

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

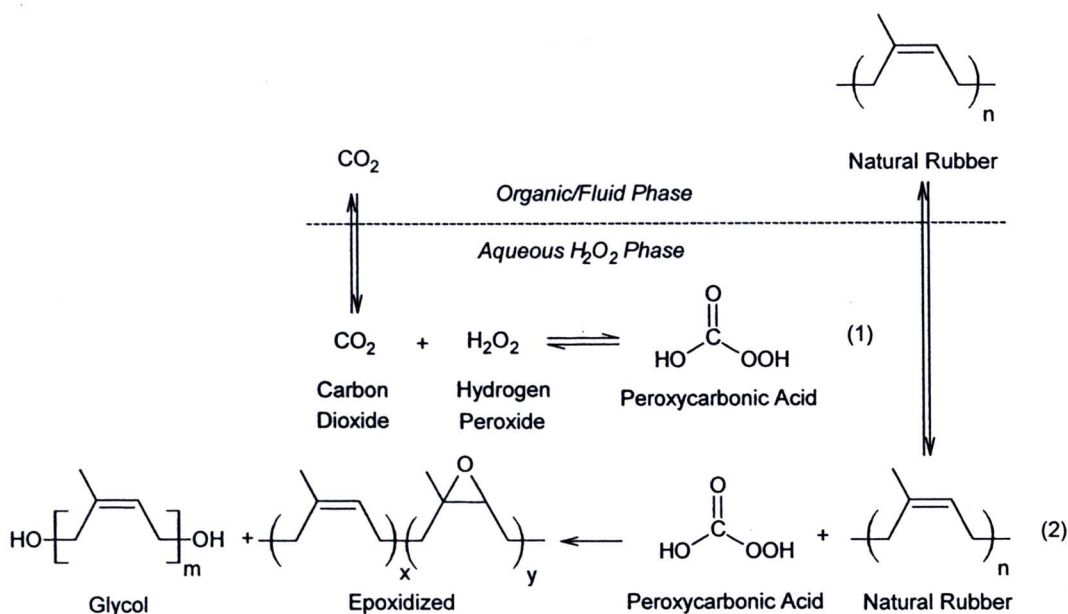


ปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเชิงเคมี (Chemical degradation) เพื่อเตรียมเป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) สำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ สำหรับในงานวิจัยนี้สามารถเตรียมได้จากสองขั้นตอนด้วยกัน โดยในขั้นตอนแรกเป็นการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO_2) และในขั้นตอนต่อมาเป็นการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวที่มีความเหมาะสมสำหรับการใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จาก HTNR ที่เตรียมได้อีกด้วย

ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ scCO_2

4.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวลในระบบสองวัฏภาค

เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ scCO_2 เกิดขึ้นในระบบสองวัฏภาค (Two phase system) ซึ่งประกอบด้วยวัฏภาคของ scCO_2 /toluene/NR และ H_2O_2 /H₂O ระบบนี้เกิดปฏิกิริยา in situ ระหว่าง scCO_2 และ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิก (peroxycarbonic acid) เข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลง และได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอีพอกไซด์และไกลคอล แสดงดังรูปที่ 4.1 ทั้งนี้เป็นไปได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวถูกยับยั้งด้วยปรากฏการณ์การส่งผ่านระหว่างองค์ประกอบที่ว่องไวในระบบสองวัฏภาคคือ ยางธรรมชาติและกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิก ซึ่งจากงานวิจัยของ Shane และคณะ [24] พบว่าการถ่ายเทมวลของ scCO_2 ไปยังวัฏภาค H_2O_2 /H₂O มีความรวดเร็วเป็นอย่างมากเมื่อปั่นกวนด้วยความเร็วรอบมากกว่า 260 rpm ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่มีการปั่นกวนที่ความเร็วรอบเท่ากับ 750 rpm ด้วยเหตุนี้ทำให้ไม่มีขีดจำกัดการถ่ายเทมวลของ scCO_2 แต่การถ่ายเทมวลของยางธรรมชาติไปยังบริเวณผิวสัมผัสของปฏิกิริยา (Reaction interface) หรือวัฏภาคที่มีน้ำ (Aqueous phase) จะเป็นตัวจำกัด และที่สำคัญค่าการละลายของกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิก ซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้วไปยังโมเลกุลไม่มีขั้วของระบบ scCO_2 /Toluene/NR นั้นมีค่าน้อยมาก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติจะเกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคหรือในวัฏภาคที่มีน้ำเท่านั้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันในระบบของงานวิจัยนี้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันว่องไวในปริมาณที่น้อยซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นจะอธิบายในหัวข้อถัดไป



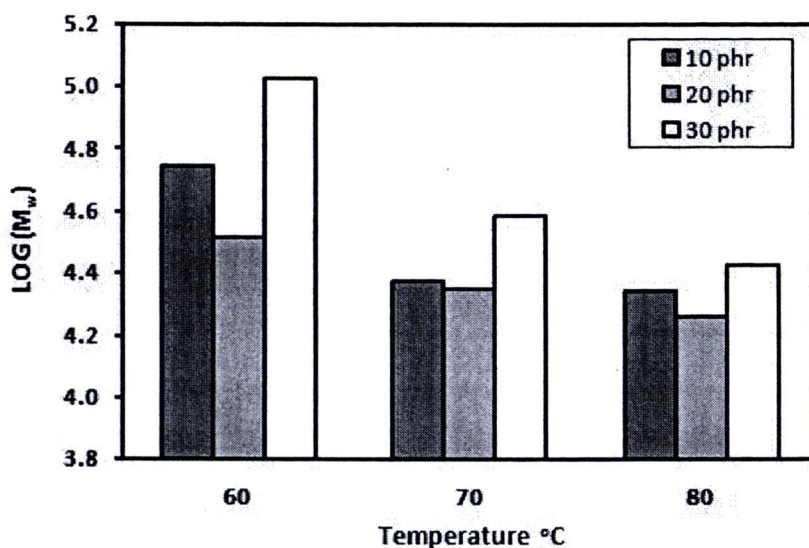
รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันในระบบสองวัฏภาคคือ $H_2O_2/H_2O - scCO_2/Toluene/NR$

4.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากการศึกษาผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 10, 20 และ 30 phr ต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางธรรมชาติในสารละลายโทลูอีนที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.02% w/v ซึ่งปฏิกิริยากระทำภายใต้สภาวะของ $scCO_2$ ควบคุมความดันของ CO_2 คงที่ 120 bar ควบคุมอุณหภูมิ 60, 70 และ 80 °C ระยะเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง พบว่าเมื่อปริมาณของสารออกซิไดซ์คือ H_2O_2 เพิ่มขึ้น จาก 10 เป็น 20 phr ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มลดลงจากยางธรรมชาติเริ่มต้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก H_2O_2 สามารถทำหน้าที่เป็นสารละลายโมเลกุลจนทำให้เกิดการแตกหักของสายโซ่โมเลกุล [11, 23] จึงส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.2 นอกจากนี้ยังอาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาระหว่าง $scCO_2$ และ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิกดังรูปที่ 4.1 (สมการที่ 1) แล้วจากนั้นกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิกซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ [24] เข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงพันธะคู่ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลลดลง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 เป็น 30 phr กลับสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลได้น้อยกว่าที่ 10 และ 20 phr อาจเนื่องมาจากเมื่อระบบมีปริมาณของ H_2O_2 มากเกินไปซึ่งจะเป็นเหตุให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ [7] เพราะฉะนั้นจึงพบว่าการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ปริมาณ 20 phr ที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิต่างๆ นั้นส่งผลให้ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลงเหลือน้อยกว่าที่ 10 และ 30 phr ดังนั้นเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยา

เป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับงานวิจัยนี้ ปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 ควรน้อยกว่า 30 phr



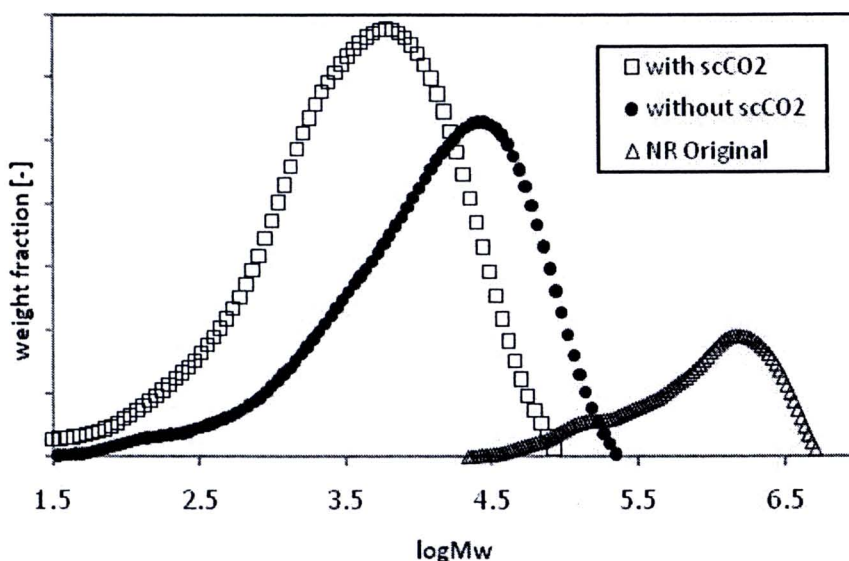
รูปที่ 4.2 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่เวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สภาวะ scCO_2

4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในกระบวนการออกซิเดชันเป็น 60, 70 และ 80 °C ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งพบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลทำให้โมเลกุลของ H_2O_2 สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดเรดิคอลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติได้มาก ในขณะเดียวกันอัตราการสลายตัวของ H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 60 - 80 °C นั้นเป็นไปตามสมการ $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ ซึ่งการสลายตัวดังกล่าวทำให้เกิดเป็นโมเลกุลของแก๊สออกซิเจน [10] เข้าทำปฏิกิริยากับเรดิคอลอิสระได้มากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิยังส่งผลให้อัตราการแพร่ของ scCO_2 เข้าไปในวัฏภาคของสารละลายยางธรรมชาติ ($\text{scCO}_2/\text{Toluene}/\text{NR}$) และวัฏภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) มีค่ามากขึ้น ทำให้มีโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของ H_2O_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก และเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติเกิดได้มาก เป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นตาม ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ที่อุณหภูมิ 80 °C จะปรากฏการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเหลือน้อยที่สุดโดยมีค่าอยู่ที่ $\bar{M}_w = 1.05 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$

4.2.3 ผลของการคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)

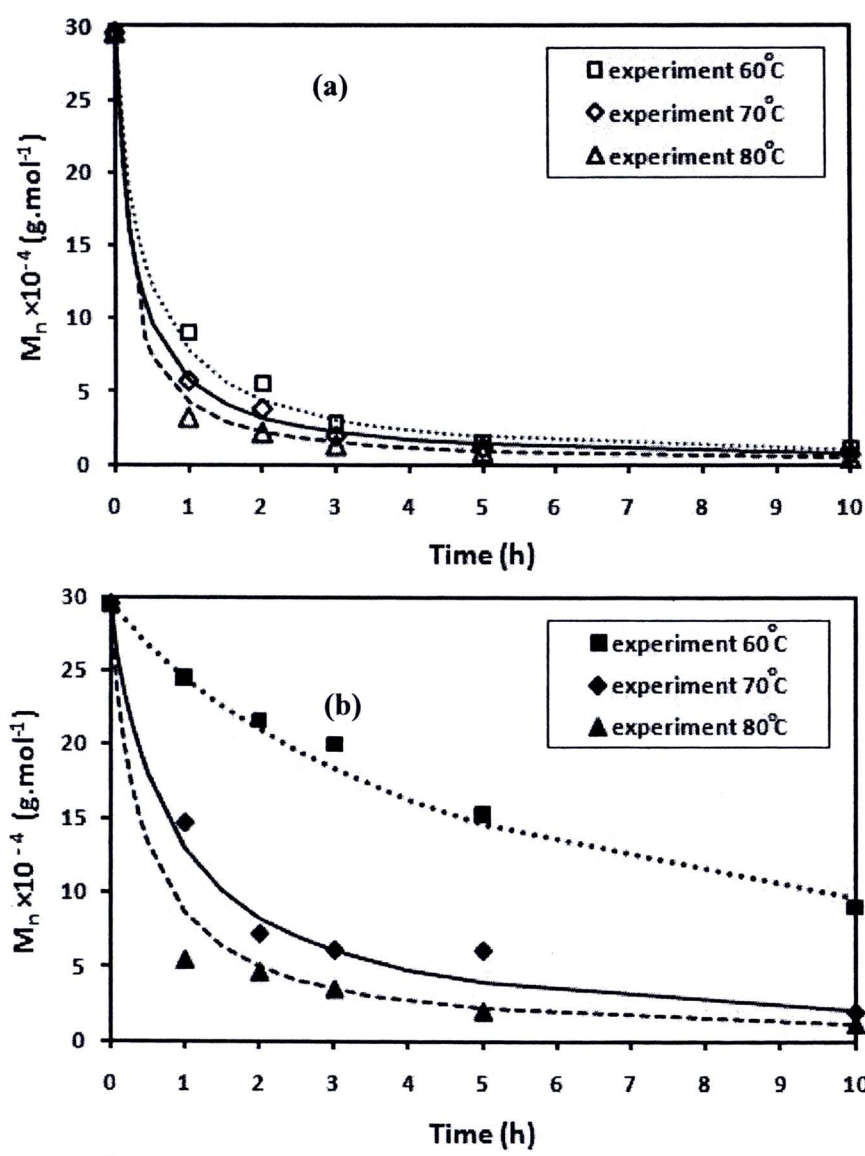
จากผลของ GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ เริ่มต้น และผ่านการออกซิเดชันด้วย H₂O₂ ปริมาณ 20 phr อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะมี scCO₂ และไม่มี scCO₂ เป็นเวลา 10 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.3 พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันในสภาวะมี scCO₂ นั้นมีโครมาโทแกรมที่เลื่อนไปทางซ้ายซึ่งบ่งชี้ถึงการมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ($\bar{M}_w$) เท่ากับ 1.05×10^4 g.mol⁻¹ ซึ่งน้อยกว่ากรณีที่ไม่มี scCO₂ ที่มี $\bar{M}_w$ เท่ากับ 3.58×10^4 g.mol⁻¹ นอกจากนี้กรณีมี scCO₂ ยังแสดงพีกของโครมาโทแกรมที่แคบซึ่งแสดงถึงค่าการกระจายแบบผสม (PDI) ที่ต่ำคือ 2.12 ซึ่งต่ำกว่ากรณีไม่มี scCO₂ ที่มี PDI เท่ากับ 2.95 ทั้งนี้จากความสัมพันธ์ดังกล่าว เป็นเหตุจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO₂ เข้าไปในโมเลกุลของยางธรรมชาติ [8, 9] อาจกล่าวได้ว่าเมื่อ scCO₂ ละลายเข้าไปในสารละลายยางธรรมชาติ (Toluene/NR) และสามารถซึมผ่านเข้าไปในพอลิเมอร์ เป็นเหตุให้โมเลกุลของยางธรรมชาติมีการเคลื่อนไหวได้มากกว่าปกติและเกิดการบวมตัว ส่งผลให้เกิดปรากฏการณ์ส่งผ่านของสารออกซิไดซ์ซึ่งเป็นโมเลกุลเล็กๆเข้าทำปฏิกิริยาได้เพิ่มมากขึ้น ทำให้การแตกหักของสายโซ่โมเลกุลแบบสุ่มด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H₂O₂ กับยางธรรมชาติเกิดได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO₂ ทั้งนี้จะสังเกตได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการออกซิเดชันตามขั้นตอนนี้ลดลงประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติ เริ่มต้นซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก ($\bar{M}_w$) เท่ากับ 1.23×10^6 g.mol⁻¹



รูปที่ 4.3 GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ที่ 20 phr H₂O₂ อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลา 10 ชั่วโมง

4.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองได้แสดงเปรียบเทียบผลของยางธรรมชาติที่ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ปริมาณ 20 phr ที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3, 5 และ 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะ $scCO_2$ พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลงสามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของปราณี และคณะ [12] ที่ได้ศึกษาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติ และพบว่าการลดลงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติเป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ความสัมพันธ์ที่เกิดขึ้นดังกล่าวสามารถอธิบายได้ด้วยจลนพลศาสตร์ของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติซึ่งได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2.5



รูปที่ 4.4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ($\bar{M}_n$) ที่ผ่านการออกซิเดชันที่เวลาต่างๆ
(a) สภาวะมี $scCO_2$ (b) สภาวะไม่มี $scCO_2$

4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

จลนพลศาสตร์การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยศึกษาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 และในสภาวะของ $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$ ที่ความเข้มข้นของ H_2O_2 20 phr ที่เวลาและอุณหภูมิต่างๆ ทำการทดสอบน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วย GPC ได้ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวน ($\bar{M}_n$) มีแนวโน้มที่ลดลงจากยางธรรมชาติเริ่มต้นเมื่อเวลาของการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.4

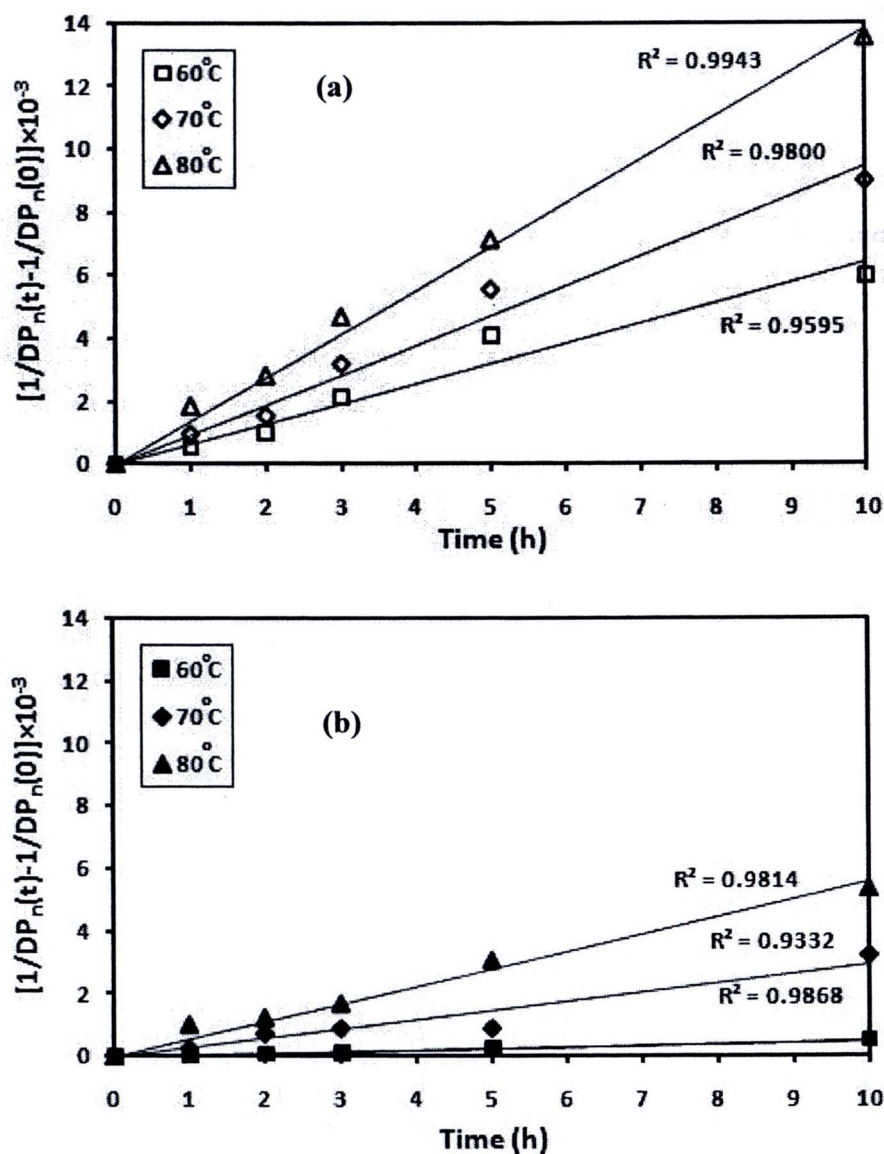
จากข้อมูลการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ลดลงนี้สามารถคำนวณองศาการสลายพอลิเมอร์ (DP_n) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนของยางธรรมชาติ ($\bar{M}_n$) ค่อน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำไฮโซพรีน ($M_{monomer} = 68 \text{ g.mol}^{-1}$) ดังสมการที่ 2.1 ซึ่งอธิบายไว้ในบทที่ 2

$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{monomer}} \quad (2.1)$$

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)} \right) = kt \quad (2.3)$$

จากนั้นจึงคำนวณหาค่าคงที่อัตรา (k) ของการสลายของยางธรรมชาติ ซึ่งแสดงได้ด้วยความสัมพันธ์ขององศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น ($DP_n(t_0)$) และที่เวลาใดๆ ($DP_n(t)$) เป็นฟังก์ชันของค่าคงที่อัตรา (k) และเวลา (t) ด้วยเทคนิคกฎอัตรารูปอินทิเกรต พบว่าปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากงานนี้วิจัยสอดคล้องกับปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลอันดับสอง แสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวดังสมการที่ 2.3 [7] ซึ่งยืนยันด้วยการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $1/DP_n(t) - 1/DP_n(t_0)$ เทียบกับเวลา (t) จะได้เป็นกราฟเส้นตรงแสดงดังรูปที่ 4.5

จากผลการวิเคราะห์นี้อาจกล่าวได้ว่าการทำปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยางธรรมชาติแบบมี $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$ นั้นได้ผลลัพธ์เป็นปฏิกิริยาอันดับสองเช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.5(a) และ 4.5(b) ตามลำดับ โดยค่าคงที่อัตราที่ได้จากความชันของกราฟที่ได้ซึ่งแสดงผลดังตารางที่ 4.2 ซึ่งสมการจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาอันดับสองดังกล่าวสามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์การลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ที่เกิดขึ้นในกระบวนการออกซิเดชันระหว่างยางธรรมชาติกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสภาวะ $scCO_2$ ได้ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าค่าคงที่อัตราในกรณีใช้ $scCO_2$ นั้นในแต่ละอุณหภูมิใกล้เคียงกัน และมากกว่ากรณีไม่มี $scCO_2$ ประมาณสิบเท่า แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า $scCO_2$ สามารถลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติได้ ในทางตรงกันข้ามกรณีไม่ใช้ $scCO_2$ พบว่าหากต้องการลดน้ำหนักโมเลกุลยางให้ได้มากต้องกระทำที่อุณหภูมิที่สูง อาจจะทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปได้เนื่องจากการสลายด้วยความร้อนที่มากเกินไป



รูปที่ 4.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายของ NR อันดับสอง (a) ในสภาวะมี $scCO_2$ (b) ในสภาวะไม่มี $scCO_2$

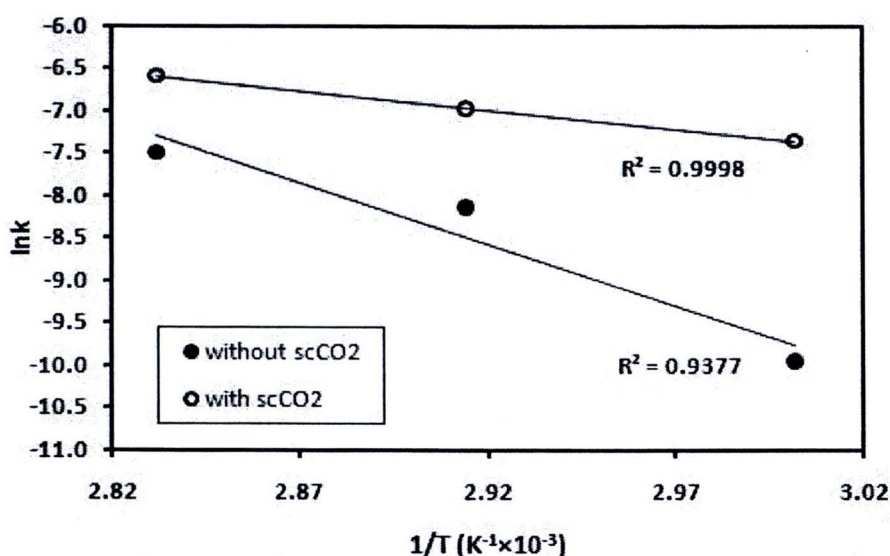
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยางธรรมชาติอันดับสอง

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่อัตรา (min^{-1})	
	มี $scCO_2$	ไม่มี $scCO_2$
60	1.07×10^{-5}	8.00×10^{-7}
70	1.57×10^{-5}	4.90×10^{-6}
80	2.30×10^{-5}	9.30×10^{-6}

จากนั้นนำค่าคงที่อัตราที่ได้ไปใช้ในการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการสลายพันธะของยางธรรมชาติจากความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสแสดงดังสมการที่ 4.1

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.1)$$

จากการพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(k)$ และ $1/T$ (K^{-1}) ทำให้สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ได้จากความชันของกราฟ ดังรูปที่ 4.6 ในสภาวะไม่มี $scCO_2$ และมี $scCO_2$ ได้เท่ากับ 120.50 และ 37.55 $kJ\ mol^{-1}$ ตามลำดับ ทั้งนี้สังเกตได้ว่าปฏิกิริยาที่มี $scCO_2$ ในระบบจะมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) น้อยกว่ากรณีไม่มี $scCO_2$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า $scCO_2$ นั้นมีส่วนช่วยทำให้ปฏิกิริยาการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติในงานวิจัยนี้ให้เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าแบบไม่มี $scCO_2$



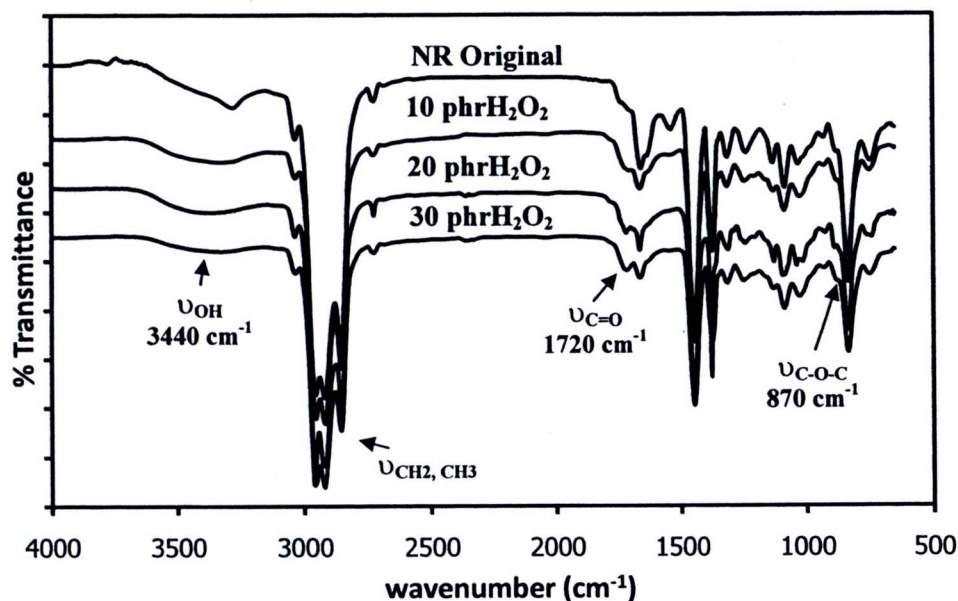
รูปที่ 4.6 ค่าคงที่อัตราจากสมการของอาร์เรเนียสภายใต้สภาวะมี $scCO_2$ และไม่มี $scCO_2$

4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย FT-IR

4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากผลของ FT-IR เปรียบเทียบระหว่างของยางธรรมชาติเริ่มต้นและผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ $scCO_2$ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.7 พบว่าปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ 3440 และ 870 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) และอีพอกไซด์ (C-O-C) ตามลำดับ [7] และมีการหายไปของสัญญาณหมู่พันธะคู่ (C=C) ที่สัญญาณ 1660 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยา อีพอกซิเดชันของ

กรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิกกับยางธรรมชาติ เกิดเป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่เอพอกไซด์และหมู่ไฮดรอกซิลดังแสดงในรูปที่ 4.1 (สมการที่ 1)



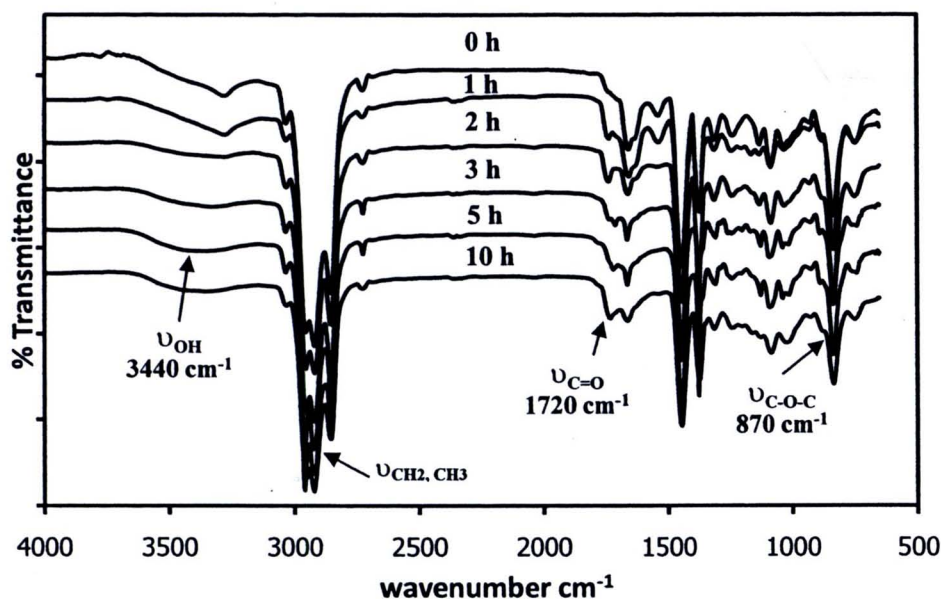
รูปที่ 4.7 ผลของความเข้มข้น H_2O_2 ต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้สภาวะ $scCO_2$

แต่อย่างไรก็ตามยังปรากฏมีสัญญาณที่ 1720 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล ($C=O$) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สามารถทำหน้าที่เป็นทั้งสารย่อยสลาย ส่งผลให้เกิดการเปิดวงเอพอกไซด์ และการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งทำให้เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย เป็นเหตุให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลได้ [3] ทั้งนี้จากอินฟราเรดสเปกตรัมจะสังเกตได้ว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 จาก 10 เป็น 20 phr แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ H_2O_2 เพิ่มขึ้นเป็น 30 phr จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อยลง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดเรดิคอลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไปจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ดังได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 4.2.1

4.3.2 ผลของระยะเวลาต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่เวลาต่างๆ ดังรูปที่ 4.8 พบว่ามีการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิลคาร์บอนิล และเอพอกไซด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3440 , 1720 และ 870 cm^{-1} ตามลำดับ และมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้นแปรผันตรงกับ

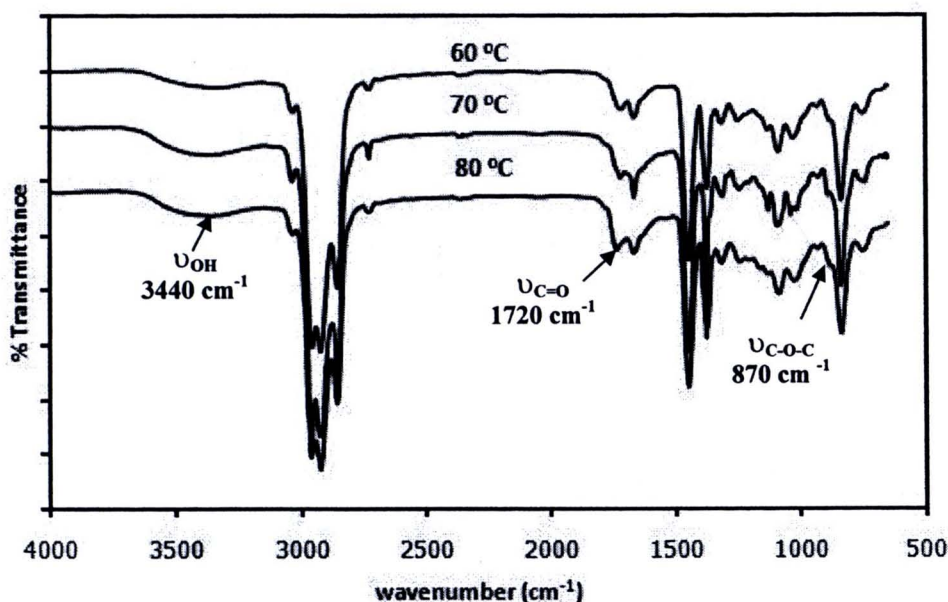
ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลงตาม ซึ่งสอดคล้องกับการอธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.2.4



รูปที่ 4.8 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ scCO_2

4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

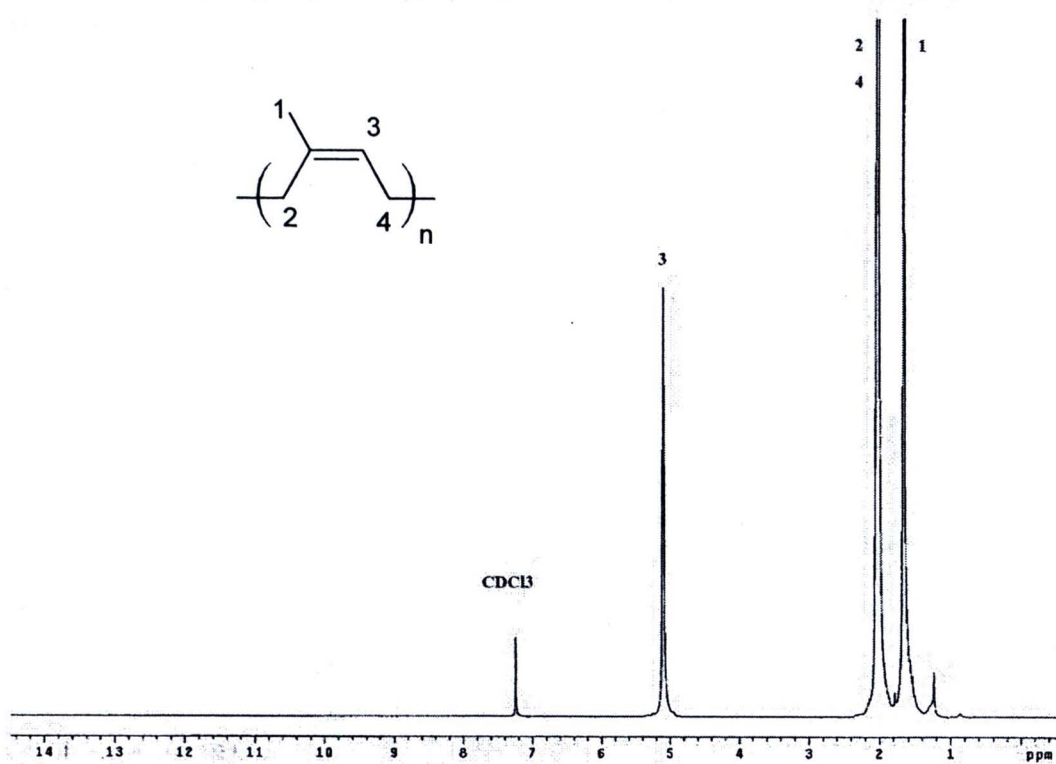
จากผลของอินฟราเรดสเปกตรัมเมื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ส่งผลต่อปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นดังรูปที่ 4.9 พบว่าการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3440, 1720 และ 870 cm^{-1} ตามลำดับ และมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของปริมาณหมู่ อีพอกไซด์ซึ่งได้จากการคำนวณด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ แสดงดังตารางที่ 4.2 ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารออกซิไดซ์และยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับค่าคงที่อัตราที่การเพิ่มขึ้นดังตารางที่ 4.1 และยังเป็นผลจากที่อุณหภูมิสูงจะทำให้อัตราการแพร่ของ scCO_2 เข้าไปในวัฏภาคของสารละลายยางธรรมชาติและวัฏภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และเกิดปฏิกิริยาเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติเกิดได้มาก เป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นขึ้นดังอธิบายไว้ในข้อที่ 4.2.2



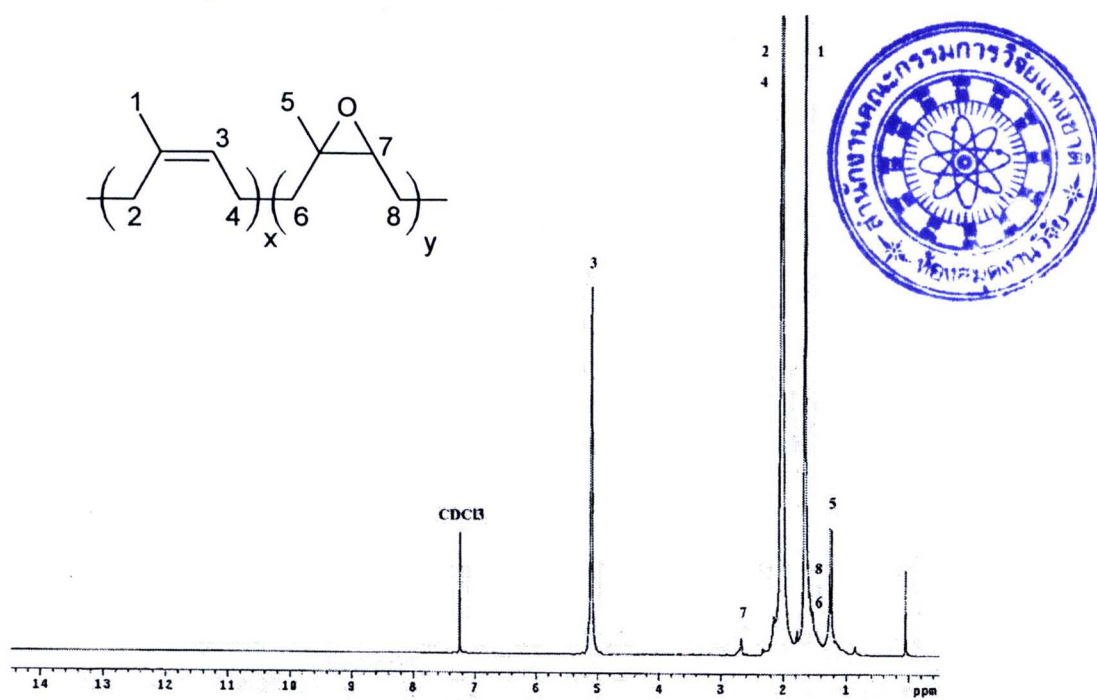
รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C ในสภาวะ scCO_2

4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย $^1\text{H-NMR}$

จากผลวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่างยางธรรมชาติเริ่มต้นซึ่งแสดงในรูปที่ 4.10 และยางธรรมชาติที่ผ่านการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้สภาวะ scCO_2 และความเข้มข้นของ H_2O_2 20 phr อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.11 ซึ่งจะเห็นการปรากฏอย่างชัดเจนของพีค 5.10 และ 2.70 ซึ่งแสดงถึงโปรตอนพันธะคู่ในโครงสร้างของ *cis*-1,4-polyisoprene และสัญญาณมีทิน (Methine) โปรตอนตำแหน่งติดกับวงอียอกไซด์ตามลำดับ และสัญญาณของหมู่เมทิลและเมทิลีนที่ตำแหน่งติดกับวงอียอกไซด์สังเกตจากสัญญาณที่ 1.26 และ 2.16 ตามลำดับ และที่ตำแหน่ง 1.67 และ 2.09 แสดงสัญญาณของเมทิลและเมทิลีนโปรตอนติดกับคาร์บอนพันธะคู่ ($\text{C}=\text{C}$) นอกจากนี้ยังจะปรากฏการเพิ่มขึ้นของสัญญาณ chemical shift ปริมาณน้อยที่ 2.13 และ 1.20 สอดคล้องกับสัญญาณโปรตอนตำแหน่งติดกับหมู่ฟังก์ชันคีโตน และ แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ ตามลำดับ และมีการปรากฏของสัญญาณ CH_2 ในตำแหน่ง β และ α ของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณตั้งแต่ 2.20 - 2.60 ppm แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยาระหว่าง H_2O_2 และ scCO_2 นั้นเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซิคาร์บอนิก ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบอียอกไซด์และไกลคอลเป็นหลัก ดังนั้น ด้วยเหตุนี้จึงสามารถอธิบายโครงสร้างของสารดังกล่าวได้ดังรูปที่ 4.11 และสามารถวิเคราะห์ปริมาณหมู่อียอกไซด์โดยการเปรียบเทียบอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณที่ 2.70 ppm และ 5.12 ppm ดังได้อธิบายวิธีคำนวณไว้ในภาคผนวก ง โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 70 และ 80 °C มีปริมาณหมู่อียอกไซด์เท่ากับ 0.99 และ 5.66 % ตามลำดับซึ่งแสดงค่าดังตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.10 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติ



รูปที่ 4.11 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80 °C ภายใต้สภาวะ scCO₂

ตารางที่ 4.2 แสดงปริมาณหมู่อีพอกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	Epoxide content (%)	$M_w \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$	$M_n \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$
60	Null	20.225	10.920
70	0.99	16.522	7.376
80	5.66	10.505	4.946

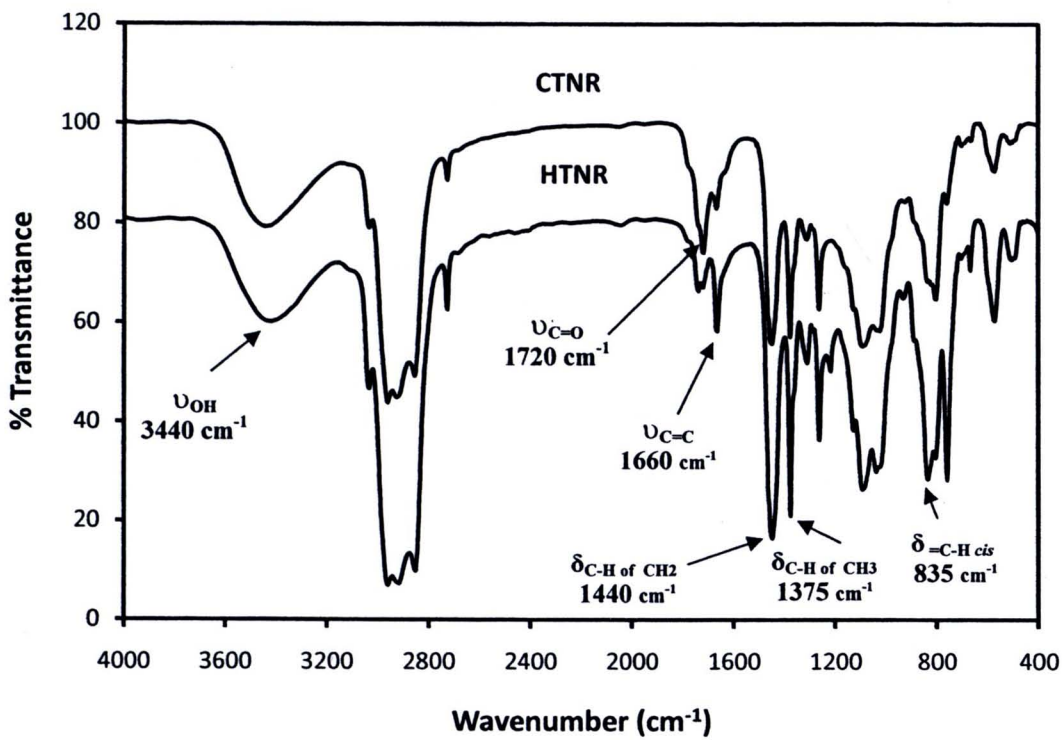
Null ไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$

ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์

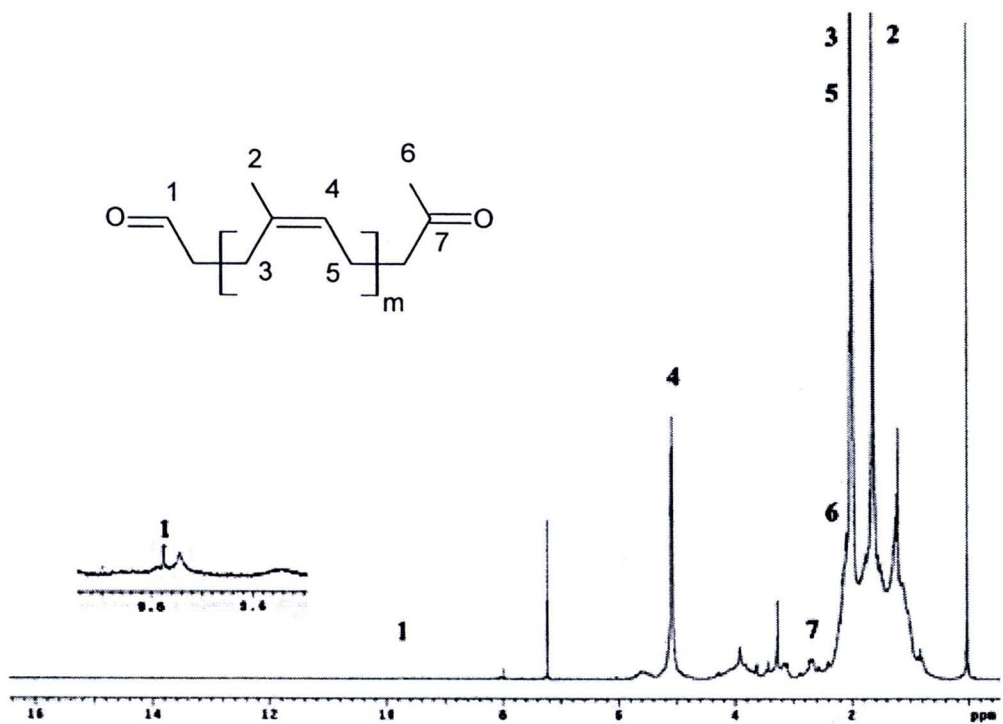
4.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลตำแหน่งปลาย

(CTNR)

เนื่องจากยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสถานะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตนั้น ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงและเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญคืออีพอกไซด์เป็นส่วนใหญ่ โดยจากการคำนวณพบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันนั้นมีปริมาณของหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์อยู่ 5.66 % ซึ่งหมู่อีพอกไซด์นี้สามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) เกิดเป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลที่ปลาย (CTNR) ได้ [2] ซึ่งจากผลการทดลองโดยการนำ LNR ที่ได้ไปละลายด้วยเตตระไฮโดรฟูเรน (THF) และจากนั้นทำปฏิกิริยากับสารละลายกรดเปอร์ไอโอดิกในเตตระไฮโดรฟูเรน โดยปฏิกิริยากระทำที่อุณหภูมิ 30°C เป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมงพบว่าหลังจากนำ LNR มาผ่านการรีดักชันด้วยกรดเปอร์ไอโอดิกจะได้ CTNR ซึ่งแสดงสมการปฏิกิริยาทางเคมีดังรูปที่ 3.4 ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการทดสอบด้วย FT-IR จากการหายไปของหมู่อีพอกไซด์ที่สัญญาณ 870 cm^{-1} และการเพิ่มขึ้นของสัญญาณหมู่คาร์บอนิลที่ 1720 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ซึ่งสอดคล้องกับสัญญาณจากการตรวจวัดด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นถึงการหายไปของสัญญาณที่ 2.70 ppm ซึ่งหมายถึงสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์และมีการเกิดขึ้นของอัลดีไฮด์โปรตอนที่มีสัญญาณที่ 9.80 ppm และมีการปรากฏของสัญญาณ CH_2 ในตำแหน่ง β และ α ของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณตั้งแต่ 2.20 -2.60 ppm นอกจากนี้ได้ปรากฏพีคของเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ที่หมู่ดีโคนที่ตำแหน่งปลายที่สัญญาณ 2.13 ppm นอกจากนี้พบว่าผลการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายแบบผสม พบว่า CTNR ที่เตรียมได้นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\bar{M}_w = 7,670 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_n = 1,999 \text{ g.mol}^{-1}$ มีค่าการกระจายแบบผสม PDI เท่ากับ 3.84 แต่อย่างไรก็ตาม CTNR ที่สังเคราะห์ได้นั้นยังไม่สามารถนำไปใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนอลาสโตเมอร์ได้ ด้วยเหตุนี้จึงต้องนำมารีดิวิส์อีกครั้งเพื่อทำการเปลี่ยนหมู่คาร์บอนิลให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลซึ่งจะอธิบายในหัวข้อต่อไป



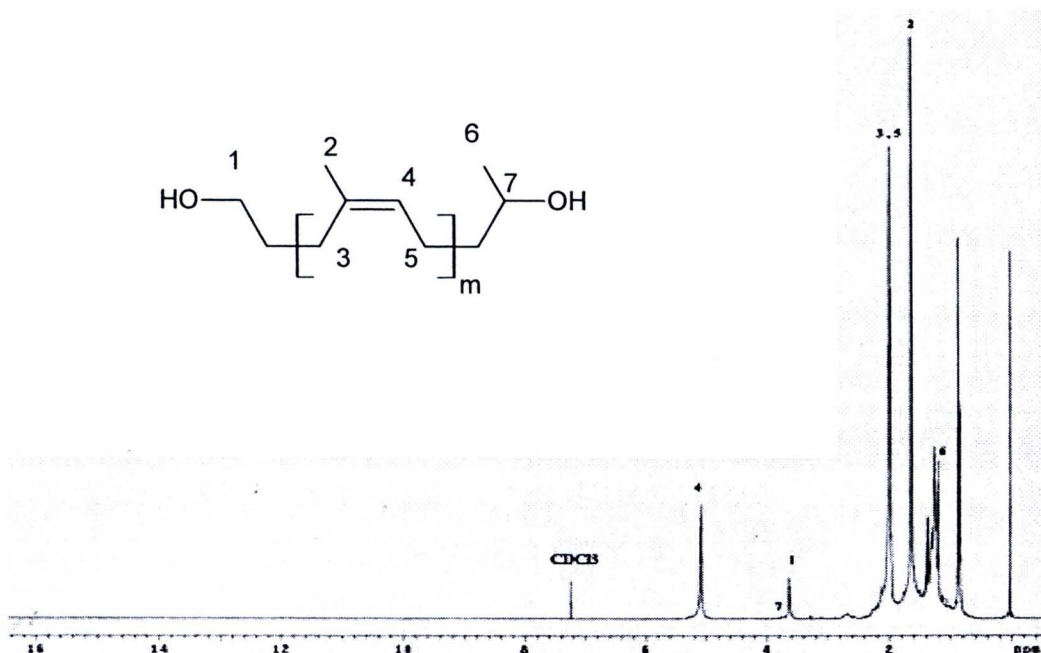
รูปที่ 4.12 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ CTNR และ HTNR



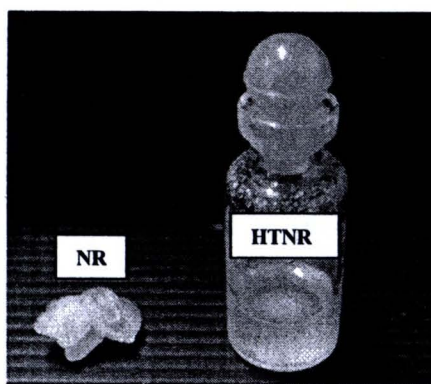
รูปที่ 4.13 ¹H-NMR สเปกตรัมของ CTNR

4.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

จากผลการทดลองปฏิกิริยารีดักชันของยาง CTNR กับโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) ที่มากเกินไปได้เป็นยางธรรมชาติ HTNR ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ ซึ่งจากการทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR ดังรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นถึงการหายไปของสัญญาณที่ 1720 cm^{-1} และการเพิ่มขึ้นของสัญญาณที่ 3340 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลและไฮดรอกซิลตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลจากการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นถึงเอทิลีนโปรตอนที่ตำแหน่ง 5.12 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของพอลิไอโซพรีน และมีการหายไปของทั้งพิกของอัลดีไฮด์โปรตอนที่ 9.80 ppm และเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ของหมู่คีโตนตำแหน่งปลายที่ 2.13 ppm เช่นเดียวกับกับสัญญาณของ CH_2 ใน β และ α ที่ตำแหน่งพิกตั้งแต่ 2.20 -2.60 ppm ซึ่งหมายถึงสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายและมีการปรากฏขึ้นของพิกของเมทิลโปรตอน (CH_3) ใกล้กับแอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (Secondary alcohol) ที่ 1.20 ppm ที่สำคัญมีการปรากฏของสองพิกที่สอดคล้องกับเมทิลโปรตอน (CH) ที่ 3.8 ppm และเมทิลีนโปรตอน (CH_2) ที่ 3.68 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย นอกจากนี้จากการทดสอบด้วยเทคนิค GPC พบว่ายางธรรมชาติ HTNR ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\bar{M}_n = 1,069 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_w = 3,951 \text{ g.mol}^{-1}$ และค่าการกระจายแบบผสม (PDI) เท่ากับ 3.69 และจากการทดสอบหาค่า OH number พบว่ามีค่าประมาณ 60.23 mgKOH/g และมีค่าฟังก์ชันเนลลิตีเฉลี่ย ($\bar{f}_n$) ประมาณ 2 และมีสีที่ค่อนข้างเหลืองอ่อนดังรูปที่ 4.15 ซึ่งสารนี้สามารถนำไปใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ได้ในขั้นตอนต่อไป



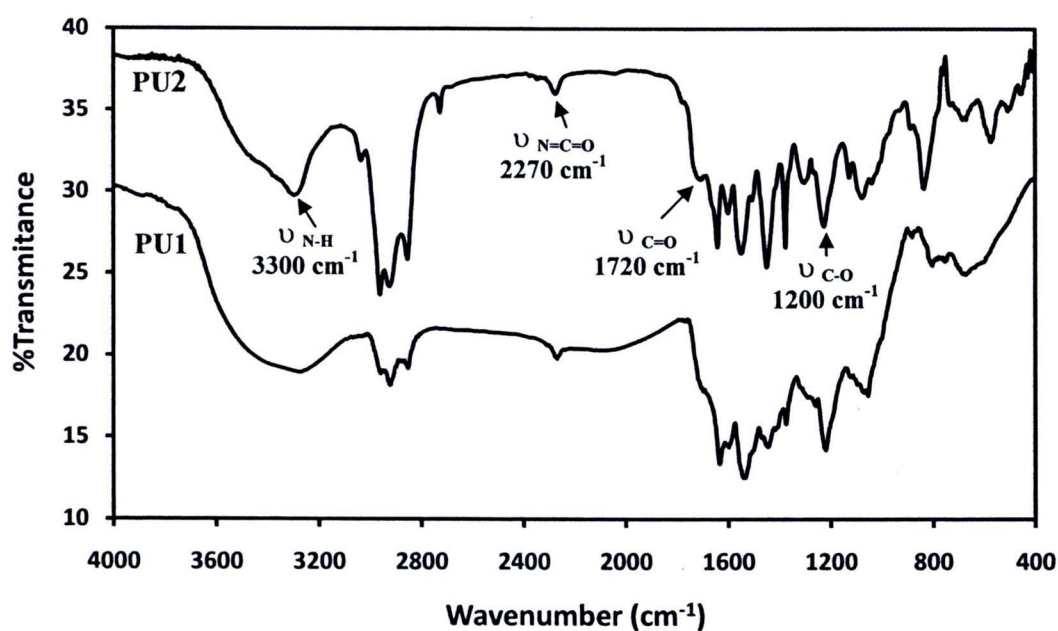
รูปที่ 4.14 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ HTNR



รูปที่ 4.15 ลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติ (NR) และ HTNR

ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอลาสโตเมอร์

จากการทดลองศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอลาสโตเมอร์ ผ่านการทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization) ของ HTNR และ TDI ด้วยเทคนิค one-shot method โดยใช้ DBTL เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งให้อัตราส่วนของ $[NCO] : [OH] = 1.2$ และ $[DBTL] : [OH] = 0.045$ [2] โดยตัวอย่างที่ได้นำไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค FT-IR นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเกี่ยวกับสมบัติเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TGA ซึ่งอธิบายได้ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.16 FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2

4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR

จากรูปที่ 4.16 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2 ซึ่งแสดงการดูดกลืนคลื่นเกิดขึ้นของสัญญาณที่ 3300 และ 1700 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชัน N-H และ C=O stretching ของยูรีเทนฟังก์ชันตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีการปรากฏของพีก 1200 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชัน -C-O stretching และมีการปรากฏของเลขคลื่นที่ 2270 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงปฏิกิริยาการเตรียมพอลิยูรีเทนเกิดได้ไม่สมบูรณ์ทำให้มีการปรากฏเล็กน้อยของหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยาเนต N=C=O จากโมเลกุลของโทลูอินไดไอโซไซยาเนต

4.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA

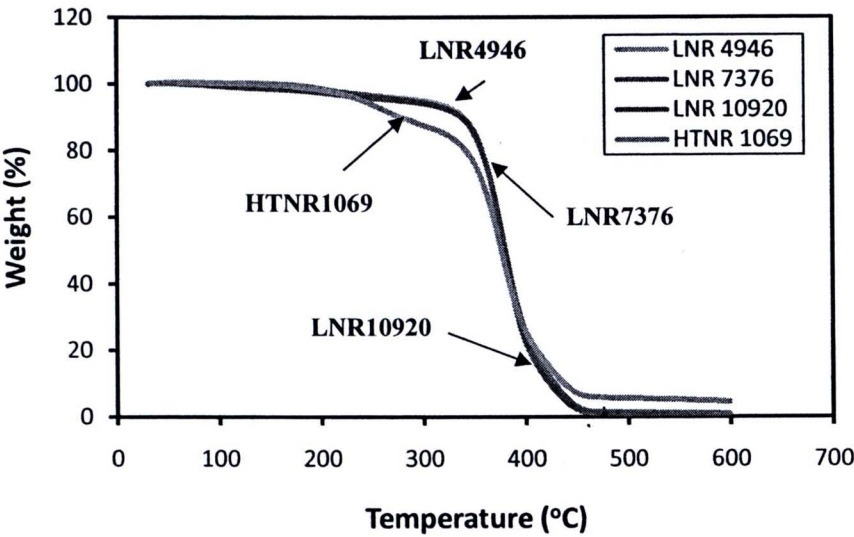
การวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของโพลิโกเมอร์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลและโครงสร้างต่างกันด้วยเทคนิค TGA ดังรูปที่ 4.17 ซึ่งทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะของไนโตรเจนและอัตราการให้ความร้อนที่ $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ จากอุณหภูมิห้องถึง $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ทั้งนี้จากผลของ TGA เทอร์โมแกรมจะสามารถแสดงการสลายตัวในแต่ละขั้นของโพลิโกเมอร์ทุกตัวอย่างสรุปได้ดังตารางที่ 4.3 โดยที่อุณหภูมิสลายตัวสูงสุด (T_{max}) จะแสดงถึงอัตราการสลายตัวสูงสุดสัมพันธ์กับ weight loss (%) พบว่ายางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ในสภาวะ scCO_2 ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกันแต่น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน ซึ่งพบว่ามีสมบัติการสลายตัวเชิงความร้อนที่ใกล้เคียงกัน สามารถแบ่งเป็นสองขั้นตอน ซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ $204 - 219\text{ }^{\circ}\text{C}$ และขั้นที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิไอโซพรีนในสายโซ่หลักของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิประมาณ $377 - 378\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งใกล้เคียงกับยางธรรมชาติโดยทั่วไปที่มีอุณหภูมิในการสลายตัวสมบูรณ์อยู่ที่ $381\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวที่มีลักษณะโครงสร้างใกล้เคียงกันไม่มีผลต่อการสลายตัวเชิงความร้อน

นอกจากนี้การสลายตัวเชิงความร้อนของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย (HTNR 1039) พบว่ามีการสลายตัวสองขั้นตอนเช่นเดียวกันซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ อาจเนื่องมาจากมีหมู่เอพอกไซด์เหลืออยู่จากปฏิกิริยาในขั้นตอนการเตรียม CTNR บวกกับปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยารีดักชันเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลขึ้น จึงส่งผลให้ขั้นตอนนี้มีอุณหภูมิในการสลายตัวเพิ่มขึ้นมากกว่า LNR และในขั้นต่อมาเป็นการสลายของพอลิไอโซพรีนโซ่หลักที่อุณหภูมิสลายตัวสูงสุดประมาณ $379\text{ }^{\circ}\text{C}$ แสดงว่ายางธรรมชาติเหลวที่ผ่านปฏิกิริยารีดักชันส่งผลให้มีการลดลงของพันธะคู่ (C=C) ซึ่งเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จึงส่งผลให้มีเสถียรภาพเชิงความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติเหลวที่ไม่ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน

ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของยางธรรมชาติและ HTNR

Sample	Thermal degradation steps			
	1 st step		2 nd step	
	T_{max} (°C)	Weight loss (%)	T_{max} (°C)	Weight loss (%)
NR*	N/A	N/A	381	99
LNR 4946	204.0	4.08	378.8	95.38
LNR 7376	204.5	4.50	378.1	94.76
LNR 10920	219.7	5.10	377.8	94.73
HTNR 1069	240.0	13.447	379.0	85.856

NR* Anuwat และคณะ [4]



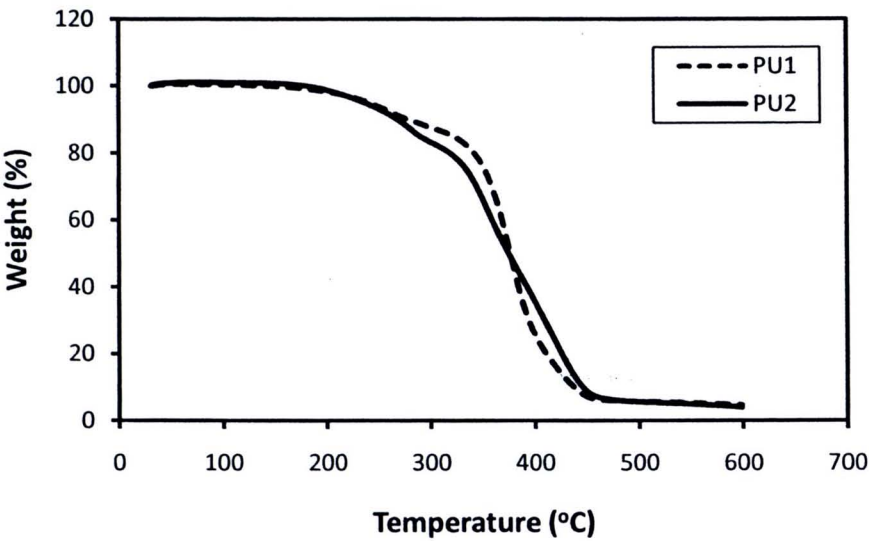
รูปที่ 4.17 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติเหลว (LNR) และ HTNR

ในการศึกษาเสถียรภาพเชิงความร้อนของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจาก LNR4946 และ HTNR1069 จากผลของ TGA เทอร์โมแกรมดังรูปที่ 4.18 พบว่าทุกตัวอย่างมีการสลายตัวเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการสลายตัวของพันธะยูรีเทนที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C ตามงานวิจัยของ Kebir และคณะ[2] ในขั้นตอนนี้พบว่า PU2 ซึ่งเตรียมจาก HTNR นั้นมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงสุด (T_{max}) เท่ากับ 282.7 °C ซึ่งมากกว่า PU1 ที่มีอุณหภูมิ T_{max} เท่ากับ 262.1 °C แสดงให้เห็นว่า PU2 นั้นมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่มากกว่า PU1 ด้วยเหตุผลที่ว่า PU2 เกิดจาก HTNR ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH number) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับ TDI ทำให้เกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนที่ได้มากกว่า สอดคล้องกับปริมาณ % weight loss ดังตารางที่ 4.4 และในขั้นต่อมา

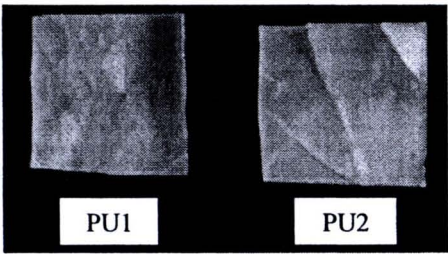
เป็นการสลายของโครงสร้างทางธรรมชาติเหลวและพอลิไอโซพรีนในโมเลกุลซึ่งพบว่าทั้ง PU1 และ PU2 นั้นมีอุณหภูมิสลายตัวสูงสุดที่ใกล้เคียงกันที่ประมาณ 376.7 และ 372.0 °C ตามลำดับ และจากลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2 แสดงได้ดังรูปที่ 4.19

ตารางที่ 4.4 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

Sample	Thermal degradation steps			
	1 st step		2 nd step	
	T_{max} (°C)	Weight loss (%)	T_{max} (°C)	Weight loss (%)
PU1	262.1	12.31	376.7	83.03
PU2	282.7	17.53	372.0	78.81



รูปที่ 4.18 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ PU1 และ PU2



รูปที่ 4.19 ลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2