

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

โดยกระบวนการเคมีเชิงแสงและการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ

MOLECULAR WEIGHT REDUCTION OF NATURAL RUBBER
BY PHOTOCHEMICAL AND MICROWAVE-INDUCED PROCESS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2554

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรวิจัยในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KMITL-20110EN-M-220-127

MOLECULAR WEIGHT REDUCTION OF NATURAL RUBBER
BY PHOTOCHEMICAL AND MICROWAVE-INDUCED PROCESS



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2011

KMITL-20110EN-M-220-127

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2011


FACULTY OF ENGINEERING

KING MON GKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการเคมีเชิงแสงและการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ
Thesis Title Molecular Weight Reduction of Natural Rubber By Photochemical and Microwave - Induced Process
นักศึกษา นายอลิฟ ดือเร๊ะ
รหัสประจำตัว 52611408
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์
หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2011-EN-M-220-127

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ดร.นริศรา ทองบุญชู	
ดร.สันติ วัฒนานุสรณ์	
ดร.จันทวัฒน์ ไชยชนะวงศ์	
ดร.ญาณิพร พ็ชรวรโชติ	
ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์	

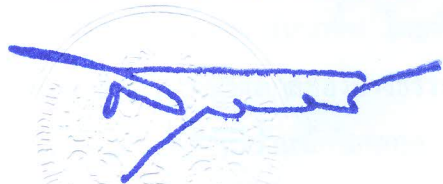
วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันพุธที่ 3 สิงหาคม พ.ศ. 2554 เวลา 10.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร A ชั้น 5 ห้องประชุม 3

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร.สุขขีวีร์ สุวรรณสวัสดิ์)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 3 สิงหาคม พ.ศ. 2554

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยกระบวนการเคมีเชิงแสงและการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ
นักศึกษา	นายอลิฟ ดือเร๊ะ
รหัสนักศึกษา	52611408
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2554
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและกระบวนการสลายตัวเชิงความร้อน (Thermolysis) จากการเหนี่ยวนำโมเลกุลอะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene Black) ด้วยคลื่นไมโครเวฟ นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อความหนืดที่ลดลงของยางบิวตาไดอินเพื่อเป็นข้อมูลสนับสนุนผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซน โดยตรวจสอบความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC) ตรวจวัดค่ามวลโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_w, \bar{M}_n) และค่าการกระจายตัวแบบผสม (PDI) และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) ซึ่งแบ่งการทดลองเป็น 2 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 ศึกษาปัจจัยของเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น 2, 4 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับที่ความดันคงที่ 11 MPa และอุณหภูมิ 40 °C รวมถึงได้ทำการกระตุ้นออกซิเจนเพื่อให้เกิดสารประกอบโอโซนด้วยรังสีวิทยุทุกๆ 30 นาที พบว่า การปรับเพิ่มปริมาณโอโซนด้วยการเพิ่มการกระตุ้นด้วยรังสีวิทยุช่วยทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงได้มากขึ้น โดยที่เวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ 6 ชั่วโมง สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจนมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 3.55×10^5 g/mol จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นเท่ากับ 1.66×10^6 g/mol นอกจากนี้ได้ศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อความหนืดของยางบิวตาไดอิน ด้วยเครื่องวัดความหนืดที่อุณหภูมิในช่วง 40-60 °C และความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในช่วง 0.1-15 MP พบว่าความหนืดของของผสมระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และลดลงได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งจากการทดลองนี้สามารถยืนยันได้ว่าเมื่อความหนืดของยางธรรมชาติลดลงนั้นส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตรา

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียวโดยสามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein Equation

ตอนที่ 2 ศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ด้วยกระบวนการสลายตัวเชิงความร้อนจากการเหนี่ยวนำโมเลกุลอะเซทิลีนแบบสีกด้วยคลื่นไมโครเวฟเพื่อให้เกิดการสั่นภายในเนื้อยางธรรมชาติ ที่กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟในช่วง 360–1600 W เวลาที่ใช้ในการสลายตัวทางความร้อน 5–20 นาที โดยควบคุมปริมาณอะเซทิลีนแบบสีกและน้ำหนักของยางธรรมชาติคงที่ 0.1 phr และ 0.1 g ตามลำดับ พบว่าการเพิ่มกำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วโดยไม่มีความแตกต่างกันของหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะเห็นความแตกต่างเมื่อใช้เวลาในการเหนี่ยวนำนานกว่า 5 นาที และผลการศึกษากลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกสลายของพันธะเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ซึ่งค่าคงที่อัตราจะเพิ่มขึ้นตามกำลังของเครื่องไมโครเวฟ โดยที่การเหนี่ยวนำที่ 1600 W มีค่าคงที่อัตรามากที่สุดเท่ากับ $9.96 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ โดยที่ระยะเวลาการเหนี่ยวนำที่ 20 นาที สามารถลดน้ำหนักยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นเท่ากับ $1.66 \times 10^6 \text{ g/mol}$ และค่าการกระจายตัวแบบผสมเท่ากับ 4.16 (-) ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลือ $2.37 \times 10^5 \text{ g/mol}$ และค่าการกระจายตัวแบบผสมเท่ากับ 1.18 (-)

Thesis Title	Molecular Weight Reduction of Natural Rubber by Photochemical and Microwave-Induced Process
Student	Mr. Alif Duereh
Student ID.	52611408
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2011
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Surat Areerat

Abstract

This research studied the molecular weight reduction of natural rubber (NR) by ozone (O_3) combining with supercritical carbon dioxide ($Sc-CO_2$) and using microwave-induced pyrolysis of NR- Acetylene Black (AC) mixture. In addition to, the effect of CO_2 was studied for indicated that $Sc-CO_2$ enhances the molecular weight reduction of NR. The molecular weight and polydispersity index (PDI) of natural rubber were determined by using Gel Permeation Chromatography

Part 1 studies the effect of reaction time (2-6 hr) at given constant pressure and temperature 11 MPa and 40°C respectively, amount of ozone concentration increased with prolongation of photoinitiation time by the irradiation of UV ray every 30 minutes. As the result, the molecular weight reduction of NR gradually decreased with increasing reaction time. After reaction time 6 hours, the molecular weight of 3.55×10^5 g/mole was obtained from the virgin NR of 1.66×10^6 g/mol. Moreover, the effects of CO_2 pressure on the viscosity reduction of polybutadien (PB) + CO_2 mixture was studied by using a viscometer at the temperatures (40-60°C) and pressures from up to 15 MPa. As a result, the viscosity of the liquid phase decreased exponentially with increasing the pressure of CO_2 and decreased significantly with increasing temperature. From this experiment support that rate of diffusion of O_3 into NR and rate of oxidation reaction were increased with viscosity reduction of NR caused by CO_2 dissolved into NR and can be explained this behavior by Stokes-Einstein Equation.

In part 2 studied the effects of microwave power (360–1600 W) and reaction time (5–20 minutes) on molecular weight reduction of natural rubber in microwave-induced pyrolysis of NR-Acetylene black mixture with acetylene black of 1 phr. The results show that decreasing average molecular weight and polydispersity of natural rubber with increasing microwave power was insignificant when the induction time greater than 5 minute; For FT-IR analysis indicated that the functional groups of microwave-induced NR in pyrolysis process were similar to those of virgin NR. In addition, the kinetics of molecular weight reduction of natural rubber was a second order reaction at the rate constant increased with microwave power. At microwave power of 1600 W, the rate constant was $9.96 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ where at induction time of 20 minutes, the molecular weight of $2.37 \times 10^5 \text{ g/mol}$ and polydispersity of 1.18 (-) were obtained from the virgin NR of $1.66 \times 10^6 \text{ g/mol}$ and polydispersity of 4.16 (-).

(GPC).

Functional groups of natural rubber were analyzed by Fourier Transform Infrared (FT-IR) technique. The experiments were divided into 2 parts as follow.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จได้ ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่มอบความรู้และความกรุณาอบรมสั่งสอน อีกทั้งประสบการณ์ในการดำเนินงานวิจัยตลอดจนงานวิทยานิพนธ์นี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณองค์กร Japan Student Services Organization (JASSO) และมหาวิทยาลัยโทโฮกุ (Tohoku University) สำหรับเงินทุนและอุปกรณ์ในการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณ Associate Professor Dr. Yoshiyuki SATO ที่มอบความรู้และคำแนะนำในระหว่างการทำงานวิจัยในมหาวิทยาลัยโทโฮกุและนักศึกษาภายใต้ Research Center of Supercritical Fluid Technology สำหรับมิตรภาพและประสบการณ์

ขอขอบคุณ คุณพงศ์ประภาส ปิยะมโนชา คุณปิยพงศ์ บัวโฮม และนักศึกษาภายใต้การดูแลของ ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ ในการช่วยเหลือและให้คำปรึกษาดำเนินงานวิจัย อีกทั้งกำลังใจที่คอยผลักดันให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้อย่างราบรื่น

ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ผู้ให้อุปการะ ที่ช่วยส่งเสริมให้ข้าพเจ้าได้มี การศึกษา รวมถึงให้กำลังใจยามที่ข้าพเจ้าเหน็ดเหนื่อยจากการทำงาน ข้าพเจ้าจะนำความรู้ ความสามารถที่ได้ศึกษาไปใช้เพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อสังคมอย่างสุดความสามารถ และมีสิ่งที่จะตอบแทนพระคุณทุกท่าน

ทั้งนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณครูอาจารย์ทุกท่านที่อบรมบ่มวิชา สั่งสอนและมอบความรู้แก่ ข้าพเจ้า ขอให้พระเจ้า ดลบันดาลให้ครูอาจารย์ของข้าพเจ้ามีแต่ความสุขและความเจริญยิ่งขึ้นไป

หากเกิดความผิดพลาดใด ในงานวิจัย ผู้วิจัยขออภัยไว้ ณ ที่นี้ และผู้วิจัยยินดีให้นำ ข้อมูลอันจะมีประโยชน์แก่ผู้สนใจ สามารถนำไปใช้ประกอบการศึกษาค้นคว้า เพื่อเป็นประโยชน์ในวันข้างหน้า ข้าพเจ้าจักยินดี และคุณประโยชน์อันได้อันพึงมาจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอ มอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

อลิฟ ดือเร๊ะ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VI
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูปภาพ.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
1.3 ขอบเขตการศึกษา.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	5
2.1.1 สมบัติทางเคมี.....	5
2.1.2 สมบัติทางกายภาพ.....	5
2.1.3 ยางธรรมชาติเหลว.....	6
2.2 สมบัติของยางบิวตาไดอีน.....	6
2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	7
2.4 ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอีน.....	9
2.5 ความหนืด.....	11
2.5.1 ลักษณะพฤติกรรมการไหลของของไหล.....	12
2.6 แบบจำลองสำหรับการประมาณค่าความหนืด.....	14
2.6.1 The dilute gas limit.....	14
2.6.2 The Lohrenz–Bray–Clark.....	15
2.6.3 The corresponding states principle.....	15
2.6.4 The Peng–Robinson-based viscosity model.....	15
2.6.5 The friction viscosity theory (<i>f-theory</i>).....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และแจ้งVI อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.7 คลื่นไมโครเวฟ.....	21
2.7.1 หลักการให้ความร้อน.....	21
2.7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ.....	23
2.7.3 ข้อได้เปรียบของระบบคลื่นไมโครเวฟและไดอิเล็กตริก.....	24
2.8 อะเซทิลีนแบล็ค	26
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	27
บทที่ 3 การทดลอง.....	32
3.1 การศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับการ SC-CO ₂	33
3.2 การศึกษาผลความดันคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความหนืดของยางบิวตาไดอีน.....	35
3.3 การศึกษาสมบัติความร้อนของยางธรรมชาติ	38
3.4 การศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการกระตุ้นไมโครเวฟ.....	38
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	41
4.1 ผลของระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ด้วยโอโซนร่วมกับการใช้ SC-CO ₂	42
4.2 ผลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซน ร่วมกับการใช้ SC-CO ₂ ที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ.....	43
4.3 ผลของความดันคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อความหนืดของยางบิวตาไดอีน... 44	
4.3.1 การประมาณค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา.....	45
4.3.2 การทำนายความหนาแน่นของสารผสมระหว่างบิวตาไดอีนและCO ₂	47
4.3.3 ผลของความดันคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิต่อความหนืด	47
4.3.4 การประยุกต์ใช้แบบจำลอง friction theory (f- theory) เพื่อทำนายความ หนืดของยางบิวตาไดอีน.....	49
4.4 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางธรรมชาติ	50
4.5 ผลของการเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คต่ออุณหภูมิยางธรรมชาติ	50
4.6 ผลของกำลังวัตต์ที่มีต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	52

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.7 ผลของเวลาที่ใช้ในการเหนี่ยวนำไมโครเวฟที่มีต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	50
4.8 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	54
4.9 ผลของของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการเหนี่ยวนำด้วยคลื่นไมโครเวฟที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ.....	55
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	57
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	57
ตอนที่ 1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการเคมีเชิงแสง	57
ตอนที่ 2 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ ...	57
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	58
เอกสารอ้างอิง.....	59
ภาคผนวก.....	62
ภาคผนวก ก. การทดสอบการเกิดไอโซน.....	63
ภาคผนวก ข. กราฟมาตรฐาน (calibration curve) สำหรับเครื่องวัดความหนืด.....	65
ภาคผนวก ค. การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่.....	66
ภาคผนวก ง. การทดสอบหาค่ามวลโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้ GPC.....	68
ภาคผนวก จ. การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ	73
ภาคผนวก ฉ. การประมาณค่าการละลายโดยใช้สมการสภาของ Sanchez-Lacombe ..	76
ภาคผนวก ช. ค่าความหนืดของผสมของยางบิวตาไดอีนและคาร์บอนไดออกไซด์	85
ประวัติผู้เขียน	88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ VIII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1	สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะต่างๆ.....	8
ตารางที่ 2.2	ตัวแปรคุณลักษณะสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์และยางบิวตาไดอิน.....	10
ตารางที่ 2.3	แสดงค่าคงที่ของแบบจำลอง f -theory.....	18
ตารางที่ 2.4	แสดงค่าความหนืดวิกฤตสำหรับแก๊สธรรมชาติ.....	19
ตารางที่ 2.5	ค่าสมบัติไดอิเล็กตริกตามประเภทวัสดุในการทำความร้อน.....	23
ตารางที่ 2.6	แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและระดับขั้นการเกิดพอลิเมอร์.....	30
ตารางที่ 4.1	แสดงค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา คู่ ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอิน.....	46
ตารางที่ 4.2	แสดงค่าตัวแปรปรับแก้และค่าค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์ของ f -theory.....	49
ตารางที่ 4.3	ค่าคงที่อัตราที่กำลังวัตต์ต่างๆ.....	54
ตารางที่ ก.1	ข้อมูลการวัดปริมาณโอโซนที่ 40°C.....	63
ตารางที่ ก.2	ข้อมูลการ วัดปริมาณ โอโซนที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนคงที่ 0.40 กรัม.....	63
ตารางที่ ง.1	ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง GPC และค่าที่คำนวณจากโครมาโทแกรม.....	72
ตารางที่ จ.1	ค่าองศาการแตกสลายของพอลิเมอร์ (DP_w) ที่เวลาและกำลังต่างๆของเครื่อง ไมโครเวฟ.....	73
ตารางที่ ช.1	แสดงค่าความหนืดที่ได้จากทดลอง (η_{Exp})และทำนายด้วยแบบจำลอง Friction theory (η_{cal}) ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C.....	85
ตารางที่ ช.2	แสดงค่าความหนืดที่ได้จากทดลอง (η_{Exp})และทำนายด้วยแบบจำลอง Friction theory (η_{cal}) ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ 60 °C.....	86

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1	สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ 5
รูปที่ 2.2	TGA Thermogram ของสารละลายยางธรรมชาติที่ผสมกับอะเซทิลีนแบล็ค 6
รูปที่ 2.3	สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางบิวตาไดอีน 7
รูปที่ 2.4	แผนภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรของสารบริสุทธิ์..... 8
รูปที่ 2.5	แสดง velocity gradient เมื่อมีแรงกระทำในแนวขนานกับพื้นผิวของของไหล 11
รูปที่ 2.6	แสดงลักษณะการไหลของของเหลว 12
รูปที่ 2.7	กราฟของไหลที่มีพฤติกรรมการไหลแบบนิวโตเนียน 13
รูปที่ 2.8	แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนของวัสดุไดอิเล็กตริก 21
รูปที่ 2.9	สูตรโครงสร้างของอะเซทิลีนแบล็คในส่วนของกราฟไฟต์ 26
รูปที่ 2.10	ภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM)..... 27
รูปที่ 2.11	กลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาไอโซโนไลซิสของยางธรรมชาติ..... 28
รูปที่ 2.12	ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วม และ ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วนออกซิเจนที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C..... 28
รูปที่ 2.13	การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ในระบบให้ความร้อนโดยไมโครเวฟและเตาไฟฟ้า 31
รูปที่ 3.1	แผนภาพอุปกรณ์การทดลองการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยไอโซน 33
รูปที่ 3.2	อุปกรณ์ทนแรงดันสูง 34
รูปที่ 3.3	เครื่องมือวัดความความหนืดยี่ห้อ Hydromotion รุ่น XL 36
รูปที่ 3.4	แผนภาพอุปกรณ์การทดลองการวัดความหนืดที่ความดันสูง..... 36
รูปที่ 3.5	เครื่องไมโครเวฟที่ดัดแปลงเพื่อเพิ่มกำลังวัตต์สูงสุดเป็น 1600 วัตต์..... 39
รูปที่ 3.6	ลักษณะภายในของเครื่องไมโครเวฟที่ดัดแปลง 39
รูปที่ 4.1	ผลของเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง..... 42
รูปที่ 4.2	FT-IR ของยาง NR หลังผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยไอโซนร่วมกับ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต 44
รูปที่ 4.3	ค่าการละลายที่ได้จากทดลองและการทำนายด้วยสมการสถานะ..... 46
รูปที่ 4.4	ค่าความหนาแน่นของสารผสมที่ได้จากการทำนายด้วยสมการสถานะ SL-EOS 47
รูปที่ 4.5	ค่าความหนืดที่ได้จากทดลอง และการทำนายด้วยแบบจำลอง friction theory 48
รูปที่ 4.6	TGA Thermogram ของสารละลายยางธรรมชาติที่ผสมกับอะเซทิลีนแบล็ค 50
รูปที่ 4.7	อุณหภูมิของยางธรรมชาติเปรียบเทียบระหว่างการเติมและไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีน แบล็ค..... 51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และตั้ง X อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.8 อุณหภูมิของยางธรรมชาติที่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค	51
รูปที่ 4.9 GPC โครมาโทแกรมแสดงผลของกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟต่อการกระจายตัวของ น้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติที่ระยะเวลาในการเหนี่ยวนำ 15 นาที	52
รูปที่ 4.10 ผลของกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟต่อค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติ ..	53
รูปที่ 4.11 ผลของระยะเวลาในการเหนี่ยวนำต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	53
รูปที่ 4.12 แบบจำลองอธิบายความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลที่กำลังวัตต์ต่าง	55
รูปที่ 4.13 FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยไมโครเวฟ	56
รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐาน (calibration curve) สำหรับเครื่องวัดความหนืด	65
รูปที่ ง.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติกับ Elution Time	68
รูปที่ ง.2 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติไม่ผสมอะเซทิลีนแบล็ค	69
รูปที่ ง.3 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางผสมอะเซทิลีนแบล็ค	69
รูปที่ ง.4 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางผสมอะเซทิลีนแบล็คผสม อะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phrที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 720 วัตต์	70
รูปที่ ง.5 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางผสมอะเซทิลีนแบล็คผสม อะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phrที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1440 วัตต์	70
รูปที่ ง.6 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางผสมอะเซทิลีนแบล็คผสม อะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phrที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1440 วัตต์	73
รูปที่ จ.1 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของ เครื่องไมโครเวฟ 360 วัตต์	74
รูปที่ จ.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของ เครื่องไมโครเวฟ 720 วัตต์	74
รูปที่ จ.3 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของ เครื่องไมโครเวฟ 1,440 วัตต์	75
รูปที่ จ.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของ เครื่องไมโครเวฟ 1,600 วัตต์	75

สัญลักษณ์

ตัวอักษร

A	ค่าคงที่สำหรับกราฟมาตรฐานของเครื่องวัดความหนืด
D	สัมประสิทธิ์การแพร่
E_D	พลังงานกระตุ้น
ΔH_s	พลังงานความร้อนของการละลาย
k_{12}	ไบนารีอินเตอร์แอคชัน
\hat{k}_a	สัมประสิทธิ์ Attractive viscous friction
\hat{k}_r	สัมประสิทธิ์ Repulsive viscous friction
L	Loss Factor
m	สัดส่วนโดยน้ำหนัก
\tilde{m}	น้ำหนัก
M_w	น้ำหนักโมเลกุล
P	ความดัน
P^*	คุณลักษณะความดัน
\tilde{P}	ความดันรีดิวซ์
P_a	ความดัน Attractive
P_r	ความดัน Repulsive
r	ไซส์พารามิเตอร์
R	ค่าคงที่ของแก๊ส
T	อุณหภูมิ
T_g	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
T^*	คุณลักษณะอุณหภูมิ
\tilde{T}	อุณหภูมิรีดิวซ์
v	คุณลักษณะปริมาตรเชิงโมล
v^*	คุณลักษณะปริมาตร
v_c	ปริมาตรวิกฤต
V	ปริมาตร
w	น้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยโมลในวัฏภาคของเหลวเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ XII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

X	ค่าการละลาย
y	สัดส่วนโดยโมลในวัฏภาคของแก๊ส

ตัวอักษรกรีก

η	ความหนืด
ρ	ความหนาแน่น
$\tilde{\rho}$	ความหนาแน่นรีดิวซ์
ρ^*	คุณลักษณะความหนาแน่น
σ	ขนาดโมเลกุลของแก๊ส
μ	ศักย์เคมี
\emptyset	สัมประสิทธิ์ฟูกาซีดี

ตัวห้อย

f	เทอม friction
i	องค์ประกอบของของผสม
0	เทอม Dilute gas
P	พอลิเมอร์
g	แก๊ส

ตัวยก

1	คาร์บอนไดออกไซด์
2	พอลิวิตาไดอิน
G	วัฏภาคแก๊ส
P	วัฏภาคพอลิเมอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และ XIII อ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ประเทศต่างๆ ทั่วโลกเริ่มประสบกับภาวะวิกฤตด้านพลังงานเนื่องจากแหล่งพลังงานสำรองนั้นเริ่มมีปริมาณลดลงซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีผลกระทบต่อด้านพลังงานเท่านั้นและรวมไปถึงสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอีกด้วย ด้วยเหตุนี้การพัฒนาและสร้างสรรค์นวัตกรรมเพื่อผลิตสารตั้งต้นที่ได้จากธรรมชาติที่มีอยู่ภายในประเทศ ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจากพืชผลทางการเกษตร เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดสับดูดำ และจากน้ำยางธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตยางธรรมชาติรายสำคัญของโลกที่มีกำลังการผลิตมากกว่า 3 ล้านตันต่อปี ซึ่งเกือบทั้งหมดเป็นการส่งออกในรูปยางดิบและมีราคาไม่สูงมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการแปรรูป

อย่างไรก็ตามการนำยางธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้นจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติของยางก่อน เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์มีสายโซ่โมเลกุลยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ซึ่งไม่เหมาะแก่การนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้โดยตรง ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติก่อนเพื่อให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน

โดยทั่วไปกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยกระบวนการเชิงกล (Mechanical) ร่วมกับกระบวนการเชิงความร้อน (Thermal) การใช้สารเคมีย่อยยาง (Chemical Peptizers) และกระบวนการทางโฟโตเคมี (Photo-Chemical) เช่น UV-Ozonolysis เป็นต้น โดยการลดน้ำหนักด้วยกระบวนการเชิงกลและเชิงความร้อนเป็นกระบวนการลดน้ำหนักทางกายภาพด้วยการใช้เครื่องจักรสำหรับผสมยางทั่วไป เช่น เครื่องบดและนวดยางชนิดสองลูกกลิ้ง และเครื่องผสมยางแบบแบนบุรี (Banbury) เป็นต้น ซึ่งต้องใช้พลังงานจากภายนอกมาใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลยาง ซึ่งจัดเป็นต้นทุนในการผลิตและการสลายพันธะจะเกิดขึ้นแบบสุ่มจึงทำให้ไม่สามารถควบคุมน้ำหนักของโมเลกุลได้ดี โดยการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีนี้จะใช้แรงเชิงกลจากการตัดหรือบดเพื่อให้พันธะของยางขาดออกจากกันพร้อมกับกระบวนการทางความร้อน ส่วนการใช้สารเคมีย่อยยางสามารถใช้ร่วมกับขั้นตอนในข้างต้นโดยการเติมสารเคมีในเครื่องผสมช่วยเร่งให้เกิดการสลายตัวของพันธะในโครงสร้างของยางธรรมชาติและยังช่วยป้องกันไม่ให้เกิดโมเลกุลที่ยังไม่เสถียรกลับมารวมตัวกันอีกหลังจากผ่านขั้นตอนการสลายพันธะอีกด้วยซึ่งช่วยลดเวลาการบดยางและควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะส่งผลกระทบต่อทำให้มีปัญหาจากสารเคมีตกค้างเนื่องจากทำปฏิกิริยากันไม่หมด ซึ่งส่งผลกระทบต่อการใช้งานยางธรรมชาติไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตในขั้นตอนต่อไป

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยวิธีโฟโตเคมี (Photo-chemical) เป็นทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจ โดยใช้รังสีวิทยุพลังงานสูงในการสลายพันธะของยาง เกิดอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร (Free radical) แล้วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซนและเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบดีพอลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) ได้ดีที่อุณหภูมิไม่สูงนัก [1] แต่สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางได้มาก โดยสีของยางไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก อีกทั้งยังไม่เกิดสารเคมีตกค้างในเนื้อยางอีกด้วยเนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียรในสภาวะปกติ จึงสลายตัวได้ง่าย อย่างไรก็ตามปกติโอโซนจะเข้าทำปฏิกิริยาเพียงบริเวณรอบนอกของยางเท่านั้นซึ่งไม่ทั่วถึง

จากปัญหาดังกล่าวได้มีการศึกษาการนำของไหลเหนือวิกฤต [2] ซึ่งมีสมบัติระหว่างของเหลวและแก๊สมาช่วยในการเข้าทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีขึ้น ซึ่งของไหลเหนือวิกฤตที่เลือกใช้คือคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะมีจุดวิกฤตต่ำคือ ความดันวิกฤต 72.9 บรรยากาศ (7.4 เมกะปาสกาล) และอุณหภูมิวิกฤต 31.1 องศาเซลเซียส โดยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ช่วยเพิ่มอัตราการแพร่ของสาร ทำให้ยางเกิดการบวมตัว (Swelling) และทำให้ความหนืดของยางลดลง [3] จึงจำเป็นอย่างยิ่งต่อการนำไปพัฒนากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อไป

นอกจากนี้ยังมีวิธีการลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยใช้กระบวนการสลายตัวเชิงความร้อน (Thermolysis) โดยมีอะเซทิลีนแบล็คทำหน้าที่ถ่ายเทความร้อนให้กับพอลิเมอร์ด้วยวิธีการนำความร้อน ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นจากการดูดกลืนของอะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene Black) ที่ถูกเหนี่ยวนำด้วยคลื่นไมโครเวฟ [4, 5, 6, 7] ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง และความร้อนที่เกิดขึ้นจากคลื่นไมโครเวฟยังมีข้อดีกว่าวิธีทั่วไป เนื่องจากสามารถกระจายความร้อนและควบคุมความร้อนได้ดีกว่า อีกทั้งการผสมอะเซทิลีนแบล็คในยางธรรมชาตินั้นไม่ถือว่าเป็นสิ่งเจือปนเนื่องจากอะเซทิลีนแบล็คเป็นอนุภาครูปแบบหนึ่งของผงเขม่าดำซึ่งเป็นสารตัวเติม (filler) [8] ที่ช่วยเสริมแรงในยางคอมพาวด์อีกด้วย

จากข้อเด่นของการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติทั้งสามวิธีข้างต้น คือ วิธีโฟโตเคมีด้วยโอโซน การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตช่วยในการเข้าทำปฏิกิริยา และวิธีการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ งานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และวิธีการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟของยางธรรมชาติ โดยที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้นสามารถนำไปเป็นสารช่วยในกระบวนการผลิต (Processing Aids) ที่เป็นทางเลือกใหม่มาใช้ทดแทนน้ำมันอะโรมาติกซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ Cyclooctene ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของ Polyoctenamer ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์มีชื่อทางการค้า Vestenamer® [9] เป็นสารช่วยผสมที่มีความหนืดต่ำในลักษณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กึ่งของเหลวหนืดที่ยังคงมีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 1.0×10^5 g/mol แต่อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบในปัจจุบันโดยเฉพาะการใช้น้ำมันในกลุ่มของสารอะโรเมติกคือ การเกิด Migration ของน้ำมันอะโรเมติกในผลิตภัณฑ์ยาง โดยน้ำมันอะโรเมติกสามารถแพร่หรือเคลื่อนย้ายมาที่ผิวของผลิตภัณฑ์ยางได้ง่าย ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนของสารอะโรเมติกในระหว่างการนำผลิตภัณฑ์ยางไปใช้งานและยังอาจเกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมระหว่างที่มีการกำจัดขยะจากผลิตภัณฑ์ยางเหล่านี้อีกด้วยทำให้การเลือกใช้ยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลเป็นสารช่วยผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในอนาคต

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และวิธีการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟของยางธรรมชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการ

1.3.1 ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา และความถี่ของการฉายรังสียูวีต่อการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันของยางธรรมชาติแข็ง ที่ความดัน 10.8 MPa อุณหภูมิ 40°C

1.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิ 40 - 60°C และความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วง 0.1-15 MPa ต่อความหนืดของยางบิวตาไดอินเหลว

1.3.3 ประยุกต์แบบจำลองความหนืดนิวโตเนียนเพื่อทำนายความหนืดของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินเหลวและคาร์บอนไดออกไซด์

1.3.4 ศึกษาผลของคลื่นไมโครเวฟที่กำลังไฟฟ้าของเครื่องไมโครเวฟ 360, 720, 1,440 และ 1,600 W และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5, 10, 15 และ 20 นาที ต่อมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติแข็ง

1.3.5 วิเคราะห์มวลโมเลกุลของยางธรรมชาติหลังจากผ่านกระบวนการลดมวลโมเลกุลด้วยคลื่นไมโครเวฟด้วยเทคนิค Gel Permeation Chromatography (GPC)

1.3.6 วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติแข็งหลังผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลที่เวลาต่างๆ โดยเทคนิค FTIR

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และวิธีการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟของยางธรรมชาติที่สามารถหรือนำไปสู่การวิจัยต่อยอดได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4.2 เป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติเพื่อทำให้อยางธรรมชาติดีมีศักยภาพในด้านการแปรรูป และยกระดับมาตรฐานของภาคอุตสาหกรรมการผลิตยางธรรมชาติ ให้มีความสามารถในการผลิตยางธรรมชาติที่มีความหลากหลายมากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

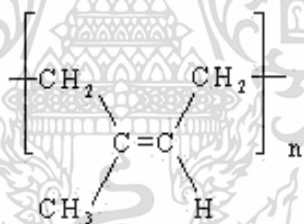
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สมบัติของยางธรรมชาติ [10]

2.1.1 สมบัติทางเคมี

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ประกอบด้วยหน่วยย่อยเป็นคาร์บอน 5 อะตอม และไฮโดรเจน 8 อะตอม สูตรเคมีคือ C_5H_8 มีชื่อทางเคมีว่า ไอโซพรีน (Isoprene) แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 โครงสร้างของยางหนึ่งโมเลกุลประกอบด้วยหน่วยไอโซพรีนที่ต่อกันเป็นสายเส้นตรงแบบซิส (Linear *cis*-1,4 Polyisoprene) ประมาณ 3,000 ถึง 5,000 หน่วย มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 200,000 - 400,000 g/mol มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมาก นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีสิ่งเจือปนอื่นๆ ประมาณร้อยละ 5 ได้แก่ สารโปรตีน เถ้า สารที่สกัดได้ด้วยอะซีโตน (Acetone Extractables) และความชื้น

เมื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR โหมดพันธะ C=C และ =C-H จะดูดกลืนคลื่นที่ช่วงเลขคลื่น (Wave Number) $1650-1670\text{ cm}^{-1}$ และ $800-850\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*cis*-1,4 polyisoprene) [10]

2.1.2 สมบัติทางกายภาพ

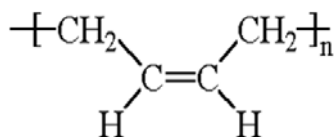
ยางธรรมชาติมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.934 ที่ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิทำให้ยางเย็นจนแข็งตัวหรือเมื่อยืดยาง มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature; T_g) ประมาณ $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ มีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงโดยมีค่าความต้านทานไฟฟ้า (Specific Resistivity) ประมาณ $1 \times 10^5 - 2 \times 10^5\ \Omega\text{-cm}$ อย่างไรก็ตามปัจจัยที่เป็นตัวแปรของสมบัติทางไฟฟ้าของยางธรรมชาติขึ้นอยู่กับสิ่งเจือปนที่ละลายน้ำได้ที่มีอยู่ในยาง

2.1.3 ยางธรรมชาติเหลว (Liquid Natural Rubber – LNR) [11]

ยางธรรมชาติเหลวได้จากการนำยางธรรมชาติมาทำให้โมเลกุลของยางเกิดการสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือ เป็นกระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลของพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 1.0×10^5 g/mol และมีความหนืดต่ำ 1,500 พอยส์ (Poise) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถไหลได้ที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิต่ำกว่า $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปแบบของน้ำยางและยางแห้ง ยางธรรมชาติเหลวจะประกอบด้วยโมโนเมอร์ชนิดเดียวกับยางธรรมชาติ และมีองค์ประกอบอื่นๆ เหมือนกับยางธรรมชาติ ได้แก่ ลักษณะทางกายภาพ คือสี กลิ่น สมบัติการใช้งาน อีกทั้งยังมีความหนาแน่น ระดับของความไม่อิมิตัวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับยางธรรมชาติอีกด้วย การเตรียมยางธรรมชาติเหลวสามารถทำได้หลายวิธีทั้งวิธีทางเคมีและทางกายภาพ พบว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยวิธีทางกายภาพในลักษณะการสลายโครงสร้างด้วยความร้อนเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากได้ผลชัดเจนและมีต้นทุนไม่สูงมาก รวมทั้งสามารถเลือกกรรมวิธีการกระตุ้นด้วยความร้อนได้หลากหลายวิธี ในปัจจุบันเทคนิคการเหนี่ยวนำความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเริ่มได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในกระบวนการย่อยสลายโครงสร้างของพอลิเมอร์ ได้มีการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมรวมทั้งการเลือกใช้สารกระตุ้นการเหนี่ยวนำความร้อนที่เป็นวัสดุมีสมบัติการนำไฟฟ้าได้ดี เช่น วัสดุคาร์โบไดร์ฟไฟต์และผงเขม่าดำที่มีความเป็นระเบียบสูงอย่างอะเซทิลีนแบล็ค เป็นต้น โดยพบว่าสารกระตุ้นการเหนี่ยวนำความร้อนมีบทบาทอย่างมาก ช่วยทำให้เกิดความร้อนที่อุณหภูมิสูงในช่วงเวลาสั้น ๆ และสามารถกระจายความร้อนได้อย่างทั่วถึงทำให้กระบวนการสลายตัวของยางเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วพร้อม ๆ กัน ช่วยทำให้สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงได้ดี สำหรับการลดน้ำหนักโมเลกุลยางด้วยการเหนี่ยวนำความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟนั้น จะเห็นว่าการผสมผงเขม่าดำที่มีสมบัตินำไฟฟ้าบางส่วนเป็นที่นิยมมาก เนื่องจากความสามารถในการผสมเข้ากันได้ดีของยางและผงเขม่าดำ และนอกจากนี้ผงเขม่าดำยังช่วยทำหน้าที่เป็นสารเสริมแรงในยางธรรมชาติอีกด้วย

2.2 สมบัติของยางบิวตาไดอีน (Butadiene Rubber, BR) [12]

ยางบิวตาไดอีนเป็นยางสังเคราะห์ชนิดที่มีโครงสร้างโมเลกุลไม่อิมิตัว และสังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียวซึ่งมีการจัดเรียงตัวได้ทั้งแบบ *cis*-1,4 แบบ *tran*-1,4 และแบบ vinyl-1,2 โดยยางชนิดนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 250,000–300,000 g/mol โครงสร้างโมเลกุลแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยยางบิวตาไดอีนที่มีปริมาณ *cis*-1,4 สูง ($> 90\%$) จะมีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางบิวตาไดอีน (*cis*-1, 4 Polybutadiene) [12]

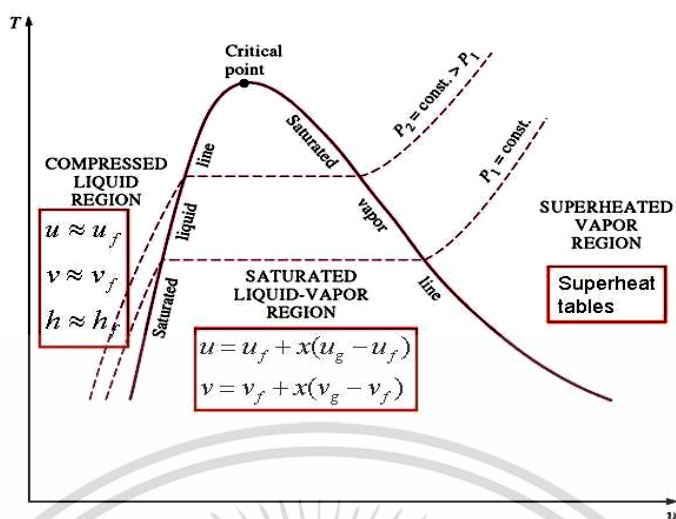
ยางบิวตาไดอีนมีสมบัติ พิเศษคือมีความทนทานต่อการขัดสี (Abrasion Resistance) สูงมาก แต่มีความทนต่อแรงดึง (Tensile Strength) ค่อนข้างต่ำ และเนื่องด้วยความไม่อึดตัวของในสายโซ่หลักของยางบิวตาไดอีน ทำให้ไม่ทนต่อการออกซิเดชันของออกซิเจน ยูวีและโอโซน อย่างไรก็ตามการผสมยางชนิดนี้กับยางธรรมชาติหรือยางสไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene-Butadiene-Rubber, SBR) จะทำให้ได้ยางคงรูปที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้น ในทำนองเดียวกันสมบัติบางประการของยางธรรมชาติและยาง SBR ก็จะถูกปรับให้ดีขึ้น ได้แก่ ความทนต่อการขัดสีดีขึ้น ยางมีความยืดหยุ่นมากขึ้นและยังคงสมบัติความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้กว่า 90 % ของยางบิวตาไดอีนจึงถูกใช้ร่วมกับยางธรรมชาติและยาง SBR ในการผลิตดอกยาง (Tread) ของยางรถยนต์เพราะนอกจากจะทำให้ดอกยางมีความทนทานต่อการขัดสีสูงขึ้นแล้ว ความร้อนสะสมที่เกิดขึ้นในระหว่างการใช้งานก็ต่ำลง

2.3 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [2, 3]

ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) มีสถานะเป็นของเหลวอึดตัวและไออึดตัวจะมีสมบัติเหมือนกันที่จุดวิกฤต สำหรับสารต่างชนิดกันจะมีภาวะที่จุดวิกฤตแตกต่างกันออกไป เมื่อให้ความร้อนแก่สารที่มีภาวะเหนือจุดวิกฤต จะไม่พบการเปลี่ยนสถานะโดยจะสังเกตเห็นได้แต่เพียงว่า ปริมาตรจำเพาะของสารมีการเพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง และตลอดกระบวนการจะปรากฏเพียงสถานะเดียวเท่านั้น ซึ่งไม่สามารถระบุได้ว่าสารนั้นมีสมบัติเป็นของเหลวหรือไอ มักเรียกสารที่มีความดันสูงกว่าความดันที่จุดวิกฤตและอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตเป็นของไหลเหนือวิกฤต

จากแผนภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรแสดงบริเวณสถานะและกระบวนการเปลี่ยนสถานะของสารบริสุทธิ์ในรูปที่ 2.4 พบว่าเมื่อเชื่อมภาวะของของเหลวอึดตัวที่ระดับความดันต่างๆ เข้าด้วยกันจะได้เส้นที่เรียกว่าเส้นของเหลวอึดตัว (Saturated Liquid Line) เช่นเดียวกันเมื่อทำการเชื่อมภาวะของไออึดตัวที่ระดับความดันต่างๆ เข้าด้วยกันจะได้เส้นที่เรียกว่าเส้นไออึดตัว (Saturated Vapor Line) ซึ่งเส้นของสารอึดตัวทั้งสองจะมาบรรจบกันที่จุดวิกฤต ซึ่งด้านซ้ายของเส้นของเหลวอึดตัวเป็นบริเวณที่แสดงภาวะของสารที่มีสถานะเป็นของเหลวอัด (Compress Liquid) ด้านขวาของเส้นไออึดตัวเป็นบริเวณของไอร้อนยิ่งยวด (Superheated Vapor) ส่วนบริเวณที่อยู่ด้านล่างของเส้นอึดตัวเป็นบริเวณของของเหลว-ไออึดตัว (Saturated Liquid-Vapor Mixture)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 แผนภาพอุณหภูมิ-ปริมาตรของสารบริสุทธิ์ [2]

สำหรับของไหลเหนือวิกฤตที่ได้รับความสนใจมากคือ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเนื่องจากมีจุดวิกฤตที่ต่ำ คือความดันวิกฤต 7.4 MPa และอุณหภูมิวิกฤต 32 °C แสดงสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะต่าง ๆ ได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะต่างๆ [2]

สมบัติ	แก๊ส	ของไหลวิกฤต	ของเหลว
อุณหภูมิ (°C)	15-30	$T_c = 32$	15 - 30
ความดัน (MPa)	0.1	$P_c = 7.4$	27.6
ความหนาแน่น (g/cm^3)	0.0006-0.002	0.4 - 0.9	0.6 - 1.6
ความหนืด ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	10-30	30 - 90	200 - 3000
สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2 / sec)	0.1-0.4	0.7×10^{-3}	$0.2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$

จากตารางที่ 2.1 พบว่าของไหลเหนือวิกฤตมีสมบัติบางประการอยู่ระหว่างสถานะก๊าซ ซึ่งเมื่อพิจารณาสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 32 °C และความดัน 7.4 MPa พบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความหนาแน่นที่สูงใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในภาวะของเหลว ดังนั้นจึงทำให้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีความสามารถในการละลายหรือการสกัดตัวทำละลายของเหลวทั่วไปได้ดีและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตยังมีความหนืดที่ต่ำใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จึงทำให้มีความสามารถในการแพร่หรือการถ่ายเทมวลที่รวดเร็วในลักษณะของก๊าซทั่วไป

จากสมบัติการเป็นตัวทำละลายอย่างดีของของไหลเหนือวิกฤตที่กล่าวมาทำให้มีการนำของไหลเหนือวิกฤตมาประยุกต์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและในงานวิจัยต่าง ๆ เช่น การสกัดเอาสารที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการออกจากพืชด้วยเทคนิคการสกัดด้วยของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid Extraction, SFE) ซึ่งสามารถสกัดเอาสารที่ต้องการออกมาได้ง่าย และมีความปลอดภัยต่อผู้บริโภคมากกว่าการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากไม่สามารถแยกตัวทำละลายอินทรีย์ออกมาได้อย่างสมบูรณ์ จึงทำให้มีตัวทำละลายอินทรีย์ตกค้างอยู่ นอกจากนี้ยังได้นำของไหลเหนือวิกฤตมาใช้วิเคราะห์สาร โดยใช้วิธีโครมาโทกราฟี (Supercritical Fluid Chromatography, SFC) อีกด้วย

2.4 ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอิน (Solubility of CO₂ in Liquid Polybutadiene) [13]

ในทางทฤษฎีสามารถหาค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอินในได้จากวิธี Synthetic [14] โดยอาศัยหลักการที่ว่า ณ จุดสมดุลนั้นอุณหภูมิจุดเดือด และความดัน และศักย์เคมี (Chemical Potential) ของคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคแก๊สมีค่าเท่ากับวัฏภาคของเหลว ดังแสดงในสมการที่ 2.1

$$\mu_1^G(T, P) = \mu_1^L(T, P, m_1) \quad (2.1)$$

ในการคำนวณหาค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอินนั้นได้ประยุกต์สมการสถานะของ Sanchez-Lacombe equation of state (SL-EOS) ดังแสดงในสมการที่ 2.2

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1^P}{RT} &= \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \phi_2 + r_1 \tilde{\rho} \chi_{12} \phi_2^2 \frac{v_1^*}{v^*} \\ &+ r_1 \left[\frac{-\tilde{\rho} + \tilde{P}_1 \tilde{v}}{\tilde{T}_1} + \tilde{v} \left\{ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho}) + \frac{\tilde{\rho} \ln \tilde{\rho}}{r_1} \right\} \right] \\ &= r_1 \left[\frac{-\tilde{\rho}_1 + \tilde{P}_1 \tilde{v}}{\tilde{T}_1} + v_1^* \left\{ (1 - \tilde{\rho}_1) \ln(1 - \tilde{\rho}_1) + \frac{\tilde{\rho}_1 \ln \tilde{\rho}_1}{r_1} \right\} \right] \\ &= \frac{\mu_1^G}{RT} \end{aligned} \quad (2.2)$$

โดยที่ตัวยก G และ P หมายถึงวัฏภาคแก๊สและวัฏภาคของเหลวที่เป็นของผสมระหว่างพอลิเมอร์และคาร์บอนไดออกไซด์ ตัวห้อย 1 หมายถึง คาร์บอนไดออกไซด์ และ m_1 คือ สัดส่วนโดยมวลของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอิน ตัวห้อย 2 หมายถึง ยางบิวตาไดอิน

โดยที่

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \tilde{T} = \frac{T}{T^*}, \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}, \rho^* \cong \frac{\bar{M}_w}{v^*}, r = \frac{P^* v^*}{RT^*} \quad (2.3)$$

เมื่อ $\tilde{P}, \tilde{T}, \tilde{\rho}$ คือ ความดันรีดิวซ์ อุณหภูมิจุดเดือดรีดิวซ์ และความหนาแน่นรีดิวซ์ ตามลำดับ

r คือ ไซส์พารามิเตอร์ (Size Parameter)

P^*, T^*, v^*, ρ^* คือ คุณสมบัติความดัน อุณหภูมิ ปริมาตร และความหนาแน่นตามลำดับโดย

ค่าคุณสมบัติต่างๆ สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์และยางบิวตาไดอินแสดงในตารางที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 ตัวแปรคุณลักษณะสำหรับคาร์บอนไดออกไซด์และยางบิวตาไดอิน [13, 15]

Characteristic Parameters	ρ^* (g/cm ³)	P^* (MPa)	T^* (K)	Pressure range (MPa)
CO ₂	1.253	369.1	341.2	0-20
polybutadiene	0.965	456	610	0-50

ส่วนค่าตัวเป็นคุณสมบัติต่างๆ ของผสมสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.4 (a-i)

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^* \quad (2.4a)$$

$$\phi_i^0 = \frac{\phi_i}{\phi_1 + \left(\frac{v_1^*}{v_2^*}\right)\phi_2} \quad \text{เมื่อ } i=1 \text{ และ } 2 \quad (2.4b)$$

$$\phi_i = \frac{\frac{m_i}{\rho_i^*}}{\left[\frac{m_1}{\rho_1^*} + \frac{m_2}{\rho_2^*}\right]} \quad \text{เมื่อ } i=1 \text{ และ } 2 \quad (2.4c)$$

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (2.4d)$$

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - \frac{RT}{v^*} \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (2.4e)$$

$$\chi_{12} = \frac{[P_1^* + P_2^* - 2(P_1^* P_2^*)^{1/2} (1 - k_{12})] v^*}{RT} \quad (2.4f)$$

$$T^* = \frac{P^* v^*}{R} \quad (2.4g)$$

$$r = x_1 r_1 + x_2 r_2; \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (2.4h)$$

$$\frac{1}{\rho^*} = \frac{m_1}{\rho_1^*} + \frac{m_2}{\rho_2^*} \quad (2.4i)$$

เมื่อ k_{12} คือ ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ (Binary Interaction Parameter)

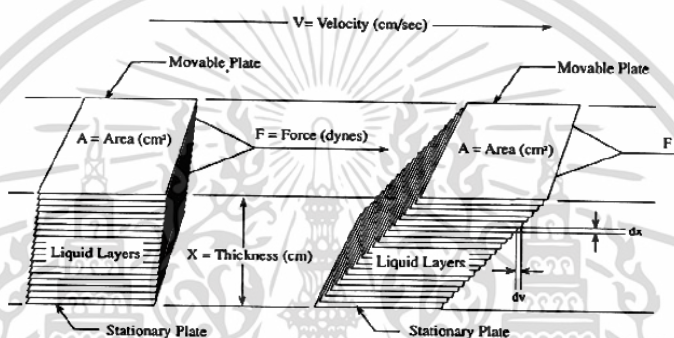
x_1, x_2 คือ สัดส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์และพอลิเมอร์

m_1, m_2 คือ สัดส่วนโดยน้ำหนักของคาร์บอนไดออกไซด์และพอลิเมอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 ความหนืด (Viscosity) [16, 17]

ความหนืด คือความสามารถในการต้านทานการไหลของของไหล เมื่อมีแรงมากระทำของไหลที่มีความหนืดสูง จะมีค่าความต้านทานต่อการไหลสูง ของไหลที่มีความหนืดต่ำ จะมีค่าความต้านทานต่อการไหลต่ำ ของไหลธรรมดาสามารถที่จะแสดงค่าความหนืดสมบูรณ์ได้แต่ในขณะที่ของไหลที่มีส่วนผสมของสารหลายตัวจะมีลักษณะ การไหลที่ซับซ้อนและไม่สามารถแสดงค่าความหนืดค่าเดียวได้ ทำได้โดยการวัดแรงต้านทานการไหลภายในของไหล เมื่อมีแรงมากระทำ (F) ในแนวขนานกับพื้นผิว เรียก แรงต้านที่เกิดขึ้นนี้ว่า แรงเฉือน (Shear force) เมื่อพิจารณาถึงก้อนของไหลซึ่งประกอบด้วยแผ่นโมเลกุลที่ขนานกันแสดงได้ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดง velocity gradient เมื่อมีแรงมากระทำในแนวขนานกับพื้นผิวของของไหล [16]

โดยชั้นที่อยู่ล่างสุดของของไหลถูกยึดไว้ เมื่อแผ่นด้านบนของของไหลได้รับแรงกระทำให้เคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ แผ่นด้านล่างถดถอยไปจะเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเป็นสัดส่วนโดยตรงกับระยะทางจากแผ่นของไหลชั้นล่างสุดที่ไม่เคลื่อนที่ ความแตกต่างของ ความเร็ว (dv) ระหว่างของไหลสองแผ่นกับระยะทางที่เปลี่ยนไป (dx) ก็คือ อัตราเฉือน (Shear rate, γ) ที่อยู่ในเทอมของvelocity gradient (dv/dx) ส่วนค่าแรงต่อหน่วยพื้นที่ (F/A) ที่ทำให้เกิดการไหล เรียกว่า แรงเฉือนต่อหน่วยพื้นที่หรือความเค้นเฉือน (Shear stress, τ) ถ้าของไหลมีความหนืดสูงขึ้น ก็ต้องใช้แรงเฉือนที่สูงขึ้นเพื่อให้ได้ อัตราเฉือนเท่าเดิม ดังนั้น อัตราเฉือนจึงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ แรงเฉือน ดังสมการที่ 2.5

$$\frac{F}{A} \propto \frac{dv}{dx} \tag{2.5}$$

เมื่อ $\frac{F}{A}$ คือ ความเค้นเฉือน (Shear stress, τ)

$\frac{dy}{dx}$ คือ อัตราเฉือน (Shear rate, γ)

ดังนั้น $\tau \propto \gamma$ (2.6)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

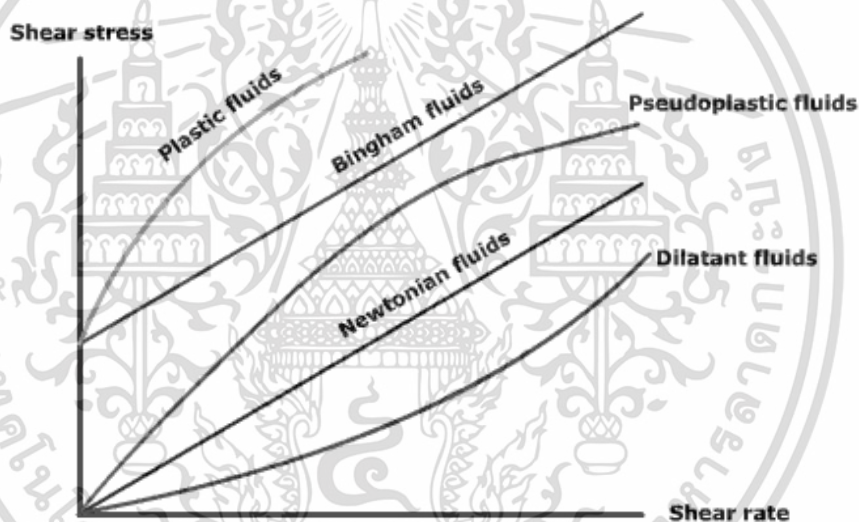
เพราะฉะนั้นสามารถเขียนสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายเทอมของความหนืดได้ดังนี้

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.8)$$

หน่วยของความหนืด คือ Dyne.sec.cm⁻² หรือ gram.cm⁻¹.sec⁻¹ เรียกเป็น poise ดังนั้น 1 poise คือ แรงที่ใช้ทำให้ของเหลวที่มีพื้นที่หน้าตัด 1 cm² หนา 1 cm เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว 1 cm/sec

2.5.1 ลักษณะพฤติกรรมการไหลของของไหล

ในการศึกษาเรื่องความหนืด เมื่อทำการพลอตกราฟระหว่างค่าความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือนในวัสดุใดๆจะได้กราฟตามรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการไหลของของเหลว [17]

เมื่อแบ่งลักษณะการไหลของของไหลตามรูปที่ 2.8 ไปสามารถแบ่งได้ 2 แบบ

1. ของไหลแบบนิวโตเนียน (Newtonian Fluid) เป็นลักษณะการไหลของของไหลที่เป็นไปตามการสันนิษฐานของ นิวตันคือ โดยที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ของไหลจะมีค่าความหนืดเป็นค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับอัตราเฉือน หรือความเร็วในการกวนไม่ว่าจะกวนเร็วหรือกวนช้า ตัวอย่างเช่น น้ำมัน น้ำเชื่อม น้ำผลไม้ นมกาแฟ กลีเซอริน แอลกอฮอล์ เป็นต้น ดังแสดงได้ดังรูปที่ 2.7

ไหล เช่น น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งจากความสัมพันธ์นี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในกระบวนการผลิตภาคอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับของเหลว เช่น สาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการผลิต การสังเคราะห์พอลิเมอร์ การขึ้นรูปพอลิเมอร์ การตรวจสอบคุณภาพผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการผลิต และควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังใช้ประโยชน์ได้กับการเตรียมวัตถุดิบที่เป็นของเหลวเพื่อใช้ในกระบวนการผลิตและการควบคุมคุณภาพของยาได้อีกด้วย

2.6 แบบจำลองสำหรับการประมาณค่าความหนืด (Viscosity Modeling)

2.6.1. The Dilute Gas Limit [18, 19]

แบบจำลองนี้เสนอโดย Chung และคณะ [18] ซึ่งถูกพัฒนามาจากทฤษฎีของ Chapman-Enskog [16] แบบจำลองนี้เหมาะสำหรับประมาณค่าความหนืดของแก๊สความหนาแน่นต่ำที่มีขั้วหรือไม่มีขั้ว โดยค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ยแบบสัมบูรณ์ (Absolute Average Deviation, AAD) ตลอดช่วงอุณหภูมิมีค่าเท่ากับ 1.5% แบบจำลองนี้แสดงได้ดังสมการที่ 2.9

$$\eta_o = 40.785 \frac{\sqrt{MW T}}{V_c^{2/3} \Omega^*} F_c \quad (2.9)$$

โดย Ω^* คือ Reduced Collision Integral สามารถคำนวณจากสมการ 2.10

$$\Omega^* = \frac{1.16145}{T^{*0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732T^*)} + \frac{2.16178}{\exp(2.43787T^*)} - 6.435 \times 10^{-4} T^{*0.14874} \times \sin(18.0323T^{*-0.76830}) - 7.273 \quad (2.10)$$

และ

$$T^* = \frac{1.2593T}{T_c} \quad (2.11)$$

เมื่อ V_c คือ ปริมาตรจำเพาะวิกฤต (Critical Volume, cm³/mol)

โดยที่

$$F_c = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_r^4 + k \quad (2.12)$$

โดยที่พารามิเตอร์ ω คืออะเซนทริก (Acentric Factor) และพารามิเตอร์ k คือ Correction Factor เพื่ออธิบายผลของพันธะไฮโดรเจน ส่วนเทอม μ_r คือ พารามิเตอร์ไร้หน่วยโมเมนต์คู่ควบ (Dimensionless Dipole Moment) สำหรับแก๊สที่ไม่มีขั้วสามารถละทิ้งสองเทอมสุดท้ายของสมการที่ 2.12 ทำให้สามารถคำนวณ F_c ได้โดยใช้สมการที่ 2.13

$$F_c = 1 - 0.2756\omega \quad (2.13)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2 The Lohrenz–Bray–Clark (LBC) [20]

แบบจำลองนี้ใช้กันอย่างกว้างขวางในการทำนายความหนืดสำหรับของไหลไฮโดรคาร์บอน โดยแบบจำลองนี้เป็นสมการพหุนาม (Polynomial) อันดับ 4 ในเทอมของความหนาแน่นลด (Reduced Density) แสดงได้ดังนี้

$$[(\eta - \eta_0)\xi + 10^{-4}]^{1/4} = a_0 + a_1\rho_r + a_2\rho_r^2 + a_3\rho_r^3 + a_4\rho_r^4 \quad (2.14)$$

เมื่อ ρ_r คือความหนาแน่นลด η_0 คือค่าความหนืดของแก๊สความหนาแน่นต่ำตามสมการที่ 2.6 ที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นและ ξ คือพารามิเตอร์ Viscosity-Reducing สามารถหาข้อมูลที่น่าเสนอโดย Lohrenz และคณะ [20] จากสมการที่ 2.14 พบว่าความหนืดเป็นฟังก์ชันขึ้นอยู่กับความหนืดลด ดังนั้นความแม่นยำของแบบจำลองนี้ขึ้นอยู่กับสมการสถานะ (Equation of State) ที่ใช้โดยส่วนใหญ่ เลือกใช้ Soave–Redlich–Kwong (SRK) ในการหาความหนืด

2.6.3 The Corresponding States Principle [21]

แบบจำลองนี้เสนอโดย Aasberg-Petersen และคณะ [21] ซึ่งในการทำนายค่าความหนืดนั้นจำเป็นต้องมีความหนืดของของไหลอ้างอิงสองชนิดดังแสดงในสมการ 2.15

$$\ln \eta_{r,x} = \ln \eta_{r,1} + \frac{MW_x - MW_1}{MW_2 - MW_1} (\ln \eta_{r,2} - \ln \eta_{r,1}) \quad (2.15)$$

เมื่อ η_r คือความหนืดลด และ M_w คือน้ำหนักโมเลกุลโดยตัวห้อย X อ้างถึงของไหลที่ต้องการทำนายและ 1 2 คือ ของไหลอ้างอิง

2.6.4 The Peng–Robinson-Based Viscosity Model (PRVIS) [22]

แบบจำลองนี้เสนอโดย Guo และคณะ [22] ถูกพัฒนามาจากสมการสถานะของ Peng–Robinson [23] โดยการเปลี่ยนตำแหน่งภายในระหว่างความดันกับอุณหภูมิ แทนที่ปริมาตรจำเพาะด้วยความหนืด และแทนที่ค่าคงที่ของแก๊ส R ด้วยพารามิเตอร์ r ดังแสดงในสมการ 2.16

$$T = \frac{rp}{\eta - b'} - \frac{a}{\eta(\eta + b) + b(\eta - b)} \quad (2.16)$$

โดยแบบจำลองนี้สามารถประยุกต์ใช้กับไฮโดรคาร์บอนและสามารถประยุกต์ใช้กับสารที่มีความหนาแน่นสูงได้

2.6.5 The Friction Viscosity Theory (*f-theory*) [24- 26]

f-theory เป็นแบบจำลองเพื่อทำนายความหนืดซึ่งถูกพัฒนามาบนพื้นฐานกลศาสตร์แบบเก่า สำหรับของไหลนิวโตเนียน แบบจำลองนี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 เทอมหลักคือเทอม Dilute gas (η_0) และเทอม Friction (η_f) แสดงได้ดังนี้

$$\eta = \eta_0 + \eta_f \quad (2.17)$$

สำหรับเทอม Dilute Gas นั้นสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 2.9 ที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้น ส่วนเทอม Friction ใช้กฎ Amontons–Coulomb’s friction และทฤษฎีแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) สำหรับของไหลมาอธิบายดังแสดงในสมการ 2.16

$$\eta_f = k_r p_r + k_{rr} p_r^2 + k_a p_a \quad (2.18)$$

โดยสองเทอมแรกทางขวามือของสมการที่ 2.18 แสดงถึงความหนืดจากความดัน Van der Waals Repulsive (P_r) และเทอมสุดท้ายแสดงถึงความหนืดจากความดัน Attractive Pressure (P_a) โดย k_r และ k_a คือสัมประสิทธิ์ Repulsive และ Attractive viscous Friction ซึ่งพารามิเตอร์ทั้งสองนั้นเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ

จากการจัดรูปใหม่ของสมการที่ 2.18 ทำให้สามารถแสดงได้ดังสมการ 2.19

$$\eta_f = \eta_{f,r} + \eta_{f,rr} + \eta_{f,a} \quad (2.19)$$

จากที่กล่าวมาข้างต้นนั้นความหนืดจากความดัน Van der Waals Repulsive (P_r) ประกอบด้วย เทอม Linear Repulsive ($\eta_{f,r}$) และ Quadratic Repulsive ($\eta_{f,rr}$) ส่วนความหนืดที่จากความดัน Attractive Pressure (P_a) นั้นประกอบด้วย Linear attractive ($\eta_{f,a}$) เพียงเทอมเดียว อย่างไรก็ตามเมื่อ ของไหลที่ความหนาแน่นต่ำ ($\rho \rightarrow 0$) แรง Van der Waals Repulsive และ Attractive จะมีค่าเข้าใกล้ศูนย์มีผลทำให้แบบจำลองนี้ความหนืดในเทอม Friction (η_f) มีค่าเท่ากับศูนย์เหลือเพียงเทอม Dilute Gas (η_0)

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} [\eta_f] = 0 \quad (2.20)$$

S.E. Quiñones และคณะ [24] ได้พัฒนาแบบจำลอง *f-theory* โดยการดัดแปลงพารามิเตอร์ k_r และ k_a อยู่บนพื้นฐานของสมบัติวิกฤต ในการพัฒนานั้นได้เปลี่ยนเทอม Friction (η_f) ให้อยู่ในเทอมลดรูปแสดงได้ดังนี้

$$\hat{\eta}_f = \frac{\eta_f}{\eta_c} \quad (2.21)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ η_c คือความหนืดวิกฤต (critical viscosity) จากที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเทอม Friction (η_f) ประกอบด้วย Repulsive และ Attractive ดังนั้นสามารถเขียนสมการที่ 2.21 อยู่ในเทอมลดรูปแสดงได้ดังนี้

$$\hat{\eta}_f = \hat{\eta}_{f,r} + \hat{\eta}_{f,a} \quad (2.22)$$

โดยเทอมลดรูป Attractive คือ

$$\hat{\eta}_{f,a} = k_a \left(\frac{p_a}{p_c} \right) \quad (2.23)$$

และเทอมลดรูป Repulsive คือ

$$\hat{\eta}_{f,r} = k_r \left(\frac{p_r}{p_c} \right) + k_{rr} \left(\frac{p_r}{p_c} \right)^2 \quad (2.24)$$

ส่วนความดัน Repulsive (P_r) และความดัน Attractive Pressure (P_a) สามารถคำนวณได้จากสมการสถานะ (Equation of state) และสัมประสิทธิ์ Repulsive และ Attractive viscous friction นั้นสามารถแตกเป็นสองเทอมดังนี้

$$k_a = k_a^c + \Delta k_a \quad (2.25)$$

$$k_r = k_r^c + \Delta k_r \quad (2.26)$$

และ

$$k_{rr} = k_{rr}^c + \Delta k_{rr} \quad (2.27)$$

จากสมการที่ 2.25-2.27 เทอมแรกทางขวามือเป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ส่วนเทอมสุดท้ายเป็นพารามิเตอร์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิอ้างอิงพื้นฐานของสมบัติวิกฤตดังแสดงในสมการ 2.28-2.29

$$\Delta k_a = k_{a,0,0}(\Gamma-1) + (k_{a,1,0} + k_{a,1,1}\psi) \times (\exp(\Gamma-1)-1) + (k_{a,2,0} + k_{a,2,1}\psi + k_{a,2,2}\psi^2) \times (\exp(2\Gamma-2)-1) \quad (2.28)$$

$$\Delta k_r = k_{r,0,0}(\Gamma-1) + (k_{r,1,0} + k_{r,1,1}\psi) \times (\exp(\Gamma-1)-1) + (k_{r,2,0} + k_{r,2,1}\psi + k_{r,2,2}\psi^2) \times (\exp(2\Gamma-2)-1) \quad (2.29)$$

$$\Delta k_{rr} = k_{r,2,2}\psi(\exp(2\Gamma-2)-1) (\Gamma-1)^2 \quad (2.30)$$

$$\text{เมื่อ } \Gamma = T/T_c \quad (2.31)$$

$$\text{และ } \psi = RT_c/P_c \quad (2.32)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาในข้างต้นแบบจำลองนี้ประกอบด้วยพารามิเตอร์ 16 ค่า เมื่อนำแบบจำลองที่ได้พัฒนานี้ไปเทียบกับข้อมูลจากการทดลองโดยเลือกสมการสถานะ Soave Redlich-Kwong (SRK) Peng Robinson (PR) และ Stryjek Vera modification of Peng Robinson (PRSV) เพื่อคำนวณหา ความดัน Repulsive (P_r) และ Attractive (P_a) สามารถหาค่าคงที่พารามิเตอร์ 16 ค่า แสดงได้ตามตารางที่ 2.3

ตาราง 2.3 แสดงค่าคงที่ของแบบจำลอง f -theory [27]

Parameters	PR	PRSV	SRK
K_a^c	-0.140464	-0.140464	-0.165302
K_r^c	1.199020×10^{-02}	1.199020×10^{-02}	6.995740×10^{-03}
K_{rr}^c	8.551150×10^{-04}	8.551150×10^{-04}	1.263580×10^{-03}
$K_{a,0,0}$	$-4.891970 \times 10^{-02}$	2.610330×10^{-02}	-0.114804
$K_{a,1,0}$	0.270572	0.194487	0.246622
$K_{a,1,1}$	$-1.104730 \times 10^{-04}$	$-1.004320 \times 10^{-04}$	$-1.156480 \times 10^{-04}$
$K_{a,2,0}$	$-4.481110 \times 10^{-02}$	$-4.017610 \times 10^{-02}$	$-3.946380 \times 10^{-02}$
$K_{a,2,1}$	4.089720×10^{-05}	3.941130×10^{-05}	4.188630×10^{-05}
$K_{a,2,2}$	$-5.797650 \times 10^{-09}$	$-5.912580 \times 10^{-09}$	$-5.919990 \times 10^{-09}$
$K_{r,0,0}$	-0.357875	-0.325020	-0.315903
$K_{r,1,0}$	0.637572	0.586974	0.566713
$K_{r,1,1}$	$-6.021280 \times 10^{-05}$	$-3.705120 \times 10^{-05}$	$-1.008600 \times 10^{-04}$
$K_{r,2,0}$	$-7.902400 \times 10^{-02}$	$-7.647740 \times 10^{-02}$	$-7.299950 \times 10^{-02}$
$K_{r,2,1}$	3.724080×10^{-05}	3.387140×10^{-05}	5.174590×10^{-05}
$K_{r,2,2}$	$-5.656100 \times 10^{-09}$	$-6.322330 \times 10^{-09}$	$-5.687080 \times 10^{-09}$
$K_{rr,2,1}$	1.372900×10^{-08}	1.436980×10^{-08}	1.359940×10^{-08}

แสดงค่าความหนืดวิกฤตสำหรับแก๊สธรรมชาติแสดงดังตารางที่ 2.4 ส่วนของไหลประเภทอื่นสามารถใช้ความสัมพันธ์ของ Uyehara and Watson (MUW) คำนวณหาความหนืดวิกฤตตามสมการ 2.33

$$\eta_c = 7.9483 \frac{P_c^{2/3} \sqrt{MW}}{T_c^{1/6}} \quad (2.33)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 2.4 แสดงค่าความหนืดวิกฤตสำหรับแก๊สธรรมชาติ [27]

Substances	η_c (μP)
N ₂	172.179
CO ₂	376.872
Methane	152.930
Ethane	217.562
Propane	249.734
<i>i</i> -Butane	271.155
<i>n</i> -Butane	257.682
<i>i</i> -Pentane	275.073
<i>n</i> -Pentane	258.651
Hexane	257.841

ในการประยุกต์แบบจำลองนี้สำหรับของผสมสามารถทำได้ โดยพิจารณาให้ฟังก์ชันเส้นตรงกับตัวแปรปรับแก้ดังแสดงในสมการที่ 2.34

$$\eta = \eta_I + K_c \eta_{II} \quad (2.34)$$

เมื่อ K_c คือ พารามิเตอร์ปรับแก้ η_I และ η_{II} คำนวณจากสมการที่ (2.35) และ (2.37)

$$\eta_I = \eta_{0,mx} + k_{r,I} p_r + k_{rr,I} p_r^2 + k_{a,I} p_a \quad (2.35)$$

โดยที่ตัวห้อย mx แสดงถึงสารผสมและสามารถคำนวณเทอม $\eta_{0,mx}$ (Mixture Dilute Gas Limit) แสดงได้ดังนี้

$$\eta_{0,mx} = \exp\left[\sum_{i=1}^n X_i \ln(\eta_{0,i})\right] \quad (2.36)$$

$$\eta_{II} = k_{r,II} p_r + k_{rr,II} p_r^2 + k_{a,II} p_a \quad (2.37)$$

ส่วนสัมประสิทธิ์ Friction ต่างๆ สามารถคำนวณได้ด้วยสมการ 2.38-2.43

$$k_{r,I} = \sum_{i=1}^m Z_i \frac{k_{r,i} \eta_{c,i}}{P_{c,i}}, \quad (2.38)$$

$$k_{a,I} = \sum_{i=1}^m Z_i \frac{k_{a,i} \eta_{c,i}}{P_{c,i}}, \quad (2.39)$$

$$k_{rr,I} = \sum_{i=1}^m Z_i \frac{k_{rr,i} \eta_{c,i}}{P_{c,i}^2}, \quad (2.40)$$

$$k_{r,II} = \sum_{i=m+1}^n Z_i \left(\frac{P_c^{2/3} \sqrt{MW}}{T_c^{1/6}} \right) \frac{k_{r,i}}{P_{c,i}} \quad (2.41)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$k_{a,II} = \sum_{i=m+1}^n Z_i \left(\frac{P_c^{2/3} \sqrt{MW}}{T_c^{1/6}} \right) \frac{k_{a,i}^{\wedge}}{P_{c,i}} \quad (2.42)$$

และ

$$k_{rr,II} = \sum_{i=m+1}^n Z_i \left(\frac{P_c^{2/3} \sqrt{MW}}{T_c^{1/6}} \right) \frac{k_{rr,i}^{\wedge}}{P_{c,i}^2} \quad (2.43)$$

โดย z_i คือ สัดส่วนโดยมวล (weighted fraction exponential) สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 2.44

$$Z_i = \frac{x_i}{MW_i^{\epsilon} MM} \quad (2.44)$$

$$MM = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{MW_i^{\epsilon}} \quad (2.45)$$

$$\epsilon = 0.30 \quad (2.46)$$

สำหรับการทำนายโดยใช้แบบจำลองนี้นั้นได้ประยุกต์ใช้สมการสถานะ Peng-Robinson equation of state (PR-EOS) [22] เพื่อคำนวณค่าความดัน repulsive (P_r) และความดัน attractive (P_a) อย่างไรก็ตามในการคำนวณ P_r และ P_a นั้นต้องใช้ตัวแปร Attractive (a) และ Co-volume (b) ที่สามารถคำนวณโดยใช้ตัวแปรคุณลักษณะ (Characteristic Parameters) ของสมการสถานะ Sanchez-Lacombe equation of state (SL-EOS) [27-29] เสนอโดย Staudt และคณะ [30, 31] ดังสมการที่ 2.42

$$a(T) = \left(\frac{RT}{v_0 - b} \right) (v_0 + (1 + \sqrt{2})b) (v_0 + (1 - \sqrt{2})b) \quad (2.47)$$

โดย

$$v_0 = \frac{\bar{M}_w}{\rho^*(1-\bar{T})} \quad (2.48)$$

$$b = b_0 \frac{\bar{M}_w}{\rho^*} \quad (2.49)$$

เมื่อ b_0 เป็นค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 1.17 และในงานวิจัยนี้ได้ใช้ยางเหลวบิวตาไดอินที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 1,650 g/mol

ความแม่นยำของแบบจำลองนี้ได้ใช้ร้อยละการเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์ (Percentage Absolute Average Deviation, %AAD) เป็นตัวบ่งชี้ดังสมการที่ 2.50

$$AAD = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\eta_{cal} - \eta_{exp}}{\eta_{exp}} \right| \quad (2.50)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ n คือ จำนวนการทดลองทั้งหมด

η_{exp} คือ ค่าความหนืดที่ได้จากการทดลอง

η_{cal} คือ ค่าความหนืดที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลอง f -theory

2.7 คลื่นไมโครเวฟ [5-7, 32]

คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งซึ่งมีความยาวคลื่นระหว่าง 1 mm ถึง 1 m มีลักษณะคล้ายกับคลื่นวิทยุ แต่มีความถี่อยู่ในช่วง 0.3–300 GHz มีการนำคลื่นไมโครเวฟมาประยุกต์ใช้ในการถ่ายโอนข้อมูลและถ่ายโอนพลังงาน โดยหลักการทำงานของเตาไมโครเวฟ การที่ตัวแม่กนิตรอนที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นคลื่นไมโครเวฟ ในระบบการทำงานของเตาไมโครเวฟนั้น คลื่นไมโครเวฟจะแผ่เข้าสู่สิ่งที่ต้องการให้ความร้อนจากทุกทิศทุกทางโดยรอบผนังเตาด้านในแล้วแผ่กระจายไปสู่สิ่งที่ต้องการให้ความร้อน เมื่อคลื่นไปกระทบจะทำให้โมเลกุลสิ่งที่ต้องการให้ความร้อนเกิดการสั่นและเสียดสีกัน ก่อให้เกิดเป็นพลังงานความร้อน แสดงได้ดังรูปที่ 2.8 หลักการนี้คล้ายกับการถูมือกันไปมาเร็ว ๆ จนรู้สึกร้อนขึ้นมาทันที จากคุณสมบัติเด่นของคลื่นไมโครเวฟที่สามารถให้ความร้อนได้อย่างรวดเร็ว รวมถึงยังมีความสะดวก ประหยัด ปลอดภัย และไร้เขม่าควันไฟ จึงนำคลื่นไมโครเวฟมาใช้อย่างกว้างขวาง ดังนั้น ในปัจจุบันจึงมีการนำเทคโนโลยีไมโครเวฟมาใช้มากมาย เช่น การอบแห้ง การฆ่าเชื้อโรค การวัลคาไนเซชัน การเร่งปฏิกิริยาเคมี การกำจัดสารพิษ และการกำเนิดพลาสมา เป็นต้น



รูปที่ 2.8 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนของวัสดุไดอิเล็กตริก [32]

2.7.1 หลักการให้ความร้อน

การให้ความร้อนด้วยเตาไมโครเวฟนี้แตกต่างจากการให้ความร้อนด้วยเตาทั่วไปที่ให้พลังงานความร้อนโดยเปลวไฟแบบเตาแก๊สหรือความร้อนจากขดลวดไฟฟ้า ซึ่งจะทำให้วัสดุเกิดความร้อนด้วยการถ่ายเทความร้อน คือการนำความร้อน การพาความร้อน และการแผ่รังสีความร้อน แต่ในกรณีของเตาไมโครเวฟนั้นจะทำให้ชิ้นงานร้อนโดยการใช้คลื่นไมโครเวฟที่มีความถี่สูง สอดคล้องกับ

รูปที่ 2.8 ซึ่งอธิบายได้ว่า ไดอิเล็กตริกเกิดความร้อนจากการที่โมเลกุลไดโพลจะถูกบังคับให้หมุน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภายใต้สนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลง ตามเวลาของคลื่นไมโครเวฟ การชนกันระหว่างโมเลกุลขณะหมุน ทำให้เกิดแรงเสียดทาน และเกิดเป็นความร้อนขึ้น ส่งผลให้โมเลกุลของน้ำภายในชิ้นงานเกิดการสั่นสะเทือนและชนโมเลกุลอื่นๆต่อไป จนเกิดเป็นพลังงานจลน์ ซึ่งพลังงานจลน์นี้จะกลายสภาพเป็นพลังงานความร้อน ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยจะรวดเร็วกว่าการให้ความร้อนด้วยวิธีอื่นๆ ทั้งการใช้พลังงานแสงอาทิตย์ แก๊สหุงต้ม หรือไฟฟ้า เป็นต้น

ข้อได้เปรียบของการใช้ไมโครเวฟ คือไม่มีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และเนื่องจากไมโครเวฟสามารถถ่ายโอนพลังงานผ่านสู่กระบวนการได้โดยตรงด้วยการเติมสารกระตุ้น ซึ่งสามารถเปลี่ยนพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าไปเป็นพลังงานความร้อนได้ ทำให้สามารถให้ความร้อนที่สูงในขณะเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิต่ำได้ แต่อย่างไรก็ตามเฉพาะคลื่นไมโครเวฟเอง ไม่สามารถกระตุ้นหรือเหนี่ยวนำให้เกิดความร้อนในวัสดุได้ทุกชนิดโดยเฉพาะวัสดุประเภทพอลิเมอร์และยาง จึงจำเป็นต้องมีวัสดุช่วยกระตุ้นหรือเป็นวัสดุที่มีอันตักิริยากับคลื่นไมโครเวฟและทำหน้าที่เป็นวัสดุเหนี่ยวนำความร้อนให้เกิดขึ้น ก่อนถ่ายโอนความร้อนที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ให้กับพอลิเมอร์และยางในขั้นตอนต่อไป โดยสรุปคลื่นไมโครเวฟมีคุณสมบัติและลักษณะเด่นคือ

คุณสมบัติของคลื่นไมโครเวฟ

1. ไม่ต้องใช้ตัวกลางในการเคลื่อนที่
2. อัตราเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทุกชนิดในสุญญากาศเท่ากับอัตราเร็วของแสง
3. เป็นคลื่นตามขวาง
4. ถ่ายเทพลังงานจากที่หนึ่งไปอีกที่หนึ่ง
5. ถูกปล่อยออกมาและถูกดูดกลืนได้โดยสสาร
6. ไม่มีประจุไฟฟ้า

คลื่นไมโครเวฟมีลักษณะเด่น 3 ประการคือ

- การสะท้อนกลับ (Reflection) เมื่อคลื่นไมโครเวฟ ไปกระทบกับวัตถุที่เป็นโลหะ หรือมีส่วนผสมของโลหะ คลื่นไม่สามารถทะลุผ่านวัตถุดังกล่าวได้ และจะเกิดการสะท้อนกลับหมด ทำให้ไม่สามารถให้ความร้อนแก่วัตถุได้
- การส่งผ่าน (Transmission) คลื่นไมโครเวฟสามารถทะลุผ่านภาชนะที่ทำด้วยแก้ว กระดาษ ไม้ เซรามิก และพลาสติกได้ เพราะวัตถุดังกล่าวไม่มีส่วนผสมของโลหะ จึงเหมาะสำหรับการใช้งานในไมโครเวฟ
- การดูดซึม (Absorption) ส่วนใหญ่วัตถุที่ต้องการให้ความร้อน จะประกอบด้วยโมเลกุลของน้ำ เมื่อโมเลกุลของน้ำดูดซึมคลื่นไมโครเวฟแล้วจะสลายตัวในทันที และไม่สะสมภายในวัตถุ

2.7.2 ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดความร้อนโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

1. ค่าความชื้น (Moisture Content)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความชื้นอิสระในสสารมีผลอย่างมากต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric Constant) เนื่องจากน้ำมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องประมาณ 78 เหตุนี้เมื่อมีปริมาณน้ำมากในสสารหรือวัสดุยอมทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้นตามไปด้วยโดยปกติจะเป็นสัดส่วนซึ่งกันและกัน และเมื่อวัสดุไดอิเล็กตริกหลายชนิดมาผสมกันพฤติกรรมที่เกิดขึ้นมีความซับซ้อนและยากต่อการอธิบายได้ แต่อย่างไรก็ตามได้มีกฎหลัก (Rules of Thumb) สำหรับอธิบายปรากฏการณ์นี้ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

- ความชื้นสูงจะมีผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงขึ้น
- ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุผสมจะอยู่ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของแต่ละองค์ประกอบ
- สำหรับวัสดุหลายประเภทซึ่งประกอบด้วยแอลกอฮอล์และตัวทำละลายอินทรีย์จะมีความสัมพันธ์ไดอิเล็กตริกที่เหมาะสมสำหรับการทำความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟและไดอิเล็กตริก เนื่องจากพฤติกรรมคล้ายกับน้ำ

สมบัติไดอิเล็กตริกตามประเภทวัสดุในการทำความร้อนแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ค่าสมบัติไดอิเล็กตริกตามประเภทวัสดุในการทำความร้อน [32]

วัสดุที่สามารถทำความร้อนได้ดี	วัสดุที่สามารถทำความร้อนได้ต่ำ
น้ำ (Water)	ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon)
แอลกอฮอล์ (Alcohols)	อัลคาลิเฮไลด์ (Alkali Halides)
	เช่น เกลือ
อัลดีไฮด์ (Aldehydes) เอไมด์ (Amides) และเอมีน (Amines)	ฮาโลเจน ไฮโดรคาร์บอน (Halogen Hydrocarbon)
โปรตีน (Protiens)	ออกไซด์อนินทรีย์ (Inorganic Oxides) เช่น อะลูมิเนียม

2. ความหนาแน่น

โดยปกติค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในวัสดุจะมีค่าลดลงเมื่อความหนาแน่นของวัสดุลดลงซึ่งจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ลดลงตามไปด้วย

3. อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในลักษณะที่ซับซ้อนโดยอาจมีค่าเพิ่มขึ้นหรือลดลงตามอุณหภูมิ แต่อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปวัสดุที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเยือกแข็งจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าไดอิเล็กตริกอสแฟกเตอร์ต่ำ ส่วนในช่วงที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเยือกแข็งจะไม่สามารถชี้ชัดถึงแนวโน้มที่จะเกิดขึ้น ด้วยเหตุที่ทั้งค่าความชื้นและอุณหภูมิมีความสำคัญต่อค่าสมบัติไดอิเล็กตริกและกระบวนการ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องเข้าใจถึงอันตรกิริยาของคลื่นและ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุไดอิเล็กทริกอย่างถ่องแท้ ตัวอย่างเช่น ไม้ที่มีค่าความชื้นต่ำระดับหนึ่ง พบว่าค่าไดอิเล็กทริกของสเปกเตอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจึงมีผลให้เกิดปรากฏการณ์เทอร์มอลรันอะเวย์ ซึ่งเป็นสาเหตุให้ไม้เกิดการไหม้ได้หากถูกอบแห้งอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานาน

4. ความถี่

ความถี่ของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่กระทำมีผลต่อสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามด้วยเหตุที่กระบวนการทำความร้อนในงานอุตสาหกรรมถูกจำกัดด้วยความถี่ที่คงที่อยู่แล้วตามมาตรฐาน ISM (Industrial Sciences Medicine) ทำให้วิศวกรถูกจำกัดการใช้งานในเรื่องของความถี่นี้

5. การนำไฟฟ้า

ค่าการนำไฟฟ้าคือ ความสามารถของวัสดุในการนำกระแสไฟฟ้าโดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและไอออน โดยทั้งอิเล็กตรอนและไอออนสามารถที่จะเป็นผลกระทบหลักในการทำความร้อนและการอบแห้งเนื่องจากผลของน้ำที่ถูกเคลื่อนย้ายออกสู่ภายนอกทำให้ความเข้มข้นของไอออนภายในสูงขึ้น

6. ค่าการนำความร้อน

ค่าการนำความร้อนมีบทบาทที่ลดลงในกระบวนการทำความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟและไดอิเล็กทริกเมื่อเทียบกับกระบวนการทำความร้อนแบบวิธีเก่า อันเนื่องมาจากพลังงานไมโครเวฟส่งผลทำให้ความเร็วในการทำความร้อนมีค่าสูงกว่าจนค่าการนำความร้อนมีผลกระทบกับระบบไม่มากนัก อย่างไรก็ตามมีบางกรณีที่ค่าการนำความร้อนมีบทบาทหลัก ยกตัวอย่างเช่น เมื่อความสามารถในการทะลุทะลวงของคลื่นมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับความลึกของวัสดุที่ต้องการทำความร้อน ดังนั้นการนำความร้อนจึงเป็นตัวกำหนดความสามารถในการถ่ายเทความร้อนภายในเนื้อวัสดุ ตำแหน่งที่คลื่นทะลุเข้าไปไม่ถึง

7. ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

โดยปกตินักวิจัยและวิศวกรหรือผู้ออกแบบที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทำความร้อนด้วยไมโครเวฟและไดอิเล็กทริกจะตัดตัวแปรนี้ทิ้งไป และมุ่งพิจารณาที่ค่าสมบัติไดอิเล็กทริกเป็นสำคัญ แต่อย่างไรก็ตามโดยความเป็นจริง ค่าความจุความร้อนจำเพาะเป็นตัวแปรสำคัญซึ่งเป็นสาเหตุให้วัสดุมีความร้อนเพิ่มได้มากขึ้นในธรรมชาติ ดังนั้นการพิจารณาทั้งค่าไดอิเล็กทริกและค่าความจุความร้อนจำเพาะจึงนับว่าเป็นสิ่งที่สำคัญอย่างยิ่ง

2.7.3 ข้อได้เปรียบของระบบคลื่นไมโครเวฟและไดอิเล็กทริก [32]

การทำความร้อนและการอบแห้งด้วยพลังงานจากคลื่นไมโครเวฟของวัสดุไดอิเล็กทริกที่แตกต่างจากระบบดั้งเดิมที่ใช้ยูนิตนั้นพบว่าระบบดั้งเดิมจะเกิดความล่าช้าในการเคลื่อนที่ของความร้อนจากผิวของวัสดุเข้าสู่ภายในซึ่งถูกกำหนดจากความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างภายนอกที่ร้อนกับภายในที่เย็นกว่า ในขณะที่การทำความร้อนและการอบแห้งด้วยพลังงานจากคลื่นไมโครเวฟและเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดอิเล็กทริกจะมีผลในเชิงการทำความร้อนทั่วถึงทั้งก้อน (Bulk heating) ซึ่งเกิดขึ้นจากอันตรกิริยาระหว่างสนามแม่เหล็กไฟฟ้าและวัสดุตลอดเนื้อวัสดุ โดยในทางทฤษฎีการทำความร้อนจะเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใดและรวดเร็วแม้ว่าในทางปฏิบัติอาจจะไม่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเหมือนทางทฤษฎี แต่อย่างไรก็ตามความเร็วของการทำความร้อนเป็นข้อได้เปรียบที่สำคัญประการหนึ่งสำหรับการออกแบบเชิงอุตสาหกรรมซึ่งมีความเป็นไปได้ในการใช้เวลาเพียงช่วงวินาทีหรือนาที ในบางกระบวนการผลิต ในขณะที่วิธีการดั้งเดิมใช้เวลาเป็นนาที ชั่วโมง หรือเป็นวันเพื่อให้กระบวนการดำเนินอย่างเสร็จสมบูรณ์ ตัวอย่างระบบการทำความร้อนในงานอุตสาหกรรมที่มีความเร็วสูงที่สุดซึ่งเป็นที่ทราบกันอยู่คือ การให้ความร้อนพลาสติกบางชนิดที่สามารถทำได้ในอัตรา $30,000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

กล่าวโดยสรุปข้อได้เปรียบของการทำความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟและไดอิเล็กทริก คือ

1. ใช้เวลาน้อย ประหยัดเนื้อที่และแรงงาน ลดจำนวนวัสดุที่เสียเนื่องจากอุปกรณ์ทำงานส่วนใหญ่ไม่เคลื่อนที่

2. การทะลุทะลวงของพลังงาน (Energy Penetration) ไมโครเวฟสามารถทะลุทะลวงเข้าไปให้พลังงานความร้อนภายในวัสดุทำให้มีความร้อนกระจายสม่ำเสมอทั่วทั้งก้อนวัสดุ ในขณะที่การให้ความร้อนแบบอื่นให้ความร้อนที่ผิววัสดุซึ่งอาจก่อให้เกิดความเสียหายที่ผิวด้านนอกเพราะมีอุณหภูมิสูงเกินไปในขณะที่ภายในเนื้อวัสดุยังได้รับความร้อนไม่ทั่วถึงทำให้ผลิตภัณฑ์ไม่ได้คุณภาพตามที่ต้องการ นอกจากนี้ยังใช้เวลานานมากเพราะมีข้อจำกัดทางด้านความสามารถในการถ่ายเทความร้อน ดังนั้นการทำความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟจึงให้คุณภาพผลิตภัณฑ์ที่ดีกว่า

3. ความสามารถในการเลือกที่จะซับพลังงานไมโครเวฟภายในวัสดุ (Selective Energy Absorption) วัสดุบางชนิดสามารถดูดซับพลังงานไมโครเวฟได้ทันทีแต่วัสดุบางชนิดไม่สามารถดูดซับพลังงานได้ คุณสมบัติเหล่านี้เป็นข้อได้เปรียบอีกประการหนึ่งของกระบวนการไมโครเวฟ ตัวอย่างเช่นสามารถให้ความร้อนแก่ผลิตภัณฑ์ที่บรรจุหีบห่อได้โดยไม่ทำลายหีบห่อ

4. การควบคุมระบบสามารถทำได้ดีและรวดเร็วกว่า โดยธรรมชาติของการปิดเปิดสามารถเปลี่ยนแปลงระดับการทำความร้อนอย่างทันทีทันใด เพียงแค่ทำการควบคุมพลังงานในช่วงขาออกของแหล่งกำเนิดทำให้ระบบมีประสิทธิภาพและมีความแน่นอนในการควบคุมการทำความร้อน อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบเก่า เช่น เตาอบลมร้อนหรือไฟฟ้า ต้องใช้เวลามากในการปรับอุณหภูมิ แต่เตาไมโครเวฟสามารถปรับอุณหภูมิด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งใช้เวลาน้อยมาก

5. ทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ดีขึ้นเมื่อเทียบกับระบบการทำความร้อนแบบดั้งเดิม เนื่องจากระดับการทำความร้อนที่สูงจะไม่เกิดขึ้นที่ผิวของวัสดุ เหมือนที่เกิดขึ้นกับระบบการทำความร้อนแบบดั้งเดิม

6. สามารถทำให้เกิดผลกระทบทางกายภาพและเคมีเท่าที่ต้องการได้ โดยปกติปฏิกิริยาทางเคมีและกายภาพจะถูกเร่งให้เกิดขึ้นจากความร้อนที่สร้างด้วยวิธีนี้ซึ่งได้แก่ ปฏิกิริยาการพองตัว (Puffing) การอบแห้ง (Drying) การหลอมละลาย (Melting) การทำให้โปรตีนเปลี่ยนสภาพไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

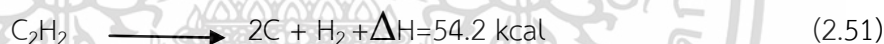
(Protein denaturation) การที่แป้งเกิดเจลาทีไนเซชัน (Starch Gelatinization) หรือปฏิกิริยาอื่นๆ ที่คล้ายกัน

7. มีประสิทธิภาพสูง การทำความร้อนด้วยไมโครเวฟใช้พลังงานน้อยกว่าการทำความร้อนแบบเก่ามากเมื่อเทียบกับการเกิดปริมาณความร้อนภายในวัสดุที่เท่ากัน (การทำความร้อนแบบเก่ามีประสิทธิภาพโดยรวมประมาณ 10-30% ในขณะที่การทำความร้อนด้วยไมโครเวฟมีประสิทธิภาพโดยรวมประมาณ 60-70%) โดยในการทำความร้อนด้วยวิธีนี้ พลังงานจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้าจะถูกแปลงโดยตรงเพื่อทำให้วัสดุเกิดความร้อนขึ้นโดยไม่เกิดการสูญเสียไปกับอากาศ ผงของเตา สายพานลำเลียงหรือส่วนอื่นๆของระบบ อันจะนำไปสู่การประหยัดพลังงาน

8. ไมโครเวฟเป็นกระบวนการสะอาด (Clean Processing) ไม่สร้างมลภาวะ ต่างจากกระบวนการให้ความร้อนแบบอื่นที่ใช้เชื้อเพลิงในการเผาไหม้ทำให้มีแก๊สไอเสียออกมาด้วย

2.8 อะเซทิลีนแบล็ค (Acetylene Black) [4]

อะเซทิลีนแบล็คเป็นอนุภาครูปแบบหนึ่งของผงเขม่าดำ (Carbon Black) ที่ผลิตได้จากกระบวนการสลายตัวของแก๊สอะเซทิลีนที่อุณหภูมิ 800–1000 °C ที่ความดันบรรยากาศ แสดงตั้งสมการที่ 2.51 ซึ่งกระบวนการผลิตอะเซทิลีนแบล็คในประเทศไทยสามารถผลิตได้จากก๊าซอะเซทิลีนที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตเอทิลีน ด้วยวิธีการแตกสลายด้วยความร้อนของสารแนฟทา

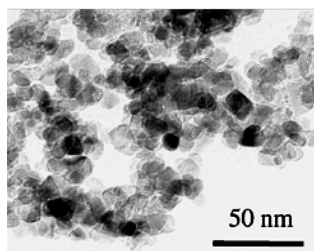


องค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นคาร์บอน (99.7%) ที่มีโครงสร้างกึ่งกลางระหว่างกราฟิตและอสัญฐานมีสูตรโครงสร้างในส่วนของกราฟิตแสดงได้ดังรูปที่ 2.9 อนุภาคของอะเซทิลีนแบล็คมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 40 nm แสดงได้ดังรูปที่ 2.10 มีความหนาแน่นรวม (Bulk Density) ประมาณ 19.0 kg/m³ มีคุณสมบัติที่สามารถนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีมาก จากลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูงและสามารถนำไฟฟ้าได้ทำให้อะเซทิลีนแบล็คถูกนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุเหนียวนำคลื่นไมโครเวฟ โดยเฉพาะความสามารถในการละลายและกระจายตัวได้ดีในวัสดุพอลิเมอร์และยาง ทำให้การเลือกนำอะเซทิลีนแบล็คมาใช้ในงานวิจัยสำหรับลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ ช่วยเพิ่มมูลค่าของอะเซทิลีนแบล็คที่ผลิตได้ภายในประเทศอีกด้วย



รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างของอะเซทิลีนแบล็คในส่วนของกราฟิต [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

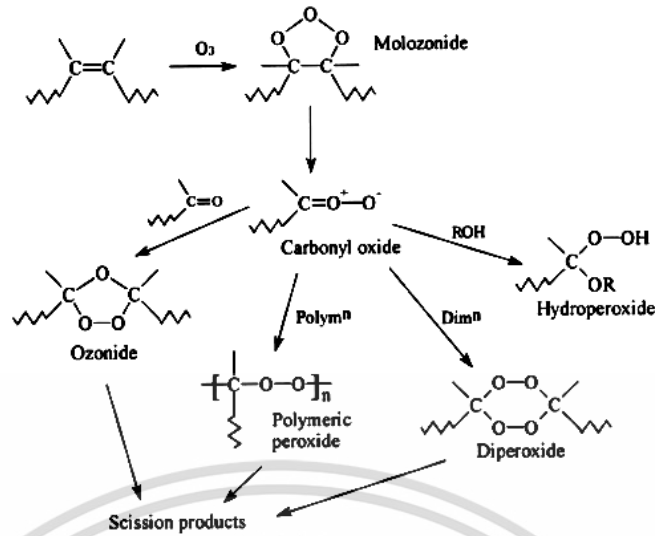


รูปที่ 2.10 ภาพถ่ายจากกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (SEM) [4]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

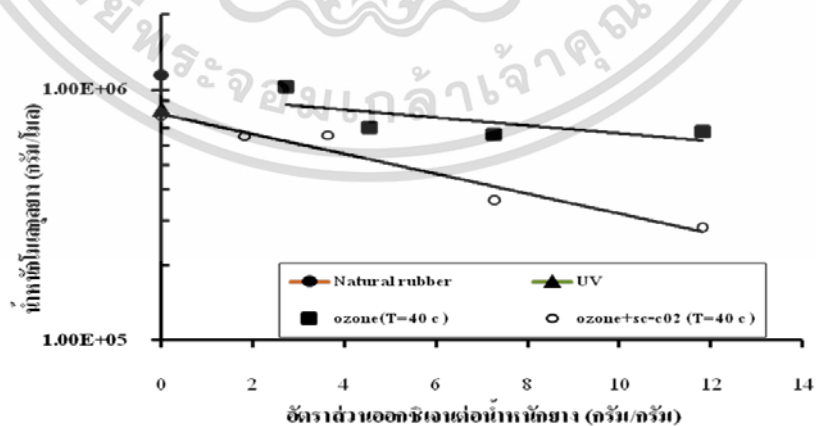
H.M.Nor และ J.R.Ebdon [1] ได้ศึกษาจลนศาสตร์ของการขาดจากกันของโมเลกุลและการตัดแปลงหมู่ฟังก์ชัน (Functional Group) ของยางธรรมชาติด้วยปฏิกิริยาโอโซนโอไลซิส (Ozonolysis) ในสารละลายคลอโรฟอร์มที่ 0°C พบว่าน้ำหนักโมเลกุลมีการกระจายตัวแบบ Bimodal เมื่อเวลาผ่านไปน้ำหนักโมเลกุลจะลดลงเรื่อยๆ จนหลังจาก 20 นาทีที่ทำปฏิกิริยา ค่าของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติลดลงน้อยกว่า 900 g/mol และมีการกระจายตัวแบบ Unimodal ซึ่งการศึกษานี้เกี่ยวข้องกับ กระบวนการเริ่มต้น ความรวดเร็ว และกระบวนการควบคุมการแพร่ของปฏิกิริยาโอโซนโอไลซิส

จากงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาโอโซนโอไลซิส รูปที่ 2.11 ซึ่งอ้างอิงจากกลไกที่ได้รับการยอมรับเกี่ยวข้องกับการเกิดของอนุมูลตัวกลางคาร์บอนิลออกไซด์ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องไปเป็นวงไฮโดรเปอร์ออกไซด์ปฐมภูมิและทุติยภูมิ และมีความหลากหลายของหมู่เปอร์ออกไซด์ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับข้อของตัวทำละลายว่าสามารถละลายได้ดีหรือไม่ และการมีสารอื่น ๆ ในระหว่างที่วงไฮโดรเปอร์ออกไซด์เริ่มเกิดขึ้น จะเกิดการยึดเกาะตัวอย่างช้าๆ ระหว่างสารทั้งสอง หากในปฏิกิริยามีปริมาณโอโซนเพิ่มมากขึ้น จะทำให้ได้โอลิโกเมอร์ (Oligomer) ที่มีความหลากหลายที่ปลายสายของ ออกซิเจนต์ นอกจากนี้ อาจเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (Crosslinking) ของสายของพอลิเมอร์ โดยอนุมูลที่ไม่เสถียรจากการแตกตัวของเปอร์ออกไซด์และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ จากการใช้ FTIR ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาโอโซนโอไลซิสในช่วงเวลาต่าง ๆ ทำให้เห็นการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนต์ เช่น คาร์บอนิล ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ และไฮดรอกซิล และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวจะเกิดขึ้นภายหลังจากทำปฏิกิริยาโอโซนโอไลซิสในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.11 กลไกปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของปฏิกิริยาโอโซนไลซิสของยางธรรมชาติ [1]

โซคซัย บัญช่วย และ อลิฟ ดือเร๊ะ [33] ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีความสำคัญคือปริมาณออกซิเจน อุณหภูมิ และผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ภายใต้ภาวะทวนความดันสูง โดยผลการประมาณน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ลดลงได้จากการวัดความหนืดและประมาณค่าน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธี Mark – Houwink – Sakurada พบว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับโอโซนสามารถช่วยทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงได้เป็นอย่างดีดีกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียว โดยสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุล คือ อัตราส่วนระหว่าง 5 - 10 g O₂/ g NR และอุณหภูมิ 40 °C โดยร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงคงที่เท่ากับ 2.05×10⁵ g/mol สามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ผลการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วม และ

ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์กับอัตราส่วนออกซิเจนที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการศึกษาข้างต้นสามารถยืนยันได้ว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้โอโซนในการทำปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว โดยสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การบวมตัวที่มากขึ้นของยางธรรมชาติ

ปราณี และคณะ [34] ศึกษาจลนพลศาสตร์การลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติจากปฏิกิริยาการออกซิเดชัน ที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆกัน โดยทำการทดสอบมวลโมเลกุลด้วย GPC พบว่ามวลโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_w , \bar{M}_n) มีแนวโน้มที่ลดลงจากยางธรรมชาติ เริ่มต้นเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจากข้อมูลการวัดมวลโมเลกุลที่ลดลงนี้สามารถคำนวณองศาการเกิดพอลิเมอร์ (DP_w) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (\bar{M}_w) ต่อหน่วยซ้ำไอโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g mol}^{-1}$) ดังสมการ

$$(DP_w) = \frac{\bar{M}_w}{M_{monomer}} \quad (2.52)$$

การวิเคราะห์พารามิเตอร์ทางจลนศาสตร์แสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ขององศาเริ่มต้น ($DP_{w(t)}$) และที่เวลาใดๆ ($DP_{w(0)}$) เป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตรา (k) และเวลา (t) ดังสมการ

$$kt = \frac{1}{DP_{w(t)}} - \frac{1}{DP_{w(0)}} \quad (2.53)$$

จากการคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) ของการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ ด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_{w(t)} - 1/DP_{w(0)}$ เทียบกับเวลา (t) ด้วยเทคนิคกฎอัตรารูบิโนทิกเรต ซึ่งจากความชันของกราฟที่ได้พบว่าได้ผลลัพธ์เป็นแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสอง จึงนำมาใช้ในงานวิจัยการหาค่าจลนพลศาสตร์การลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยคลื่นไมโครเวฟที่กำลังวัตต์และเวลาต่างๆกัน

Carlos Ludlow และคณะ [5] ได้ศึกษากระบวนการไพโรไลซิสด้วยวิธีการเหนี่ยวนำด้วยคลื่นไมโครเวฟโดยการศึกษาการแตกสลายของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูงและพลาสติกที่มีความโปร่งแสงผสมกับผงเขม่าดำของคาร์บอน ซึ่งเมื่อคาร์บอนดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟนั้นทำให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นถึง $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ภายในไม่กี่นาที เมื่อผสมเศษพลาสติกกับคาร์บอนสามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟกระตุ้นให้เกิดความร้อน และถ่ายเทความร้อนให้กับพลาสติกด้วยกลไกการนำความร้อนซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง โดยศึกษาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์และองค์ประกอบทางเคมีของไฮโดรคาร์บอนที่ผลิต โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิระหว่าง 500 ถึง

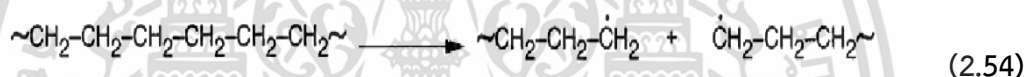
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

700 °C พบว่าปัจจัยที่มีอิทธิพลต่ออัตราการสลายตัวมากที่สุดคือ อุณหภูมิ โดยน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและความยาวของสายโซ่มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงได้ในตารางที่ 2.6

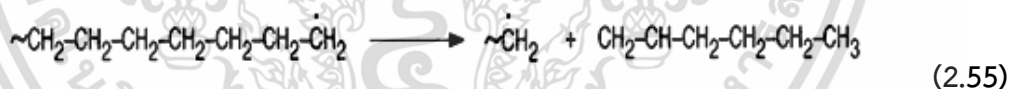
ตารางที่ 2.6 แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและองศาการเกิดพอลิเมอร์ [5]

T (°C)	μ_w	M_w (amu)*	μ_n	M_n (amu)	Polydispersity
500	10.9	305	8.2	229	1.3
600	14.5	406	11.8	330	1.2
700	10.3	289	8.5	238	1.2

นอกจากนี้แล้วยังเสนอกลไกการสลายตัวเชิงความร้อนที่ของไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ซับซ้อนที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับยางธรรมชาติที่นั่นกลไกการสลายตัวเชิงความร้อนคาดว่าน่าจะมีพฤติกรรมคล้ายๆกัน ซึ่งกลไกการสลายตัวเริ่มต้นด้วยขั้นตอนแรกจากการแตกออกของพันธะในโมเลกุลของสายโซ่หลักจะเกิดขึ้นแบบสุ่ม โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในขั้นแรกจะเป็นเรดิคอลที่มีขนาดเล็กกว่าสารตั้งต้นดังสมการที่ 2.54



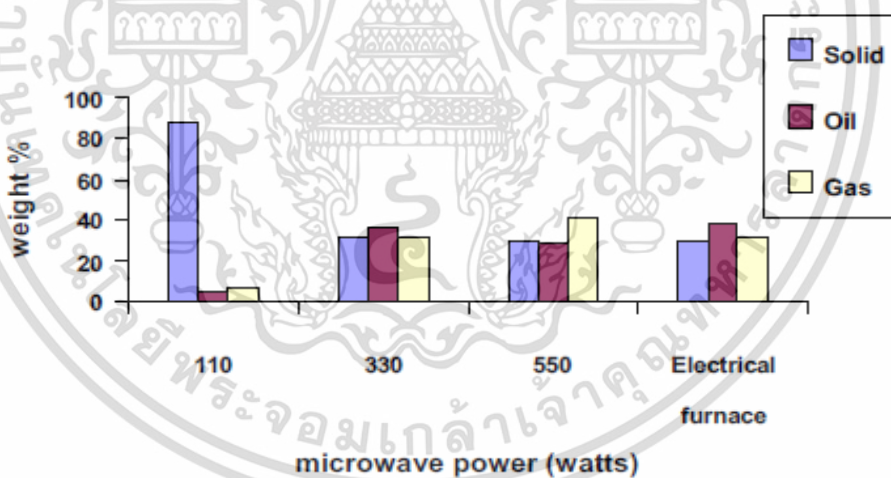
ในขั้นตอนต่อไปนั้นเรดิคอลจากสมการที่ 2.54 ทำให้เสถียรโดยการถ่ายเทโปรตอนหรือไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีพันธะเดี่ยวในสายโซ่ดังสมการที่ 2.55



ในขั้นตอนสุดท้ายนั้นจะเป็นการหยุดสายโซ่แสดงได้ดังสมการที่ 2.56 ดังนั้นการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยวิธีนี้ทำให้ไม่เกิดหมู่ฟังก์ชันในผลิตภัณฑ์ขึ้น

ดวงดาว อัจจงค์ และคณะ [7] ได้ศึกษาการไพโรไลซิสและแก๊สซิฟิเคชันของพอลิเมอร์เชิงประกอบเอทีลินไวนิลเอซีเตดโคพอลิเมอร์และยางธรรมชาติจากเศษยางพื้นรองเท้าได้รับการสลายตัวให้กลายเป็นเชื้อเพลิงโดยอาศัยความร้อนที่ได้รับจากการเหนี่ยวนำไมโครเวฟโดยใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นตัวช่วยในการดูดซับคลื่นไมโครเวฟให้เป็นพลังงานความร้อนโดยทำการเปรียบเทียบกับการใช้เตาปฏิกรณ์แบบพลังงานไฟฟ้าเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อน พบว่าระบบเตาปฏิกรณ์ไมโครเวฟนั้นใช้เวลาเพียงเล็กน้อยในการทำให้ได้อุณหภูมิสูงตามที่ต้องการซึ่งอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมินี้ขึ้นอยู่กับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำลังของคลื่นไมโครเวฟ โดยได้ทำการศึกษาการแปรสภาพภายใต้บรรยากาศที่แตกต่างกัน 2 บรรยากาศคือที่ แก๊สอาร์กอนบริสุทธิ์ (ไฟโรไลซิส) และ 99% แก๊สอาร์กอน 1% แก๊สออกซิเจน (แก๊สลิฟิเคชั่น) นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาผลของพลังงานของคลื่นไมโครเวฟและปริมาณของซิลิกอนคาร์ไบด์ที่มีผลต่อชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงที่เตรียมได้ จากการศึกษาพบว่าการแปรสภาพทางความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจนหรือโดยกระบวนการแก๊สลิฟิเคชั่นนั้นจะสามารถผลิตแก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้มากกว่ากระบวนการไฟโรไลซิส เมื่อเปรียบเทียบผลระหว่างเตาปฏิกรณ์ไมโครเวฟและเตาปฏิกรณ์ไฟฟ้าพบว่าการให้ความร้อนโดยใช้พลังงานคลื่นไมโครเวฟนั้นจะให้ผลิตภัณฑ์ในส่วนที่เป็นแก๊สสูงกว่าในขณะที่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งนั้นจะพบสูงกว่าในระบบการให้ความร้อนแบบโดยใช้เตาไฟฟ้า โดยผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สนั้นจะมีปริมาณสูงขึ้นเมื่อกำลังของคลื่นไมโครเวฟมีค่ามากขึ้นโดยผลิตภัณฑ์หลักคือ แก๊สไฮโดรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แสดงได้ดังรูปที่ 2.13 สำหรับผลของซิลิกอนคาร์ไบด์นั้นยังไม่เป็นที่แน่ชัดอันเนื่องมาจากข้อจำกัดในการให้ความร้อนของไมโครเวฟ ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเตาปฏิกรณ์ไมโครเวฟนั้นใช้เวลาที่น้อยกว่า มีประสิทธิภาพมากกว่าซึ่งมีความเหมาะสมในการแปรสภาพทางความร้อนขณะที่เป็นวัสดุพอลิเมอร์ให้กลายเป็นพลังงานทดแทน



รูปที่ 2.13 การกระจายตัวของผลิตภัณฑ์ทั้งระบบการให้ความร้อนโดยไมโครเวฟ และเตาไฟฟ้า [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ตอน โดยในตอนที่ 1 เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และตอนที่ 2 เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ ซึ่งจะอธิบายรายละเอียดต่อไป

ตอนที่ 1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในลักษณะของโฟโตออกซิเดชันที่ผ่านการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วยรังสียูวีและสารประกอบโอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤต ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้า [3, 33] พบว่าปรากฏการณ์บวมตัวที่เกิดขึ้นพบว่ามีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของแก๊สในยางธรรมชาติอีกทั้งคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยมีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของโอโซนในระหว่างการเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางธรรมชาติ โดยได้ศึกษาผลของการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ และศึกษาผลของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อความหนืดที่ลดลงของยางบิวตาไดอีนซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลใกล้เคียงกับยางธรรมชาติรวมทั้งเป็นโมเลกุลไม่อิ่มตัวทั้งคู่และเป็นการควบคุมความแปรปรวนของตัวอย่างยาง เพื่อยืนยันแนวคิดของงานวิจัยนี้ที่ว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับโอโซนนั้นส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติที่คาร์บอนไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายและช่วยลดการพันเกี่ยวของสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้ความหนืดของยางบิวตาไดอีนลดลง

3.1 การศึกษาผลของระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างของยางธรรมชาติ

ส่วนนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นออกซิเจนสำหรับทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยาง

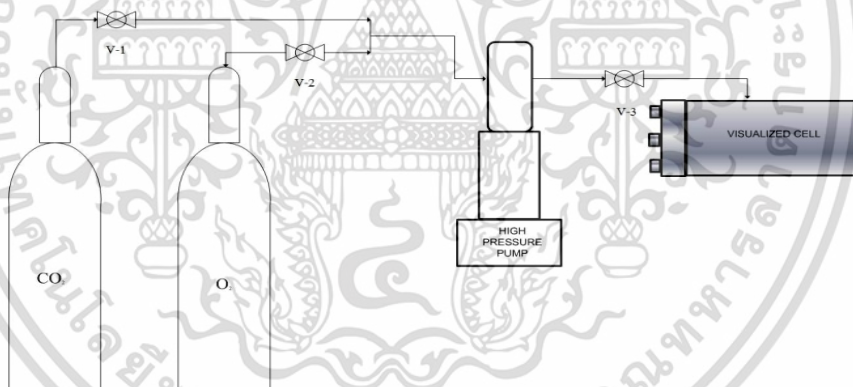
ธรรมชาติ โดยโดยใช้ชุดทดลองเดียวกันเพื่อศึกษาปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ลดลง และการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ

3.1.1 สารเคมี

- 1) ยางธรรมชาติแท่งเกรด STR 5 L
- 2) แก๊สออกซิเจน (O_2) 99.7%

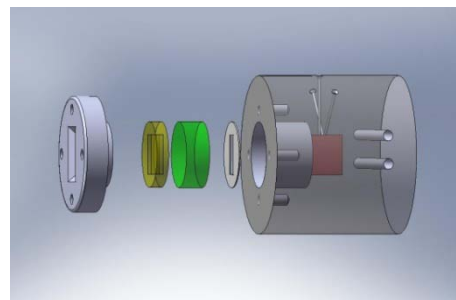
3.1.2 อุปกรณ์

- 1) อุปกรณ์กำเนิดรังสียูวี (ยี่ห้อ 3M รุ่น Elipar Free Light 2)
- 2) ภาชนะทนแรงดันสูงขนาด 0.125 cm^3 ดังรูปที่ 3.1
- 3) ชุดอุปกรณ์ทดลองลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ดังรูปที่ 3.1 ซึ่งประกอบด้วยถังแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และออกซิเจนต่อเข้ากับวาล์วควบคุม V-1 และ V-2 ตามลำดับก่อนเข้าสู่ปั๊มอัดแรงดันสูงส่งไปยังเซลล์ (visualized cell) ซึ่งควบคุมด้วยวาล์ว V-3 โดยส่วนประกอบของเซลล์แสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งที่ด้านหน้าของเซลล์เป็นกระจกใสที่สามารถสังเกตภายในได้



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์การทดลองการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 ภาพขณะทนแรงดันสูง

(a) หน้าต่างกระจกด้านหน้า (b) ส่วนประกอบของเซลล์

3.1.3 การศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นออกซิเจนที่มีต่อปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้น

ศึกษาผลของระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นออกซิเจนที่มีต่อปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้นโดยเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) ความเข้มข้น 2 M บรรจุในภาชนะทนแรงดันสูงและให้ความร้อนเพื่อควบคุมอุณหภูมิที่ 40 °C สำหรับใช้เป็นสารอินดิเคเตอร์ในการไทเทรตหาปริมาณโอโซน จากนั้นอัดแก๊สออกซิเจนด้วยปั๊มแรงดันสูงให้มือน้ำหนักคงที่ 1.2 g โดยการชั่งด้วยเครื่องชั่งน้ำหนัก แล้วกระตุ้นออกซิเจนให้เกิดโอโซน ด้วยอุปกรณ์กำเนิดรังสียูวีเป็นเวลา 5 นาที ในระหว่างเวลาในการทดลอง 2 ชั่วโมง นั้นได้ทำการกระตุ้นออกซิเจนทุกๆ 30 นาที ผ่านหน้าต่างกระจกของเซลล์ เมื่อสารละลาย KI ทำปฏิกิริยากับโอโซนนั้นจะเปลี่ยนจากสารละลายที่ไม่มีสีเป็นสารละลายที่มีสีเหลือง ซึ่งปริมาณโอโซนที่เกิดขึ้นนั้นสามารถคำนวณได้จากการนำสารละลาย KI ที่มีสีเหลืองไทเทรตกับสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ความเข้มข้น 0.001 M จนกระทั่งสารละลาย KI เปลี่ยนเป็นไม่มีสี (ขั้นตอนการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก) จากนั้นทดลองเช่นเดิมแต่เปลี่ยนระยะเวลาในการทดลองเป็น 4 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับ

3.1.4 การศึกษาผลของระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างของยางธรรมชาติ

บรรจุยางธรรมชาติแห้งหนัก 0.11 g ไว้ในภาชนะทนแรงดันสูงและควบคุมอุณหภูมิที่ 40 °C แล้วอัดแก๊สออกซิเจน 1.2 g เข้าไปในภาชนะทนแรงดันสูงโดยการชั่งด้วยเครื่องชั่งน้ำหนัก ความละเอียดสูง (ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น XS320011, ความละเอียด $\pm 10 \mu\text{g}$) จากนั้นกระตุ้นออกซิเจนให้เกิดโอโซนด้วยอุปกรณ์กำเนิดรังสียูวีเป็นเวลา 5 นาที ก่อนอัดแก๊ส CO_2 เข้าไปในภาชนะทนแรงดันสูงด้วยปั๊มแรงดันสูงจนมีความดันของระบบเป็น 10.8 MPa และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นระยะเวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง โดยกระตุ้นปฏิกิริยาด้วยรังสี UV ระหว่างการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาทุกๆ 30 นาที ครั้งละ 5 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วนำยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลมาวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอเมอชันโครมาโทกราฟี (GPC) และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)

3.2 การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤตที่มีต่อความหนืดของยางพอลิบิวตาไดอิน

ส่วนนี้เป็นการทดลองเพื่อยืนยันแนวคิดของงานวิจัยนี้ที่ว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับโอโซนนั้นส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติเพื่อเข้าไปสัมผัสกับโมเลกุลของยางธรรมชาติและทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น โดยอธิบายแนวความคิดนี้ด้วยความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein Equation [16] คือโดยอัตราการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติจะแปรผกผันกับความหนืดของธรรมชาติ ดังนั้นหากความหนืดของธรรมชาติลดลงเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายแพร่และละลายเข้าไปในยางธรรมชาติ ส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียว โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะช่วยลดการพันเกี่ยวของสายโซ่พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติและส่งผลให้ความหนืดของยางบิวตาไดอินลดลง โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อความหนืดที่ลดลงของยางบิวตาไดอินซึ่งเป็นยางสังเคราะห์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลใกล้เคียงกับยางธรรมชาติรวมทั้งเป็นโมเลกุลไม่อิ่มตัวทั้งคู่และเป็นการควบคุมความแปรปรวนของตัวอย่างยาง โดยเลือกใช้ยางบิวตาไดอินเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1,500-2,000 g/mol อีกทั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าความหนืดใช้ได้ดีกับของไหลนิวโตเนียน

3.2.1 สารเคมี

1. ยางพอลิบิวตาไดอินเหลว ($M_w = 1,700 \text{ g/mol}$)
2. สารวัดความหนืดมาตรฐาน (Standard Viscosity)
3. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) 99.5 %

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปัมของเหลว (ยี่ห้อ Jasco รุ่น Pu-2080-CO₂ plus)
2. เครื่องวัดความหนืด (ยี่ห้อ Hydramotion รุ่น XL7) ดังรูปที่ 3.3 ซึ่งหลักการวัดของเครื่องวัดความหนืดนี้จะมีโพรบจุ่มลงในของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยโพรบจะสั้นในของเหลวนี้และมีเซนเซอร์ (Sensor) ที่ติดอยู่กับโพรบจะตรวจสอบค่า Loss Factor (L)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

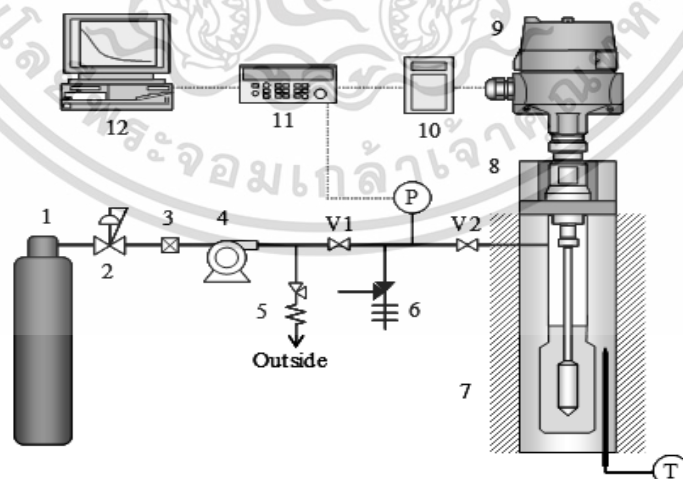
เป็นฟังก์ชันกับพลังงานที่สูญเสีย (Energy Loss) ในการตรวจสอบหาค่าความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะได้จากกราฟมาตรฐาน



รูปที่ 3.3 เครื่องวัดความหนืดยี่ห้อ Hydramotion รุ่น XL7

3.2.3 การวัดความหนืดของยางบิวตาไดอิน

ในการศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความหนืดของยางบิวตาไดอินนั้นสามารถแสดงกระบวนการศึกษาดังกล่าวดังรูปที่ 3.4 โดยเริ่มต้นจากนำยางบิวตาไดอินเหลวปริมาณ 60 cm³ ใส่ลงในเครื่องวัดความหนืดและควบคุมอุณหภูมิที่ 40 °C จากนั้นจะอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เข้าเครื่องวัดความหนืดด้วยปั๊มของเหลวในปริมาณที่กำหนด จากนั้นรอให้สถานะของระบบในเครื่องวัดความหนืดเข้าสู่สมดุลพร้อมบันทึกค่า Loss factor ที่อ่านได้จากเครื่องวัดความหนืดซึ่งความหนืดของยางเหลวบิวตาไดอินสามารถคำนวณได้จากกราฟมาตรฐาน (ภาคผนวก ข) จากนั้นทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 60 °C



1: CO₂ cylinder, 2: Regulator, 3: Filter, 4: Pump, 5: Relief valve, 6: Safety valve, 7: Mantle heater ,
8: Viscometer cell, 9: Viscometer, 10: Display, 11: Data logger, 12: Computer

รูปที่ 3.4 แผนภาพกระบวนการของอุปกรณ์การทดลองการวัดความหนืด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.4 การคำนวณหาค่าความหนืดและการสร้างกราฟมาตรฐาน

ในการคำนวณหาค่าความหนืดเพื่อสร้างกราฟมาตรฐานนั้นต้องทำการทดลองวัดค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติเพื่อหาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ (Binary interaction parameter) ของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ ประกอบกับการประมาณค่าความหนาแน่นของของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสมการสถานะของ Sanchez-Lacombe ตามสมการที่ (2.1)

3.2.5 การศึกษาผลของสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิต่อความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์

ศึกษาผลของสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตโดยวัดความหนืดของของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วงความดัน 0-20 MPa ที่อุณหภูมิ 313 K และ 333 K และนอกจากนี้ยังได้ประยุกต์ใช้แบบจำลอง friction theory (f-theory) เพื่อทำนายความหนืดของของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย

ตอนที่ 2 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ

หัวข้อนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยวิธีทางกายภาพโดยวิธีการใช้ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟกระตุ้นอะเซทิลีนแบล็คที่กระจายในรูปของสารละลายยางและเตรียมเป็นฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นสไลด์ โดยอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คเมื่อได้รับคลื่นไมโครเวฟแล้วถูกเหนี่ยวนำทำให้เกิดการสั่นภายในโมเลกุลของสารละลายยางและถ่ายเทความร้อนให้กับยางธรรมชาติด้วยวิธีการนำความร้อน ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง และความร้อนที่เกิดขึ้นจากคลื่นไมโครเวฟยังมีข้อดีกว่าวิธีทั่วไป เนื่องจากสามารถกระจายความร้อนและควบคุมความร้อนได้ดีกว่า ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นนั้นทำให้เกิดการเสื่อมสลายโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยงานวิจัยนี้ได้ทดลองลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล ได้แก่ กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟ เวลาที่ใช้ในการสลายตัวทางความร้อนที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ โดยได้เติมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ลงในตัวอย่างยางเพื่อช่วยในการเหนี่ยวนำความร้อนด้วยไมโครเวฟด้วย

3.3 การศึกษาสมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติ

เนื่องจากการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางวิธีนี้จะใช้ความร้อนจากการสั่นของโมเลกุลเพื่อสลายพันธะของยางธรรมชาติดังนั้นในขั้นตอนแรกของการทดลองนั้นจำเป็นต้องทราบค่าอุณหภูมิในการสลายตัวของยางธรรมชาติซึ่งวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค TGA โดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้ยางธรรมชาติเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศแก๊สเฉื่อยไนโตรเจนที่อัตราการไหล 20 mL/min และอุณหภูมิการสลายตัว 50-500 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

3.4 การศึกษาผลของกำลังวัตต์และระยะเวลาที่ใช้ในการเหนี่ยวนำไมโครเวฟที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างของยางธรรมชาติ

ส่วนนี้เป็นการทดลองลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการเหนี่ยวนำไมโครเวฟ เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุล ได้แก่ กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟ เวลาที่ใช้ในการสลายตัวทางความร้อนที่มีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ

3.4.1 สารเคมี

- 1) ยางธรรมชาติแข็งเกรด STR 5L
- 2) อะเซทิลีนแบล็ค
- 3) แก๊สไนโตรเจน 99.99% เกรด OFN
- 4) คลอโรฟอร์ม

3.4.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 1) เครื่องไมโครเวฟที่ดัดแปลงกำลังวัตต์สูงสุด 1,600 W แสดงได้ตั้งรูปที่ 3.5
- 2) เทอร์โมคัพเปิล ชนิด K
- 3) ชุดควบคุมอุณหภูมิ

3.4.3 ขั้นตอนการทดลองเหนี่ยวนำไมโครเวฟ

เตรียมตัวอย่างยางธรรมชาติเกรด STR-5L น้ำหนัก 4 g ละลายในคลอโรฟอร์ม 250 mL และเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คลงให้สารละลายยางธรรมชาติ 0.1 phr แล้วนำสารละลายยางธรรมชาติที่ได้หยดลงบนแผ่นสไลด์เพื่อเตรียมตัวอย่างแผ่นฟิล์มบางของยางธรรมชาติเคลือบบนสไลด์ แล้วนำแผ่นสไลด์ใส่เข้าไปในเครื่องไมโครเวฟตามระยะเวลาที่กำหนด โดยเครื่องไมโครเวฟที่ใช้นี้ดัดแปลงให้มีแม่กนิตรอนสองตัวที่สามารถปรับกำลังวัตต์สูงสุดได้ 1600 W ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งภายในอยู่ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน



รูปที่ 3.5 เครื่องไมโครเวฟที่ดัดแปลงเพื่อเพิ่มกำลังวัตต์สูงสุดเป็น 1600 W



รูปที่ 3.6 ลักษณะภายในของเครื่องไมโครเวฟที่ดัดแปลงเพื่อเพิ่มกำลังวัตต์สูงสุดเป็น 1600 W

3.4.4 ขั้นตอนการทดลองเหนี่ยวนำไมโครเวฟ

ศึกษาผลของการเติมและไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ต่ออุณหภูมิของยางธรรมชาติโดยเหนี่ยวนำไมโครเวฟที่กำลังวัตต์คงที่ 1440 W เป็นเวลา 5 นาที โดยวัดอุณหภูมิด้วยการใช้เทอร์โมคัปเปิลสอดเข้าไปในเครื่องไมโครเวฟโดยให้สัมผัสกับสารละลายยางที่เตรียมเป็นฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นสไลด์

3.4.5 ขั้นตอนการทดลองเหนี่ยวนำไมโครเวฟ

ทำการทดลองศึกษาผลของกำลังวัตต์และเวลาในการเหนี่ยวนำไมโครเวฟที่ 360 720 1440 และ 1600 W และใช้ระยะเวลาในการเหนี่ยวนำ 5 10 15 และ 20 นาที พร้อมทั้งวัดอุณหภูมิของตัวอย่างยางโดยการใส่เทอร์โมคัปเปิล เมื่อสิ้นสุดปฏิบัติการสลายตัวเชิงความร้อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยการเหนี่ยวนำด้วยเครื่องโมโครเวฟแล้วนำยางธรรมชาติวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วย GPC และวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยเทคนิค FTIR



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมีเชิงแสง โดยวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเครื่องมือ GPC รวมถึงวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นทั้งก่อนและหลังจากการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือ FT-IR Spectrometer ซึ่งค่าน้ำหนักโมเลกุลและหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังจากการลดน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นข้อมูลสำคัญที่ยืนยันสมมติฐานว่าสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติได้น่าเชื่อถือ

ตอนที่ 1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

วิธีทางเคมีเชิงแสง (Photochemical Method) เป็นการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในลักษณะของโฟโตออกซิเดชันที่ผ่านการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วยรังสียูวีและสารประกอบโอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤต ทั้งนี้โอโซนเป็นสารประกอบโมเลกุลใหญ่และเป็นสารประกอบอนินทรีย์ทำให้แพร่หรือละลายเข้าไปในยางธรรมชาติได้ช้าหรือไม่สามารถละลายได้ ทำให้การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นบริเวณรอบๆ ผิววนอกของธรรมชาติเท่านั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้คาร์บอนไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายทำให้ยางธรรมชาติเกิดการบวมตัว (Swelling) ภายใต้อุณหภูมิและความดัน ซึ่งปรากฏการณ์บวมตัวที่เกิดขึ้นพบว่ามีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของแก๊สในยางธรรมชาติอีกทั้งคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [2, 3] ที่มีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของโอโซนในระหว่างการเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันมาใช้ ซึ่งทำให้การเกิดการเสื่อมสลายของโครงสร้างของยางธรรมชาติ (Depolymerization) เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลงในลักษณะที่มีสารเคมีตกค้างแบบน้อยมาก โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาเพิ่มจากงานวิจัยของโชคชัยและคณะ [33] ประกอบด้วย เวลาในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ส่งผลต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติตัวอย่าง มีตัวแปรที่ถูกควบคุมในการทดลองที่สำคัญ คือ น้ำหนักของยางธรรมชาติ 0.11 g ที่อุณหภูมิ 40°C และความดันของคาร์บอนไดออกไซด์คงที่ 11 MPa ในเครื่องปฏิกรณ์

นอกจากนี้แล้วได้ศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความหนืดที่ลดลงของยางบิวตาไดอีนเพื่อยืนยันแนวคิดของงานวิจัยนี้ที่ว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับโอโซนนั้นมีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่

ของไอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยอธิบายแนวความคิดนี้ได้ด้วยความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein Equation [16] ดังสมการที่

$$D_{AB} = \frac{KT}{4\pi\mu_B R_A} \quad (4.1)$$

เมื่อ D_{AB} = สัมประสิทธิ์การแพร่ของไอโซนในยางธรรมชาติ

μ_B = ความหนืดของยางธรรมชาติ

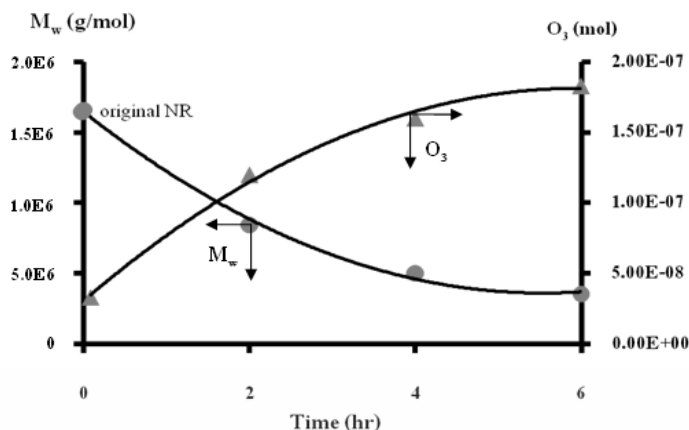
K = ค่าคงที่ของโบลซ์มานน์ (Boltzmann)

R_A = รัศมีอะตอมของไอโซน

จากสมการ (4.1) นั้นอัตราการแพร่ของไอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติจะแปรผกผันกับความหนืดของธรรมชาติ ดังนั้นเมื่อความหนืดของธรรมชาติลดลงเนื่องจาก คาร์บอนไดออกไซด์แพร่และละลายเข้าไปในยางธรรมชาติส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการแพร่ของไอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการใช้ไอโซนเพียงอย่างเดียว โดยในการทดลองได้เลือกใช้ยางบิวตาไดอีน เนื่องจากบิวตาไดอีนเป็นยางสังเคราะห์ดังนั้นควบคุมความแปรปรวนของตัวอย่างได้ดีกว่ายางธรรมชาติและด้วยข้อจำกัดทางด้านอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดความหนืดที่ความดันสูงที่สามารถวัดความหนืดเฉพาะของไหลนิวโตเนียนและยางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้นเป็นของไหลที่มีพฤติกรรมไม่เป็นของไหลนิวโตเนียนทำให้งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ยางบิวตาไดอีนเหลวแทนยางธรรมชาติด้วยเหตุผลว่าลักษณะมอนอเมอร์ของยางบิวตาไดอีนมีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลใกล้เคียงกับยางธรรมชาติรวมทั้งเป็นโมเลกุลไม่อิ่มตัวทั้งคู่ โดยเลือกเป็นยางบิวตาไดอีนเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1,500-2,000 g/mol

4.1 ผลของระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ในหัวข้อนี้ได้ศึกษาปัจจัยของเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็น 2 4 และ 6 ชั่วโมงตามลำดับที่อุณหภูมิ 40°C รวมถึงได้ทำการกระตุ้นออกซิเจนเพื่อให้เกิดสารประกอบไอโซนด้วยรังสียูวีทุกๆ 30 นาทีอีกด้วยเพื่อเพิ่มปริมาณของไอโซนในระบบให้มากขึ้นเนื่องจากว่าสารประกอบไอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียรสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นโมเลกุลออกซิเจนได้ง่าย ดังนั้นในการศึกษาส่วนนี้ได้เป็นการศึกษาผลของเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ลดลงด้วยเทคนิค GPC ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ผลของเวลาของการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มีต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ปริมาณออกซิเจน 1.20 g ทำการกระตุ้นด้วยรังสียูวีทุกๆ 30 นาที อุณหภูมิ 40 °C

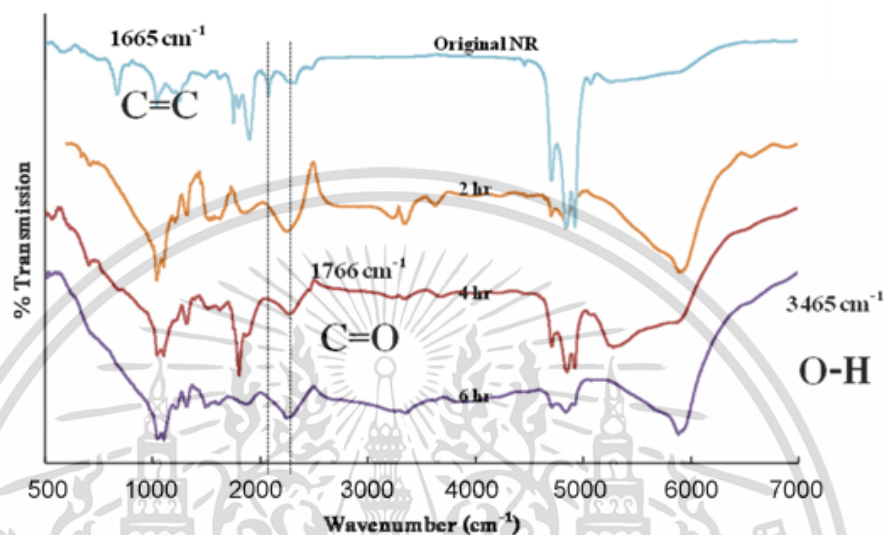
จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและมีการเพิ่มปริมาณโอโซนด้วยการเพิ่มการกระตุ้นด้วยรังสียูวีพบว่าช่วยทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงได้มากขึ้น โดยที่เวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเท่ากับ 6 ชั่วโมงสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจนมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 3.55×10^5 g/mol จากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นเท่ากับ 1.66×10^6 g/mol สิ่งที่เกิดขึ้นเป็นผลมาจากการเพิ่มการกระตุ้นปฏิกิริยาด้วยรังสียูวีทุกๆ 30 นาที สามารถกระตุ้นออกซิเจนที่ยังเหลือภายในอุปกรณ์ทนแรงดันสูงให้เกิดเป็นโอโซนได้มากขึ้นกว่าเดิมตามงานวิจัยของโชคชัยและคณะ [33] จึงส่งผลให้เกิดการเสื่อมสลายของโครงสร้างของยางธรรมชาติ เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากขึ้น

4.2 ผลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ

เมื่อนำตัวอย่างยางธรรมชาติมาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR เพื่อทำการเปรียบเทียบโครงสร้างของยางธรรมชาติก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตดังรูปที่ 4.2 พบว่าตัวอย่างยางธรรมชาติก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นเวลาเท่ากับ 2 4 และ 6 ชั่วโมง มีพีคปรากฏชัดเจนที่ช่วงความยาวคลื่น 1,766 และ 3,466 cm^{-1} ซึ่งเป็นสมบัติของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) และไฮดรอกซิล (O-H) ตามลำดับ ซึ่งแสดงได้ว่ายางธรรมชาติเมื่อผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้นทำให้โครงสร้างของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลงเกิดหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) และไฮดรอกซิล (O-H) ขึ้นซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ [1] ที่ได้อธิบายกลไกการแตกสลายพันธะของยางธรรมชาติด้วยโอโซนนั้น พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีหมู่ฟังก์ชันของไฮดรอกซิลและคาร์บอนิลเกิดขึ้น นอกจากนี้แล้วเมื่อพิจารณาที่ความยาวคลื่น 1,665 cm^{-1} ซึ่งเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติของพันธะคู่ของคาร์บอน (C=C) พบว่าเมื่อเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้พื้นที่พีคของตัวอย่างยางธรรมชาติลดลงหลังจากผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้น สิ่งที่เกิดขึ้นแสดงให้เห็นว่าโอโซนเข้าไปออกซิไดส์ที่บริเวณพันธะคู่ของยางธรรมชาติทำให้พันธะคู่ขาดออกจากกัน ส่งผลให้จำนวนพันธะคู่ของยางธรรมชาติลดลงอีกด้วย



รูปที่ 4.2 FT-IR ของยาง NR หลังผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนร่วมกับ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่เวลาสำหรับการทำปฏิกิริยา 2 4 และ 6 ชั่วโมง

4.3 ผลของปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์ในสถานะเหนือวิกฤตที่มีต่อความเหนียวของยางพอลิบิวตะไดอิน

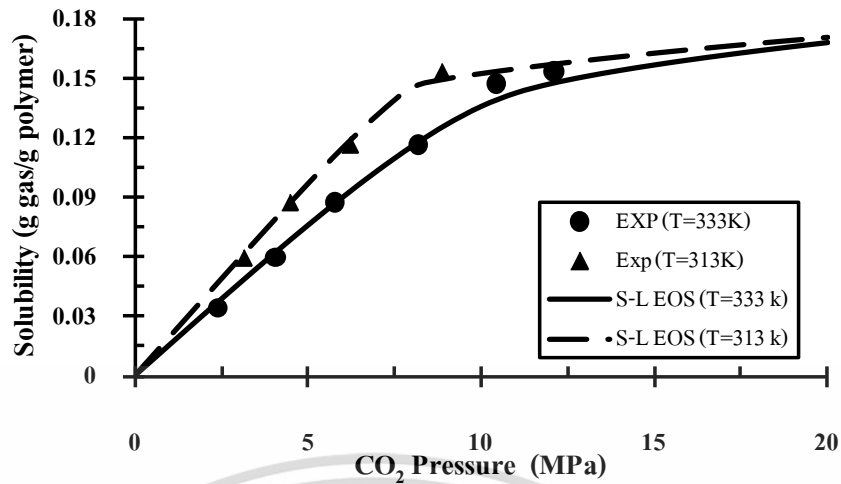
ในหัวข้อนี้จะเป็นการศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อความเหนียวที่ลดลงของยางพิวตาไดอิน ซึ่งจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [2] นั้นพบว่าคาร์บอนไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายและช่วยลดการพันเกี่ยวของสายโซ่พอลิเมอร์ส่งผลให้ความเหนียวของยางพิวตาไดอินลดลง โดยในการทดลองนั้นจะใช้เครื่องวัดความหนืดรุ่น Hydramotion XL7 ซึ่งหลักการวัดของเครื่องวัดความหนืดนี้จะมีโพรบจุ่มลงในของผสมระหว่างยางพิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยโพรบจะสั้นในของเหลวและมีเซนเซอร์ (Sensor) ที่ติดอยู่กับโพรบจะตรวจสอบค่า Loss Factor (L) เป็นฟังก์ชันกับพลังงานที่สูญเสีย (Energy Loss) ในการตรวจสอบหาค่าความเหนียวของผสมระหว่างยางพิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นจะได้จากกราฟมาตรฐาน โดยความเหนียวของยางพิวตาไดอินถูกวัดความหนืดที่อุณหภูมิในช่วง 40-60 °C และความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ pressure) ในช่วง 0.1-15 Mpa อย่างไรก็ตามกราฟมาตรฐานของเครื่องวัดความหนืดนั้นต้องการความหนาแน่นของสารผสมระหว่างยางพิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อคำนวณหา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเหน็ดของสารผสม โดยความหนาแน่นของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นได้ใช้สมการสถานะของ Sanchezc และ Lacombe ในการทำนายค่าความหนาแน่นของสารผสมและเพื่อความแม่นยำของสมการสถานะนั้นต้องการค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ทดลองวัดค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางธรรมชาติเพื่อประมาณค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u นอกจากนี้แล้วได้ประยุกต์ใช้แบบจำลอง Friction Theory เพื่อทำนายความเหน็ดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย

4.3.1 การประมาณค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u ของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์

ในการคำนวณความเหน็ดของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์จากกราฟมาตรฐานนั้นต้องการค่าความหนาแน่นของสารผสมเพื่อใช้ในการคำนวณความเหน็ดโดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้สมการสถานะของ Sanchezc และ Lacombe ทำนายความหนาแน่นของสารผสมเนื่องจากการวัดความหนาแน่นของสารผสมจากการทดลองทำได้ค่อนข้างยาก แต่ความแม่นยำของสมการสถานะของ Sanchezc และ Lacombe ในการทำนายความหนาแน่นของสารผสมยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์จะขึ้นอยู่กับค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u ของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยทั่วไปแล้วการประมาณค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u นั้นได้จากข้อมูลสมดุลระหว่างเฟส ซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ชนิดของสาร เป็นต้น ในการทดลองนี้ได้ตั้งสมมุติฐานให้ยางบิวตาไดอินไม่สามารถละลายเข้าไปให้เฟสแก๊สของคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้มีเฉพาะแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สามารถแพร่และละลายเข้าสู่เฟสของเหลวของยางบิวตาไดอิน ทำให้ในการการประมาณค่า พารามิเตอร์อันตรกิริยา k_u นั้นได้ทดลองวัดค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินที่อุณหภูมิ 40 และ 60 °C ณ จุดสมดุลระหว่างเฟสดังแสดงได้ดังรูปที่ 4.3 โดยเส้นทึบและเส้นประแสดงการค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินที่ได้จากการทำนายโดยสมการสถานะของ Sanchezc และ Lacombe และแสดงค่าการละลายที่ได้จากการทดลอง โดยผลความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่อค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินคือเมื่อการเพิ่มความดันของคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลให้ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อช่วงความดันของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยกว่า 10 MPa และค่าการละลายจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อช่วงความดันมากกว่า 10 MPa ในส่วนผลอุณหภูมิต่อค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินนั้นพบว่าการเพิ่มอุณหภูมินั้นทำให้ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินลดลง



รูปที่ 4.3 ค่าการละลายที่ได้จากทดลองและการทำนายด้วยสมการสถานะของ S-L EOS

สำหรับการประมาณค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์นั้นได้จากการทำนายค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินด้วยสมการสถานะของ Sanchez และ Lacombe และเทคนิคการลองผิดลองถูก (Trial and Error) จากนั้นนำค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ที่ได้จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าการทดลองค่าการละลายของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ที่สามารถอธิบายพฤติกรรมการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินนั้นพิจารณาจากการเลือกค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ที่ให้ค่าการละลายที่เบี่ยงเบนน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับการทดลอง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้แสดงค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอินและค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์ (Average Absolute Deviations, % AAD) ได้ตามตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ (Binary interaction parameter) ของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางบิวตาไดอิน

T (K)	k_{ij}	AAD ^a [%]
313.15	0.092	2.107
333.15	0.094	3.842

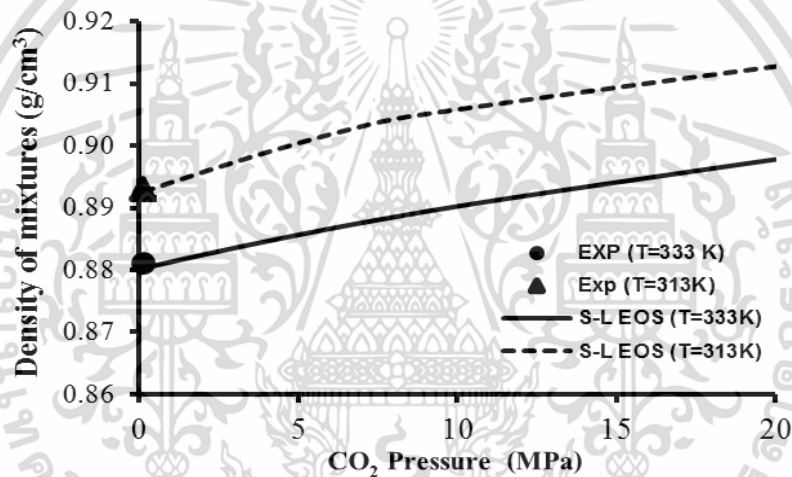
หมายเหตุ

$$a: \text{AAD}[\%] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{i,cal}}{x_{i,exp}} - 1 \right|$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 การทำนายความหนาแน่นของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยสมการสถานะ

ในหัวข้องานวิจัยนี้เป็นการนำค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาคู่ (Binary interaction parameter) ของยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ตามหัวข้อ 4.3.1 ร่วมกับสมการสถานะมาทำนายค่าความหนาแน่นของสารผสมในสถานะของเหลวอิ่มตัวที่อุณหภูมิ 40 และ 60°C ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งเป็นการพล็อตความหนาแน่นของสารผสมในสถานะของเหลวอิ่มตัวกับความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เทียบกับการทดลองวัดความหนาแน่นของสารผสมที่ความดันบรรยากาศพบว่าผลการทดลองสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของสารผสมที่ได้จากการทำนายด้วยสมการสถานะ และความหนาแน่นของสารผสมที่ได้จากการทำนายนั้นจะเพิ่มขึ้นตามความดันของคาร์บอนไดออกไซด์



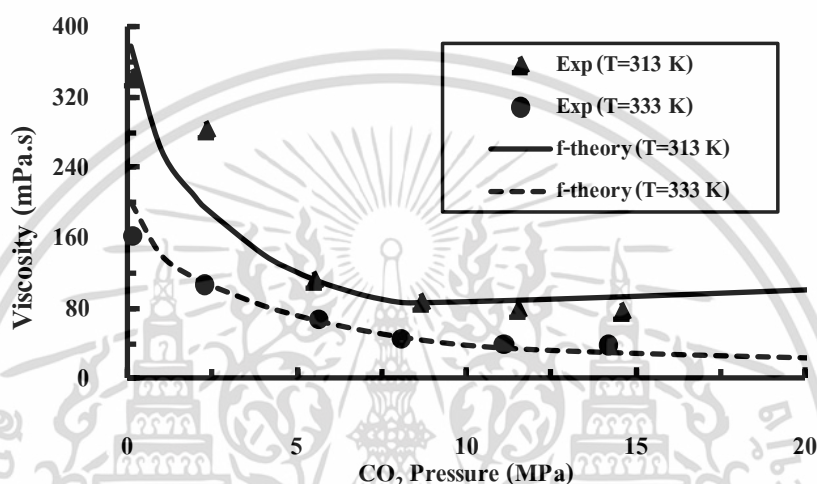
รูปที่ 4.4 ค่าความหนาแน่นของสารผสมที่ได้จากการทำนายด้วยสมการสถานะ SL-EOS

4.3.3 ผลของความดันคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิต่อความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์

ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาผลของความดันคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิต่อความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ ณ จุดสมดุล ซึ่งคำนวณได้จากกราฟมาตรฐานร่วมกับค่าความหนาแน่นของสารผสมดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.3.2 โดยความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40 และ 60°C แสดงได้ดังรูปที่ 4.5 ซึ่งพบว่าความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่อเพิ่มความดันคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นแบบเอ็กซีโพเนนเชียล โดยความดันคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วง 0 -5 MPa ผลของการเพิ่มความดันคาร์บอนไดออกไซด์มีผลมากต่อการลดความหนืดของผสม

ระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นการเพิ่มความดันคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลเพียง

เล็กน้อยต่อการลดลงของความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอีนและคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 40 °C และความดันคาร์บอนไดออกไซด์ 15 MPa ความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอีนและคาร์บอนไดออกไซด์สามารถลดลงได้ 4.4 เท่าเมื่อเทียบกับความหนืดของยางบิวตาไดอีน ส่วนที่อุณหภูมิ 60 °C และความดันคาร์บอนไดออกไซด์ 15 MPa ความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอีนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงได้ 4.2 เท่าเมื่อเทียบกับความหนืดของยางบิวตาไดอีน



รูปที่ 4.5 ค่าความหนืดจากทดลองและการทำนายด้วยแบบจำลอง Fiction Theory (f -theory)

จากผลของความหนืดของบิวตาไดอีนลดลงเมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ละลายเข้าไปในเนื้อยางบิวตาไดอีนเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายและช่วยลดการพันเกี่ยวของสายโซ่พอลิเมอร์และช่วยเพิ่มปริมาตรอิสระ (Free Volume) มีผลทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของยางบิวตาไดอีนลดลงส่งผลให้ความหนืดยางบิวตาไดอีนลดลง ในส่วนผลของอุณหภูมิ นั้นความหนืดของผสมระหว่างบิวตาไดอีนและคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายในเชิงอุณหพลศาสตร์ได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมินั้นส่งผลให้เป็นการเพิ่มพลังงานจลน์ของโมเลกุลทำให้แต่ละโมเลกุลอยู่ห่างกันมากขึ้นหรือปริมาตรของสสารเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อปริมาตรของสสารเพิ่มขึ้นความสามารถในการไหลของสสารก็สามารถไหลได้ดีขึ้นนั้นแสดงถึงความหนืดของสสารลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมินั้นเอง ซึ่งจากการทดลองในหัวข้อนี้เป็นการยืนยันได้ว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับโอโซนนั้นมีส่วนช่วยเพิ่มความสามารถการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความสามารถการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein Equation [16] โดยอัตราการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติจะแปรผกผันกับความหนืดของยางธรรมชาติ ดังนั้นเมื่อความหนืดของธรรมชาติลดลงเนื่องจาก คาร์บอนไดออกไซด์แพร่และละลายเข้าไปในยางธรรมชาติส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แพร่ของไอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการใช้ไอโซนเพียงอย่างเดียว

4.3.4 การประยุกต์ใช้แบบจำลอง Friction Theory เพื่อทำนายความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์

ในงานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้แบบจำลอง Friction Theory เพื่อทำนายความหนืดของพอลิเมอร์เหลว (Polymer Solution) ที่ความดันสูง ในการทำนายความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะความดันสูงด้วยความหนืดของยางบิวตาไดอินที่ความดันบรรยากาศ น้ำหนักโมเลกุลและ characteristic parameters ของยางบิวตาไดอินเป็นข้อมูลสำคัญที่ใช้ในการทำนายความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยแบบจำลอง Friction Theory อย่างไรก็ตามเพื่อความแม่นยำของแบบจำลองนี้ต้องการตัวแปรปรับแก้ (Adjustable Parameter, K_c) ที่คำนวณได้จากความหนืดของยางบิวตาไดอินที่ความดันบรรยากาศสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าตัวแปรปรับแก้และค่าค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์ของแบบจำลอง f -theory

T (K)	K_c	AAD ^b [%]
313.15	64.45	11.4
333.15	-235.03	20.7

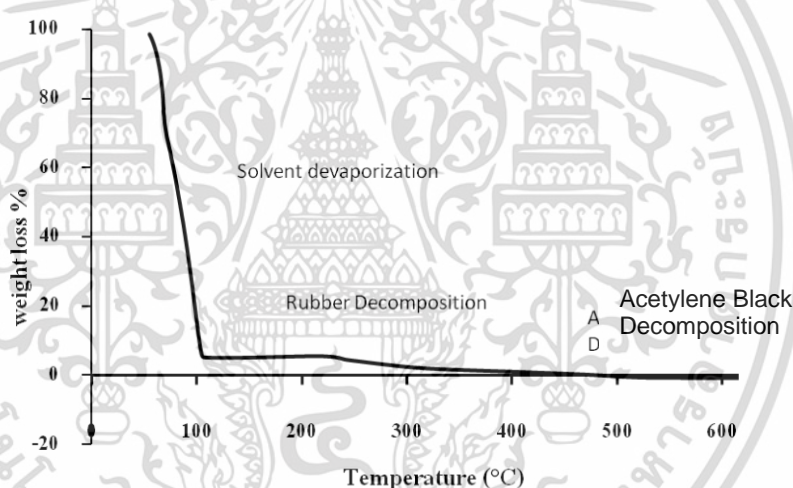
$$b: \text{AAD}[\%] = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\eta_{i,\text{cal}}}{\eta_{i,\text{exp}}} - 1 \right|$$

ความหนืดของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำนายได้จากแบบจำลอง Friction Theory แสดงได้ดังรูปที่ 4.5 ด้วยเส้นทึบ โดยค่าความหนืดของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์จากการทำนายด้วยแบบจำลองนี้มีความแม่นยำเมื่อเทียบกับผลการทดลองวัดความหนืดของสารผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งความแม่นยำของแบบจำลองนี้พิจารณาได้จากค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์พบว่าที่อุณหภูมิ 40 และ 60 °C มีค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์เป็น 11.4% และ 20.4% ตามลำดับ

ตอนที่ 2 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ

4.4 ผลการวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของยางธรรมชาติ

เนื่องจากการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางวิธีนี้จะใช้ความร้อนจากการสั่นของโมเลกุลเพื่อสลายพันธะของยางธรรมชาติดังนั้นในขั้นตอนแรกของการทดลองนั้นจำเป็นต้องทราบค่าอุณหภูมิในการสลายตัวของยางธรรมชาติซึ่งสามารถวิเคราะห์อุณหภูมิในการสลายตัวของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง TGA ของยางธรรมชาติที่ผสมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่ายางธรรมชาติเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิ 210 – 260 °C ซึ่งคาดว่ากระบวนการสลายตัวเชิงความร้อนสามารถทำให้ยางธรรมชาติเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบ Depolymerization ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางลดลงเป็นอย่างมาก



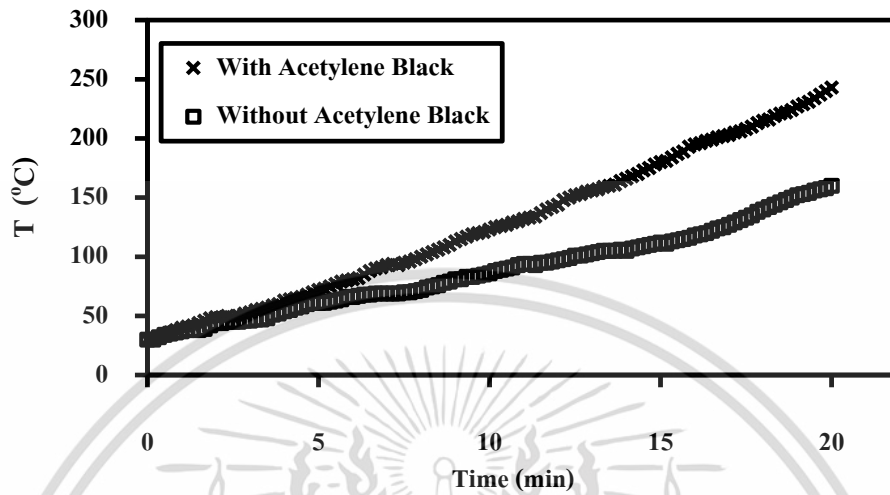
รูปที่ 4.6 TGA Thermogram ของสารละลายยางธรรมชาติที่ผสมกับอะเซทิลีนแบล็ค

4.5 ผลของการเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คต่ออุณหภูมิยางธรรมชาติ

การเปรียบเทียบผลของการเติมและไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ต่ออุณหภูมิของยางธรรมชาติที่กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟคงที่ 1440 W โดยอุณหภูมิของยางที่เวลาต่างๆ นั้นสามารถวัดได้ด้วยการใช้เทอร์โมคัปเปิลสอดเข้าไปในเครื่องไมโครเวฟโดยให้สัมผัสกับสารละลายยางที่เตรียมเป็นฟิล์มบางเคลือบบนแผ่นสไลด์ แสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าการเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คลงในยางธรรมชาตินั้นมีผลทำให้อุณหภูมิของยางธรรมชาติมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของยางธรรมชาติมากกว่าการไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค ซึ่งสอดคล้องกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัย [5, 7] เนื่องจากความถี่ของคลื่นไมโครเวฟที่กระตุ้นอนุภาคของอะเซทิลีนแบล็คที่ในยางธรรมชาติ ทำให้เกิดการสั่นของอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คในโมเลกุลของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.7 อุณหภูมิของยางธรรมชาติเปรียบเทียบระหว่างการเติมและไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค

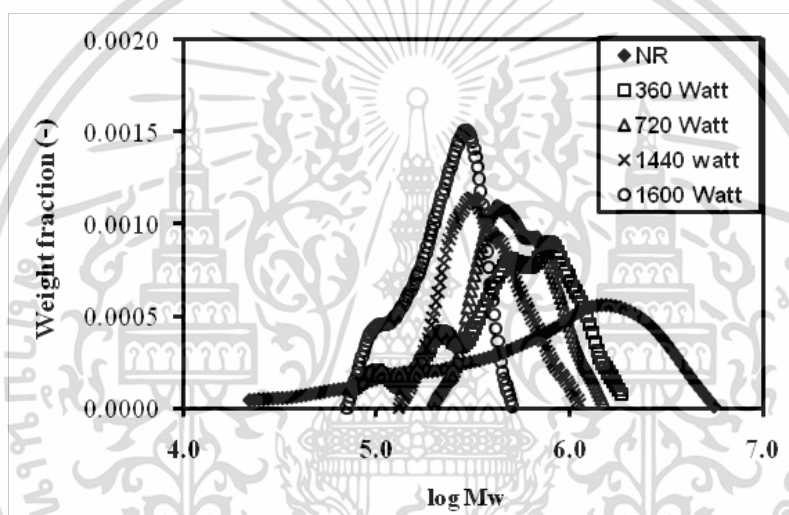
จากการทดลองข้างต้นนั้นทำให้ยืนยันได้ว่าการเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คช่วยเพิ่มอุณหภูมิของยางธรรมชาติมากกว่าการไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คซึ่งการทดลองดังกล่าวได้ทดลองที่เวลาต่าง ๆ กำลังวัตต์คงที่ 1440 W จึงได้ทำการศึกษาต่อถึงผลของการเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คต่ออุณหภูมิที่กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟอื่นๆ ซึ่งผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.5 จากกราฟพบว่าพบว่าเมื่อเวลาและกำลังของเครื่องไมโครเวฟเพิ่มขึ้นอุณหภูมิของยางธรรมชาติดังกล่าวก็จะเพิ่มขึ้นด้วย

รูปที่ 4.8 อุณหภูมิของยางธรรมชาติที่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คคงที่ 0.1 phr ที่กำลังวัตต์ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลของกำลังวัตต์ต่อน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

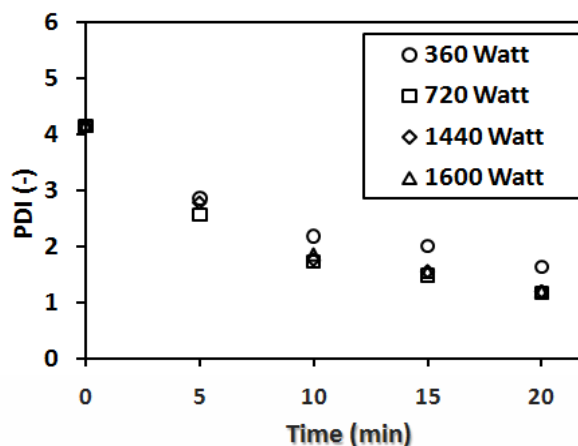
การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลกำลังไมโครเวฟที่ใช้ในการเหนี่ยวนำอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คให้เกิดสั่นภายในโมเลกุลของยางธรรมชาติและทำให้เกิดการสลายตัวเชิงความร้อนของโมเลกุลยาง ส่งผลให้เกิดการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ที่ปริมาณอะเซทิลีนแบล็คคงที่ 0.1 phr และระยะเวลาในการเหนี่ยวนำคั้งที่ 20 นาที พบว่าที่กำลังวัตต์ต่ำการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเป็นลักษณะการกระจายที่กว้าง เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวแบบผสม (Polydispersity) มีแนวโน้มลดลง แสดงได้ดังรูปที่ 4.9 เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลงเลื่อนไปทางด้านซ้ายและลักษณะการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบลง



รูปที่ 4.9 GPC โครมาโทแกรมแสดงผลของกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟต่อการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติที่ระยะเวลาในการเหนี่ยวนำ 15 นาที

เมื่อพิจารณาค่าการกระจายตัวแบบผสม (Polydispersity, PDI) ของยางธรรมชาติเพื่ออธิบายถึงระดับความแตกต่างของความยาวสายโซ่ของยางธรรมชาติ ในการทดลองนี้จะศึกษาผลของกำลังไมโครเวฟต่อค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติที่แปรเปลี่ยนตามระยะเวลาการเหนี่ยวนำ 5-20 นาที ดังรูปที่ 4.10 พบว่ายางธรรมชาติที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักนั้นจะมีค่าการกระจายตัวแบบผสมเท่ากับ 4.16 เมื่อนำยางธรรมชาติที่มอลน้ำหนักโมเลกุลด้วยการเหนี่ยวนำด้วยคลื่นไมโครเวฟ โดยการเพิ่มกำลังของเตาไมโครเวฟนั้นจะส่งผลให้มีค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลง โดยที่กำลังของเตาไมโครเวฟ 1600 W นั้นค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลแล้วจะมีค่าเท่า 1.18 ซึ่งข้อมูลนี้จะสอดคล้องกับการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่ได้อธิบายในข้างต้นว่า เมื่อเพิ่มกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟนั้นส่งผลให้ลักษณะการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลแคบลงทำให้ค่าการกระจายตัวแบบผสมลดลง

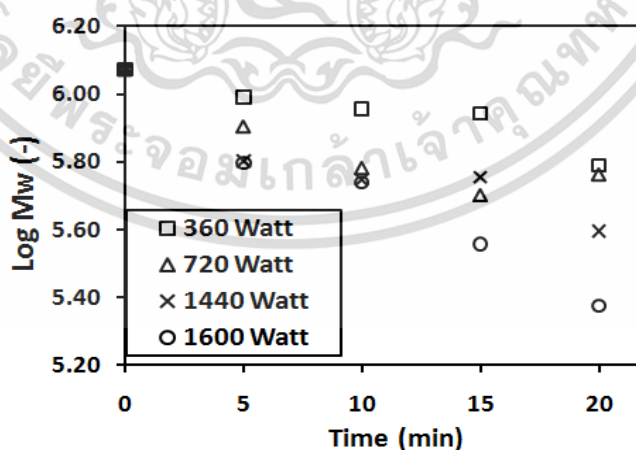
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ผลของกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟต่อค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติ

4.7 ผลของเวลาในการเหนี่ยวนำต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการเหนี่ยวนำอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คที่ผสมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คที่ปริมาณคงที่ 0.1 phr โดยใช้กำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟที่แตกต่างกัน แสดงได้ดังรูปที่ 4.11 พบว่าที่กำลังของเตาไมโครเวฟคงที่ 360 W นั้นการเพิ่มระยะเวลาการเหนี่ยวนำที่ไม่ส่งผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เมื่อที่กำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟสูงกว่า 360 W พบว่าการเพิ่มระยะเวลาในการเหนี่ยวนำขึ้นส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วโดยที่กำลังของเตาไมโครเวฟคงที่ 1600 W และระยะเวลาการเหนี่ยวนำคงที่ 20 นาทีสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลเหลือ 2.37×10^5 g/mol จากข้อมูลข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มกำลังวัตต์ของเตาไมโครเวฟนั้นจะส่งผลต่อการลดระยะเวลาในการเหนี่ยวนำลง



รูปที่ 4.11 ผลของระยะเวลาในการเหนี่ยวนำต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

จลนพลศาสตร์การแตกสลายเชิงความร้อนของยางธรรมชาติได้จากการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ขององศาการเกิดพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น $DP_w(t_0)$ และที่เวลาใดๆ $DP_w(t)$ เทียบกับเวลา t ดังสมการที่ 2.53 [34]

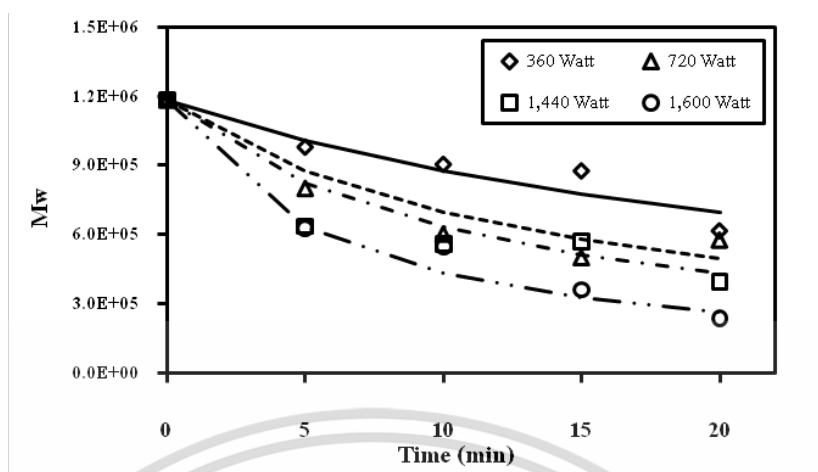
$$\left(\frac{1}{DP_w(t)} - \frac{1}{DP_w(t_0)}\right) = kt \quad (2.54)$$

จากการคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) ของการแตกสลายเชิงความร้อนของยางธรรมชาติโดยพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_w(t) - 1/DP_w(t_0)$ เทียบกับเวลา (t) ด้วยเทคนิคกฎอัตรารูปอินทิเกรตได้กราฟเป็นเส้นตรงแสดงว่า ค่าปฏิกิริยาเป็นแบบอันดับสองและค่าคงที่อัตราจากความชันของกราฟจะทำให้ได้ข้อมูลค่าคงที่อัตราที่กำลังของไมโครเวฟต่าง แสดงดังในตารางที่ 4.3 ซึ่งค่าคงที่อัตราจะเพิ่มขึ้นตามกำลังของเครื่องไมโครเวฟที่เพิ่มขึ้น เมื่อนำค่าคงที่อัตราไปแทนในสมการที่ 2.53 เพื่อใช้ความสัมพันธ์นี้อธิบายพฤติกรรมของการแตกสลายเชิงความร้อนของยางธรรมชาติเทียบกับการทดลองการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยกระบวนการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยการเหนี่ยวนำด้วยคลื่นไมโครเวฟสามารถแสดงในรูปแบบที่ 4.12 พบว่าสมการความสัมพันธ์ที่ 2.53 สามารถอธิบายการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ได้

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่อัตราที่กำลังวัตต์ต่างๆ

กำลังของเครื่องไมโครเวฟ (Watt)	ค่าคงที่อัตรา (min ⁻¹)
360	2.14×10^{-6}
720	4.08×10^{-6}
1,440	5.48×10^{-6}
1,600	9.96×10^{-6}

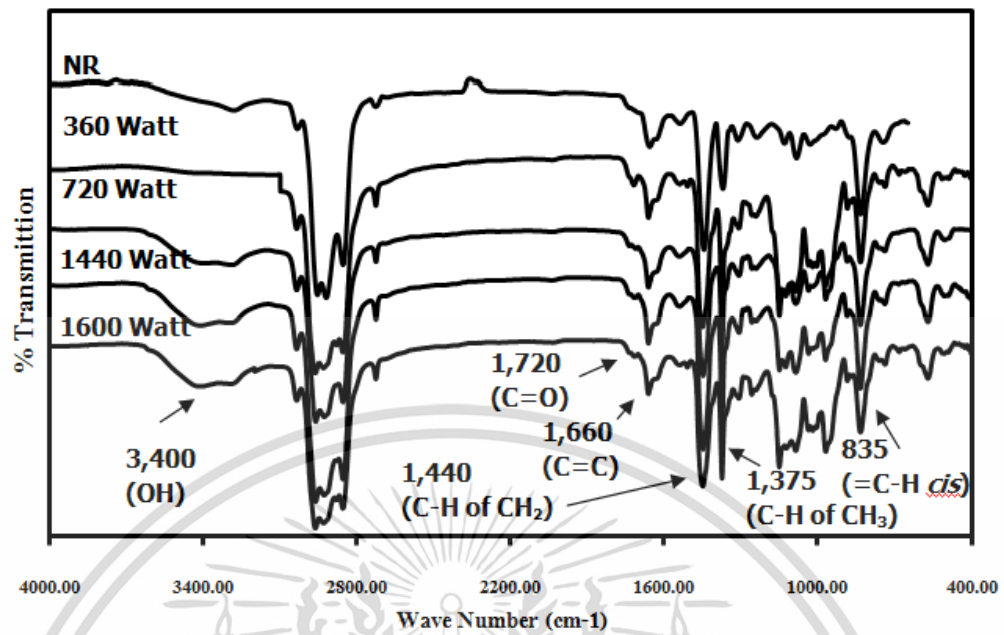
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 แบบจำลองอธิบายความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลที่กำลังวัตต์ต่างๆ

4.9 การศึกษาผลของการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยการเหนี่ยวนำด้วยไมโครเวฟที่มีต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติโดยใช้เครื่อง FTIR

หมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยคลื่นไมโครเวฟ แสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน ไม่มีผลต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ ลักษณะพีคของยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยคลื่นไมโครเวฟให้ผลที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุล ส่วนที่แตกต่างปรากฏให้เห็นได้ไม่ชัดเจนนักที่เลขคลื่นเท่ากับ $1,766$ และ $3,435 \text{ cm}^{-1}$ เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) และไฮดรอกซิล (O-H) ตามลำดับ ซึ่งอาจเกิดจากการทดลองนั้นมียอกซิเจนเหลืออยู่ถึงแม้ว่าในการทดลองจะทำในบรรยากาศแก๊สเฉื่อยแล้วก็ตาม ส่งผลให้ออกซิเจนในบรรยากาศสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติในตำแหน่งพันธะคู่กลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล [7] ในผลิตภัณฑ์ แต่ก็ยังมีปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับหมู่ฟังก์ชันหลักอื่นๆ นั้นแสดงว่าลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยไมโครเวฟไม่มีความแตกต่างกันกับยางธรรมชาติดั้งเดิม แต่มีสายโซ่ที่สั้นกว่า



รูปที่ 4.13 FTIR สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยไมโครเวฟที่กำลังวัตต์ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการเคมีเชิงแสง

1. การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาแบบโฟโตออกซิเดชันที่ผ่านการกระตุ้นการเกิดปฏิกิริยาด้วยยูวีและสารประกอบโอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตช่วยให้โอโซนแพร่และละลายเข้าไปในยางธรรมชาติได้อย่างทั่วถึงและเร็วขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและยังมีการปรับเพิ่มปริมาณโอโซนด้วยการเพิ่มการกระตุ้นด้วยยูวีซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงได้มากขึ้น โดยที่ระยะเวลาปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติจากน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้น 1.66×10^6 g/mol จนมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 3.55×10^5 g/mol

2. ความหนืดของของผสมระหว่างบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ในช่วง $40-60$ °C ที่ความดัน 0.1-15 MPa ลดลงแบบเอ็กซ์โพเนนเชียลเมื่อความดันเพิ่มขึ้น และลดลงได้มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น โดยที่ความดัน 15 MPa ความหนืดของของผสมลดลง 4.2 และ 4.4 เท่า ที่อุณหภูมิ 40 °C และ 60 °C ตามลำดับ และการประยุกต์ใช้แบบจำลอง Friction Theory ในการทำนายความหนืดของผสมระหว่างยางบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเบี่ยงเบนแบบสัมบูรณ์ค่า 11.4% และ 20.4% ที่อุณหภูมิ 40 และ 60 °C เป็น ตามลำดับ

3. ผลของว่าการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ร่วมกับโอโซนนั้นมีส่วนช่วยเพิ่มการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สามารถอธิบายได้ด้วยความสัมพันธ์ของ Stokes-Einstein Equation โดยอัตราการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติจะแปรผกผันกับความหนืดของยางธรรมชาติ ดังนั้นเมื่อความหนืดของธรรมชาติลดลงเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์แพร่และละลายเข้าไปในยางธรรมชาติส่งผลให้เพิ่มความสามารถในการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการใช้โอโซนเพียงอย่างเดียว

4. ยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้นทำให้โครงสร้างของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลงเกิดเป็น หมู่ฟังก์ชัน คาร์บอนิล (C=O) และไฮดรอกซิล (O-H) ขึ้น

ตอนที่ 2 การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยกระบวนการกระตุ้นด้วย

ไมโครเวฟ

1. การเติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็คลงในยางธรรมชาตินั้นมีผลทำให้อุณหภูมิของยางธรรมชาติมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของยางธรรมชาติมากกว่าการไม่เติมอนุภาคอะเซทิลีนแบล็ค

2. การเพิ่มกำลังวัตต์ของเครื่องไมโครเวฟในช่วง 360–1600 W ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและค่าการกระจายตัวแบบผสมของยางธรรมชาติมีแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็วโดยไม่มี ความแตกต่างกันของหมู่ฟังก์ชัน ซึ่งจะเห็นความแตกต่างเมื่อใช้เวลาในการเหนี่ยวนำนานกว่า 5 นาที และผลการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการแตกสลายของพันธะเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง ซึ่งค่าคงที่อัตราจะเพิ่มขึ้นตามกำลังของเครื่องไมโครเวฟ โดยที่การเหนี่ยวนำที่ 1600 W มีค่าคงที่อัตรา มากที่สุดเท่ากับ $9.96 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ โดยที่ระยะเวลา 20 นาที สามารถลดน้ำหนักยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลือ $2.37 \times 10^5 \text{ g/mol}$ และค่าการกระจายตัวแบบผสมเท่ากับ 1.18 (-)

3. ยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลโดยกระบวนการกระตุ้นด้วยไมโครเวฟไม่ส่งผลต่อหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติ โดยลักษณะพีคของยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีนี้ให้ผลที่มีลักษณะคล้ายคลึงกับยางธรรมชาติที่ยังไม่ผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุล

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรเลือกใช้สารออกซิเดชันที่มีความรุนแรงมากกว่าไอโชนเช่น ฟลูออรีน (Fluorine) ร่วมกับการใช้ไอโชนและการใช้สารเคมีย่อยยาง (Peptizer) ร่วมกับอะเซทิลีนแบล็คในกระบวนการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเหนี่ยวนำเพื่อเพิ่มความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

2. ควรคำนวณค่าความร้อนมาตรฐานของการเกิด (Heat of Formation) ของยางธรรมชาติ เพื่อคำนวณค่าประสิทธิภาพของกระบวนการสลายตัวเชิงความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ

เอกสารอ้างอิง

- [1] Nor H.M., Ebdon J.R. “Ozonolysis of natural rubber in chloroform solution Part 1.A study by GPC and FTIRspectroscopy”, **Polymer**, Vol 41, 2000. Pp. 2359-2365
- [2] Kemmere M.F., Meyer T., **Supercritical carbon dioxide in polymer reation engineering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- [3] Nalawade S. P., Vincent H.J., Janssen L.P.B.M., “Prediction of the viscosity reduction due to dissolved CO₂ of and an elementary approach in the supercritical CO₂ assisted continuous particle production of a polyester resin”, **Powder Technology**, Vol 170, 2006. Pp 143-152
- [4] Giet C., “Acetylene Black with High Electrical Conductivity and High Absorptive Power” US Patent no 4279880, June 1981
- [5] Ludlow C., Chase A., “Microwave-Induced Pyrolysis of Plastic Wastes”, **Ind. Eng. Chem. Res**, Vol 40, 2001.Pp.4749 – 4756
- [6] D.Bogdat and A.Prociak, **Microwave – Enhanced Polymer Chemistry and Technology**. Iowa: Blackwell Professional, 2007
- [7] ดวงดาว อัจจงค์, วิบูลย์ ศรีเจริญชัยกุล, คณิต สูงประสิทธิ์ “การแปรสภาพทางความร้อนเหนียวนำด้วยไมโครเวฟของวัสดุเชิงประกอบเอทิลีนไวนิลแอสีเตตและยางธรรมชาติ” **วิจัยยางพารา**, เล่ม 5, 2553. หน้า133 – 141
- [8] สมศักดิ์ วรมงคลชัย, **สารปรับแต่งพอลิเมอร์**. กรุงเทพฯ: บริษัทบูคเน็ท, 2547
- [9] “VESTENAMER®” [Online Available]: <http://www.struktol.com/pdfs/TD%20Vestenamer%208012.pdf>.2009
- [10] พงษ์ธร แซ่ฮุย, **การป้องกันการเสื่อมสภาพสารเคมียาง**. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.
- [11] Ibrahim A., Dahlan M., “Thermoplastic Natural Rubber Blends”, **Prog. Polym.Sci**, Vol. 23, 1998.Pp665-706
- [12] วราภรณ์ ขจรไชยกูล, **ผลิตภัณฑ์ยาง : กระบวนการผลิตและเทคโนโลยี**. กรุงเทพฯ: บริษัท ซีโน พับลิชชิ่ง, 2552
- [13] Areerat S., Eita F., Yusuke H., Dai N., Masahiro O., “Measurement and Prediction of Diffusion Coefficientsof Supercritical CO₂ in Molten Polymers”, **Polymer Engineering and Science**, Vol 44, 2004.Pp. 1915-1924.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Sato Y., Hosaka N., Yamamoto K., Inomata H., “Compact apparatus for rapid measurement of high-pressure phase equilibria of carbon dioxide expanded liquids”, **Fluid Phase Equilibria**, Vol 296, 2010. Pp 25-29
- [15] BARLOW J.W., “Measurement of the PVT Behavior of cis-1, 4-Polybutadiene”, **Polymer Engineering and Science**, Vol 18, 1978. Pp 238-245
- [16] Byron Bird R., Stewart W. E., Lightfoot E. N., **Transport Phenomena**, 2nd, Weinheim: Wiley&Sons, Inc. 2007
- [17] Donald G. B., Dimitris I.C., **Polymer Processing Principle and Design**, Weinheim: John Wiley&Sons, Inc. 1998
- [18] Chung T.H., Ajlan M., Lee L.L., Starling K.E., “Generalized Multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport properties”, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol 27, 1988. Pp.671–679.
- [19] Chapman S., Cowling T.G., Burnett D., **The Mathematical Theory of Non-uniform Gases**, 3rd Edition, Cambridge : Cambridge University Press , 1970
- [20] Lohrenz J., Bray B.G., Clark C.R., “Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions”, **J. Pet. Technol.**, Vol 16, 1964. Pp1171–1176
- [21] Aasberg-Petersen K., Knudsen K., Fredenslund A., “Prediction of viscosities of hydrocarbon mixtures”, **Fluid Phase Equilib**, Vol 70, 1991.Pp293–308
- [22] Peng D.Y., Robinson D.B., “A new two-constant equation of state”, **Ind. Eng. Chem. Fundam.** Vol 15, 1976.Pp59–64
- [23] Wang L.S., Rong S.X., T.M. Guo, “Viscosity model based on Peng–Robinson”, **Fluid Phase Equilib**, Vol 139, 1997.Pp405–421
- [24] Quiñones-Cisneros S.E., Cisneros Q., Ze’berg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., “The friction theory (*f-theory*) for viscosity modeling”, **Fluid Phase Equilibria**, Vol 169, 2000.Pp249-276
- [25] Quiñones-Cisneros S.E., Cisneros Q., Ze’berg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., “One parameter friction theory models for viscosity”, **Fluid Phase Equilibria**, vol 178, 2001.Pp1-16
- [26] Quiñones-Cisneros S.E., Cisneros Q., Ze’berg-Mikkelsen C.K., Stenby E.H., “The friction theory for viscosity modeling: extension to crude oil systems”, **Chemical Engineering Science**, Vol 56, 2001.Pp7007–7015

- [27] I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, “An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids”, **J. Phys. Chem**, Vol 80, 1976.Pp2352-2362
- [28] Sanchez I.C., Lacombe R.H., “Statistical Thermodynamics of Fluid Mixtures”, **J. Phys. Chem**, Vol 80, 1976,Pp2568-2580
- [29] Sanchez I.C., Lacombe R.H., “Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions”, **Macromolecules**, Vol 11, 1978.Pp 1145-1156
- [30] Staudt PE., Soares RD., Secchi AR., Cardozo NSM., “A new cubic equation of state for prediction of VLE of polymer solutions” **Fluid Phase Equilibria**, Vol 295, 2010.Pp38-45
- [31] Yi Y.X., Zoller P., “An Experimental and Theoretical Study of the PVT Equation of State of Butadiene and Isoprene Elastomers to 200°C and 200 MPa”, **J. Polym. Sci: Part B**, Vol 31, 1993.Pp779-778
- [32] ผดุงศักดิ์ รัตนเดโช, **พื้นฐานการทำความร้อนด้วยไมโครเวฟ**. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ 2551
- [33] โชคชัย บุญช่วย และ อลิฟ ดือเร๊ะ . “การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.”, ปรียญานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2551
- [34] Phetphaisit C.W., Phinyocheep P, “Kinetics and parameters affecting degradation of purified natural rubber” **J Appl Polym Sci**, Vol 90, 2003. Pp3546-3555
- [35] Hydramotion Instruments. “The viscometer XL7.” [Online]. Available: <http://www.hydrmotion.com/process.html>.2006
- [36] Wolf R.V., **Diffusion In and Through Polymers**, Munich: Hanser. 1990
- [37] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม. “การทดสอบหาค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของโพลิเมอร์โดยใช้โครมาโทกราฟีคัดขนาดโมเลกุล.” 2548



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

การทดสอบการเกิดโอโซน

ตารางที่ ก-1 ข้อมูลการวัดปริมาณโอโซนที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนจาก 0.25
0.40 และ 0.60 g และอุณหภูมิ 40 °C

วัดปริมาณโอโซนที่ 40 °C KI 2 M , Na ₂ S ₂ O ₃ 0.001 M		
ปริมาณ O ₂ (g)	Na ₂ S ₂ O ₃ (μL)	O ₃ × 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 ก-2 ข้อมูลการวัดปริมาณโอโซนที่ปริมาณแก๊สออกซิเจนคงที่ 0.40 g และอุณหภูมิ 40 50
และ 60 °C

วัดปริมาณแก๊สโอโซนที่ O ₂ = 0.4 g		
Temp (°C)	Na ₂ S ₂ O ₃ (μL)	O ₃ × 10 ⁻⁸ (mol)
40	50	5.00
50	45	4.50
60	0	0.00

ตารางที่ ก-3 ข้อมูลการวัดปริมาณโอโซนที่อุณหภูมิ 40°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะการฉายรังสียูวี	ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ปริมาตรสารละลาย $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.0005 M (μL)	ปริมาณไอโชน ($10^7 \times \text{mol}$)
ฉายรังสียูวี 5 นาที ครั้งเดียว	-	40	0.33
ฉายรังสียูวีทุกๆ 30 นาที	2	140	1.17
	4	200	1.67
	6	220	1.83

การคำนวณหาปริมาณไอโชน

วัดปริมาณไอโชนได้ด้วยวิธีทางเคมีเรียกว่า ไอโอดิเมตริก (Iodometric method) จากสมการ



จะสามารถคำนวณปริมาณไอโชนที่เกิดขึ้นได้จากตารางที่ ก-1 ที่อุณหภูมิ 40°C มีปริมาณแก๊สออกซิเจนที่เข้าไปในอุปกรณ์ทนแรงดันสูงเท่ากับ 1.5 g จะได้ปริมาตรของโซเดียมไทโอซัลเฟต ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) ความเข้มข้น 0.001 M ที่ไทเทรตได้เท่ากับ 440 μL

$$\text{โมลของไอโชน} = \text{โมลของโซเดียมไทโอซัลเฟต}$$

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

$$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \text{ ที่ใช้}$$

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

$$\text{โมลของไอโชน} = 4.4 \times 10^{-8} \text{ mol-O}_3$$

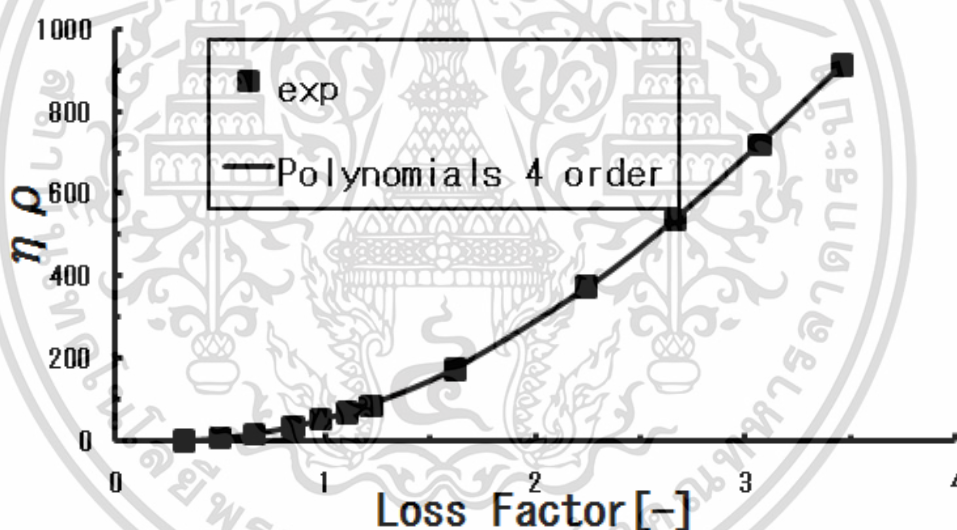
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

กราฟมาตรฐาน (Calibration Curve) สำหรับเครื่องวัดความหนืด

ความหนืดของสารผสมระหว่างยางเหลวบิวตาไดอินและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40- 60°C และความดัน 0.1-14 MPa สามารถวัดค่าได้เครื่องวัดความหนืด (Viscometer) รุ่น Hydramotion XL7 [35] โดยขั้นตอนในการสร้างกราฟมาตรฐานนั้นจะนำของเหลวที่ทราบความหนืด (Standard Viscosity) จากนั้นมีโพรบจุ่มลงในของเหลวนั้น โดยโพรบจะสั้นในของเหลวนั้นและมีเซนเซอร์ (Sensor) ที่ติดอยู่กับโพรบจะตรวจสอบค่า Loss Factor (L) เป็นฟังก์ชันกับพลังงานที่สูญเสีย (Energy Loss) จากความหนืด กราฟมาตรฐานสำหรับเครื่องวัดความหนืดนี้เป็นฟังก์ชันโพลิโนเมียลอันดับสี่แสดงได้ดังสมการที่ ข-1 และรูปที่ ข-1

$$\eta \rho (T,P) = -2.57L^4 + 13.65L^3 + 66.13L^2 - 24.13L \quad (\text{ข-1})$$



รูปที่ ข-1 กราฟมาตรฐานสเครื่องวัดความหนืดรุ่น Hydramotion XL7

เมื่อ L คือ Loss Factor (-)

ρ คือ ความหนาแน่นของไหล (g/cm^3)

η คือ ความหนืด (mPa.s)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion Coefficient)

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยใช้สมการของอาร์เรย์เนียส [36]

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

จากตารางที่ 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 [36]

จากสมการความสัมพันธ์ของ Crack และ Park ที่ได้ศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับ (Sorption) และการคาย (Desorption) ของแก๊สในพอลิเมอร์ นิยามสำหรับที่มีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่น้อยๆ และในช่วงเวลาสั้นๆจะได้ดังสมการ

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

D_{AB} คือ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (m^2/s)

L คือ ความหนาของยางธรรมชาติ (m)

M_t คือ จำนวนแก๊สทั้งหมดที่ถูกดูดซับที่เวลา t

M_∞ คือ จำนวนแก๊สที่ถูกดูดซับที่จุดสมดุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

$$t = 57 \text{ min}$$

แสดงว่าเวลาในการแพร่ของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากบริเวณด้านบนไปยังเนื้อของยางจะใช้เวลาประมาณ 57 นาที



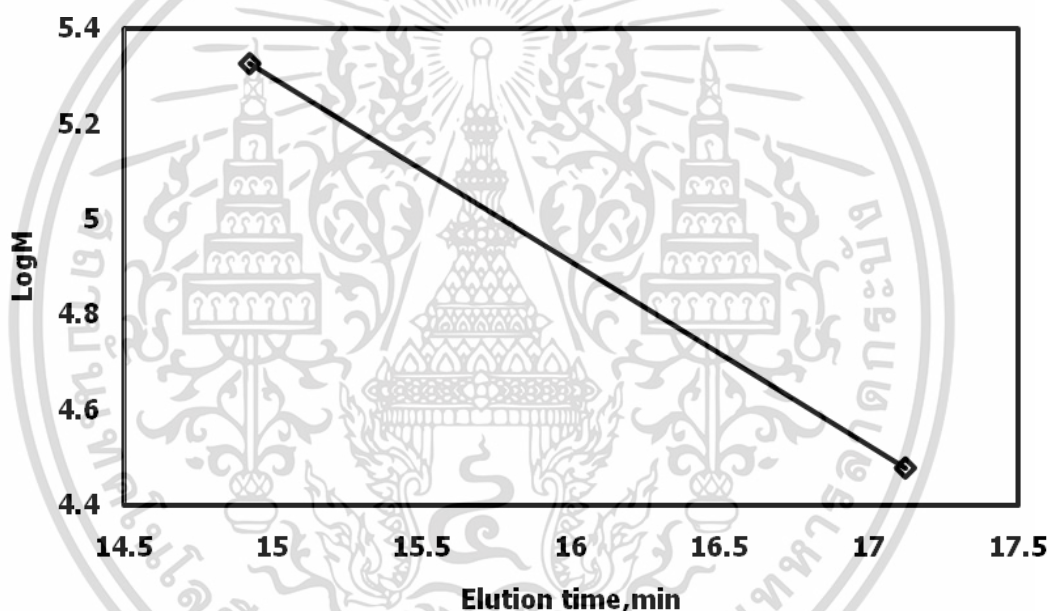
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การทดสอบหาค่ามวลโมเลกุลและการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้ GPC

1. การทำกราฟมาตรฐาน [37]

กราฟมาตรฐานสามารถทำได้โดยฉีดยางธรรมชาติที่รู้ค่ามวลโมเลกุลที่แน่นอนอย่างน้อย 2 ค่าในเครื่อง GPC เพื่อหาค่า Elution Time แล้วนำค่ามวลโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ทราบมวลโมเลกุลกับ Elution Time ที่ได้มาสร้างเป็นกราฟเพื่อหาสมการเส้นตรงที่สามารถคำนวณหามวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ (M_i) ดังรูปที่ ง-1



รูปที่ ง-1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติกับ Elution Time

จากกราฟจะได้สมการเส้นตรง $\text{Log } M_i = A_1 t + A_0$ (ค-1)

โดยที่ M_i คือ มวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ

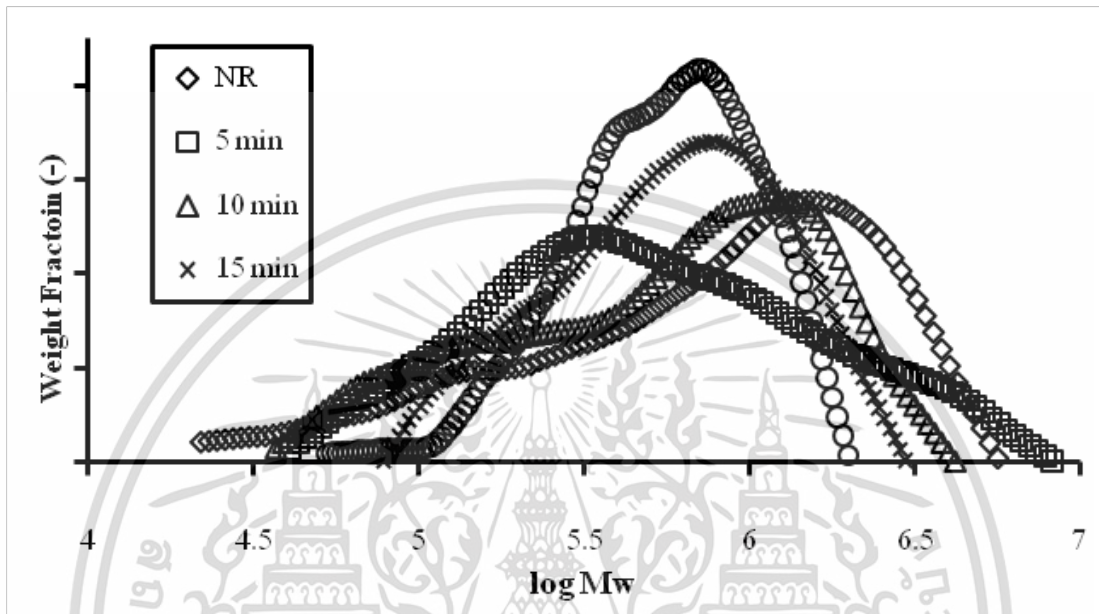
t คือ Elution time

A_0, A_1 คือ ค่าคงที่ของที่ได้จากความชันและจุดตัดแกน

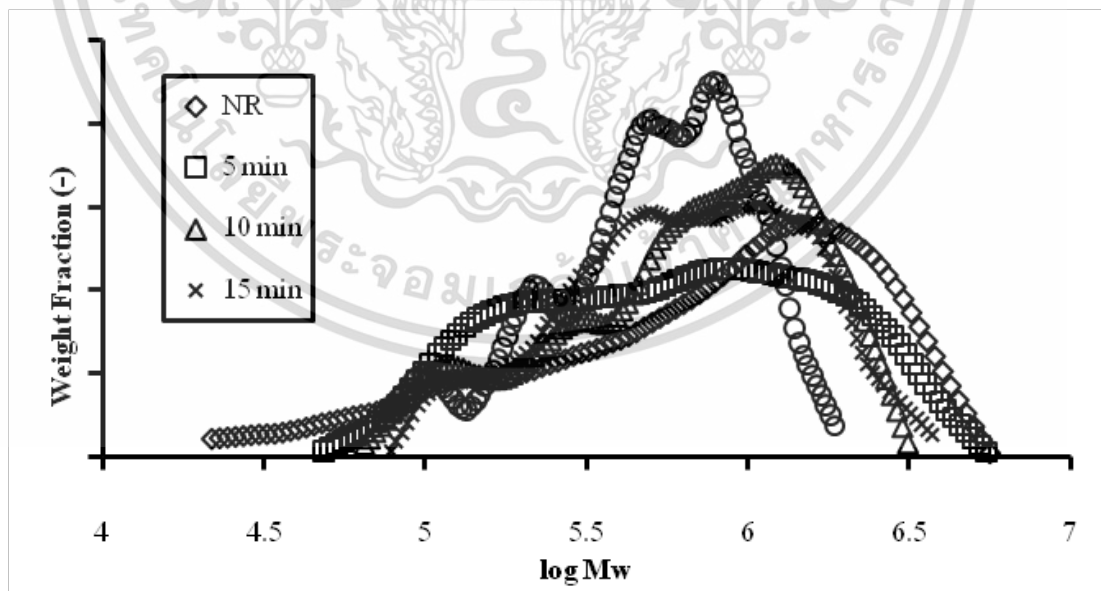
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. การคำนวณมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ได้จากเครื่อง GPC

วิธีการคำนวณมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ได้จากเครื่อง GPC เริ่มจากการเขียนกราฟโครมาโทแกรมแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ (M_w) ที่คำนวณได้จากสมการที่ (ง-1) และค่าความเข้มของสัญญาณ (H_i) ซึ่งเป็นค่าที่อ่านได้จากเครื่อง GPC

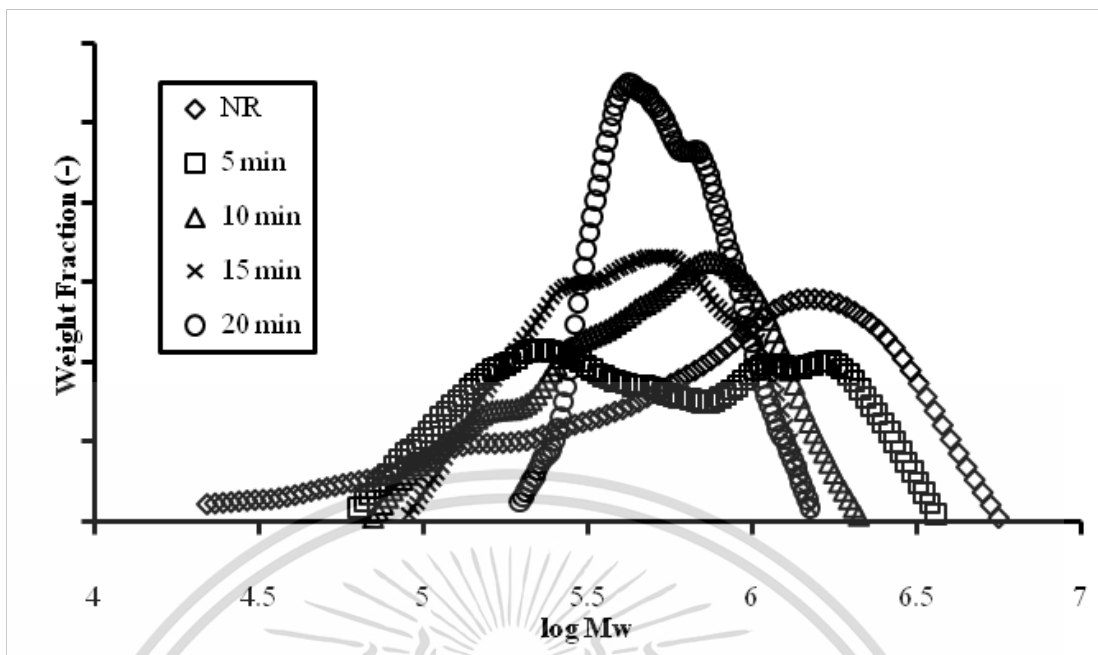


รูปที่ ง-2 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ ไม่ผสมอะเซทิลีนแบล็คที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1,440 W

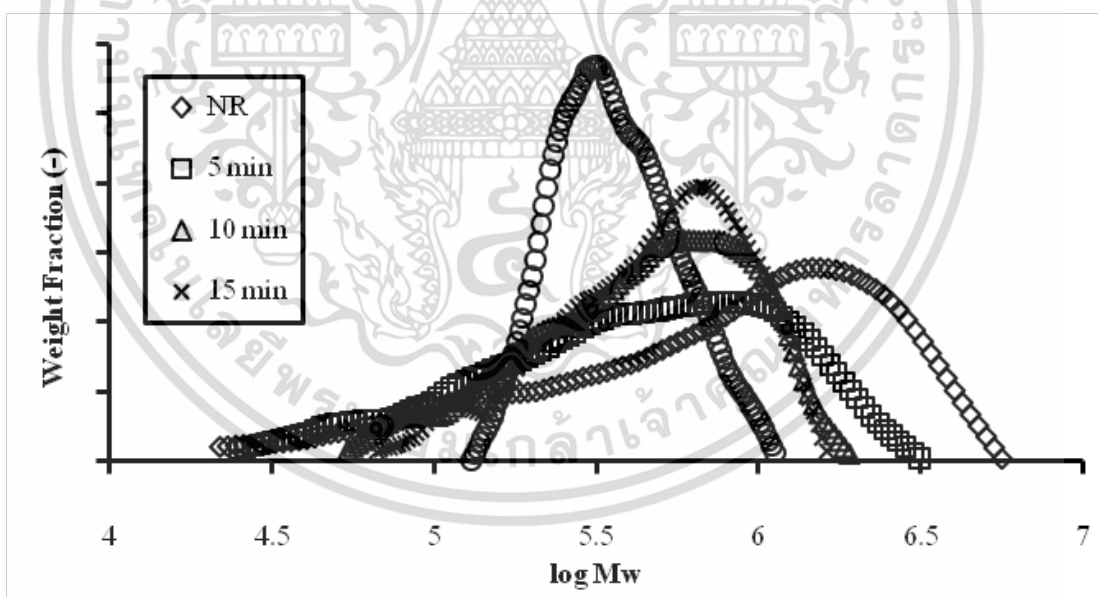


รูปที่ ง-3 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ ผสมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 360 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

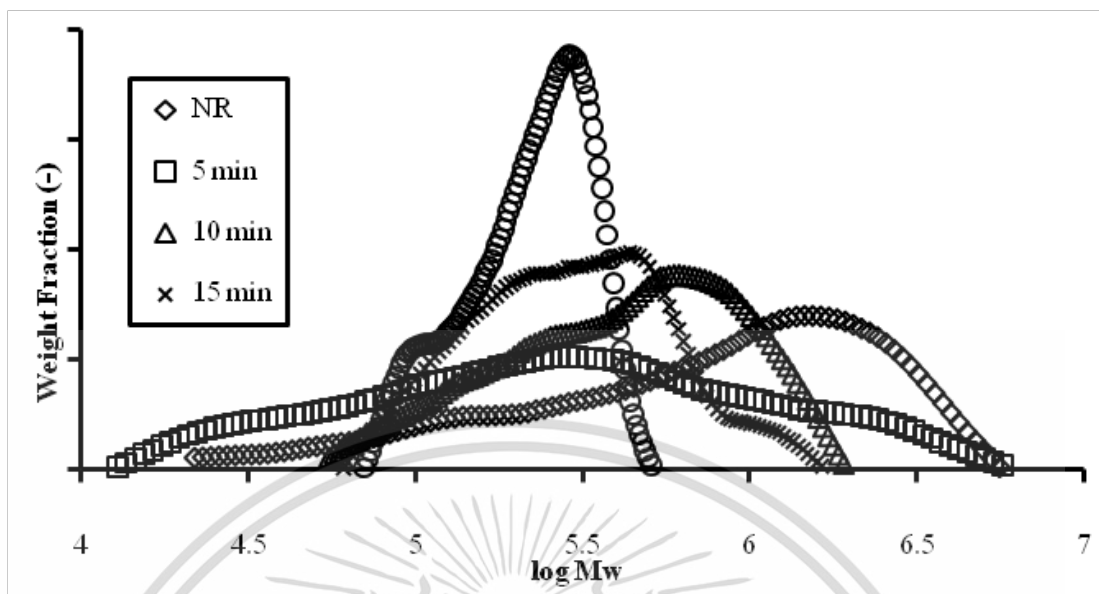


รูปที่ ๔-4 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ผสมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 720 W



รูปที่ ๔-5 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ผสมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1,440 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๖-6 โครมาโทแกรมแสดงการกระจายมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติ

ผสมอะเซทิลีนแบล็ค 0.1 phr ที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1,600 W

หลังจากที่ได้โครมาโทแกรมแล้ว จะสามารถคำนวณค่า Number average molecular weight (\bar{M}_n), Weight average molecular weight (\bar{M}_w) และค่าดัชนีการกระจายแบบผสม (Polydispersity index : PDI) ได้จากสมการที่ (๖-2) ถึงสมการที่ (๖-4)

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n H_i}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{H_i}{M_i}\right)} \quad (๖-2)$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^n (H_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^n H_i} \quad (๖-3)$$

$$PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (๖-4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-1 ข้อมูลที่ได้จากเครื่อง GPC และค่าที่คำนวณจากโครมาโทแกรม

กำลังของเครื่อง ไมโครเวฟ (W)	เวลา (นาที)	ปริมาณของ อะเซทิลีนแบล็ค (phr)	\overline{M}_w (g mol ⁻¹)	\overline{M}_n (g mol ⁻¹)	PDI
0	0	0	1.23×10^6	2.95×10^5	4.16
1,440	5	0	9.46×10^5	2.80×10^5	2.38
1,440	10	0	8.62×10^5	2.83×10^5	3.05
1,440	15	0	7.48×10^5	4.13×10^5	1.81
1,440	20	0	6.55×10^5	4.31×10^5	1.52
360	5	0.1	9.80×10^5	3.42×10^5	2.86
360	10	0.1	9.05×10^5	4.14×10^5	2.19
360	15	0.1	8.76×10^5	4.36×10^5	2.01
360	20	0.1	6.15×10^5	3.73×10^5	1.65
720	5	0.1	8.02×10^5	3.11×10^5	2.57
720	10	0.1	6.04×10^5	3.49×10^5	1.73
720	15	0.1	5.02×10^5	3.37×10^5	1.49
720	20	0.1	5.78×10^5	4.88×10^5	1.18
1,440	5	0.1	6.35×10^5	2.28×10^5	2.79
1,440	10	0.1	5.58×10^5	3.15×10^5	1.77
1,440	15	0.1	5.70×10^5	3.66×10^5	1.56
1,440	20	0.1	3.95×10^5	3.30×10^5	1.20
1,600	5	0.1	6.28×10^5	1.17×10^5	5.39
1,600	10	0.1	5.48×10^5	2.95×10^5	1.86
1,600	15	0.1	3.62×10^5	2.33×10^5	1.55
1,600	20	0.1	2.37×10^5	1.98×10^5	1.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์จลนพลศาสตร์การลดมวลโมเลกุลของยาง ธรรมชาติ

จลนพลศาสตร์ของการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติสามารถหาได้จากการคำนวณองศาการแตกสลายของพอลิเมอร์ (DP_w) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ (\bar{M}_w) ต่อหน่วยซ้ำไอโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g mol}^{-1}$) ดังสมการที่ (2.53)

$$(DP_w) = \frac{\bar{M}_w}{M_{monomer}} \quad (2.53)$$

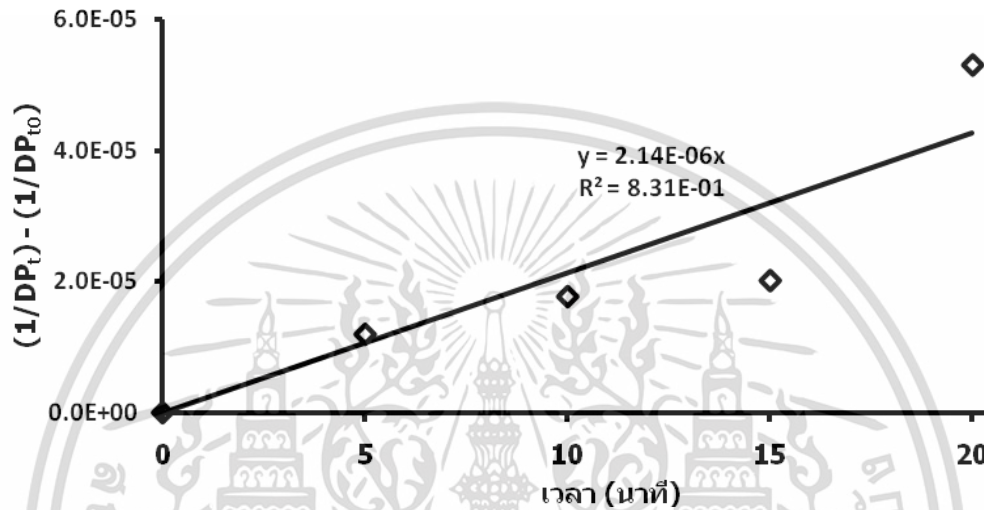
ตารางที่ จ-1 ค่าองศาการแตกสลายของพอลิเมอร์ (DP_w) ที่เวลาและกำลังต่างๆของเครื่องไมโครเวฟ

กำลังของเครื่องไมโครเวฟ (W)	เวลา (นาที)	องศาการแตกสลายของพอลิเมอร์
0	0	1.74×10^4
360	5	1.44×10^4
360	10	1.33×10^4
360	15	1.29×10^4
360	20	9.05×10^3
720	5	1.18×10^4
720	10	8.89×10^3
720	15	7.38×10^3
720	20	8.50×10^3
1,440	5	9.34×10^3
1,440	10	8.20×10^3
1,440	15	8.39×10^3
1,440	20	5.81×10^3
1,600	5	9.23×10^3
1,600	10	8.06×10^3
1,600	15	5.32×10^3
1,600	20	3.49×10^3

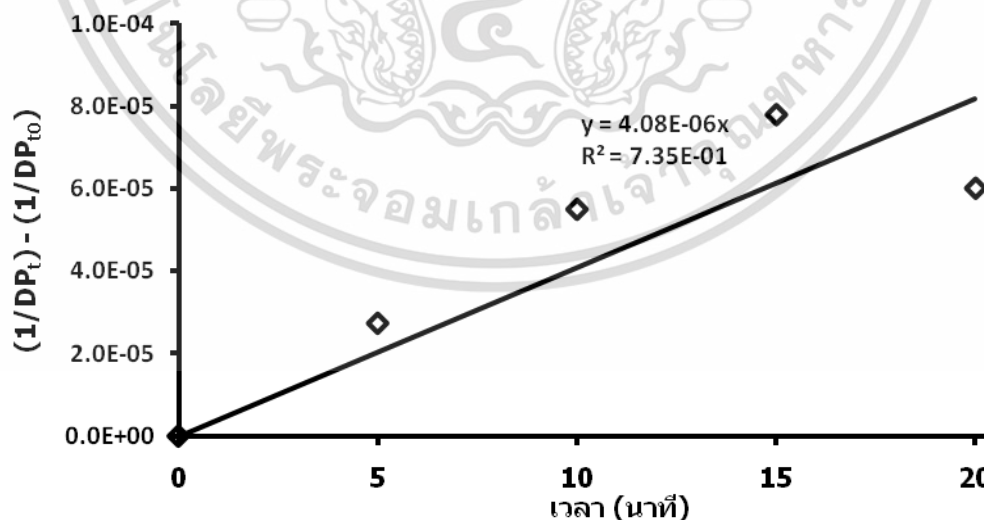
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การวิเคราะห์พารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์แสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ขององศาเริ่มต้น ($DP_{w(t)}$) ที่เวลาใดๆ ($DP_{w(0)}$) เป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตรา (k) และเวลา (t) ดังสมการที่ (2.55)

$$kt = \frac{1}{DP_{w(t)}} - \frac{1}{DP_{w(0)}} \quad (2.55)$$

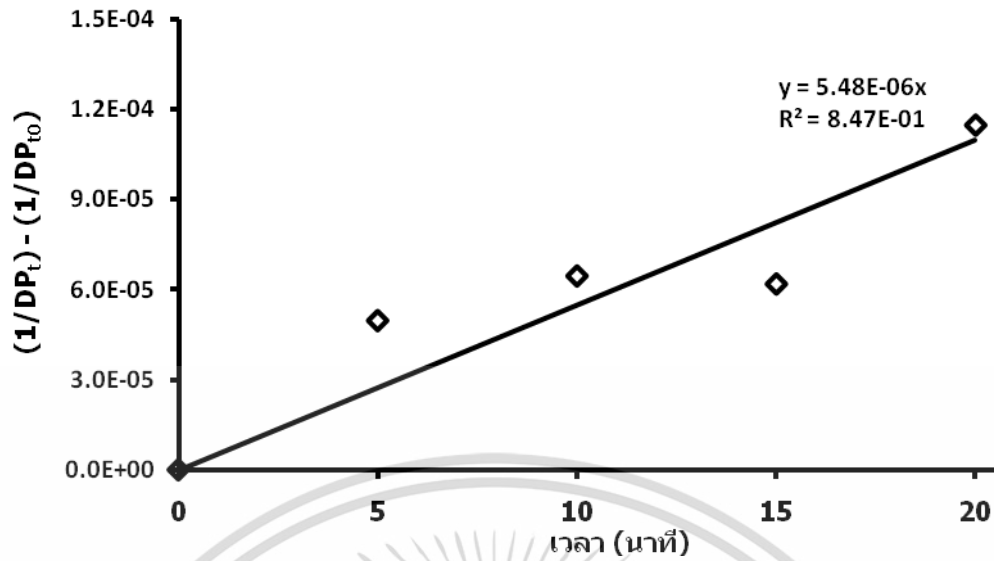


รูปที่ จ-1 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 360 W

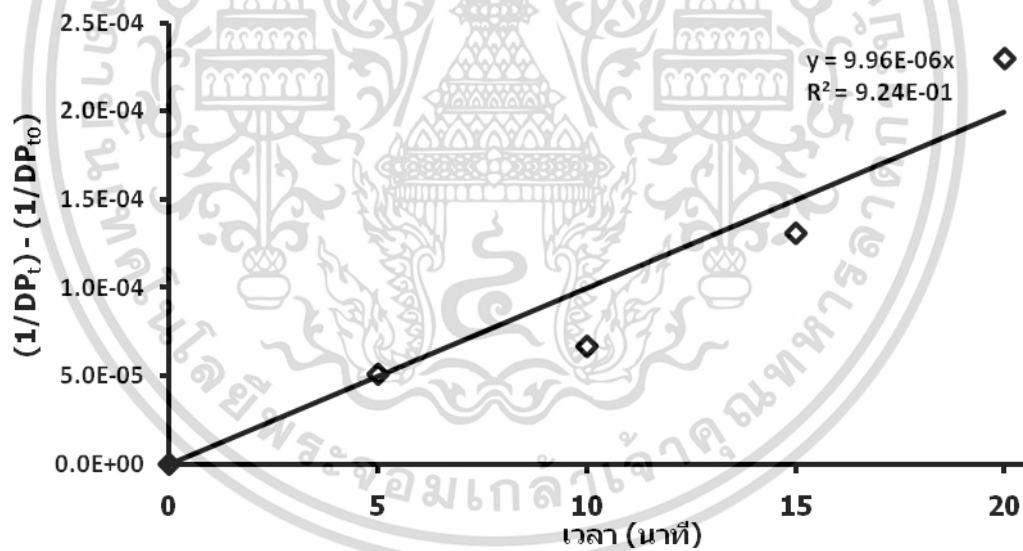


รูปที่ จ-2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 720 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ จ-3 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่ กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1,440 W



รูปที่ จ-4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการลดมวลโมเลกุลของยางธรรมชาติลำดับสองที่ กำลังของเครื่องไมโครเวฟ 1,600 W

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การประมาณค่าการละลายโดยใช้สมการสถานะของ Sanchez-Lacombe

การประมาณค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์ในยางเหลวบิวตาไดอินได้ใช้สมการสถานะของ Sanchez-Lacombe โดยใช้โปรแกรม Visual Basic ในการคำนวณและเปรียบเทียบ ทั้งนี้คำสั่งในการประมาณค่าการละลายมีดังนี้

```
Sub solubilitycal()
```

```
Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")
```

```
'input characteristic parameter and thermodynamic condition'
```

```
Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")
```

```
T = dataArea.Cells(17, 3).Value
```

```
Tst1 = dataArea.Cells(6, 3).Value
```

```
Pst1 = dataArea.Cells(7, 3).Value
```

```
Dst1 = dataArea.Cells(8, 3).Value
```

```
GMW = dataArea.Cells(9, 3).Value
```

```
Tst2 = dataArea.Cells(11, 3).Value
```

```
Pst2 = dataArea.Cells(12, 3).Value
```

```
Dst2 = dataArea.Cells(13, 3).Value
```

```
PMW = dataArea.Cells(14, 3).Value
```

```
Pden = dataArea.Cells(15, 3).Value
```

```
Wp = dataArea.Cells(20, 3).Value
```

```
xk12 = dataArea.Cells(18, 3).Value
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

'input initial value of alkane weight, Wal

Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")

Wg = dataArea.Cells(24, 3).Value

'input gas constant; R(J/mol.K)

R = 8.314

'Check data number

For IJ = 1 To 100

If dataArea.Cells(IJ + 25, 1).Value = "" Then

N9 = IJ - 1

Exit For

End If

Next IJ

For IJ = 1 To N9

'input pressure for solubility calculation ; P0 = 0.0 Mpa

Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")

P(IJ) = dataArea.Cells(IJ + 25, 1).Value

'calculation of pure component characteristic parameter

$$vst1 = (R * Tst1) / Pst1$$

$$vst2 = (R * Tst2) / Pst2$$

$$r1 = GMW / (Dst1 * vst1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$r2 = PMW / (Dst2 * vst2)$$

$$Trd1 = T / Tst1$$

$$Prd1(IJ) = P(IJ) / Pst1$$

$$Drd1(IJ) = 0$$

$$vst1 = 3.638$$

$$vst2 = 17.36$$

$$r1 = 8.564$$

$$r2 = 22.989$$

$$Trd1 = T / Tst1$$

$$Prd1(IJ) = P(IJ) / Pst1$$

$$Drd1(IJ) = 0$$

'calculation of pure component reduced density

'for gas component

A1:

$$GDrd(IJ) = 1 - (1 / \text{Exp}(Drd1(IJ) ^ 2 / Trd1 + (1 - (1 / r1)) * Drd1(IJ) + Prd1(IJ) / Trd1))$$

If GDrd(IJ) = Drd1(IJ) Then

'If Abs(GDrd(IJ) - Drd1(IJ)) < 0.000001 Then

GoTo A2

Else

$$Drd1(IJ) = GDrd(IJ)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GoTo A1

End If

A2:

$$\text{Co2den}(IJ) = \text{Drd1}(IJ) * \text{Dst1}$$

$$\text{CPpure}(IJ) = r1 * R * T * (((-\text{Drd1}(IJ) / \text{Trd1})) + (\text{Prd1}(IJ) / (\text{Drd1}(IJ) * \text{Trd1})) + (((1 - \text{Drd1}(IJ)) / \text{Drd1}(IJ)) * \text{Log}(1 - \text{Drd1}(IJ)))) + (\text{Log}(\text{Drd1}(IJ)) / r1))$$

'Set dataArea=Worksheets("solubility").Range("A1")

'dataArea.Cells(25+IJ, 1)=P(IJ)/1000000#

'dataArea.Cells(25+IJ, 2)=CO2den(IJ)

'dataArea.Cells(25+IJ, 5)=CPpure(IJ)

A7:

'calculation of alkane/gas mass & vol.fraction

$$\text{fm1}(IJ) = Wg / (Wg + Wp)$$

$$\text{vf1}(IJ) = (\text{fm1}(IJ) / \text{Dst1}) / ((\text{fm1}(IJ) / \text{Dst1}) + (1 - \text{fm1}(IJ)) / \text{Dst2})$$

$$\text{vf2}(IJ) = (1 - \text{vf1}(IJ))$$

'calculation of the average close-packed volume of mixture, v*=vst

$$\text{pvf1}(IJ) = \text{vf1}(IJ) / (\text{vf1}(IJ) + ((\text{vst1} / \text{vst2}) * \text{vf2}(IJ)))$$

$$\text{pvf2}(IJ) = (1 - \text{pvf1}(IJ))$$

$$\text{vst}(IJ) = (\text{pvf1}(IJ) * \text{vst1}) + (\text{pvf2}(IJ) * \text{vst2})$$

'calculation of P*=Pst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$Pst12 = (1 - xk12) * (Pst1 * Pst2) ^ (0.5)$$

$$DPst = Pst1 + Pst2 - (2 * Pst12)$$

$$Pst(IJ) = (vf1(IJ) * Pst1) + (vf2(IJ) * Pst2) - (vf1(IJ) * vf2(IJ) * DPst)$$

'calculation of alkane/gas interaction energy, $e^*=Est$

$$Est(IJ) = Pst(IJ) * vst(IJ)$$

'calculation of $T^*=Tst$

$$CO2X = (DPst * vst1) / (R * T)$$

$$Tst(IJ) = Est(IJ) / R$$

'calculation of characteristic density of mixture $D^*=Dst$, $vsp^*=vspst$

$$Dst(IJ) = 1 / ((fm1(IJ) / Dst1) + ((1 - fm1(IJ)) / Dst2))$$

'calculation of the total number of site is occupied by alkane/gas $r=mix$

$$gmole(IJ) = Wg / GMW$$

$$pmole = Wp / PMW$$

$$tmole(IJ) = gmole(IJ) + pmole$$

$$xf1(IJ) = gmole(IJ) / tmole(IJ)$$

$$Rmix(IJ) = xf1(IJ) * r1 + (1 - xf1(IJ)) * r2$$

'calculation of reduced parameter of mixture

$$Trd(IJ) = T / Tst(IJ)$$

$$Prd(IJ) = P(IJ) / Pst(IJ)$$

$$Drd(IJ) = 0$$

A8:

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$B(IJ) = 1 - (1 / \text{Exp}((\text{Drd}(IJ)) ^ 2 / \text{Trd}(IJ) + (1 - (1 / \text{Rmix}(IJ))) * \text{Drd}(IJ) + \text{Prd}(IJ) / \text{Trd}(IJ)))$$

If B(IJ) = Drd(IJ) Then

GoTo A9

Else

$$\text{Drd}(IJ) = B(IJ)$$

GoTo A8

End If

Stop

A9:

'calculation Density of mixture and spec volume of mixture Vmix(T,P,Wal)

$$D(IJ) = \text{Drd}(IJ) * \text{Dst}(IJ)$$

$$\text{Vmix}(IJ) = 1 / D(IJ)$$

A10:

Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")

'dataArea.Cells(25+IJ),4)=Wal

'calculation of alkane weight

$$\text{vf1cal}(IJ) = 0$$

A11:

$$\text{term1}(IJ) = r1 * R * T * ((-\text{Drd}(IJ) / \text{Trd1}) + (\text{Prd1}(IJ) / (\text{Drd}(IJ) * \text{Trd1})) + ((1 - \text{Drd}(IJ)) / \text{Drd}(IJ)) * \text{Log}(1 - \text{Drd}(IJ)) + \text{Log}(\text{Drd}(IJ)) / r1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{term2(IJ)} = R * T * (((1 - (r1 / r2)) * (1 - \text{vf1cal(IJ)})) + (r1 * \text{Drd(IJ)} * \text{CO2X} * ((1 - \text{vf1cal(IJ)}) ^ 2)))$$

$$\text{Bvf1cal(IJ)} = \text{Exp}((1 / (R * T)) * (\text{CPpure(IJ)} - \text{term1(IJ)} - \text{term2(IJ)}))$$

If Bvf1cal(IJ) > 1 Then

dataArea.Cell(19, 6) = "Overflow"

End

Else

GoTo A12

End If

A12:

If Abs(Bvf1cal(IJ) - vf1cal(IJ)) < 0.000001 Then

GoTo A13

Else

vf1cal(IJ) = Bvf1cal(IJ)

GoTo A11

End If

A13:

$$m1\text{cal(IJ)} = (\text{vf1cal(IJ)} / \text{Dst2}) / (1 / \text{Dst1} - \text{vf1cal(IJ)} / \text{Dst1} + \text{vf1cal(IJ)} / \text{Dst2})$$

$$\text{Wgascal(IJ)} = m1\text{cal(IJ)} * \text{Wp} / (1 - m1\text{cal(IJ)})$$

$$m2\text{cal(IJ)} = 1 - m1\text{cal(IJ)}$$

$$\text{dataArea.Cells}(25 + \text{IJ}, 5) = \text{Wgascal(IJ)} - \text{Wg}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

If Abs(Wgascal(IJ) - Wg) < 0.000001 Then

GoTo A14

Else

Wg = Wgascal(IJ)

GoTo A7

End If

A14:

'Print characteristic parameter

Set dataArea = Worksheets("solubility").Range("A1")

dataArea.Cells(25 + IJ, 4) = Wgascal(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 9) = Trd(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 10) = Prd(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 11) = Drd(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 12) = D(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 13) = m1cal(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 2) = Co2den(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 6) = CPpure(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 7) = term1(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 8) = term2(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 18) = fm1(IJ)

dataArea.Cells(25 + IJ, 19) = xf1(IJ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

'input initial value of alkane weight, Wal

Wg = dataArea.Cells(24, 3).Value

Next IJ

End Sub



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ค่าความหนืดของผสมจากการทำนายด้วยแบบจำลอง Friction Theory และ
ข้อมูลความหนืดที่ได้จากเครื่องวัดความหนืด (Viscometer)

ตารางที่ ข-1 แสดงค่าความหนืดที่ได้จากทดลอง (η_{Exp})และทำนายด้วยแบบจำลอง

Friction theory (η_{cal}) ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ 40 °C

P (MPa)	L (-)	X1 (Exp) (g gas/g Polymer)	X1 (cal) (g gas/g Polymer)	Vmix (cm ³ /mol)	η (Exp) (mPa.s)	η (cal) (mPa.s)
0.12	2.06	-	0.0000	2016.67	342.14	342.14
1.00	-	-	0.0195	1131.49	-	235.35
2.00	-	-	0.0391	784.61	-	186.98
2.30	1.90	-	-	718.34	283.25	175.49
3.00	-	-	0.0587	-	-	-
3.17	-	0.0597	0.0620	-	-	-
4.00	-	-	0.0780	486.69	-	128.01
4.50	-	0.0876	0.0876	-	-	-
5.00	-	-	0.0970	410.52	-	109.60
5.49	1.29	-	-	382.00	112.84	102.34
6.00	-	-	0.1151	356.95	-	95.81
6.23	-	0.1166	0.1190	-	-	-
7.00	-	-	0.1317	318.66	-	85.66
8.00	-	-	0.1455	292.44	-	78.86
8.65	1.17	-	-	286.49	88.00	78.33
8.87	-	0.1534	0.1496	-	-	-
9.00	-	-	0.1500	284.70	-	78.55
10.00	-	-	0.1527	280.20	-	79.36
11.00	-	-	0.1550	276.28	-	80.32
11.51	1.12	-	-	274.45	79.88	80.85
12.00	-	-	0.1572	272.77	-	81.38
13.00	-	-	0.1592	269.56	-	82.50
14.00	-	-	0.1611	266.59	-	83.68
14.58	1.11	-	-	264.95	77.55	84.39
15.00	-	-	0.1630	263.81	-	84.91
16.00	-	-	0.1647	261.21	-	86.17
17.00	-	-	0.1663	258.75	-	87.46
18.00	-	-	0.1679	256.42	-	88.78
19.00	-	-	0.1695	254.21	-	90.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เฉพาะที่องค์กรของคุณเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์อื่นนอกเหนือจากนี้

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

20.00	-	-	0.1710	252.10	-	91.49
21.00	-	-	0.1724	250.08	-	92.88
22.00	-	-	0.1738	248.15	-	94.30
23.00	-	-	0.1751	246.30	-	95.73

ตารางที่ ข-2 แสดงค่าความหนืดที่ได้จากทดลอง (η_{Exp})และทำนายด้วยแบบจำลอง

Friction theory (η_{cal}) ที่ความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิคงที่ 60 °C

P (MPa)	L (-)	X1 (Exp) (g gas/g Polymer)	X1 (cal) (g gas/g Polymer)	Vmix (cm ³ /mol)	η (Exp) (mPa.s)	η (cal) (mPa.s)
0.12	1.48	-	0.0000	2138.53	161.94	162.10
1.00	-	-	0.0156	1397.39	-	113.07
2.00	-	-	0.0310	1009.22	-	91.80
2.28	1.25	-	-	935.79	106.58	87.35
2.39	-	0.0344	0.0370	-	-	-
3.00	-	-	0.0463	-	-	-
4.00	-	-	0.0614	651.52	-	66.64
4.06	-	0.0597	0.0623	-	-	-
5.00	-	-	0.0760	555.66	-	57.54
5.63	1.04	-	-	509.75	67.53	52.58
5.77	-	0.0876	0.0869	-	-	-
6.00	-	-	0.0901	486.36	-	49.87
7.00	-	-	0.1035	434.73	-	43.40
8.00	-	-	0.1158	395.71	-	38.00
8.09	0.89	-	-	392.62	44.72	37.55
8.19	-	0.1166	0.1180	-	-	-
9.00	-	-	0.1268	366.28	-	33.58
10.00	-	-	0.1360	344.77	-	30.14
10.43	-	0.1474	0.1392	-	-	-
11.00	-	-	0.1428	330.29	-	27.69
11.12	0.85	-	-	329.00	38.85	27.47
12.00	-	-	0.1474	320.95	-	26.04
12.11	-	0.1534	0.1479	-	-	-
13.00	-	-	0.1511	313.98	-	24.76
14.00	-	-	0.1542	308.20	-	23.65
14.20	0.84	-	-	307.12	37.99	23.44
15.00	-	-	0.1569	303.16	-	22.65
16.00	-	-	0.1595	298.64	-	21.73
17.00	-	-	0.1619	294.53	-	20.87
18.00	-	-	0.1641	290.74	-	20.05

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

19.00	-	-	0.1662	287.22	-	19.26
20.00	-	-	0.1682	283.93	-	18.51
21.00	-	-	0.1702	280.84	-	17.78
22.00	-	-	0.1720	277.92	-	17.07
23.00	-	-	0.1738	275.16	-	16.39



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล อลิฟ ดือเร๊ะ

วันเดือนปีเกิด 19 มีนาคม 2530

อีเมลล์ a.duereh@gmail.com



ประวัติการศึกษา

คุณวุฒิ	ปีที่สำเร็จการศึกษา	ชื่อสถานศึกษา
วศ. บ.สาขาวิศวกรรมเคมี	2552	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประสบการณ์ในการทำงาน

ฝึกงานที่บริษัทไทยออยส์ จำกัด (มหาชน) ระหว่างวันที่ 1 เมษายน – 31 พฤษภาคม 2551

ผลงานวิชาการ

- อลิฟ ดือเร๊ะ, โชคชัย บุญช่วยและสุรัตน์ อารีรัตน์ “การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยไอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 19, ตุลาคม 2552, หน้า 390-393.
- อลิฟ ดือเร๊ะและสุรัตน์ อารีรัตน์ “การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคคลื่นไมโครเวฟเหนี่ยวนำความร้อน” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 20, พฤศจิกายน 2553, หน้า 82.
- อลิฟ ดือเร๊ะ, กวิน โนคำ, ญัฐพัชร์ ภิรมย์กิจ, พิชาณัฐ องค์กรตระกูล “การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยเทคนิคคลื่นไมโครเวฟเหนี่ยวนำความร้อน” วิศวกรรมลาดกระบัง, ฉบับที่ 3, กันยายน 2554

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้