

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับแนวทางการเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ไม่มีวันหมด เพื่อการพัฒนาเป็นเทคโนโลยีแบบยั่งยืน (Sustainable technology) เริ่มมีความสำคัญสำหรับนำมาใช้ประโยชน์ทดแทนวัตถุดิบจากแหล่งปิโตรเคมีซึ่งมีแนวโน้มจะหมดลงในอนาคต โดยพบว่าเทคนิคการคัดแปรโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงและมีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวบนสายโซ่โมเลกุล [1] เป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจ ด้วยเหตุที่ว่ายางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของไอโซพรีนมอนอเมอร์ (Isoprene) จึงมีลักษณะเป็นสารประกอบอัลคีนซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัว เพราะมีพันธะคู่ (C=C) ที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นโครงสร้าง จึงส่งผลให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวได้ โดยจากผลการศึกษาก่อนหน้านี้พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันสามารถเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR) และหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (Carbonyltelechelic liquid natural rubber, CTNR) ที่ตำแหน่งปลายได้ [2, 3] และที่สำคัญยังพบว่ายางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวนั้นมีโครงสร้างเช่นเดียวกับ พอลิออล (Polyol) ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประเภทบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block copolymers) หรือใช้ผลิตสารประกอบพอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็น สารยึดติด สารเคลือบผิว และพอลิยูรีเทนโฟม [4] เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันพอลิออลนั้นต้องผลิตจากกระบวนการทางเคมีโดยใช้วัตถุดิบจากแหล่งปิโตรเลียมจึงทำให้มีแนวโน้มที่จะถูกใช้หมดลงในอนาคต เป็นเหตุทำให้มีราคาแพง และเป็นกระบวนการผลิตที่ไม่ยั่งยืน

เมื่อไม่นานมานี้ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางเกี่ยวกับการใช้ประโยชน์จากเทคโนโลยีของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) โดยนำไปใช้เป็นตัวทำละลายในการสกัดสารอินทรีย์ และเป็นตัวกลางในปฏิกิริยาเคมี [5] เพื่อทดแทนการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีความอันตรายและยากต่อการกำจัดโดยพบว่า SCF ที่น่าสนใจและมีการใช้งานอย่างแพร่หลายคือคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ซึ่งมีจุดเด่นคือเป็นสารที่ไม่ติดไฟ ไม่อันตราย สามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ที่สำคัญคือมีราคาที่ถูกลงและมีค่าสภาวะวิกฤตปานกลาง ($T_c = 31.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $P_c = 73.8\text{ bar}$) จึงทำให้ช่วยลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการ โดยส่วนมาก scCO₂ ถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมีเพื่อช่วยในการปรับปรุงโครงสร้างของพอลิเมอร์ เนื่องจากมีลักษณะ

และสมบัติเฉพาะคือ ค่าการละลายและการแพร่ที่ดีเข้าไปในพอลิเมอร์ และความสามารถเป็นพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizers) เพื่อช่วยทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นสามารถซึมเข้าไปเกิดปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ (Impregnation) ได้ อีกทั้งกระบวนการผลิต scCO_2 ทำได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนแปลงความดันและอุณหภูมิ ด้วยข้อดีของ scCO_2 ดังกล่าวจึงมีหลายงานวิจัยได้นำ scCO_2 ไปใช้เป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเช่น ลิโมนีน (Limonene) โอลิฟินส์ (Olefins) และยางธรรมชาติกับยางรถยนต์ เป็นต้น [6, 7] ดังนั้นจึงมีความน่าสนใจที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ที่ไม่อิ่มตัวโดยมี scCO_2 เป็นตัวกลางเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่

งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาวิธีการเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติ ด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลคล้ายกับพอลิออล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และปริมาณของสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของการแตกสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ จากนั้นจึงนำพอลิออลที่ได้ไปทำการเตรียมพอลิยูรีเทนและศึกษาลักษณะสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาวิจัยและพัฒนาวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) โดยประยุกต์ใช้กับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO_2)

1.2.2 เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนโดยใช้วัตถุดิบที่เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) ภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 120 bar ด้วยปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 10-30 phr อุณหภูมิ 60-80 °C

1.3.2 ทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ และ FT-IR และทำการตรวจวัดน้ำหนักโมเลกุลด้วยเครื่อง GPC

1.3.3 ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) ด้วยเทคนิคแบบ One-shot และทำการตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR ตรวจสอบเสถียรภาพเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง TGA

1.4 ประโยชน์ของการวิจัย

1.4.1 เป็นการวิจัยเพื่อเพิ่มมูลค่าของยางธรรมชาติซึ่งเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีอยู่มากในประเทศไทยให้สามารถใช้งานเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด

1.4.2 เพื่อเป็นแนวทางในการวิจัยและพัฒนายางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายซึ่งสามารถใช้ทดแทนพอลิเอสเตอร์ สำหรับใช้งานเกี่ยวกับการผลิตพอลิยูรีเทนต่อไป