

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซน
ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

REDUCE MOLECULAR WEIGHT OF NATURAL RUBBER
BY OZONE WITH SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE



T104112



เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 104112
วัน,เดือน,ปี 30 ต.ค. 2552

b.....
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2551

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**REDUCE MOLECULAR WEIGHT OF NATURAL RUBBER
BY OZONE WITH SUPERCRITICAL CARBONDIOXIDE**



**CHOKCHAI BOONCHUY
ALIF DUEREH**

**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING**

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
2008

หัวข้อปริญญานิพนธ์ การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์
เหนือวิกฤติ
โดย นายโชคชัย บุญช่วย รหัสนักศึกษา 48010222
นายอลิฟ ดือเร๊ะ รหัสนักศึกษา 48011095
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์



(ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)

ประธานกรรมการ



(ผศ.รินนฤติ เบญจางคประเสริฐ)

กรรมการ



(ดร.นริศรา ทองบุญชู)

กรรมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์ การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

โดย นายโชคชัย บุญช่วย
นายอลิฟ คือเระ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

โครงการนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีความสำคัญคือปริมาณออกซิเจน อุณหภูมิ และผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ ภายใต้ลักษณะทนความดันสูง ซึ่งขั้นแรกสังเกตการเปลี่ยนแปลงการบวมตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 40-70 °C เทียบกับเวลาจากภาพที่บันทึกได้จากกล้องวิดีโอ โดยกำหนดความดันคงที่ 1600 psi เป็นเวลา 120 นาที พบว่ายางบวมตัวเพิ่มขึ้น 11 เปอร์เซ็นต์ของยางเริ่มต้น และประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์จากการประยุกต์ใช้สมการของ M.Ohshima มีค่าเท่ากับ $1.37 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ซึ่งแสดงว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติสามารถละลายในยางธรรมชาติได้ จากนั้นศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุล โดยทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนน้ำหนักแก๊สออกซิเจนต่อน้ำหนักยางธรรมชาติให้อยู่ในช่วง 0 – 12 (กรัม O₂/กรัม NR) ทำการกระตุ้นออกซิเจนด้วยรังสียูวีเป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C จากนั้นอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จนมีความดันเป็น 1600 psi พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุล คือ อัตราส่วนระหว่าง 5 - 10 (กรัม O₂/กรัม NR) และอุณหภูมิ 40 °C ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงคงที่เท่ากับ 2.05×10^5 กรัมต่อโมล

Report Title Reduce Molecular Weight Of Natural Rubber By Ozone With Supercritical
Carbon dioxide

By Mr. Chokchai Boonchuy
Mr. Alif Duereh

Thesis Advisor Assist. Prof. Dr. Surat Areerat

Report for Bachelor's Degree of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

ABSTRACT

The objective of this research is to study the appropriate condition for the reduction of molecular weight of natural rubber (Mw-NR) processing. By considering amount of oxygen, processing temperature and using of supercritical carbon dioxide (sc-CO₂). At the beginning, the observation of NR swelling behavior under pressurized sc-CO₂ in a high pressure vessel was conducted with varying the soaking time. Experimental Conditions included temperature ranging from 40 to 60 °C, constant pressure 1600 psi and aging time 120 min. From the obtained swelling behavior related to soaking time resulted that diffusion coefficient was $1.37 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. The reduction of Mw-NR was performed. NR sample was placed into a high pressure vessel with various amount of oxygen ranging from 0 to 12 g-O₂/g-NR. After filling the oxygen, the ozonation was taken place by activating filled oxygen with UV ray for 5 minutes at 40 to 50 °C. Then, compressed CO₂ was fed into the vessel until the pressure reached 1600 psi.

From the experimental results, it was founded that the NR swelling about 11% is observed. The swelling of NR showed that sc-CO₂ can be dissolved into NR and the increasing of amount of oxygen leads to the reduction of Mw-NR. By combining the sc-CO₂ with ozonation, it shown that the increasing ratio of oxygen to NR enhances the reduction of Mw-NR, the experimental obtained was about $2.05 \times 10^5 \text{ g/mol}$. It illustrates that the appropriate condition for the reduction of molecular weight of natural rubber processing would be the ratio of oxygen to NR ranging between 5 to 10 and the processing temperature about 40 °C.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาบัตรเล่มนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ทางคณะผู้จัดทำใคร่ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ ดังนี้ คือ

ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่กรุณาให้คำปรึกษาและให้แนะนำ รวมทั้งความรู้ และประสบการณ์ในการทำงาน

คณาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความรู้และความช่วยเหลือ

คุณพงศ์ประภาส ปิยมโนชา และ คุณเศรษฐกร พรหมศิริ และที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และให้คำปรึกษาในการทำปริญญาบัตรมา โดยตลอด

เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำตลอดการทำปริญญาบัตร

เพื่อนๆ พี่ๆ ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจทำให้การทำปริญญาบัตรลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายขอขอบพระคุณบิดามารดาและทุกคนในครอบครัวให้กำลังใจ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนที่ดีเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

โชคชัย บุญช่วย
อลิฟ ดือเร๊ะ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
คำอธิบายสัญลักษณ์.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการ.....	1
1.2 แนวคิดในการโครงการ.....	2
1.3 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	3
1.4 ขอบเขตของโครงการ.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	5
2.1.1 สมบัติทางเคมี.....	5
2.1.2 สมบัติทางกายภาพ.....	5
2.1.3 ยางธรรมชาติเหลว.....	5
2.2 การเสื่อมสภาพของยางหรือออกซิเดชัน.....	6
2.2.1 การเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจน (Oxygen degradation).....	6
2.2.2 ปฏิกิริยาการแตกออกของพอลิเมอร์ (Depolymerization).....	7
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต.....	8
2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุล.....	11
2.5 โอโซน (Ozone).....	14
2.5.1 สมบัติของโอโซน.....	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.2 การวัดปริมาณโอโซน.....	15
2.6 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สในพอลิเมอร์อย่างง่าย.....	16
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3 การทดลอง.....	22
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	22
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	22
3.3 วิธีการทดลอง.....	22
3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	22
3.3.2 การศึกษาผลของคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติ.....	23
3.3.3 การศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	24
3.3.4 การทดสอบปริมาณ โอโซน.....	24
3.3.5 การชั่งน้ำหนักแก๊สออกซิเจน.....	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	26
4.1 การสังเกตพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติในคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	26
4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติ.....	28
4.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่.....	29
4.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบจากโอโซน.....	30
4.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดโอโซน.....	30
4.2.2 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อการเกิดโอโซน.....	31
4.3 ศึกษาการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	32
4.3.1 ผลของออกซิเจนต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	33
4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	34
4.3.3 ผลของคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล.....	35

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.3.3.1 ผลอุณหภูมิจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการลด น้ำหนักโมเลกุล.....	36
4.4 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบกับ การลดน้ำหนักโมเลกุลทางธรรมชาติ.....	41
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	43
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	43
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	44
เอกสารอ้างอิง.....	45
ภาคผนวก.....	47
ภาคผนวก ก การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient).....	87
ภาคผนวก ข การทดสอบการเกิดโอโซน.....	52
ภาคผนวก ค กราฟความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติ.....	54
ภาคผนวก ง การคำนวณหาความหนืดและน้ำหนักโมเลกุล.....	57

สารบัญตาราง

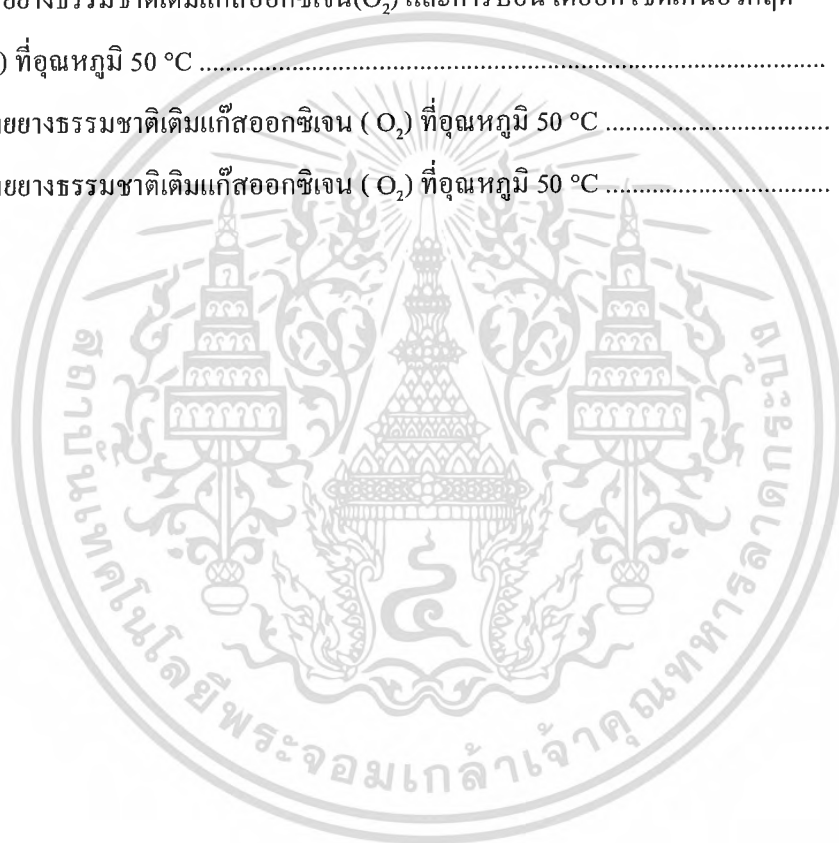
ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะต่างๆ.....	10
2.2 ภาวะวิกฤตของสารชนิดต่างๆ.....	11
2.3 แสดงค่า K และ a ของระบบต่างๆ.....	14
2.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของโอโซน.....	15
2.5 แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ ($D, 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) และ ค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่ ($E_D / R_g, 103\text{K}$) สำหรับแก๊สที่อุณหภูมิ 298 K.....	17
2.6 แสดงค่าการละลาย ($S, 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/cm}^3 \text{ Pa}$) และ ค่าพลังงานความร้อนของการดูดซึม ($\Delta H_s / R_g, 10^3 \text{ }^\circ\text{K}$) สำหรับแก๊สที่อุณหภูมิ 298 K.....	19
4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่คำนวณจาก M.Ohshima และจากทฤษฎี.....	29
4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่จากสมการที่ (4.6)	39
ก-1 ข้อมูลการทดลองวัดค่า Swelling Factor ของยางธรรมชาติโดยใช้ Supercritical Carbondioxide ทำการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิจาก 40 เป็น 50 60 และ 70 °C ที่ความดันคงที่ 1600 psi.....	48
ก-2 ความหนาของยางก่อนและหลังทำการทดลองที่เวลา 100 นาทีที่อุณหภูมิ 40 50 60 และ 70 °C ที่ความดันคงที่ 1600 psi.....	49
ข-1 ข้อมูลการวัดปริมาณ โอโซนที่ 40 °C ให้ความเข้มข้น KI 2 M , ความเข้มข้น $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001 M และปริมาณแก๊สออกซิเจนจาก 0.25 เป็น 0.40 และ 0.60 กรัม	52
ข-2 ข้อมูลการวัดปริมาณ โอโซนที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนคงที่ 0.40 กรัมให้ ความเข้มข้น KI 2 M ความเข้มข้น $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001 M และจาก 40 เป็น 50 และ 60 °C	52

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการ Depolymerization ของยางธรรมชาติ.....	8
2.2 แผนภาพอุณหภูมิ – ปริมาตรแสดงบริเวณสถานะและกระบวนการเปลี่ยนสถานะ ของสารบริสุทธิ์	9
2.3 แสดงกลไกการเกิดการเสื่อมสภาพของ Purified Natural Rubber (PNR).....	21
3.1 อุปกรณ์วัดความหนืด (Ubbelohde Viscometer).....	23
3.2 การประกอบภาชนะทนความดันสูง.....	25
3.3 กระบวนการทดลอง.....	25
4.1 รูปแสดงการบวมตัวของยางที่เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ 60 °C	27
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Swelling Factor กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	28
4.3 ผลของ Swelling Factor (100 นาที) กับที่อุณหภูมิต่างๆ.....	29
4.4 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณไอโซนที่ผลิตได้โดยใช้รังสียูวีกระตุ้น ที่ปริมาณ ออกซิเจนคงที่ 0.4 กรัม.....	31
4.5 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อการสังเคราะห์ไอโซนที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C	32
4.6 น้ำหนักโมเลกุลที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อน้ำหนักยางต่างที่อุณหภูมิคงที่ 50 °C.....	33
4.7 น้ำหนักโมเลกุลกับอัตราส่วนออกซิเจนต่อน้ำหนักยางที่อุณหภูมิต่าง ๆ.....	34
4.8 ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมและปราศจาก คาร์บอนไดออกไซด์ กับอัตราส่วนออกซิเจนที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C	36
4.9 ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมและปราศจาก คาร์บอนไดออกไซด์ กับอัตราส่วนออกซิเจนที่อุณหภูมิคงที่ 50 °C	38
4.10 แสดงความสัมพันธ์ของตัวแปร C และ a ในสมการที่ (6) ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	39
4.11 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลที่อุณหภูมิต่าง.....	40
4.12 ผลของอุณหภูมิต่อน้ำหนักโมเลกุล.....	41
ก-1 แสดงผลการพล็อตระหว่าง $\ln\left(\frac{\pi^2}{6}\left[1-\frac{\theta(t)-1}{\theta(\infty)-1}\right]\right)$ กับ เวลา t (นาที).....	49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค-1 สารละลายยางธรรมชาติ.....	54
ค-2 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O ₂) และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (SC-CO ₂) ที่อุณหภูมิ 40 °C	54
ค-3 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน(O ₂) และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (SC-CO ₂) ที่อุณหภูมิ 50 °C	55
ค-4 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O ₂) ที่อุณหภูมิ 50 °C	55
ค-5 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O ₂) ที่อุณหภูมิ 50 °C	56



คำอธิบายสัญลักษณ์

C	คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (g/cm^3)
D	คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2/s)
D_0	คือ ค่าพรีเอ็กโพเนนเชียลเฟกเตอร์
E_D	คือ ค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่ (cm^2/s)
ΔH_s	คือ ค่าความร้อนของการดูดซับ (K)
K_m	คือ ค่าคงที่เอมไพริคัล
L_0	คือ ความหนาของยางที่เวลาเริ่มต้น (mm)
L	คือ ความหนาของยางที่เวลาใดๆ (mm)
M	คือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (g/mol)
M_w	คือ น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (g/mol)
M_t	คือ จำนวนแก๊สทั้งหมดที่ถูกดูดซับที่เวลา (mol)
M_∞	คือ จำนวนแก๊สที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุล (mol)
P	คือ ความดันย่อย (Partial Pressure) (psi)
R_g	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{k}$)
S_0	คือ ค่าพรีเอ็กโพเนนเชียลเฟกเตอร์
S	คือ ค่าการละลายของแก๊สในพอลิเมอร์ ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\cdot\text{Pa}$)
t_C	คือ เวลาที่สารละลายไหลผ่านจุดจุดหนึ่ง (Outflow Time) (นาที)
t_0	คือ เวลาที่ตัวทำละลายไหลผ่านจุดจุดหนึ่ง (Outflow Time) (นาที)
T	คือ อุณหภูมิ (K)
V_A	คือ ปริมาตรของแก๊สที่ละลายในพอลิเมอร์ต่อปริมาตรของสารละลาย (cm^3)
V_p	คือ ปริมาตรของพอลิเมอร์ต่อปริมาตรของสารละลาย (cm^3)

สัญลักษณ์กรีก

ε/k	คือ Lennard - Jonse Temperature (K)
$\theta(t)$	คือ ค่า Swelling Factor ที่เวลาใดๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายสัญลักษณ์ (ต่อ)

η_c	คือ ความหนืดของสารละลาย (Poise)
η_0	คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (Poise)
η_r	คือ ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative Viscosity)
η_{sp}	คือ ความหนืดจำเพาะ (Specific Viscosity)
ρ_c	คือ ความหนาแน่นของสารละลาย (g/cm^3)
ρ_0	คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย (g/cm^3)
$\alpha(t)$	คือ สัดส่วนของการแตกพันธะ (fraction of bonds broken)
$\theta(\infty)$	คือ ค่า swelling Factor ที่เวลาขงอิมตัว



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของโครงการ

ประเทศต่างๆ ทั่วโลกประสบกับภาวะวิกฤตด้านพลังงาน เนื่องจากแหล่งพลังงานสำรองต่างๆ มีปริมาณลดลง ทั้งนี้ผลกระทบมิได้มีแต่ด้านพลังงานเท่านั้น แต่ยังรวมไปถึงสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอีกด้วย ซึ่งปัจจุบันอุตสาหกรรมปิโตรเคมีเกือบทั้งหมดต้องพึ่งจากแหล่งวัตถุดิบจากน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นความสนใจในเรื่องแหล่งพลังงานใหม่จึงมุ่งเน้นไปด้านการพัฒนาและสร้างนวัตกรรมเพื่อหาวัสดุที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และเริ่มมีการหาสารมาทดแทนสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งสารที่สามารถใช้ผลิตทดแทนได้ก็คือยางธรรมชาติ

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติมากเป็นอันดับ 1 ของโลกมานานหลายปีแล้ว แต่เกือบทั้งหมดเป็นการส่งออกในรูปยางดิบราคาถูก ขณะที่การนำยางธรรมชาติไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์มีเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ของยางที่ผลิตได้เท่านั้น ซึ่งคู่แข่งสำคัญของยางธรรมชาติของเรา กลับไม่ใช่ยางธรรมชาติจากประเทศเพื่อนบ้าน แต่กลับเป็นผลิตภัณฑ์ "ยางสังเคราะห์" ซึ่งมีลักษณะทางเคมีคล้ายคลึงกับยางธรรมชาติ สามารถทำให้คงรูปโดยใช้ กำมะถันเกิดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated Hydrocarbon) ส่วนประกอบหลักของสารเหล่านี้ส่วนใหญ่เป็นผลพลอยได้จากปิโตรเลียม เนื่องจากการสังเคราะห์ทางเคมีสามารถกำหนดสมบัติตามที่ต้องการได้ โดยทั่วไปยางสังเคราะห์ซึ่งผ่านกระบวนการทำให้สุกแล้วจะแบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ๆ ตามการใช้งานได้สามชนิดคือ ชนิดทั่วไป ชนิดทนน้ำมัน และชนิดพิเศษ เนื่องจากยางสังเคราะห์แต่ละชนิดมีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป เมื่อนำมาใช้ล้วนๆ หรือนำมาผสมกับยางธรรมชาติแล้วจะได้คุณสมบัติเป็นยางที่มีความยืดหยุ่นสูงกว่ายางธรรมชาติ แต่การนำยางธรรมชาติมาเป็นสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้นจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของยางก่อน เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างสายโซ่โมเลกุลยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้ ดังนั้นจึงได้มีความพยายามพัฒนา

วิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเพื่อที่จะเป็นทางเลือกหนึ่งในการใช้เป็นแหล่งไฮโดรคาร์บอนสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

วิธีการทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงสามารถทำได้ 2 วิธีคือ ทางกายภาพ และทางเคมี โดยใช้เปปไทเซอร์ (Peptizer) แต่ในการศึกษานี้จะใช้วิธีทางเคมีโดยใช้ออกซิเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง

มีการนำคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมาใช้ร่วมกับกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เนื่องจากข้อดีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ช่วยเพิ่มอัตราการแพร่ของสารและทำให้ยางเกิดการบวมตัว (Swelling) ทำให้มีผลต่ออัตราการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ดังนั้นการศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีต่อการบวมตัว และการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จึงจำเป็นอย่างยิ่งต่อการนำไปพัฒนากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อไป

1.2 แนวคิดในการทำโครงการ

เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์มีโครงสร้างสายโมเลกุลยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูงจึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้โดยตรง จึงต้องใช้กระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งโดยทั่วไปจะประกอบด้วย กระบวนการเชิงกล (Mechanical) เชิงความร้อน (Thermal) การใช้สารเคมีย่อยยาง (Chemical Peptizers) และกระบวนการทางโฟโตเคมี (Photochemical) เช่น UV-Ozonation เป็นต้น โดยสองวิธีแรกนั้นเป็นกระบวนการลดน้ำหนักทางกายภาพ ด้วยการใช้เครื่องจักรสำหรับผสมยางทั่วไปเช่น เครื่องบดนวดยางชนิดสองลูกกลิ้ง และเครื่องผสมยางแบบแบนบุรี (Banbury) เป็นต้น การลดน้ำหนักโมเลกุลเชิงกลจากการตัดหรือบดเพื่อให้พันธะของยางขาดออกจากกันจะเกิดขึ้นพร้อมกับกระบวนการทางความร้อน โดยพลังงานความร้อนทำให้เกิดการสลายพันธะ ซึ่งการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีนี้พลังงานจากภายนอกมาใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลยางจัดเป็นต้นทุนในการผลิต และไม่สามารถควบคุมน้ำหนักของโมเลกุลได้ดีเนื่องจากขั้นตอนในการสลายพันธะจะเกิดขึ้นแบบสุ่ม สำหรับวิธีการใช้สารเคมีย่อยยางสามารถใช้ร่วมกับขั้นตอนในข้างต้นด้วยการเติมสารเคมีในเครื่องผสมโดยสารเคมีช่วยเร่งให้เกิดการสลายตัวของพันธะในโครงสร้างของยางธรรมชาติ และยังช่วย

ป้องกันไม่ให้โมเลกุลที่ยังไม่เสถียรกลับมารวมตัวกันอีกหลังจากผ่านขั้นตอนการสลายพันธะอีกด้วย การใช้สารเคมีอย่างช่วยทำให้ลดเวลาการบดขยง และยังให้ประสิทธิภาพในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้ดี แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารเคมีจะส่งผลกระทบต่อทำให้มีปัญหาจากสารเคมีตกค้างเนื่องจากทำปฏิกิริยากันไม่หมด ทำให้มีผลต่อการนำยางธรรมชาติไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตในขั้นตอนต่อไป ส่วนกระบวนการย่อยยางโดยใช้เทคนิคทางโฟโตเคมี ซึ่งจัดเป็นเทคนิคใหม่ในปัจจุบันเป็นการสลายพันธะของยางด้วยรังสียูวีที่มีพลังงานสูงร่วมกับการเติมโอโซนและออกซิเจน ซึ่งจะช่วยให้พอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและเกิดเป็นอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบ Depolymerization ได้เป็นอย่างดีที่อุณหภูมิไม่สูงมาก ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงเป็นอย่างมาก ไม่ทำให้สีของยางเปลี่ยนแปลงมากและไม่ทำให้เกิดสารตกค้างในผลิตภัณฑ์อีกด้วย

จากที่กล่าวมาข้างต้นในโครงการนี้จะศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางโดยใช้กระบวนการทางโฟโตเคมี โดยใช้โอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของโอโซนจะทำบริเวณรอบๆภายนอกของยางธรรมชาติเท่านั้นแต่ในโครงการนี้จะใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพิ่มอัตราการแพร่ของโอโซนในยางธรรมชาติ เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน รวมทั้งช่วยเพิ่มความสามารถในการควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยาง นอกจากนี้การใช้โอโซนซึ่งเป็นสารที่ไม่เสถียรในสภาวะปกติ จึงสามารถสลายตัวได้ง่ายทำให้ไม่เกิดการตกค้างในผลิตภัณฑ์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.3.1 ศึกษาความสัมพันธ์ของการแพร่และการบวมตัวของยางธรรมชาติในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
- 1.3.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจากโอโซนในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
- 1.3.3 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุล

1.4 ขอบเขตของโครงการ

- 1.4.1 การสังเกตพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติ จากภาชนะทนแรงดันสูง (High Pressure Vessel) ความดันคงที่ 1600 psi อุณหภูมิ 40 -70 °C
- 1.4.2 คำแนะนำสัมประสิทธิ์การจากแพร่จากการบวมตัวของยางธรรมชาติ โดยความสัมพันธ์ของ M. Ohshima
- 1.4.3 ศึกษาผลของความดันคงที่ 1600 psi อุณหภูมิ 40 – 70 °C อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักออกซิเจนต่อน้ำหนักยาง 0 -15 ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถนำผลการทดลองที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติได้เพื่อเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติ
- 1.5.2 เพื่อพัฒนาขั้นตอนการผลิตในระดับกึ่งอุตสาหกรรมเพื่อเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติ
- 1.5.3 สร้างความรู้และเทคโนโลยีที่สามารถนำไปสู่การวิจัยต่อยอดและใช้ได้จริง
- 1.5.4 เป็นทางเลือกใหม่ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในอนาคต

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติของยางธรรมชาติ [1]

2.1.1 สมบัติทางเคมี

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหน่วยย่อยแต่ละหน่วยประกอบด้วยคาร์บอน 5 อะตอม และไฮโดรเจน 8 อะตอม มีสูตรเคมีคือ C_5H_8 เรียกชื่อทางเคมีว่า ไอโซพรีน (Isoprene) โครงสร้าง 1 โมเลกุลประกอบด้วยหน่วยไอโซพรีนที่ต่อกันเป็นสายเส้นตรงแบบซิส (Linear Cis 1,4 Polyisoprene) ประมาณ 3,000 ถึง 5,000 หน่วย มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 200,000 ถึง 400,000 กรัมต่อโมลของยางธรรมชาติ และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ซึ่งทำให้ยางธรรมชาติมีลักษณะกระบวนการแปรรูปที่ดีเลิศ (Excellent Process Behavior) ยางธรรมชาตินอกจากประกอบด้วยสารไฮโดรคาร์บอนแล้ว ยังมีสิ่งเจือปนอื่น ประมาณ 5% ด้วย ได้แก่ สารโปรตีน เถ้า สารที่สกัดได้ด้วยอะซิโตน (Acetone Extractables) และความชื้น

2.1.2 สมบัติทางกายภาพ

ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.934 ที่ 20 °C และเพิ่มสูงขึ้นเมื่อทำให้ยางเย็นจนแข็งตัวหรือเมื่อยืดยาง มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature ; Tg) ประมาณ -70 °C คือยางจะเปลี่ยนจากมีความยืดหยุ่นเป็นแข็งและแตกได้คล้ายแก้ว ยางธรรมชาติมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงโดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Specific Resistivity) ประมาณ $1 \times 10^5 - 2 \times 10^5$ ohms-cm อย่างไรก็ตามปัจจัยที่เป็นตัวแปรของสมบัติทางไฟฟ้าของยางธรรมชาติขึ้นอยู่กับสิ่งเจือปนที่ละลายน้ำได้ที่มียูในยาง

2.1.3 ยางธรรมชาติเหลว (Liquid Natural Rubber – LNR)

ยางธรรมชาติเหลวเป็นผลิตภัณฑ์ที่มาจากการตัดขาดสายโซ่ของยางธรรมชาติ (Depolymerisation) โดยอาศัยความร้อนหรือปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลของยางเกิดการสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือ เป็นกระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลของที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่น้อยลง โดยยางธรรมชาติเหลวจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่ากว่า 100,000 กรัมต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

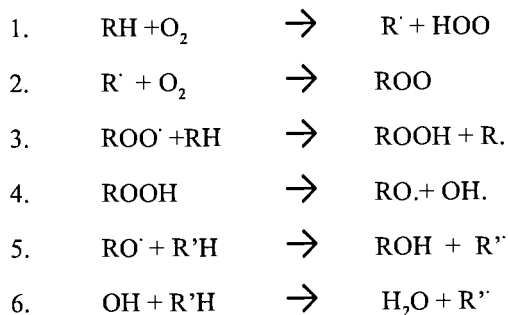
โมล ของยางธรรมชาติ และมีความหนืดต่ำที่ 1,500 พอยส์ (Poise) และอุณหภูมิต่ำกว่า 100 °C สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยาง (Latex) และยางแห้ง ยางธรรมชาติเหล่านี้จะประกอบด้วยโมโนเมอร์ชนิดเดียวกับยางธรรมชาติคือ (Cis1, 4 Polyisoprene) และมีองค์ประกอบอื่นๆ เหมือนกับยางธรรมชาติ ได้แก่ สี กลิ่น ลักษณะทางกายภาพ สมบัติการใช้งาน อีกทั้งยังมีความหนาแน่น ระดับของความไม่อิมิตัวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, Tg) เท่ากับยางธรรมชาติอีกด้วย

2.2 การเสื่อมสภาพของยางหรือออกซิเดชัน [2]

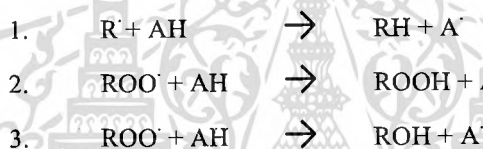
เมื่อยางสัมผัสกับอากาศ ออกซิเจนในอากาศจะทำปฏิกิริยากับโครงสร้างทางเคมีของยาง เรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลขนาดเล็กจำนวนมากที่มาเรียงต่อกันคล้ายกับสายโซ่ขาดออกจากกัน (Chain Scission) ส่งผลให้ยางมีความแข็ง (Hardness) และความตึงตัว (Stiffness) ลดลง ในขณะที่เดียวกันออกซิเดชันก็ทำให้โครงสร้างทางเคมีของยาง(ยางดิบ) เกิดการเชื่อมโยงระหว่างกัน (Crosslinking) ได้เช่นเดียวกัน หรือ ในกรณีที่ยางซึ่งผ่านการคงรูปด้วยกำมะถัน ก็จะทำให้โครงสร้างทางเคมีของยางนั้น เกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ยางมีความแข็ง และความตึงตัวเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งเปราะในที่สุด เมื่อมีอายุการใช้งานมากขึ้น การเกิด Chain scission และ Crosslinking ของโครงสร้างทางเคมีของยาง ซึ่งมักจะเกิดขึ้นพร้อมๆกันทั้งนี้ขึ้นอยู่กับว่ากระบวนการใดจะเกิดขึ้นมากกว่ากัน และส่งผลให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปในที่สุด อุณหภูมิที่สูงขึ้น (Elevated Temperature) จะทำให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางเร็วขึ้น และเป็นการเร่งการเสื่อมสภาพของยางให้เร็วขึ้น กระทำภายใต้บรรยากาศของออกซิเจนที่มีความดันสูง (Extent of Oxidation) โดยวัดการดูดกลืนออกซิเจนของยางธรรมชาติที่ผ่านการคงรูป ซึ่งอบภายใต้บรรยากาศออกซิเจนที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำยางที่ ผ่านการอบมาทดสอบความตึงตัว การเสื่อมสภาพของยางพบในยางที่มีพันธะคู่หลงเหลืออยู่ในโมเลกุลภายหลังการคงรูปแล้ว

2.2.1 การเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเดชัน (Oxygen degradation)

ยางคงรูปที่มีพันธะคู่หลงเหลืออยู่ใน โมเลกุลสามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxydation Reaction) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่เกิดผ่านอนุมูลอิสระ (Free Radical) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดในระหว่างการออกซิเดชันคือ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) ซึ่งจะแตกตัวต่อไปให้อนุมูลอิสระที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไปดังสมการต่อไปนี้



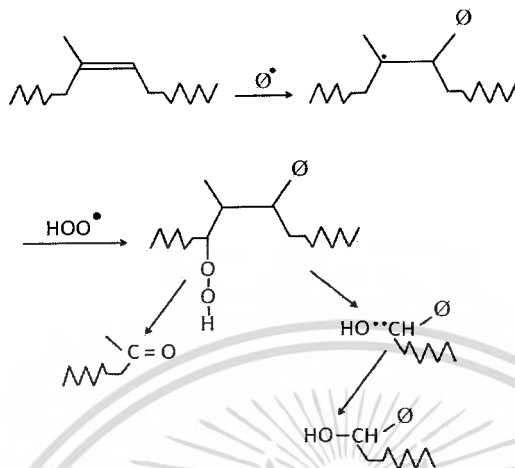
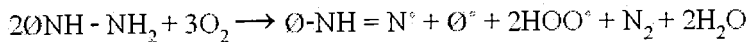
การหยุดปฏิกิริยาถูกโซ่ดังกล่าวสามารถกระทำได้โดยการเติมสารป้องกันการเสื่อมสภาพลงไปเพื่อจับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นหรือเพื่อทำให้ไฮโดรเพอร์ออกไซด์ที่เกิดแตกตัวต่อไปเป็นส่วนที่ไม่เป็นอันตรายต่อการเสื่อมสภาพของยางแสดงดังสมการข้างล่าง (A' เป็นอนุมูลอิสระที่ไม่เป็นอันตรายต่อยาง)



อนุมูลเป็นอีกปัจจัยสำคัญที่เร่งปฏิกิริยาออกซิเดชัน การเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากออกซิเจนทำให้ยางอ่อนลงเพราะโมเลกุลถูกตัดขาด

2.2.2 ปฏิกิริยาการแตกออกของพอลิเมอร์ (Depolymerization) [3]

Depolymerization เป็นปฏิกิริยาการแตกตัวของพอลิเมอร์ โมเลกุลใหญ่ออกเป็นพอลิเมอร์โมเลกุลเล็ก (monomer) ในงานวิจัยของ A. Ibrahim และคณะอธิบายกลไกการแตกตัวของพอลิเมอร์ (Depolymerization) ของยางธรรมชาติ โดยมี Oxygen – Phenylhydrazine เป็นตัว Oxidising Agent สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกการ Depolymerization ของยางธรรมชาติ

โดยยางที่ผ่านการ Depolymerization จะเป็นยางที่มีมวลโมเลกุลต่ำหรือที่เรียกว่า ยางธรรมชาติเหลว จึงเหมาะสมในการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม คือ เป็นสารช่วยในกระบวนการผลิต (Processing Aids) ที่ใช้ปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์ เช่น ผสมในยาง SBR หรือยาง BR เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติในด้านความเหนียวให้ต่ำลง หรือช่วยผสมพอลิเมอร์แต่ละชนิดให้เข้ากันได้ง่าย ใช้ในการผลิตกาวหรือสารที่ใช้ยึดติดต้องเป็นยางที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเพื่อที่จะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายและมีความเหนียวที่ไม่มากเกินไป หรือน้ำยางธรรมชาติเหลวไปทำปฏิกิริยา Epoxidation จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นยางเรซิน (Liquid Epoxidised Natural Rubber – LENR) ที่สามารถแลกเปลี่ยนประจุได้ซึ่งจะใช้ในการบำบัดน้ำเสียเป็นต้น

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต [4]

ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) เริ่มได้รับความสนใจตั้งแต่ต้นศตวรรษที่ 1,800 เมื่อ Baron Cagniard De La Tour ค้นพบจุดวิกฤต (Critical Point) ของสารประกอบโดยที่จุดวิกฤตนี้สารที่มีสถานะเป็นของเหลวอัดตัวและไออัดตัวจะมีสมบัติเหมือนกัน สำหรับสารต่างชนิดกันจะมีภาวะที่จุดวิกฤตแตกต่างกันออกไป เมื่อให้ความร้อนแก่สารที่มีภาวะเหนือจุดวิกฤต จะไม่พบการเปลี่ยนสถานะโดยจะสังเกตเห็นได้แต่เพียงว่าปริมาณจำเพาะของสารมีการเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะต่างๆ

สมบัติ	แก๊ส	ของไหลวิกฤต	ของเหลว
อุณหภูมิ (°C)	15-30	$T_c = 32$	15 – 30
ความดัน (MPa)	0.1	$P_c = 28.0$	0.1
ความหนาแน่น (g/cm ³)	0.0006-0.002	0.4 – 0.9	0.6 – 1.6
ความหนืด (μPa.s)	10-30	30 – 90	200 – 3000
สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm ³ /sec)	0.1-0.4	0.2	$0.2 \times 10^5 - 2 \times 10^5$

จากตารางที่ 2.1 พบว่าของไหลเหนือวิกฤตมีสมบัติบางประการอยู่ระหว่างสถานะแก๊ส เมื่อพิจารณาสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 32 °C และความดัน 28 MPa พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความหนาแน่นที่สูงใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในภาวะของเหลว ดังนั้นจึงทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและความสามารถในการละลาย หรือการสกัดตัวทำละลายของเหลวทั่วไปสูงและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตยังมีความหนืดที่ต่ำใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในสถานะแก๊ส จึงทำให้มีความสามารถในการแพร่หรือการถ่ายเทมวลที่รวดเร็วในลักษณะของแก๊สทั่วไป

จากสมบัติการเป็นตัวทำละลายอย่างดีของของไหลเหนือวิกฤตที่กล่าวมาทำให้มีการนำของไหลเหนือวิกฤตมาประยุกต์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและในปริญญานิพนธ์ต่างๆ เช่น การสกัดเอาสารที่ต้องการออกจากพืชด้วยเทคนิคการสกัดด้วยของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid Extraction , SFE) ซึ่งสามารถสกัดเอาสารที่ต้องการออกมาได้ง่าย และมีความปลอดภัยแก่ผู้บริโภคมากกว่าการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากไม่สามารถแยกตัวทำละลายอินทรีย์ออกมาได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้มีตัวทำละลายอินทรีย์ตกค้างอยู่ นอกจากนั้นยังได้นำของไหลเหนือวิกฤต มาใช้วิเคราะห์สารโดยใช้วิธีโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography, SFC)

เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารที่เสถียร มีความเฉื่อยต่อการเกิดปฏิกิริยา ไม่เป็นพิษ และที่สำคัญคือสามารถทำให้อยู่ในสภาวะของไหลเหนือวิกฤตได้ง่ายเนื่องจากมีอุณหภูมิวิกฤตค่อนข้างต่ำคือ 31.1 °C ซึ่งล้วนเป็นข้อดีในการเลือกใช้คาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังมีการนำสารอื่นมาทำเป็นของไหลเหนือวิกฤตอีกดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ภาวะวิกฤตของสารชนิดต่างๆ

สาร	สูตรโมเลกุล	อุณหภูมิวิกฤต (°C)	ความดันวิกฤต (MPa)
Ammonia	NH ₃	132.5	11.28
Argon	Ar	-122	4.86
Bromine	Br ₂	311	10.34
Carbon dioxide	CO ₂	31.1	7.39
Chlorine	Cl ₂	144	7.71
Deuterium	D ₂	234.6	1.66
Helium	He	-267.7	0.23
Hydrogen	H ₂	-239.7	1.30
Kypton	Kr	-33.6	5.50
Neon	Ne	-228.5	2.73
Nitrogen	N ₂	-146.8	3.39
Nitrus Oxide	N ₂ O	36.7	7.27
Oxygen	O ₂	-118.2	5.08
Sulfer Dioxide	SO ₂	157.7	7.88
Water	H ₂ O	374.3	22.09
Xenon	Xe	16.8	5.88

2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุล [6 7]

วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายวิธีหนึ่งคือ การวัดความหนืด เนื่องจากเป็นวิธีที่ทำได้ง่ายและรวดเร็ว จากการพิจารณาการไหลของของเหลวในท่อทรงกระบอกซึ่งจะพบว่าของเหลวที่อยู่บริเวณจุดศูนย์กลางของท่อจะไหลเร็วที่สุดและความเร็วของของเหลวที่จุดอื่นๆที่อยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางจะลดลงเรื่อยๆจนเป็นศูนย์ที่ผนังท่อ หากพิจารณาการไหลของของเหลวที่ประกอบด้วยชั้นของเหลวหลายๆชั้น ไหลผ่านกันโดยมีความเร็วไม่เท่ากัน เนื่องมาจากแรงเสียดทานภายในของแต่ละชั้น นอกจากนี้ของเหลวต่างชนิดกันจะมีอัตราการไหล

ภายในท่อเดียวกันต่างกัน จากสมบัติแรงต้านการไหลของของเหลวที่เรียกว่า ความหนืด (Viscosity) ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ η ส่วนความหนืดสัมบูรณ์ (Absolute Viscosity) ของของเหลวนิยามว่าเป็น “แรงที่ทำให้พื้นที่ 1 หน่วยเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 1 หน่วยเมื่อเทียบกับระนาบอื่นที่อยู่ห่างกัน 1 หน่วย”

โดยทางปฏิบัติแล้ว การหาความหนืดสัมบูรณ์ของของเหลวนั้นกระทำได้ยากส่วนใหญ่จะนำเสนอในรูปของการเปรียบเทียบในเทอมของ ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative Viscosity) η_r มีความสัมพันธ์แสดงดังสมการที่ (2.1)

$$\eta_r = \eta_c / \eta_0 \quad (2.1)$$

เมื่อ η_r คือ ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative Viscosity)
 η_c คือ ความหนืดของสารละลาย
 η_0 คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์

สำหรับการละลายและตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากันไหลผ่านท่อทรงกระบอกที่มีรัศมีเท่ากัน สามารถคำนวณความหนืดสัมพัทธ์ได้จากความสัมพันธ์แสดงดังสมการที่ (2.2)

$$\eta_r = \rho_c t_c / \rho_0 t_0 \quad (2.2)$$

เมื่อ ρ_c คือ ความหนาแน่นของสารละลาย
 ρ_0 คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย
 t_c คือ เวลาที่สารละลายไหลผ่านจุดจุดหนึ่ง (Outflow Time)
 t_0 คือ เวลาที่ตัวทำละลายไหลผ่านจุดจุดหนึ่ง (Outflow Time)

ความหนืดของของเหลวขึ้นอยู่กับรูปร่างของโมเลกุล และแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของของเหลว สำหรับพอลิเมอร์ ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ขนาดรูปร่าง และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยปกติความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะสูงกว่าความหนืดของสารละลายบริสุทธิ์ และเรียกความหนืดที่เพิ่มขึ้นของตัวทำละลายเนื่องจากพอลิเมอร์ที่ถูกละลายอยู่ในนี้ว่า ความหนืดจำเพาะ (Specific Viscosity) η_{sp} มีความสัมพันธ์แสดงดังสมการที่ (2.3)

$$\eta_{sp} = (\eta_c - \eta_0)/\eta_0 = \eta_r - 1 \quad (2.3)$$

เมื่อ η_{sp} คือ ความหนืดจำเพาะ (Specific Viscosity)

ความหนืดจำเพาะ η_{sp} จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น Staudinger เสนอว่าสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้จากอัตราส่วนความหนืดจำเพาะต่อความเข้มข้น η_{sp}/C และเรียกอัตราส่วนนี้ว่า ความหนืดลด (Reduced Viscosity) สำหรับสารละลายที่เจือจางมากๆค่าความหนืดลดสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลของ Staudinger แสดงดังสมการที่ (2.4)

$$\eta_{sp}/C = K_m M \quad (2.4)$$

เมื่อ K_m คือ ค่าคงที่เอมไพริคัล
 M คือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์
 C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย

โดย K_m คือค่าคงที่เอมไพริคัล ซึ่งหาได้จากการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ด้วยวิธีการลดลงของจุดเยือกแข็ง การวัดความดันออสโมติกและอื่นๆ เนื่องจากความหนืดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและการวัดความหนืดสัมพันธ์ ของสารละลายที่เจือจางมากๆจึงหาได้จากการต่อกราฟของ η_{sp}/C กับ C ไปที่ $C = 0$ เรียกความหนืดที่ได้จากการต่อกราฟ (Extrapolation) ของ η_{sp}/C กับ C ไปที่ $C = 0$ ว่าความหนืดที่แท้จริง (Intrinsic viscosity) $[\eta]$ ซึ่งมีหน่วยเป็นไปตามหน่วยของ C

Chien Jen – Yuan และคณะ ได้ทำการศึกษาความถูกต้องของสมการ (2.4) พบว่าใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำๆประมาณ 2,000-3,000 เท่านั้น สำหรับพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูงๆค่าที่คำนวณจะผิดไปและค่า K_m จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

Mark – Houwink - Sakurada ได้เสนอสมการเอมไพริคัลแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[\eta]$ กับน้ำหนักโมเลกุลสำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักสูงๆไว้ดังนี้

$$[\eta] = KM^a \quad (2.5)$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่

โดยปกติ a มีค่าอยู่ในช่วง 1.0 – 1.5 สำหรับระบบของพอลิเมอร์กับตัวทำละลายหนึ่งๆ ค่า a จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 10^4 ถึง 10^7 (กรัมต่อโมลของพอลิเมอร์) สามารถใช้ค่า a เดียวกันได้ โดยค่า a และ K ขึ้นอยู่กับระบบพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ดังแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงค่า K และ a ของระบบต่างๆ

Polymer	Solvent	Temperature	$K \times 10^3$	a	Molecular weight Range ($M \times 10^3$)
		(°C)	(ml/g)		
Poly(isoprene)	Benzene	30	18.5	0.740	8 – 28
	Cyclohexane	27	30.0	0.700	
	Toluene	25	50.2	0.667	7 – 100
Poly(vinyl alcohol)	Water	25	20.0	0.760	0.6 – 2.1
Poly(vinyl chloride)	Chlorobenzene	30	77.2	0.590	3 – 19
	Cyclohexane	25	12.3	0.830	3 - 14

2.5 โอโซน (Ozone) [8 -9]

2.5.1 สมบัติของโอโซน

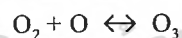
มีการใช้โอโซนเป็นครั้งแรกในประเทศฝรั่งเศสในโรงงานผลิตน้ำประปา ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1900 และในปัจจุบันการใช้โอโซนมีมากขึ้น และนับวันจะมีมากขึ้นเรื่อยๆ แม้กระทั่งในสระว่ายน้ำ ก็มีการใช้โอโซนช่วยฆ่าเชื้อโรคในน้ำ ช่วยกำจัดกลิ่นและรสช่วยกำจัดสีได้และยังกำจัดสารอินทรีย์ที่ย่อยสลายยากได้อีกด้วย

โอโซนอยู่ในรูปสารประกอบของออกซิเจน มีสัญลักษณ์ทางเคมีคือ O_3 เป็นแก๊สที่ไม่มีสี มีกลิ่นเฉพาะตัว ไม่เสถียร สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างแรงกับสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ โดยโอโซนมีคุณสมบัติทางกายภาพของโอโซนสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของโอโซน

คุณสมบัติทางกายภาพ	
น้ำหนักโมเลกุล	48 g/mol
จุดเดือด (ที่ความดัน 1 บรรยากาศ)	-111.9 °C
จุดหลอมเหลว	-192.7 °C
อุณหภูมิวิกฤต	-12.1 °C
ปริมาตรวิกฤต	0.147 dm ³ /mol
ความดันวิกฤต	54.6 atm
ความหนาแน่น (แก๊สที่ 0 °C)	2.144 g/dm ³
ความหนาแน่น (ของเหลวที่ -183 °C)	1.57 g/cm ³
ความตึงผิว (ที่ -183 °C)	38.4 dyne/cm
ความหนืด (ของเหลวที่ -183 °C)	1.55 centipoise
เอนทาลปีของการระเหย (-222 °C)	75.6 cal/g
สามารถดูดกลืนรังสียูวีได้ดีที่สุดที่ความยาวคลื่น	254 nm

โดยทั่วไปปฏิกิริยาการเกิดโอโซนเกิดจากโมเลกุลของออกซิเจนได้รับพลังงานแล้วแตกตัวเป็นอะตอมของออกซิเจนอิสระและเกิดปฏิกิริยารวมตัวกับโมเลกุลของออกซิเจนเกิดเป็นโอโซนดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



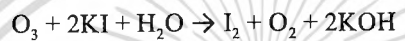
ปฏิกิริยาการเกิดโอโซนเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ และจากปฏิกิริยาจะมีความร้อนเกิดขึ้นด้วย ซึ่งปฏิกิริยาการผันกลับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 35 °C ทำให้แก๊สโอโซนไม่เสถียรสลายตัวได้ง่าย

2.5.2 การวัดปริมาณโอโซน

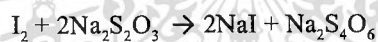
ความเข้มข้นของโอโซนเปลี่ยนแปลงไปตลอดเวลา นับตั้งแต่มีการผลิตจากเครื่องผลิตจึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการวัดความเข้มข้นที่แท้จริงของแก๊สโอโซนด้วยการวิเคราะห์ปริมาณโอโซน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวัดปริมาณ โอโซน ด้วยวิธีทางเคมีที่เรียกว่า ไอโอดิเมตริก (Iodometric method) เป็นวิธีที่นิยมใช้เนื่องจากมีข้อทริกคือราคาไม่แพง เป็นวิธีที่สามารถคำนวณหาความเข้มข้นของโอโซนที่อยู่ในสถานะแก๊ส หรือสถานะของเหลว มีหลักการคือใช้สารละลายที่มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับ โอโซน สำหรับวิธีการวัดความเข้มข้นของโอโซนในของเหลวจะใช้โอโซนผ่านเข้าไปในถังปฏิกิริยาที่บรรจุน้ำตัวอย่าง ผสมกับสารโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) เพื่อเป่าให้เกิดฟองผสมกันทั่วทั้งถัง โอโซนเป็นตัวออกซิไดซ์ทำให้เกิดไอโอดีน จากนั้นคำนวณหาปริมาณโอโซนจากการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ ดังแสดงในสมการต่อไปนี้



ไม่มีสี สีเหลืองหรือส้ม



สีเหลืองหรือส้ม ไม่มีสี

จากสมการข้างต้นทั้งสองสมการ สามารถคำนวณหาปริมาณ โอโซนที่ได้จากปริมาตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตได้

2.6 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สในพอลิเมอร์อย่างง่าย [11]

การแพร่ของแก๊สเข้าไปในพอลิเมอร์มีลักษณะคล้ายกับว่าแก๊สมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาอย่างอ่อนๆกับพอลิเมอร์ได้ โดยเรียกพฤติกรรมการแพร่ของแก๊สจะเป็นแบบ Fickian คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ไม่แปรผันตามความเข้มข้นและเวลา แต่แปรผันตามอุณหภูมิเป็นหลัก ซึ่งสามารถอธิบายได้โดยใช้ความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสดังสมการที่ (2.9) และ (2.10)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R_g T}\right) \quad (2.9)$$

และ

$$\log D_0 = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R_g} - 4 \pm 0.4 \quad (2.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ
- D คือ ค่าประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส
 - D_0 คือ ค่าพรีเอ็กโพเนนเชียลเฟกเตอร์
 - E_D คือ ค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่
 - R_g คือ ค่าคงที่ของแก๊ส
 - T คือ อุณหภูมิ

จากสมการของอาร์เรเนียสจะสามารถหาค่าประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สได้โดยการพิจารณาจากค่าความร้อนของระบบซึ่งค่าพรีเอ็กโพเนนเชียลเฟกเตอร์ (D_0) และค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่ (E_D) คือค่าคงที่เฉพาะของระบบพอลิเมอร์แต่ละชนิด มีหน่วยเดียวกับสัมประสิทธิ์การแพร่ (D) โดยในการคำนวณสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D) กับอัตราส่วนระหว่างค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่ (E_D/R_g) แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.5 แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ ($D, 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) และ ค่าพลังงานกระตุ้นของการแพร่ ($E_D/R_g, 10^3 \text{ K}$) สำหรับแก๊สที่อุณหภูมิ 298 K

Gas	N_2		O_2		CO_2	
	D	E_D/R_g	D	E_D/R_g	D	E_D/R_g
Polybutadiene	1.1	3.6	1.5	3.40	1.05	3.65
Polychloroprene	0.24	5.18	0.38	4.74	0.23	5.40
Cis-1,4-polyisoprene	1.1	4.35	1.73	4.03	1.25	4.13
Silicone Rubber	1.5	1.35	25	1.10	15	1.35
HDPE	0.10	4.5	0.17	4.40	0.12	4.25
LDPE	0.35	4.95	0.46	4.80	0.37	4.60
PET	0.0014	5.25	0.0036	5.50	0.0015	5.95
PS	0.06	4.25	0.11	4.15	0.06	4.35
PVC	0.0038	7.45	0.012	6.55	0.0025	7.75
PC	0.015	4.35	0.021	3.85	0.005	4.50
Poly (ethyl methacrylate)	0.17	5.14	0.89	3.82	3.79	3.98
Poly(tetrafluoro ethylene)	0.088	3.60	0.152	3.16	0.095	3.44
Teflon(FEP)	0.0948	4.63	0.184	4.17	0.105	4.40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา หรือต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการละลาย (Solubility, S) คือ ปริมาณของแก๊สที่ละลายในพอลิเมอร์ที่ภาวะสมดุลกับ ความดันย่อย (Partial Pressure, P) ซึ่งสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (2.11)

$$\frac{V_A}{V_P} = S(P)P \quad (2.11)$$

โดย V_A คือ ปริมาตรของแก๊สที่ละลายในพอลิเมอร์
 V_P คือ ปริมาตรของสารละลาย
 S คือ ค่าการละลาย (Solubility)
 P คือ ความดันย่อย (Partial Pressure)

ดังนั้นนิยามค่าการละลายตามความสัมพันธ์ของอาร์รีเนียสแสดงได้ดังสมการ (2.12) และ(2.13)

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{R_s T}\right) \quad (2.12)$$

และ $D = -5.5 - 0.005 \frac{\epsilon}{k}$ (2.13)

เมื่อ S_0 คือ ค่าพรีเอ็กโพเนนเชียลเฟกเตอร์
 ΔH_s คือ ค่าความร้อนของการดูดซับ
 ϵ/k คือ Lennard - Jonse Temperature

ค่าการละลายและพลังงานความร้อนของแก๊สและพอลิเมอร์สามารถแสดงได้ดังตารางที่ (2.6)

ตารางที่ 2.6 ค่าการละลาย (S , 10^{-6} cm² (STP)/cm³.Pa) และ ค่าพลังงานความร้อนของการดูดซึม ($\Delta H_s/R_g$, 10^3 K) สำหรับแก๊สที่อุณหภูมิ 298 K

Gas	N_2		O_2		CO_2		
	Polymer	S	$\Delta H_s/R_g$	S	$\Delta H_s/R_g$	S	$\Delta H_s/R_g$
Polybutadiene		0.44	0.51	0.96	0.14	9.87	-1.26
Polychloroprene		0.36	0.16	0.74	0.25	8.19	-1.15
Cis-1,4-polyisoprene		0.55	0.25	1.02	-0.51	9.20	-1.50
Silicone Rubber		0.81	-	1.26	-	4.30	-
HDPE		0.15	0.24	0.18	-0.20	0.22	-0.66
LDPE		0.23	0.95	0.47	0.30	2.54	-0.05
PET		0.39	-1.37	0.69	-1.56	13.0	-0.66
PS		-	-	0.55	-	6.5	-
PVC		0.23	0.85	0.29	0.14	4.7	-0.94
PC		0.28	-	5.03	-1.55	1.24	-2.62
Poly (ethyl methacrylate)		0.57	-0.25	0.84	0.55	11.3	-0.51
Poly(tetrafluoro ethylene)		1.20	-0.66	2.10	-0.87	9.2	-1.76
Teflon(FEP)		1.25	-0.95	2.02	-1.11	9.08	-1.89

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

M. Oshima, M. Kojima. และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมของ โพลีไอโซพรีนแบบเชื่อมขวาง (PIR) กับคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงอุณหภูมิ 293 - 453 K และช่วงความดันที่ 0.1 - 20 MPa โดยการใช้เครื่องทดสอบความดันสูง เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของค่าสัมประสิทธิ์การบวมตัว (Degree of Swelling) และสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ เทียบกับช่วงของเวลาสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.6) และ (2.7) ตามลำดับ จากนั้นวัดค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยาง โดยใช้เครื่อง Magnetic suspension balance (MSB) โดยได้เปลี่ยนน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์ ภายใต้ความดันและอุณหภูมิ ซึ่งทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าการละลาย และค่าสัมประสิทธิ์การบวมตัว (swelling factor) และพบว่ามีค่าการละลายที่ดีในช่วงความดัน จาก 8 - 13 MPa

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

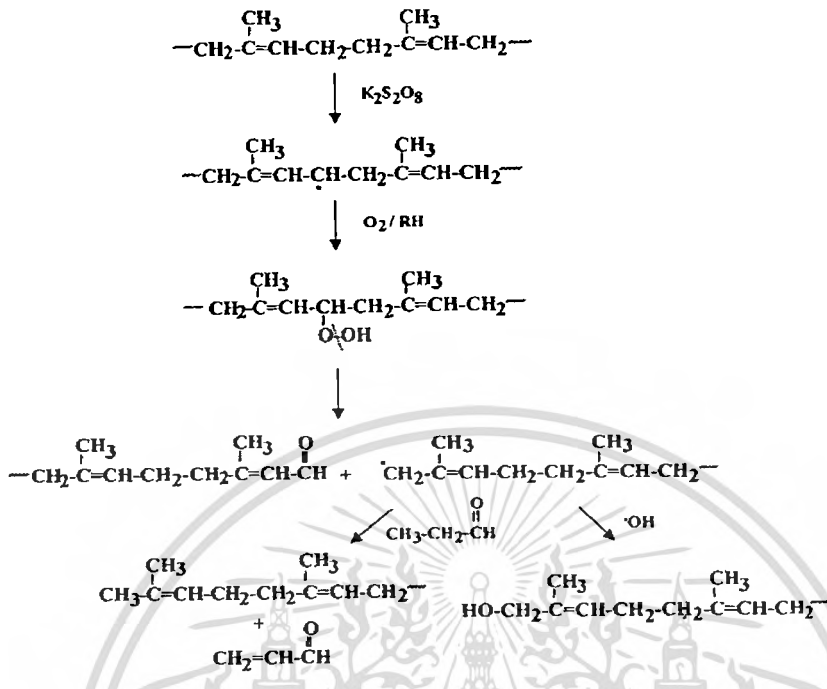
$$\theta(t) = \frac{V}{V_0} = \frac{A \times L}{A \times L_0} = \frac{L}{L_0} \quad (2.6)$$

และ

$$\frac{-D\pi^2 t}{L_0} = \ln \left(\frac{\pi^2}{6} \left[1 - \frac{\theta(t) - 1}{\theta(\infty) - 1} \right] \right) \quad (2.7)$$

- เมื่อ $\theta(t)$ คือ ค่า Swelling Factor ที่เวลาใดๆ
 $\theta(\infty)$ คือ ค่า Swelling Factor ที่เวลาที่ยาวอึดตัว
 D คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
 L_0 คือ ความหนาของยางที่เวลาเริ่มต้น
 L คือ ความหนาของยางที่เวลาใดๆ

Wayakron Phetplaisit และ Pranee Phinyocheep [12] ได้ศึกษาจลนศาสตร์และตัวแปรที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของ Purified Natural Rubber (PNR) เตรียมได้จากนำยางลาเทกซ์เดิมโปรตีนเอนไซม์แล้วปั่นแยกเอาชั้นครีมออกมา โดยตัวแปรที่มีผลต่อการเสื่อมสภาพของ Purified Natural Rubber (PNR) ได้แก่ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) โพรพานอล อัตราส่วนของเนื้อยาง (Dry Rubber Content , DRC) และเวลา ถูกควบคุมไว้ที่ 30 เปอร์เซ็นต์และ 25 ชั่วโมงตามลำดับ และปรับเปลี่ยนปริมาณโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตเป็น 1 2 และ 3 phr โพรพานอล 16 32 และ 62 phr อุณหภูมิ 60 70 และ 80 °C การเสื่อมสภาพของยางนั้นจะทำให้ความหนืดลดลง ซึ่งจะสอดคล้องกับน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง โดยทำการวัดค่าความหนืดด้วย Ubbelohde Viscometer และ ใช้เทคนิควิธี Gel permeation chromatography (GPC) สำหรับวัดน้ำหนักโมเลกุลของยาง ในกลไกในการเสื่อมสภาพ โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตทำหน้าที่เป็นตัวเหนี่ยวนำให้โมเลกุลของยางเกิดอนุมูลอิสระ (free radical) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนทำให้เกิดการแตกพันธะ ใช้โพรพานอลไปทำปฏิกิริยากับตัวอนุมูลอิสระขั้นที่สอง (secondary free radical) เพื่อป้องกันปฏิกิริยารวมตัวกันใหม่แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงกลไกการเกิดการเสื่อมสภาพของ Purified Natural Rubber (PNR)

จลนศาสตร์ของการเสื่อมสภาพแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.8)

$$\alpha(t) = \frac{1}{DP_{n(t)}} - \frac{1}{DP_{n(0)}} = kt \quad (2.8)$$

เมื่อ $\alpha(t)$ คือ สัดส่วนของการแตกพันธะ (fraction of bonds broken)

โดยสมมติฐานของสมการนี้คือ ทุกพันธะสามารถขาดออกจากกันได้ การขาดออกจากกันเป็นแบบสุ่มและใช้กับพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ จะได้ค่า k เท่ากับ 7.34×10^{-2} ที่อุณหภูมิ 70°C ปริมาณ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 1 phr และ โพรพานอล 32 phr และค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) เท่ากับ 76.56 KJ/mol

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงขนาด 0.125 cm^3
- 3.1.2 วาล์วและหัวปรับแรงดัน (Regulator)
- 3.1.3 ปั๊มอัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D)
- 3.1.4 อุปกรณ์วัดความหนืด (Ubbelohde Viscometer)
- 3.1.5 นาฬิกาจับเวลา
- 3.1.6 พิค โคมิเตอร์ (Pyknometer)
- 3.1.7 เทอร์โมคัพเปิล และ ชุดควบคุมอุณหภูมิ
- 3.1.8 ชุดบันทึกอุณหภูมิ (Datalocker)
- 3.1.9 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Mettler Toledo รุ่น XS320011)
- 3.1.10 เครื่องกำเนิดยูวี (Elipar รุ่น FreeLight 2)
- 3.1.11 เครื่องปั่นกวน

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)
- 3.2.2 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 99.85 % (Minimum Purity Grade)
- 3.2.3 แก๊สออกซิเจน 99.7%
- 3.2.4 อะซีโตน (Acetone)
- 3.2.5 โทลูอีน (Toluene)
- 3.2.6 โพรพานอล (Propanol)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

1. เตรียมสารละลายยางธรรมชาติ โดยนำยางธรรมชาติหนัก 0.11 กรัม ละลายในตัวทำละลายโทลูอีนจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตรทำการกวนด้วยเครื่องปั่นกวนจนยางละลายหมด

2. ปิเปตสารละลายยางธรรมชาติในข้อหนึ่งมา 4 8 12 และ 16 มิลลิลิตรตามลำดับ แล้วจึงปรับปริมาตรของ สารละลายด้วยโทลูอีนจนมีปริมาตร 50 มิลลิลิตร (ความเข้มข้น 0.00018 0.00036 0.00054 และ 0.00063 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร)

3. ทำการวัดความหนืดของโทลูอีนโดยปิเปตโทลูอีนมา 15 มิลลิลิตรเติมลงในท่อทาง A ของ อุปกรณ์วัดความหนืด ดังรูปที่ 3.1

4. ใช้จุกยางอุดโทลูอีนในอุปกรณ์วัดความหนืด ให้สูงกว่าขีด A เล็กน้อยจากนั้นจึงนำลูกยางออกปล่อยให้โทลูอีนไหลลงมาถึงจุด A จึงเริ่มจับเวลาและรอนจนกระทั่งโทลูอีนไหลลงมาถึงขีด B จึงหยุดบันทึกเวลาแล้วทำการทดลองซ้ำอีก 3 ครั้งเพื่อหาค่าเฉลี่ย

5. ทำการทดลองวัดความหนืดของสารละลายความเข้มข้น 0.00036 0.00054 และ 0.00063 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ด้วยวิธีเดียวกับขั้นตอนที่ 4

6. หาความหนาแน่นของสารละลายแต่ละความเข้มข้นด้วยพิคโคมิเตอร์

7. นำผลของความหนืดและความหนาแน่นที่ได้ไปคำนวณและพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง η_{sp}/C กับความเข้มข้นของสารละลาย (c) เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติดังกล่าว ค และ ง



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์วัดความหนืด (Ubbelohde Viscometer) [13]

3.3.2 การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติ

1. นำยางไปบดให้ละเอียดด้วยทำเป็นแผ่น

2. เตรียมยางธรรมชาติให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.11 กรัม ความหนา 3 มิลลิเมตร

3. นำยางธรรมชาติที่เตรียมแล้วใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบให้เสร็จดังรูปที่ 3.2 แล้วติดตั้งกล้องดิจิทัลเพื่อบันทึกภาพการบวมตัวของยางทุกๆหนึ่งนาที โดยทำการทดลองที่ความดัน 1600 Psi และอุณหภูมิ 40 °C

4. นำยางที่ผ่านการทดลองแล้วไปละลายในตัวทำละลายโทลูอีนแล้ววัดความหนืดเพื่อหา มวลโมเลกุล และนำภาพที่บันทึกได้มาวิเคราะห์ Swelling Factor ดังภาคผนวก ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

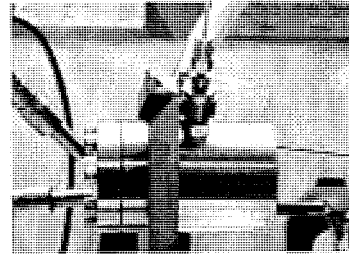
5. ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียสแล้วทำการทดลองตามขั้นตอนที่ 4

3.3.3 การศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

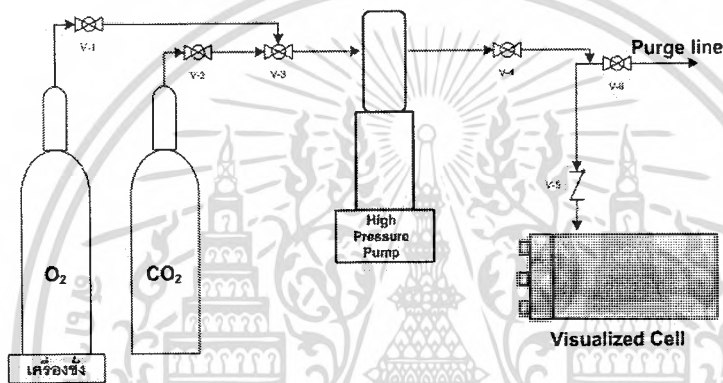
1. เตรียมยางธรรมชาติให้ได้น้ำหนักประมาณ 0.11 กรัม
2. นำยางธรรมชาติที่เตรียมแล้วใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ประกอบให้เสร็จดังรูปที่ 3.2 แล้วทำการทดลองที่ความดัน 1600 Psi และอุณหภูมิ 40 °C
3. อัดแก๊สออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ พร้อมทั้งชั่งน้ำหนักของแก๊สออกซิเจนก่อนและหลังการอัด
4. ฉายแสงยูวีเข้าในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นเวลา 5 นาที
5. อัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเครื่องปฏิกรณ์จนกระทั่งได้ความดันเท่ากับ 1600 Psi
6. นำยางที่ผ่านการทดลองแล้วไปละลายในตัวทำละลายโทลูอินแล้ววัดความหนืดเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

3.3.4 การทดสอบปริมาณไอโซน

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ความเข้มข้น 2 M โดยชั่งโพแทสเซียมไอโอไดด์มา 16.6 กรัมละลายด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 50 ml
2. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ความเข้มข้น 0.001 M โดยชั่งโพแทสเซียมไทโอซัลเฟตมา 0.079 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่นจนได้ปริมาตร 50 ml นำสารละลายนี้มา 5 ml แล้วปรับปริมาตรเป็น 50 ml
3. เติมสารละลาย KI 0.5 ลูกบาศก์เซนติเมตรในเครื่องปฏิกรณ์
4. อัดแก๊สออกซิเจนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ 0.25 กรัมและทำที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C
5. ฉายแสงยูวีเข้าในเครื่องปฏิกรณ์ เป็นเวลา 5 นาที แล้วทิ้งไว้เป็นเวลา 30 นาที
6. นำสารละลาย KI ที่ได้ไปไทเทรตกับสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ด้วยโมโครปิเปตจนไม่มีสี
7. ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 50 และ 60 °C
8. คำนวณหาปริมาณไอโซนได้จากภาคผนวก ข
9. ทำการทดลองซ้ำข้อ 4 แต่เปลี่ยนน้ำหนักของแก๊สออกซิเจนจาก 0.25 กรัม เป็น 0.40 0.60 0.80 และ 1.50 กรัม จากนั้นทำการทดลองซ้ำตามข้อ 6 7 และ 8



รูปที่ 3.2 การประกอบเครื่องปฏิกรณ์แบบ Visualized Cell



รูปที่ 3.3 กระบวนการทดลอง

3.3.5 การซังน้ำหนักแก๊สออกซิเจน

1. เปิดแก๊สออกซิเจนเข้าระบบโดยเปิดวาล์ว V-2 และ V-3 จากรูปที่ 3.3
2. ดูดแก๊สออกซิเจนจากถังเข้ามายังปั๊มอัดความดันสูงจนได้ปริมาตรลูกสูบประมาณ 25 cm³ ปิดวาล์ว V-2 บันทึกน้ำหนักที่หายไปจากถัง
3. อัดแก๊สเข้าไปยังเครื่องปฏิกรณ์ด้วยความดัน 1,500 psi จากนั้นปิดวาล์ว V-3
4. ไล่แก๊สออกซิเจนออกจากระบบ
5. ตั้งค่าตาชั่งเป็นศูนย์ เปิดวาล์ว V-2 ดูดแก๊สออกซิเจนเข้าระบบให้มีปริมาตรที่พอดีกับการอัดแก๊สที่ความดัน 1,500 psi แล้วลูกสูบของปั๊มมีปริมาตรเป็นศูนย์ บันทึกน้ำหนักของถังแก๊สที่หายไป
6. จะสามารถคำนวณน้ำหนักของแก๊สออกซิเจนที่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ได้จาก

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักแก๊สออกซิเจน} &= \text{น้ำหนักของถังแก๊สที่หายไปครั้งแรก} \\ &\quad - \text{น้ำหนักของถังแก๊สที่หายไปครั้งที่สอง} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

โครงการนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยใช้แสงกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วยรังสียูวีและสารประกอบไอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤตซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำลายทำให้ยางธรรมชาติเกิดการบวมตัว (Swelling) ในภาวะภายใต้ความดัน ซึ่งพบว่าการบวมตัวที่เกิดขึ้นมีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของแก๊สในพอลิเมอร์และยางธรรมชาติ [11] จากลักษณะดังกล่าวจึงได้นำข้อดีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่มีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของออกซิเจนและไอโซนในระหว่างการเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันมาใช้ เพื่อให้การเกิดการเสื่อมสลายของโครงสร้างของยางธรรมชาติ (Depolymerization) เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงในลักษณะที่มีสารเคมีตกค้างแบบน้อยมาก โดยปัจจัยที่ทำการศึกษประกอบด้วย ผลของอุณหภูมิและปริมาณออกซิเจนที่ใช้ในปฏิกิริยา ผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติ ที่ส่งผลต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติตัวอย่าง โดยตัวแปรสำคัญที่ควบคุมในการทดลอง คือ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่คงที่เท่ากับ 2 ชั่วโมง ซึ่งระยะเวลาดังกล่าวนี้ได้จากการประมาณค่าจากสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติสำหรับตัวอย่างยางธรรมชาติที่น้ำหนักประมาณ 0.11 กรัม ที่อุณหภูมิในช่วง 40 – 50 °C และความดันของคาร์บอนไดออกไซด์คงที่ที่ 1,600 psi

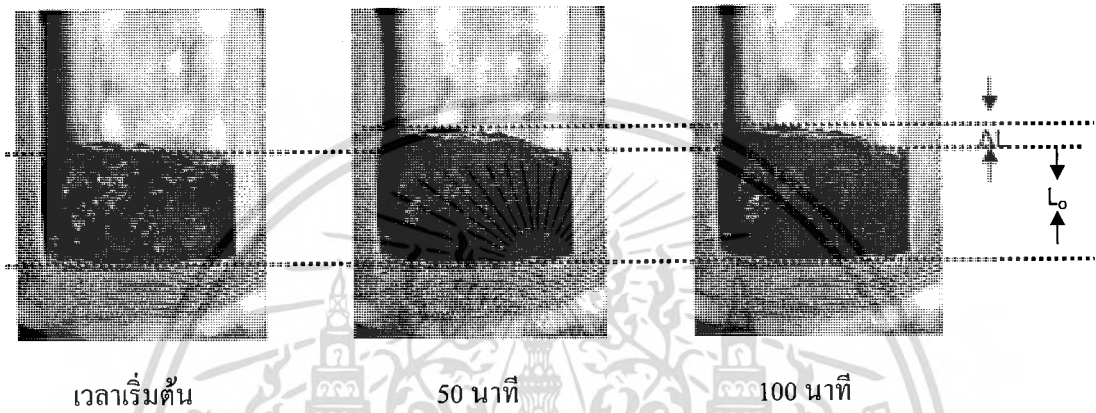
4.1 การสังเกตพฤติกรรมการบวมตัวของยางธรรมชาติในคาร์บอนไดออกไซด์

เหนือวิกฤต

การสังเกตปรากฏการณ์การบวมตัวของยางธรรมชาติในตัวทำลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ทำได้โดยการใส่ภาชนะทนแรงดันสูง (High Pressure Vessel) ที่มีการดัดแปลงให้มีช่องกระจกใสที่สามารถสังเกตการบวมตัวของตัวอย่างยางธรรมชาติภายใต้ภาวะแรงดันสูงของคาร์บอนไดออกไซด์ จากการดัดแปลงช่องกระจกใสดังกล่าวทำให้สามารถใช้กล้องวีดีโอบันทึกภาพ เพื่อติดตามการบวมตัวของตัวอย่างยางธรรมชาติที่สัมพันธ์กับระยะเวลาได้ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของตัวอย่างยางธรรมชาติกับระยะเวลาได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังภาพที่บันทึกได้ตามรูปที่ 4.1 โดยผลของการบวมตัวของตัวอย่างยางธรรมชาติแสดงเป็นค่า Swelling factor ที่หาได้จากความสูงของยางตัวอย่างที่เพิ่มขึ้นเทียบกับความสูงของตัวอย่างเริ่มต้น โดยตั้งสมมติฐานว่าตัวอย่างยางธรรมชาติมีการบวมตัวในทิศทางเดียว เมื่อระยะเวลาที่แช่ตัวอย่างยางธรรมชาติไว้ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตโดยตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 100 นาที ดังจะเห็นได้จากรูปสามารถสังเกตเห็นความสูงที่เพิ่มขึ้นเท่ากับค่า ΔL

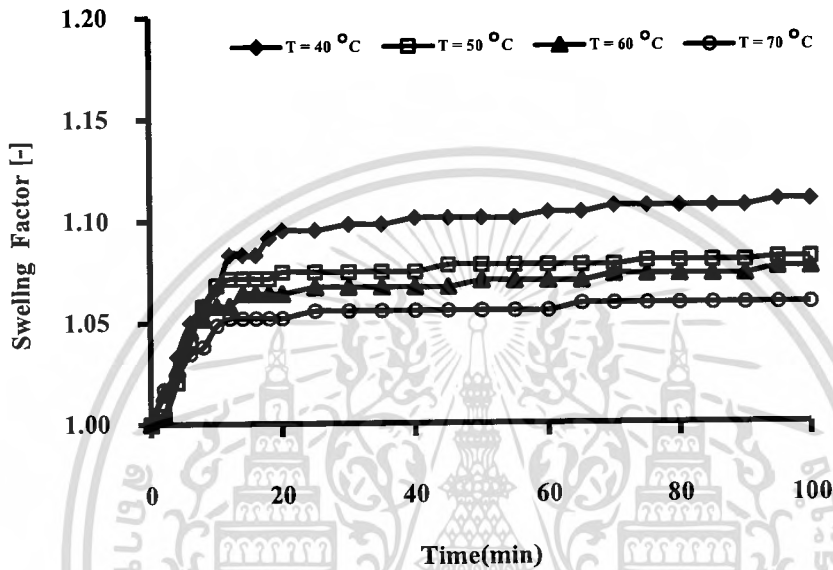


รูปที่ 4.1 รูปแสดงการบวมตัวของยางที่เวลาต่างๆที่อุณหภูมิคงที่ 60 °C

ซึ่งเมื่อได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ของ Swelling Factor กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆจากรูปที่ 4.2 พบว่าการบวมตัวของยางธรรมชาติเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 15 นาทีแรก สังเกตได้จากกราฟที่มีความชันสูง ซึ่งการบวมตัวที่เกิดขึ้นนี้เป็นผลมาจากการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในยางธรรมชาติที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในยางธรรมชาติจะเริ่มเกิดการอิมตัวทำให้การบวมตัวของยางธรรมชาติเริ่มคงที่ สังเกตได้จากความชันของกราฟที่เริ่มคงที่ในช่วงเวลามากกว่า 15 นาที ซึ่งการบวมตัวของยางธรรมชาติที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงนี้เป็นผลของการเพิ่มขึ้นของปริมาตรของของผสมในเชิงอุณหพลศาสตร์ ที่เป็นผลมาจากการผสมเข้ากันได้ดีระหว่างยางธรรมชาติกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ปรากฏการณ์การบวมตัวของยางธรรมชาติที่สอดคล้องกับผลการทดลองของ M. Ohshima และคณะ [11] ที่ได้แสดงให้เห็นถึงการบวมตัวของยางสังเคราะห์พอลิไอโซพรีนในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในช่วงอุณหภูมิ 20 -180 °C และในช่วงความดัน 0.1 - 20 Mpa นอกจากนี้ จากผลการทดลองที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Swelling factor กับระยะเวลาที่สังเกตได้ M. Ohshima และคณะ ได้พัฒนาสมการที่สามารถใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ

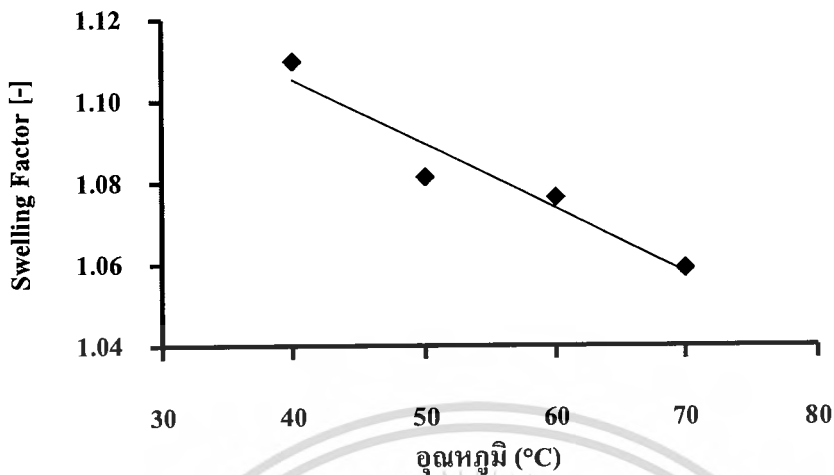
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในยางได้ตั้งสมการที่ (2.7) ดังนั้นในโครงงานนี้จึงประยุกต์ใช้สมการดังกล่าวในการประมาณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติ ซึ่งได้แสดงผลการประมาณค่าในหัวข้อที่ 4.1.2



รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Swelling Factor กับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ

4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติ

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในช่วง 40 - 70 °C ต่อการบวมตัวของยางธรรมชาติดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.2 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิมิมีแนวโน้มทำให้ความสามารถในการบวมตัวของยางธรรมชาติลดลง และเมื่อพิจารณาผลของการบวมตัวจากค่า Swelling factor ณ จุดอิ่มตัวที่เวลาเท่ากันที่ 100 นาที จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่า Swelling factor แปรผกผันกับอุณหภูมิ โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ความสามารถในการบวมตัวของยางธรรมชาติมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.3 เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติมีค่าลดลง [11] ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ปริมาตรรวมของยางธรรมชาติและคาร์บอนไดออกไซด์จึงลดลงด้วยเช่นกัน



รูปที่ 4.3 Swelling Factor ที่จุดอิ่มตัว (100 นาที) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

4.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว M. Ohshima และคณะ ได้แสดงผลการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์จากการอัตราการบวมตัวของยาง ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงได้ประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติที่อุณหภูมิต่างๆ โดยอาศัยผลการทดลองในหัวข้อ 4.1.1 และได้เปรียบเทียบกับการประมาณค่าที่ได้จากสมการของอาร์รีเนียส [10] โดยผลของอุณหภูมิต่อค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สามารถแสดงได้ตามตารางที่ 4.1 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ประมาณได้จากสมการที่พัฒนาขึ้นโดย Ohshima และคณะ มีค่าอยู่ในช่วง 1.37×10^{-9} - 2.52×10^{-9} m^2/s และมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการประมาณจากสมการของอาร์รีเนียส

ตารางที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในยางธรรมชาติ

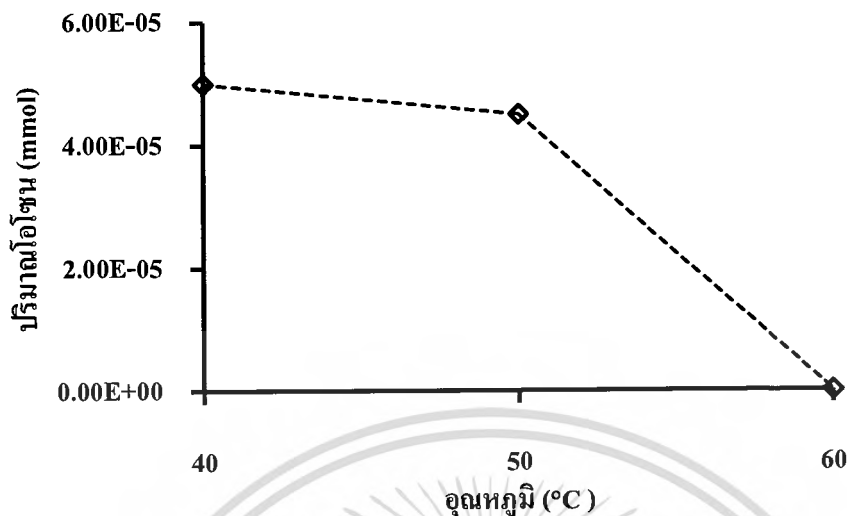
อุณหภูมิ (°C)	สัมประสิทธิ์การแพร่ SC-CO ₂ (m ² /s)	
	Ohshima และคณะ ($\times 10^{-9}$)	สมการอาร์รีเนียส ($\times 10^{-10}$)
40	1.95	2.59
50	1.37	3.77
60	2.52	5.54
70	1.93	7.90

4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบโอโซน

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาปัจจัยที่สำคัญต่อปฏิกิริยาโฟโตออกซิเดชันและความสามารถในการเกิดโอโซน เพื่อให้มั่นใจได้ว่าการทดลองและอุปกรณ์ที่ได้ออกแบบมาใช้งานสามารถสร้างสารประกอบโอโซนที่จำเป็นสำหรับการกระตุ้นให้เกิดการเสื่อมสลายของโครงสร้างของยางธรรมชาติเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อไป โดยในการทดลองนี้เลือกใช้แหล่งกำเนิดรังสีอัลตราไวโอเลตชนิดหลอด LED ที่ความยาวคลื่น 430 นาโนเมตรและความเข้มแสง (Light intensity) 1,200 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร โดยการส่องรังสีอัลตราไวโอเลตผ่านช่องกระจกใสเพื่อกระตุ้นออกซิเจนที่อยู่ภายในภาชนะทนแรงดันสูงที่ความดันคงที่ 1000 psi ในช่วงอุณหภูมิ 40 – 60 °C ให้เกิดการแตกตัวเป็นอะตอมออกซิเจนที่สามารถรวมตัวกับโมเลกุลของออกซิเจนที่เหลืออยู่ในภาชนะแรงดันสูงทำให้เกิดปฏิกิริยาโอโซนเนชัน (Ozonation) กลายเป็นสารประกอบโอโซน โดยกำหนดระยะเวลาในการกระตุ้น 5 นาทีแรกของการทดลอง วัดปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้นนั้นโดยใช้เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ที่เรียกว่า ไอโอดิเมทริก (Iodometric method) ซึ่งอธิบายในทฤษฎีหัวข้อ 2.5.2 โดยใช้วิธีการไทเทรตย้อนกลับด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) โดยทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโอโซนที่สำคัญ คืออุณหภูมิและปริมาณออกซิเจน

4.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อการเกิดโอโซน

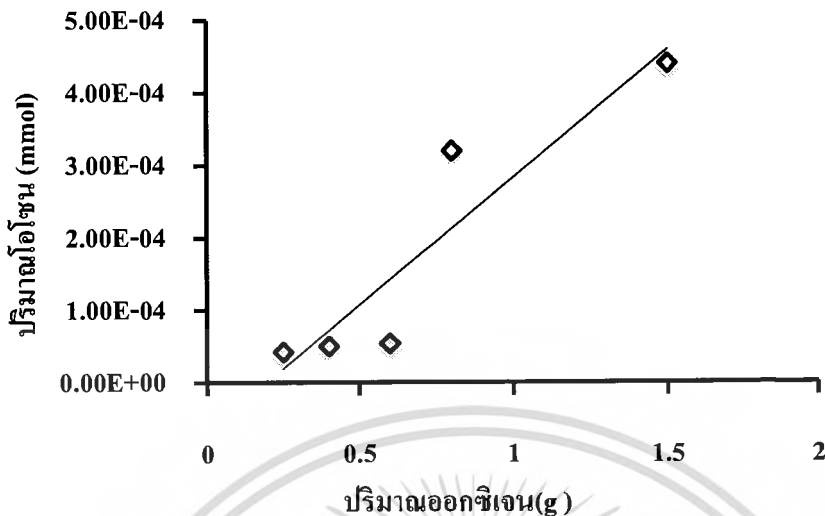
ในการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการโอโซนจะใช้ปื้มในการควบคุมปริมาณออกซิเจนที่อยู่ภายในภาชนะแรงดันสูงให้คงที่ 0.4 กรัม ที่ความดัน 1,000 psi สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของปริมาณโอโซนกับอุณหภูมิได้จากรูปที่ 4.5 โดยผลของการเพิ่มอุณหภูมิจะมีผลทำให้ปริมาณโอโซนที่เกิดปฏิกิริยาโอโซนเนชัน (Ozonation) ลดลง และไม่เกิดโอโซนที่อุณหภูมิ 60 °C เนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียรสลายตัวง่ายที่อุณหภูมิสูง ซึ่งจะสอดคล้องกับทฤษฎีของปฏิกิริยาที่ว่าด้วยการเกิดโอโซนในหัวข้อที่ 2.5 คือ ปฏิกิริยาจะเกิดการผันกลับจากโอโซนกลายเป็นออกซิเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 35 °C [8-9] ดังนั้นในการทดลองครั้งต่อไปจึงทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 40 – 50 °C ซึ่งทำให้มั่นใจได้ว่าจะสามารถผลิตโอโซนได้เพียงพอสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณไอโชนที่ผลิตได้โดยใช้รังสียูวีกระตุ้น
ที่ปริมาณออกซิเจนคงที่ 0.4 กรัม

4.2.2 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อการเกิดไอโชน

โดยทั่วไปจะพบว่า ในการสังเคราะห์สารประกอบไอโชนจากออกซิเจนสามารถควบคุมให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้โดยการใช้ปริมาณออกซิเจนที่มากเกินไป ดังนั้นเพื่อให้มั่นใจได้ว่าจะสามารถผลิตไอโชนได้เพียงพอสำหรับขั้นตอนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จึงจำเป็นต้องทำการศึกษาผลของปริมาณออกซิเจนต่อการเกิดไอโชน ในการทดลองนี้ใช้ปริมาณสูงในการปรับเปลี่ยนปริมาณออกซิเจนให้อยู่ในช่วง 0.1 – 1.5 กรัมในภาชนะแรงดันสูง โดยจะกำหนดอุณหภูมิคงที่ 40 °C เมื่อกระตุ้นออกซิเจนด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้วเกิดไอโชนขึ้นทำให้สารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) เปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีส้มแล้วไทเทรตย้อนกลับด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) เพื่อหาปริมาณไอโชน เมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของปริมาณไอโชนกับปริมาณออกซิเจนได้จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นปริมาณไอโชนก็จะเพิ่มขึ้นด้วย การทดลองในช่วงปริมาณออกซิเจนน้อยกว่า 0.6 กรัม ปริมาณไอโชนที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อยสาเหตุเนื่องจากจะมีออกซิเจนตกค้างในท่อจำนวนหนึ่งทำให้ในระบบมีออกซิเจนน้อย แต่เมื่อเพิ่มปริมาณออกซิเจนมากกว่า 0.6 กรัม ไอโชนจะเกิดมากขึ้น โดยมีปริมาณในช่วง $3.2 - 4.4 \times 10^{-7}$ โมล เนื่องจากออกซิเจนที่ตกค้างในท่อเท่าเดิมแต่ในระบบมีปริมาณออกซิเจนมากขึ้น ทำให้ลดความผิดพลาดของปริมาณออกซิเจนที่ตกค้างภายในระบบ



รูปที่ 4.5 ผลของปริมาณออกซิเจนต่อการสังเคราะห์ไอโชน ที่อุณหภูมิ 40 °C

จากการทดลองข้างต้นทำให้ทราบปริมาณสารประกอบ ไอโชนที่เกิดขึ้นภายในภาชนะทนแรงดันสูงและอุณหภูมิที่ผลต่อการ ไอโชนเพื่อใช้ในการอธิบายร่วมกับหัวข้อ 4.3 เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุล

4.3 การศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุล

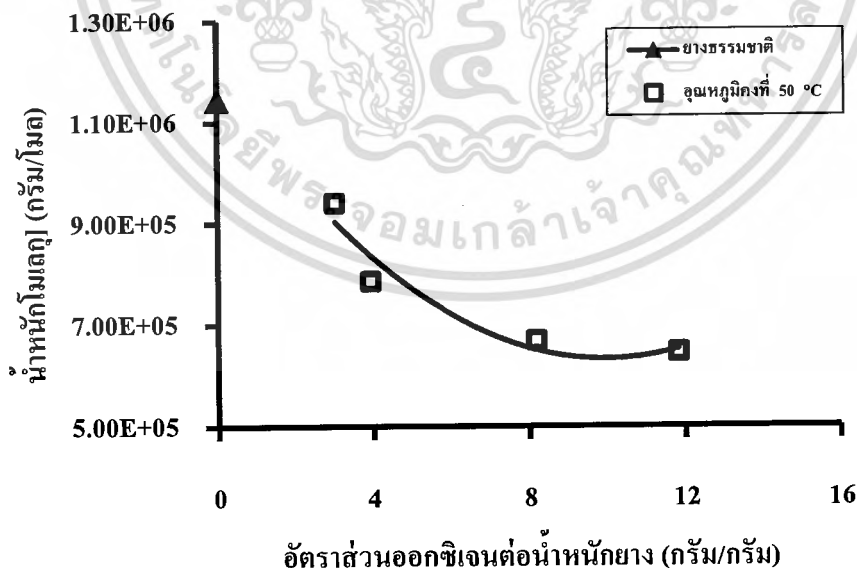
ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งปัจจัยที่นำมาพิจารณาได้แก่ ปริมาณออกซิเจน และอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาออกซิเดชัน ผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับไอโชน ในการทดลองใช้ตัวอย่างยางธรรมชาติน้ำหนักคงที่ 0.11 กรัมบรรจุภายในภาชนะทนแรงดันสูงจากนั้นจะปรับเปลี่ยนปริมาณออกซิเจนให้อยู่ในช่วง 0.1 - 1.5 กรัมโดยใช้ปั๊มควบคุมปริมาณการป้อนออกซิเจนให้คงที่ ทำให้อัตราส่วนของปริมาณออกซิเจนเทียบกับน้ำหนักยางคงที่หนึ่งกรัมอยู่ในช่วง 1 - 15 (g-O₂/g-NR) ซึ่งในการวัดน้ำหนักของแก๊สออกซิเจนที่ใช้ ทำได้โดยการวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงของถังบรรจุแก๊สออกซิเจนก่อนและหลังการป้อนออกซิเจนเข้าสู่ภาชนะทนแรงดันสูง ด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลที่มีความเสถียรสูงของ Mettler Toledo/Swizz รุ่น XS 320011 ในการชั่งน้ำหนักแก๊สที่หายไปของถังบรรจุแก๊สแล้วทำให้ทราบปริมาณออกซิเจนที่เข้าไปภาชนะทนแรงดันสูง ต่อมาทำการส่งรังสีอัลตราไวโอเลตผ่านช่องกระจกใส เพื่อกระตุ้นออกซิเจนที่อยู่ภายในภาชนะแรงดันสูง (High pressure vessel) เพื่อให้เกิดไอโชนที่มีทำหน้าที่ในการกระตุ้นให้ยางธรรมชาติเกิดเป็นอนุมูลอิสระ และไปทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ออกซิเดชันกับออกซิเจนแล้วเกิดการแตกพันธะออกซึ่งกลไกในการลดน้ำหนักโมเลกุลสามารถอธิบายได้ในงานวิจัย [12] โดยกำหนดระยะเวลาในการกระตุ้น 5 นาทีแรกของการทดลองของระยะเวลาการทดลองทั้งหมด 120 นาที เมื่อพิจารณาจากหัวข้อที่ 4.2.1 จึงเลือกศึกษาที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C โดยปัจจัยที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอธิบายได้ดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลของออกซิเจนต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล

การศึกษาผลของออกซิเจนต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลทำได้โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณออกซิเจนเป็นจำนวนเท่าของน้ำหนักยางธรรมชาติที่อุณหภูมิคงที่ 50 °C แล้วสังเกตการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติกับปริมาณออกซิเจนแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 พบว่าผลของการเพิ่มปริมาณออกซิเจนส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงมีความสัมพันธ์เป็นแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล โดยเมื่ออัตราส่วนของออกซิเจนเทียบกับน้ำหนักยางธรรมชาติอยู่ในช่วง 0-5 การเพิ่มปริมาณออกซิเจนจะมีผลมากต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เมื่ออัตราส่วนของออกซิเจนเทียบกับน้ำหนักยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นแทบจะไม่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยน้ำหนักโมเลกุลจะคงที่เท่ากับ 6.5×10^5 กรัมต่อโมล จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเท่ากับ 1.15×10^6 กรัมต่อโมล

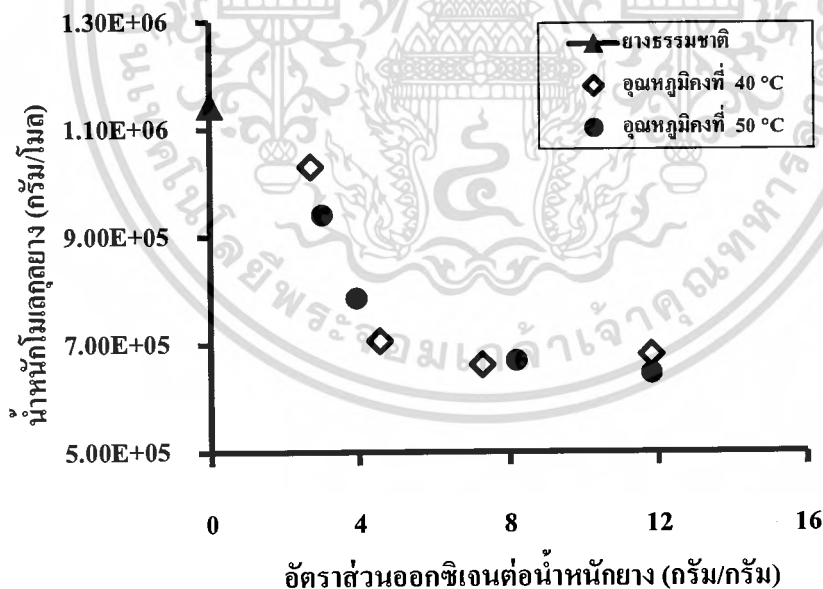


รูปที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อน้ำหนักยางต่างที่อุณหภูมิคงที่ 50 °C

-หมายเหตุ ยางธรรมชาติจะมีน้ำหนักโมเลกุล 1.15×10^6 กรัม/โมล

4.3.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล

จากการศึกษาวิจัยทั่วไปนั้นการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาตินิยมใช้สารเคมีย่อยยาง (Peptizer) ช่วยในปฏิกิริยาเคมี ซึ่งพบว่ากลไกการย่อยยางและปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องใช้พลังงานความร้อนช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้มากขึ้น ในการทดลองนี้จึงศึกษาผลของอุณหภูมิระหว่าง 40 - 50 °C พบว่าเมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติกับอุณหภูมิซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.8 โดยผลของการทดลองของน้ำหนักโมเลกุลทั้งสองอุณหภูมินั้นไม่แตกต่างกันซึ่งจะขัดแย้งกับการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้สารเคมีย่อยยาง (Peptizer) ซึ่งสามารถอธิบายได้จากในขั้นตอนการสังเคราะห์ไอโซนที่เป็นสารไม่เสถียรสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงตามทฤษฎีของปฏิกิริยาที่ว่าด้วยการเกิดไอโซนในหัวข้อที่ 2.5 คือ ปฏิกิริยาจะเกิดการผันกลับจากไอโซนกลายเป็นออกซิเจน ซึ่งจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 35 °C [8-9] ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองนี้จึงไม่ส่งผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลที่เกิดขึ้น

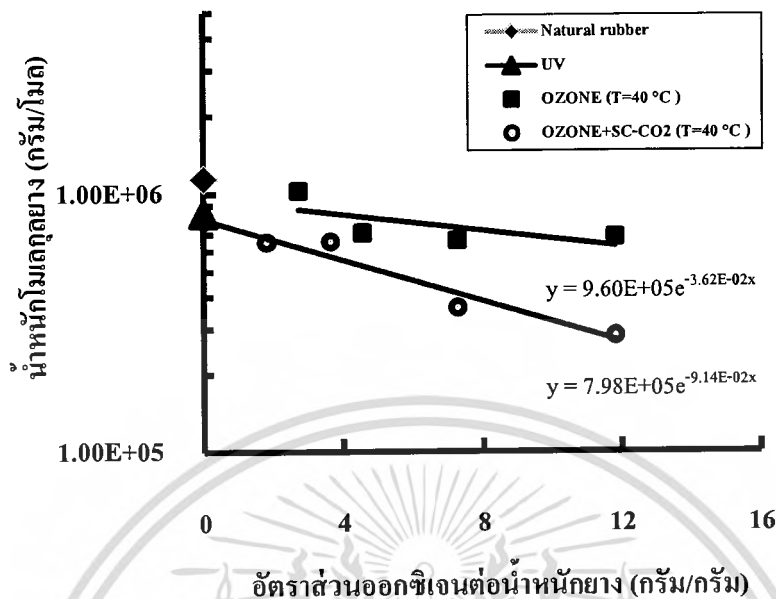


รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิในขั้นตอนไอโซเนชันต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่อัตราส่วนออกซิเจนต่อน้ำหนักยางต่างๆ

4.3.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ใช้ร่วมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซน ในการทดลองใช้วิธีเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.3 ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น หลังจากเกิดโอโซนแล้วทำการป้อนคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปในภาชนะทนความดันจนมีความดันคงที่เท่ากับ 1,600 psi ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะช่วยให้ง่ายเกิดการบวมตัวและช่วยเพิ่มการแพร่ของออกซิเจนและโอโซนเข้าไปทำปฏิกิริยาได้มากขึ้นซึ่งจะสัมพันธ์กับการศึกษาการบวมตัวของยางธรรมชาติในคาร์บอนไดออกไซด์ในหัวข้อ 4.1

ผลของการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลกับปริมาณออกซิเจนเทียบกับน้ำหนักยาง ได้จากรูปที่ 4.9 ผลของการเพิ่มปริมาณออกซิเจนเทียบน้ำหนักยาง ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลโดยความสัมพันธ์คล้ายกับผลของออกซิเจนต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลตามหัวข้อ 4.3.1 ที่ใช้การลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต แต่ในช่วงอัตราส่วนของออกซิเจนเทียบกับน้ำหนักยางธรรมชาติ 0 -12 (g-O₂/g-NR) ผลของการเพิ่มปริมาณออกซิเจนจะมีผลมากต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากนั้นการเพิ่มปริมาณออกซิเจนแทบจะไม่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยน้ำหนักโมเลกุลคงที่เท่ากับ 2.5×10^6 กรัมต่อโมล ซึ่งสามารถลดได้จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1.15×10^6 กรัมต่อโมล



รูปที่ 4.8 ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติร่วมและปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วนออกซิเจนที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C - ผลของรังสีอัลตราไวโอเลต (UV) ต่อน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ 8.40×10^5 กรัม/โมล

เมื่อนำผลที่ได้จากการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเปรียบเทียบกับผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ ซึ่งสามารถแสดงในรูปที่ 4.8 จะพบว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมาร่วมด้วยในการลดน้ำหนักโมเลกุล จะช่วยสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติได้มากขึ้น เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์สามารถผสมเข้ากับโอโซนได้เป็นอย่างดีเพราะอยู่ในวัฏภาคแก๊สเหมือนกันสามารถอธิบายในเชิงอุณหพลศาสตร์ และสามารถละลายและแพร่เข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ดีทำให้ยางเกิดการบวมตัว ซึ่งยืนยันได้จากหัวข้อที่ 4.1

4.3.3.1 ผลของอุณหภูมิของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล

เมื่อเปรียบเทียบผลของการลดน้ำหนักของโมเลกุลของโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่อุณหภูมิคงที่ 40 และ 50 °C ซึ่งอธิบายได้โดยผลการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีโอโซน

ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับผลการลดน้ำหนักด้วยวิธี ไอโซนที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C สามารถอธิบายได้ดังนี้

ที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้นสามารถอธิบายได้โดยนำสมการเส้นแนวโน้มที่ได้จากรูปที่ 4.9 ซึ่งเป็นสมการที่แสดงการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลกับปริมาณออกซิเจนเทียบน้ำหนักยาง

สำหรับสมการแนวโน้มในกรณีใช้ไอโซนอย่างเดียวยังสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลกับปริมาณออกซิเจนเทียบกบยางได้ดังสมการที่ 4.1 และ 4.2

$$y = 9.6 \times 10^5 \exp^{-0.036x} \quad (4.1)$$

$$\ln(M_w)_{O_2} = \ln(9.6 \times 10^5) - 3.6 \times 10^{-2} \alpha \quad (4.2)$$

โดย

M_w คือ น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

$$\alpha = \frac{\text{ปริมาณออกซิเจน (กรัม)}}{\text{น้ำหนักยาง 1 กรัม}}$$

ส่วนสมการแนวโน้มในกรณีที่ใช้ไอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลกับปริมาณออกซิเจนเทียบกบยางได้ดังสมการที่ (4.3) และ 4.4

$$y = 7.9 \times 10^5 \exp^{-0.091x} \quad (4.3)$$

$$\ln(M_w)_{O_2, SC-CO_2} = \ln(7.9 \times 10^5) - 9.1 \times 10^{-2} \alpha \quad (4.4)$$

เมื่อนำสมการที่ (4.2) ลบด้วยสมการที่ (4.4) จะได้สมการที่ (4.5) และ (4.6)

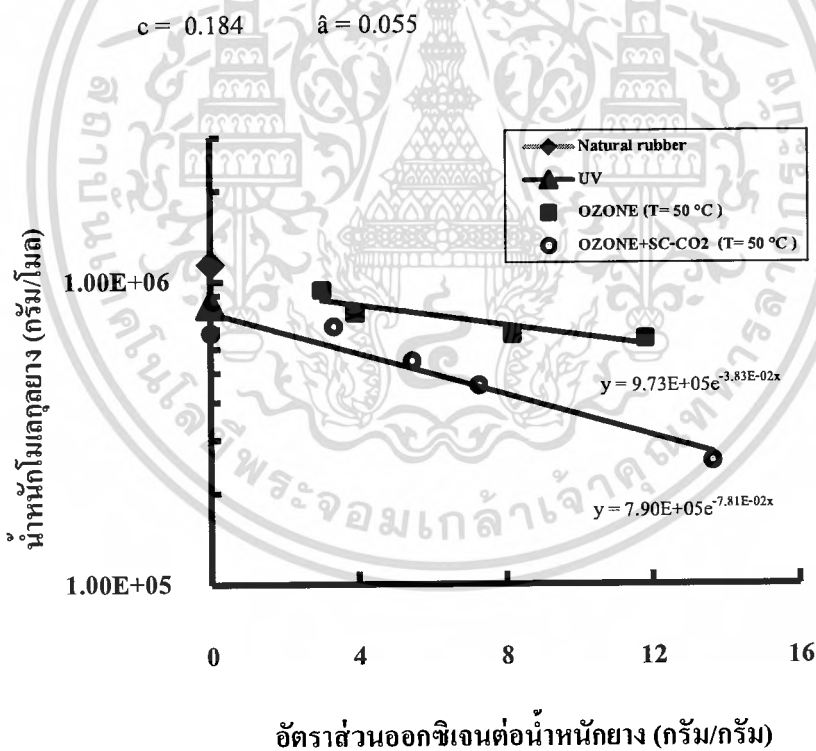
$$\ln\left(\frac{(M_w)_{O_2}}{(M_w)_{O_2,SC-CO_2}}\right) = \ln\left(\frac{9.6 \times 10^5}{7.9 \times 10^5}\right) - 3.6 \times 10^2 \alpha + 9.1 \times 10^{-2} \alpha$$

$$\ln\left(\frac{(M_w)_{O_2}}{(M_w)_{O_2,SC-CO_2}}\right) = 0.184 + 0.055 \alpha \quad (4.5)$$

ซึ่งสามารถเขียนเป็นรูปสมการทั่วไปได้ดังนี้

$$\ln\left(\frac{(M_w)_{O_2}}{(M_w)_{O_2,SC-CO_2}}\right) = c + \hat{a} \alpha \quad (4.6)$$

เมื่อนำสมการที่ (4.6) มาเปรียบเทียบกับสัมประสิทธิ์ค่าคงที่สมการที่ 4.5 จะได้



รูปที่ 4.9 ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติร่วมและปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วนออกซิเจนเทียบน้ำหนักยางอุณหภูมิคงที่ 50 °C

ส่วนที่อุณหภูมิคงที่ 50 °C นั้นผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้นรูปแบบในการอธิบายได้เช่นเดียวกับที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C โดยใช้สมการเส้นแนวโน้มที่ได้มาจากอนุพันธ์เส้นแนวโน้มในรูปที่ 4.9 สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 4.7

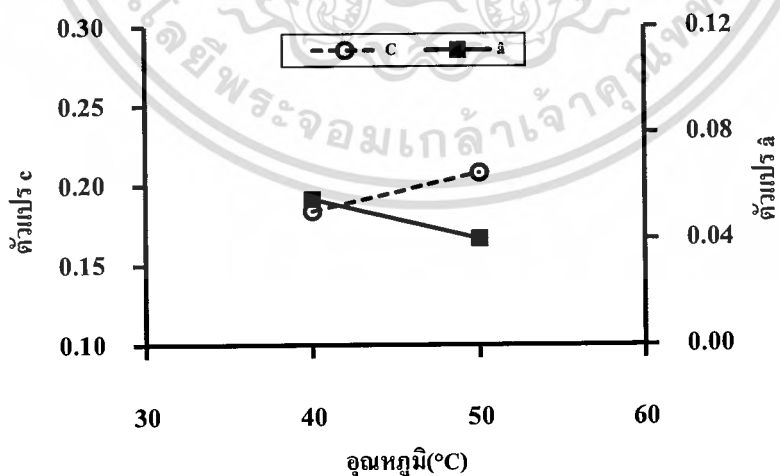
$$\ln\left(\frac{(M_w)_{O_2}}{(M_w)_{O_2,SC-CO_2}}\right) = 0.208 + 0.040\alpha \quad (4.7)$$

เมื่อเปรียบเทียบผลของการลดน้ำหนักของโมเลกุลของโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตระหว่างอุณหภูมิคงที่ 40 และ 50 °C โดยใช้สมการที่ (4.6) ด้วยตัวแปร $c(T)$ และ $\hat{a}(T)$ ที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.2

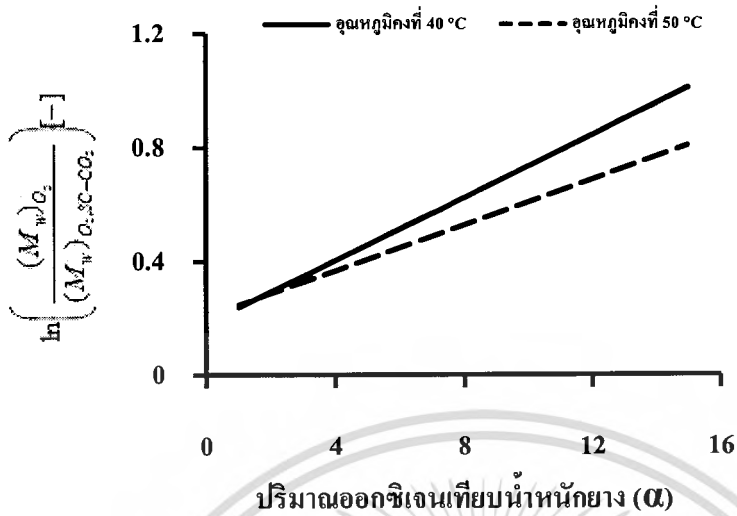
ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่จากสมการที่ (6)

อุณหภูมิ (°C)	ตัวแปร	
	c	\hat{a}
40	0.184	0.055
50	0.208	0.040

ซึ่งเมื่อพล็อตตัวแปรทั้ง $c(T)$ และ $\hat{a}(T)$ กับอุณหภูมิจะแสดงความสัมพันธ์ดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ของตัวแปร c และ \hat{a} ในสมการที่ 4.6 ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.11 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลที่อุณหภูมิต่าง

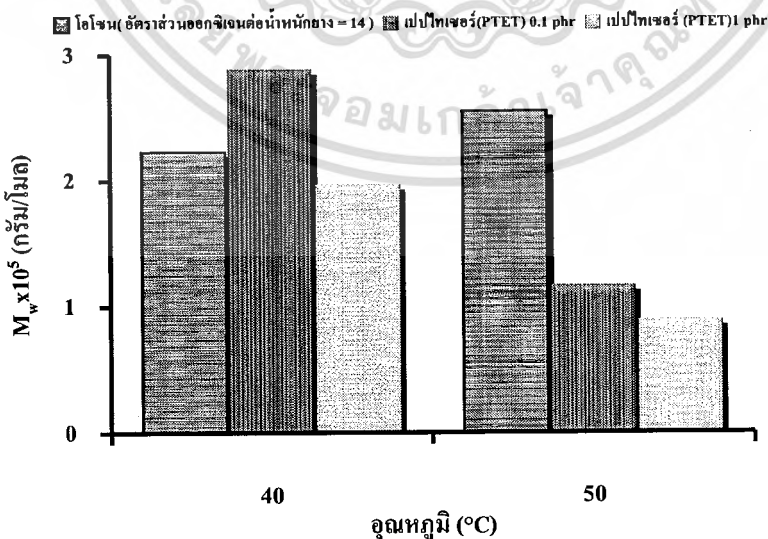
ในการพิจารณาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้นสามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 4.11 พบว่าเมื่อแบ่งการพิจารณาเป็นสองช่วงคือ ในช่วงแรกที่มีปริมาณออกซิเจนน้อยนั้น อุณหภูมิจะไม่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้น แต่เมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นนั้นอุณหภูมิจะมีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยผลที่อุณหภูมิ 40 °C นั้นจะสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 50 °C ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ปริมาณออกซิเจนน้อยนั้น ออกซิเจนที่อยู่ในภาวะบวมจะน้อยซึ่งจะตกค้างตามท่อ ทำให้ผลอุณหภูมิไม่ส่งผลต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล แต่ที่ออกซิเจนปริมาณมากนั้นผลของอุณหภูมิ 40 °C นั้นจะสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้มากกว่าที่อุณหภูมิ 50 °C เนื่องจากที่อุณหภูมิ 40 °C โอโซนจะเสถียรกว่าที่อุณหภูมิ 50 °C เมื่อนำผลของอุณหภูมิมาเปรียบเทียบผลระหว่างการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้นที่ใช้ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์ และปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์นั้นในหัวข้อ 4.3.2 จะสังเกตว่าที่ปริมาณออกซิเจนมากนั้นอุณหภูมิจะมีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ และยิ่งปริมาณออกซิเจนมากขึ้นผลของอุณหภูมิก็นิ่งมากขึ้น แต่การลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีโอโซนปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์นั้นอุณหภูมิก็นิ่งมากขึ้น แต่การลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีโอโซน

จากการทดลองข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติจะมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้โอโซน เมื่อพิจารณาการสังเกตพฤติกรรมการบวมตัว (Swelling) ของยางธรรมชาติที่สัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การแพร่ของ

คาร์บอน ไดออกไซด์ในยางธรรมชาติที่สามารถยืนยันได้ว่า คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถแพร่และละลายในยางทำให้เกิดการบวมตัวขึ้น และปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลทั้งสองหัวข้อ นั้นสามารถสรุปหาสภาวะที่เหมาะสมนั้นที่ได้จากการทดลองคือ อัตราส่วนของออกซิเจนกับยางธรรมชาติในระหว่าง 5 -10 เนื่องจากที่เลือกอัตราส่วนนี้เพราะเป็นช่วงที่ผลของปริมาณออกซิเจนมีผลมากต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลยืนยันได้จากกราฟในช่วงอัตราส่วนนี้มีความชันมาก และอุณหภูมิ 40 °C เนื่องจากโอโซนจะเสถียรกว่าที่อุณหภูมิ 50 °C และคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถละลายในยางได้มากขึ้นซึ่งนั่นหมายความว่าโอโซนที่ผสมเข้ากันได้ดีกับคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตก็สามารถแพร่เข้าไปและละลายได้มากซึ่งจะสัมพันธ์กับการบวมตัวที่มากขึ้น

4.4 ผลการศึกษาการเปรียบเทียบกับ การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

โดยงานวิจัยที่นำมาเปรียบเทียบนั้นเป็นงานวิจัยการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติของนายนิโรธ ฉวีวรรณกร และนางสาวนิสาชล สัตยวงศ์ [15] โดยใช้สารเคมีย่อยยาง(Peptizer) ร่วมกับคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดันคงที่ 1,470 psi ซึ่งใช้เปปไทเซอร์ชนิด Ultra – Pep 96 เป็นชื่อทางการค้าของ pentachlorotriphenol (PCTP) โดยได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณเปปไทเซอร์ ที่ 0.1 , 1 phr โดยจะเปรียบเทียบที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.12 เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 40 °C พบว่า เมื่อใช้โอโซนที่อัตราส่วนของออกซิเจนกับยางธรรมชาติร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะมีประสิทธิภาพในลดน้ำหนักของยางธรรมชาติได้ใกล้เคียงกับการใช้เปปไทเซอร์ที่ 1 phr ร่วมกับ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต แต่ที่อุณหภูมิ 50 °C นั้นการใช้เปปไทเซอร์ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะให้ประสิทธิภาพในการลดน้ำหนักของยางธรรมชาติได้ดีกว่าการใช้โอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นนั้นการเกิด Thermal oxidation จะเกิดขึ้น และโอโซนมีความเสถียรน้อยลง ข้อดีในการใช้โอโซน คือไม่เกิดการตกค้างในยางธรรมชาติ เพราะเป็นสารที่ไม่เสถียรสลายตัวได้ง่ายทำให้ยางไม่เกิดการเปลี่ยนสี แต่การใช้เปปไทเซอร์จะเกิดสารตกค้างในยางจะมาให้ยางมีสีน้ำตาลดำ



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

โครงการนี้เป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งจะศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ สามารถสรุปผลของโครงการได้ดังนี้

1. การใช้ภาชนะทนแรงดันสูง (High pressure vessel) ที่มีการดัดแปลงให้มีช่องกระจกใส สำหรับกระตุ้นออกซิเจนด้วยรังสีอัลตราไวโอเลตสามารถผลิตสารประกอบโอโซนได้
2. ยางธรรมชาติสามารถบวมตัวได้ 11 เปอร์เซ็นต์ของปริมาตรเริ่มต้นจึงเป็นการยืนยันว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถแพร่และละลายในยางธรรมชาติได้ โดยการเพิ่มอุณหภูมิทำให้การบวมตัวลดลง
3. การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ จากสมการที่พัฒนาขึ้น โดย M.Ohshima และคณะมีค่าอยู่ในช่วง $1.37 \times 10^{-9} - 2.52 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
4. การวัดปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้นโดยใช้เทคนิคทางเคมีวิเคราะห์ที่เรียกว่า ไอโอดิเมทริกซ์ (Iodometric method) เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเกิดโอโซนจะลดลงและจะไม่เกิดสารประกอบโอโซนที่อุณหภูมิ 60°C แต่ถ้าเพิ่มปริมาณออกซิเจนการเกิดโอโซนจะเพิ่มขึ้น
5. ผลออกซิเจนต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของออกซิเจนกับยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจะลดลงแบบแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลโดยน้ำหนักโมเลกุลจะคงที่เท่ากับ 6.5×10^5 กรัม/โมล ซึ่งสามารถลดได้จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1.15×10^6 กรัม/โมล ส่วนผลของอุณหภูมิต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลระหว่างอุณหภูมิ 40 และ 50°C นั้นไม่แตกต่างกัน
6. ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ใช้ร่วมในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของออกซิเจนกับยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจะลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียล โดยน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงจะคงที่เท่ากับ 2.5×10^5 กรัมต่อโมลโดยผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะช่วยให้ง่ายเกิดการบวมตัวและช่วยเพิ่มการแพร่ของออกซิเจนและโอโซนเข้าไปทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการลดน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุลนั้นในช่วงแรกที่ออกซิเจนมีปริมาณน้อยนั้นอุณหภูมิจะไม่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้น แต่เมื่อปริมาณออกซิเจนเพิ่มขึ้นนั้นอุณหภูมิจะมีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลจะมากขึ้นตาม

7. ในการเปรียบเทียบผลปฏิกิริยาพันธการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้สารเคมีย่อยยาง (Peptizer) ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 40 °C มีประสิทธิภาพในการลดน้ำหนักของยางธรรมชาติได้ใกล้เคียงกับการใช้เปปไทเซอร์ที่ 0.1 และ 1 phr ส่วนอุณหภูมิ 50 °C นั้นการใช้เปปไทเซอร์ร่วมจะให้ประสิทธิภาพในการลดน้ำหนักของยางธรรมชาติได้ดีกว่าการใช้โอโซน

8. สภาพที่เหมาะสมได้จากการทดลองคือ อัตราส่วนของออกซิเจนกับยางธรรมชาติอยู่ระหว่าง 5-10 และอุณหภูมิ 40 °C

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเพิ่มความถี่ในการส่งยูวีทุก ๆ ชั่วโมงหรือจำนวนครั้งในการส่ง เพื่อเป็นการกระตุ้นให้เกิดออกซิเจนเกิดเป็นโอโซนในระบบได้มากขึ้นอย่างต่อเนื่อง
2. ควรมีการศึกษาผลของของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะความดันต่างๆต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
3. ควรลดน้ำหนักของยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองเพื่อเป็นการเพิ่มปริมาณของแก๊สออกซิเจนที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ให้มากขึ้น
4. ควรวิเคราะห์ข้อมูลด้วย GPC เพื่อให้ได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเป็นข้อมูลที่แม่นยำมากขึ้น
5. ในโครงการนี้การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติยังไม่เป็นไปตามเป้าที่กำหนดจึงน่าจะใช้สารเคมีย่อยยางร่วมกับโอโซนเพื่อเป็นการตัดพันธะของยางก่อนแล้วจึงนำมาทดลองทำปฏิกิริยาร่วมกับโอโซน
6. เวลาในการทดลองอาจจะน้อยเกินไปทำให้ผลที่ได้ยังไม่ถูกต้องมากนัก จึงควรมีการเพิ่มระยะเวลาในการทดลองให้นานขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] พงษ์ธร แซ่อู๋. “การป้องกันการเสื่อมสภาพสารเคมียาง.” ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). 2548.
- [2] กาญจนพันธ์ สุกุลแก้ว, อมร พงษ์มะลิวัลย์. “การเสื่อมสภาพของยาง.” โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม. 2547.
- [3] A. Ibrahim, M. Dahlan, “**Thermoplastic Natural Rubber Blends.**”, Prog. Polym. Sci. Vol. 23, (1998).
- [4] Smith, J.M., Van Ness, H.C. and Abbott, M.M. “**Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.**” London : McGraw Hill. 2550.
- [5] New York World Encyclopedia. “**Supercritical fluid.**” [Online]. Available : http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Supercritical_fluid
- [6] เจริญชัย ไชยสิทธิ์. “**ปฏิบัติการเคมีเชิงฟิสิกส์.**” กรุงเทพฯ : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2526.
- [7] Atkins, Peter William. “**Physical chemistry.**”, 5th ed. London : Oxford University Press. 1994.
- [8] Penjit Srinoppakun. “**Treatment Of waste water Pulp & Paper Industry By Ozonization With Hydrogen Peroxide.**” Vol.33, 2006.
- [9] S.G. Pouloupoulos, M. Nikolaki, D. Karampetsos, C.J. Philippopoulos. “**Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction.**”, Vol.35, 2005. pp. 175-181
- [10] Donald G. Baird, Dimitris I. Collias. “**Polymer Processing Principle and Design.**” New York : John Willey & Son, Inc. 1998.
- [11] Masahiro Ohshima, Masaaki Kojima, Masatoshi Tosaka, Eita Funami, Kouci Nitta, Shinzo Kohjiya. “**Phase behavior of crosslinked polyisoprene rubber and supercritical carbondioxide.**”. Vol. 35, 2005. pp. 175-181.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [12] Chor. Wayakron Phetplaisit , Pranee Phinyocheep. **“Kinetics and Parameter Affecting Degradation of Purified Natural Rubber.”** Vol. 90, 2003. pp. 3546 - 3555.
- [13] Dong Jin Instrument Corporation. **“Capillary Viscometer.”** [Online]. Available :
<http://www.dongjins.com/P-viscometer-a1-1.htm>.
- [14] P.Piyamanocha, S.Pormsiri, S.Areerat and M.Ohshima. **“Molecular Weight Reduction of Natural Rubber By Using Supercritical Carbon dioxide.”** Processing of the Polymer Processing Society 24 th Annual meeting. 2008.
- [15] นิโรธ นวีวรรณการ, นิสาสล สัตยวงศ์. **“การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.”**2550.
- [16] Wolf R. Vieth. **“Diffusion and Through Polymers.”** New York : Hanser. page 22-23
 1990.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient)

ตาราง ก-1 ข้อมูลการทดลองวัดค่า Swelling Factor ของยางธรรมชาติทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิ
จาก 40 เป็น 50 60 และ 70 °C ที่ความดันคงที่ 1600 psi

TIME (min)	Swelling factor (L/L0) [-]			
	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2	1.0036	1.0041	1.0153	1.0174
4	1.0333	1.0207	1.0275	1.0243
6	1.0500	1.0413	1.0459	1.0347
8	1.0583	1.0579	1.0520	1.0382
10	1.0667	1.0684	1.0581	1.0486
12	1.0833	1.0717	1.0581	1.0521
14	1.0833	1.0717	1.0642	1.0521
16	1.0833	1.0717	1.0642	1.0521
18	1.0917	1.0717	1.0642	1.0521
20	1.0954	1.0749	1.0642	1.0521
25	1.0954	1.0749	1.0673	1.0556
30	1.0983	1.0749	1.0673	1.0556
35	1.0983	1.0749	1.0673	1.0556
40	1.1012	1.0749	1.0673	1.0556
45	1.1012	1.0782	1.0673	1.0556
50	1.1012	1.0782	1.0703	1.0556
55	1.1012	1.0782	1.0703	1.0556
60	1.1040	1.0782	1.0703	1.0556
65	1.1040	1.0782	1.0703	1.0590
70	1.1069	1.0782	1.0734	1.0590
75	1.1069	1.0801	1.0734	1.0590
80	1.1069	1.0801	1.0734	1.0590
85	1.1069	1.0801	1.0734	1.0590
90	1.1069	1.0801	1.0734	1.0590
95	1.1098	1.0814	1.0765	1.0590
100	1.1098	1.0814	1.0765	1.0590

ตารางที่ ก-2 ความหนาของยางก่อนและหลังทำการทดลองที่เวลา 100 นาที อุณหภูมิ 40 50 60 และ 70 °C ที่ความดันคงที่ 1600 psi

อุณหภูมิ °C	ความหนาของยาง (mm)	
	ก่อน (L_0)	หลัง (L_∞)
40	2.791	3.097
50	1.930	2.169
60	2.694	2.900
70	2.372	2.529
เฉลี่ย	2.447	2.674

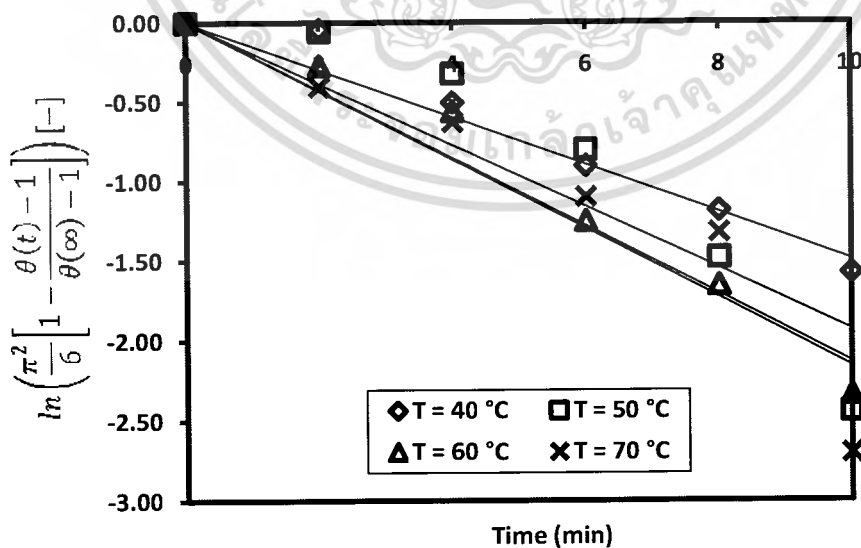
การคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ (D) โดยใช้สมการของ Ohshima และคณะ [11]

คำนวณได้จากตารางที่ ก-1 และสมการที่ (2.7)

$$\frac{-D\pi^2 t}{L_0^2} = \ln \left(\frac{\pi^2}{6} \left[1 - \frac{\theta(t)-1}{\theta(\infty)-1} \right] \right) \quad (2.7)$$

จากสมการเมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $\ln \left(\frac{\pi^2}{6} \left[1 - \frac{\theta(t)-1}{\theta(\infty)-1} \right] \right)$ กับ เวลา t จะให้ความ

ชันเท่ากับ $\frac{-D\pi^2 t}{L_0^2}$ โดย L_0 คือความหนาที่เวลาเริ่มต้นจะได้กราฟดังรูปที่ ก-1



รูปที่ ก-1 แสดงผลการพลอตระหว่าง $\ln \left(\frac{\pi^2}{6} \left[1 - \frac{\theta(t)-1}{\theta(\infty)-1} \right] \right)$ กับ เวลา t (นาที)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่อุณหภูมิ 40 °C มีสมการความสัมพันธ์คือ $y = -1.49x + 0.133$ ความชันกราฟเท่ากับ -0.149 จะได้ว่า

$$\frac{-D\pi^2 t}{L_0} = -0.149 \text{ min}^{-1}$$

แทนค่าความหนาของยาง (L_0) จากตารางที่ ก-1 เท่ากับ 2.791 mm

$$D = \frac{0.149 \times (2.791 \times 10^{-3})^2}{\pi^2 \times 60}$$

$$= 1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยใช้สมการของอาร์เรเนียส [10]

$$\text{จากสมการ } D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{R_g T}\right) \text{ และ } \log D_0 = \frac{E_D \times 10^{-3}}{R_g} - 4 \pm 0.4 \text{ โดยค่า}$$

E_D/R_g ได้จากตารางที่ 2.4 มีค่าเท่ากับ 4.13×10^3 K และอุณหภูมิเท่ากับ 313 K แทนค่าจะได้

$$\log D_0 = 4.13 - 4 \pm 0.4$$

$$D_0 = 10^{0.13} \text{ m}^2/\text{s}$$

นำไปแทนค่าจะได้

$$D = 10^{0.13} \exp\left(-\frac{4.13 \times 10^3}{313}\right)$$

$$D = 2.51 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$$

การคำนวณหาเวลาในการแพร่ [16]

จากสมการความสัมพันธ์ของ Crack และ Park ที่ได้ศึกษาจากงานศาสตร์ของการดูดซับ (Sorption) และ การคาย (Desorption) ของแก๊สในพอลิเมอร์ นิยามสำหรับที่มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่น้อยๆ และในช่วงเวลาสั้นๆจะได้ดังสมการ

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{L_0} \left(\frac{D_{AB}}{\pi} t \right)^{\frac{1}{2}} = 0.99$$

- โดย D_{AB} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
 L_0 คือ ความหนาของยางที่เวลาเริ่มต้น
 M_t คือ จำนวนแก๊สทั้งหมดที่ถูกดูดซับที่เวลา
 M_∞ คือ จำนวนแก๊สที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุล

ข้อมูลความหนาของยางที่ทำการทดลองเฉลี่ยเท่ากับ 2.447 mm และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_{AB}) ที่วัดได้เท่ากับ $1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ จะได้ว่า

$$\frac{2}{0.002447} \left(\frac{1.35 \times 10^{-9}}{\pi} t \right)^{\frac{1}{2}} = 0.99$$

$$t = 56.88 \text{ นาที}$$

แสดงว่าเวลาในการแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากบริเวณด้านบนไปยังเนื้อของยาง จะใช้เวลาประมาณ 57 นาที

ภาคผนวก ข

การทดสอบการเกิดโอโซน

ตารางที่ ข-1 ข้อมูลการวัดปริมาณ โอโซนที่ 40 °C ให้ความเข้มข้น KI 2 M, ความเข้มข้น $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001 M และปริมาณแก๊สออกซิเจนจาก 0.25 เป็น 0.40 และ 0.60 กรัม

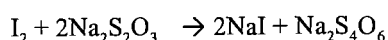
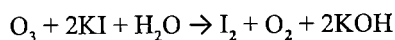
วัดปริมาณโอโซนที่ 40 °C KI 2 M , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001 M		
ปริมาณ O_2 (g)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (UL)	$\text{O}_3 \times 10^{-8}$ (mol)
0.25	42	4.20
0.4	50	5.00
0.6	54	5.40
0.8	320	32.00
1.5	440	44.00

ตารางที่ ข-2 ข้อมูลการ วัดปริมาณ โอโซนที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนคงที่ 0.40 กรัม ให้ความเข้มข้น KI 2 M ความเข้มข้น $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.001 M และจาก 40 เป็น 50 และ 60 °C

วัดปริมาณแก๊สโอโซนที่ $\text{O}_2 = 0.4 \text{ g}$		
Temp (°C)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (μL)	$\text{O}_3 \times 10^{-8}$ (mol)
40	50	5.00
50	45	4.50
60	0	0.00

การคำนวณหาปริมาณโอโซน

วัดปริมาณ โอโซนได้ด้วยวิธีทางเคมีเรียกว่า ไอโอดิเมทริก (Iodometric method) ดังหัวข้อที่ 2.5.2 และจากสมการ



จะสามารถคำนวณปริมาณแก๊สไอโซนที่เกิดขึ้นได้จากตารางที่ ข-1 ที่อุณหภูมิ 40 °C มีปริมาณแก๊สออกซิเจนที่เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 1.5 กรัม จะได้ปริมาตรของโพแทสเซียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) ความเข้มข้น 0.001 M ที่ไทเทรตได้เท่ากับ 440 ไมโครลิตร

โมลของไอโซน = โมลของ โซเดียมไทโอซัลเฟต

= ความเข้มข้นเริ่มต้นของ $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ × ปริมาตรของ $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ที่ใช้

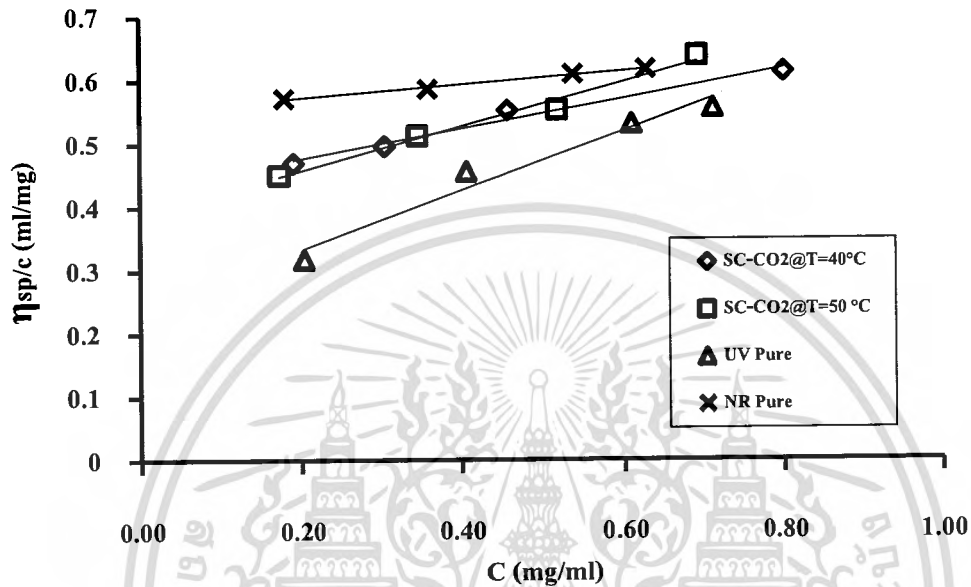
= $0.001 \times 440 \times 10^{-6}$

โมลของไอโซน = 4.4×10^{-9} โมล

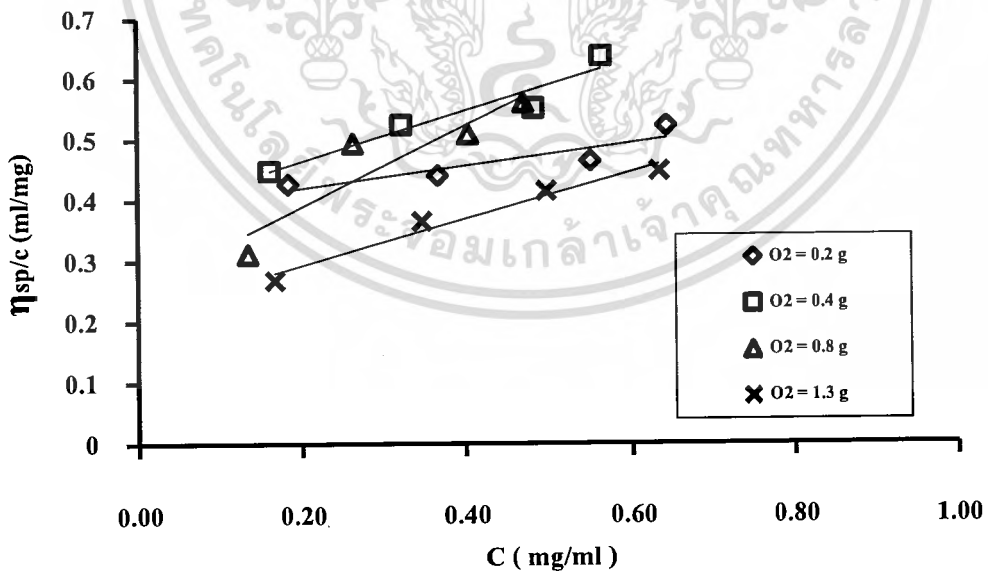


ภาคผนวก ค

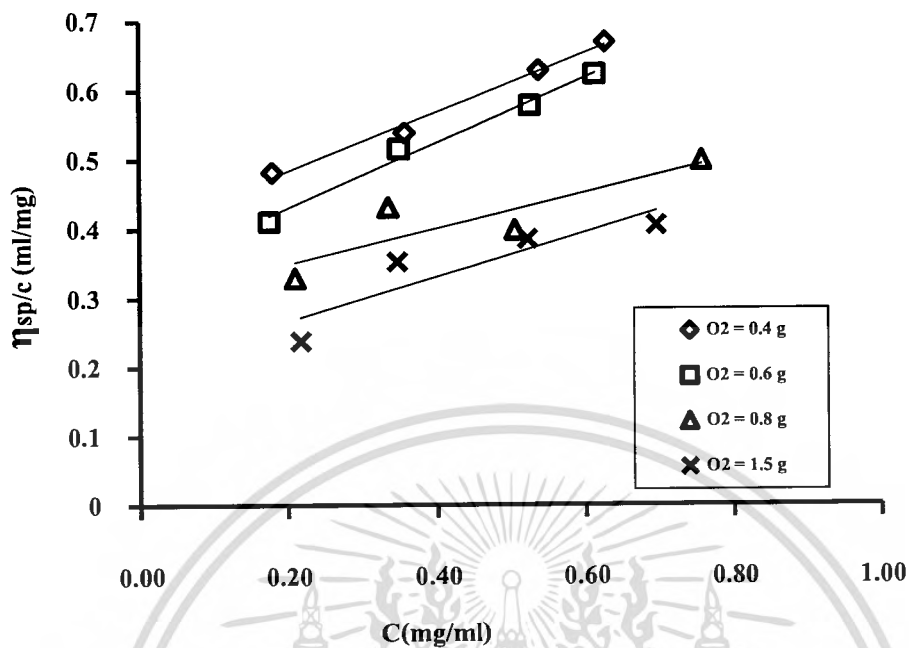
กราฟความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติ



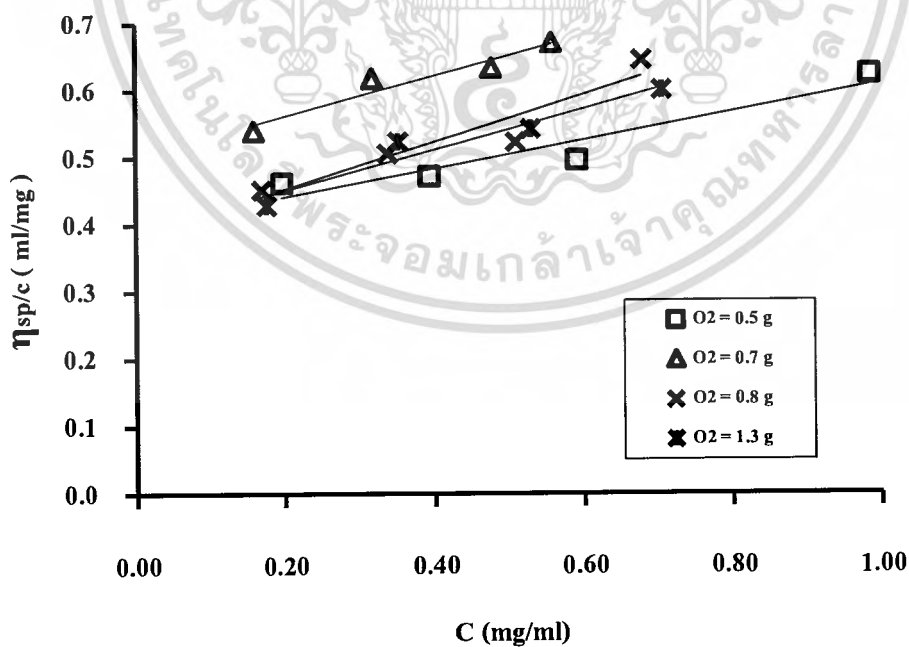
รูปที่ ค-1 สารละลายยางธรรมชาติ

รูปที่ ค-2 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O₂) และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (SC-CO₂) ที่อุณหภูมิ 40 °C

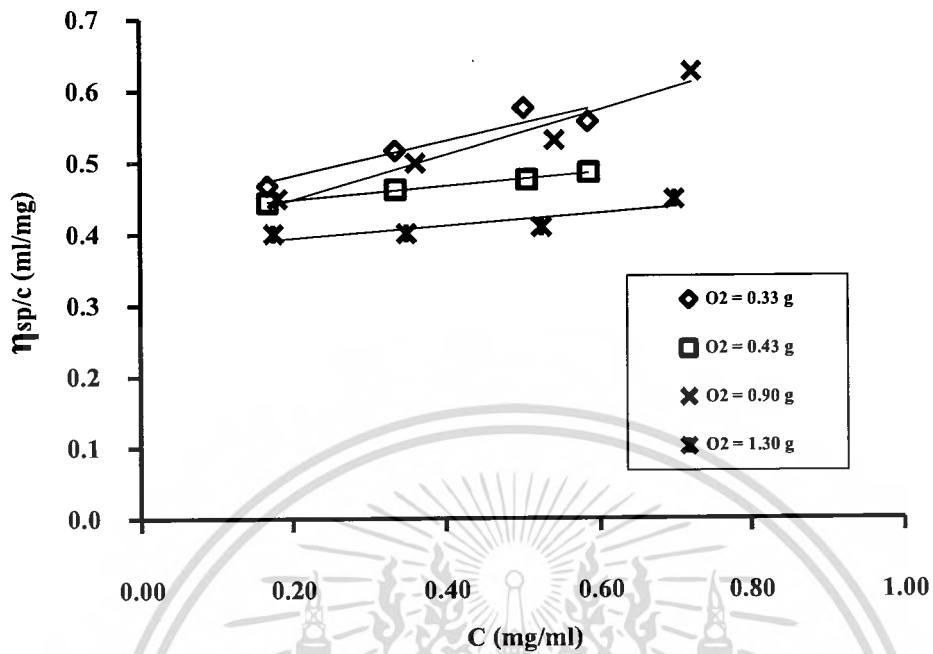
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค-3 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O_2) และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($SC-CO_2$) ที่อุณหภูมิ 50 °C



รูปที่ ค-4 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O_2) ที่อุณหภูมิ 50 °C



รูปที่ ค-5 สารละลายยางธรรมชาติเติมแก๊สออกซิเจน (O₂) ที่อุณหภูมิ 50 °C

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของยาง

1. การคำนวณหาความหนืดสัมพัทธ์ η_r

ความหนาแน่นของโพลูอินที่วัดได้ 0.8719 กรัมต่อมิลลิลิตร

ความหนาแน่นของสารละลายยางธรรมชาติความเข้มข้น 1.80×10^{-4} กรัมต่อมิลลิลิตร ค่าที่วัดได้เท่ากับ 0.857 กรัมต่อมิลลิลิตร

เวลาที่วัดได้จาก Ubbelohé viscometer ของโพลูอินคือ 133.46 วินาที

เวลาที่วัดได้จาก Ubbelohé viscometer ของสารละลายยางธรรมชาติความเข้มข้น 1.80×10^{-4} กรัมต่อมิลลิลิตร คือ 149.72 วินาที

$$\eta_r = \frac{\rho_c t_c}{\rho_0 t_0} \quad (2.2)$$

$$= \frac{(0.857)(149.72)}{(0.8719)(133.46)}$$

$$= 1.102366-1$$

2. การคำนวณหาความหนืดจำเพาะ, η_{sp}

สามารถคำนวณความหนืดจำเพาะได้จากสมการที่ 2.3

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2.3)$$

$$= 1.102366$$

$$= 0.102366$$

3. การคำนวณค่าความหนืดที่แท้จริง

นำค่าความหนืดจำเพาะของสารละลายธรรมชาติที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณไปพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{sp}/C กับ C ได้ดังรูปที่ ค-1 และหาความหนืดที่แท้จริงได้จากจุดตัดแกน y ซึ่ง จะได้ความหนืดที่แท้จริงของสารละลายยางธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 551.6 มิลลิลิตรต่อกรัม

4. การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล (M)

คำนวณหาโมเลกุลได้จากสมการที่ (2.5) และจากตารางที่ 2.3 จะได้ค่า K และ a ของพอลิไอโซพรีน (Polyisoprene) ในสารละลายโทลูอีน (Toluene) มีค่าเท่ากับ 50.2×10^{-3} ml/g และ 0.667 ตามลำดับ

$$[\eta] = KM^a \quad (2.5)$$

$$\log\left(\frac{[\eta]}{K}\right) = a \log M$$

$$\log M = \frac{\log\left(\frac{[\eta]}{K}\right)}{a}$$

$$\log M = \frac{\log\left(\frac{551.6}{50.2 \times 10^{-3}}\right)}{0.667}$$

$$M \approx 1,143,990 \text{ g/mol}$$