

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จุดมุ่งหมายหลักของการทดลองนี้คือ การค้นหาสารช่วยในการแปรรูปยางคอมพาวนด์ชนิดที่ทำให้สมบัติของยางคอมพาวนด์ใกล้เคียง หรือเทียบได้กับการใช้สารช่วยแปรรูปอะโรมาติก ซึ่งจากการวิจัยที่มีรายงานแล้ว และพบว่ามีการนำน้ำมันพืชซึ่งเป็นสารชนิดเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์มาใช้ในสูตรยางคอมพาวนด์ (Kundu, 1999, Kundu and Kukreja, 2002, Kukreja, 2003) พบว่าน้ำมันพืชทำหน้าที่เป็นได้ทั้ง plasticizer และ coupling agent และให้สมบัติที่ดีต่อยางคอมพาวนด์หลายประการ จึงได้ออกแบบการสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ โดยเตรียมจากสเตียริลแอลกอฮอล์กับกรดอะโรมาติก จากเดิมได้ตั้งใจที่จะเตรียมสเตียริลแอลกอฮอล์ซึ่งเตรียมได้ง่ายจากปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยตรงของน้ำมันพืชชนิดที่ประกอบด้วย กรดไขมันซึ่งมีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอม แต่เนื่องจากพบว่าสเตียริลแอลกอฮอล์หาซื้อง่ายและราคาถูก จึงใช้สเตียริลแอลกอฮอล์ที่ซื้อได้ตามท้องตลาดเป็นสารตั้งต้น สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่เตรียมขึ้นนั้นมีโครงสร้างในส่วนที่เป็นสายโซ่ยาวของสเตียริล เป็นส่วนที่ไม่มีขั้วซึ่งจะเข้ากันได้ดีกับโมเลกุลของยาง และส่วนที่เป็นอะโรมาติกซึ่งมีไพอิเล็กตรอน ( $\pi$  electrons) หมุนอยู่ในวงอะโรมาติกจะสามารถเกิดพันธะเชื่อมโยงกับพันธะคู่ในโมเลกุลของยาง รวมทั้งเขม่าดำ และหมู่เอสเทอร์ซึ่งมีความเป็นขั้วเล็กน้อยจะเข้ากันได้ดีในยางคอมพาวนด์คล้ายกับการใช้น้ำมันพืช และไม่มีผลต่อการวัลคาไนซ์ในยางคอมพาวนด์

อะโรมาติกเอสเทอร์โดยปกติไม่เป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิตจึงเป็นที่น่าสนใจในการนำมาใช้ทดแทนสารอะโรมาติกเพื่อเป็นสารช่วยในการแปรรูปในสูตรยางคอมพาวนด์ ซึ่งการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ และสมบัติก่อนและหลังการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์จากการใช้เป็นสารช่วยในการแปรรูปสรุปได้ดังต่อไปนี้

#### 5.1 การศึกษาสภาวะที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ โดยเริ่มจากการศึกษาการสังเคราะห์สเตียริลเบนโซเอต พบว่าการสังเคราะห์สเตียริลเบนโซเอตจากเบนโซอิลคลอไรด์กับสเตียริลแอลกอฮอล์ถึงแม้ว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณสูงมาก แต่ก็มีส่วนที่

ยุ่งยากและลงทุนสูง จากการเลือกใช้สารตัวเร่งชนิดต่างๆ พบว่าการใช้เกลือโลหะไม่สามารถทำได้ เนื่องจากปฏิกิริยาเตรียมในสภาวะหลอมของสารตั้งต้น ทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้ จากการทดลองใช้เกลือของโลหะที่ละลายในกรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นสารตัวเร่ง พบว่าให้ผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นเพียงอย่างเดียวเล็กน้อย ส่วนการเลือกใช้สารตัวเร่งกรดชนิดอื่นๆ ก็ให้ผลไม่ดีเท่าการใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น การทดลองนี้ทำในสภาวะหลอมเหลวของสารตั้งต้นผสมซึ่งมีรายงานน้อยมาก สภาวะที่กรดเบนโซอิกหลอมรวมกับสเตียริลแอลกอฮอล์อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 80°C อัตราส่วนระหว่างกรดเบนโซอิกต่อสเตียริลแอลกอฮอล์คือ 1:1 ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (36% W/V) 15% โดยน้ำหนักเทียบกับกรดอะโรมาติก และใช้เวลาทำปฏิกิริยารวม 3 ชั่วโมง สภาวะเดียวกันนี้ได้นำไปใช้ในการสังเคราะห์อะโรมาติกเอสเทอร์อีก 4 ชนิด ซึ่งสภาวะที่ได้จากการทดลองสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด แสดงดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ทั้ง 5 ชนิด

Stearyl aromatic esters	Ratio*	Catalyst**	Temperature (°C)	Time (hrs)	Production yield (%)
Stearyl benzoate (SB)	1:1	15	80±2	3	86.68
Distearyl phthalate (DP)	1:2	15	80±2	3	88.69
Stearyl biphenyl-4- carboxylate (SBC)	1:1	15	90±2	3	87.88
Stearyl 1-naphthoate (SN)	1:1	15	90±2	3	90.02
Stearyl anthracene-9- carboxylate (SAC)	1:1.5	30	100±2	6	32.21

\*Ratio : aromatic acid: stearyl alcohol

\*\*Catalyst : conc.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (percentage of aromatic acid)

จากตารางที่ 5.1 สภาวะของปฏิกิริยา กรณีของไดสเตียริลพทาเลต (DP) มี 2 หมู่เอสเทอร์จึงต้องใช้สเตียริลแอลกอฮอล์ 2 โมลต่อกรด 1 โมล ส่วนกรณีของสเตียริลแอนทราซีน 9 คาร์บอกซิเลต (SAC) เนื่องจากโครงสร้างเป็นวงเบนซีน 3 วงต่อกัน ทำให้เกิดปฏิกิริยายาก มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูง จึงเกิดปฏิกิริยาไม่คืนักและให้สารอื่นๆ จากปฏิกิริยาข้างเคียงอีกด้วย สภาวะ

ที่ให้ผลดีที่สุดเมื่อใช้สเตียริลแอลกอฮอล์ 1.5 โมลต่อกรด 1 โมล ให้ผลผลิตเพียง 32.21 เปอร์เซ็นต์ อีกทั้งราคายังสูงมากด้วย จึงไม่ได้ทำการศึกษาต่อ

การวิเคราะห์สูตรโครงสร้างของสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ทั้งหมดใช้ข้อมูลทางสเปกโทรสโกปีประกอบด้วย FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR และ MS ยืนยันความถูกต้องของสารทุกตัว

สภาวะการสังเคราะห์อะโรมาติกเอสเทอร์ดังตารางที่ 5.1 แสดงผลผลิตภัณฑ์ 86.68-90.02 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นค่าที่สูงพอที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมได้ต่อไป จึงได้เลือกสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ 4 ชนิด ไปทำการทดลองในสูตรยางคอมพาวนด์ ประกอบด้วย Stearyl benzoate (SB), Distearyl phthalate (DP), Stearyl biphenyl-4-carboxylate (SBC) และ Stearyl 1-naphthoate (SN)

## 5.2 การศึกษาอิทธิพลชนิดของสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ต่อสมบัติก่อนและหลังการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์

จากการศึกษาการใช้งานของสารช่วยแปรรูปที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด คือ Stearyl benzoate (SB), Distearyl phthalate (DP), Stearyl biphenyl-4-carboxylate (SBC) และ Stearyl 1-naphthoate (SN) เพื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ aromatic oil (DAE) และกรณีไม่ใช้น้ำมัน พบว่าการใช้สารช่วยในการแปรรูปที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด มีสมบัติก่อนการวัลคาไนซ์ ได้แก่ พลังงานการผสม ความหนืดมูนิ อุนท์สูงที่สุดท้ายของการผสม และการคลายตัวของความเค้นใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันอะโรมาติก และมีค่าต่ำกว่าการไม่ใช้น้ำมันเล็กน้อย

ส่วนพฤติกรรมการวัลคาไนซ์พบว่าการใช้สารช่วยในการแปรรูปชนิดสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด มีพฤติกรรมการวัลคาไนซ์ที่ใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันอะโรมาติก และเมื่อเทียบกับการไม่ใช้น้ำมันพบว่าการใช้สารช่วยแปรรูปจะมีค่าทอร์คต่ำสุด และค่าทอร์คสูงสุดที่น้อยกว่าการไม่ใช้น้ำมัน ความแตกต่างของค่าทอร์คสูงสุดกับค่าทอร์คต่ำสุดของยางคอมพาวนด์ที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปมีค่าต่ำกว่าการไม่ใช้น้ำมัน ส่วนสมบัติอื่นๆ ไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน

ส่วนสมบัติหลังการวัลคาไนซ์ พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึง ความสามารถในการยืดจนขาด และความสามารถในการคืนรูปหลังการกดของยางวัลคาไนซ์ที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปชนิดสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด มีค่าที่ใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันอะโรมาติก และมีค่าสูงกว่าการไม่ใช้น้ำมัน ค่ามอดูลัสที่ระยะยืด 300% ความแข็ง และ Glass transition temperature ของยางวัลคาไนซ์ ที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปชนิดสเตียริลอะโรมาติก

เอสเทอร์ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิด มีค่าที่ใกล้เคียงกัน และใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันอะโรมาติก และมีค่าน้อยกว่าการไม่ใช้น้ำมัน การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อแรงดึงภายหลังการบ่มเร่ง และการเปลี่ยนแปลงของความสามารถในการยึดจนขาดภายหลังการบ่มเร่งของยางที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปทั้ง 4 ชนิด มีค่าสูงกว่ายางที่ใช้น้ำมันอะโรมาติกและใกล้เคียงกับการไม่ใช้น้ำมัน ความต้านทานต่อการฉีกขาดของยางที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปชนิดสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ทั้ง 4 ชนิดมีค่าที่ใกล้เคียงกัน และมีค่าใกล้เคียงกับการไม่ใช้น้ำมันแต่มีค่าน้อยกว่าการใช้น้ำมันอะโรมาติก สมบัติความต้านทานต่อการสึกหรอของยางที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปทั้ง 4 ชนิด ให้ค่าที่ดีกว่าทั้งการใช้น้ำมันอะโรมาติกและการไม่ใช้น้ำมัน

### 5.3 การศึกษาอิทธิพลของการใช้สารต้านการเสื่อมต่อสมบัติก่อนและหลังการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์

จากการศึกษาอิทธิพลของการใช้สารต้านการเสื่อมต่อสมบัติก่อนและหลังการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวนด์ สูตรที่ใช้สารช่วยในการแปรรูปสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ชนิด Stearyl benzoate (SB) พบว่าการใช้สารต้านการเสื่อม 6PPD จะทำให้พลังงานที่ใช้ในการผสม ความหนืดมูนิ อูณหภูมิสุดท้ายของการผสม และการคลายตัวของความเค้นของยางคอมพาวนด์ มีค่าสูงขึ้น และทำให้พฤติกรรมการวัลคาไนซ์เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย

ส่วนสมบัติหลังการวัลคาไนซ์ พบว่าการใช้สารต้านการเสื่อม 6PPD ทำให้สมบัติด้านความต้านทานต่อแรงดึง มอดูลัสที่ระยะยืด 300% ความแข็ง ความต้านทานต่อการฉีกขาดลดลงเล็กน้อย แต่ทำให้ความสามารถในการยึดจนขาด ความต้านทานต่อการสึกหรอ ความสามารถในการคืนรูปหลังการกด การเปลี่ยนแปลงของความต้านทานต่อแรงดึงภายหลังการบ่มเร่ง และการเปลี่ยนแปลงของความสามารถในการยึดจนขาดภายหลังการบ่มเร่งของยางวัลคาไนซ์ มีสมบัติที่ดีขึ้น และให้ผลใกล้เคียงกับกรณีใช้น้ำมันอะโรมาติก

### 5.4 การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้สเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่ไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ (crude stearyl benzoate)

จากการศึกษาความเป็นไปได้ในการนำสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่สังเคราะห์มาใช้งานในรูปแบบที่ไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ โดยเปรียบเทียบระหว่างการใช้ Stearyl benzoate (SB) ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ กับ crude stearyl benzoate (crude SB) ที่ไม่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่ง

มีสเตียริลแอลกอฮอล์ 17% พบว่าการใช้ Stearyl benzoate (SB) กับ crude SB) ให้สมบัติโดยรวมใกล้เคียงกัน โดยที่ Stearyl benzoate (SB) ให้ผลดีกว่าเพียงเล็กน้อย ซึ่ง crude stearyl benzoate (crude SB) ที่ประกอบด้วย สเตียริลแอลกอฮอล์ 17% สามารถนำมาใช้ได้โดยไม่ต้องทำให้บริสุทธิ์ และสมบัติโดยรวมต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย จึงมีความเป็นไปได้ในการนำอะโรมาติกเอสเทอร์ไปใช้ โดยไม่ต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ในขั้นตอนสุดท้ายที่ทำการแยกสเตียริลแอลกอฮอล์ออกจากสเตียริลเบนโซเอต เพื่อลดต้นทุนในการใช้เชิงอุตสาหกรรม

จากการคำนวณเปอร์เซ็นต์ความเป็นอะโรมาติกของเอสเทอร์ทั้ง 4 ชนิดดังตารางที่ 4.6 ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นอะโรมาติกของ Stearyl benzoate, Distearyl phthalate, Stearyl biphenyl-4-carboxylate และ Stearyl 1-naphthoate เท่ากับ 20.59, 11.33, 34.00 และ 29.95 ตามลำดับ ความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์ความเป็นอะโรมาติก ไม่ได้ส่งผลให้มีความแตกต่างของสมบัติในทางคอมพิวเตอร์อย่างชัดเจน ยกเว้น Distearyl phthalate ซึ่งให้สมบัติด้อยที่สุด แต่ก็ไม่แตกต่างมากนัก เมื่อเปรียบเทียบโครงสร้างของเอสเทอร์ทั้ง 4 ชนิด Stearyl benzoate และ Distearyl phthalate มีวงเบนซีนเพียงวงเดียว ส่วน Stearyl biphenyl-4-carboxylate และ Stearyl 1-naphthoate มีวงเบนซีน 2 วง ทำให้เปอร์เซ็นต์อะโรมาติกมีมากกว่า สมบัติของยางคอมพิวเตอร์ทั้งก่อนและหลังการวัลคาไนส์ที่ใช้เอสเทอร์ต่างๆ ไม่แสดงความแตกต่างที่สอดคล้องกับเปอร์เซ็นต์ความเป็นอะโรมาติก

Stearyl benzoate (SB) เป็นอะโรมาติกเอสเทอร์ที่นับว่าเหมาะสมในการนำไปใช้ในทางคอมพิวเตอร์ เนื่องจากต้นทุนการผลิตต่ำที่สุด การเตรียมในสถานะหลอมเป็นการลดการใช้ตัวทำละลาย ลดความเป็นพิษของสารสู่สิ่งแวดล้อม ของเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาเป็นเพียงสารละลายกรด และไบคาร์บอเนตที่สามารถบำบัดได้ง่ายและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม สามารถขยายการผลิตในปริมาณที่สูงขึ้นเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ต่อไปได้

สารช่วยในการแปรรูปสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ชนิด Stearyl benzoate (SB) ถึงแม้ว่าจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีจุดหลอมเหลว 41.5-42.8 °C ระหว่างการผสมในทางคอมพิวเตอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของสารนี้ ทำให้มีการกระจายตัวในยางคล้ายคลึงกับน้ำมันอะโรมาติก สารนี้ให้สมบัติของยางคอมพิวเตอร์ที่ดีเทียบได้กับยางที่ใช้ น้ำมันอะโรมาติก (DAE) จากการทดลองทำในทางคอมพิวเตอร์ที่ใช้น้ำมันอะโรมาติกและสเตียริลอะโรมาติกเอสเทอร์ที่ 5 phr ตามมาตรฐาน ASTM D3184 อย่างไรก็ตามก็ยังมีสมบัติบางประการที่แตกต่างอย่างชัดเจน การใช้ Stearyl benzoate ในสูตรยางคอมพิวเตอร์จึงควรเลือกเฉพาะการใช้งานของยางคอมพิวเตอร์ที่ต้องการสมบัติที่เด่นชัด เช่น สมบัติต้านทานต่อการสึกหรอ เป็นต้น จึงมีความเป็นไปได้ในการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์ต่อไป