

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปริญญานิพนธ์

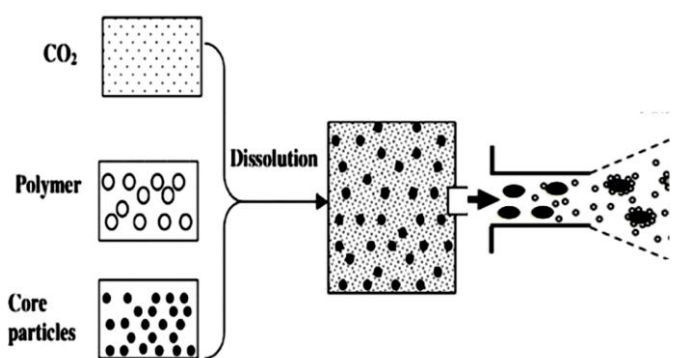
โดยทั่วไปยางธรรมชาติ (Natural Rubber) [1] หรือยางดิบไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและมีสมบัติทางกายภาพที่ไม่เสถียร โดยยางดิบจะอ่อนตัวและเหนียวที่อุณหภูมิสูง แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำและสามารถถูกละลายได้ด้วยตัวทำละลายทั่วไป ด้วยเหตุนี้ก่อนที่จะนำยางดิบไปใช้งานจึงต้องปรับปรุงสภาพของยางธรรมชาติโดยการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ซึ่งนิยมใช้กำมะถัน (Sulphur) เป็นสารเชื่อมโยง (Crosslinking agent) หรือสารคงรูปในปริมาณทั่วไปประมาณ 2 - 4 ส่วนในยาง 100 ส่วน (2 - 4 PHR) ช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงภายในโครงสร้างของยางด้วยกำมะถันเป็นยางคงรูปหรือยางวัลคาไนซ์ ทำให้ได้โครงสร้างโมเลกุลของยางที่เชื่อมโยงเป็นโครงสร้างตาข่ายทั้งสามมิติ ส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์มีความเสถียรทางรูปร่าง มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่นสูงและมีความทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนและสารเคมีได้ดี แต่เนื่องจากกำมะถันที่เติมในยางธรรมชาติไม่ไวต่อการทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเร่งปฏิกิริยาและต้องทำการผสมกำมะถันกับยางธรรมชาติในอุณหภูมิที่กำมะถันเกิดการหลอมเหลว เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวให้ดีขึ้น ในยางผสมสูตร นอกจากนี้การเติมกำมะถันในยางธรรมชาติดังกล่าวมักจะเกิดการบลูม (Blooming) ของกำมะถันในยางผสมสูตรหรือปรากฏการณ์ที่กำมะถันและสารเคมีที่เป็นส่วนผสมในยางเกิดการแพร่ขึ้นมาที่พื้นผิวและเกิดการตกผลึกกลายเป็นคราบของสารเคมีอยู่บนพื้นผิวของยาง ซึ่งการบลูมดังกล่าวส่งผลต่อประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ของยางทำให้สมบัติของยางคงรูปลดลง

กำมะถันอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากอะตอมของกำมะถันจำนวนมากเรียงต่อกัน มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Polymeric Sulphur) ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวส่งผลให้กำมะถันไม่ละลายและแพร่ในยางหรือเรียกว่ากำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) ซึ่งช่วยป้องกันการบลูมของยางในขั้นตอนการวัลคาไนเซชัน ทำให้ IS ดังกล่าวมีราคาแพงกว่ากำมะถันทั่วไปมากกว่า 20 เท่า โดยทั่วไปการเตรียมกำมะถันที่ไม่ละลาย นิยมใช้การชุบแข็ง (Quenching) เพื่อยึดจับโครงสร้างของกำมะถันให้มีลักษณะคล้ายพอลิเมอร์ โดยการชุบแข็งเป็นกระบวนการที่มีข้อจำกัดเนื่องจากมีปัญหาของการแตกหักของโครงสร้างกำมะถันที่ยึดจับกันหรือการคืนสภาพของโครงสร้างเป็นกำมะถันที่ละลาย (Soluble Sulphur, SS) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกำมะถันที่มีโครงสร้างที่เสถียรในลักษณะที่มีจำนวนอะตอมของกำมะถันจำนวน 8 อะตอมภายในโมเลกุล หรือ S_8

จากข้อด้อยในข้างต้นของการใช้กัมมะถันเป็นสารคงรูปร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นความท้าทายนักวิจัยด้านเทคโนโลยีในการปรับปรุงให้กัมมะถันสามารถกระจายตัวได้ดีและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อลดปริมาณการใช้สารตัวเร่ง ซึ่งโดยส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างอันตรายเมื่อตกค้างในยางผสมและในระหว่างการผลิตยาง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปัจจุบันยังมีราคาค่อนข้างแพงและมีความจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศเกือบทั้งหมด ดังนั้นการพัฒนาปรับปรุงกัมมะถันให้สามารถในการกระจายตัวและแพร่ได้ดีในยางธรรมชาติ รวมทั้งเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันในยางผสมสูตรจะมีส่วนช่วยทำให้ลดปริมาณการใช้สารเร่งปฏิกิริยาและปริมาณกัมมะถันที่ต้องเติมในยางผสมสูตร จึงเป็นประเด็นที่มีความท้าทายและเป็นนวัตกรรมที่น่าสนใจ จากการทดลองในเบื้องต้นภายในกลุ่มวิจัยการใช้ประโยชน์คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต พบว่าการผสมกัมมะถันกับแว็กซ์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) [2,3] มีส่วนช่วยปรับปรุงพื้นผิวของกัมมะถันในลักษณะของกระบวนการเอนแคปซูเลชัน (Encapsulation) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการเคลือบผิวในลักษณะการบรรจุหรือห่อหุ้มสารแกนกลาง (Core) ไว้ภายในแคปซูลหรือห่อหุ้มด้วยสารที่สามารถก่อตัวเป็นผนังหรือเปลือกหุ้ม (Shell) โดยการยึดเกาะกันดังกล่าวนี้จะช่วยควบคุมอัตราการปลดปล่อยสารออกจากแคปซูล และโครงสร้างแบบ Encapsulation ดังกล่าวจะช่วยรักษาเสถียรภาพของสาร การประยุกต์ใช้กระบวนการดังกล่าวยังสามารถเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กหรือไมโครสเฟียร์เอนแคปซูเลชันของกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax-Microencapsulation, SP-M) ลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็กกระดกไมครอน ทำให้กัมมะถันมีพื้นที่ผิวมากและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ลดการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา ผลจากการใช้แว็กซ์เป็นแกนกลางจะช่วยทำให้เกิดการผสมและกระจายตัวที่ดีในขั้นตอนการผสมร่วมกับยางธรรมชาติอีกด้วย นอกจากนี้การลดปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาและกัมมะถันในสูตรการผลิตยาง ก็มีส่วนช่วยสร้างสภาพแวดล้อมที่ดีขึ้น เพราะเมื่อนำผลิตภัณฑ์ยางโดยเฉพาะอย่างยิ่งยางรถยนต์ที่หมดสภาพการใช้งานมากำจัดหรือผ่านกระบวนการเผาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงก็จะมีปริมาณปนเปื้อนกัมมะถันที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมลดน้อยลงอีกด้วย

ปัจจุบันมีการประยุกต์นำเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) [2,3] มาใช้ในการ Encapsulation หรือเทคนิค RESS-Microencapsulation ซึ่งเทคนิค RESS เป็นเทคนิคในการลดขนาดอนุภาคหรือเตรียมอนุภาคขนาดเล็กในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรที่มีช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคแคบ และสามารถควบคุมลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคได้ รวมทั้งมีขั้นตอนของกระบวนการไม่ซับซ้อน ซึ่งเทคนิค RESS ดังกล่าวนิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, scCO₂) [3] ภายในระบบ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นสารที่มีจุดวิกฤตต่ำ ไม่ติดไฟ ราคาถูกก่อให้เกิดมลภาวน้อย กำจัดออกจากระบบง่ายด้วยการระเหยกลายเป็นไอ และเป็นการใช้ CO₂ ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

ก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม เทคนิค RESS-Microencapsulation มีกลไกสำคัญ คือ สารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มที่มีความหนาแน่นมากกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านล่างของระบบ) จะต้องมีความสามารถในการละลายในของไหลเหนือวิกฤตที่เป็นตัวทำละลายและเป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิมิตัว (Saturated Homogeneous Solution) ที่ความดันสูง หลังจากนั้นฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวผ่านรูขนาดเล็กหรือท่อฉีดอย่างรวดเร็วและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างของไหลเหนือวิกฤตกับสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้ม การแยกวัฏภาคนี้เกิดจากความสามารถในการละลายของสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มในของไหลเหนือวิกฤตที่ลดลงเนื่องจากการฉีดพ่นผ่านท่อหรือหัวฉีดไปยังสภาวะที่มีความดันต่ำ โดยระหว่างการแยกวัฏภาคหรือการเกิดอนุภาคสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มจะเกิดการถ่ายเทมวลสารในระหว่างการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของสาร เกิดการห่อหุ้มล้อม ระหว่างสารทั้งสอง หรือ Encapsulation กระบวนการ RESS-Microencapsulation แสดงได้ดังรูปที่ 1.1 [4,5] ปัจจุบันมีการวิจัยอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในกระบวนการเอนแคปซูเลชัน ซึ่งยังไม่สามารถอธิบายอิทธิพลของสภาวะในการดำเนินการต่อปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน จึงกระตุ้นให้เกิดความพยายามในการวิจัยเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้อย่างถูกต้องและชัดเจนมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 1.1 กระบวนการ RESS-Microencapsulation [4,5]

ดังนั้นงานปริญญาานิพนธ์นี้จึงได้ศึกษาและออกแบบกระบวนการ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ ฉีดพ่นสารละลายระหว่างพาราฟินแว็กซ์ กำมะถัน และคาร์บอนไดออกไซด์ไปยังสารละลายกลุ่ม Anti-Solvent เพื่อเตรียม SP-M ระหว่างกำมะถันร่วมกับแว็กซ์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปิโตรเลียมเป็นสารที่มีความเสถียรตัวสูงและนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติเพื่อประโยชน์ในการพัฒนากระบวนการเอนแคปซูเลชัน ซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบผิวอนุภาคขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มมูลค่าของกำมะถันและแว็กซ์และกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักของประเทศ ช่วยลดการนำเข้าสารกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์

1.2.1) เพื่อศึกษาปัจจัยและอธิบายอิทธิพลของสภาวะในการดำเนินการต่อกระบวนการและปรากฏการณ์ในเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2

1.2.2) เพื่อออกแบบกระบวนการ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 ในระดับห้องปฏิบัติการทดลอง

1.2.3) เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวและโครงสร้างของ SP-M ที่เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2

1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์

1.3.1) ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M ที่เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation โดยการใช้หัวฉีดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.58 mm ฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 90 °C

1.3.2) การศึกษาผลของสภาวะอิมพัลส์ของการละลายต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.3) การศึกษาผลของระยะเวลาเข้าสู่สมดุลการละลายเป็นเวลา 20, 40, 60, 90 และ 120 min ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.4) ศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของพาราฟินแว็กซ์ต่อกัมมะถัน 1.0: 0.5, 1.0: 0.7, 1.0: 1.0 และ 1.0: 1.5 ตามลำดับ ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.5) ศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.6) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

1.3.7) วิเคราะห์สัดส่วนสารเชิงปริมาณของสารบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX)

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 การนำไปใช้เชิงพาณิชย์

1.4.1.1) สามารถพัฒนาขั้นตอนและวิธีการเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กในลักษณะ Encapsulation ของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันหรือ SP-M ในระดับห้องทดลองด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ เพื่อเป็นทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าของปิโตรเลียมแว็กซ์ และกำมะถัน ช่วยกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาคุณภาพยางธรรมชาติซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักของประเทศ

1.4.1.2) สามารถเตรียม SP-M ที่มีสมบัติที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งในกระบวนการวัลคาไนเซชันยางธรรมชาติ เพื่อประโยชน์ในการพัฒนามูลค่าเชิงพาณิชย์แก่อุตสาหกรรมยางธรรมชาติภายในประเทศ และลดการนำเข้าผลิตภัณฑ์สารตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกประเทศ

1.4.2 การก่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน

1.4.2.1) สามารถพัฒนากระบวนการเตรียม SP-M ที่มีประสิทธิภาพมีสมบัติและมีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งหรือสารผสม เพื่อประโยชน์ในการพัฒนามูลค่าเชิงพาณิชย์แก่อุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยางและอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบผิวอนุภาคขนาดเล็ก เป็นต้น

1.4.2.2) สามารถประยุกต์ใช้ $scCO_2$ โดยเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมในกระบวนการเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก กระบวนการเคลือบผิวหรือปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก

1.4.3 ประโยชน์ในด้านองค์ความรู้และงานวิจัย

1.4.3.1) นวัตกรรมเตรียมอนุภาค SP-M เพื่อประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ ซึ่งจะช่วยกระตุ้นให้เกิดการวิจัยด้านการพัฒนาคุณภาพของยางธรรมชาติซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักภายในประเทศเพิ่มมากขึ้น

1.4.3.2) สามารถอธิบายปรากฏการณ์ของ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ เพื่อประโยชน์ในเชิงวิชาการและการพัฒนาต่อยอดนวัตกรรมในอนาคตได้