

การแตกสลายเชิงเคมีของยางธรรมชาติ ภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต Chemical Degradation of Natural Rubber under Supercritical Carbon Dioxide

โชคชัย บุญช่วย สุรัตน์ อารีรัตน์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการปรับปรุงโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) โดยทำการแตกสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเชิงเคมีด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ระหว่างสารออกซิไดซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ความเข้มข้น 10 - 30 phr กับสารละลายยางธรรมชาติ 0.02 wt% ในโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 60-80 °C และความดัน 120 bar กำหนดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 1 - 10 ชั่วโมง ทำการศึกษาความสามารถในการแตกสลายของโครงสร้างยางธรรมชาติโดยใช้เทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) ทดสอบหาค่าเฉลี่ยของน้ำหนักโมเลกุล (M_w , M_n) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของยางธรรมชาติ และใช้เทคนิคฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) เพื่อตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้าง พบว่ามีการลดลงของทั้งน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยมีค่า M_w เท่ากับ 1.05×10^4 g mol⁻¹ และมีค่า PDI เท่ากับ 2.12 ตามลำดับ และมีการเพิ่มขึ้นของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลกับคาร์บอนิลซึ่งแสดงสัญญาณการดูดกลืนคลื่นแสงที่ 3340 cm⁻¹ และ 1720 cm⁻¹ ตามลำดับ พบว่ามีลักษณะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น สามารถใช้จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอธิบายการแตกสลายที่เกิดขึ้นได้ โดยคำนวณค่าคงที่อัตราสูงสุดของการแตกสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ ความเข้มข้นของ H₂O₂ 20 phr ที่อุณหภูมิ 80 °C และมีค่าพลังงานกระตุ้นภายใต้สภาวะ scCO₂ มีค่าเท่ากับ 1.38×10^{-3} h⁻¹ และ 37.55 kJ mol⁻¹ ตามลำดับ

คำสำคัญ : คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต, การแตกสลายโมเลกุล, ยางธรรมชาติ, จลนพลศาสตร์

Abstract

This research proposes the chemical modification of Natural Rubber (NR) by the oxidative degradation in the presence of supercritical carbon dioxide (scCO₂) medium. Experiments were performed with solution of NR 0.02 wt% in toluene and amount of hydrogen peroxide (H₂O₂) 10, 20, and 30 phr at temperature 60, 70, and 80 °C and given constant pressure 120 bar. Effect of reaction time was investigated with batch periods of 1 to 10 h. A decrease in average molecular weight, M_w of 1.05×10^4 g mol⁻¹ and molecular weight distribution, PDI of 2.12 (-) were analyzed by Gel Permeation Chromatography (GPC) when the amount of oxidizing agent was increased, as well as the reaction time. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis showed an increase of the absorption signals at 3440 cm⁻¹ and 1720 cm⁻¹ corresponding to hydroxyl and carbonyl functional groups, respectively. It found that the amount of hydroxyl group increase when the amount of oxidizing agent increase, as well as the reaction time. The kinetics of the oxidative degradation in scCO₂ was investigated. The highest rate constant was obtained when the reaction was carried out with 20 phr of H₂O₂ at 80 °C, it was 13.8×10^{-4} h⁻¹. The activation energy of degradation reaction was 37.55 kJ mol⁻¹.

Keyword : Supercritical carbon dioxide (scCO₂), Degradation, Natural rubber, Kinetics

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเขียนเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. บทนำ

การศึกษาเกี่ยวกับแนวทางการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติ เพื่อการพัฒนาเป็นเทคโนโลยีแบบยั่งยืน (Sustainable technology) เริ่มมีความสำคัญ โดยพบว่าเทคนิคการคัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ถูกนำมาใช้เป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจ ทั้งนี้เนื่องจากยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็น *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไว จากผลการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่ายางธรรมชาติสามารถเพิ่มหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (HTNR) และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (CTNR) ภายในโครงสร้างหลักได้ [1] และที่สำคัญคือยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิล จะมีโครงสร้างเช่นเดียวกับพอลิเอทิลีน จึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) หรือใช้ผลิตสารประกอบพอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นสารยึดติดและสารเคลือบผิว [2] แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันพอลิเอทิลีนต้องผลิตจากกระบวนการทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากแหล่งปิโตรเลียมจึงทำให้มีแนวโน้มที่จะถูกใช้หมดลงในอนาคต เป็นเหตุทำให้มีราคาแพงและเป็นกระบวนการผลิตที่ไม่ยั่งยืน

ปัจจุบันได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการใช้ประโยชน์จากเทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) โดยนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดสารอินทรีย์ และเป็นตัวกลางในปฏิกิริยาเคมีเพื่อทดแทนการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความอันตรายและยากต่อการกำจัด โดยพบว่า SCF ที่น่าสนใจและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายคือคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ซึ่งมีจุดเด่นคือเป็นสารที่ไม่ติดไฟ ไม่อันตราย สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ที่สำคัญคือมีราคาที่ถูกและมีค่าสถานะวิกฤตปานกลาง ($T_c = 31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $P_c = 73.8\text{ bar}$) จึงทำให้ช่วยลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการ [3] โดยส่วนมาก scCO₂ ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมี เพื่อ

มีลักษณะและสมบัติเฉพาะคือ ค่าการละลายและการแพร่ที่ดีเข้าไปในพอลิเมอร์ และความสามารถเป็น plasticizer เพื่อทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ (Impregnation) ได้ อีกทั้งกระบวนการผลิต scCO₂ ทำได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิ [4] ด้วยข้อดีของ scCO₂ ดังกล่าว จึงมีผลงานวิจัยได้นำ scCO₂ ไปใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเช่น ลิโมนีน (Limonene) และโอเลฟินส์ (Olefin) เป็นต้น [5, 6] ดังนั้นจึงมีความน่าสนใจที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ที่ไม่อิ่มตัวโดยมี scCO₂ เป็นตัวกลางเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาวิธีการเตรียมพอลิเอทิลีนจากยางธรรมชาติ ด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลคล้ายกับพอลิเอทิลีน โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และปริมาณของสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

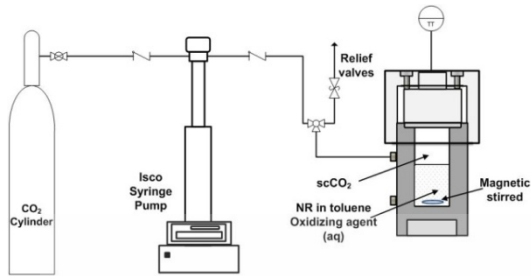
2. การทดลอง

2.1 กระบวนการทดลอง

แผนภาพการทดลองแสดงดังรูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะทนความดันสูง (รุ่น Taiatsu Techno/Japan SUS316 ความจุ 15 ml ทนความดันสูงสุด 25 MPa อุณหภูมิ 100°C) บรรจุสารละลายยางธรรมชาติ (STR-5L จาก MTEC) ในโทลูอีน (AR GRADE ความบริสุทธิ์ 99 % จาก RCI Labscan) ความเข้มข้นคงที่ 0.02 wt% ปริมาตร 5 ml ผสมกับ H₂O₂ (30% จาก Fluka) 10-30 phr ปั่นกวนตลอดเวลาด้วย Magnetic stirrer ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60-80 °C ควบคุมความดันของ CO₂ (ความบริสุทธิ์ 99.95% จาก Praxair) ด้วยปั๊มความดันสูง (ISCO Syringe Pump Model 260D/USA) คงที่ 120 bar โดยกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3, 5 และ 10 ชั่วโมงตามลำดับ เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองนำผลิตภัณฑ์ไปตกตะกอนด้วย เมทานอล (AR GRADE ความบริสุทธิ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

99.9 % จาก RCI Labscan) ที่เกินพอและระเหยตัวทำละลายออกภายในตู้อบสูญญากาศที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 1 อุปกรณ์และกระบวนการทดลอง

2.2. เครื่องมือวิเคราะห์

2.2.1 เจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n , M_w) และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (PDI) ของยางธรรมชาติตรวจวัดด้วยเทคนิค GPC เครื่องมือประกอบด้วยปั๊มความดันสูง (Spectra System P2000/USA) ต่อเข้ากับคาร์ดคอลัมน์ 5 μm เชื่อมต่อกับสองคอลัมน์ Shodex/Japan GPC KF-80M ($2 \times 8 \times 300 \text{ mm}^3$) และเครื่อง UV model 201 Lab Alliance/USA ความยาวคลื่น 254 nm ที่อุณหภูมิ 40 °C ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวพา (carrier) และพอลิสไตรีนสอบเทียบมาตรฐาน ($3 \times 10^4 - 2.12 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) ควบคุมอุณหภูมิด้วย Furtune Heater Model T-120D

2.2.2 ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของตัวอย่างด้วยเทคนิค (FT-IR) รุ่น Thermo Electron (Nicolet/USA) Avatar 360 Multi Bounce ซึ่งเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบาง ด้วยเทคนิค Smart Multi-Bounce HATR ที่ติดตั้ง Optical Crystals (ZnSe) บนที่การดูดกลืนสัญญาณในช่วง $500-4000 \text{ cm}^{-1}$

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

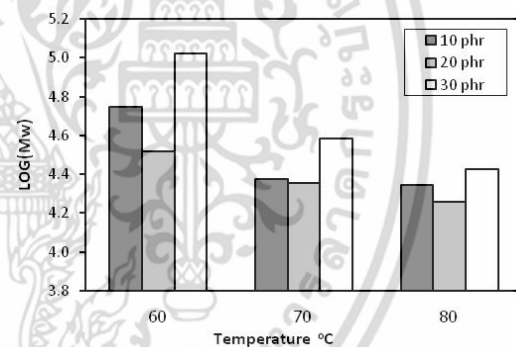
3.1 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC

3.1.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 10 20 และ 30 phr ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ธรรมชาติในสารละลายโทลูอีนภายใต้สภาวะของ scCO_2 ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 2 พบว่าเมื่อปริมาณของสารออกซิไดซ์คือ H_2O_2 เพิ่มขึ้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลลดลงจากยางธรรมชาติเริ่มต้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 เป็น 30 phr ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลมีค่าเพิ่มมากขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการเกิดเรดิคอลลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไป จึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ [7] ทั้งนี้พบว่าการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ปริมาณ 20 phr ที่ 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิต่างๆ นั้นส่งผลให้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงเล็กน้อยกว่าที่ 10 และ 30 phr ดังนั้นเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ให้เกิดการทำปฏิกิริยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับงานวิจัยนี้ ปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ควรน้อยกว่า 20 phr



รูปที่ 2 ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อน้ำหนักโมเลกุลที่อุณหภูมิต่างๆ เวลา 5 ชั่วโมงใน scCO_2

3.1.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากรูปที่ 2 พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้โมเลกุลของ H_2O_2 สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดเรดิคอลลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติได้มาก ในขณะที่ช่วงอัตราสลายตัวของ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 60-80 °C ดังสมการ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ เกิดเป็นโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน [10] และเข้าทำปฏิกิริยากับเรดิคอลลอิสระดังกล่าวนี้ได้มากขึ้น เป็นเหตุให้เกิดปฏิกิริยาแตกสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติมาก

ขึ้นซึ่งที่อุณหภูมิ 80 °C จะปรากฏการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเหลือน้อยที่สุด

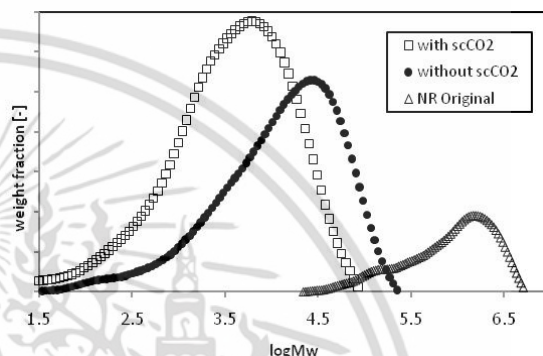
3.1.3 ผลของ scCO₂ ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล NR

รูปที่ 3 แสดงโครมาโทแกรมของ GPC เปรียบเทียบการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H₂O₂ 20 phr อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน ในสภาวะมี scCO₂ นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่น้อยกว่าไม่มี scCO₂ สังเกตจากโครมาโทแกรมที่เลื่อนไปทางซ้ายและพีคที่แคบลง ทั้งนี้เป็นเหตุจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO₂ เข้าไปในพอลิเมอร์ยางธรรมชาติ [8, 9] ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติมีการเคลื่อนไหวได้มากกว่าปกติ ส่งผลให้การขาดของสายโซ่โมเลกุลแบบสุ่มด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H₂O₂ กับยางธรรมชาติเกิดได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO₂

3.2 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR

จากการเปรียบเทียบผลของ FT-IR ของยางธรรมชาติเริ่มต้นและผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย H₂O₂ ที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ scCO₂ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4 (a) พบว่าปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 3440 cm⁻¹ และ 1720 cm⁻¹ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) และคาร์บอนิล (C=O) ตามลำดับ [7] ซึ่งมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณของ H₂O₂ จาก 10 เป็น 20 phr แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นเป็น 30 phr จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดเรดิคอลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไปจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ดังอธิบายไว้ในหัวข้อ 3.1.1

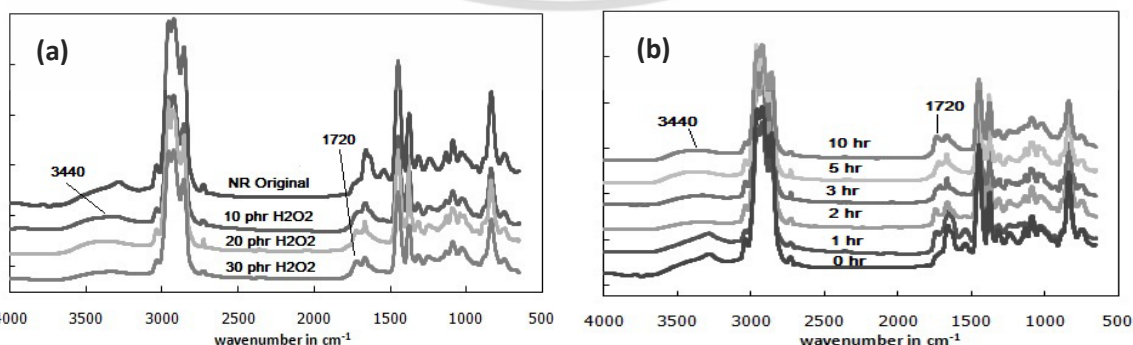
รูปที่ 4 (b) แสดงเปรียบเทียบผลของยางธรรมชาติที่ทำปฏิกิริยากับ H₂O₂ ปริมาณ 20 phr ที่อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 2 3 5 และ 10 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3440 cm⁻¹ และ 1720 cm⁻¹ ตามลำดับมากขึ้นตาม แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากขึ้น อธิบายในหัวข้อ 3.3 ต่อไป โดยที่เวลา 10 ชั่วโมงจะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลมากที่สุด



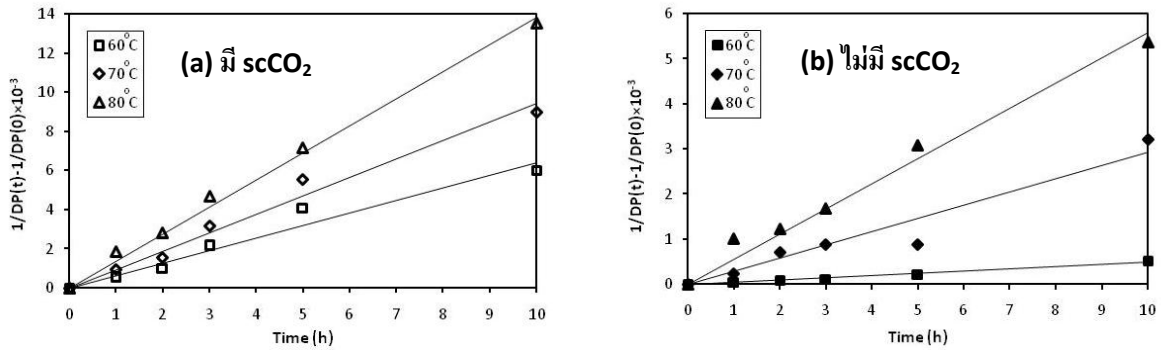
รูปที่ 3 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ 20 phr H₂O₂ อุณหภูมิ 80 °C ที่ 10 ชั่วโมง

3.3 จลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

จลนพลศาสตร์การแตกสลายของยางธรรมชาติศึกษาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H₂O₂ ได้เป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลในสภาวะของ scCO₂ และไม่มี scCO₂ ที่ความเข้มข้นของ H₂O₂ 20 phr ที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ทำการทดสอบน้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC ได้ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_w , M_n) มีแนวโน้มที่ลดลงจากยางธรรมชาติ



รูปที่ 4 สเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C และ scCO₂ (a) ผลของความเข้มข้น H₂O₂ (b) ผลของระยะเวลา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกสลายของ NR อันดับสอง (a) ในสภาวะ scCO₂ (b) ในสภาวะไม่มี scCO₂

เริ่มต้นเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจากข้อมูลการวัดน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงนี้สามารถคำนวณองศาการเกิดพอลิเมอร์ (DP_n) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (M_n) ต่อหน่วยซ้ำไฮโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g mol}^{-1}$) ดังสมการที่ 1

$$DP_n = \frac{M_n}{M_{monomer}} \quad (1)$$

การวิเคราะห์พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์แสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ขององศาการเกิดพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น ($DP_n(t_0)$) และที่เวลาใดๆ ($DP_n(t)$) เป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตรา (k) และเวลา (t) ดังสมการที่ 2 [7]

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)}\right) = kt \quad (2)$$

จากการคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) ของการแตกสลายของยางธรรมชาติ ด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_n(t) - 1/DP_n(t_0)$ เทียบกับเวลา (t) ด้วยเทคนิคกฎอัตรารูปอินทิเกรต ซึ่งจากความชันของกราฟที่ได้พบว่าทั้งการทำปฏิกิริยาแบบมี และไม่มี scCO₂ นั้นได้ผลลัพธ์เป็นแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสอง ดังแสดงในรูปที่ 5(a) และ 5(b) ตามลำดับ ซึ่งค่าคงที่อัตราที่ได้จากการคำนวณแสดงดังตารางที่ 1

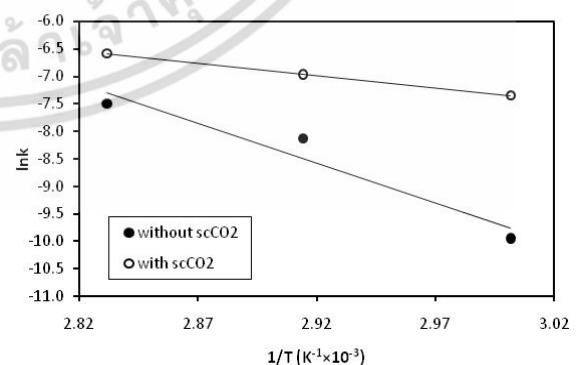
ตารางที่ 1 แสดงค่าคงที่อัตราของแต่ละอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่อัตรา (h ⁻¹)	
	มี scCO ₂	ไม่มี scCO ₂
60	6.44 × 10 ⁻⁴	4.80 × 10 ⁻⁵
70	9.44 × 10 ⁻⁴	2.94 × 10 ⁻⁴
80	1.38 × 10 ⁻³	5.58 × 10 ⁻⁴

เมื่อนำค่าคงที่อัตราของแต่ละสภาวะจากตารางที่ 1 กลับไปแทนในสมการที่ 2 เพื่อเปรียบเทียบความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n) จากการทดลองซึ่งตรวจวัดด้วยเครื่อง GPC กับเวลา (t) และค่าที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองจลนพลศาสตร์องศาการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติอันดับสองพบว่ามีความใกล้เคียงกันทั้งในการทดลองที่ใช้ scCO₂ และไม่มี scCO₂ ดังนั้นแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับสองนี้สามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันระหว่างยางธรรมชาติกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ใน scCO₂ ได้

จากนั้นนำค่าคงที่อัตราที่ได้ไปใช้ในการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการแตกสลายพันธะของยางธรรมชาติจากความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสแสดงดังสมการที่ 3

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

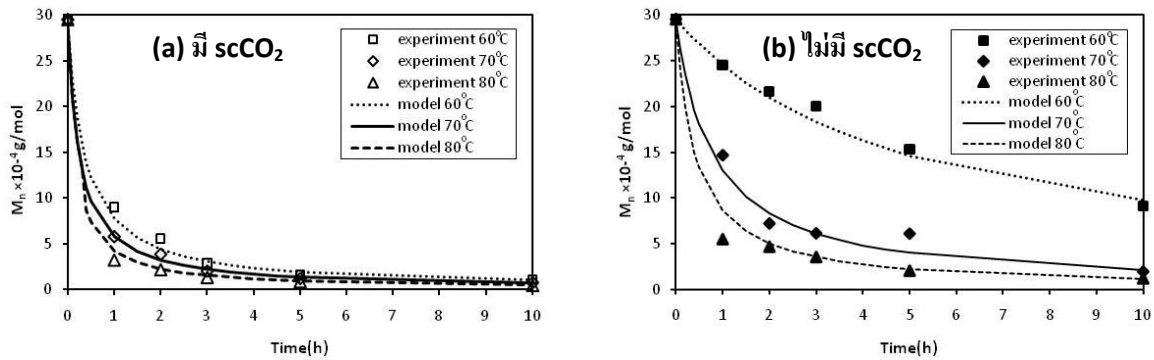


รูปที่ 6 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราจากสมการของอาร์เรเนียสภายใต้สภาวะ scCO₂

จากการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ (K^{-1}) ทำให้สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับใช้สำหรับเรียนการสอนและการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 7 ผลการทดลองและแบบจำลององศาของการแตกสลายของพอลิเมอร์ (a) สภาวะมี scCO_2 (b) สภาวะไม่มี scCO_2

ความชันของกราฟ ดังรูปที่ 6 ในสภาวะไม่มี scCO_2 และมี scCO_2 ได้เท่ากับ 120.50 และ 37.55 kJ mol^{-1} ตามลำดับ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าปฏิกิริยาที่มี scCO_2 ในระบบจะมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) น้อยกว่ากรณีไม่มี scCO_2 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า scCO_2 นั้นมีส่วนช่วยทำให้ปฏิกิริยาการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ให้เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO_2

4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองการแตกสลายเชิงเคมีของโมเลกุลยางธรรมชาติ ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ในสารละลายโทลูอินและภายใต้สภาวะ scCO_2 พบว่าค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\overline{M}_w , \overline{M}_n) และค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (PDI) มีแนวโน้มลดลงเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาและปริมาณของสารออกซิไดซ์เพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล (OH) และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) ที่เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามปริมาณที่เหมาะสมของ H_2O_2 คือน้อยกว่าหรือเท่ากับ 20 phr จึงจะไม่ส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ scCO_2 เป็นตัวกลางและไม่ใช้ scCO_2 พบว่าการใช้ scCO_2 นั้นมีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติกับ H_2O_2 เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่ใช้ scCO_2 เนื่องจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO_2 ในยางธรรมชาติ สอดคล้องกับค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการสลายพันธะของโมเลกุลยางธรรมชาติมีค่าลดลง จาก 120

โมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่ปริมาณของ H_2O_2 เท่ากับ 20 phr เวลา 10 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 80 °C ให้ลดลงเหลือประมาณ $\overline{M}_w = 1.05 \times 10^4 \text{ g/mol}$ $\overline{M}_n = 4.95 \times 10^3 \text{ g/mol}$ และมีค่า PD = 2.12 ตามลำดับ

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] D.H. Mohd. and J.R. Ebdon, Prog Polym Sci, vol. 23, 1998, pp. 143-177.
- [2] S. Gopakumar and M.R.G. Nair, Polym, vol. 46, 2005, pp. 10419 – 10430.
- [3] L. Walter, Topics in Current Chemistry, vol. 206, 1999, pp. 107-132 .
- [4] L. T. David, L. Hongbo, H. Xiangmin, J. W. Maxwell, L. Dehua, L. L. James and W. K. Kurt, Ind. Eng. Chem. Res, vol. 42, 2003, pp. 6431-6456.
- [5] L. C. Marcos, C.F. Lucio, A. C. A. Octávio and D. Cláudio, Ind. Eng. Chem. Res, vol. 42, 2003, pp. 3150-3155.
- [6] A. N. Shane, L. Jie, S. B. James, P. Pamela, C. E. Brandon, N. G. Kris, G. Roger, B. David, R. L. David, L. L. Charles and A. E. Charles, Ind. Eng. Chem. Res, vol. 41, 2002, pp. 316-323.
- [7] Phetphaisit C.W. and Phinyocheep P. J Appl Polym Sci, vol. 90, 2003, pp. 3546-3555.
- [8] Yi Zhang, Kishore K. Gangwani and Richard M. Lemert, J. Supercrit. Fluids, vol 11, 1997, pp. 115-134.
- [9] M. Kojima, M. Tosaka, E. Funami, K. Nitta, M. Ohshima and S. Kohjiya, Supercrit. Fluids, vol. 35, 2005, pp. 175-181.
- [10] C.W.Jones, Application of Hydrogen Peroxide and derivative, UK: The Royal Society of Chemistry, 1999, p. 21.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้