

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

**การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต**



**ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2550**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Molecular Weight Reduction of Natural Rubber
using Supercritical Carbon dioxide**



Mr. Nirote Chaweewannakorn

Miss Nisachol Sattayawong

**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**

2007

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้

คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

โดย

นายนิโรธ ฉวีวรรณการ

นางสาวนิสาชล สัตยวงศ์

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์)

.....กรรมการ
(ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)

.....กรรมการ
(ผศ.ดร.อภิรักษ์ นัมคณิศรณ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาบัตรเรื่อง การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
โดย นายนิโรธ จวีวรรณกร
นางสาวนิสาชล สัตยวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาชัยลักษณ์
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปริญญาบัตร สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ในการทดลองได้ทำการปรับเปลี่ยนปริมาณเปปไทเซอร์และ อุณหภูมิของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบอัดความดันสูงเป็นเวลา 3 ชั่วโมงต่อกะ รวมทั้งศึกษาผลกระทบจากการใช้เครื่องผสมแบบอัคริซนิก 2 ลูกกลิ้ง ในการบดผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์เข้าด้วยกัน สารเปปไทเซอร์ที่ใช้ในการทดลองนี้คือ Ultra-Pep 96 จากนั้นจึงนำสารละลายที่ได้มาวัดความหนืดด้วย Ubbelohde viscometer เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดที่แท้จริง (Intrinsic viscosity) ของสารละลายยางธรรมชาติและน้ำหนักโมเลกุลของยาง

จากผลการทดลองพบว่า การนำยางธรรมชาติไปผสมกับเปปไทเซอร์ปริมาณ 1 phr ด้วยเครื่องผสมแบบอัคริซนิก 2 ลูกกลิ้ง และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 10.34 เมกกะพาสกาล อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางลดลงได้มากที่สุดถึง 98.4% การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจึงเป็นแนวทางหนึ่งที่มีความคุ้มค่า การศึกษาวิจัยต่อไป เพื่อช่วยลดค่าใช้จ่ายที่เกิดจากการใช้เปปไทเซอร์และการบดยาง

Report Title Molecular Weight Reduction of Natural Rubber using
Supercritical Carbon dioxide

By Mr. Nirote Chaweewannakorn
Miss Nisachol Sattayawong

Advisor Mrs. Siripan Murathathanyaluk

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

Abstract

This paper proposes a study of molecular weight reduction of natural rubber (NR) in the presence of supercritical carbon dioxide. In this study, the amount of peptizing agent and processing temperature were varied. Experiments are performed in a high pressure vessel for 3 hours per batch. Furthermore, effect of mixing of blended NR and peptizer called "Ultra-Pep 96" by a two-roll mill on molecular weight reduction was studied. The molecular weight of NR calculated from intrinsic viscosity based on the relationship between viscosity and molecular weight of polymer. Ubbelohde viscometer was used to measure the viscosity of NR solution.

The experimental results revealed that the molecular weight reduction of NR was 98.4% obtained by using a two-roll mill to blend NR and peptizer 1 phr at processing temperature 50 °C and pressure 10.34 MPa. Therefore, using sc-CO₂ is one of the interesting alternatives to minimize the chemical peptizing agent and energy consuming in the molecular weight reduction of NR.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากอาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ

อาจารย์ศิริพันธ์ มุรธาชัยลักษณ์ และ ศศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ ที่ให้คำปรึกษาในการค้นคว้า เสนอแนะแนวทางในการแก้ไขปัญหา รวมทั้งตรวจแก้รายงานให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างยางธรรมชาติในการดำเนินงานวิจัย

Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง GPC

คุณพงศ์ประภาส ปิขมโนชา และ คุณเศรษฐการ พรหมศิริ ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัย

คณาจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และอบรมศีลธรรมจรยาดลอดมา

สุดท้ายนี้ คุณค่าและประโยชน์อันทั้งมีจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีสิ่งผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้

นายนิโรธ ฉวีวรรณการ

นางสาวนิสาชล สัตยวงศ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป.....	ญ
สารบัญตาราง.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	3
2.1 ยางธรรมชาติ.....	3
2.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	5
2.3 เปปไทเซออร์.....	6
2.4 หลักการของของไหลหนืดวிகฤต.....	7
2.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล.....	9
2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุล.....	11
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	15
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	15
3.3 วิธีการทดลอง.....	15
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	20
4.1 ผลของปริมาณเปปไทเซออร์ในสารละลายยางธรรมชาติ.....	20
4.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	22
4.3 ผลของการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซออร์ด้วยเครื่องผสม แบบอัคริคชนิด 2 ลูกกลิ้ง.....	23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	25
เอกสารอ้างอิง.....	27
ภาคผนวก.....	28



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน.....	6
รูปที่ 2.2 กลไกการตัดขาดเชิงกลของ โมเลกุลยาง.....	6
รูปที่ 2.3 เฟสไดอะแกรมของสารบริสุทธิ์ เมื่อเพิ่มความดันและอุณหภูมิ ทำให้สารบริสุทธิ์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงสถานะเป็นของแข็ง ของเหลว ก๊าซ และของไหลเหนือวิกฤต.....	8
รูปที่ 3.1 Ubbelohde viscometer.....	16
รูปที่ 3.2 แผนภาพกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	17
รูปที่ 3.3 เครื่องผสมแบบอัครีคชนิด 2 ลูกกลิ้ง.....	19
รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณเปปไทเซอร์ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	20
รูปที่ 4.2 ผลจากการวัดด้วยเครื่อง GPC ของน้ำหนักโมเลกุล ของยางธรรมชาติที่ใช้เปปไทเซอร์ปริมาณต่างๆ.....	21
รูปที่ 4.3 ผลของปริมาณเปปไทเซอร์ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ และการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล.....	22
รูปที่ 4.4 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	22
รูปที่ 4.5 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล จากการวัดด้วยเครื่อง GPC	23
รูปที่ 4.6 ผลของการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอัครีค ชนิด 2 ลูกกลิ้ง ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	24
รูปที่ ก-1 การแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายยาง.....	28
รูปที่ ง-1 สารละลายยางธรรมชาติ.....	35
รูปที่ ง-2 สารละลายยางธรรมชาติที่เติมเปปไทเซอร์ 0.1 phr	35
รูปที่ ง-3 สารละลายยางธรรมชาติที่เติมเปปไทเซอร์ 1 phr	36
รูปที่ ง-4 สารละลายยางธรรมชาติที่บดด้วยเครื่องผสมแบบอัครีคชนิด 2 ลูกกลิ้ง.....	36
รูปที่ ง-5 สารละลายยางธรรมชาติที่บดผสมกับเปปไทเซอร์ 0.1 phr ด้วยเครื่องผสมแบบอัครีคชนิด 2 ลูกกลิ้ง.....	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูปที่ ง-6 สารละลายยางธรรมชาติที่บดผสมกับเปปไทเซอร์ 0.1 phr

ด้วยเครื่องผสมแบบอัครีคชนิด 2 ลูกกลิ้ง..... 37

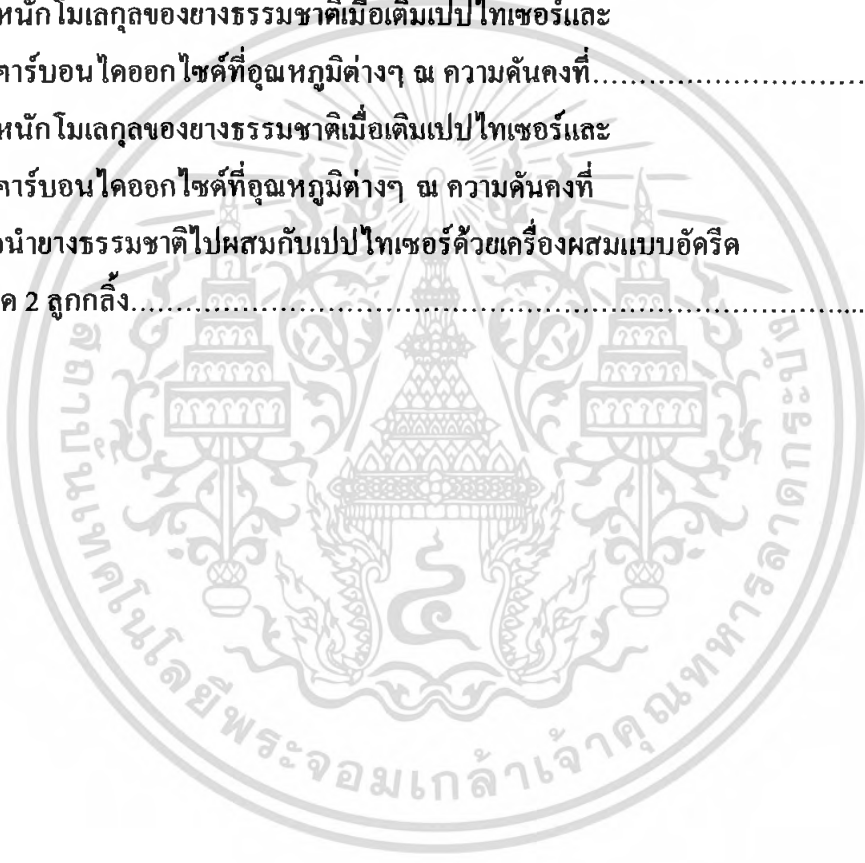


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความหนาแน่น ความหนืดและความสามารถในการแพร่ ของก๊าซ ของไหลหนืดวีกฤตและของเหลว.....	8
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของของไหลหนืดวีกฤต อุณหภูมิวีกฤต และความดันวีกฤต.....	8
ตารางที่ 2.3 สมบัติคอลลิเกตีฟของสารละลายพอลิสไตรีน ($M = 20,000$) ความเข้มข้น 0.01 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรในตัวทำละลายเบนซีน.....	11
ตารางที่ 2.4 ค่า K และ a ของระบบต่างๆ.....	14
ตารางที่ ค-1 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทเซอร์และ ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่.....	34
ตารางที่ ค-2 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทเซอร์และ ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่ เมื่อนำยางธรรมชาติไปผสมกับเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอครีค ชนิด 2 ลูกกลิ้ง.....	34



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติมากเป็นอันดับ 1 ของโลกมานานหลายปีแล้ว แต่เกือบทั้งหมดเป็นการส่งออกในรูปร่างดิบราคาถูก ขณะที่การนำยางธรรมชาติไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์มีเพียง 10% เท่านั้น ซึ่งคู่แข่งสำคัญของยางธรรมชาติของประเทศไทยกลับไม่ใช่ยางธรรมชาติจากประเทศเพื่อนบ้าน แต่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่า "ยางสังเคราะห์" เนื่องจากยางธรรมชาติหรือยางดิบจะถูกเก็บรักษาโดยการทำให้เป็นยางแห้ง ซึ่งมีสายโมเลกุลยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง และหากเก็บไว้เป็นเวลานาน ยางจะเกิดการแข็งตัวและมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น เมื่อนำยางแห้งมาใช้เป็นวัตถุดิบจะต้องใช้ทั้งสารเคมีและเครื่องบดที่เป็นต้นทุนกว่า 50% เพื่อทำให้สายโซ่โมเลกุลของยางสั้นลงและมีสัดส่วนของพื้นที่ผิวต่อมวลเพิ่มขึ้น ซึ่งจะส่งผลต่ออัตราเร็วในการทำปฏิกิริยากับสารเคมี ขณะที่ยางสังเคราะห์มีน้ำหนักโมเลกุลและความหนืดต่ำ จึงเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตมากกว่ายางธรรมชาติ อันเป็นการสูญเสียโอกาสทางเศรษฐกิจของประเทศไปอย่างน่าเสียดาย จึงได้มีการศึกษากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยกรรมวิธีต่างๆ เพื่อลดต้นทุนจากการใช้พลังงานและสารเคมีในการแปรรูปยาง

ปัจจุบันมีการนำของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) มาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากขึ้น เช่น นำไปสกัดแยกหรือลดปริมาณสาร เพิ่มอัตราในปฏิกิริยาการแพร่ รวมทั้งการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ เป็นต้น โดยเฉพาะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตซึ่งมีจุดวิกฤตที่ต่ำคือ มีความดันวิกฤต (P_c) เท่ากับ 73.8 บาร์ และอุณหภูมิวิกฤต (T_c) 31.1 องศาเซลเซียส [1] ซึ่งในสภาวะเหนือวิกฤตนี้ คาร์บอนไดออกไซด์จะมีคุณสมบัติในการแพร่และเป็นตัวทำละลายอย่างดี สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายหลังจากสิ้นสุดกระบวนการแล้ว ทำให้ไม่ตกค้างในผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังไม่เป็นพิษ ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม และมีราคาถูกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยใช้สารเปปไทเซอร์ (Peptizer) และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต รวมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต การปรับเปลี่ยนปริมาณเปปไทเซอร์ที่ใส่ลงในสารละลายยางธรรมชาติ และการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอคริซชนิด 2 ลูกกลิ้ง ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ทำการทดลองเพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยปรับเปลี่ยนปริมาณสารเปปไทเซอร์ และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 10.34 เมกะพาสคาล
2. วิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาสมบัติพื้นฐานของของไหลเหนือวิกฤตและยางธรรมชาติ ตลอดจนกลไกในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
2. ออกแบบขั้นตอนการทดลองและเตรียมสารที่ใช้ในการทดลอง
3. ดำเนินการทดลองตามขั้นตอนที่ได้ออกแบบไว้
4. วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาและประยุกต์ใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
2. เรียนรู้วิธีการทำงานและแก้ปัญหาอย่างเป็นขั้นตอนตลอดจนฝึกทักษะในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในห้องปฏิบัติการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) [2-3]

ยางธรรมชาติหรือยางพาราส่วนมากเป็นยางที่ได้มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Braziensis* ซึ่งเป็นไม้ป่าที่มีต้นกำเนิดจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางพารา มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นและมีเนื้อยางแห้ง (Dry Rubber Content, DRC) ประมาณ 30% (โดยน้ำหนัก) แขนงลอยอยู่ในน้ำ ปริมาณของเนื้อยางแห้งขึ้นอยู่กับชนิดของพันธุ์ยาง อายุต้นยาง และฤดูกาล โดยทั่วไปยางธรรมชาติสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 รูปแบบใหญ่ ๆ ได้แก่

2.1.1 น้ำยาง

เนื่องจากน้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางมีปริมาณน้ำมากเกินไป ไม่เหมาะที่จะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์และยังทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องนำน้ำยางที่ได้ไปผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยง (Centrifugation) เพื่อลดปริมาณน้ำในน้ำยางสดจนกระทั่งได้น้ำยางที่มีปริมาณยางแห้งเพิ่มขึ้นจาก 30% เป็น 60% โดยน้ำหนัก เรียกว่าน้ำยางที่ได้นี้ว่า น้ำยางข้น (Concentrated Latex) แต่ เนื่องจากในน้ำยางมีสารอินทรีย์ต่าง ๆ เช่น โปรตีน และฟอสโฟไลปิด (Phospholipid) ผสมอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งสารอินทรีย์เหล่านี้สามารถถูกย่อยสลายด้วยเชื้อจุลินทรีย์หรือเชื้อแบคทีเรียได้เป็นก๊าซชนิดต่าง ๆ เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซมีเทน หรือสารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้น น้ำยางจึงสามารถบูดเน่าส่งกลิ่นเหม็นได้ จึงต้องมีการเติมสารแอมโมเนียลงไปหรืออาจใช้แอมโมเนียร่วมกับสารเคมีอื่นๆ เพื่อช่วยรักษาสภาพของน้ำยางข้น ให้เก็บไว้ได้นาน น้ำยางที่ใช้แอมโมเนียอย่างเดียวจะต้องใช้แอมโมเนียที่มีความเข้มข้นสูงถึง 0.7% น้ำยางชนิดนี้จึงมีชื่อเรียกว่า High Ammonia Latex (HA latex) ส่วนน้ำยางที่ใช้แอมโมเนียที่มีความเข้มข้นต่ำเพียง 0.2% ก็จำเป็นต้องใช้สารเคมีอื่น ๆ ร่วมด้วย เช่น ZnO/TMTD 0.02% หรือกรดบอริก 0.2% หรือ Santobrite 0.2% เป็นต้น ซึ่งน้ำยางชนิดหลังนี้เรียกว่า Low Ammonia Latex (LA latex)

น้ำยางข้นส่วนหนึ่งจะถูกส่งออกสู่ตลาดต่างประเทศ ส่วนที่เหลือจะถูกนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมยาง โดยทั่วไป ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากน้ำยางจะต้องเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถกำจัดน้ำออกได้ง่าย นั่นคือ ผลิตภัณฑ์นั้นต้องบางหรือมีรูพรุนเพื่อให้น้ำระเหยออกได้ง่ายตามรูพรุนเหล่านั้น ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ดังกล่าว ได้แก่ ถุงมือยาง ถุงยางอนามัย ลูกโป่ง จุกหัวนม เบ้าหล่อปูนปลาสเตอร์ ฟองน้ำที่นอน และหมอนฟองน้ำ เป็นต้น

2.1.2 ยางแห้ง

ยางแห้งได้จากการนำน้ำยางที่กรี๊ดได้มาเติมกรด (นิยมใช้กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก หรือกรดซัลฟูริก) เพื่อให้อนุภาคน้ำยางจับตัวกันเป็นของแข็งแยกตัวจากน้ำ จากนั้นก็ทำการไล่ความชื้นออกจากเนื้อยางเพื่อป้องกันการเกิดเชื้อรา ยางแห้งมีหลายรูปแบบ ได้แก่

ก) ยางแผ่น (Rubber Sheet)

ยางแผ่นได้จากการนำน้ำยางสดมาใส่ในตะแกรง จากนั้นจึงเติมน้ำเพื่อเจือจางน้ำยางให้ปริมาณเนื้อยางแห้งเหลือเพียงประมาณ 12-18% ก่อนทำการเติมกรดเพื่อให้ยางจับตัวกันและแยกตัวออกจากน้ำ หากทำการเจือจางมากก็จำเป็นต้องใช้กรดมากขึ้นเช่นกัน โดยทั่วไปอนุภาคของน้ำยางจะเริ่มจับตัวกันหลังจากที่ค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ของน้ำยางอยู่ในช่วง 3.1-4.8 เรียกจุดนี้ว่า “จุดไอโซอิเล็กทริก (Isoelectric Point)” หลังจากนั้นจึงนำยางที่ได้ไปรีดให้เป็นแผ่นด้วยเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง นำไปล้างน้ำ แล้วจึงทำให้ยางแห้ง ซึ่งการทำให้ยางแห้งนี้อาจทำได้ 2 วิธีคือ 1) นำไปตากแดดหรือผึ่งในอากาศร้อนเพื่อไล่ความชื้น ยางที่ได้เรียกว่า ยางแผ่นไม่รมควัน (Air Dried Sheet, ADS) และ 2) นำไปอบรมควันที่อุณหภูมิประมาณ 60-70 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 2-3 วัน (หรืออาจนานกว่านี้) ซึ่งยางที่ได้เรียกว่ายางแผ่นรมควัน (Ribbed Smoked Sheet, RSS) ยางแผ่นรมควันแบ่งออกเป็นชั้นต่าง ๆ ด้วยสายตา (ตามปริมาณสิ่งสกปรกหรือสิ่งปนเปื้อนในยาง) ตั้งแต่ชั้นที่ 1 ซึ่งจัดว่าเป็นเกรดที่ดีที่สุด ถึงชั้นที่ 5 ซึ่งเป็นเกรดที่ต่ำที่สุด ส่วนยางแผ่นไม่รมควันมีชั้นเดียว หากตกชั้นก็ต้องนำไปรมควันต่อไป ภายหลังจากที่แผ่นยางแห้งสนิท ยางแผ่นเหล่านี้จะถูกนำมาอัดให้เป็นก้อน ก้อนละประมาณ 113 กิโลกรัม และก่อนส่งออกจำหน่ายจะมีการทาทัลคัม (Talcum) ที่บริเวณพื้นผิวของก้อนยางเพื่อป้องกันการเกาะติดกันในระหว่างการขนส่ง ปัจจุบันประเทศไทยส่งออกยางพาราในรูปยางแผ่นรมควันมากที่สุดในโลก โดยมีประเทศคู่ค้าได้แก่ สหรัฐอเมริกา จีน ญี่ปุ่น ฯลฯ

ข) ยางแท่ง

เนื่องจากยางแผ่นและยางเครฟ (ยางที่ได้จากการนำเศษยางไปรีดด้วยเครื่องรีดยางสองลูกกลิ้ง) มีการจัดชั้นด้วยสายตาจึงให้ผลการจัดชั้นที่ไม่แน่นอน ด้วยเหตุนี้อุตสาหกรรมยางส่วนใหญ่ในปัจจุบันจึงเริ่มเปลี่ยนมาใช้ยางแท่งหรือยางก้อนเป็นวัตถุดิบในการผลิตยางแทน ทั้งนี้เนื่องจากยางแท่งเป็นยางที่มีคุณภาพสม่ำเสมอกว่ายางแผ่นและยางเครฟ ผ่านการทดสอบและจัดชั้นเพื่อรับรองคุณภาพตามหลักวิชาการ การจัดชั้นของยางแท่งจะพิจารณาจากปริมาณของสิ่งสกปรกที่มีอยู่ในยางเป็นสำคัญ นอกจากนั้นก็อาจพิจารณาตัวแปรอื่นๆ ร่วมด้วย เช่น ปริมาณจีเถ้า ดัชนีความอ่อนตัว ฯลฯ ปัจจุบันประเทศไทยมีมาตรฐานยางแท่งเรียกว่า Standard Thai Rubber (STR) ซึ่งแต่เดิมเรียกว่า Thai Tested Rubber (TTR) ยางแท่งเป็นยางที่ผลิตขึ้นมาโดยอาศัยหลักการคร่าวๆ ดังนี้คือ เริ่มต้นนำยางมาผลิตเป็นก้อนเล็กๆ (เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 มิลลิเมตร) เพื่อให้ง่ายต่อการชำระล้างสิ่งสกปรกออกไปด้วยน้ำและง่ายต่อการทำให้แห้งในขั้นตอนนี้ หลังจากอบยางให้แห้งด้วยอากาศร้อนแล้วก็จะนำยาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แห้งที่เป็นก้อนเล็กๆ เหล่านี้ไปอัดให้เป็นแท่งขนาดมาตรฐาน 330×670×170 มิลลิเมตร ที่มีน้ำหนักประมาณ 33.33 กิโลกรัม

ค) ยางแห้งรูปแบบอื่น ๆ

นอกจากรูปแบบต่างๆ ของยางธรรมชาติดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นแล้ว ยางธรรมชาติยังสามารถทำให้อยู่ในรูปแบบอื่น ๆ ได้อีก เช่น

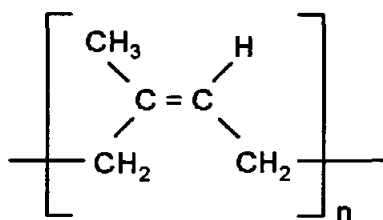
- ยางเกรดที่มีความหนืดคงที่หรือยาง Constant Viscosity
- ยางที่แปรรูปได้ดี (Super Processing Rubber, SP/PA grade)
- ยางที่ผสมน้ำมัน (Oil Extended Natural Rubber, OENR)
- ยางธรรมชาติที่มีโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural Rubber, DPNR)
- ยาง ENR (Epoxidized Natural Rubber)
- ยางเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic NR)
- ยางผง (Powered Rubber)

2.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) กล่าวคือในโมเลกุลยาง 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายยาว (แบบเส้นตรง) โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างมาก ยางธรรมชาติมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.93 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) ประมาณ -73 องศาเซลเซียส สมบัติของยางธรรมชาติจะเปลี่ยนจากที่เคยยืดหยุ่นไปเป็นแข็งเปราะเช่นเดียวกับแก้ว

โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (Amorphous) แต่ในบางสภาวะ เช่น ที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อยางถูกยืด โมเลกุลของยางบางส่วนสามารถจัดเรียงตัวได้อย่างค่อนข้างเป็นระเบียบ ยางจึงสามารถเกิดผลึก (Crystalline) ได้ การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำหรือที่เรียกว่า “Low Temperature Crystallization” จะพบในกรณีที่เก็บยางไว้ที่อุณหภูมิต่ำหรือที่ต่ำกว่า -26 องศาเซลเซียส การตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำนี้จะทำให้ยางแข็งมากขึ้น ทำให้ไม่สามารถนำยางไปผสมให้เข้ากับสารเคมีหรือสารตัวเติมอื่นๆ ได้ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลึกที่เกิดขึ้นก็จะถูกทำลาย ยางจะอ่อนตัวลงและกลับสู่สภาพเดิม ด้วยเหตุนี้ ประเทศเมืองหนาวจึงต้องนำเอายางมาอบที่อุณหภูมิประมาณ 50-70 องศาเซลเซียส เพื่อให้ยางอ่อนก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิตต่อไป

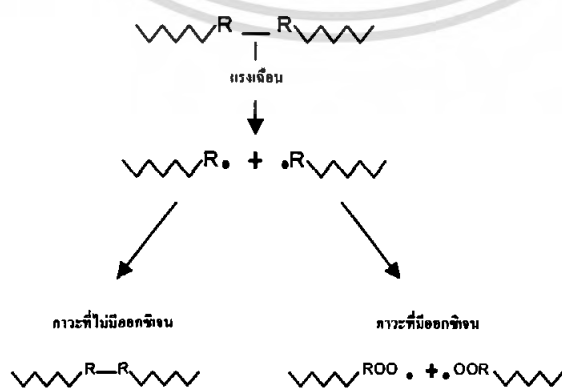
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 สูตร โครงสร้างของ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน

2.3 เปปไทเซอร์ (Peptizers)

เปปไทเซอร์เป็นสารที่ใช้เติมเข้าไปในยางในช่วงแรกของการผสมเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการย่อยหรือตัด โมเลกุลของยางในขั้นตอนการบดขย้าง (Mastication) สารชนิดนี้จึงช่วยลดระยะเวลาในการบดขย้างและทำให้ประหยัดพลังงานในกระบวนการผสมมากขึ้น ขั้นตอนการบดขย้างมีความสำคัญมากในยางธรรมชาติเพราะยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลหรือมีความหนืดสูงมาก จึงจำเป็นต้องบดขย้างให้ نرم ก่อนที่จะทำการเติมสารเคมีต่างๆลงไป ดังนั้น การบดขย้างคือการตัดโมเลกุลของยางจากสายโซ่ยาวให้เป็นสายโซ่ที่สั้นลงซึ่งจะส่งผลต่อเนื้อให้ ความหนืดของยางลดลง การตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลยางจะเกิดผ่านกลไก 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนเชิงกลและขั้นตอนเชิงเคมี โดยในขั้นตอนแรก การตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลยางจะเกิดขึ้นเนื่องจากแรงเชิงกลหรือแรงเฉือนที่เกิดจากการหมุนของโรเตอร์ในเครื่องผสม (หรือการหมุนของลูกกลิ้งในเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง) เมื่อโมเลกุลเกิดการตัดขาดจะเกิดเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งถ้าในระบบไม่มีสารเคมีที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระ เช่น ถ้าในระบบที่มีเฉพาะกำมะถันหรือกำมะถันไดออกไซด์ อนุมูลอิสระเหล่านี้ก็จะเข้าทำปฏิกิริยารวมตัวกันใหม่เกิดเป็นสายโซ่ยาวเหมือนเดิมได้ (ดังแสดงในรูปที่ 2.2) อย่างไรก็ตาม ในอากาศทั่วไปมีกำมะถันออกซิเจนซึ่งมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระสูง ออกซิเจนก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระเกิดเป็นอนุมูลอิสระของเปอร์ออกไซด์ซึ่งพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาถูกโซ่ต่อไป (ดังแสดงในสมการข้างล่าง) สายโซ่โมเลกุลยางก็จะสั้นลงและความหนืดของยางก็จะลดต่ำลง



รูปที่ 2.2 กลไกการตัดขาดเชิงกลของ โมเลกุลยาง[2]

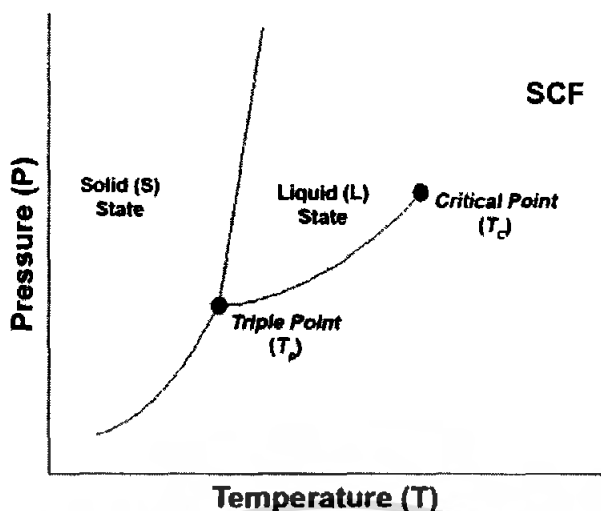
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลอย่างสูงต่อประสิทธิภาพการบดขาง ที่อุณหภูมิต่ำการตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลขนาดใหญ่เกิดจากแรงเชิงกลเรียกว่า “Thermo-Mechanical Breakdown” เพราะที่อุณหภูมิต่ำ ขางจะมีความหนืดสูงส่งผลให้แรงเฉือนที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผสมมีค่าสูงด้วย แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนืดของขางก็จะเริ่มลดลงส่งผลให้แรงเฉือนที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผสมมีค่าลดลงด้วย ดังนั้น ประสิทธิภาพในการบดขางก็จะลดลงตามอุณหภูมิจนกระทั่งถึงจุดๆ หนึ่งซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิต่อไปจะทำให้ประสิทธิภาพในการบดขางเริ่มสูงขึ้น การตัดขาดของสายโซ่โมเลกุลขางที่อุณหภูมิสูงๆ นี้ส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเรียกว่า “Thermo-Oxidative Breakdown” เพราะปฏิกิริยาทางเคมีต่างๆ จะเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูง

การเติมเปปไทเซอร์ลงไปในช่วงขั้นตอนการบดขางจะทำให้โมเลกุลของขางเกิดการตัดขาดได้ง่ายขึ้นเพราะเปปไทเซอร์จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงป้องกันการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวกันของอนุมูลอิสระ นอกจากนี้เปปไทเซอร์ยังช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) ที่เกิดขึ้นแตกตัวต่อไปได้เร็วยิ่งขึ้น ด้วยเหตุนี้เปปไทเซอร์จึงทำให้การตัดขาดด้วยกลไก Thermo-Oxidative เกิดได้ดียิ่งขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ โดยทั่วไปประสิทธิภาพการทำงานของเปปไทเซอร์จะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

2.4 หลักการของของไหลเหนือวิกฤต [4]

ในสถานะอุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง สารบริสุทธิ์ใดๆ สามารถเป็นทั้งของเหลว อิมิตัว และไอ อิมิตัว โดยเรียกสถานะนี้ว่า จุดวิกฤต (Critical Point) ซึ่งสถานะนี้สามารถแสดงเป็นจุดในกราฟระหว่างอุณหภูมิและความดันได้ ดังรูปที่ 2.3 ถ้าเพิ่มอุณหภูมิหรือความดันให้สูงกว่าจุดวิกฤตนี้ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของของไหล และเรียกของไหลที่อยู่ในสถานะนี้ว่า ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) ของไหลเหนือวิกฤตมีองค์ประกอบที่ไมใช่ของเหลวหรือก๊าซ แต่เป็นของไหลกึ่งของเหลวและก๊าซ ทำให้ของไหลเหนือวิกฤตมีคุณสมบัติต่างๆ คล้ายตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถแพร่ได้มากกว่า และมีความหนืดและแรงตึงผิวน้อยกว่า



รูปที่ 2.3 เฟสไดอะแกรมของสารบริสุทธิ์ เมื่อเพิ่มความดันและอุณหภูมิทำให้สารบริสุทธิ์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงสถานะเป็นของแข็ง ของเหลว ก๊าซ และของไหลเหนือวิกฤต

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความหนาแน่น ความหนืดและความสามารถในการแพร่ของก๊าซ ของไหลเหนือวิกฤตและของเหลว[5]

คุณสมบัติ	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ความหนืด (cP)	อัตราการแพร่ (mm ² /s)
ก๊าซ	1	0.01	1 – 10
ของไหลเหนือวิกฤต	100 – 800	0.05 – 0.1	0.01 – 0.1
ของเหลว	1000	0.5 – 1.0	0.001

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของของไหลเหนือวิกฤต อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤต[5]

Fluid	T _c (K)	P _c (bar)
Carbon dioxide	304.1	73.8
Ethylene	282.4	50.4
Propylene	364.9	46.0
Trifluoromethane (Fluoroform)	299.3	48.6
Chlorotrifluoromethane	302.0	38.7
Ammonia	405.5	113.5
Water	647.3	221.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีจุดวิกฤตที่ต่ำ คือ ที่สภาวะความดัน 73.8 บาร์ และอุณหภูมิ 31.1 องศาเซลเซียส ซึ่งในสภาวะเหนือวิกฤตนี้ คาร์บอนไดออกไซด์จะมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายอย่างที่สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายหลังจากสิ้นสุดกระบวนการแล้ว ทำให้ไม่ตกค้างในผลิตภัณฑ์ อีกทั้งยังไม่เป็นพิษ และไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ด้วยข้อดีเหล่านี้ส่งผลให้มีการประยุกต์ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในอุตสาหกรรมต่างๆ มากขึ้น เช่น นำไปสกัดแยกหรือลดปริมาณสารเพิ่มอัตราในปฏิกิริยาการแพร่ รวมทั้งการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ เป็นต้น

2.5 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล (Measurement of Molecular Weight)

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ สามารถวิเคราะห์ได้จากหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ โดยวิธีทางกายภาพหรือทางเคมี การวัดสมบัติคอลลิเกทีฟ หรือ การวัดความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่เจือจาง

2.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลของพอลิเมอร์ (End-Group Analysis)

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่โมเลกุล จะต้องรู้ว่าในพอลิเมอร์หนึ่งโมเลกุลมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถวิเคราะห์ได้กี่หมู่ ซึ่งในกรณีของพอลิเมอร์หมู่ฟังก์ชันดังกล่าวนี้ ฟังก์ชันดังกล่าวนี้อยู่ที่ปลายทั้งสองข้างของโมเลกุลจึงเรียกรวมกันว่า End-group analysis เนื่องจากการวิเคราะห์ทำโดยหาจำนวนหมู่ฟังก์ชันต่อน้ำหนักของตัวอย่างพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลที่วัดได้จึงอยู่ในรูปน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (\bar{M}_n) วิธีนี้ไม่เหมาะสำหรับตัวอย่างที่มีมวลโมเลกุลสูงมาก ๆ เพราะจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ จะมีน้อยเกินไปและทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวิเคราะห์ ซึ่งความคลาดเคลื่อนจะมากขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูงกว่า 25,000 ข้อจำกัดของวิธีนี้ยังอยู่ที่ความบริสุทธิ์ของตัวอย่างและสารที่ใช้ในการวิเคราะห์อีกด้วย เทคนิคนี้แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทตามลักษณะของหมู่ฟังก์ชันคือ การวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาควบแน่น (condensation polymer) และการวิเคราะห์พอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบลูกโซ่

ก. พอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาควบแน่น

การวิเคราะห์ทางเคมีของหมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่โมเลกุล เช่น หมู่คาร์บอกซิลในพอลิเอสเทอร์ และพอลิเอไมด์สามารถวิเคราะห์ โดยไทเทรตกับเบสโดยใช้แอลกอฮอล์หรือฟีนอลเป็นตัวทำละลาย ขณะที่หมู่เอมิโนในพอลิเอไมด์วิเคราะห์ได้โดยการไทเทรตกับกรด ส่วนหมู่ไฮดรอกซิลวิเคราะห์โดยการไทเทรตหรือเทคนิค Infrared spectroscopy วิธีทางเคมีเหล่านี้มีขีดจำกัดอยู่ที่ความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่เหมาะสมสำหรับการไทเทรต

ข. พอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบลูกโซ่

การวิเคราะห์พอลิเมอร์ประเภทนี้ มีหลากหลายเทคนิคขึ้นกับกลไกในการเกิดพอลิเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และลักษณะที่ปลายของโมเลกุลพอลิเมอร์ เช่น วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันหรืออะตอมซึ่งเป็น ส่วนของตัวริเริ่มที่ติดอยู่ที่ปลายโมเลกุลของพอลิเมอร์ สำหรับหมู่ปลายสายโซ่ที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งเกิดขึ้นจากการย้ายโซ่ในพอลิเอธิลีนที่เป็นเส้นตรงและพอลิ-*U*-โอเลฟินส์ สามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิค Infrared spectroscopy

2.5.2 การวิเคราะห์สมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative Property Measurement)

ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติคอลลิเกทีฟและความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่เจือจาง สามารถนำมาวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ สมบัติคอลลิเกทีฟ ได้แก่ การลดลงของความดันไอ (vapor-pressure lowering) การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (boiling-point elevation) การลดต่ำลงของจุดเยือกแข็ง (freezing-point depression) และ ความดันออสโมติก (osmotic pressure) สมการที่ใช้ในการวิเคราะห์ได้แก่

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \frac{1}{Mn}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \frac{1}{Mn}$$

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{Mn}$$

เมื่อ ΔT_b	คือ จุดเดือดที่เพิ่มขึ้น
ΔT_f	คือ จุดเยือกแข็งที่ลดลง
π	คือ ความดันออสโมติก
R	คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย
ΔH_v	คือ เอนทาลปีของการกลายเป็นไอ (vaporization) ของตัวทำละลาย
ΔH_f	คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลว (fusion) ของตัวทำละลาย
C	คือ ความเข้มข้นของตัวถูกละลายในหน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
\overline{Mn}	คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (number-average molecular weight)

ตัวอย่างสมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายพอลิเมอร์แสดงในตารางที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายพอลิสไตรีน ($M = 20,000$) ความเข้มข้น 0.01 กรัมต่อ
ลูกบาศก์เซนติเมตร ในตัวทำละลายเบนซีน

สมบัติคอลลิเกทีฟ	ค่า
ความดันไอต่ำลง	4×10^{-3} mmHg
จุดเดือดสูงขึ้น	1.3×10^{-3} °C
จุดเยือกแข็งลดลง	2.5×10^{-3} °C
ความดันออสโมติก	15 cm solvent

2.5.3 ความหนืดและขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Solution Viscosity and Molecular Size)

ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์มีความสัมพันธ์กับขนาดโมเลกุล และสามารถนำมาใช้วิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลได้ ซึ่งจะกล่าวถึงในหัวข้อถัดไป

2.5.4 เจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography : GPC)

เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรืออาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า size exclusion chromatography เป็นวิธีการแยกโดยอาศัยขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ การแยกเกิดขึ้นในคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่บรรจุเม็ด (bead) ของแข็งที่มีรูพรุนหรือเจล (gel) โดยทั่วไปมักใช้เม็ดพอลิสไตรีน ที่ผ่านการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล และมีรูพรุน หรือแก้วที่เป็นรูพรุน ตัวอย่างของสารละลายพอลิเมอร์เจือจางจะถูกใส่ลงไปในคอลัมน์ และชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย โมเลกุลพอลิเมอร์จะผ่านเม็ดรูพรุนและสามารถแพร่เข้าไปในรู ซึ่งลักษณะการแพร่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์และขนาดของรูพรุน โมเลกุลขนาดต่าง ๆ จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับขนาด โมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้จะผ่านคอลัมน์ออกมาก่อนเป็นอันดับแรก ส่วนโมเลกุลขนาดเล็กจะติดอยู่ในรูพรุนของเจลและใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นานกว่าและถูกชะออกมาภายหลัง

2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุล [4, 6-8]

วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการวัดความหนืดนับว่าเป็นวิธีที่นิยมมากวิธีหนึ่ง เนื่องจากทำได้ง่ายและรวดเร็ว โดยถ้าพิจารณาที่การไหลของของเหลวในท่อกระบอกอันหนึ่งจะพบว่าของเหลวที่อยู่ตรงจุดศูนย์กลางของท่อจะไหลเร็วที่สุดและความเร็วของของเหลวที่จุดอื่นๆ ที่อยู่ห่างจากจุดศูนย์กลางจะลดลงเรื่อยๆจนเป็นศูนย์ที่ผนังท่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าคิดว่าการไหลของของเหลวประกอบด้วยชั้นของของเหลวหลายๆ ชั้น ไหลผ่านกัน การไหลของของเหลวมีความเร็วไม่เท่ากันก็เนื่องมาจากแรงเสียดทานภายในของแต่ละชั้นของของเหลวมีค่าไม่เท่ากันนั่นเอง นอกจากนี้ของเหลวต่างชนิดกันจะมีอัตราการไหล (ภายในท่อเดียวกัน) ต่างกันด้วยคุณสมบัติที่จะบอกถึงแรงต้านทานการไหลของของเหลวคือความหนืด (Viscosity) เขียนแทนด้วย η (เอต้า, eta) โดยนิยามว่าความหนืดสมบูรณ์ (absolute viscosity) ของของเหลวคือ “แรงที่ทำให้พื้นที่ 1 หน่วยเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 1 หน่วยเมื่อเทียบกับระนาบอื่นที่อยู่ห่างกัน 1 หน่วย”

โดยในทางปฏิบัติแล้ว การหาความหนืดสมบูรณ์ของของเหลวนั้นกระทำได้ยาก ส่วนใหญ่จะหาอยู่ในรูปของการเปรียบเทียบเรียกว่า “ความหนืดสัมพัทธ์” (relative viscosity) η_r

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

เมื่อ η_c และ η_0 คือ ความหนืดของสารละลายและของตัวทำละลายบริสุทธิ์ตามลำดับ

สำหรับสารละลายและตัวทำละลายที่มีปริมาตรเท่ากัน ไหลผ่านท่อทรงกระบอกที่มีรัศมีเท่ากัน ความหนืดสัมพัทธ์ หาได้จาก

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

เมื่อ ρ_c และ ρ_0 คือ ความหนาแน่นของสารละลายและของตัวทำละลายตามลำดับ

t_c และ t_0 คือ เวลาที่สารละลายและตัวทำละลายไหลผ่านจุดจุดหนึ่ง (outflow time)

ความหนืดของของเหลวขึ้นกับขนาดรูปร่างของโมเลกุล และแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของของเหลว สำหรับพอลิเมอร์ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ขนาดรูปร่าง และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยปกติความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์จะสูงกว่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ และเรียกความหนืดที่เพิ่มขึ้นของตัวทำละลายเนื่องจากพอลิเมอร์ที่ถูกละลายอยู่ในนี้ว่า ความหนืดจำเพาะ (specific viscosity) η_{sp}

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนืดจำเพาะ η_{sp} จะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น Staudinger เสนอว่าสามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้จากอัตราส่วนของความหนืดจำเพาะต่อความเข้มข้น η_{sp}/c และเรียกอัตราส่วนนี้ว่า ความหนืดลด (reduced viscosity) สำหรับสารละลายที่เจือจางมากๆ ค่าความหนืดลดสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลตามสมการของ Staudinger ดังนี้

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

เมื่อ M คือน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

c คือความเข้มข้นของสารละลาย

และ K_m คือค่าคงที่เอมไพริคัล ซึ่งหาได้จากวิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยวิธีการลดลงของจุดเยือกแข็ง การวัดความดันออสโมติกและอื่นๆ

เนื่องจากความหนืดลดขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและการวัดความหนืดสัมพันธ์ของสารละลายที่เจือจางมากๆ มีความผิดพลาดสูง ฉะนั้นค่าความหนืดลดของสารละลายที่เจือจางมากๆ จึงหาได้จากการต่อกราฟของ η_{sp}/c กับ c ไปที่ $c = 0$

เรียกความหนืดที่ได้จากการต่อกราฟ (extrapolation) ของ η_{sp}/c กับ c ไปที่ $c = 0$ นี้ว่าความหนืดที่แท้จริง (Intrinsic viscosity) $[\eta]$ ซึ่งมีค่าและหน่วยเป็นไปตามหน่วยของ c

Chien Jen – Yuan และผู้ร่วมงานของเขา ได้ทำการศึกษาความถูกต้องของสมการ(2.4) พบว่าใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ ประมาณ 2000-3000 เท่านั้น สำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ ค่าที่คำนวณได้จะผิดไปและค่า K_m จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น

Mark – Houwink – Sakurada ได้เสนอสมการเอมไพริคัล แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[\eta]$ กับน้ำหนักโมเลกุล สำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักสูงๆ ไว้ดังนี้

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

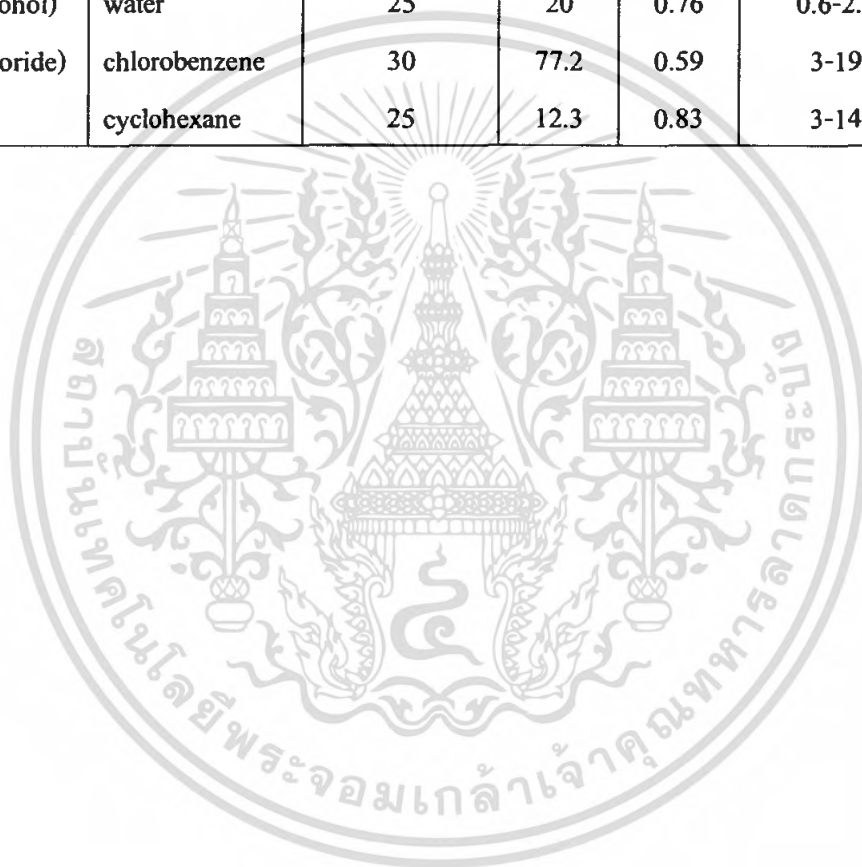
เมื่อ a คือ ค่าคงที่ซึ่งโดยปกติจะมีค่าอยู่ในช่วง 1.0 ถึง 1.5 สำหรับระบบของพอลิเมอร์กับตัวทำละลายหนึ่งๆ ค่า a จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 10^4 ถึง 10^7 สามารถใช้ค่า a ค่าเดียวกันได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่า a และ K ขึ้นอยู่กับระบบพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ดังแสดงในตาราง

ตารางที่ 2.4 ค่า K และ a ของระบบต่างๆ[6]

Polymer	Solvent	Temperature (°C)	$K \times 10^3$ (ml/g)	a	Molecular Weight range ($M \times 10^{-3}$)
Poly(isoprene)	Benzene	30	18.5	0.74	8-28
	cyclohexane	27	30	0.70	
	toluene	25	50.2	0.667	
Poly(vinyl alcohol)	water	25	20	0.76	0.6-2.1
Poly(vinyl chloride)	chlorobenzene	30	77.2	0.59	3-19
	cyclohexane	25	12.3	0.83	3-14



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงแบบกะ ขนาด 5 มิลลิลิตร
- 3.1.2 เครื่องผสมแบบอครีคชนิด 2 ลูกกลิ้ง (Two-roll mill)
- 3.1.3 วาล์วและหัวปรับแรงดัน (Regulator)
- 3.1.4 ป้อนอัดแรงดัน (รุ่น Syringe pump Isco model 260D)
- 3.1.5 อ่างควบคุมอุณหภูมิ
- 3.1.6 Ubbelohde viscometer
- 3.1.7 นาฬิกาจับเวลา
- 3.1.8 พิกโนมิเตอร์ (Pyknometer)

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)
- 3.2.2 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ 99.85% (Minimum purity grade)
- 3.2.3 โทลูอีน (Toluene)
- 3.2.4 เปปไทเซอร์ (Ultra-pep 96)
- 3.2.5 อะซีโตน (Acetone)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การหาน้ำหนักโมเลกุลของยาง

- 1) ล้างวิสโคมิเตอร์ให้สะอาด จากนั้นทำให้แห้งโดยล้างด้วยอะซีโตน แล้วนำไปอบในตู้อบ
- 2) เตรียมสารละลายยางธรรมชาติ โดยใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายที่ความเข้มข้น 5% น้ำหนักต่อปริมาตร โดยแบ่งสารละลายส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC
- 3) ปิเปตสารละลายยางธรรมชาติที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วมา 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 มิลลิลิตร แล้วจึงปรับปริมาตรของสารละลายด้วยโทลูอีนจนมีปริมาตรเป็น 30 มิลลิลิตร (0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 % น้ำหนักต่อปริมาตร)
- 4) นำวิสโคมิเตอร์ออกจากตู้อบ ทิ้งไว้ให้เย็นลงจนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง แล้วยัดให้ตรงในแนวตั้ง จากนั้นปิเปตโทลูอีนมา 16.5 มิลลิลิตร ใส่ลงไปทางท่อ A ทิ้งไว้ให้อุณหภูมิของโทลูอีนเท่ากับอุณหภูมิของห้อง จากนั้นบันทึกอุณหภูมิไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของโรงเรียนวิทยาศาสตร์จุฬาภรณราชวิทยาลัยมุกดาหาร ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5) ใช้จุกยางแดงอุดโทลูอินในวิสโคมิเตอร์ให้สูงกว่าขีด a เล็กน้อย จากนั้นจึงนำลูกยางออก ปล่อยให้โทลูอินไหลลงมาถึงจุด a จึงเริ่มจับเวลา และรอนจนกระทั่งโทลูอินไหลลงมาถึงขีด b จึงหยุด บันทึกเวลาที่โทลูอินไหลจากจุด a ถึง b ทำการทดลองซ้ำอีก 4 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ย
- 6) ทำการทดลองวัดความหนืดของสารละลาย 0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 % โดยวิธีเดียวกัน
- 7) หาคความหนาแน่นของสารละลายแต่ละความเข้มข้นด้วยพิคโนมิเตอร์ที่อุณหภูมิเดียวกันกับการทดลองหาความหนืด
- 8) นำผลการทดลองที่ได้ไปคำนวณและพลอตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง η_{sp}/c กับ c เพื่อหาค่าหน้าสัมประสิทธิ์โมเลกุลของยางจากสมการ (2.5)



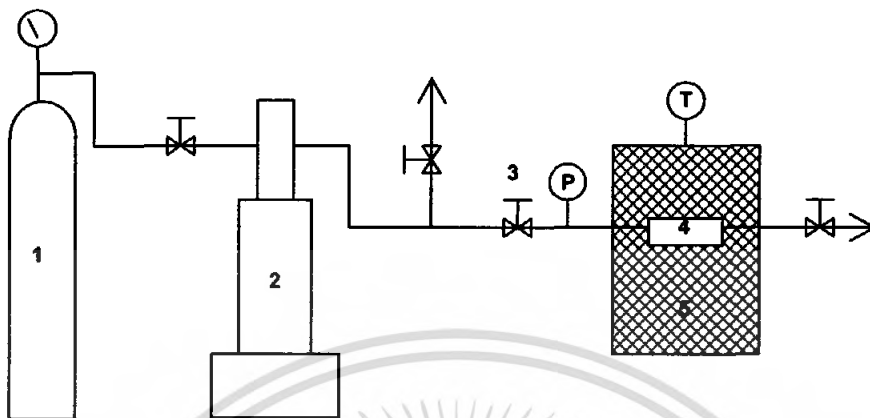
รูปที่ 3.1 Ubbelohde viscometer

3.3.2 การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง

- 1) เตรียมสารละลายยางธรรมชาติโดยใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลายที่ความเข้มข้น 5% (น้ำหนักต่อปริมาตร)
- 2) นำสารละลายที่ปรับความเข้มข้นเป็น 0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 % แล้วมาวัดความหนืดและความหนาแน่นของสาร
- 3) เติมสารละลายยางธรรมชาติปริมาตร 3 มิลลิลิตร ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำไปทำการทดลองด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 10.34 เมกกะพาสกาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 4) นำสารละลายยางที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วส่วนหนึ่งมาปรับความเข้มข้นเป็น 0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 % แล้วนำไปวัดความหนืดและความหนาแน่น และนำส่วนที่เหลือไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5) ทำการทดลองซ้ำ โดยเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 50 และ 60 องศาเซลเซียส แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดความหนืดและความหนาแน่น



- | | |
|---------------------------------|-----------------------------------|
| 1. ถังบรรจุก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ | 4. เครื่องปฏิกรณ์แบบอัดความดันสูง |
| 2. ปั๊มอัดความดันสูง | 5. ส่วนควบคุมอุณหภูมิ |
| 3. วาล์ว | |

รูปที่ 3.2 แผนภาพกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

3.3.3 การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางด้วยการใช้เปปไทเซอร์

- 1) เตรียมสารละลายยางโดยนำยางธรรมชาติมาละลายในโทลูอีน โดยผสมกับเปปไทเซอร์ที่ความเข้มข้น 0.1 และ 1 phr (parts per hundred parts of rubber, by weight) ผสมจนยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ละลายเข้ากันจนหมด โดยแบ่งสารละลายส่วนหนึ่งไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC
- 2) ปิเปตสารละลายที่มีความเข้มข้นของเปปไทเซอร์ 0.1 phr มา 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 มิลลิลิตร แล้วจึงนำมาปรับปริมาตรของสารละลายด้วยโทลูอีนจนมีปริมาตรเป็น 30 มิลลิลิตร (0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133%)
- 3) นำสารละลายที่ปรับความเข้มข้นแล้วมาวัดความหนืดและความหนาแน่นของสาร
- 4) เติมสารละลายยางธรรมชาติมาใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร แล้วนำไปทำปฏิกิริยาด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 10.34 เมกะพาสกาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

- 5) นำสารละลายยางที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วส่วนหนึ่งมาปรับความเข้มข้นเป็น 0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 % แล้วนำไปวัดความหนืดและความหนาแน่น และนำส่วนที่เหลือไปวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC
- 6) เปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 50 และ 60 องศาเซลเซียส แล้วนำสารละลายที่ได้ไปวัดความหนืดและความหนาแน่น
- 7) ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของเปปไทเซอร์ที่ 1 phr

3.3.4 การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางด้วย การใช้เครื่องผสมแบบอัตรัดชนิด 2 ลูกกลิ้ง

- 1) นำยางธรรมชาติมาบดเครื่องผสมแบบอัตรัดชนิด 2 ลูกกลิ้ง ที่อุณหภูมิ 27 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 10 นาที แล้วละลายด้วยโทลูอีนให้มีความเข้มข้นของยางธรรมชาติ 5% ผสมจนยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ละลายจนหมด
- 2) เปิดสารละลายมา 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 มิลลิลิตร แล้วจึงนำมาปรับปริมาตรของสารละลายด้วยโทลูอีนจนมีปริมาตรเป็น 30 มิลลิลิตร (0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 %)
- 3) นำสารละลายที่ปรับความเข้มข้นแล้วมาวัดความหนืดและความหนาแน่นของสาร พร้อมทั้งบันทึกผลการทดลอง
- 4) เติมสารละลายยางธรรมชาติปริมาตร 3 มิลลิลิตร มาใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำไปทำการทดลองด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 10.34 เมกกะพาสกาล อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
- 5) นำสารละลายยางที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วมาปรับความเข้มข้นเป็น (0.033, 0.067, 0.100 และ 0.133 %) แล้วนำไปวัดความหนืดและความหนาแน่น
- 6) ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนสารละลายที่ใช้เป็นสารละลายที่มีความเข้มข้นของเปปไทเซอร์ที่ 0.1 และ 1 phr



รูปที่ 3.3 เครื่องผสมแบบอัดรีดชนิด 2 ลูกกลิ้ง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

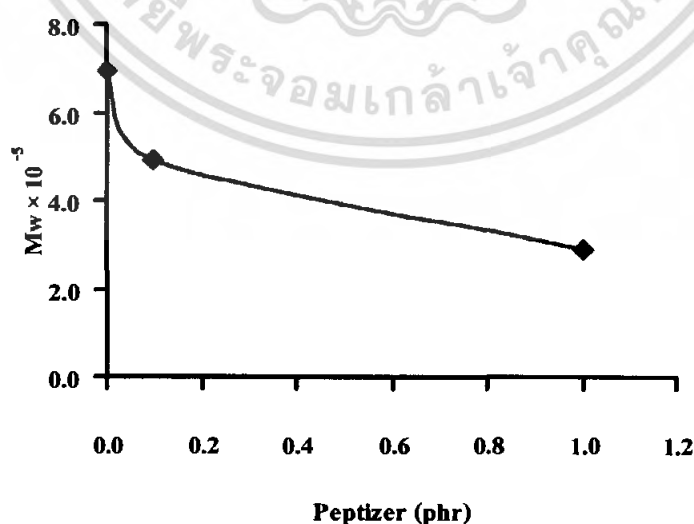
บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการวิจัยเพื่อศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 10.34 เมกะพาสกาล ณ อุณหภูมิต่างๆ การปรับเปลี่ยนปริมาณเปปไทเซอร์ที่ใส่ลงในสารละลายยางธรรมชาติ และการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอัคริคชนิด 2 ลูกกลิ้ง พบว่า

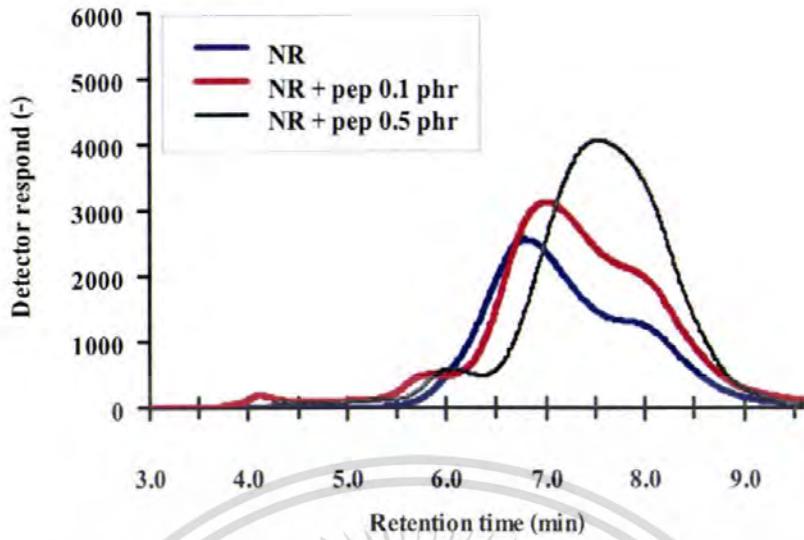
4.1 ผลของปริมาณเปปไทเซอร์ในสารละลายยางธรรมชาติ

ในการทดลองปรับเปลี่ยนปริมาณเปปไทเซอร์ในสารละลายยางธรรมชาติซึ่งใช้โทลูอินเป็นตัวทำละลาย โดยเริ่มจากสารละลายยางธรรมชาติที่ไม่เติมเปปไทเซอร์และเติมเปปไทเซอร์ในปริมาณ 0.1 และ 1 phr ตามลำดับ พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณเปปไทเซอร์ในสารละลายยาง สังเกตได้ว่าความหนืดของสารละลายลดลง ซึ่งจากการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจากความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดที่แท้จริงกับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์พบว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติที่ไม่ใส่เปปไทเซอร์เท่ากับ 6.93×10^5 ส่วนน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางที่เติมเปปไทเซอร์ 0.1 และ 1 phr ลดลงเป็น 4.94×10^5 และ 2.88×10^5 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.1 และเมื่อสังเกตผลจากการวัดด้วยเครื่อง GPC ในรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่า เมื่อปริมาณเปปไทเซอร์เพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจะลดลงเช่นเดียวกัน แต่น้ำหนักโมเลกุลที่วัดได้มีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งผลที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง GPC มีความแม่นยำและถูกต้องมากกว่า นอกจากนั้นยังทำให้ทราบว่า การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ลดลงอีกด้วย

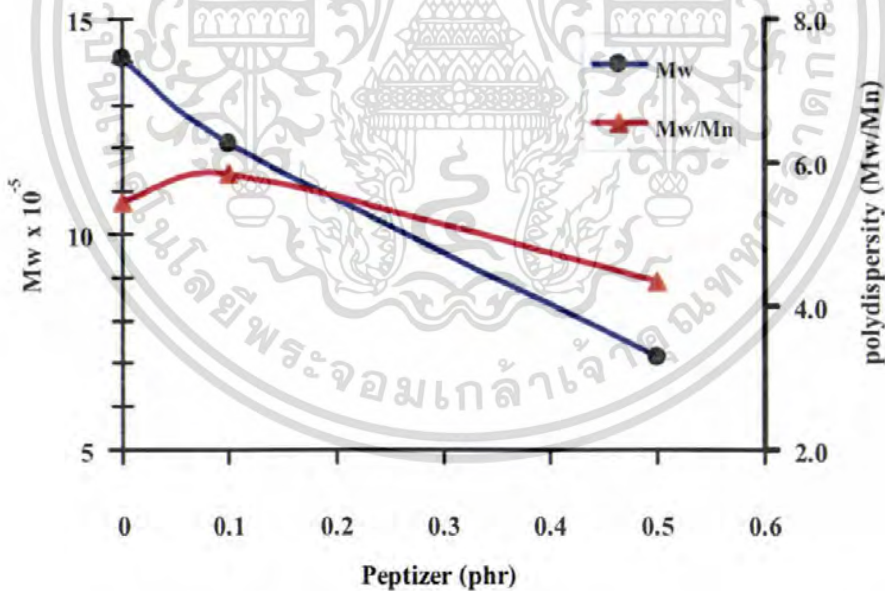


รูปที่ 4.1 ผลของปริมาณเปปไทเซอร์ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 ผลจากการวัดด้วยเครื่อง GPC ของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ใช้เปปไทเซอร์ ปริมาณต่างๆ



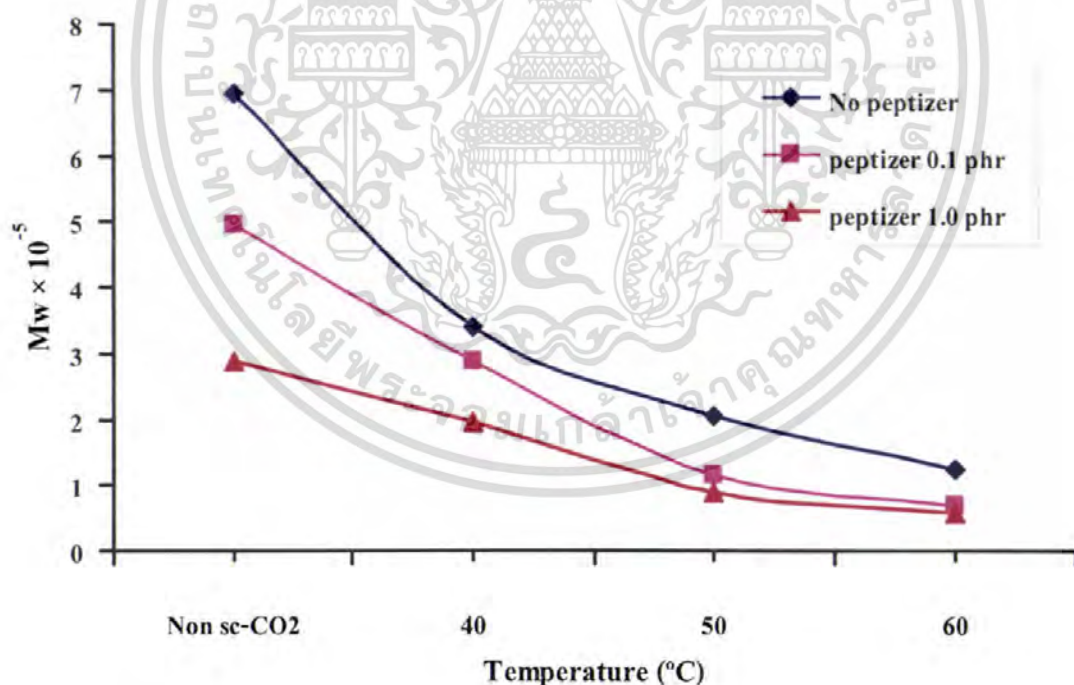
รูปที่ 4.3 ผลของปริมาณเปปไทเซอร์ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

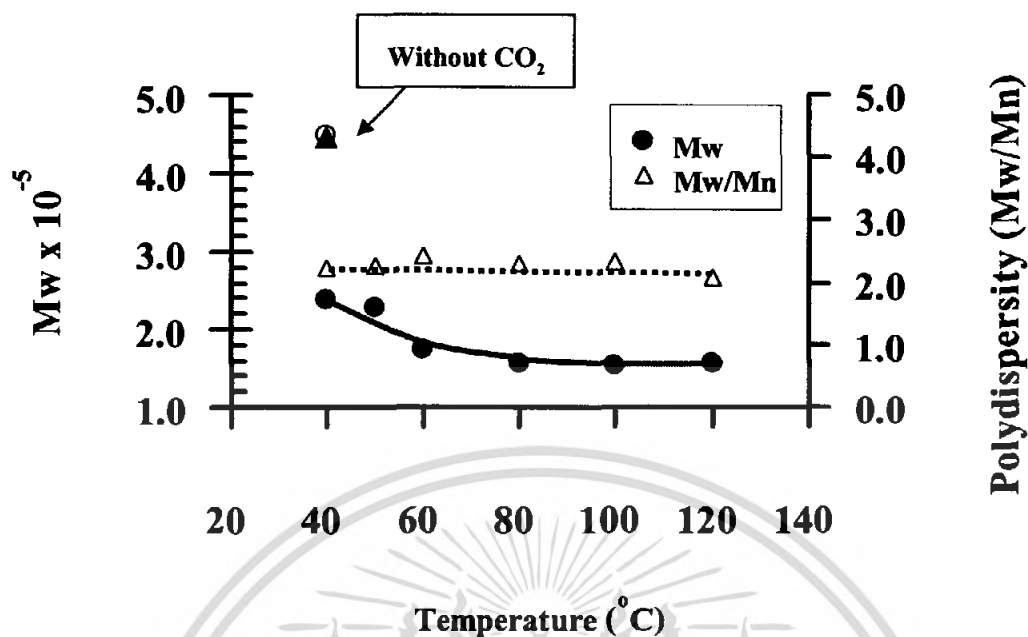
เมื่อทดลองปรับเปลี่ยนสถานะของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง ภายใต้สถานะความดันคงที่ 10.34 เมกะพาสกาล พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสูงขึ้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางจะลดลง ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับจากการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของยางด้วยเครื่อง GPC ในรูปที่ 4.5 จะเห็นว่า มีแนวโน้มเหมือนกันคือ เมื่ออุณหภูมิในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสูงขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของยางจะลดลงเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นน้ำหนักโมเลกุลของยางจะค่อนข้างคงที่ แม้อุณหภูมิที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะสูงขึ้นก็ตาม ส่วนการกระจายตัวของโมเลกุลของยางธรรมชาตินั้น แทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

การลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติสอดคล้องกับทฤษฎีคือ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะแพร่เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติ ทำให้ยางเกิดการบวมตัว (Swelling) และความหนืดของสารละลายยางลดลง อัตราการแพร่ของเปปไทเซอรัจจึงเร็วกว่าใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลายเพียงอย่างเดียว



รูปที่ 4.4 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



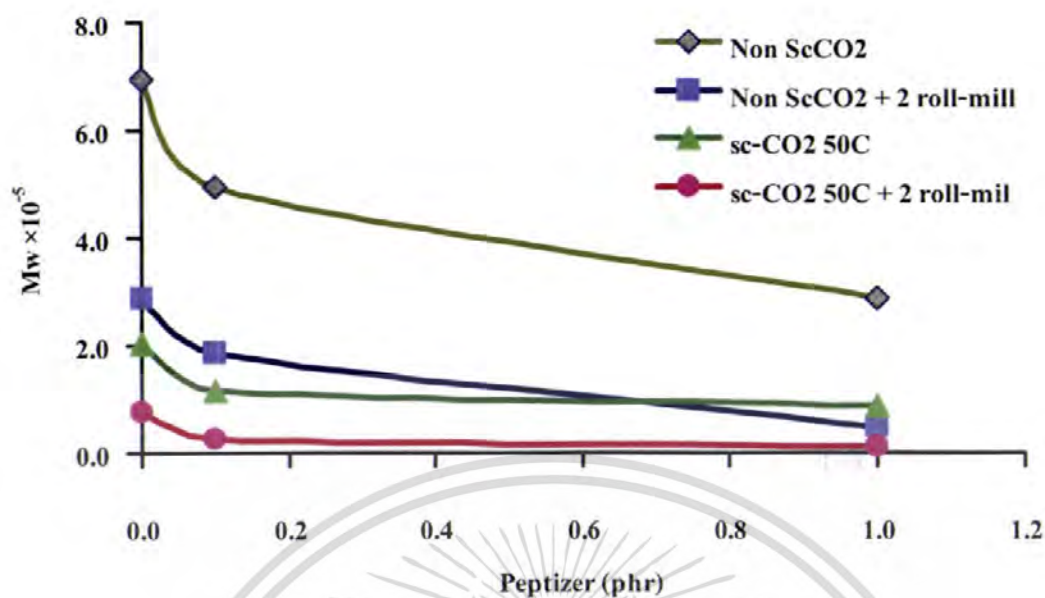
รูปที่ 4.5 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลจากการวัดด้วยเครื่อง GPC

4.3 ผลของการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอครีตชนิด 2

ลูกกลิ้ง

จากการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเครื่องผสมแบบอครีตชนิด 2 ลูกกลิ้ง พบว่า สารละลายที่ได้มีความหนืดลดลงอย่างเห็นได้ชัด จากรูปที่ 4.6 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงจากน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ไม่ได้อครีต 58.44% หลังจากนั้นนำยางธรรมชาติไปผสมกับเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอครีตชนิด 2 ลูกกลิ้งแล้วจึงใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความดัน 10.34 เมกกะพาสกาล พบว่า น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงถึง 96.15% จาก 6.93×10^5 เป็น 1.1×10^4 เมื่อใช้ปริมาณของเปปไทเซอร์ 1 phr

การใช้เครื่องผสมแบบอครีตชนิด 2 ลูกกลิ้ง จะทำให้สายโซ่ของโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดการตัดขาดด้วยแรงเชิงกลหรือแรงเฉือนส่งผลให้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตแพร่เข้าไปในโมเลกุลของยางได้มากขึ้น



รูปที่ 4.6 ผลของการผสมยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ด้วยเครื่องผสมแบบอครีตชนิด 2 ลูกกลิ้ง ที่มีต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในการสรุปผลการทดลองจะอ้างอิงผลการทดลองวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เครื่อง GPC เป็นหลัก เนื่องจากมีความแม่นยำและถูกต้องมากกว่าการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของสารละลายพอลิเมอร์

5.1 สรุปผลการทดลอง

1. การเติมเปปไทเซอร์ นอกจากจะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงแล้ว ยังส่งผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงอีกด้วย
2. คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตช่วยให้ประสิทธิภาพในการทำงานของเปปไทเซอร์ในการตัดสายโซ่โมเลกุลดีขึ้น และมีผลให้การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลลดลงเช่นกัน
3. เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลง โดยจะลดลงมากในช่วงแรกคือที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1.5×10^7 และจะค่อยๆ ลดลง จนถึงอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส แต่อุณหภูมิจะไม่มีผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล
4. เมื่อใช้เครื่องผสมแบบอัลตร้าซันด์ 2 ลูกกลิ้งเพื่อผสมยางธรรมชาติกับเปปไทเซอร์ร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงมากที่สุดคือ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1.1×10^4
5. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยแรงเชิงกลหรือแรงเฉือน โดยใช้เครื่องผสมแบบอัลตร้าซันด์ 2 ลูกกลิ้ง ให้ผลที่ดีกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและการเติมเปปไทเซอร์ (ไม่พิจารณาถึงผลการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยาง) เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงอย่างมาก เมื่อทำการบดเป็นเวลาเพียง 10 นาที ซึ่งประหยัดเวลามากกว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตซึ่งใช้เวลา 3 ชั่วโมงต่อกะ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการใช้เครื่องผสมแบบอัลตร้าซันด์ 2 ลูกกลิ้งโดยใช้เครื่อง GPC ด้วย เพื่อให้สามารถเปรียบเทียบการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการใช้เครื่องผสมแบบอัลตร้าซันด์ และน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ผ่านการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ควรมีการศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะความดันต่างๆ ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อไป

3. เนื่องจากภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันสูงกว่าความดันอากาศภายนอกมาก การปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกหลังจากทำการทดลองแต่ละครั้งต้องระมัดระวังเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะสารละลายที่มีความหนืดต่ำ เพื่อป้องกันไม่ให้สารละลายที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ไหลพุ่งออกมากับก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

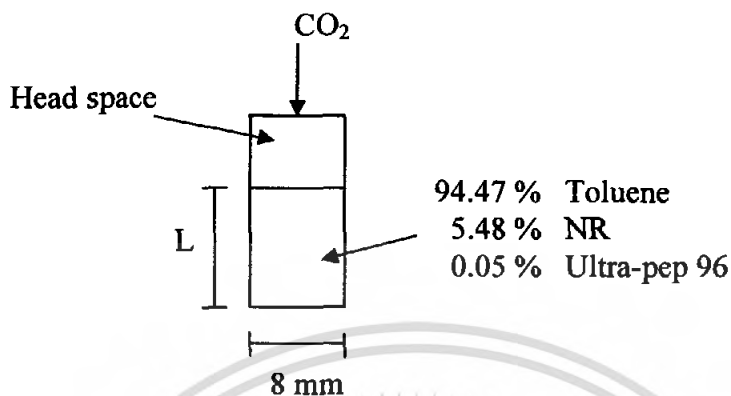
เอกสารอ้างอิง

- [1] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott. 2001. *Chemical Engineering Thermodynamics*, 6th Edition. McGraw-Hill.
- [2] พงษ์ธร แซ่อู๋. 2547. *ยาง: ชนิด สมบัติ และการใช้งาน*, พิมพ์ครั้งที่ 1. ประเทศไทย : ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค).
- [3] พงษ์ธร แซ่อู๋. 2548. *สารเคมียาง*. ปทุมธานี. ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี.
- [4] L.H. Sperling. 1932. *Introduction to physical polymer science*, 4th ed. Pennsylvania : John Wiley & Sons.
- [5] Szekely E. Supercritical fluid extraction. Group of SFE, Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Chemical Engineering, 1986. (Accessed on Aug 21, 2007, at <http://sunny.vemt.bme.hu/sfe/angol/supercritical.html>)
- [6] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. 1999. *The polymer Handbook*. New York : John Wiley & Sons.
- [7] Atkins, Peter William. 1994. *Physical chemistry*, 5th ed. Oxford : Oxford University Press.
- [8] เชนัญชัย ไชยสิทธิ์. 2526. *ปฏิบัติการเคมีเชิงฟิสิกส์*. กรุงเทพฯ : โครงการตำราคณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาเวลาในการแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ ก-1 การแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในสารละลายยาง

สมมติฐาน :

1. กำหนดให้อัตราส่วนของความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์บริเวณด้านล่างถึง ณ.เวลาที่ต้องการต่อความเข้มข้นของก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ภายใน Head space เท่ากับ 0.95
2. กำหนดให้รูปทรงของสารละลายภายในถังปฏิกรณ์มีลักษณะเป็นทรงกระบอกทำให้พิจารณาได้ว่าการแพร่ของก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์จะแพร่ผ่านทรงกระบอกตัน
3. กำหนดให้ในระหว่างการแพร่ของก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์มีอุณหภูมิและความดันคงที่ที่อุณหภูมิ 60 °C และความดัน 10.34 MPa
4. กำหนดให้สารละลายประกอบด้วย

โทลูอิน	94.47 %
ยางธรรมชาติ	5.48 %
เปปไทเซอร์ (ultra-pep 96)	0.05 %

5. กำหนดให้ปริมาตรวิกฤต (Critical Volume) ของสารละลายเท่ากับปริมาตรวิกฤตของโทลูอิน เนื่องจากยางธรรมชาติและเปปไทเซอร์ที่อยู่ในสารละลายมีปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับปริมาณของโทลูอิน ซึ่งค่าปริมาตรวิกฤตของโทลูอินมีค่าเท่ากับ 316 cm³/mol
6. กำหนดให้มวลโมเลกุลเฉลี่ยของสารละลายเท่ากับมวลโมเลกุลของโทลูอิน ซึ่งเท่ากับ 92.141 g/mol
7. กำหนดให้จุดเดือดปกติของโทลูอินเท่ากับ 110.65 °C หรือ 383.8 K
8. ปริมาตรของสารละลายที่ใส่เข้าไปในถังปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับ 3 ml

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

9. ถังปฏิกรณ์มีปริมาตร 5 ml และมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 8 mm

การคำนวณ :

จาก

$$D_{AB} = \frac{0.001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} T^{3/2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2}$$

D_{AB} = Diffusion Coefficient

P = Overall Pressure, bar

σ_{AB}^2 = Collision Diameter (Å^2)

Ω_D = Collision Integral (Dimensionless)

T = Temperature (K)

M_A, M_B = Molecular Weight of A and B respectively

ทำการหาค่า σ_{Mixture} โดยใช้สมการ

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Mixture}} &= \sigma_{\text{Toluene}} = 0.841 (V_c)^{1/3} \\ &= 0.841 \times (316)^{1/3} \\ &= 5.728 \text{ Å} \end{aligned}$$

จาก Appendix K: Lennard and Jones Constant Table K1 ค่า $\sigma_{\text{CO}_2} = 3.996 \text{ Å}$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{Avg}} &= \frac{5.728 + 3.996}{2} \\ &= 4.862 \text{ Å} \end{aligned}$$

ทำการหาค่า Ω_D โดยใช้สมการ

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_{\text{Toluene}}}{K} &= 1.15(T_n) \\ &= 1.15 \times 383.8 \text{ K} \\ &= 441.37 \text{ K} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก Appendix K: Lennard and Jones Constant Table K2 ค่า $\frac{\epsilon}{K}$ ของก๊าซ CO_2 ได้เท่ากับ 190

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon_{mixed}}{K} &= \sqrt{\frac{\epsilon_{Toluene}}{K} \times \frac{\epsilon_{\text{CO}_2}}{K}} \\ &= \sqrt{441.37 \times 190} \\ &= 289.59\end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon_{mixed}}{KT} &= \frac{289.59}{(60 + 273.15)} \\ &= 0.8692\end{aligned}$$

จากค่า $\frac{KT}{\epsilon_{mixed}} = 1.1505$ เปิด Appendix K: Lennard and Jones Constant Table K1 ได้ค่า

$$\Omega_D = 1.3457$$

แทนค่า σ_{Mixture} และ Ω_D ลงในสมการที่ 1 จะได้ว่า

$$\begin{aligned}D_{AB} &= \frac{0.001858}{10.34 \times (4.862)^2 \times 1.3457} (333.15)^{3/2} \left[\frac{1}{44} + \frac{1}{92.141} \right]^{1/2} \\ &= 6.37 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}\end{aligned}$$

การคำนวณหาเวลาในการแพร่ (Diffusion time)

$$\begin{aligned}A &= \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3.14 \times (0.008)^2}{4} \\ &= 5.024 \times 10^{-5} \text{ m}^2\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}L &= \frac{V}{A} = \frac{3 \times 10^{-6}}{5.024 \times 10^{-5}} \\ &= 6 \text{ cm}\end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่

V = ปริมาตรของสารละลายที่บรรจุ

A = พื้นที่หน้าตัดของถังปฏิกรณ์

L = ความสูงของสารละลายภายในถังปฏิกรณ์

แทนค่าความสูงของสารละลายและอัตราการแพร่ลงในสมการ

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

$$\frac{2}{6} \left(\frac{6.47 \times 10^{-3}}{3.14} t \right)^{1/2} = 0.99$$

$$t = 52.85 \text{ min}$$

ผลการคำนวณ :

1. ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีอัตราการแพร่เท่ากับ $6.47 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ที่อุณหภูมิ 60°C และความดัน 10.34 MPa
2. เวลาในการแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบริเวณ Head Space ไปยังบริเวณด้านล่างของถังใช้เวลาประมาณ 53 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาความหนืดลดและน้ำหนักโมเลกุล

การคำนวณหาความหนืดสัมพัทธ์, η_r ,

อ้างอิง

ความหนาแน่นของโทลูอินที่วัดได้เท่ากับ 0.8762 กรัมต่อมิลลิลิตร

ความหนาแน่นของสารละลายยางธรรมชาติ 0.100% (น้ำหนักต่อปริมาตร) ที่วัดได้เท่ากับ 0.8781 กรัมต่อมิลลิลิตร

เวลาที่วัดได้จาก Ubbelohde viscometer ของโทลูอิน คือ 143 วินาที

เวลาที่วัดได้จาก Ubbelohde viscometer ของสารละลายยางธรรมชาติ 0.1% คือ 199.75 วินาที

$$\begin{aligned}\eta_r &= \frac{\rho_c t_c}{\rho_0 t_0} \\ &= \frac{(0.8781)(199.75)}{(0.8762)(143)} \\ &= 1.39\end{aligned}$$

การคำนวณหาความหนืดจำเพาะ, η_{sp}

$$\begin{aligned}\eta_{sp} &= \eta_r - 1 \\ &= 1.39 - 1 \\ &= 0.39\end{aligned}$$

นำค่าความหนืดจำเพาะของสารละลายธรรมชาติที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ได้จากการคำนวณ ไปพลอตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง η_{sp}/c กับ c เพื่อหาความหนืดที่แท้จริงจากจุดตัดแกน y ซึ่งจากการทดลอง ความหนืดที่แท้จริงของสารละลายยางธรรมชาติมีค่าเท่ากับ 395 มิลลิลิตรต่อกรัม

การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล, M

ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ค่า K และ a มีค่าเท่ากับ 50.2×10^{-3} ml/g และ 0.667 ตามลำดับ

$$[\eta] = KM^a$$

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

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

$$\log M = \frac{\log\left(\frac{395}{50.2 \times 10^{-3}}\right)}{0.667}$$

$$M \approx 6.93 \times 10^5$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทเซอร์ และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่

ตารางที่ ก-1 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทเซอร์และใช้คาร์บอนไดออกไซด์
ที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่

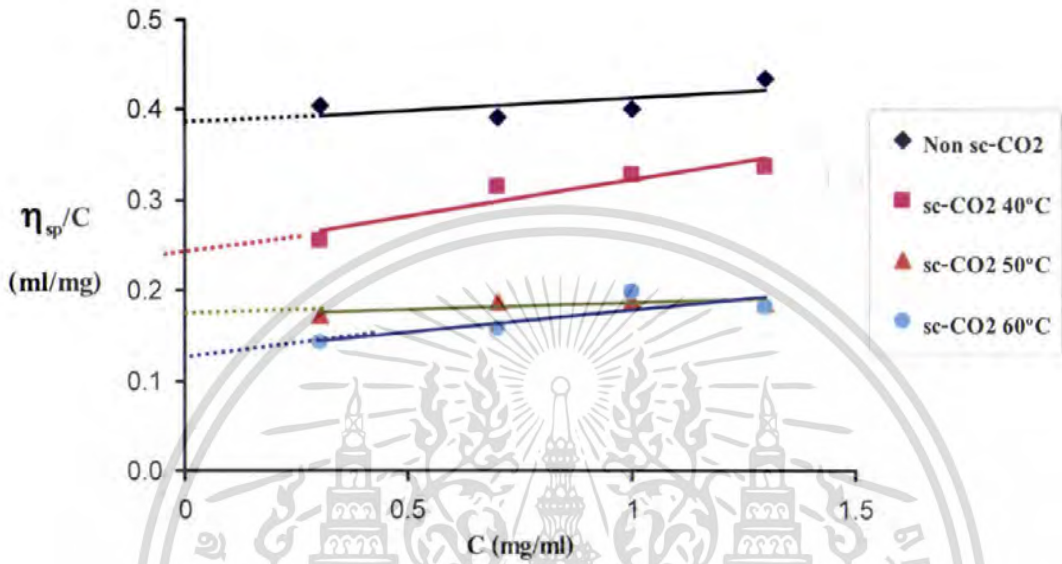
อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณเปปไทเซอร์ (phr)	น้ำหนักโมเลกุล ($\times 10^{-5}$)
40	0	3.390
	0.1	2.880
	1.0	1.960
50	0	2.050
	0.1	1.160
	1.0	0.884
60	0	1.240
	0.1	0.693
	1.0	0.574

ตารางที่ ก-2 น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทเซอร์และใช้คาร์บอนไดออกไซด์
ที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่ เมื่อนำยางธรรมชาติไปผสมกับเปปไทเซอร์
ด้วยเครื่องผสมแบบอัดรีดชนิด 2 ลูกกลิ้ง

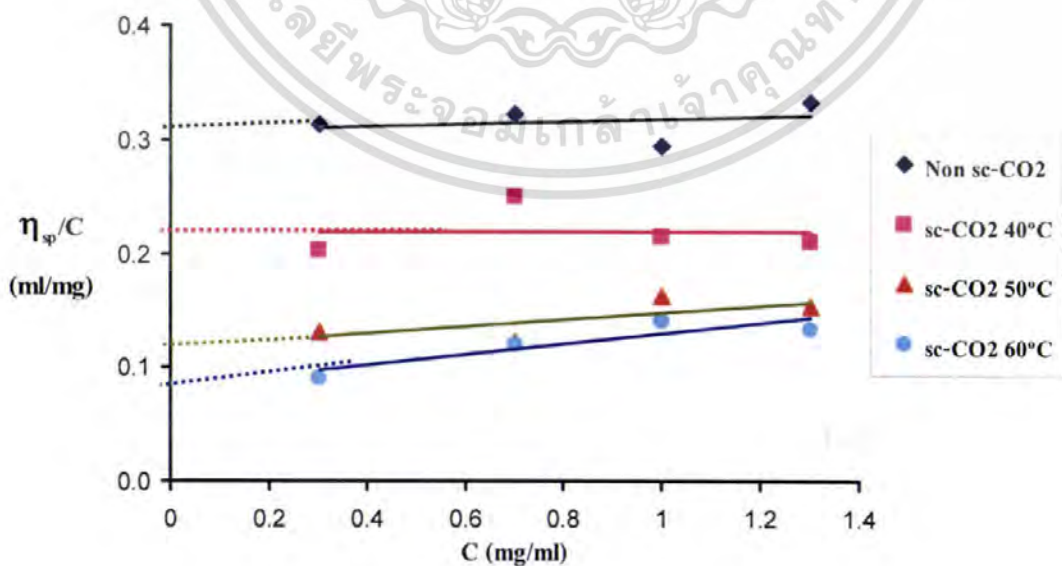
สภาวะที่ทดลอง	ปริมาณเปปไทเซอร์ (phr)	น้ำหนักโมเลกุล ($\times 10^{-5}$)
ไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต	0	2.880
	0.1	1.870
	1.0	0.463
ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 50 °C	0	0.755
	0.1	0.267
	1.0	0.111

ภาคผนวก ง

ความหนืดของสารละลายยางธรรมชาติเมื่อเติมเปปไทด์และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ ณ ความดันคงที่

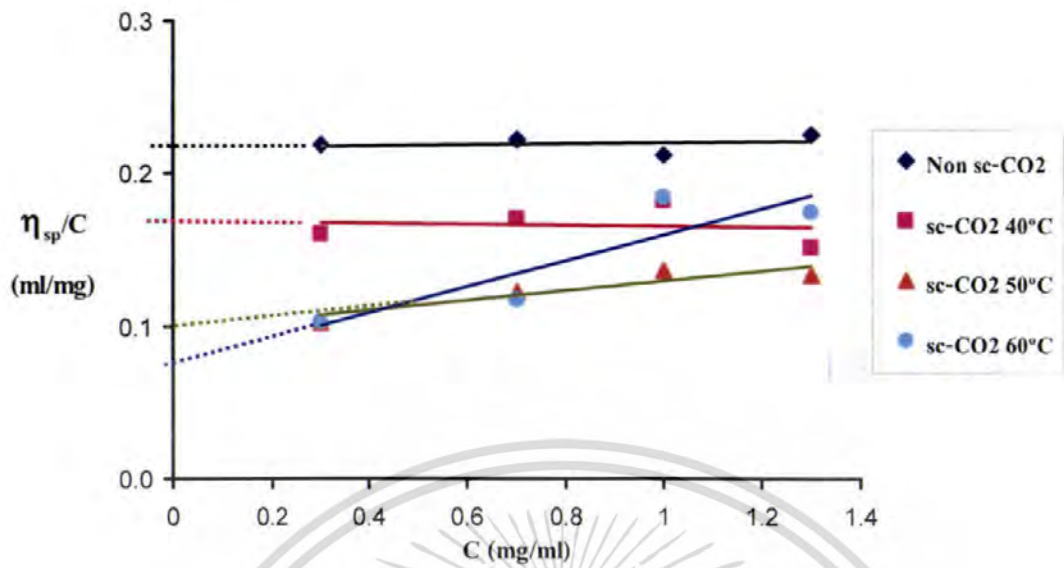


รูปที่ ง-1 สารละลายยางธรรมชาติ

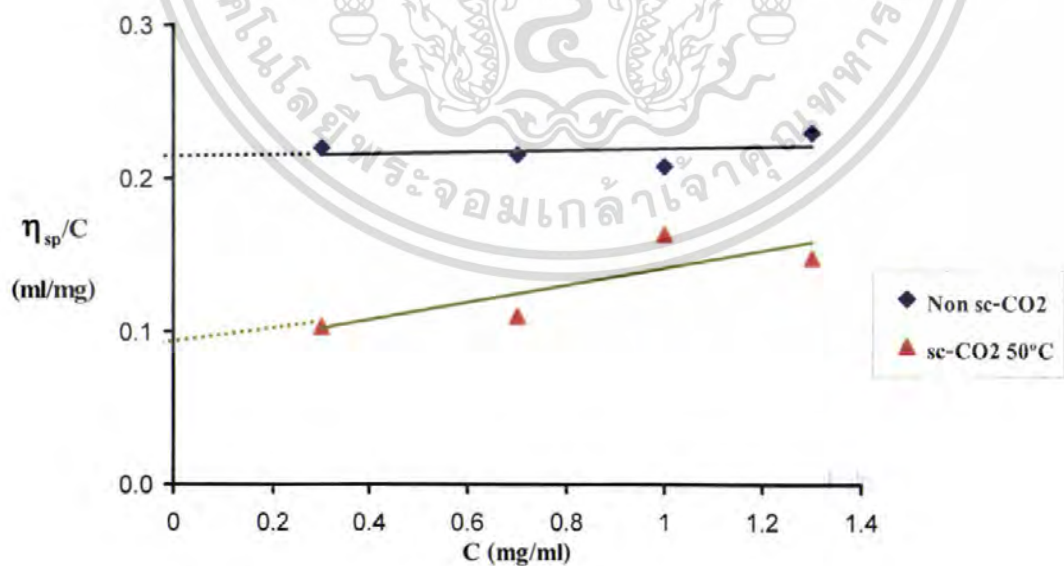


รูปที่ ง-2 สารละลายยางธรรมชาติที่เติมเปปไทด์ 0.1 phr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

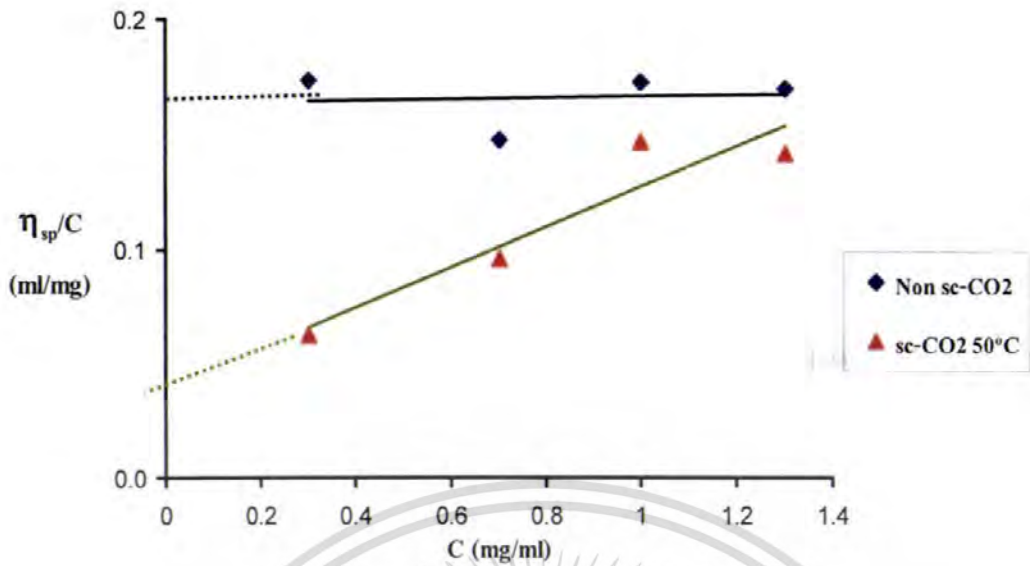


รูปที่ 3-3 สารละลายยางธรรมชาติที่เติมเปปไทด์ 1 phr

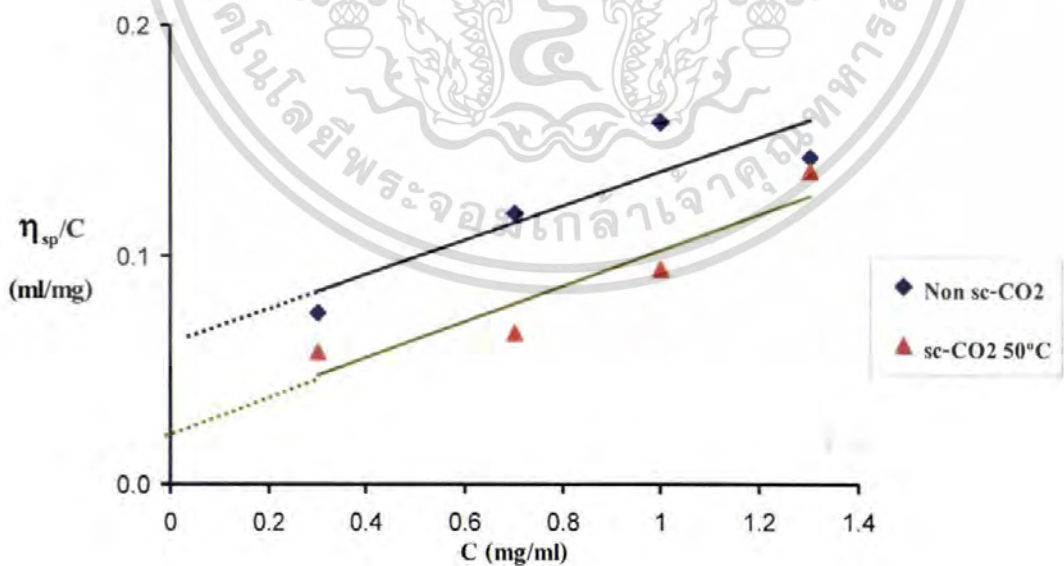


รูปที่ 4-4 สารละลายยางธรรมชาติที่บดด้วยเครื่องผสมแบบอคริคชนิด 2 ลูกกลิ้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๓-5 สารละลายยางธรรมชาติที่บดผสมกับเปปไทเซอร์ 0.1 phr ด้วยเครื่องผสมแบบอัดรีดชนิด 2 ลูกกลิ้ง



รูปที่ ๓-6 สารละลายยางธรรมชาติที่บดผสมกับเปปไทเซอร์ 1 phr ด้วยเครื่องผสมแบบอัดรีดชนิด 2 ลูกกลิ้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้