

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย
อินทรีย์ที่ใช้สังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส



นายประพนธ์ เลี้ยวสมบุรณ์
นายสมภาพ เลิศลักษณ์กุล



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2541

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 33497
วัน, เดือน, ปี 13 ส.ค. 2542

ขอสงวนสิทธิ์ในการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Studies on Influences of Catalyst and Organic Solvent Used in Carboxymethyl Cellulose Synthesis

Mr. Prapon Liawsomboon
Mr. Somphop Lerdluckanakul



A special Project Submitted in Partial Fulfillment of the Requirement for
the Degree of Bachelor of Science
Department of Chemistry Faculty of Science
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลาย
อินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

นักศึกษา

นายประพนธ์ เลี้ยวสมบุรณ์

นายสมภพ เลิศลักษณ์กุล

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลฉัตรวิรัตน์

ดร.ตะวัน สุขน้อย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติ
ให้โครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ลายเซ็น



หัวหน้าภาควิชาเคมี

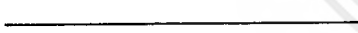
(ผศ.นงนุช เกตรานูวัฒน์)

คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ



(รศ.ดร.ศักดิ์ ไตรศักดิ์)

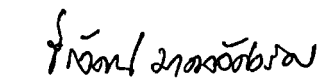
ประธานกรรมการ



(รศ.ดร.สุนิตย์ สุขสำราญ)

กรรมการ

อาจารย์ที่ปรึกษา



(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลฉัตรวิรัตน์)



(ดร.ตะวัน สุขน้อย)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาอิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
นักศึกษา	นายประพนธ์ เลี้ยวสมบุรณ์ นายสมภพ เลิศลักษณ์ากุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์ ดร.ตะวัน สุขน้อย
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2541

บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการศึกษาผลของ ความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตัวทำละลายอินทรีย์ ขนาดแคทไอออนและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์ ที่มีต่อการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (ซีเอ็มซี) นอกจากนี้ยังศึกษาการใช้ตัวทำละลายเอทานอลที่ได้จากการกลั่นนำมาใช้ใหม่กับเอทานอลใหม่เพื่อเปรียบเทียบค่าองศาการแทนที่ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ใน เอทานอลจะทำให้เจลของเซลลูโลสรวมตัวได้ดีขึ้น ปฏิริยาการแทนที่จึงเกิดได้ดีขึ้น การทำปฏิกิริยาในตัวทำละลายผสมระหว่างเอทานอลกับนอร์มอลบิวทานอลจะให้ผลที่ดีกว่าเอทานอลกับไอโซโพรพานอลและตัวทำละลายเอทานอลตามลำดับ ส่วนการนำเอทานอลที่ใช้แล้วมากลับมาใช้ใหม่จะให้ผลที่ดีกว่าใช้เอทานอลใหม่ในการสังเคราะห์ การเพิ่มขนาดแคทไอออนจะทำให้การดูดประจุของหมู่ไฮดรอกซิลดีขึ้น ปฏิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันจึงเกิดได้ดีและจากการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า 8-crown-6 ช่วยให้การสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสมีค่าองศาการแทนที่ที่ดีที่สุด

Special Project Title Studies on Influences of Catalyst and Organic Solvent Used in Carboxymethyl Cellulose Synthesis

Name Mr. Parpon Liawsomboon
 Mr. Somphop Lerdluckanakul

Special Project Advisor Asst.Prof.Dr. Theerawat Mongkolaussawarat
 Dr. Tawan Sooknoi

Department Chemisty

Acedemic Year 1998

Abstract

This special project, involves the studies on the effects of concentration of Sodium hydroxide, organic solvent, size and kind of phase transfer catalysts on production of carboxymethyl cellulose. Moreover, the effects of used ethanol are also investigated to compare the previous degree of substitution (D.S.) in carboxymethyl cellulose synthesis.

It is shown that the gel formation of cellulose in ethanol is relatively high when concentration of Sodium hydroxide is increased. So degree of substitution is also increased. The reaction in ethanol and n-butanol mixing is more effective than that in ethanol and i-propanol, and in ethanol, respectively. In addition, the reaction in used ethanol is relatively lower than pure ethanol. Increasing cation size neutralises hydroxyl group to increase etherification rate. However, it is found that 18-crown-6 is the best catalyst to increase degree of substitution of cellulose.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่ายที่ให้คำปรึกษาต่างๆ ที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อความสมบูรณ์ของโครงการพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำโครงการพิเศษนี้จึงขอขอบพระคุณผู้ให้ความช่วยเหลือ ดังมีรายนามดังต่อไปนี้

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์ ที่ให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษนี้ตลอดมา

ขอขอบคุณ ดร.ตะวัน สุขน้อย ที่ให้การช่วยเหลือและให้คำปรึกษาและอำนวยความสะดวกในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณ คณะกรรมการการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้ทุกๆ ท่านที่ช่วยพิจารณาแก้ไขโครงการพิเศษนี้ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุกๆ ท่านที่เกี่ยวข้องและให้การช่วยเหลือสนับสนุน ตลอดจนกำลังใจต่างๆ จนทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นายประพนธ์ เลี้ยวสมบูรณ์

นายสมภพ เลิศลักษณ์กุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
บทที่ 1. บทนำ.....	1
1.1 ประโยชน์และการทำงานของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส.....	5
1.2 วัตถุประสงค์.....	9
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	9
บทที่ 2. ทฤษฎีการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส.....	10
2.1 ปฏิกริยาของการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส.....	15
บทที่ 3. การดำเนินการวิจัย.....	17
3.1 แผนการดำเนินการวิจัย.....	17
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ในงานวิจัย.....	18
3.2.1 อุปกรณ์ที่ใช้.....	18
3.2.2 สารเคมีที่ใช้.....	18
3.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	20

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.3.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	20
3.3.2 การศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์.....	22
3.3.3 การศึกษาขนาดแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์.....	23
3.3.4 การศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์อื่นๆ.....	25
บทที่ 4. ผลการวิจัยและวิจารณ์.....	27
4.1 ผลการศึกษาการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	27
4.2 ผลการศึกษาผลของตัวทำละลาย.....	29
4.3 ผลการศึกษาการเปลี่ยนขนาดของแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์.....	32
4.4 ผลการศึกษาการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์.....	34
บทที่ 5. สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	38
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	38
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	39

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ภาคผนวก ก.	40
ภาคผนวก ข.	41
ภาคผนวก ค.	42
ภาคผนวก ง.	43
เอกสารอ้างอิง.....	44



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 ค่าองศาการแทนที่ผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	27
ตารางที่ 4.2 ค่าองศาการแทนที่ผลของตัวทำละลาย.....	30
ตารางที่ 4.3 ค่าองศาการแทนที่ผลของขนาดไอออน.....	32
ตารางที่ 4.4 ค่าองศาการแทนที่ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ.....	34



สารบัญรูป

หน้า

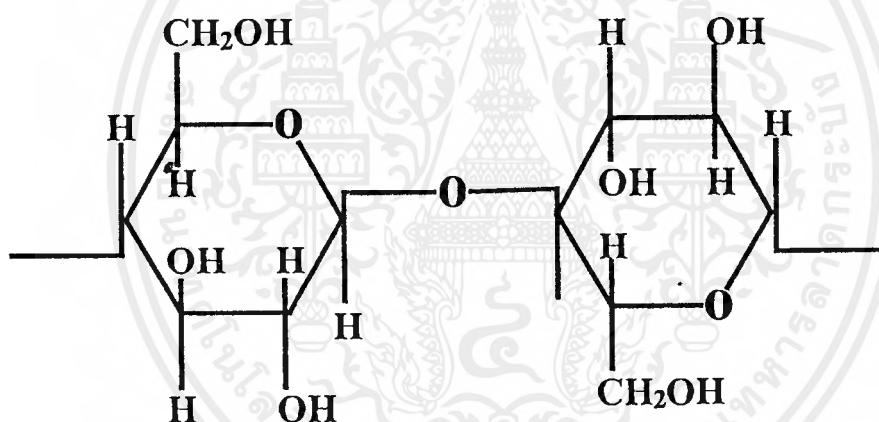
รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของเซลลูโลส.....	1
รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส.....	3
รูปที่ 2.1 แสดงปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส.....	11
รูปที่ 2.2 แสดงตำแหน่งของคาร์บอนในหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคส.....	13
รูปที่ 2.3 แสดงการดูลประจุของหมู่แอลกอฮอล์ที่ว่องไวในการเกิด ปฏิกิริยาโดยโซเดียมไอออน.....	14
รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิก.....	26
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงผลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	26
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลของความบริสุทธิ์ของตัวทำละลาย.....	28
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงผลของตัวทำละลาย.....	29
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงผลของการเปลี่ยนขนาดแคทไอออน.....	31
รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการดูลประจุของเทตระเมทิลแอมโมเนียม- ไอออนกับโซเดียมไอออน.....	31
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงผลของการใช้ crown ether.....	33
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงผลของการใช้ EDTA.....	34
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงผลของการใช้ glycol.....	35

บทที่ 1.

บทนำ

เซลลูโลส (cellulose) เป็นสารประกอบที่มีอยู่ตามธรรมชาติทั้งในพืชขนาดเล็กต่างๆ และในไม้ยืนต้น ปริมาณของเซลลูโลสในพืชต่างชนิดกันจะมีปริมาณไม่เท่ากัน นอกนั้นเป็นลิกนิน (lignin) และคาร์โบไฮเดรต (carbohydrate) เป็นส่วนใหญ่

เซลลูโลสเป็นสารประกอบประเภทพอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างประกอบด้วยกลูโคส (glucose) ประมาณ 10,000 หน่วยต่อกันเป็นโมเลกุลพอลิเมอร์ ดังรูป



รูปที่ 1.1 แสดงโครงสร้างของเซลลูโลส

แต่ละหน่วยของเซลลูโลสเรียกว่า แอนไฮโดรกลูโคส (anhydroglucose) เพราะเกิดการขจัดน้ำออกจากกลูโคส ($C_6H_{12}O_6$) ในแต่ละหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคส มีหมู่ไฮดรอกซิล (OH) อยู่ 3 หมู่หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้เป็นตัวที่จะทำปฏิกิริยากับสารอื่นให้เกิดเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสที่มีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมต่อไป

เซลลูโลสในธรรมชาติมีค่าองศาเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ (degree of polymerisation ; D.P.) แตกต่างกันขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของวัตถุดิบ ความแตกต่างของค่าองศาการเปลี่ยนแปลงเป็นพอลิเมอร์นั้นเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อความเหนียวของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

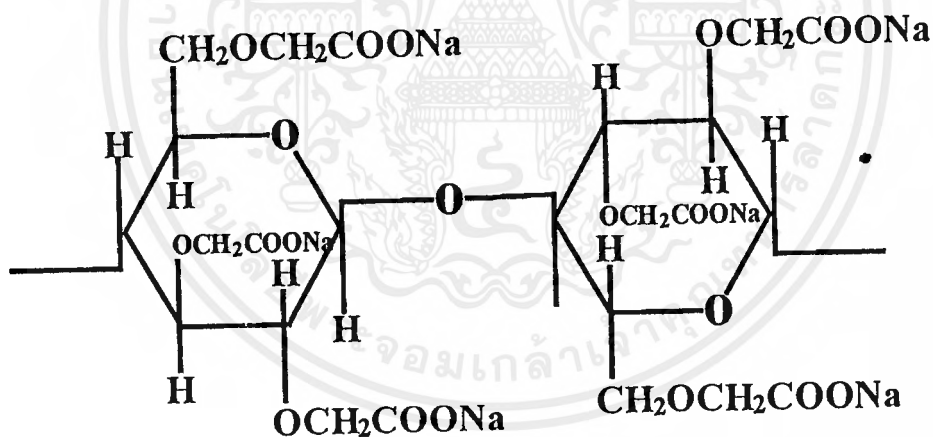
สารละลายทั้งนี้เนื่องจากมีโมเลกุลที่พบต่าง ๆ กัน นอกจากนี้จะมีปริมาณแอลฟา-เซลลูโลสสูงที่สุดแล้วยังมีค่าน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดคือมีค่าสูงถึง 5.7×10^5 ส่วนที่พบในไม้ยืนต้นและพืชชนิดอื่นมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 1.6×10^5 เนื่องจากเซลลูโลสมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ 3 หมู่ ในแต่ละหน่วยของหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน (repeating unit) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มีผลทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเซลลูโลสมีมากประกอบกับการจัดตัวอย่างเป็นระเบียบของหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันในโมเลกุลเซลลูโลส จึงมีองศาความเป็นผลึก (degree of crystallinity) สูงมาก คือ มีค่าประมาณร้อยละ 60 - 80 ทำให้เซลลูโลสทนทานต่อตัวทำละลาย (solvent) และสารเคมี โดยมีสารเคมีที่มีความสามารถละลายเซลลูโลสได้ไม่กี่ชนิด เช่น กรดกำมะถัน (>68%) กรดเกลือ (>41%) และสารประกอบเชิงซ้อนบางชนิดเป็นเหตุให้เซลลูโลสมีอุณหภูมิหลอมตัวสูงมากและจะสลายตัวก่อนถึงอุณหภูมิการหลอมตัว การที่เซลลูโลสมีความสามารถในการละลายต่ำ เมื่อเซลลูโลสถูกละลายในตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูงรวมทั้งน้ำ เซลลูโลสจะขยายตัวออกหรือบวมตัว (swell) ขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น

เซลลูโลสสามารถผลิตเป็นสารอนุพันธ์ตัวอื่นได้อีกหลายชนิดเช่นเซลลูโลสไนเตรท (cellulose nitrate) เซลลูโลสอะซิเตท (cellulose acetate) เซลลูโลสแซนเทต (cellulose xanthate) เป็นต้น เซลลูโลสอะซิเตทนับว่าเป็นวัตถุดิบสำคัญในอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยสังเคราะห์ (synthetic fibers) และกั้นกรองบุหรี ส่วนเซลลูโลสไนเตรทจะนิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตวัตถุระเบิด ทำสีแห้งโดยกระบวนการระเหยของสารละลาย ได้แก่ แลคเกอร์ (lacquer) สีพ่นรถยนต์แห้งเร็ว (ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับปริมาณไนโตรเจนที่เป็นองค์ประกอบ) สำหรับเซลลูโลสแซนเทตใช้ทำเส้นใยสังเคราะห์ที่ใช้ทอเป็นผ้าที่เรียกว่า วิสโคสเรยอน (viscose rayon) และใช้ในการทำแผ่นฟิล์ม เซลโลเฟน (cellophane) ใช้ประโยชน์ในการห่อของและภาชนะบรรจุอาหาร เป็นต้น

นอกเหนือจากอนุพันธ์ที่ยกตัวอย่างแล้วข้างต้น ยังมีอนุพันธ์ของเซลลูโลสอีกชนิดหนึ่งที่มีบทบาทสำคัญในการใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตผลิตภัณฑ์ทางอุตสาหกรรมอีกหลายประเภท ได้แก่ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (carboxymethyl cellulose ; CMC) คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเป็นสารพอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์

(semi-synthetic polymer) เตรียมได้จากเซลลูโลสซึ่งเป็นสารพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีอยู่ในธรรมชาติ ทางด้านการค้า คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสมีชื่อเรียกต่าง ๆ กัน ได้แก่ เซลลูโลสกัม (cellulose gum) CMC หรือโซเดียมเซลลูโลสไกลโคเลต (sodium cellulose glycolate)

ดังที่ได้กล่าวแล้วว่าพอลิเมอร์ของเซลลูโลสประกอบด้วยหน่วยย่อย เรียกว่า แอนไฮโดรกูลโคส ในแต่ละหน่วยของแอนไฮโดรกูลโคสมีอนุมูลไฮดรอกซิลอยู่ 3 อนุมูลไฮดรอกซิลเหล่านี้เป็นหมู่ฟังก์ชันนัลที่จะทำปฏิกิริยากับสารอื่นให้เกิดเป็นอนุพันธ์ของเซลลูโลสชนิดต่างๆ สำหรับคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ถ้าอนุมูลไฮดรอกซิลถูกเปลี่ยนเป็นหมู่คาร์บอกซีเมทิลหมด คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ได้เรียกว่า มีองศาการแทนที่ (degree of substitution, D.S) เท่ากับ 3 แต่เนื่องจากคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเป็นสารพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าองศาการเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์เป็นค่าเฉลี่ย ดังนั้นค่าองศาการแทนที่จึงเป็นค่าเฉลี่ยด้วย



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีค่าองศาการแทนที่เท่ากับ 3 นี้เป็นไปได้เฉพาะในทางทฤษฎีเท่านั้น แต่ในทางปฏิบัติแล้วไม่สามารถเตรียมได้ ปกติคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ขายกันส่วนใหญ่มีค่าองศาการแทนที่อยู่ระหว่าง 0.4-1.5 อย่างไรก็ตามคุณภาพของเซลลูโลสที่ใช้ทำอนุพันธ์ไม่ได้ขึ้นอยู่กับส่วนประกอบทางเคมีที่จะวิเคราะห์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ออกมาเป็นตัวเลข เช่น ค่าองศาการแทนที่ ความหนืดหรือค่าองศาความบริสุทธิ์ (degree of refinement) เพียงเท่านั้น คุณภาพของผลิตภัณฑ์ยังขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพต่างๆของเซลลูโลสด้วย ลักษณะทางกายภาพเหล่านี้รวมถึงรูปร่างลักษณะ (morphology) เป็นส่วนใหญ่ ความยากง่ายในการพองตัวของเส้นใยและความยากง่ายในการดูดซึมสารเคมีในการทำปฏิกิริยา ลักษณะทางกายภาพต่างๆเหล่านี้ถึงแม้จะวัดได้แต่ก็ใช้วิธีการยุ่งยากและเสียเวลามาก ในการทำโครงการพิเศษนี้จึงทดลองเตรียมคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสให้ได้ค่าองศาการแทนที่ที่ดีที่สุด



1.1 ประโยชน์และการใช้งานของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ขายกันโดยทั่วไปอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม และมีความสามารถในการแทนที่ประมาณ 0.4-1.5 ซึ่งละลายน้ำได้ สำหรับคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีความสามารถในการแทนที่ 0.1-0.3 จะละลายน้ำได้ไม่หมด คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสมีหลายเกรดทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าความสามารถที่ ความสม่ำเสมอของหมู่แทนที่ องศาการเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ และองศาความบริสุทธิ์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสสามารถนำไปใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น

1. วัสดุชักฟอก

วัสดุชักฟอกเป็นแหล่งที่ใช้ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสแหล่งใหญ่ที่สุด โดยทั่วไปวัสดุชักฟอกจะทำให้สิ่งสกปรกหลุดออกจากเนื้อผ้าได้ แต่ไม่สามารถป้องกันสิ่งสกปรกกลับไปเกาะผ้าใหม่ในระหว่างการซักอยู่ ถ้าเติม คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ลงไปในวัสดุชักฟอกเล็กน้อยเพียง 0.3-1.0% สิ่งสกปรกที่หลุดออกจากเนื้อผ้าจะไม่กลับมาเกาะบนผ้าใหม่ ทั้งนี้เป็นเพราะ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสเกาะผ้าได้โดยพันธะไฮโดรเจน ทำให้บนผ้ามีประจุลบอันเนื่องมาจากประจุลบอันเกิดจากหมู่คาร์บอกซีเมทิล (CH_2COO^-) ของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ประจุลบบนผ้าจะผลักสิ่งสกปรกไม่ให้กลับมาสู่ผ้าใหม่ เพราะสิ่งสกปรกเหล่านั้นก็เป็นประจุลบด้วย นอกจากนี้วัสดุชักฟอกที่มีส่วนของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสยังช่วยลดการกัดผิวหนังในระหว่างการใช้ด้วย

2. สี

สีอิมัลชัน (Emulsion paint) เป็นสีระบบเนื้อผสมซึ่งเป็นของเหลว 2 วัฏภาค (phase) วัฏภาคหนึ่งจะถูกกระจาย (dispersed) ในลักษณะที่เป็นอนุภาคเล็กๆ อยู่ในอีกวัฏภาคหนึ่ง วัฏภาคที่สองจะถูกล้อมรอบด้วยอนุภาคแรก และเรียกมันว่า อนุภาคต่อเนื่อง (continuous phase) วัฏภาคทั้งสองจะต้องไม่ละลายหรือละลายซึ่งกันและกันได้เพียงเล็กน้อยเท่านั้น ในกรณีของสีอิมัลชัน น้ำจะเป็นวัฏภาคที่หนึ่ง อีกวัฏภาคหนึ่งจะเป็นน้ำมันชักแห้ง (drying oil) หรือสีที่แห้งเป็นฟิล์มชนิดอื่นๆ เช่น อัลคิ

(alkyd) หรือไวนิลพอลิเมอร์ (vinyl polymer) โดยปกติจะใส่สารบางตัวลงไปเนื้อสี เพื่อให้เกิดอิมัลชันแบบถาวรในการที่จะทำให้อิมัลชันเกิดความเสถียรเพิ่มขึ้นจำเป็นจะต้องใส่สารที่ช่วยป้องกันการเกิด คอลลอยด์ (protective colloid) ลงไปในอิมัลชัน สารเหล่านี้ไม่มีสมบัติลดแรงตึงผิว แต่มักจะใช้กันในปริมาณที่สูงเพื่อช่วยปรับสภาพความหนืดในวัฏภาคของน้ำ ซึ่งในกรณีของสีอิมัลชันมีความสำคัญในด้านการใช้งาน เชื่อกันว่าสารที่ป้องกันการเกิดคอลลอยด์จะไปเกิดฟิล์มที่มีความหนืดสูง ฟิล์มนี้จะไปช่วยให้อิมัลชันทนทานต่อแรงขณะทาสี (pigment) และสารเติมแต่ง (additive) เข้าด้วยกัน สารที่ป้องกันการเกิดคอลลอยด์ที่นิยมใช้ได้แก่ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสและอนุพันธ์ของเซลลูโลสตัวใหม่

3. สิ่งทอ

ผ้าที่เคลือบด้วย คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จะไม่สกปรกง่าย และถ้าผ้าสกปรกก็จะล้างออกได้ง่ายกว่าผ้าที่ไม่ได้ทำการเคลือบด้วย คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส นอกจากนี้ยังช่วยให้ผ้ารีดได้ง่ายขึ้นด้วย ในอุตสาหกรรมทอผ้าใช้น้ำยาชุบเส้นด้าย (sizing agent) เพราะ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จะช่วยเคลือบเส้นด้ายให้ลื่นและทนทานต่อแรงดึงและแรงเสียดสีในระหว่างการทอผ้าได้ดีขึ้น หลังจากได้ผ้าที่ทอแล้ว น้ำยาที่เคลือบอยู่จะถูกชะล้างออกทำความสะอาดได้โดยง่ายเพราะ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ใช้ละลายน้ำได้ดี นอกจากนี้ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ยังช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อม เพราะค่า BOD ของ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ต่ำมากเมื่อเทียบกับแป้ง ในการใช้ทำสีพิมพ์ผ้า คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจะช่วยควบคุมความเหนียวของสีได้ดี ทำให้ลายผ้าคม เนื่องจาก คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ทนต่อการด่างและต่างในช่วง pH กว้าง คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จึงเป็นส่วนผสมได้ดีกับสีหลายชนิด

4. เกษษกษณทและเครองสำออง

เจาะก็ไม่ทำให้ประสิทธิภาพของสารหล่อลื่นเสียไป เพราะ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส มีความทนทานต่อเกลือมาก

7. กระจาดาย

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ใช้เป็นสารเคลือบ (sizing agent) ในอุตสาหกรรม โดยผสมกับแป้งเพื่อช่วยให้กระจาดายเหนียวขึ้น มีผิวเรียบและเหมาะสมแก่การใช้พิมพ์ หนังสือมากขึ้น ทำให้เสียค่าหมึกพิมพ์น้อยลง เนื่องจาก คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ช่วยลดการดูดซึมของกระจาดาย นอกจากนี้ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ยังช่วยให้กระจาดายจับฝุ่นน้อยลงและลดการดูดซึมสิ่งสกปรกประเภทไขมันด้วย สำหรับกระจาดายทำกล่อง คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ช่วยให้กระจาดายทนต่อการเสียดสีมากขึ้น

8. เซรามิกส์

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ใช้เป็นตัวประสานในระหว่างการผสมดินเหนียว เพื่อให้เนื้อดินและส่วนผสมอย่างอื่นรวมตัวกันเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น

9. กาว

คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ใช้เป็นตัวปรับความหนืดได้ดีมากในหลายชนิด เช่น กาวติดกระจาดาย กาวติดไม้ และกาวติดผนัง ในกาวติดกระจาดายเพื่อตกแต่งฝาผนัง กาวที่มี คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส เป็นส่วนผสม จะใช้ได้ดีเป็นพิเศษ เพราะให้แรงเกาะดี ขึ้นและไม่แห้งเร็วเกินไป จึงช่วยให้เวลาปรับกระจาดายให้เข้ารูปกับฝาผนังได้ เนื่องจาก คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ละลายได้ในน้ำจึงทำความสะอาดรอยเปื้อนกาวที่เลอะติดอยู่ได้ง่าย

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
2. ศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส
3. ศึกษาผลของขนาดและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ชนิดของตัวทำละลาย ความบริสุทธิ์ของตัวทำละลาย ขนาดของแคโทดไอออนที่เปลี่ยนไปและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ ที่ใช้สังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส โดยใช้เซลลูโลสและสารเคมีเกรดโรงงานอุตสาหกรรม การศึกษาดังกล่าวจะใช้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสให้มีค่าองศาการแทนที่ (D.S.) สูงที่สุด

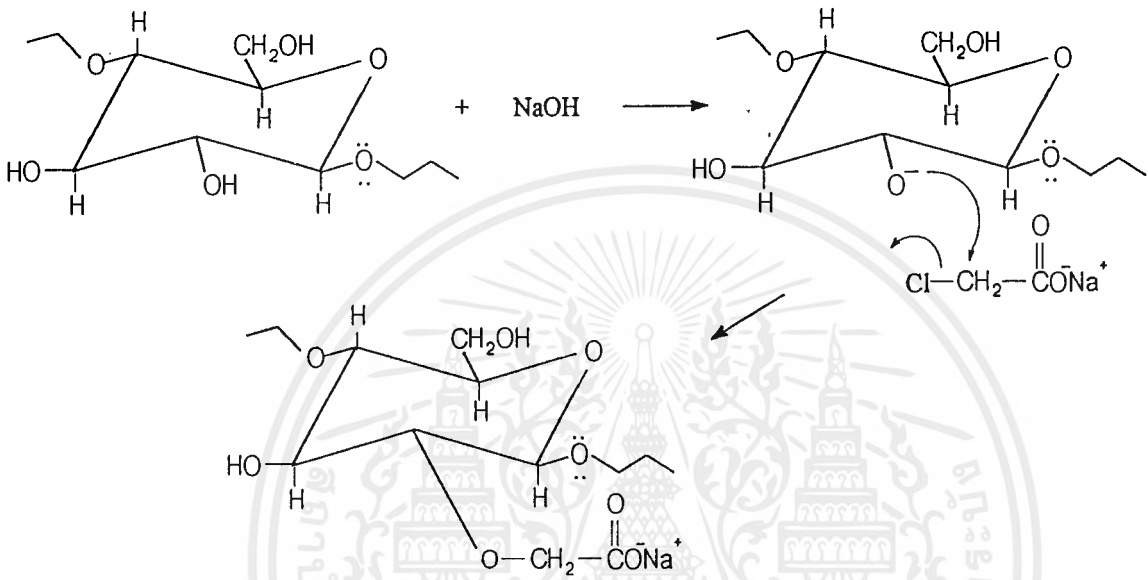
บทที่ 2.

ทฤษฎีการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

การสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) ทำได้โดยทำปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (Etherification) ระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติก เนื่องจากความสามารถในการละลายต่างกัน ดังนั้นปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติกจึงจัดเป็นปฏิกิริยาแบบวัฏภาคต่างกัน (Heterogeneous Phase) โดยเซลลูโลสซึ่งเป็นสารประกอบโพลีแซคคาไรด์ (Polysaccharides) โครงสร้างประกอบไปด้วยหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคส (Anhydroglucose) ต่อกันด้วยพันธะที่เรียกว่า β -1,4 glucosidic ทั้งสี่ตรง ดังนั้นการจัดเรียงของสายโซ่จึงมีความเป็นระเบียบสูง นอกจากนี้ในแต่ละหน่วยของแอนไฮโดรกลูโคสจะมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่จัดว่าเป็นสารประกอบที่มีขั้วค่อนข้างสูง แต่จากการที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่มากและความเป็นระเบียบของสายโซ่ จึงทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่หรือภายในสายโซ่เดียวกัน ดังนั้นสายโซ่จึงเกิดการหดตัวเข้าหากันในลักษณะเป็นเกลียวและไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วเมื่อเซลลูโลสอยู่ในน้ำจะเกิดการบวมตัว (Swell) เกิดเป็นเจลเท่านั้น การละลายจะเกิดได้น้อยมาก ส่วนกรดคลอโรอะซิติกละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำหรือแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจึงเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) ระหว่างวัฏภาคที่เป็นของแข็งคือเซลลูโลสกับวัฏภาคที่เป็นของเหลวคือสารละลายกรดคลอโรอะซิติก โดยกรดคลอโรอะซิติกจะเข้าทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสเฉพาะบริเวณที่เกิดการบวมตัวเป็นเจลเท่านั้น

ในการเกิดปฏิกิริยาจำเป็นต้องเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัสระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติก กล่าวคือต้องทำให้เซลลูโลสละลายหรือบวมตัวเกิดเป็นเจลในตัว

ทำละลายได้มากโดยการเติมสารละลายเบสลงในเซลลูโลส ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลในเซลลูโลสเปลี่ยนเป็นหมู่แอลคอกไซด์ที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีผลทำให้พันธะไฮโดรเจนในสายโซ่และระหว่างสายโซ่ของเซลลูโลสลดลง สารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นจะทำให้



รูปที่ 2.1 แสดงปฏิกิริยาการเกิดคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

ให้ตัวทำละลายโปรติกซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีอะตอมของไฮโดรเจนต่อกับอะตอมที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูง เช่น ออกซิเจน ตัวทำละลายประเภทนี้ได้แก่ น้ำหรือแอลกอฮอล์เข้ามาล้อมรอบไอออนที่มีประจุลบโดยจะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนของตัวทำละลายกับอะตอมออกซิเจนของเซลลูโลส เกิดการคลายตัวและการบวมตัวเพิ่มขึ้น ซึ่งตัวทำละลายและกรดคลอโรอะซิติกในตัวทำละลายจะเคลื่อนที่เข้าทำปฏิกิริยากับสารมัธยันต์ได้มากขึ้น

จากการที่ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติกจะเกิดในส่วนที่เป็นเจลของเซลลูโลส ด้วยเหตุนี้ความสามารถในการเกิดเจลของเซลลูโลสจึงเป็นตัวแปรที่สำคัญในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส การเกิดเจลของเซลลูโลสจะขึ้นกับตัวแปรต่อไปนี้

1. ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวกำหนดการเกิดของสารมัธยันต์ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงจะสามารถก่อให้เกิดสารมัธยันต์ได้ดี แต่ในขณะเดียวกันสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงเกินไปจะทำให้กรดคลอโรอะซิติกเกิดการแตกตัวกลายเป็นโซเดียมไกลโคลเลต (Sodium Glycolate : $\text{HOCH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) ซึ่งไม่สามารถทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสเกิดเป็นคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

2. ชนิดของตัวทำละลาย

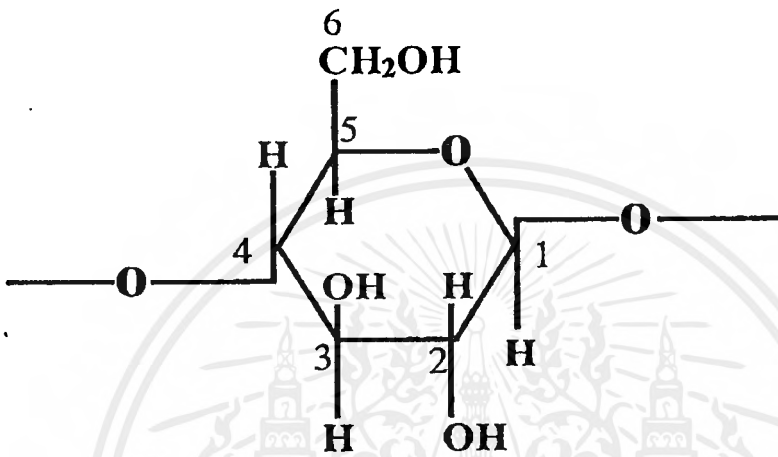
ความมีขั้วของตัวทำละลายจะมีผลต่อการเกิดเจล ในการเกิดเจลงน้ำจะเข้าล้อมรอบสารมัธยันต์ในชั้นแรกก่อน ในชั้นต่อมาจะเป็นตัวทำละลาย ถ้าตัวทำละลายมีขั้วสูงจะละลายชั้นเจล (Gel Boundary) ที่เกิดขึ้น ขนาดของชั้นเจลจะลดลง พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาน้อย ส่วนในกรณีของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความเป็นขั้วน้อยจะละลายชั้นเจลที่เกิดขึ้นน้อย ขนาดของชั้นเจลจะเพิ่มขึ้น แต่ถ้ามีความเป็นขั้วน้อยเกินไป ก็จะทำให้เกิดการแยกชั้นไม่เกิดเจล

3. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์ (Phase Transfer Catalysts)

ชั้นเจลและตัวเร่งปฏิกิริยามีผลในการช่วยเพิ่มเสถียรภาพของชั้นเจลที่เกิดขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์ ประกอบไปด้วยส่วนที่มีขั้วและส่วนที่ไม่มีขั้ว จึงมีความสามารถในการละลายทั้งในชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์และในชั้นเจล ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์น่าจะทำหน้าที่เสริมเสถียรภาพให้กับชั้นเจลโดยการปรับขนาดของไอออนที่เหมาะสมในการเกิดเจล ซึ่งจะเห็นผลเฉพาะในตัวทำละลายที่ไม่ช่วยในการเกิดเจลอย่างเอทานอลเท่านั้น

นอกจากการเกิดเจลของเซลลูโลสจะเป็นตัวกำหนดความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของอัลคาลิเซลลูโลสแล้ว ตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลในหน่วยของ

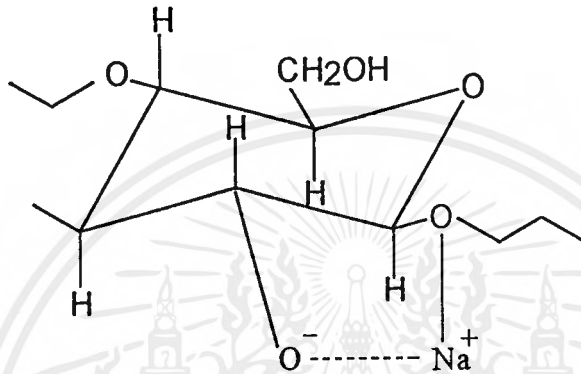
แอนไฮโดรกลูโคสก็มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเช่นเดียวกัน โดยทั่วไปโครงสร้างของเซลลูโลสประกอบไปด้วยหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิล 3 หมู่ต่อ 1 หน่วยแอนไฮโดรกลูโคส หมู่ไฮดรอกซิลเหล่านี้จะมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับตำแหน่งที่ติดอยู่



รูปที่ 2.2 แสดงตำแหน่งของคาร์บอนในหน่วยแอนไฮโดรกลูโคส

หมู่ไฮดรอกซิลที่สามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสเกิดเป็นหมู่อัลคอกไซด์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้ง่ายที่สุดคือ หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ใกล้กับอะตอมของออกซิเจนในวงหกเหลี่ยมของแอนไฮโดรกลูโคสเพราะออกซิเจนมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจึงดึงอิเล็กตรอนเข้าหาตัวได้มากหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ใกล้กับอะตอมออกซิเจนนี้จะได้รับผลจากการดึงอิเล็กตรอนหรือที่เรียกว่าอินดักทีฟเอฟเฟค (Inductive effect) เท่าๆกัน โปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งนี้จึงแตกตัวได้ง่ายพอๆกัน นอกจากนี้จะพิจารณาความยากง่ายในการแตกตัวแล้วยังต้องพิจารณาถึงความเสถียรของหมู่ว่องไวที่เกิดขึ้นจะต้องมีความเสถียร คือ มีช่วงชีวิตนานพอที่จะเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิลที่มีโอกาสเกิดเป็นหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่มีความเสถียรพบว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่กับคาร์บอนตำแหน่งที่ 2 จะเกิดเป็นหมู่อัลคอกไซด์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่มีความเสถียรสูงสุด ทั้งนี้เพราะหมู่ไฮดรอกซิลหมู่นี้ที่อยู่ใกล้กับอะตอมของ

ออกซิเจนในพันธะกลูโคซิดิกซึ่งมีความสามารถช่วยดูลประจุของไฮเดียมแคทไอออนได้ดี ความเสถียรของหมู่ที่วงไว้ในตำแหน่งนี้จึงมากกว่าหมู่ที่วงไว้ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 6 ดังนั้นเมื่อเติมสารละลายเบสหมู่ไฮดรอกซิลที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 2 นี้จึงเกิดเป็นหมู่อัลคอกไซด์ที่วงไว้ต่อปฏิกิริยาและจะเข้าทำปฏิกิริยากับกรดคลอโรอะซิติกต่อไป



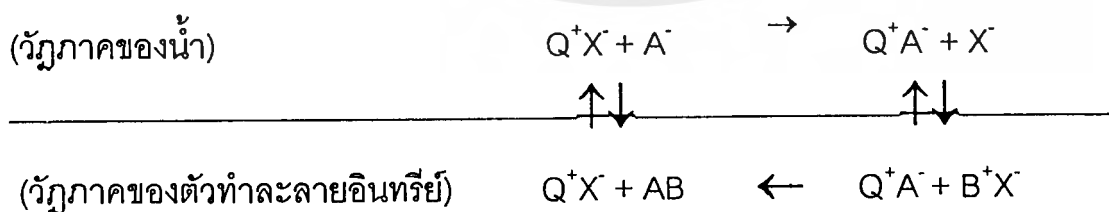
รูปที่ 2.3 แสดงการดูลประจุของหมู่อัลคอกไซด์ที่วงไว้ในกาเกิดปฏิกิริยาโดยไฮเดียมไอออน

จากการที่ปฏิกิริยาในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสจัดเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) ระหว่างวัฏภาคที่เป็นของแข็ง (Solid Phase) คือ เซลลูโลสกับวัฏภาคที่เป็นของเหลว (Liquid Phase) คือ สารละลายกรดคลอโรอะซิติก ในการทำปฏิกิริยาจึงจำเป็นต้องเพิ่ม พื้นที่ผิวในการสัมผัสระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติกโดยการเพิ่มการบวมตัวของชั้นเจลในเซลลูโลส

2.1 ปฏิริยาของตัวเร่งปฏิริยาเฟสทรานสเฟอร์

ปฏิริยาเคมีส่วนใหญ่จะเกิดจากสารตั้งต้น 2 ชนิด การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้ดีเมื่อสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกันเท่านั้น ซึ่งปฏิริยาที่เกิดขึ้นจนถึงจุดสิ้นสุดนั้นโดยทั่วไปขึ้นอยู่กับ ความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นชนิดใดชนิดหนึ่งหรือทั้ง 2 ชนิดว่าจะสามารถละลายในตัวทำละลายร่วม (co-solvent) ดังนั้นเทคนิคตัวเร่งปฏิริยาเฟสทรานสเฟอร์ (phase transfer catalyst ; PTC) จึงถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นที่ใช้ นอกจากนี้ยังช่วยลดต้นทุนในการผลิตได้อย่างมาก เนื่องจากลดระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิริยา

หลักการของเทคนิค PTC ประกอบด้วยตัวทำละลาย 2 ชนิดหรือ 2 วัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคของน้ำและวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ สารตั้งต้น A^- ซึ่งสามารถละลายได้ดีในน้ำจะสามารถเคลื่อนเข้าไปวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ ภายหลังจากทำปฏิริยากับ Q^+X^- เพื่อเปลี่ยนเป็น Q^+A^- ซึ่งสามารถละลายได้ในวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์จะเคลื่อนที่ผ่านและทำปฏิริยากับ B^+X^- ซึ่งใส่เป็นตัวผสมของสารตั้งต้นด้วยในวัฏภาคของตัวทำละลายอินทรีย์ได้ AB เป็นผลผลิตและได้ Q^+X^- เป็นผลผลิตพลอยได้ และจะเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคของน้ำอีกครั้ง ปฏิริยาจะเกิดเวียนเช่นนี้เรื่อยไป จนกระทั่งสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งถูกใช้หมดไปและปฏิริยาก็จะเข้าสู่สมดุลตามแผนภาพ



ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิริยา คือ ลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของสารที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิริยานั้นจะต้องมีส่วนของโมเลกุลที่ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่มีขั้ว ขนาดของประจุบวกของโมเลกุลนี้จะต้องมีขนาดที่เหมาะสม

กับไอออนที่มีประจุลบ จำนวนอะตอมของคาร์บอนที่เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยาและสมดุลของตำแหน่งของกลุ่มอะตอมคาร์บอนที่ต่อกับเฮเทอโรอะตอม ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันมากได้แก่ เกลือแอมโมเนียมจตุรภูมิ และควอรันอีเทอร์ (Crown ethers)

จากหลักการของ PTC ที่ได้กล่าวมาข้างต้นชี้ให้เห็นถึงสาเหตุและความจำเป็นในการเลือกใช้เทคนิคดังกล่าว ทั้งนี้เนื่องจากสามารถลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และช่วยแก้ปัญหาของการเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในการผลิต กล่าวคือ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) นั้นไม่สามารถเตรียมได้โดยใช้ตัวทำละลายปรกติได้เพราะสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมได้แก่ สารละลายไซเดียมไฮดรอกไซด์นั้นสามารถละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีขั้วเช่น น้ำ ส่วนเซลลูโลสจะแขวนลอยทำให้สารทั้งสองอยู่ต่างภูมิภาคกันจึงเกิดปฏิกิริยากันได้ไม่ดี ดังนั้นการใช้เทคนิค PTC จะเป็นตัวช่วยทำให้สารที่อยู่ในภูมิภาคทั้งสอง ทำปฏิกิริยากันได้ดียิ่งขึ้น

บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

3.1 แผนงานการดำเนินการวิจัย

- 1.1 ศึกษาหาความเข้มข้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) โดยใช้เซลลูโลสเกรดโรงงานอุตสาหกรรม
- 1.2 ศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้จากการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสแล้วมา กลับใช้อีกครั้ง
- 1.3 ศึกษาขนาด Cation ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์ที่เหมาะสม
- 1.4 ศึกษาถึงสารชนิดอื่นที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้
- 1.5 ศึกษาระยะเวลาในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส (CMC) โดยใช้เซลลูโลส เกรดโรงงานอุตสาหกรรม

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ขนาด 1 ลิตร
2. ชุดควบแน่น (Condenser)
3. ชุดเครื่องกวนเชิงกล (Mechanical Stirrer)
4. อ่างควบคุมความร้อน
5. เทอร์โมมิเตอร์ที่วัดอุณหภูมิได้ในช่วง 0-100 องศาเซลเซียส
6. ชุดเครื่องกรองแบบลดความดัน
7. ชุดเครื่องกลั่น
8. กระจกทรง
9. ตู้อบควบคุมอุณหภูมิ 80-105 องศาเซลเซียส
10. กระจกหลิตมัส
11. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
12. ปิเปต ขนาด 10 มิลลิลิตร
13. กระจกนาฬิกา
14. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
15. กรวยแยก
16. กระจกนํ้ากลั่น
17. ช้อนตักสาร

3.2.2 สารเคมี

1. กรดคลอโรแอซิดิก	(ClCH ₂ COOH)	เกรดวิเคราะห์
2. กรดไนตริก	(HNO ₃)	เกรดวิเคราะห์
3. กรดแอซิดิก	(CH ₃ COOH)	เกรดวิเคราะห์
4. กรดไฮโดรคลอริก	(HCl)	เกรดวิเคราะห์
5. เงินไนเตรต	(AgNO ₃)	เกรดวิเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. เซลลูโลสชนิดผง	(Powder Cellulose)	เกรดการค้า
7. โซเดียมไฮดรอกไซด์	(NaOH)	เกรดการค้า
8. ไดฟิลาไมน	$(C_6H_5)_2NH$	เกรดวิเคราะห์
9. เทตระเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	$((CH_3)_4N^+Cl^-)$	เกรดวิเคราะห์
10. เทตระเอทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	$((C_2H_5)_4N^+Cl^-)$	เกรดวิเคราะห์
11. เทตระโพรพิลแอมโมเนียมคลอไรด์	$((C_3H_7)_4N^+Cl^-)$	เกรดวิเคราะห์
12. เทตระบิวทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	$((C_4H_9)_4N^+Cl^-)$	เกรดวิเคราะห์
13. เมทานอล	(CH_3OH)	เกรดวิเคราะห์
14. เอทานอล 95 %	(C_2H_5OH)	เกรดวิเคราะห์
15. ไอโซโพรพานอล	(C_3H_7OH)	เกรดวิเคราะห์
16. น้ำกลั่น (Distilled Water)		
17. 18-crown-6		
18. 15-crown-5		
19. โพรพิลีนไกลคอล		
20. เอทิลีนไกลคอล		
21. เอทิลีนไดเอมีนเทตระเอทิลอะซีเตท (EDTA)		

3.3 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.3.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

วิธีทำขั้นที่ 1. การสังเคราะห์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1. ชั่งสารตามอัตราส่วนดังนี้ (จากตารางเป็นอัตราส่วนระหว่างเซลลูโลสต่อเอทานอลเป็น 1:10 และใช้อัตราส่วนของเซลลูโลสต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 1 : 0.008)

เซลลูโลส	53.6000 กรัม
เทตระเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	0.4288 กรัม
เอทานอล	536 มิลลิลิตร

2. เทส่วนผสมลงในขวด 3 คอ ขนาด 1 ลิตรตั้งเครื่องมือในอ่างควบคุมอุณหภูมิ กวนส่วนผสมด้วยใบพัดแบบ Anchor ด้วยความเร็ว 1500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 5 นาที

3. ค่อยๆหยด NaOH เข้มข้น 36 % (90 กรัม) จากกรวยแยกจนหมดภายในเวลา 15 นาทีหลังจากนั้นกวนที่อุณหภูมิห้องต่อเป็นเวลา 20 นาที

4. เริ่มให้ความร้อนจนถึง 60 องศาเซลเซียส เทสารละลายกรดคลอโรอะซิติก (กรดคลอโรอะซิติก 36.76 กรัมละลายในเอทานอล 84 มิลลิลิตร) ลงในลารละลายทันที ทำการปั่นกวนต่อไปที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

5. จากนั้นหยุดปฏิกิริยาโดยนำไปแช่ในน้ำเย็นให้มีอุณหภูมิต่ำกว่า 10 องศาเซลเซียสทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยา

6. นำมาปรับความเป็นกรด-ด่างให้มีความเป็นกลางด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส (ไม่เปลี่ยนสีแดง) กรองส่วนผสมด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ เพื่อแยกเอทานอล จะได้คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

หมายเหตุ ทำการทดลองอีกครั้งหนึ่งโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็น 50% และใช้ 25 กรัม

วิธีทำขั้นที่ 2. ขั้นตอนการทำให้คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสให้บริสุทธิ์

1. นำคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ได้จากขั้นตอนการเตรียมมากรองด้วยเครื่องกรองแบบลดความดันและล้างให้หมดเกลือคลอไรด์ด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

2. นำเอทานอลที่ล้าง 5 หยดสุดท้ายจากกรวยกรองมาหยดด้วยสารละลายเงินไนเตรต 2-3 หยด จนพบว่าสารละลายไม่มีตะกอนสีขาวของเงินคลอไรด์เกิดขึ้น

3. นำคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ได้มาล้างด้วยเอทานอลที่ปราศจากน้ำ จากนั้นกรองให้แห้ง

4. นำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

วิธีทำขั้นที่ 3. การหาค่าของสภาพแทนที่ของคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

1. ชั่งคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส 2 กรัม ใส่เอทานอล 75 มิลลิลิตร กวนส่วนผสมโดยแท่งแม่เหล็กจนกระทั่งได้ของผสมที่มีการกระจายตัวสูงที่สุด

2. เติมนกรดไนตริกเข้มข้น 2.5 มิลลิลิตร ปั่นกวนต่อไป 1-2 นาที เริ่มให้ความร้อนกับของผสมและปล่อยให้เดือดเป็นเวลา 5 นาที

3. กวนต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 10-15 นาที กรองของผสมด้วยเครื่องกรองแบบลดความดัน

4. ถ่ายตะกอน คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส จากกรวยกรองลงปีกเกอร์ เติมนเอทานอลประมาณ 50-100 มิลลิลิตร นำไปปั่นกวนประมาณ 1-2 นาที

5. นำไปกรองและล้าง คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส ที่ได้ให้กรดไนตริกหมดด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

6. ทดสอบหาปริมาณกรดไนตริกที่เหลืออยู่โดยนำเอทานอล 5 หยดสุดท้ายจากกรวยกรองหยดลงบนกระดาษกรองจากนั้นหยดสารละลายไดฟีนิลามีน 1 หยดลงบนรอยหยดเอทานอลของกระดาษกรอง ถ้ามีกรดไนตริกอยู่ สารละลายไดฟีนิลามีนที่หยดลงไปจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน ต้องล้างตะกอนด้วยเอทานอลอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสต่อไปจนไม่เปลี่ยนเป็นสีน้ำเงิน

7. ละลายตะกอนด้วยเมทานอลที่ปราศจากน้ำ กรองให้แห้ง นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตะกอนที่ได้จะเป็น CMC รูปกรดมีสีขาวไม่ละลายน้ำ

8. ชั่ง CMC รูปกรดประมาณ 0.5 กรัมโดยละเอียด (บันทึกน้ำหนักที่ชั่งได้) ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร กวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก

9. เปิดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 นอร์มอล 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ ให้ความร้อนแก่สารละลายจนเดือด ปล่อยให้เดือดต่อไปเป็นเวลา 15-30 นาที

10. ทำการไทเทรตสารละลายที่ได้ในขณะร้อนด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

11. ไทเทรตจนกระทั่งได้สารละลายที่ใสไม่มีสี (จากเดิมเป็นสารละลายสีชมพูเข้ม) จดบันทึกความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ และจดบันทึกปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกที่เติมลงไปเพื่อนำค่าทั้งหมดไปคำนวณหาองค์การแทนที่ต่อไป

3.3.2 การศึกษาตัวทำละลายอินทรีย์

ทำการทดลองซ้ำโดยซึ่งเซลลูโลสมา 53.6 กรัม ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเทตระเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ 0.4288 กรัม และใส่ตัวทำละลายดังนี้

เอทานอล	536 มิลลิลิตร
เอทานอล (เก่า)	536 มิลลิลิตร
เอทานอล / ไอโซโพรพานอล	482.4 / 53.6 มิลลิลิตร
เอทานอล / บิวทานอล	482.4 / 53.6 มิลลิลิตร

3.3.3 การศึกษาขนาดของของแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์

ทำการทดลองซ้ำโดยซึ่งเซลลูโลสมา 53.6 กรัม ใส่ตัวทำละลายเอทานอลใหม่ 536 มิลลิลิตรและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

Tetramethylammoniumchloride	0.4288 กรัม
Tetraethylammoniumchloride	0.6482 กรัม
Tetrapropylammoniumchloride	0.8678 กรัม
Tetrabutylammoniumchloride	1.1577 กรัม
ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา	-

3.3.4 การศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอ์อื่นๆ

ทำการทดลองซ้ำโดยซึ่งเซลล์โลสมา 53.6 กรัม ใสตัวทำละลายเอทานอลใหม่

536 มิลลิลิตรและใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

18-Crown-6	1.0340 กรัม
15-Crown-5	0.8614 กรัม
EDTA	0.9545 กรัม
Propylene glycol	0.2979 กรัม
Ethylene glycol	0.2425 กรัม

บทที่ 4.**ผลการวิจัยและวิจารณ์**

จากตารางแบ่งผลการทดลองแบ่งออกเป็น 4 ส่วน คือ

1. ศึกษาผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์
2. ศึกษาผลของตัวทำละลาย
3. ศึกษาการเปลี่ยนแปลงขนาดของแคโทดไอออน ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์
4. ศึกษาการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์

4.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

ศึกษาผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์			
	ค่าองศาการแทนที่		
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
NaOH 36 %	0.30	0.36	0.37
NaOH 50 %	0.36	0.44	0.46

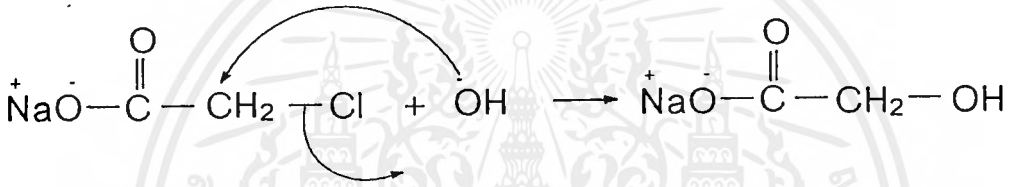
ตารางที่ 4.1 ค่าองศาการแทนที่ผลความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

ในการศึกษาผลของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 36% และ 50% โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย จากผลการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เปลี่ยนจาก 36 % เป็น 50 % จะทำให้ค่าองศาการแทนที่เพิ่มมากขึ้น โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าไปทำหน้าที่ 2 อย่าง คือ

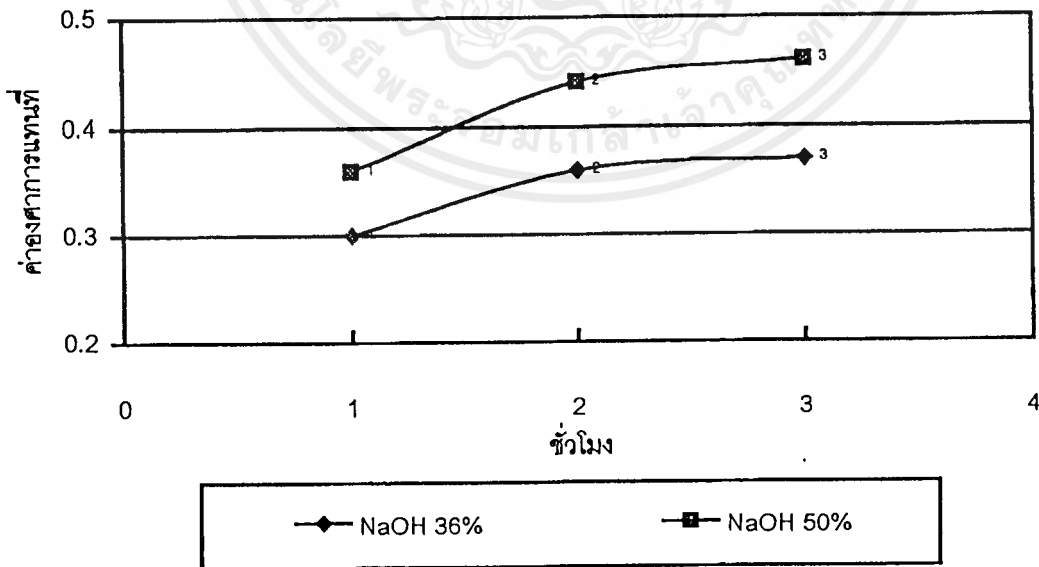
1. เพิ่มการบวมตัวของอัลคาไลเซลลูโลส ซึ่งทำให้พื้นที่สัมผัสระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติกมีมากขึ้น ปฏิกริยาอีเทอร์ิฟิเคชันจึงเกิดได้ดีขึ้น

2. เบสที่ใส่ลงไปจะทำปฏิกิริยาการแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic substitution) กับกรดคลอโรอะซิติกแล้วแตกตัวเป็นกรดไกลคลอลิก ซึ่งกรดไกลคลอลิกไม่สามารถทำปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันกับอัลคาไลเซลลูโลสได้จึงไม่เกิดเป็นคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

ซึ่งผลทั้ง 2 อย่างมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน ทั้งนี้ยังขึ้นกับชนิดของตัวทำละลายด้วย



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการแทนที่แบบนิวคลีโอฟิลิก (Nucleophilic Substitution)



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

ในกรณีที่ใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย อัลคาลิเซลลูโลสจะเกิดการบวมตัวได้ดี แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ค่าองศาการแทนที่ที่ได้จะมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะว่าสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เติมลงไปทำให้กรดคลอโรอะซิติกแตกตัวไปเป็นกรดไกลคอลิกที่มีปริมาณมากขึ้น เพราะฉะนั้นกรดคลอโรอะซิติกที่จะไปทำปฏิกิริยากับเซลลูโลสจึงมีปริมาณลดลง ปฏิกิริยาการแทนที่จึงมีค่าลดลงด้วย

จากการทดลองโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจะทำให้การบวมตัวของอัลคาลิเซลลูโลสไม่ดี แต่ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์จาก 36% ไปเป็น 50% พบว่าค่าองศาการแทนที่มีค่ามากขึ้น เนื่องจากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใส่ลงไปทำให้วงเซลลูโลสคลายตัวได้ดีขึ้น เจลที่เกิดจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างกรดคลอโรอะซิติกกับเซลลูโลสมีมากขึ้น ปฏิกิริยาการแทนที่จึงเกิดได้ดีขึ้นด้วย ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกรณีใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจึงทำให้ค่าองศาการแทนที่ของเซลลูโลสมากขึ้นดังรูปที่ 4.2

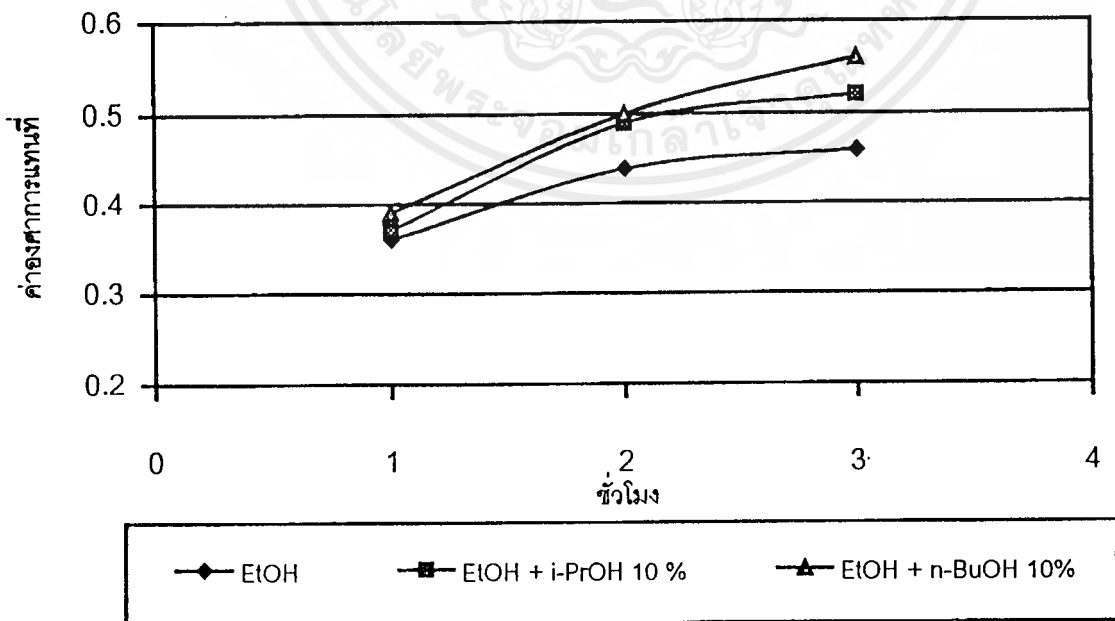
4.2 การศึกษาผลของตัวทำละลาย

การศึกษาผลของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีต่อการบวมตัวของเซลลูโลส พบว่าการบวมตัวของเซลลูโลสในไอโซโพรพานอลดีกว่าในเอทานอล เนื่องจากในเอทานอลมีความเป็นขั้วมากกว่าไอโซโพรพานอล ทำให้การบวมตัวของอัลคาลิเซลลูโลสน้อยลง เพราะในชั้นเจลเป็นชั้นที่สารละลายเบสละลายหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้ความเป็นขั้วของชั้นเจลมีค่ามากขึ้น ดังนั้นถ้าใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วมาก ตัวทำละลายจะไปละลายชั้นเจลที่เกิดขึ้น ทำให้การบวมตัวของเซลลูโลสลดลง เพราะฉะนั้นสรุปได้ว่า การใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายจะทำให้เกิดการบวมตัวมากกว่าการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ดังนั้นพื้นที่ในการทำปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับกรดคลอโรอะซิติกจึงมีมากขึ้น คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่สังเคราะห์ได้จึงมีค่าองศาการแทนที่ที่มากขึ้น

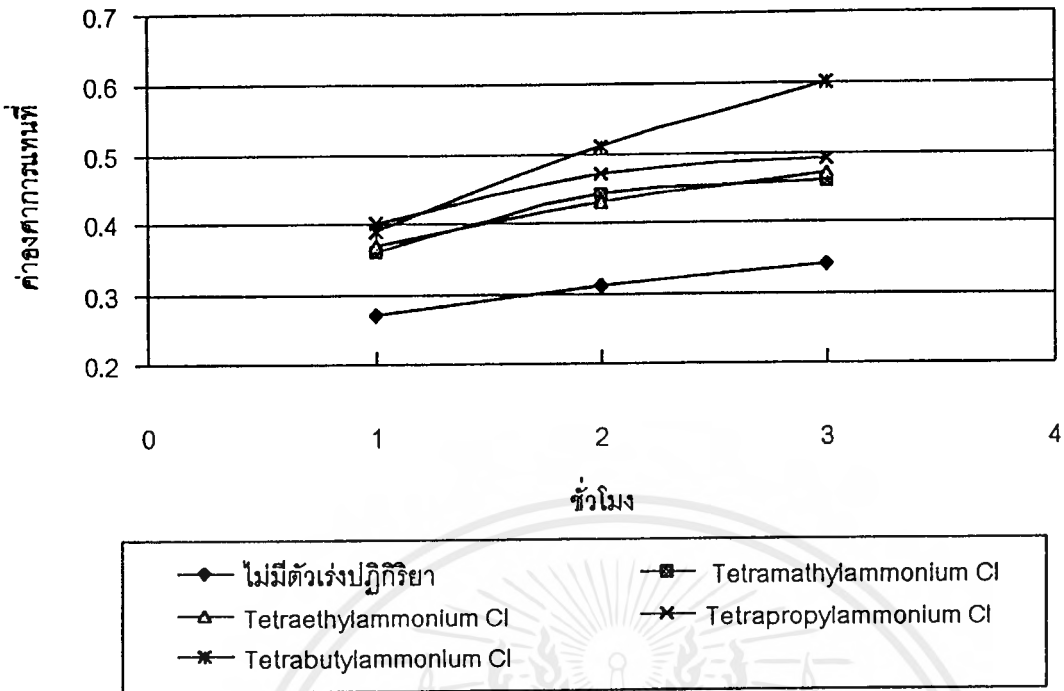
8. Yehia.Fahmy Mansour and Olfat "On Carboxymethylation of cellulose.", *Indian Plup and Paper.*, 21 (7), 1996, pp. 449-455.
9. Folyd , F.L. Ho and Damil W.Klosiewicz "Proton NuclearMagnetic Resonance Spectrometry for Determination of Substituents and Their Distribution in Carboxymethylcellulose. ", *Analytical Chemistry.*, 52 (6), 1980, pp. 913-916.
- 10.Hajime Namikoshi and Takeo Ohmiya "Quaternary Ammonium Salt of Carboxymethyl cellulose" Japan.US.Pat 4,617, 1986, pp. 386.
- 11.ASTM Committee on Standards "D 1439-83 a ,Standard Methods of testing Sodium Carboxymethylcellulose.", American Society for Testing and Materials., Philladephia, 1989.
- 12.James E. Huheey, Ellen A. Keiter and Richard L., "Keiter *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity.*": Harper Collins College Publishers. 1993, pp. 522-531.
- 13.F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson and Paul L. Gaus., "*Basic Inorganic Chemistry.* ", Chichester Brisbane Toronto Singapore, New York , 1986, pp. 60.

จากรูปที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างการนำเอทานอลที่ใช้แล้วนำกลับมา กลับใช้ใหม่กับเอทานอลใหม่มาใช้เป็นตัวทำละลาย ผลปรากฏว่า การใช้เอทานอลใหม่ในการสังเคราะห์จะให้ผลที่ดีกว่า ทั้งนี้เนื่องมาจากการกลั่นเอทานอล การทดลองในปัจจุบันทำได้ไม่สมบูรณ์ เอทานอลที่กลั่นได้จึงมีน้ำผสมอยู่ และน้ำที่เจือปนอยู่ จะไปทำให้ เอทานอลมีความเป็นขี้วมมากขึ้น เพราะฉะนั้นเจลของเซลลูโลสจึงเกิด น้อยลง ดังนั้นความบริสุทธิ์ของตัวทำละลายจึงมีผลต่อการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิล เซลลูโลสด้วย

จากที่กล่าวไปข้างต้นว่า ตัวทำละลายที่มีขี้วน้อยจะทำให้ชั้นเจลของเซลลูโลสขวมตัวดี เพราะฉะนั้นถ้านำเอทานอลมาผสมกับตัวทำละลายที่มีขี้วน้อยลง ค่าองค์การแทนที่ที่ ได้น่าจะมีผลที่ดีขึ้น จึงทำการศึกษาการนำตัวทำละลายเอทานอลมาผสมกับไอโซโพรพานอลและนอร์มอลบิวทานอล พบว่าการใช้เอทานอลผสมกับนอร์มอล บิวทานอล เป็นตัวทำละลายให้ค่าองค์การแทนที่ดีกว่าเอทานอลผสมบิวทานอล และเอทานอล ตามลำดับ เนื่องจากว่านอร์มอลบิวทานอลมีขี้วน้อยกว่าไอโซโพรพานอล เพราะฉะนั้น นอร์มอลบิวทานอลผสมเอทานอล จะมีขี้วน้อยกว่าไอโซโพรพานอลผสมเอทานอล และเอทานอล ปฏิกริยาจึงเกิดได้ดีขึ้น ค่าองค์การแทนที่ที่ได้จึงดีขึ้นดังรูปที่ 4.4

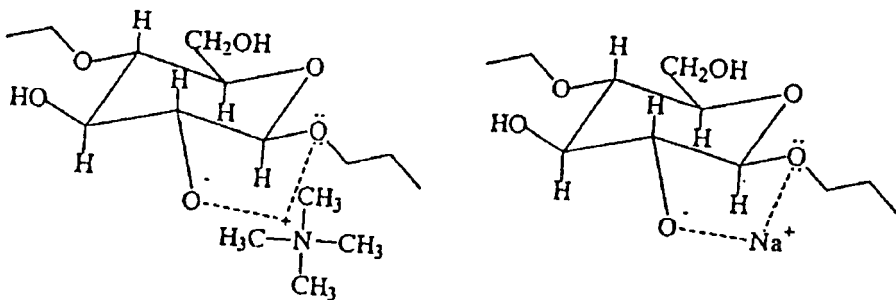


รูปที่ 4.4 กราฟแสดงการศึกษาผลของตัวทำละลาย



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงผลของการเปลี่ยนขนาดของแคทไอออน

ในการทดลองจะเปลี่ยนขนาด แคทไอออนให้มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเปลี่ยนจาก tetramethylammonium ion ไปเป็น tetraethylammonium ion tetrapropylammonium ion และ tetrabutylammonium ion ตามลำดับ ผลการทดลองปรากฏว่าการใช้ tetrabutylammonium ion มีค่าองค์การแทนที่มากกว่าการใช้ tetrapropylammonium ion tetraethylammonium ion และ tetramethylammonium ion ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้ แคทไอออนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถเสริมเสถียรภาพให้ชั้นเจลได้ดีกว่าดังรูปที่ 4.5 เพราะฉะนั้น การเกิดปฏิกิริยาการแทนที่จึงเกิดได้ดีขึ้น



รูปที่ 4.6 เปรียบเทียบการดุลประจุของเทตระเมทิลแอมโมเนียมไอออนกับโซเดียมไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

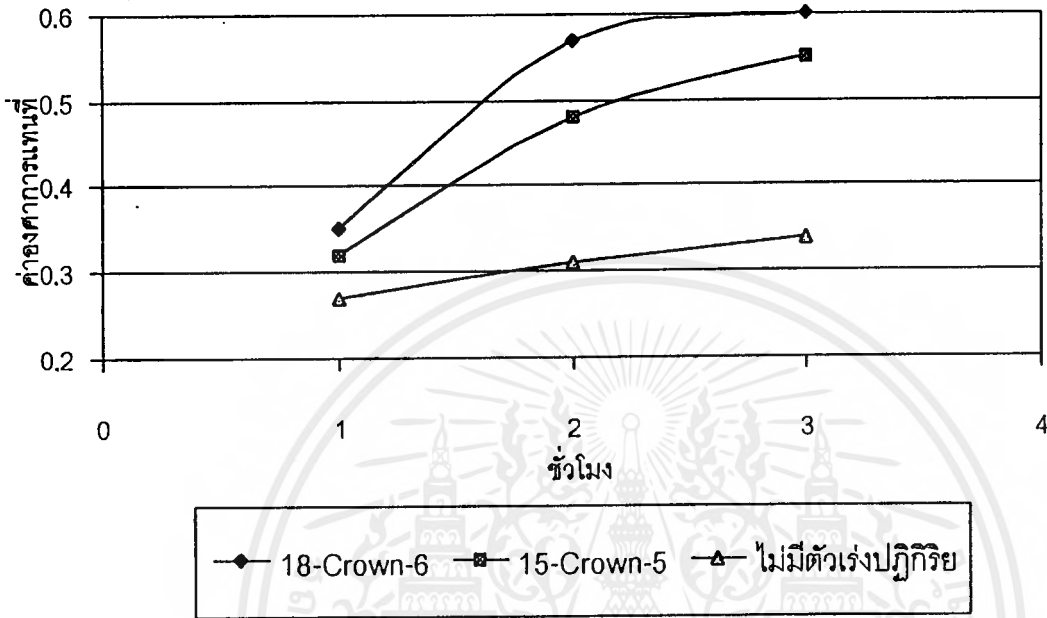
จากการศึกษาขนาดแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์พบว่า แคทไอออนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจะทำให้ค่าองศาการแทนที่มีค่ามากขึ้น เนื่องจากแคทไอออนทำหน้าที่ดูลประจุของหมู่ไฮดรอกซิลแทนไฮเดียมไอออน และถ้าแคทไอออนมีขนาดใหญ่ขึ้น เซลลูโลสก็คลายตัวได้ดีขึ้นเพราะฉะนั้นสารชนิดอื่นที่นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทนเกลือแอมโมเนียมได้ต้องเข้าไปแทนที่ไฮเดียมได้ดีหรือจับตัวกับไฮเดียมได้กลายเป็นแคทไอออนเชิงซ้อนที่มีขนาดใหญ่เพื่อที่จะไปดูลประจุของหมู่ไฮดรอกซิลและทำให้เซลลูโลสเกิดการคลายตัว จากการศึกษาจึงเลือกใช้ 18-crown-6 15-crown-5 EDTA 1,2-propyleneglycol และ ethyleneglycol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาการเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์			
	ค่าองศาการแทนที่		
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	0.27	0.31	0.34
EDTA	0.32	0.46	0.54
15-Crown-5	0.32	0.48	0.55
18-Crown-6	0.35	0.57	0.60
Propylene glycol	0.29	0.41	0.49
Ethylene glycol	0.26	0.32	0.36

ตารางที่ 4.4 ค่าองศาการแทนที่ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ

จากการใช้ 18-crown-6 เปรียบเทียบกับใช้ 15-crown-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ค่าองศาการแทนที่ที่ดีทั้งคู่เพราะสามารถไปล้อมไฮเดียมไอออนและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับไฮเดียมไอออนได้ แต่ 18-crown-6 ให้ผลที่ดีกว่า 15-crown-5

เนื่องจาก 18-crown-6 มีออกซิเจนและมีความเหมาะสมมากกว่า 15-crown-5 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโซเดียมไอออนจึงเกิดได้ดีกว่า จึงเกิดการแทนที่ได้มากกว่า



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงการศึกษาการใช้ Crown ether เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีที่ใช้ EDTA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบ EDTA จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับแคตไอออนที่มีประจุสูงๆ เช่น เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ดีกับแคดเมียมไอออน (Cd^{+2}) หรือแคลเซียมไอออน (Ca^{+2}) ซึ่งสารสองตัวนี้มีประจุ +2 แต่ในโซเดียมไอออน (Na^{+1}) มีประจุ +1 เพราะฉะนั้น EDTA จึงไม่น่าจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับโซเดียมไอออนได้ แต่จากการศึกษาขนาดของไอออนปรากฏว่า

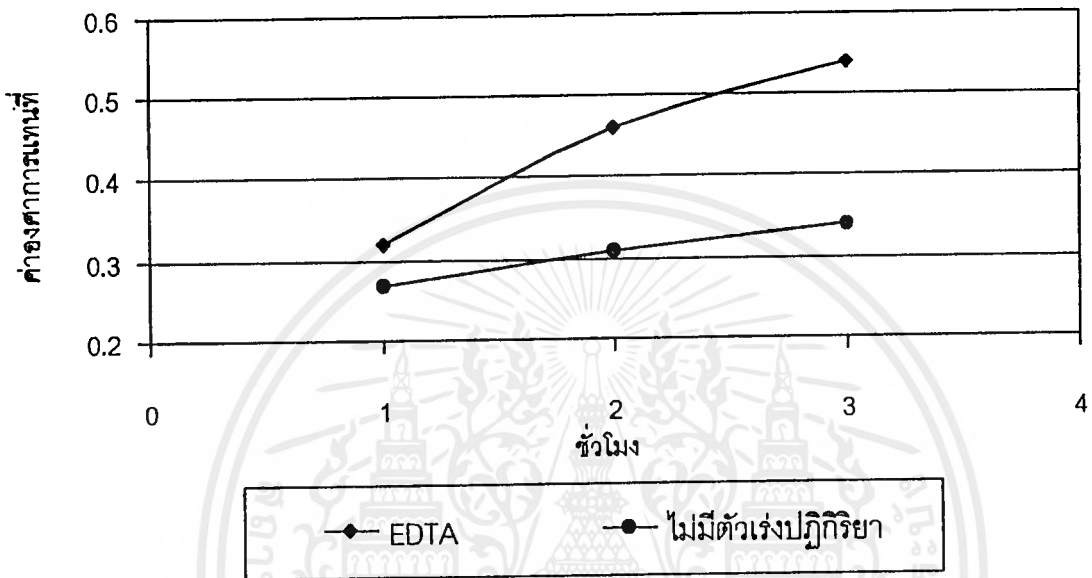
แคดเมียมไอออน (Cd^{+2}) มีขนาดไอออนเท่ากับ 97 Å

แคลเซียมไอออน (Ca^{+2}) มีขนาดไอออนเท่ากับ 99 Å

โซเดียมไอออน (Na^{+1}) มีขนาดไอออนเท่ากับ 96 Å

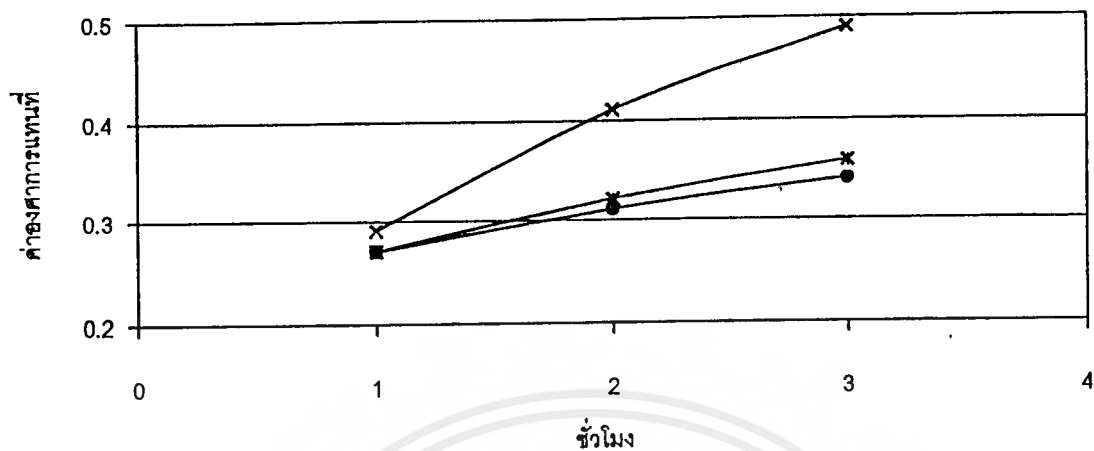
จะเห็นได้ว่าขนาดของประจุทั้งสามชนิดมีขนาดใกล้เคียงกัน เพราะฉะนั้น โซเดียมไอออนก็น่าจะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนได้เช่นเดียวกัน แต่แรงยึดระหว่างอะตอมอาจมีไม่มากนัก ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้คือ การใช้ EDTA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็

สามารถสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่มีค่าองศาการแทนที่ได้ดีเช่นเดียวกันดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงการศึกษาการใช้ EDTA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในกรณีที่ใช้โพรพิลีนไกลคอล (1,2-Propyleneglycol) และ เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโพรพิลีนไกลคอลให้ค่าองศาการแทนที่ดีกว่าเอทิลีนไกลคอล เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่สองหมู่ ซึ่งหมู่ทั้งสองนี้สามารถเกิดอันตรกิริยากับไซเดียมไอออนได้ โดยโพรพิลีนไกลคอลจะมีหมู่เมทิล ซึ่งเป็นหมู่ให้อิเล็กตรอน เพราะฉะนั้น หมู่ไฮดรอกซิลของโพรพิลีนไกลคอลจึงมีอันตรกิริยากับไซเดียมไอออนได้ดีกว่าเอทิลีนไกลคอล การเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีกว่า ค่าองศาการแทนที่จึงมีค่ามากกว่า



—x— Propylene glycol —*— Ethylene glycol —●— ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.9 กราฟแสดงการศึกษากการใช้ Glycol เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลต่อการเกิดเจล โดยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะไปช่วยทำให้เซลลูโลสมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันก็ไปทำให้กรดคลอโรอะซิติกแตกไปเป็นกรดไกลคอลิกด้วย จากผลการทดลอง 4.1 พบว่าเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายและใช้ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50% มีผลทำให้เซลลูโลสเกิดการละลายตัวมากกว่าเมื่อใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 36% คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสที่ได้จึงมีค่าองศาการแทนที่ดีกว่า

2. การนำเอทานอลที่ใช้แล้วมาลั่นใช้ใหม่จะทำให้ไม่สมบูรณ์เนื่องจากเอทานอลที่กลั่นได้มีน้ำผสมอยู่ทำให้เอทานอลที่ได้มีความเป็นขี้สูงเมื่อเทียบกับเอทานอลใหม่ ทำให้เจลของเซลลูโลสเกิดได้น้อยลง ค่าองศาการแทนที่จึงมีค่าไม่ดีดังผลการทดลองที่ 4.2

3. การนำเอทานอลมาผสมกับตัวทำละลายที่มีขี้ต่ำกว่าจะทำให้ความเป็นขี้ของเอทานอลลดลง จากผลการทดลองที่ 4.2 เมื่อผสมเอทานอลกับนอร์มอลบิวทานอลจึงให้ผลที่ดีกว่าเอทานอลผสมไอโซโพรพานอล และดีกว่าเอทานอลตามลำดับ

4. ขนาดแคทไอออนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานสเฟอร์มีความสำคัญต่อขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่มาก เพราะแคทไอออนจะไปดูลประจุของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวแทนโซเดียมไอออน จากผลการทดลองที่ 4.3 พบว่าแคทไอออนที่มีขนาดใหญ่จะสามารถไปเสริมเสถียรภาพให้ชั้นเจลได้ดีกว่าแคทไอออนที่มีขนาดเล็ก

5. การใช้สารอื่นๆที่สามารถไปล้อมรอบโซเดียมไอออนให้กลายเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีขนาดใหญ่ก็สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสได้ โดยสารประกอบเชิงซ้อนและโซเดียมจะช่วยให้

หมู่อัลคอกซีของเซลลูโลสจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตามการทดลองที่ 4.4 โดย 18-crown6 ให้ค่าองศาการแทนที่ดี สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไซเตียมได้ดีกว่า 15-crown-5

6. จากผลการทดลองที่ 4.4 พบว่า EDTA สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไซเตียมไอออนได้ ปฏิกริยาการแทนที่จึงเกิดได้ดี

7. สารไกลคอลสามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จากการทดลองที่ 4.4 พบว่า 1-2, propylene glycol ให้ค่าองศาการแทนที่ดีกว่า ethyleneglycol เนื่องจาก 1-2,propyleneglycol มีหมู่เมทิลซึ่งช่วยเพิ่มอันตรกิริยากับไซเตียมได้ดีขึ้น การเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนจึงเกิดได้ดีกว่า ปฏิกริยาการแทนที่จึงเกิดได้ดี

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาหาสารอื่นๆ ที่สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้และมีราคาถูก
2. ศึกษาหาตัวทำละลายใหม่ๆ ที่สามารถนำมาสังเคราะห์ให้ได้ค่าองศาการแทนที่ที่ดีขึ้น

ภาคผนวก ก.

การเตรียมสาร

1. การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก
เตรียมโดยการชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 50 กรัม นำมาละลายน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้
เป็น 100 มิลลิลิตร
2. การเตรียมสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น
0.5 นอร์มอล เตรียมจากโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 25.4688 กรัม นำมาละลาย
น้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้เป็น 250 มิลลิลิตร
3. การเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.5 นอร์มอล
เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 9.87 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้
เป็น 500 มิลลิลิตร เททรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลายมาตรฐาน
โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น 0.5 นอร์มอล
4. การเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.5 นอร์มอล
เตรียมจากกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 เปอร์เซ็นต์ปริมาตร 22.8 มิลลิลิตร ทำให้เจือ
จางด้วยน้ำกลั่นเป็น 500 มิลลิลิตร เททรตหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลาย
มาตรฐาน โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น 0.5 นอร์มอล
5. การเตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร
เตรียมจากซิลเวอร์ไนเตรต 4.2467 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้เป็น 250
มิลลิลิตร
6. การเตรียมสารละลายไดฟิสิกัลลามีน
เตรียมจากไดฟิสิกัลลามีน 0.5 กรัม ละลายในกรดซัลฟูริก 9+2 ปริมาตร 120 มิลลิลิตร
(กรดซัลฟูริก 9+2 เตรียมโดยผสมกรดซัลฟูริก 9 ส่วนกับน้ำ 2 ส่วนโดยปริมาตร)

ภาคผนวก ข.

การหาค่าองศาการแทนที่ (D.S.)

สูตรที่ใช้คือ

$$A = (BC - DE) / F$$

$$\text{องศาการแทนที่} = 0.162A / (1 - 0.058A)$$

- เมื่อ
- A : กรัมสมมูลของกรดที่ใช้ไปต่อน้ำหนักเป็นกรัมของสารตัวอย่าง
 - B : มิลลิลิตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
 - C : ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
 - D : มิลลิลิตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก
 - E : ความเข้มข้นเป็นนอร์มอลของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก
 - F : น้ำหนักเป็นกรัมของ CMC

ตัวอย่างการคำนวณ

$$\text{CMC ที่สังเคราะห์ได้มี } B=10 \text{ ml. } C= 0.5123 \text{ N.}$$

$$D=7.2 \text{ ml. } E= 0.5031 \text{ N.}$$

$$F= 0.5032 \text{ g.}$$

จากตัวอย่างจะได้ค่า

$$A= 2.9829$$

$$\text{ค่าองศาการแทนที่} = 0.58$$

ภาคผนวก ค.

น้ำหนักโมเลกุลของสารต่างๆ ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

	น้ำหนักโมเลกุล
เทตระเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	109.60
เทตระเอทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	165.70
เทตระโพรพิลแอมโมเนียมคลอไรด์	221.82
เทตระบิวทิลแอมโมเนียมคลอไรด์	295.93
18-crown-6	264.32
15-crown-5	220.20
EDTA	240.00
1-2,propylene glycol	76.16
ethylene glycol	62.00

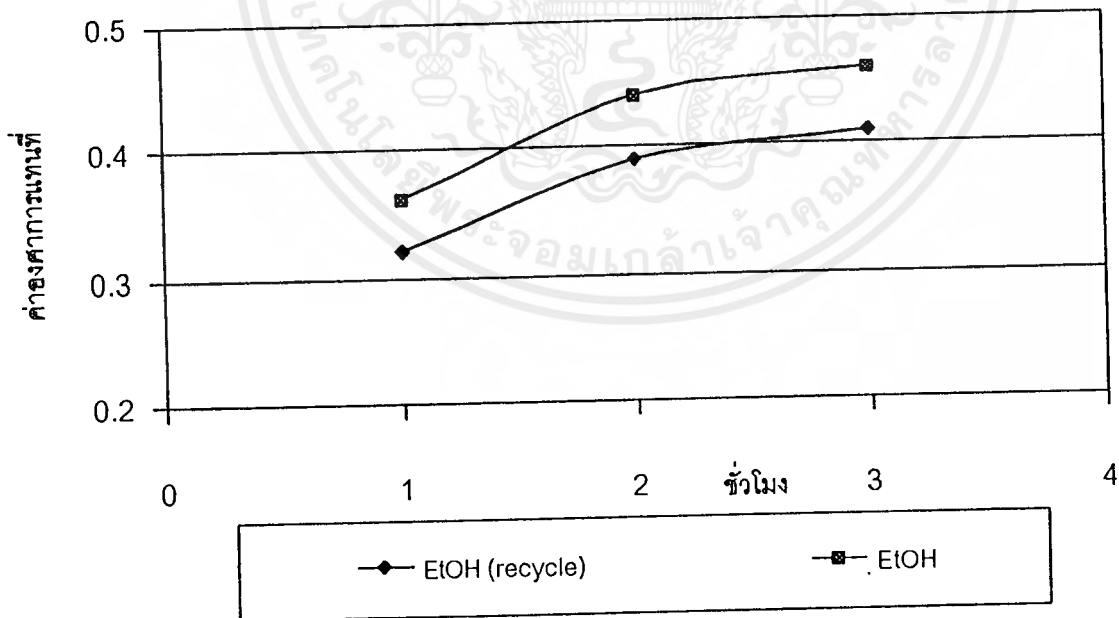
เอกสารอ้างอิง

1. กุลธนา การุณยานนท์ , นุศรา บุญประเสริฐ , สุนันท์ อินทรปรีชา "จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการผลิตคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลสโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฟสทรานเฟอร์" วิทยานิพนธ์ปริญญาบัณฑิต , ภาควิชาเคมี , คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , 2540
2. ภัทรารุช มนต์วิเศษ , วันชนะ ยินสุตร "การศึกษาตัวแปรสำคัญในการขยายขนาดปฏิกิริยาเคมีในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส" วิทยานิพนธ์บัณฑิต , ภาควิชาเคมี , คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , 2540
3. กิรทัต มะโมดี , จิตตินันท์ จุฑะกาญจน์ , ณัฐพล เจริญรัตน์ , "การศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายอินทรีย์และเกลือแอมโมเนียมเฮไลด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์คาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส" วิทยานิพนธ์ , ภาควิชาเคมี , คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , 2541
4. N.S. David Hon and Nobue Shiraishi, *Wood and Cellulosic Chemistry*.: Marcel Dekker, Inc., 1991, pp. 483-492.
5. Tetue Kanematu and Himeji "process for producing SodiumCarboxymethyl cellulose" Japan . US.Pat .622,391 , 1984.
6. Mumdouh , T.Ghannam , Nable and M.Esmail "Rheological Properties of Carboxymethylcellulose. ", *J. Appl.Polym.Sci.*, 64(2), 1997, pp. 289-301.
7. Yehia.Fahmy , Mansour and Olfat "On Carboxymethylation of cellulose.", *Indian Plup and Paper.*, 21 (2), 1996 , pp. 143-151.

จากการทดลองที่ผ่านมาใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย แต่เนื่องจากในอุตสาหกรรม ไอโซโพรพานอลมีราคาแพงเมื่อเทียบกับเอทานอล จึงมีการศึกษาการใช้เอทานอลมาเป็นตัวทำละลายเพื่อเป็นลดต้นทุนในการผลิตคาร์บอกซีเมทิลเซลลูโลส

การศึกษาผลของตัวทำละลาย			
	ค่าองศาการแทนที่		
	1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
Ethanol (recycled)	0.32	0.39	0.41
Ethanol	0.36	0.44	0.46
EtOH + PrOH 10%	0.37	0.49	0.52
EtOH + n-BuOH10%	0.39	0.50	0.56

ตารางที่ 4.2 ค่าองศาการแทนที่ผลของตัวทำละลาย



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงผลของการใช้ Ethanol เก้าและใหม่