

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ scCO_2

5.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวล

จากการที่ปฏิกิริยาเกิดแบบระบบสองวัฏภาคคือ $\text{scCO}_2/\text{Toluene}/\text{NR} - \text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ และเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกเข้าทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติตรงตำแหน่งพันธะคู่จะพบว่าไม่มีขีดจำกัดการถ่ายเทมวลของ scCO_2 ที่ความเร็วรอบในการปั่นกว่นเท่ากับ 720 แต่ปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลของยางธรรมชาติและค่าการละลายของกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ดังนั้นปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติจะเกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัส (interface) ระหว่างวัฏภาคหรือในวัฏภาคที่มีน้ำ (aqueous phase) เท่านั้น จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันในงานวิจัยนี้ เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันว่องไวในปริมาณที่น้อย

5.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC

5.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ H_2O_2 จาก 10 เป็น 20 phr จะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงแต่อย่างไรก็ตามที่ปริมาณ H_2O_2 เท่ากับ 30 phr ส่งผลให้ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับที่ 10 และ 20 phr เนื่องจากเมื่อระบบมีปริมาณของ H_2O_2 มากเกินไปจะส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่ ดังนั้นเพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ให้เกิดการทำให้ปฏิกิริยาเป็นไปอย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับงานวิจัยนี้ ปริมาณที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ H_2O_2 ควรน้อยกว่า 30 phr

5.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มมากขึ้น ด้วยเหตุที่การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการแพร่ของ scCO_2 เข้าไปในวัฏภาคของ สารละลายยางธรรมชาติ ($\text{scCO}_2/\text{Toluene}/\text{NR}$) และวัฏภาคของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) มีค่ามากขึ้นซึ่งเกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ที่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดเรดิคอลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติได้มาก และสอดคล้องกับที่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลทำให้โมเลกุลของ H_2O_2 สลายตัวเป็นแก๊สออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับเรดิคอลอิสระข้างต้น จึงเป็นเหตุให้ปฏิกิริยาสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเกิดได้มากขึ้นตาม

5.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)

ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติภายใต้ระบบที่มี scCO₂ เกิดได้ง่ายกว่าแบบไม่มี scCO₂ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติเริ่มต้นซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนัก ($\bar{M}_w$) เท่ากับ 1.23×10^6 g.mol⁻¹ และสังเกตเห็นได้ว่ากรณีที่มีการใช้ scCO₂ น้ำหนักโมเลกุลที่ลดลงนั้นที่อุณหภูมิต่างๆกันมีความต่างกันน้อยมาก ผิดกับกรณีไม่ใช้ scCO₂ ซึ่งหากต้องการลดน้ำหนักโมเลกุลยางให้ได้มากต้องกระทำที่อุณหภูมิที่สูงอาจจะทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปได้เนื่องจากการสลายด้วยความร้อนที่มากเกินไป

5.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ

เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติมีแนวโน้มที่ลดลง โดยที่ 10 ชั่วโมงจะปรากฏการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\bar{M}_w$) อยู่ในช่วง $1.0 \times 10^4 - 2.0 \times 10^4$ g.mol⁻¹

5.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการใช้ scCO₂ เป็นตัวกลางและไม่ใช้ scCO₂ พบว่าการใช้ scCO₂ นั้นมีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาการออกซิเดชันของยางธรรมชาติกับ H₂O₂ เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าการไม่ใช้ scCO₂ เนื่องจากสมบัติการแพร่และการละลายที่ดีของ scCO₂ ในยางธรรมชาติสอดคล้องกับค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ใช้ในการสลายพันธะของโมเลกุลยางธรรมชาติมีค่าลดลงจาก 120 kJ.mol⁻¹ เหลือ 37.55 kJ.mol⁻¹ และสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่ปริมาณของ H₂O₂ เท่ากับ 20 phr เวลา 10 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 80 °C ให้ลดลงเหลือประมาณ $\bar{M}_w = 1.05 \times 10^4$ g.mol⁻¹ และ $\bar{M}_n = 4.95 \times 10^3$ g.mol⁻¹ และมีค่า PDI = 2.12 ตามลำดับ

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

5.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H₂O₂ ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

จากผลของ FT-IR พบว่าปรากฏสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH) อีพอกไซด์ (C-O-C) และคาร์บอนิล (C=O) โดยจากอินฟราเรดสเปกตรัมจะสังเกตเห็นว่าปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่เพิ่มขึ้นสอดคล้องกับการเพิ่มปริมาณของ H₂O₂ จาก 10 เป็น 20 phr แต่อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นเป็น 30 phr จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลในปริมาณที่น้อยลง เนื่องมาจากการเกิดเรดิคอลจากปฏิกิริยาออกซิเดชันที่มากเกินไปจึงส่งผลให้ยางธรรมชาติกลับมารวมตัวกันได้ใหม่

5.3.2 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดของยางธรรมชาติ

พบว่ามีการปรากฏของสัญญาณที่ชัดเจนของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ และมีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น แสดงถึงเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นจึงเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาของสารออกซิไดซ์และยางธรรมชาติได้มากขึ้น

5.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น

อินฟราเรดสเปกตรัมแสดงของหมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ มีปริมาณที่เพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับค่าคงที่อัตราที่เพิ่มขึ้น

5.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติ ที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย $^1\text{H-NMR}$

จากผลวิเคราะห์ด้วย $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมแสดงโครงสร้างของยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันอีพอกไซด์ มีปริมาณ 5.66% และยังพบหมู่ฟังก์ชัน คีโตน ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย

ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์

5.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)

ผลการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีหมู่อีพอกไซด์ในสารละลาย THF ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ไอโอดิก ตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงโครงสร้างของ CTNR ที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์และคีโตนที่ตำแหน่งปลาย อีกทั้งยังพบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายด้วย นอกจากนี้ผลของ GPC แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ CTNR เท่ากับ เท่ากับ $\bar{M}_w = 7,670 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_n = 1,999 \text{ g.mol}^{-1}$ มีค่าการกระจายแบบผสม PDI เท่ากับ 3.84

5.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)

การเตรียม HTNR ด้วยปฏิกิริยารีดักชันของ CTNR ด้วย NaBH_4 ใน THF ที่อุณหภูมิ 60°C ตรวจสอบโครงสร้างด้วย FT-IR และ $^1\text{H-NMR}$ แสดงการปรากฏของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย และจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค GPC พบ HTNR น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\bar{M}_n = 1,069 \text{ g.mol}^{-1}$ และ $\bar{M}_w = 3,951 \text{ g.mol}^{-1}$ และค่าการกระจายแบบผสม (PDI) เท่ากับ 3.69 และจากการทดสอบหาค่า OH number พบว่ามีค่าประมาณ 60.23 mgKOH/g และมี $\overline{f_n}$ ประมาณ 2

ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์

5.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR

การเตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ผ่านการทำปฏิกิริยาระหว่าง HTNR และ TDI ยืนยันปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นด้วย FT-IR พบการปรากฏของฟังก์ชันยูรีเทนและมีปริมาณของหมู่ไฮโดรเจนที่ทำการปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ในปริมาณเล็กน้อย

5.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ผลการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของโพลิโกเมอร์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า LNR ซึ่งมีโครงสร้างใกล้เคียงกันนั้นน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันไม่มีอิทธิพลต่อการสลายตัวด้วยความร้อน ซึ่งพบว่าการสลายตัวแบ่งเป็นสองขั้นตอนที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งในขั้นตอนแรกเป็นการสลายตัวของหมู่เอพอกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ $204 - 219^{\circ}\text{C}$ และขั้นที่สองเป็นการสลายตัวของพอลิไอโซพรินในสายโซ่หลักของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิประมาณ $377 - 378^{\circ}\text{C}$ นอกจากนี้ในกรณีของ HTNR มีการสลายตัวสองขั้นตอนเช่นเดียวกับข้างต้น แต่ในขั้นตอนแรกเป็นการสลายของพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของ HTNR ทำให้มีอุณหภูมิ T_{max} เพิ่มขึ้นเป็น 240°C จึงทำให้ HTNR มีเสถียรภาพเชิงความร้อนมากกว่ายางธรรมชาติเหลวที่ไม่ผ่านปฏิกิริยารีดักชัน

ในกรณีของพอลิยูรีเทนนั้นปรากฏการสลายตัวเป็นสองขั้นตอนโดยขั้นตอนแรกเป็นการสลายของพันธะยูรีเทนที่อุณหภูมิประมาณ $262 - 282^{\circ}\text{C}$ และขั้นต่อมาเป็นการสลายของ พอลิไอโซพรินจากยางธรรมชาติเหลว ซึ่งพบว่า PU2 นั้นมีเสถียรภาพเชิงความร้อนที่มากกว่า PU1 ด้วยเหตุผลที่ว่า PU2 เกิดจาก HTNR ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (OH number) ซึ่งเกิดปฏิกิริยากับ TDI ทำให้เกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนที่ได้มากกว่าจึงทำให้เกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยานตและเกิดพันธะยูรีเทนและพันธะไฮโดรเจนได้มากกว่า

5.9 ข้อเสนอแนะ

5.9.1 ปฏิกิริยาระหว่าง scCO_2 และ H_2O_2 ในระบบสองวัฏภาคนั้นควรมีการเติมสารลดแรงตึงผิวเพื่อทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดได้ดีมากยิ่งขึ้นและควรศึกษาผลของ pH ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยด้วย

5.9.2 ควรทำการศึกษาในสภาวะของความดันต่างๆ หลายช่วงความดันทั้งในช่วงที่เป็น scCO_2 และไม่เป็น scCO_2 ว่าส่งผลต่อปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างไร

5.9.3 ควรวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของยางธรรมชาติที่ผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วย DSC เพื่อดูค่า T_g ของสารที่เตรียมได้ว่ามีความแตกต่างจากยางธรรมชาติเริ่มต้นมากน้อยเพียงใด

บรรณานุกรม

- [1] Mohd D.H. and Ebdon J.R. "Telechelic liquid natural rubber : A review." **Prog. Polym. Sci.**, vol. 23, 1998. pp 143-177.
- [2] Kebir N., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.F., Busnel C., Couvercelle J. and Gondard C. "Use of hydroxytelechelic *cis* - 1,4 – polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethane (PUs). Part1 Influence of molecular and thermal properties of PUs." **Polymer**, vol. 46, 2005. pp. 6869 – 6887.
- [3] Phetphaisit C.W., Tavichai O. and Phinyocheep P. "Preparation of carboxy-terminate liquid natural rubber using hydrogen peroxide." **NU Science Journal**, vol. 3, issue2, 2007. pp. 137-148.
- [4] Saetung A., Rungvichaniwat A., Campistron I., Klinpituksa P., Laguerre A., Phinyocheep P. and Pilard J.F. "Controlled Degradation of Natural Rubber and Modification of the Obtained Telechelic Oligoisoprenes: Preliminary Study of Their Potentiality as Polyurethane Foam Precursors." **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 117, issue 3, 2009. pp. 1279-1289.
- [5] David L. T., Hongbo L., Dehua L., Xiangmin H., Maxwell J. W., L. James Lee, and Kurt W. K. "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 42, 2003. pp. 6431-6456.
- [6] Marcos L. C., Lucio C.F., Octa'vio A. C. A. and Cla'udio D. "Phase Behavior of the Reaction Medium of Limonene Oxidation in Supercritical Carbon Dioxide." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 42, 2003. pp. 3150-3155.
- [7] Srinivas P. and Mukhopadhyay M. "Oxidation of Cyclohexane in Supercritical Carbon Dioxide Medium." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 33, 1994. pp. 3118-3124.
- [8] วรากรณ์ ขจรไชยกูล. "ยางธรรมชาติ : การผลิตและการใช้งาน (Natural Rubber : Pruduction and Application)." ศูนย์วิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ยาง สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร, กรุงเทพฯ, 2549.
- [9] วรากรณ์ ขจรไชยกูล. "ผลิตภัณฑ์ยาง : กระบวนการผลิตและเทคโนโลยี (Rubber Production : Manufacturing & Technology)." สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.), กรุงเทพฯ, 2552.



- [10] Tutorvista **“Natural rubber”** [Online]. avialiable :
<http://www.tutorvista.com/content/chemistry/chemistry-ii/carbon-compounds/natural-rubber.php>
- [11] Ravindran T., Nayar M.R.G. and Francis D.J. “A novel method for the preparation of hydroxyl terminate liquid natural rubber.” **Makromol Chem Rapid Commun**, vol. 7, 1986. pp. 159-163.
- [12] Phetphaisit, C.W.; Phinyocheep, P. “Kinetics and Parameters Affecting Degradation of Purified Natural Rubber.” **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 90, 2003. pp. 3546-3555.
- [13] P. Phinyocheep, C. W. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron, J. C. Brosse “ Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber.” **J. Appl. Polym. Sci.**, Vol. 95, 2005. pp. 6–15.
- [14] Gelling, I.R. “Epoxidized natural rubber”. **Rubber Chem Technol**, Vol. 58, 1985. pp. 86.
- [15] Dave J. A., Paul J. D. and Stewart J. T. “**Chemistry in Alternative Reaction Media.**” John Wiley & Sons, 2004. pp. 131-146.
- [16] Walter L. “**Reactions in Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂).**” Topics in Current Chemistry. vol. 206, 1999. pp. 107-132 .
- [17] Endalkachew S.D., Michael A. G., Julius E. and Qiuming Z. “Selective Oxidation in Supercritical Carbon Dioxide Using Clean Oxidants.” **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 39, 2000. pp. 4858-4864.
- [18] Pentrakoon D. and John W.E. “**An introduction to plastics foams.**” Chulalongkorn University Press. 2005. pp. 53-72.
- [19] Gopakumar S. and Nair M.R.G. “Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behavior.” **Polym**, vol. 46, 2005. pp. 10419 – 10430.
- [20] Kimpituksa P. and Teykeaw K. “**Hydroxyl Terminate Deproteinized Natural Rubber From Natural Rubber as Polyurethane Foam Fabrication.**” Research on NR. The Thailand Research Fund (TRF). 2009.
- [21] Sandrine Gillier-Ritoit, Dani `ele Reyx, Ir`ene Campistron, Albert Laguerre, Raj Pal Singh “Telechelic cis-1,4-Oligoisoprenes through the Selective Oxidolysis of Epoxidized Monomer Units and Polyisoprenic Monomer Units in cis-1,4-Polyisoprenes.” **J. Appl. Polym. Sci**, Vol. 87, 2003. pp. 42–46.

- [22] S.T. Lee. and N.S. Ramesh **"Polymeric Foam : Mechanism and Material."** 2004. pp. 139-305.
- [23] S.K. Gupta., M.R. Kurup., E. Devadoss., R.M. Muthiah and S. Thomas, "Development and evalution of a novel binder based on natural rubber and high-energy polyurethane/composite propellants." **J. Appl. Polym. Sci.**, vol. 30, 1985. pp. 1095-1112.
- [24] Shane A. Nolen., Jie Lu., James S. Brown., Pamela Pollet., Brandon C. Eason., Kris N. Griffith., Roger Glal ser., David Bush., David R. Lamb., Charles L. Liotta. and Charles A. Eckert. "Olefin Epoxidations Using Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen Peroxide without Added Metallic Catalysts or Peroxy Acids." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 41, 2002. pp. 316-323.
- [25] N.M.K. Lamba, K. A. Woodhouse, **"Polyurethane in biomedical applications."** CRC Press, Florida, 1998.
- [26] Kemmere M.F. and Meyer T. **"Supercritical carbon dioxide in polymer reation engineering."** Weinheim : Wiley-VCH, 2005.
- [27] David Eaves. **"Handbook of Polymer Foams."** Rapra Technology. 2004. pp. 55-114 .
- [28] Arthur H. **"Handbook of Plastic Foams : Types, Properties, Manufacture and Applications ."** Plastics Technical Evaluation Center. 1995. pp. 11-221.