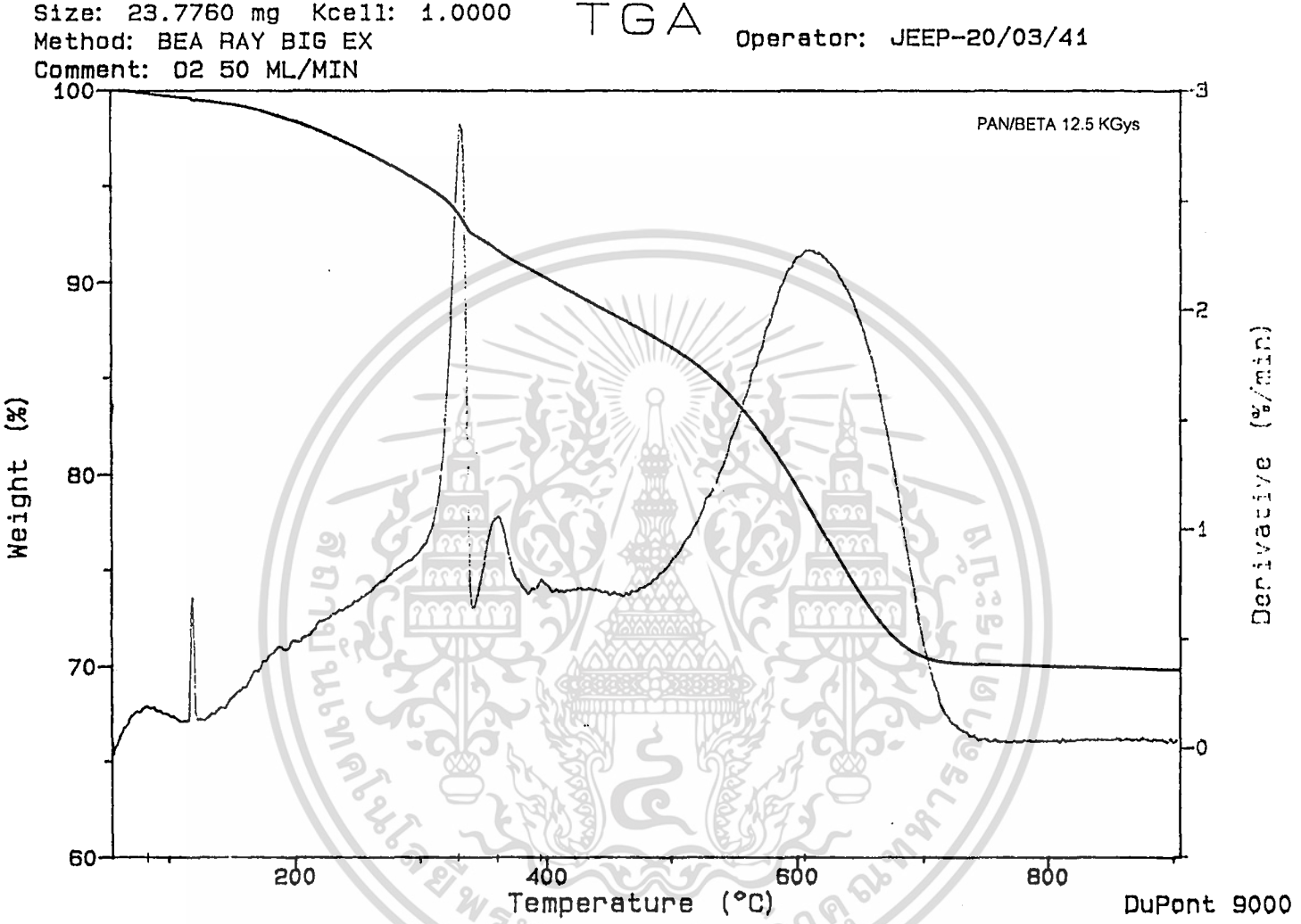
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 15 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



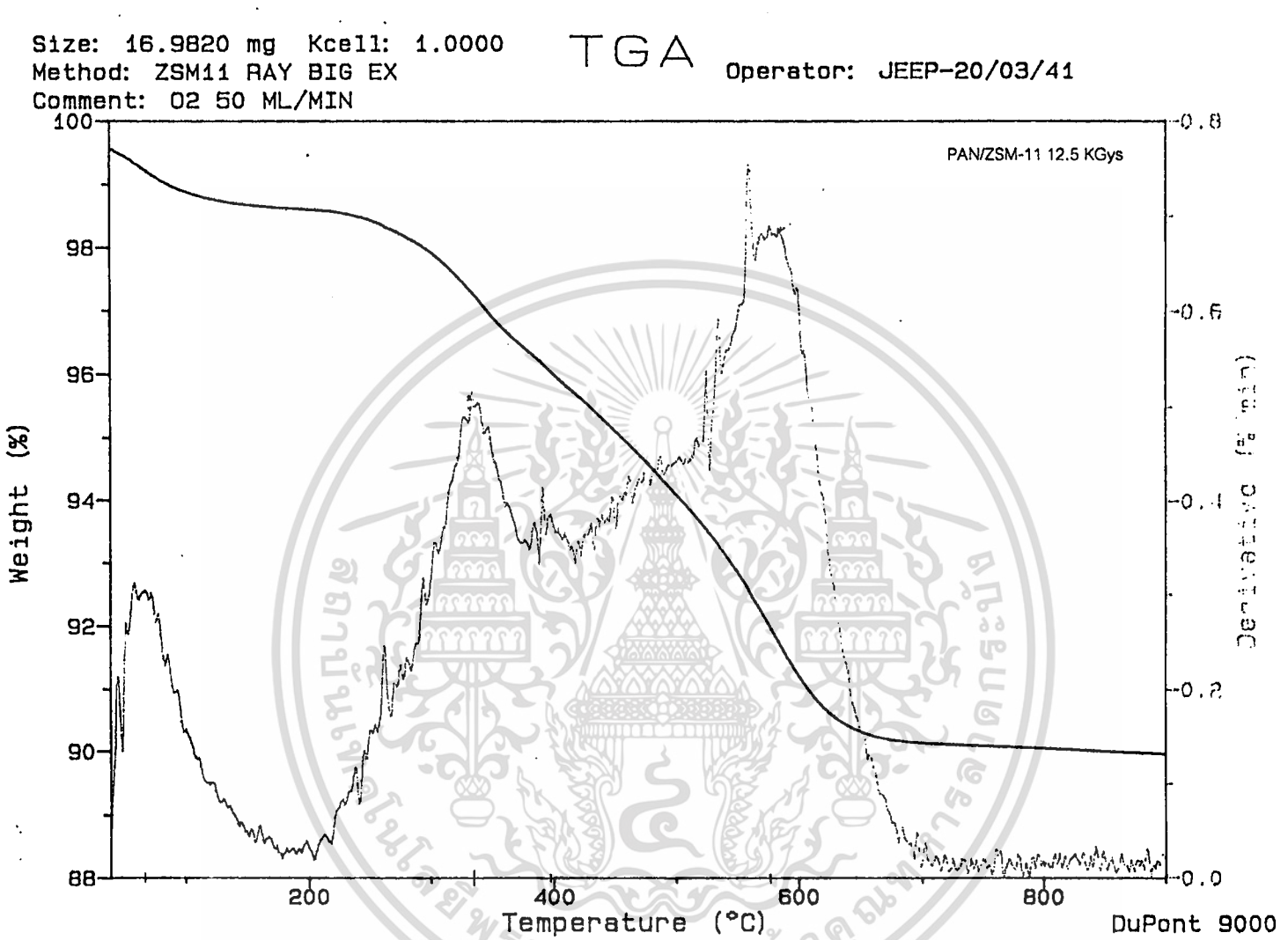
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 20 กิโลเกรย์ ภายในบรรยากาศไนโตรเจน



เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ ภายในอากาศ



เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์ ภายในอากาศ



เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์ ภายในอากาศ

ภาคผนวก ค.

แสดงผลจากการทดลองโดย
เทคนิคการวัดปริมาณความร้อนเชิงผลต่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FILE:PAN10K.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:PAN 10 KGY DATE:03/03/41 SAMPLING: 1 sec

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ====== PAN 10 KGys

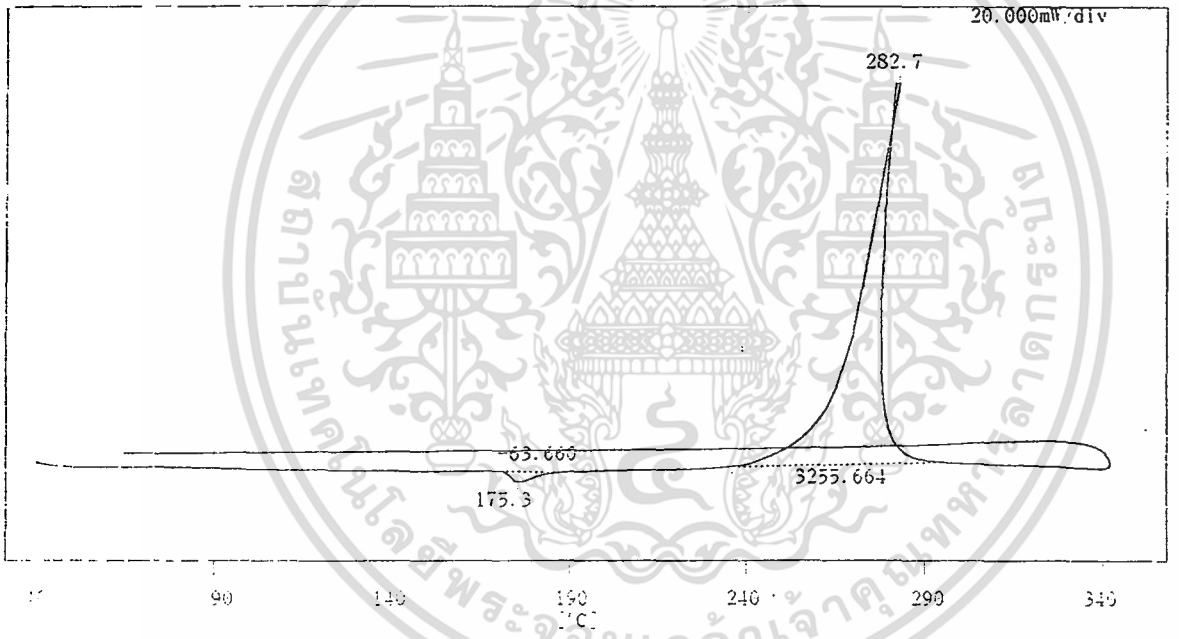
03/03/41

FILE NAME <<PAN10K.000>>

DATE(y/m/d)	: 03/03/41
SAMPLE NAME	: PAN 10 KGY
COMMENT	: N2 50 ML/MIN
SAMPLE Q'TITY	: 7.5 mg
MODULE TYPE	: DSC
SAMPLING INT.	: 1 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
1:	20	350	0	0	0
2:	-20	40	0	0	0
3:	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0



[TEMP] ---------TEMP(°C)---Heat Flow(mW)---------

1	175.3	-6.2204
2	282.7	106.9965

[HEAT] -----Ti(°C)----Tf(°C)-----Heat(mJ)---

1	295.2	235.9	3255.664
2	186.6	169.8	-63.66

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์

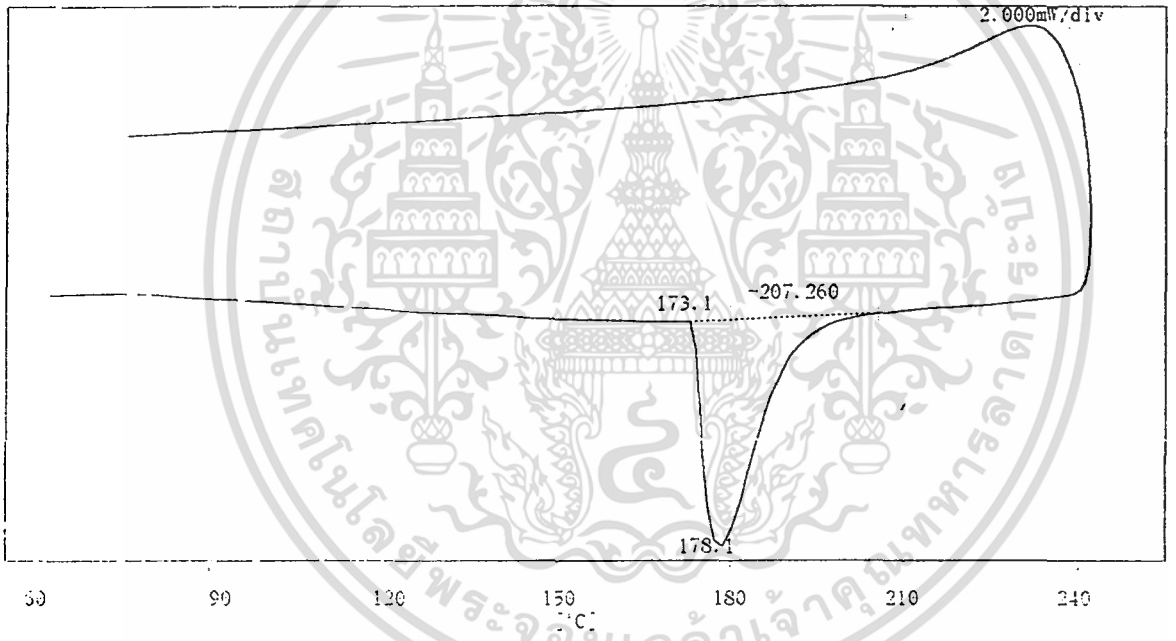
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ====== PAN/BETA 10 KGys

98/02/09

FILE NAME <<BEA2EX.000>>

			TEMPERATURE PROGRAM				
DATE(y m d) : 98 02 09		dT	dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
SAMPLE NAME : BEA 2 EX	1:	20	250	0	0	0
COMMENT : N2 50 ML MIN	2:	-20	40	0	0	0
SAMPLE Q'TITY: 7.3 mg	3:	0	0	0	0	0
MODULE TYPE : DSC	4:	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.: 1 sec	5:	0	0	0	0	0



TEMP.	TEMP (°C)	Heat Flow(mW)
1	173.1	-4.9339
2	178.1	-11.4355

HEAT	Ti(°C)	Tf(°C)	Heat(mJ)
1	173.1	205.5	-207.26

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FILE:BEABIE.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:BEA RAY BIG EX DATE:03/03/41 SAMPLING : 1 sec

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ====== PAN/BETA 12.5 KGys

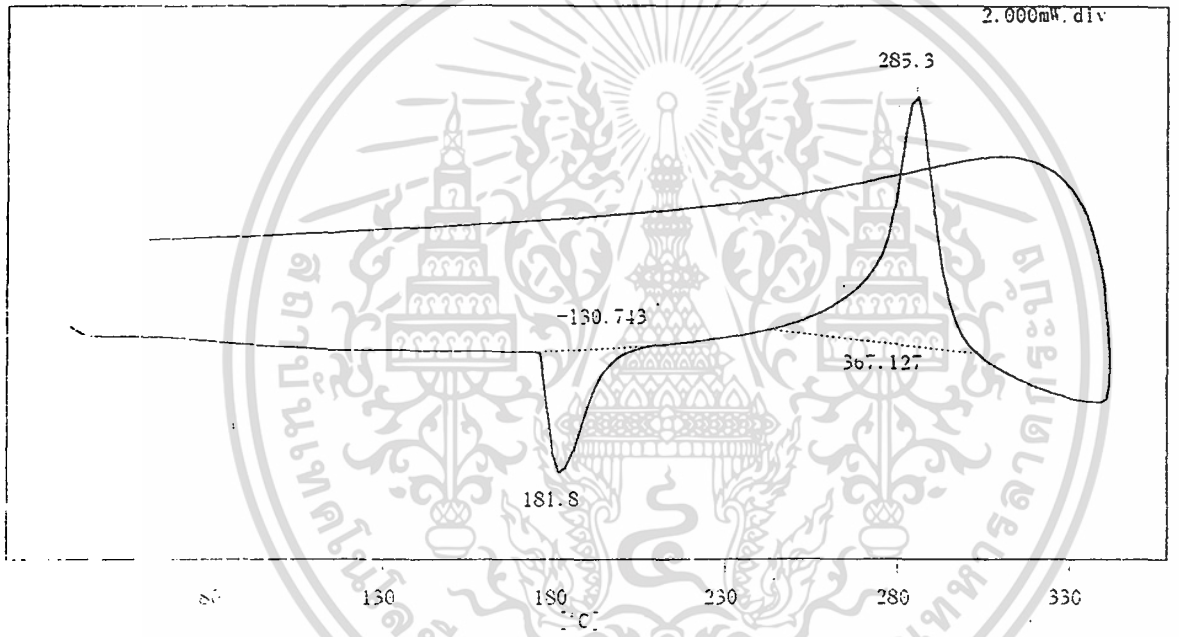
03/03/41

FILE NAME :BEABIE.000>>

DATE(y m d) : 03 03.41
SAMPLE NAME : BEA RAY BIG EX
COMMENT : N2 50 ML MIN
SAMPLE QUANTITY: 6.7 mg
MODULE TYPE : DSC
SAMPLING INT. : 1 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT	dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)	n(repeat)
1:	20		250	0	0	0
2:	-20		40	0	0	0
3:	0		0	0	0	0
4:	0		0	0	0	0
5:	0		0	0	0	0



[TEMP.] ---------TEMP(°C)---Heat Flow(mW)----------

1	181.8	-6.581
2	285.3	4.3605

[HEAT] -----T1(°C)----Tf(°C)-----Heat(mJ)---

1	303.2	242.6	367.127
2	207.6	174.4	-130.743

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FILE:BEA3EX.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:BEA3 UNK EX DATE:98 02.09 SAMPLING: 1 sec

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ======

PAN/BETA 15 KGys

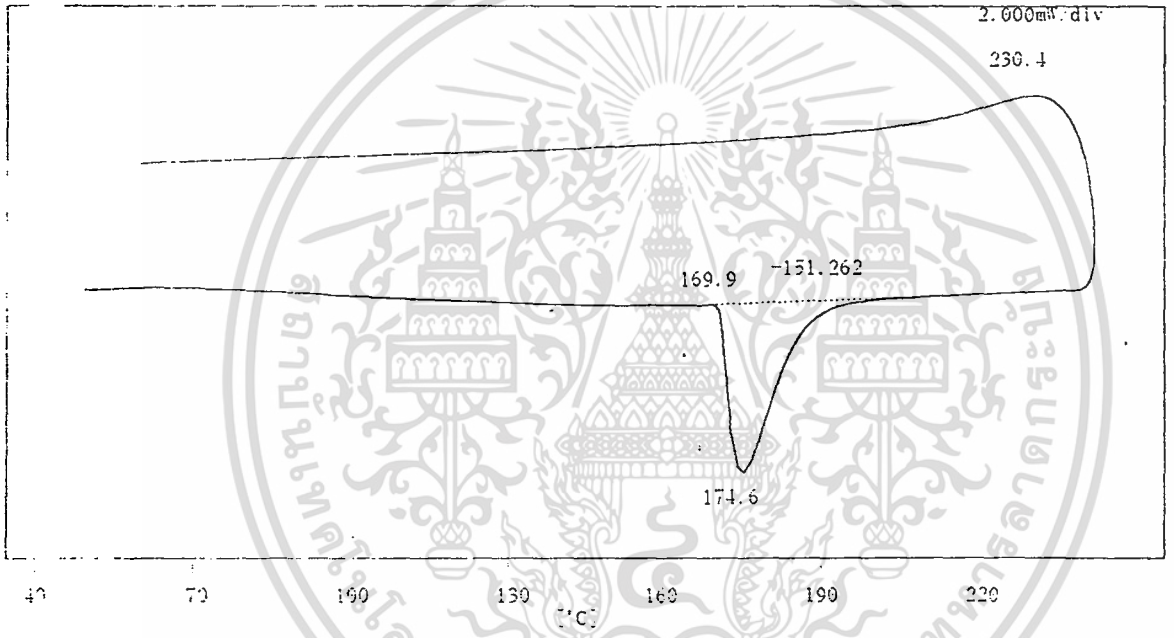
98/02/09

FA3EX.000>>

:	98/02/09
E :	BEA3 EX
:	N2 50 ML MIN
SAMPLE QUANTITY:	6.[illegible]
E TYPE :	DSC
NT :	1 sec

♦ TEMPERATURE PROGRAM ♦

	dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)	n(repeat)
1:	20	250	0	0	0
2:	-20	40	0	0	0
3:	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0



TEMP.	TEMP(°C)	Heat Flow(mW)
1	169.9	-3.8443
2	174.6	-8.7464
3	230.4	2.1601

	[illegible]	[illegible](°C)	Heat(mJ)
1	169.9	205.1	-151.262

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 15 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

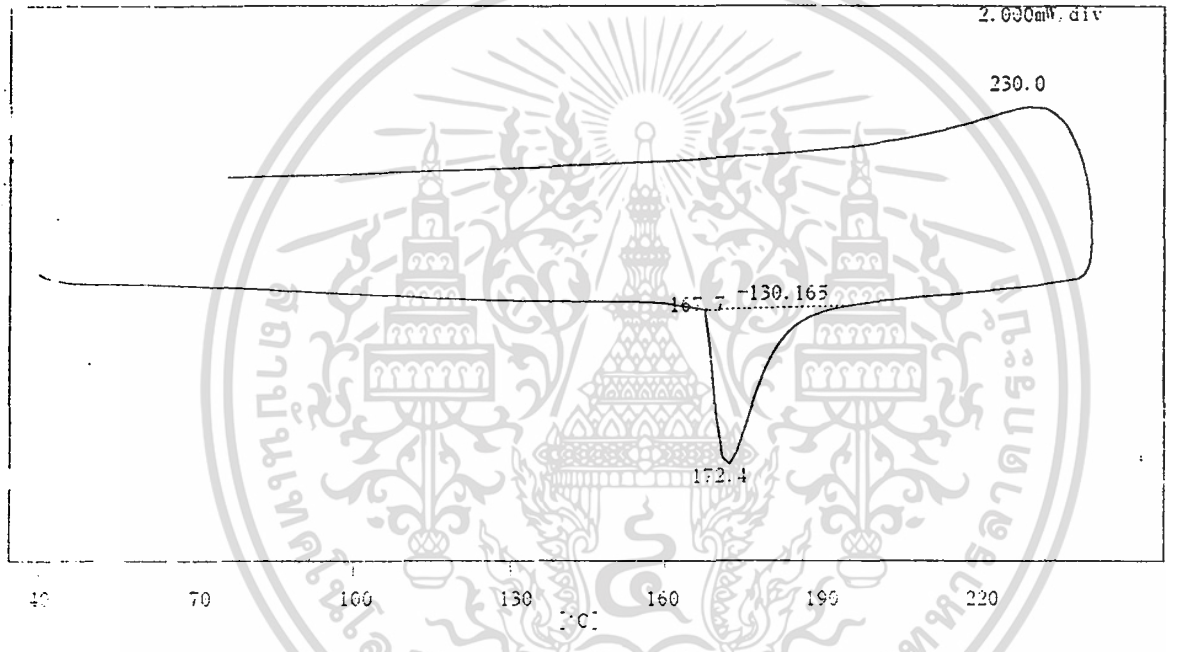
====== THERMAL ANALYSIS REPORT ======

PAN/BETA 20 KGys

FILE :BE20EX.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:BEA-PAN 20KGY DATE/TIME:09 02 98 SAMPLING: 1 sec

FILE NAME <<BE20EX.000>>

			TEMPERATURE PROGRAM				
DATE(y m d)	: 09 02 98		dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
SAMPLE NAME	: BEA-PAN 20KGY EX	1:	20	250	0	0	0
COMMENT	: N2 50 ML MIN	2:	-20	40	0	0	0
SAMPLE Q'TITY	: 6.2 mg	3:	0	0	0	0	0
MODULE TYPE	: DSC	4:	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.	: 1 sec	5:	0	0	0	0	0



[Num]	TEMP[°C]	Heat Flow[mW]
1	167.7	-3.4894
2	172.4	-7.9996
3	230	2.3274

[HEAT]	Ti[°C]	Tf[°C]	H[mJ]
1	167.7	195.7	-130.165

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 20 กิโลเกรย์

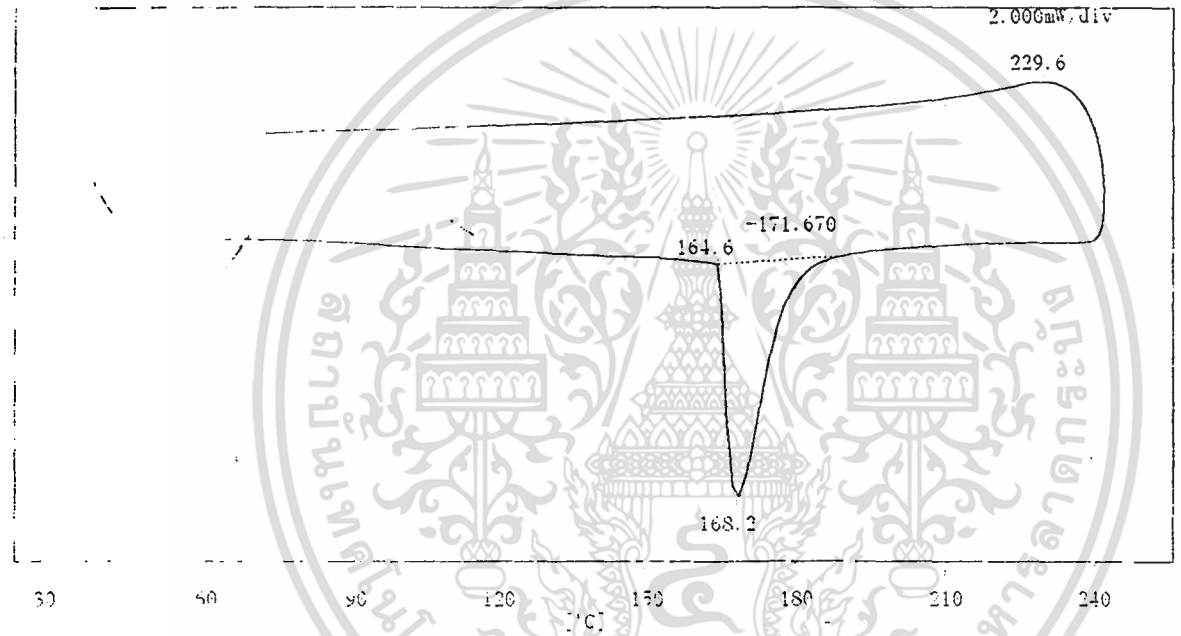
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THERMAL ANALYSIS REPORT : BETA AIBN EX DATE:09.02.98 SAMPLING: 1

09/02/98 PAN/BETA AIBN

FILE NAME <GLBEAIEX.000>

		♦ TEMPERATURE PROGRAM ♦				
		dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
DATE	: 02 02 98	1:	20	250	0	0
SAMPLE NAME	: BEA AIBN EX	2:	-20	40	0	0
COMMENT	: N2 50 ML/MIN	3:	0	0	0	0
SAMPLE QUANTITY	: 5.6 mg	4:	0	0	0	0
MEASURE TYPE	: DSC	5:	0	0	0	0
SAMPLING INT.	: 1 sec					



PEAK	TEMP(°C)	Heat Flow(mW)
1	164.6	-3.4718
2	168.2	-10.228
3	229.6	1.8[illegible]

HEAT	Ti(°C)	Tf(°C)	Heat(mJ)
1	164.6	189.6	-171.67

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta
โดยใช้ตัวเริ่มเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

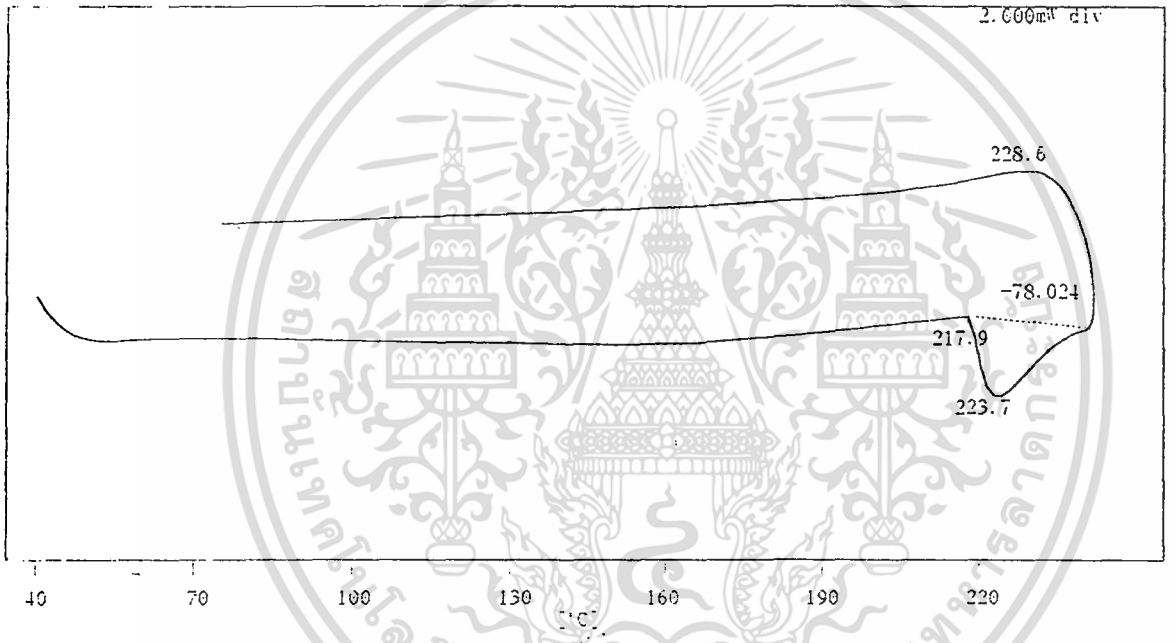
F:LE:ZS10EX.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:ZSM11 10 KGYS EX DATE:09/02/98 SAMPLI
NG: 1 sec

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ====== PAN/ZSM-11 10 KGys

09/02/98

FILE NAME <<ZS10EX.000>>

			♦ TEMPERATURE PROGRAM ♦				
			dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
[illegible]	: 09/02/98	1:	20	250	0	0	0
[illegible] NAME	: ZSM11 10 KGYS EX	2:	-20	40	0	0	0
COMMENT	: N2 50 ML/MIN	3:	0	0	0	0	0
[illegible]F QUANTITY:	6.9 mg	4:	0	0	0	0	0
[illegible]PLE TYPE	: DSC	5:	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.:	1 sec						



[TEMP.]	---------TEMP(°C)---Heat Flow(mW)---------	
1	217.9	-2.3878
2	223.7	-4.6997
3	228.6	1.8352

[HEAT]	---- Ti(°C)----Tf(°C)-----Heat(mJ)---		
1	217.9	241.4	-78.024

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11

ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FILE:ZSB1EX.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:ZSM11 RAY BIG EX DATE:03 03 41 SAMPLI
NG: 1 sec

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ======

PAN/ZSM-11 12.5 KGys

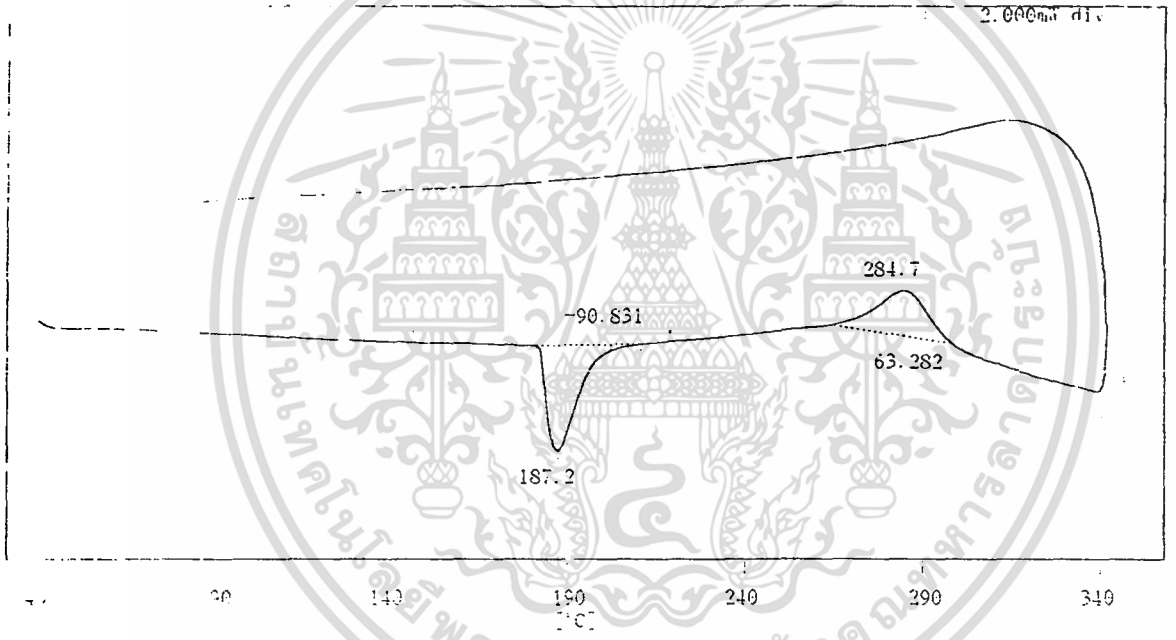
03/03/41

FILE NAME <<ZSB1EX.000>>

[illegible]	03/03/41
[illegible]	ZSM11 RAY BIG EX
[illegible]	N2 50 ML/MIN
[illegible]	7 mg
[illegible]	DSC
[illegible]	sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT	dt	T(hold)	τ(hold)	ΔT(add)x	n(repeat)
1:	20		350	0	0	0
2:	-20		40	0	0	0
3:	0		0	0	0	0
4:	0		0	0	0	0
5:	0		0	0	0	0



[TEMP.] ---------TEMP('C)---Heat Flow(mW)---------

1	187.2	-6.8423
2	284.7	-2.2029

[HEAT] ----Ti('C)----Tf('C)-----Heat(mJ)---

1	295	263.8	63.282
2	210.6	180.9	-90.831

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 12.5 กิโลเกรย์

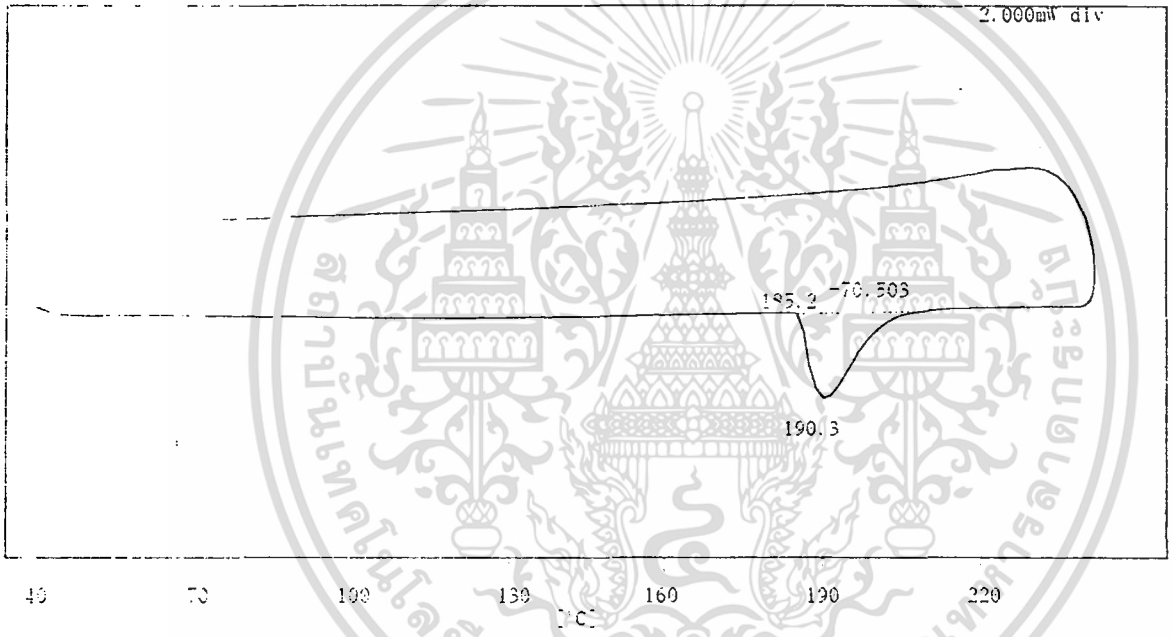
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ====== PAN/ZSM-11 15 KGys

19/02/98

FILE NAME <<ZSM15E.000>>

		♦ TEMPERATURE PROGRAM ♦				
DATA FILE NAME : ZSM15E.000	MODULE TYPE:DSC	SAMPLE NAME:ZSM11 15KGY EX	HOLD	DATE:19/02/98		SAMPLING
BASE FILE NAME : ZSM11 15KGY EX		1: 20	250	0	0	0
COMMENT : N2 50 ML/MIN		2: -20	40	0	0	0
SAMPLE QUANTITY: 6.5 mg		3: 0	0	0	0	0
MODULE TYPE : DSC		4: 0	0	0	0	0
SAMPLING INT.: 1 sec		5: 0	0	0	0	0



[TEMP.]	----------TEMP(°C)---Heat Flow(mW)----------
1	185.2 -2.3984
2	190.3 -4.8269

[HEAT]	-----Ti(°C)----Tf(°C)-----Heat(mJ)---		
1	185.2	208.1	-70.503

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 15 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

====== THERMAL ANALYSIS REPORT ======

PAN/ZSM-11 20 KGys

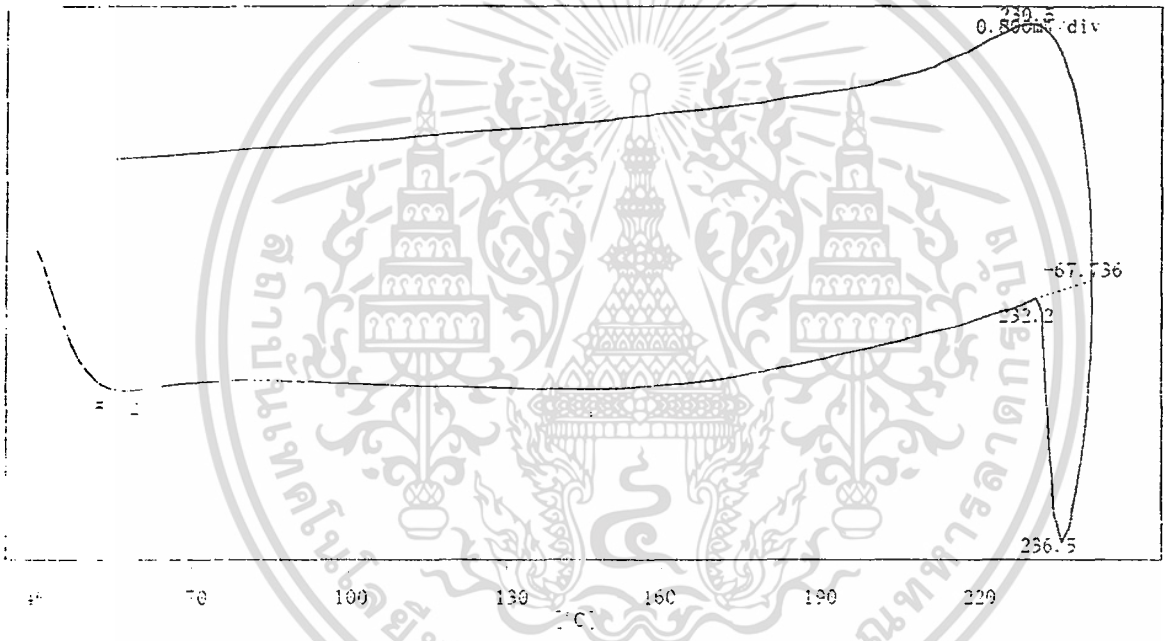
09/02/98

F NAME (.ZS20EX.000>>

DATE (m d) : 09 02 98
SAMPLE NAME : ZSM11 20 KG' EX
COMMENT : N2 50 ML MIN
SAMPLE QUANTITY : 6.1 mg
MODULE : DSC
SAMPLI : 1 sec

● TEMPERATURE PROGRAM ●

	dT/dt	T(hold)	τ(hold)	ΔT(add)x	n(repeat)
1:	20	250	0	0	0
2:	-20	40	0	0	0
3:	0	0	0	0	0
4:	0	0	0	0	0
5:	0	0	0	0	0



	TEMP(°C)	Heat Flow(mW)
1	57.3	-2.4772
2	232.2	-1.389
3	236.5	4.2421
4	230.5	1.7553

	Ti(°C)	Tf(°C)	Heat(mJ)
1	232.2	242.2	-67.736

เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11
ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 20 กิโลเกรย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FILE.ZSAI22.000 MODULE TYPE:DSC SAMPLE NAME:ZSM11 AIBN PAN 2-2 DATE:98 02 20 SAMP
LING: 1 sec

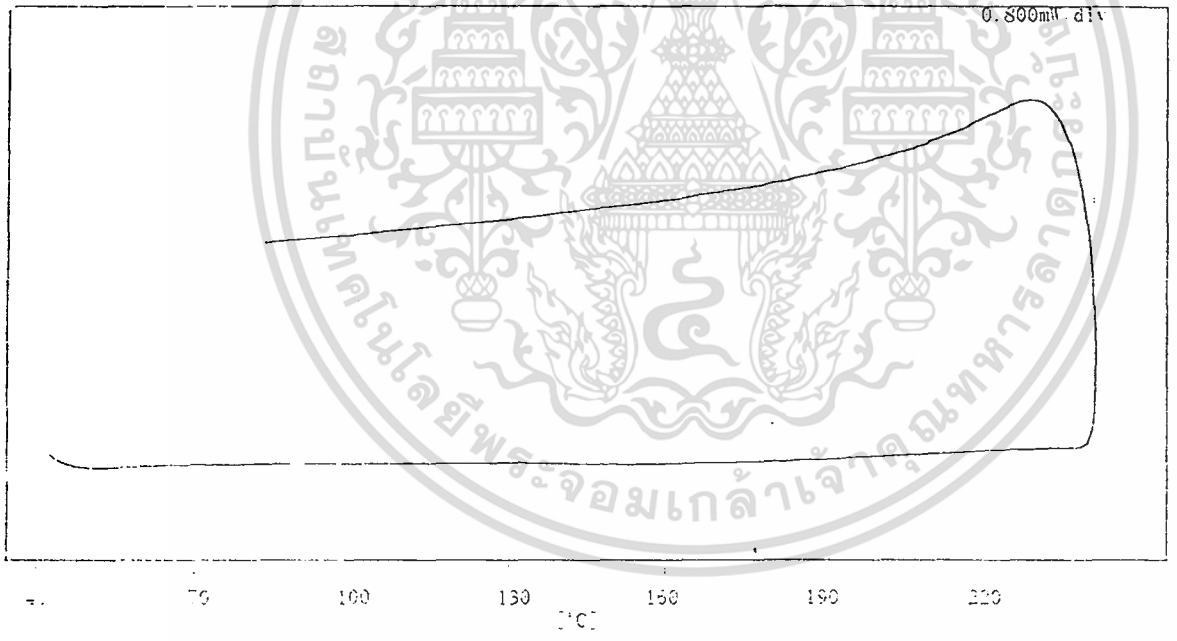
====== THERMAL ANALYSIS REPORT ======

PAN/ZSM-11 AIBN

98/02/20

FILE NAME <<ZSAI22.000>>

		◆ TEMPERATURE PROGRAM ◆				
DATE(y m d) : 98 02 20		dT/dt	T(hold)	τ(hold)	δT(add)x	n(repeat)
SAMPLE NAME : ZSM11 AIBN PAN 2-2	1:	20	250	0	0	0
COMMENT : N2 50 ML/MIN	2:	-20	40	0	0	0
SAMPLE QUANTITY: 6.4 mg	3:	0	0	0	0	0
MODULE TYPE : DSC	4:	0	0	0	0	0
SAMPLING INT.: 1 sec	5:	0	0	0	0	0



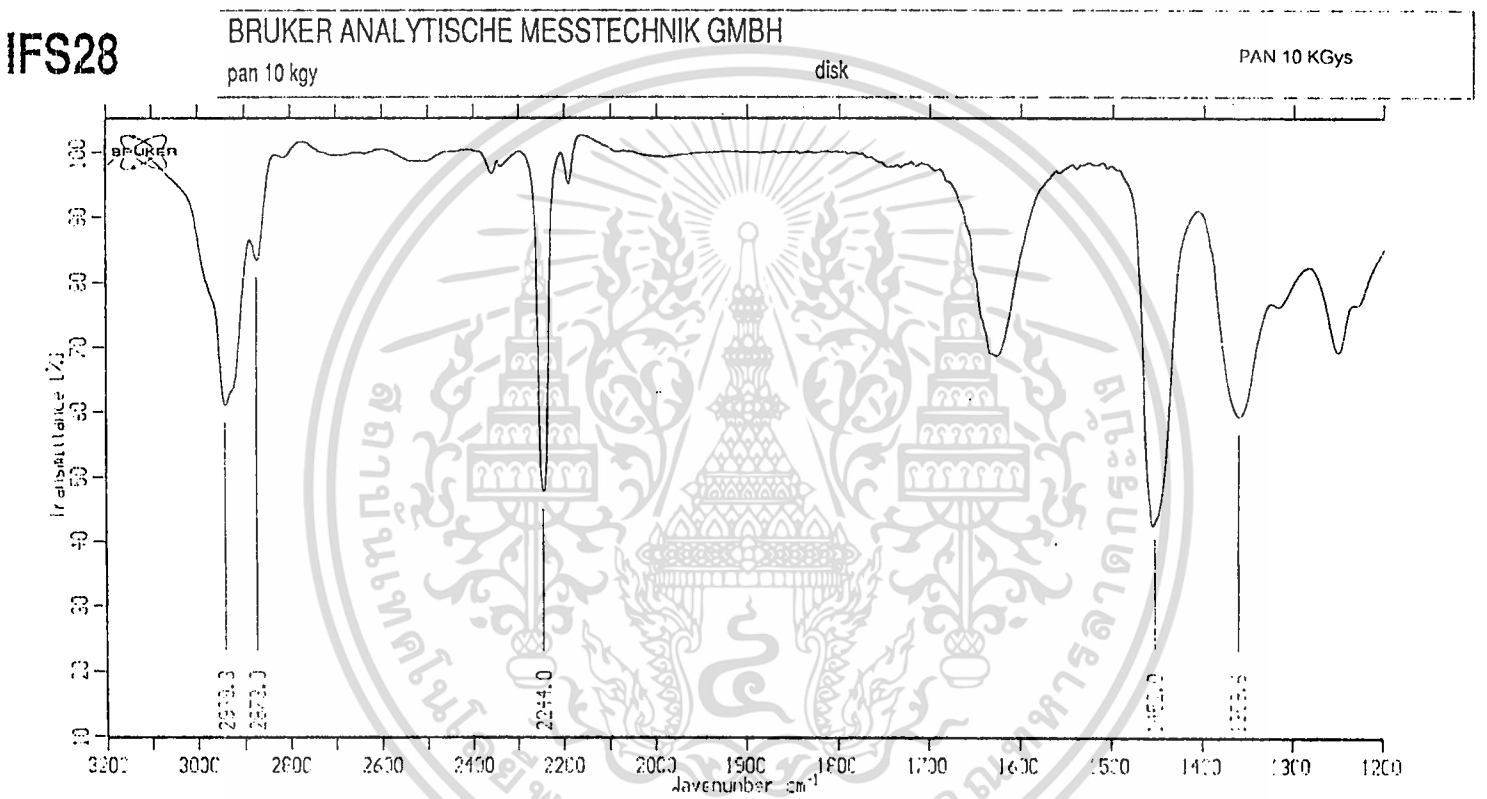
เทอร์โมแกรมของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11
โดยใช้ตัวเริ่มเอโซบิสไอโซบิวทิโรไนไตรล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

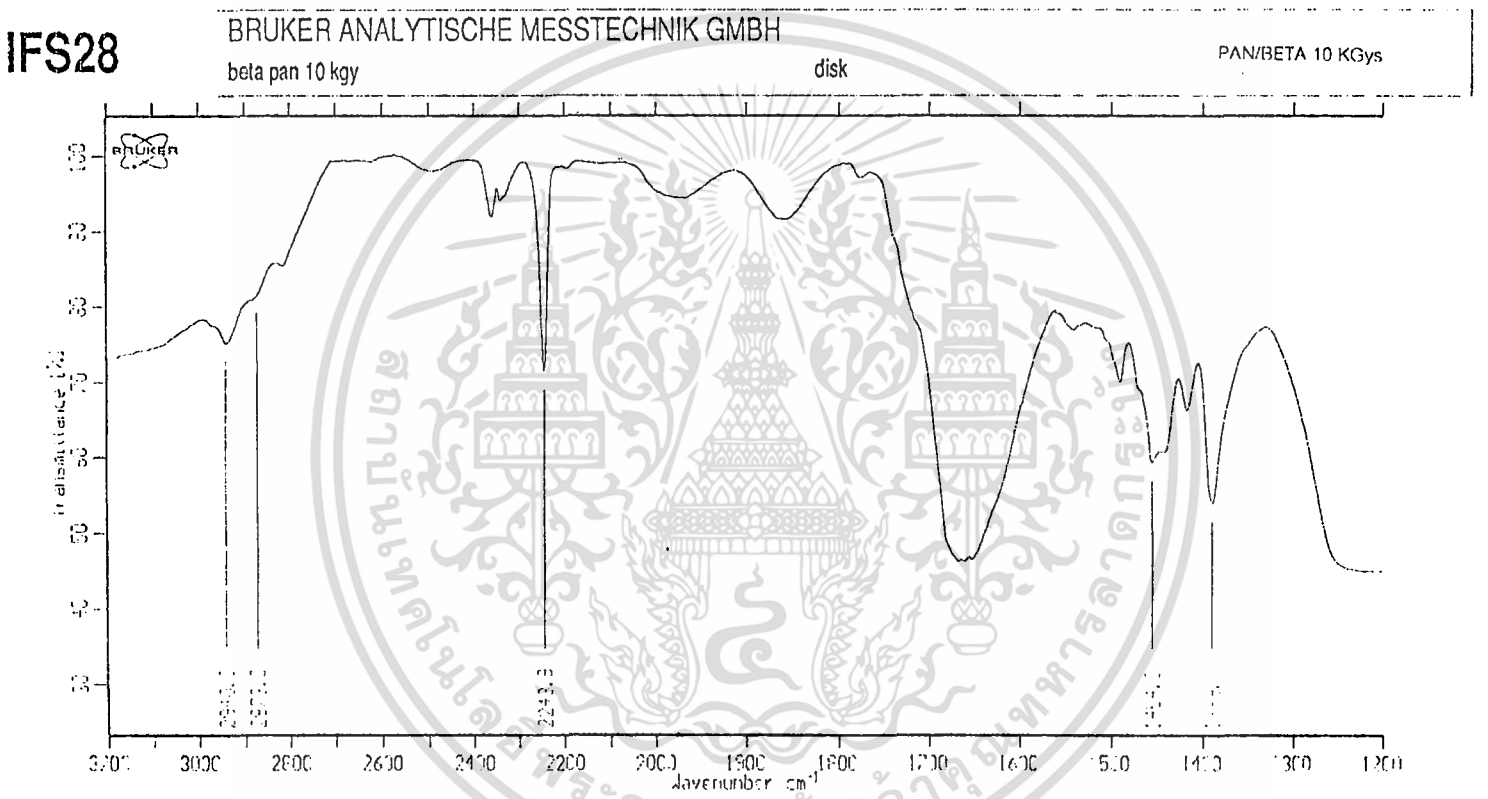
ภาคผนวก ง.

แสดงผลจากการทดลองโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด

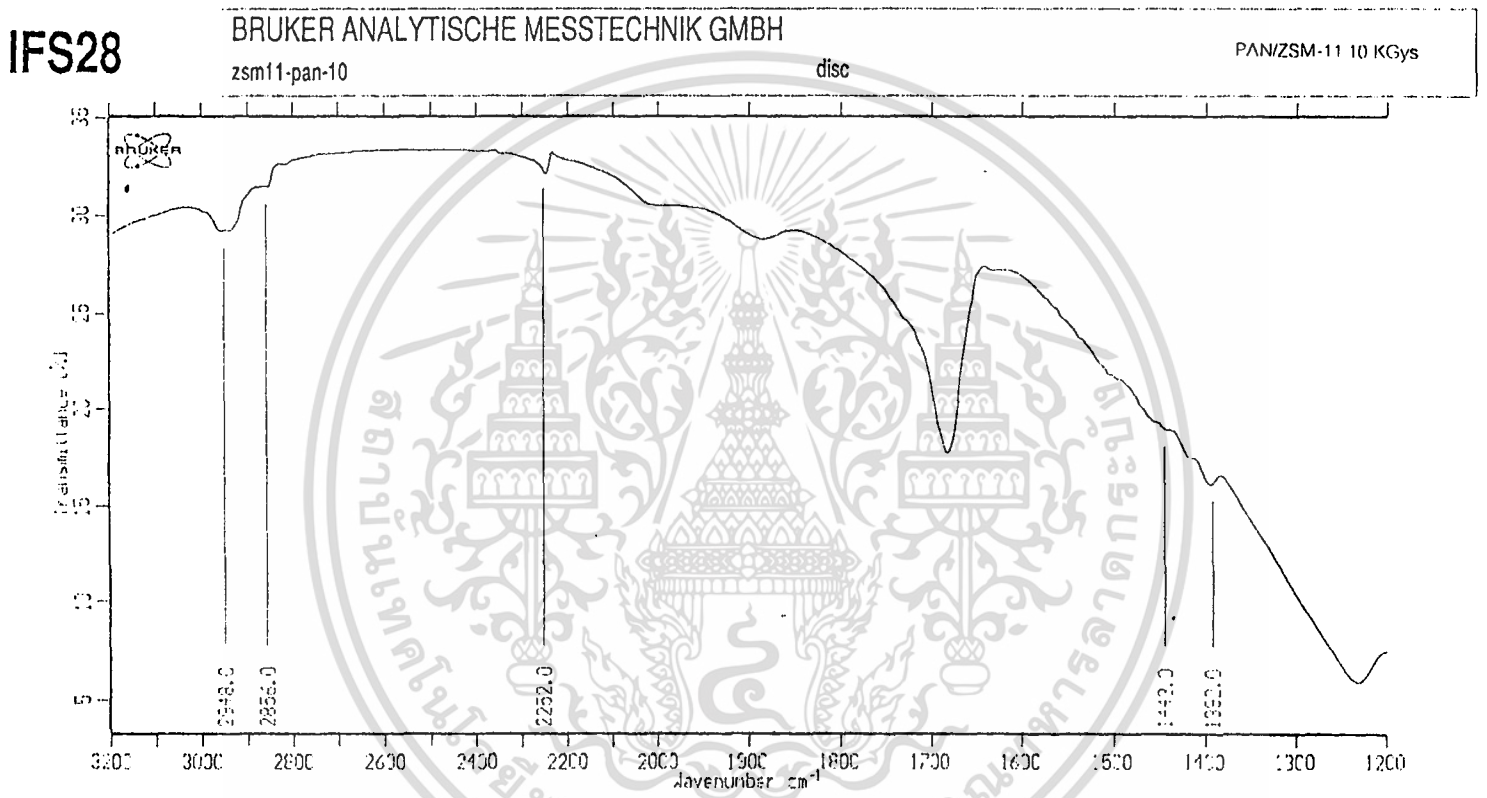
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



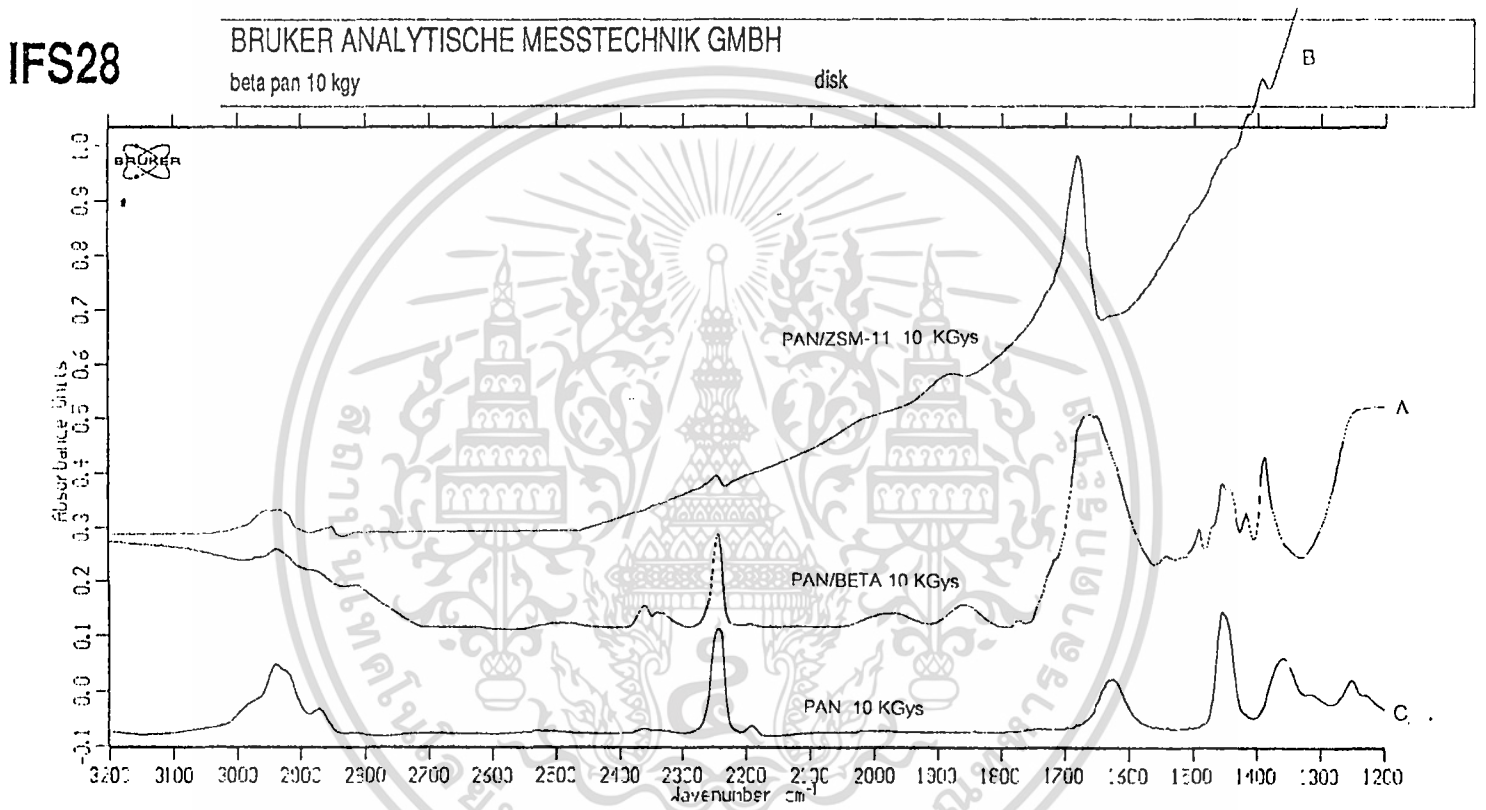
ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ที่เลขคลื่นต่างๆ



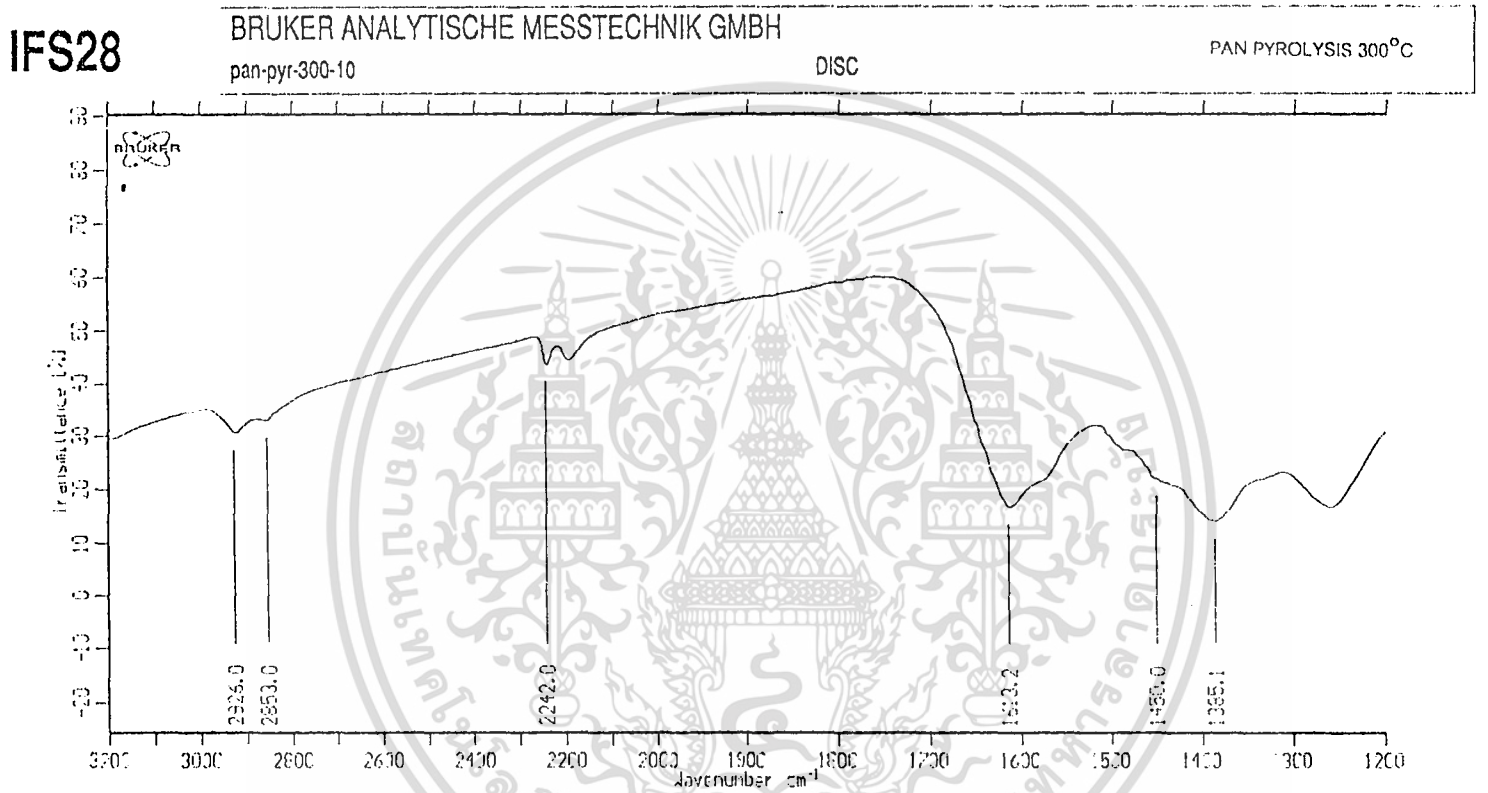
ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ที่เลขคลื่นต่างๆ



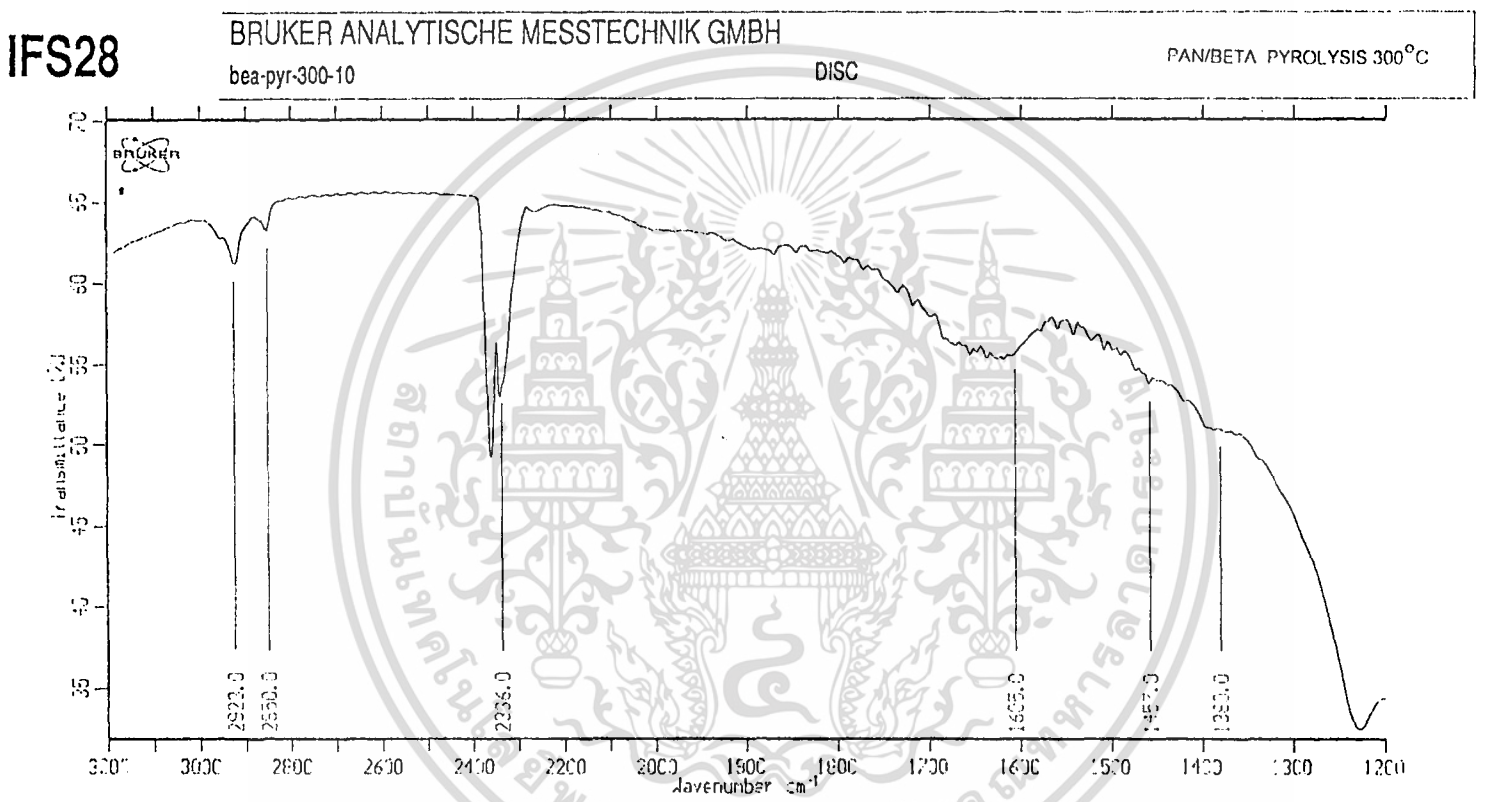
ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์ที่เลขคลื่นต่างๆ



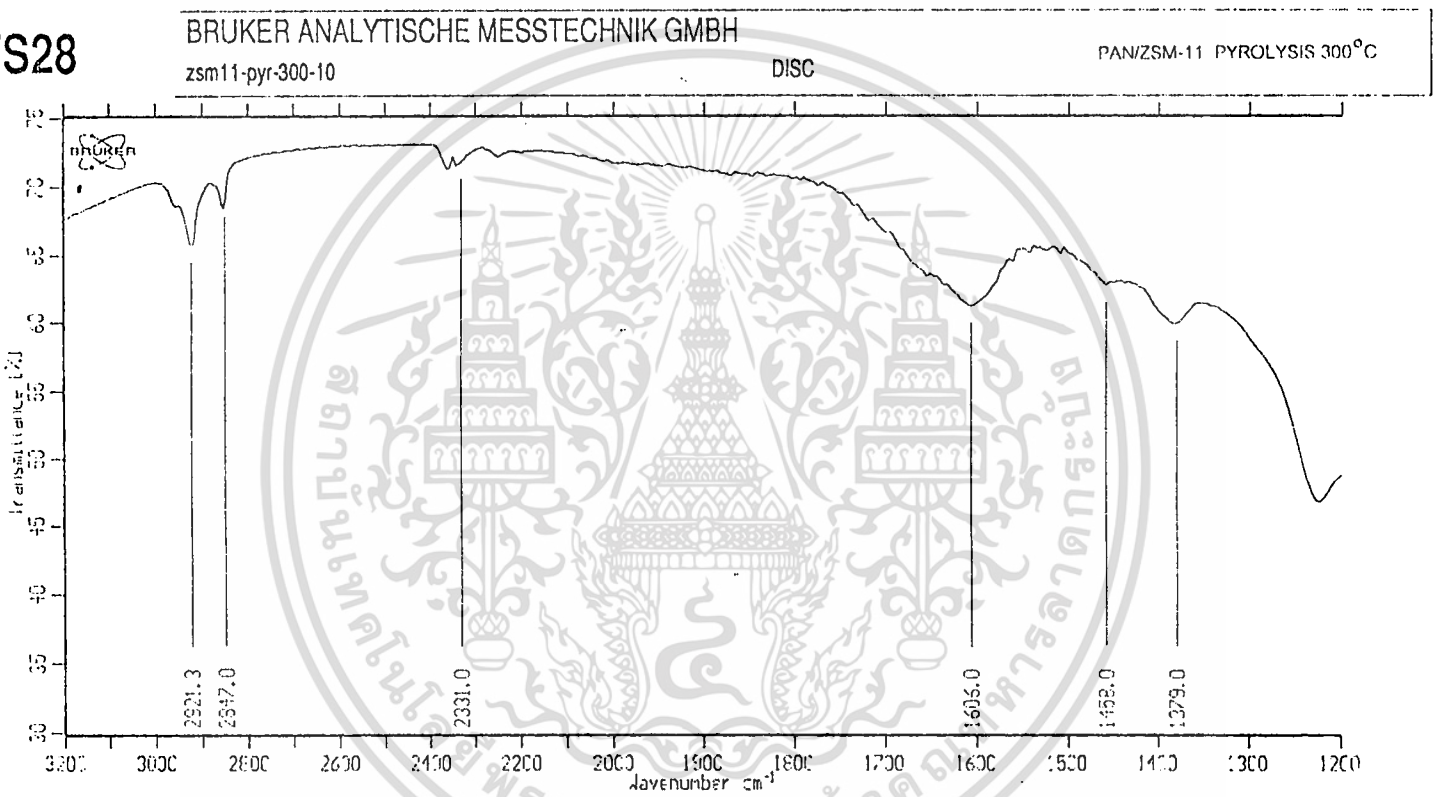
เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระและพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ที่ความเข้มของรังสีแกมมา 10 กิโลเกรย์



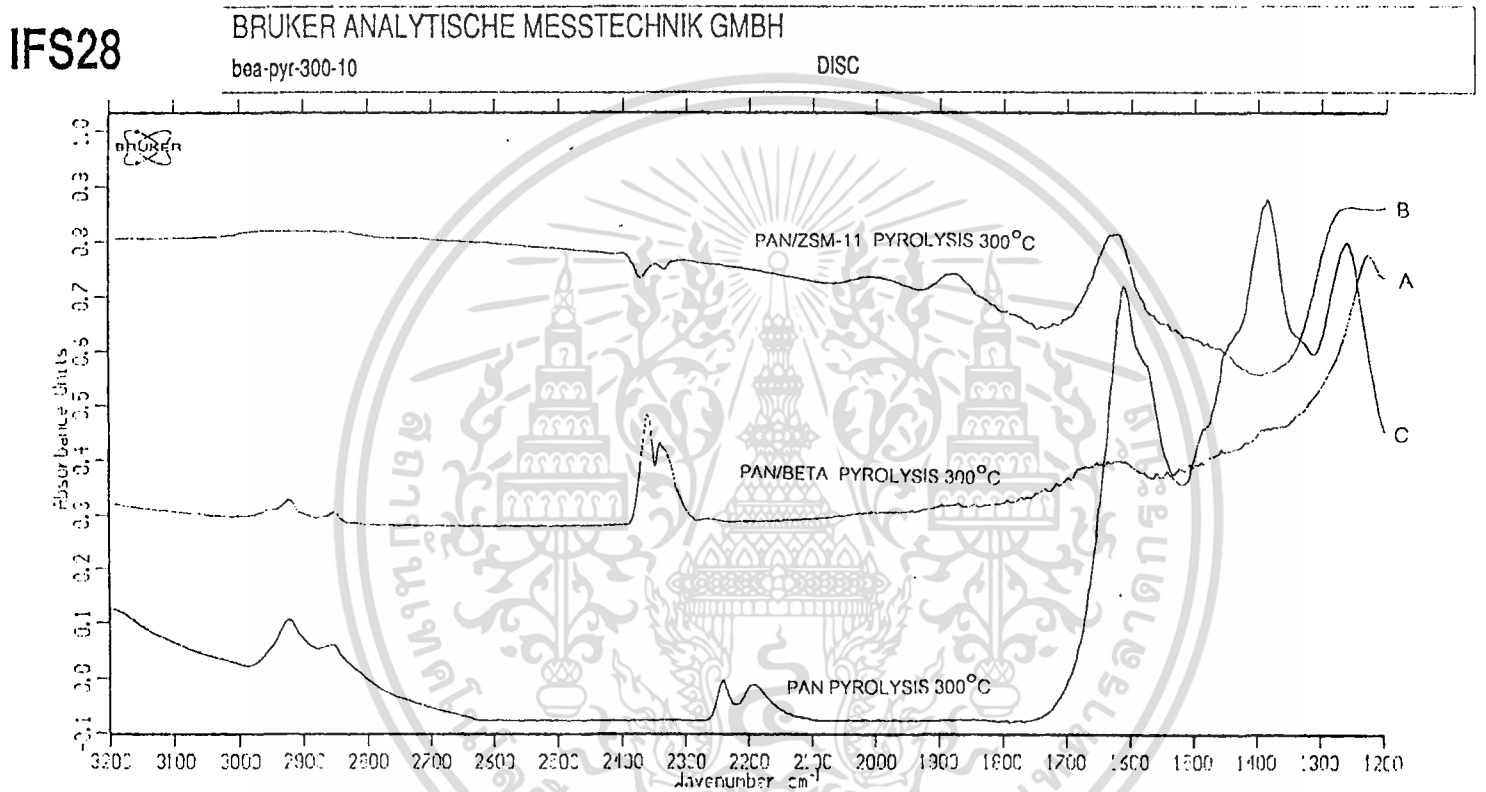
ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระที่เกิดการไพโรลิซิสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ Beta ที่เกิดการไพโรลิซิสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



ค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ ZSM-11 ที่เกิดการไพโรลิซิสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



เปรียบเทียบค่าการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพอลิอะคริโลไนไตรล์อิสระ และพอลิอะคริโลไนไตรล์ภายในซีโอไลต์ที่เกิดการไพโรลิซิสที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก จ.

แสดงขั้นตอนการคำนวณสูตรเจลของซีโอไลต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนการคำนวณการสังเคราะห์ซีโอไลต์

1. *การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Beta*

ใช้เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเทมเพลทอินทรีย์

ใช้โซเดียมไอออนเป็นเทมเพลทอนินทรีย์

สูตรเจล 30.0 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 0.9 Na_2O : 6.0 TEAOH : 290.0 H_2O

เมื่อต้องการปริมาณน้ำจำนวน 35 กรัม ดังนั้นต้องการปริมาณสารเป็นจำนวนกรัมดังนี้

สาร	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	TEAOH	H_2O
กรัม	12.07	0.68	0.37	5.91	35.00

ต้องการสารซึ่งให้ปริมาณสูตรเจลตามต้องการดังนี้

ก.) โซเดียมอลูมิเนต มีปริมาณโซเดียมออกไซด์ 37.57 % และ อลูมินา 59.54 % เมื่อต้องการ ปริมาณโซเดียมออกไซด์จำนวน 0.37 กรัม ต้องใช้โซเดียมอลูมิเนต 0.99 กรัม และได้อลูมินาจำนวน 0.59 กรัม

ข.) อลูมิเนียมเอทอกซ์ไซด์ มีสมการการเกิดเป็นอลูมินา ดังนี้

$$2\ Al(OC_2H_5)_3 + 3\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ C_2H_5OH$$

เมื่อต้องการอลูมินาให้ครบจำนวน ต้องเติมอลูมิเนียมเอทอกไซด์ จำนวน 0.29 กรัม และต้องใช้น้ำสำหรับทำปฏิกิริยาเพิ่มอีก 0.05 กรัม

ค.) เตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 40 %

เมื่อต้องการปริมาณเทมเพลทอินทรีย์จำนวน 5.91 กรัม ต้องเติม สารละลายเทมเพลทเตตระเอทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 40 % จำนวน 14.78 กรัม และ ได้น้ำจำนวน 8.87 กรัม

ง.) สารละลายลูดอกซ์ (Ludox 40 %)

เมื่อต้องการปริมาณซิลิกาจำนวน 12.07 กรัม ต้องเติมสารละลายลูดอกซ์เข้มข้น 40% จำนวน 30.18 กรัมและได้น้ำ 18.11 กรัม

จ.) ต้องการน้ำสำหรับสูตรเจลจำนวน 35.00 กรัม แต่มีน้ำซึ่งได้จากสารละลายชนิดอื่นจำนวน 26.98 กรัม และใช้น้ำสำหรับทำปฏิกิริยากับอลูมิเนียมเอทอกไซด์จำนวน 0.05 กรัม ดังนั้นต้องการน้ำอีก 8.07 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. *การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ZSM-11*

ใช้เตตระบิวทิลแอมโมเนียมโบรไมด์เป็นเทมเพลทอินทรีย์

ใช้โซเดียมไอออนเป็นเทมเพลทอนินทรีย์

สูตรเจล 149.7 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 16.5 Na_2O : 18.9 TBABr : 4096.9 H_2O

เมื่อต้องการปริมาณน้ำจำนวน 35 กรัม ดังนั้นต้องการปริมาณสารเป็นจำนวนกรัมดังนี้

สาร	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	TBABr	H_2O
กรัม	4.27	0.05	0.49	2.89	35.00

ต้องการสารซึ่งให้ปริมาณสูตรเจลตามต้องการดังนี้

ก.) โซเดียมอลูมิเนต มีปริมาณโซเดียมออกไซด์ 37.57 % และอลูมินา 59.54 %

เมื่อต้องการ ปริมาณอลูมินา จำนวน 0.05 กรัม ต้องใช้โซเดียมอลูมิเนต 0.08 กรัม และได้โซเดียมออกไซด์ จำนวน 0.03 กรัม

ข.) โซเดียมไฮดรอกไซด์ มีสมการการเกิดเป็นโซเดียมออกไซด์ดังนี้

$$2\,NaOH \longrightarrow Na_2O + H_2O$$

เมื่อต้องการโซเดียมออกไซด์ให้ครบจำนวน ต้องเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ จำนวน 0.59 กรัม และได้น้ำจากการทำปฏิกิริยาเพิ่มอีก 0.13 กรัม

ค.) เตตระบิวทิลแอมโมเนียมโบรไมด์

ใส่เทมเพลทอินทรีย์จำนวน 2.89 กรัม

ง.) สารละลายลูดอกซ์ (Ludox 40%)

เมื่อต้องการปริมาณซิลิกา จำนวน 4.27 กรัม ต้องเติมสารละลายลูดอกซ์เข้มข้น 40% จำนวน 10.66 กรัมและได้น้ำ 6.40 กรัม

จ.) ต้องการน้ำสำหรับสูตรเจลจำนวน 35.00 กรัม แต่มีน้ำซึ่งได้จากสารละลายชนิดอื่นจำนวน 26.16 กรัม ดังนั้นต้องการน้ำอีก 28.47 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. Bein, T. and Enzel, P., "Encapsulation of Polypyrole Chains in Zeolite Channels" Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28(12). (1989) : 1692-1694.
2. Bein, T., Enzel, P. and Zoller, J. J., "Intrazeolite Assembly and Pyrolysis of Polyacrylonitrile" J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1992) : 633-635.
3. Bein, T. and Enzel, P., "Poly(acrylonitrile) Chains in Zeolite Channels: Polymerization and Pyrolysis" Chem. Mater. 4(1992) : 819-824.
4. Cronstedt ,A. F., Acad. Handl. Stockholm 17(1756) : 120.
5. Cronstedt ,A. F., Acad. Handl. Stockholm 17(1756) : 120.
6. Weigel, O. and Steinhoff, E., "Adsorption of Organic Liquid Vapors by Chabazite" Z. Kristallgr. 61(1925):125-154.
7. Breck, D. W. in Synthetic Zeolites. Properties and Applications AIME preprint 73 H36 England (1973) : 32
8. Internet "What is a Zeolite" http://trigger.ch.umist.ac.uk:8081/zeolites/web/zeochap1.htm
9. Meier, W. M. in Molecular Sieves Vol.10 Society for Chemical Industry, London, 1968
10. Internet "X-ray Diffraction Zeolite Database" http://suzy.unl.edu/bruno/zeodat/intro.html#RTFToC4
11. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.
12. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.
13. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.
14. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html
15. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html
16. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.
17. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

18. Dyer, A. in An introduction to zeolite moleculae sieves pp. 120, John Willey & Sons, Sydney, 1988.

19. Davis. E., Chemtech 24(9). (1994) : 22.

20. Breck. D. W., Synthetic Zeolites, Properties and Applications AIME preprint 73 H36, England, 1973 :57.

21. Patricia Enzel and Thomas Bein "Inclusion of Polyanilline Filaments in Zeolite Molecular Sieves" J. Phys. Chem. 93(1989):6270-6272

22. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html

23. Kokotailo, G. T., Chu, P. and Lawton, S. L. "Synthesis and structure of synthetic zeolite ZSM-11" Nature 275 (1978) :120

24. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html

25. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html

26. Internet http://www-iza-sc.csb.yale.edu/iza-sc/navigationbarhelp.html

27. ชลธิชา นุ่มหอม โพลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2538 หน้า 91.

28. ชลธิชา นุ่มหอม โพลิเมอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2538 หน้า 152.

29. Bein, T. and Enzel, P., "Poly(acrylonitrile) Chains in Zeolite Channels: Polymerization and Pyrolysis" Chem. Mater. 4(1992) : 819-824.

30. Brandrup, J. and Immergut, E. H. in Polymer Handbook 2nd ed., pp. , John Willey & Son, New York, v37 – v38.

31. Bein, T. and Enzel, P., "Poly(acrylonitrile) Chains in Zeolite Channels: Polymerization and Pyrolysis" Chem. Mater. 4(1992) : 819-824.

32. Smirniotis, P. G. and Ruckenstein, E. "Comparison of the Performance of ZSM-5, β Zeolite, Y, USY, and Their Compositers in the Catalytic Cracking of n-Octane, 2,2,4-Trimethylpentane, and 1-Octene Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) : 800-813

33. Woodbury, N. and Chu, P. "Crystalline Zeolite ZSM-11" U. S. Pat 3, 709, 979, Jan. 9, 1973.

34. Brandrup, J. and Immergut, E. H. in Polymer Handbook 2nd ed., pp. , John Willey & Son, New York, v39.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้