



246490



246490

รายงานการวิจัย

การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน

Preparation of polyols from natural rubber for polyurethane

เสนอในโอกาสประชุมแห่งชาติทางเคมี ครั้งที่ ๒๕๖๓ ณ โรงแรมเซ็นทารา กรุงเทพฯ

ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายโชคชัย บุญช่วย หน่วยงานสืบค้นข้อมูล คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน

เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อีเมล: jhachai@kmitl.ac.th

คำสำคัญ การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติ, การสกัดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์, การกลั่น, การกลั่น, การกลั่น

(Keywords) Supercritical carbon dioxide (scCO₂), Degradation, Natural rubber, Kinetics

บทคัดย่อ

246490

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติเพื่อใช้เป็นโพลียูรีเทน โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง โดยนำยางธรรมชาติ

การสลายของโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

ปฏิกิริยาเคมีในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

ของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลที่เตรียมได้จะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มมากขึ้น โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

และพบว่าสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลที่เตรียมได้ลงได้ โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

เท่ากับ 4.956 g/mol หรือประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติเริ่มต้น จากผลของการทดลอง

พบว่าปฏิกิริยาเป็นกัมมันตภาพ และหาความสัมพันธ์ระหว่าง (F₀) ภายใต้สภาวะ scCO₂ ที่เท่ากับ 37.55 kJ/mol จากนั้นเป็นการกลั่นโมเลกุลของ LNR จากนั้นนำโพลียูรีเทนที่เตรียมได้เตรียมเป็น H-NMR ซึ่งมี OH-number ประมาณ ๑๑.23 mg(OH)/g และ F₀ เท่ากับ 1.067 g/mol ทั้งนี้

การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติเพื่อใช้เป็นโพลียูรีเทน โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

และพบว่าสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลที่เตรียมได้ลงได้ โดยนำยางธรรมชาติ (NR) เพื่อใช้ในสภาวะที่อุณหภูมิ 300 °C และเวลา 10 ชั่วโมง

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ 2554

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การเตรียมพอลิออลจากยางธรรมชาติสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน

ชื่อโครงการ (ภาษาอังกฤษ) Preparation of polyols from natural rubber for polyurethane

แหล่งเงิน ทุนงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2554 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน

312,100 บาท ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 ถึง 30 กันยายน 2554

หัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์ หน่วยงานต้นสังกัด คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน

เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อีเมล kasurat@kmitl.ac.th

ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายโชคชัย บุญช่วย หน่วยงานต้นสังกัด คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน

เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อีเมล khoonen@gmail.com

คำสำคัญ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต, การสลายโมเลกุล, ยางธรรมชาติ, จลนพลศาสตร์

(Keywords) Supercritical carbon dioxide (scCO₂), Degradation, Natural rubber, Kinetics

บทคัดย่อ

246490

งานวิจัยนี้นำเสนอวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) เพื่อใช้เป็นส่วนประกอบที่นิ่ม (soft segment) สำหรับเตรียมพอลิยูรีเทน โดยเริ่มจากการศึกษาการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติเชิงเคมีเพื่อเตรียมยางธรรมชาติเหลว (LNR) ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ในสภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂) ปฏิกิริยากระทำในระบบแบบสองวัฏภาค (two phase system) ซึ่งประกอบด้วย scCO₂/toluene/NR และ H₂O₂/H₂O ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC และตรวจสอบลักษณะโครงสร้างกับหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค ¹H-NMR และ FT-IR พบว่าทั้งการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและปริมาณที่เพิ่มของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นคือ ไฮดรอกซิล คาร์บอนิล และอีพอกไซด์ แปรผันตรงกับปริมาณของ H₂O₂ ระยะเวลา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น และพบว่าสามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ ($\bar{M}_n$) ที่ 80°C และระยะเวลา 10 ชั่วโมงได้เท่ากับ 4,956 g.mol⁻¹ หรือประมาณ 100 เท่าจากยางธรรมชาติเริ่มต้น จากผลของจลนพลศาสตร์พบว่าปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง และหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ภายใต้สภาวะ scCO₂ มีค่าเท่ากับ 37.55 kJ.mol⁻¹ จากนั้นเป็นการสลายโมเลกุลของ LNR ข้างต้นภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อเตรียมเป็น HTNR ซึ่งมี OH-number ประมาณ 60.23 mgKOH/g และ $\bar{M}_n$ เท่ากับ 1,069 g.mol⁻¹ ทั้งนี้การเตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์จาก HTNR ด้วยวิธี one-shot method พบว่าอินฟราเรดสเปกตรัมแสดงเลขคลื่นของหมู่ยูรีเทน และนอกจากนี้ผลของสมบัติเชิงความร้อนของ PU ด้วยเทคนิค TGA แสดงการสลายตัวด้วยความร้อนออกเป็นสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการสลายของหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน และขั้นต่อมาเป็นการสลายของไอโซพรีนโอลิโกเมอร์ของส่วนประกอบที่นิ่มของพอลิยูรีเทน

Abstract

246490

This research presents the method to prepare the hydroxyltelechelic liquid natural rubber (HTNR) as a renewable source for used as soft segment in polyurethane precursor. In this study, liquid natural rubber (LNR) was firstly prepared by oxidative degradation of natural rubber (NR) in the presence of supercritical carbon dioxide (scCO₂) with aqueous hydrogen peroxide as oxidant. The reaction was carried out in two phase system of scCO₂/toluene/NR - H₂O₂/H₂O. The average molecular weight, microstructure and functional group were determined by GPC, ¹H-NMR and FT-IR. As the results, a decrease of average molecular weight were depended on amount of H₂O₂, reaction time and temperature, on the other hand the hydroxyl, carbonyl and epoxide functional group were increased. Accordingly, decreasing in molecular weight ($\bar{M}_n$) at 80°C and 10 h down to 4,956 g.mol⁻¹ was indicated that 100 times of virgin natural rubber. From the kinetics studies, a second order reaction was observed, the activation energy (E_a) of oxidative degradation reaction in scCO₂ was 37.55 kJ.mol⁻¹. Beside, the degradation of LNR in organic solvent medium leading to HTNR, were studied which the OH-number of 60.23 mgKOH/g and $\bar{M}_n$ of 1,069 g.mol⁻¹ were obtained. Afterwards, the preparation of HTNR based polyurethane elastomer (PU) by a one-shot technique, were purposed. The formation of urethane linkage were analyzed by FT-IR technique. The thermal degradation of PU, investigated by using thermogravimetric analysis (TGA), was occurred in two steps. The first step corresponds to the degradation of the urethane linkage, whereas the second step corresponds to oligoisoprene as soft segment of polyurethane.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสำนักวิจัยแห่งชาติที่ได้สนับสนุนเงินทุนในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คุณสุจิต แก้วหนูและคุณพิมณัญญา กุลเกตุพัฒน์ เจ้าหน้าที่จากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณคุณสุภัทร บานเย็น นักวิทยาศาสตร์ ประจำคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ขอขอบคุณคุณสุกษัย เทวะวโรดม จากบริษัทไออาร์พีซี ที่ให้ความกรุณาอนุเคราะห์สารเคมีสำหรับใช้ในการทำวิจัย

หากเกิดความผิดพลาดประการใดในงานวิจัยนี้ข้าพเจ้าขออภัยไว้ ณ ที่นี้ และข้าพเจ้ายินดีที่จะนำข้อมูลอันจะเกิดประโยชน์กับผู้สนใจ สามารถนำไปประกอบการศึกษาค้นคว้า เพื่อเป็นประโยชน์ในวันข้างหน้าข้าพเจ้าจะยินดียิ่ง คุณประโยชน์อันใดที่พึงมาจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ข้าพเจ้าขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

สุวัฒน์ อารีรัตน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
สัญลักษณ์.....	XIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ของการวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ยางธรรมชาติ.....	4
2.1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ.....	4
2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ.....	4
2.1.3 ประโยชน์ของยางธรรมชาติ.....	5
2.2 ยางธรรมชาติเหลว.....	6
2.2.1 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย (Telechelic Liquid Natural Rubber , TLNR).....	7
2.2.2 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR).....	7
2.2.3 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (Carboxyltelechelic liquid natural rubber, CTNR).....	8
2.2.4 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่อีพอกไซด์อยู่บนโมเลกุล (Epoxidized liquid natural rubber, ENR).....	9

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 จลนพลศาสตร์ของการสลายพอลิเมอร์	10
2.4 พอลิยูรีเทน (Polyurethane).....	11
2.4.1 ชนิดของพอลิยูรีเทน.....	12
2.4.1.1 พอลิยูรีเทนโฟม (Polyurethane Foam).....	12
2.4.1.2 พอลิยูรีเทนแบบแข็ง (Solid Polyurethane)	14
2.4.2 วัตถุดิบ	16
2.4.2.1 ไอโซไซยานเนต (Isocyanate)	16
2.4.2.2 พอลิออล (Polyol).....	18
2.4.2.3 สารเติมแต่ง (Additive).....	20
2.4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst).....	20
2.4.2.5 สารเชื่อมโยงพันธะ (Cross-linker).....	20
2.4.3 วิธีการเตรียมพอลิยูรีเทน	20
2.4.3.1 One-shot process.....	20
2.4.3.2 Prepolymer Process.....	21
2.5 ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid).....	22
2.5.1 การประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตกับปฏิกิริยาเคมี.....	23
2.5.2 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO ₂).....	24
2.5.2.1 การใช้ประโยชน์ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	24
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	25
บทที่ 3 การทดลอง.....	27
3.1 วัสดุและสารเคมี.....	27
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ทำการวิจัย.....	27
3.3 ขั้นตอนการวิจัย.....	29
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H ₂ O ₂ ภายใต้สภาวะ scCO ₂	29
3.3.1 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต	29

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	29
3.3.2 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)	29
3.3.3 การเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	30
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	31
3.3.4 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผล	32
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$	32
4.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวลในระบบสองวัฏภาค	32
4.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC	33
4.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	33
4.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	34
4.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR)	35
4.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	36
4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ	37
4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย FT-IR	39
4.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	39
4.3.2 ผลของระยะเวลาต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	40
4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น	41
4.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย 1H -NMR	42
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	44
4.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR)	44
4.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	46
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	47
4.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR	48

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	48
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	51
ตอนที่ 1 การศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะ $scCO_2$	51
5.1 การศึกษาขีดจำกัดการถ่ายเทมวล.....	51
5.2 ผลของการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติด้วยเครื่อง GPC	51
5.2.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	51
5.2.2 ผลของอุณหภูมิต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	51
5.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ($scCO_2$) ต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (NR).....	52
5.2.4 ผลของระยะเวลาต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ	52
5.2.5 จลนพลศาสตร์ของการสลายของโมเลกุลยางธรรมชาติ.....	52
5.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (LNR) ด้วย FT-IR.....	52
5.3.1 ผลของความเข้มข้นของ H_2O_2 ต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น.....	52
5.3.2 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดยางธรรมชาติ.....	53
5.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้น.....	53
5.4 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน (TLNR) ด้วย 1H -NMR.....	53
ตอนที่ 2 การสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติเหลวภายใต้ระบบตัวทำละลายอินทรีย์	53
5.5 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลตำแหน่งปลาย (CTNR).....	53
5.6 ผลการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR)	53
ตอนที่ 3 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์.....	54
5.7 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ด้วยเทคนิค FT-IR	54
5.8 การทดสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	54
5.9 ข้อเสนอแนะ.....	54
บรรณานุกรม.....	55
ภาคผนวก.....	58

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก ก แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR.....	59
ภาคผนวก ข ผลการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$	67
ภาคผนวก ค การวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n , M_w) และค่าการกระจายแบบผสม (PDI).....	70
ภาคผนวก ง ผลการคำนวณปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิล.....	74
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์กลไกการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	76
ภาคผนวก ฉ การคำนวณหาปริมาณของไอโซไซยานาตที่ใช้สำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทน.....	79
ภาคผนวก ช การประมาณค่าไฮดรอกซิล (OH number) ของยางธรรมชาติเหลว ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR).....	82
ภาคผนวก ซ TGA เทอร์โมแกรมของสารตัวอย่าง.....	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ธรรมชาติและยางวัลคาไนซ์.....	5
2.2 รายละเอียดเชิงพาณิชย์ของพอลิออลแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล.....	18
2.3 แสดงสมบัติวิกฤตของสารบริสุทธิ์ชนิดต่างๆ.....	22
2.4 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของไหลเหนือวิกฤตและของเหลว.....	23
4.1 แสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาการสลายโมเลกุลยางธรรมชาติอันดับสอง.....	38
4.2 แสดงปริมาณหมู่ฟอกไซค์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการออกซิเดชันที่อุณหภูมิต่างๆ.....	44
4.3 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของยางธรรมชาติและ HTNR.....	49
4.4 แสดงสมบัติเชิงความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วย TGA ของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์.....	50
ก.1 แสดงค่า wavenumber สัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันต่างๆระหว่าง NR และ LNR.....	60
ข.1 แสดงค่า chemical shift สัมพันธ์กับหมู่ฟังก์ชันต่างๆ.....	68
ค.1 แสดงผลน้ำหนักโมเลกุลที่วัดด้วยเทคนิค GPC กรณีมี scCO_2 ที่ 20 phr H_2O_2	72
ค.2 แสดงผลน้ำหนักโมเลกุลที่วัดด้วยเทคนิค GPC กรณีไม่มี scCO_2 ที่ 20 phr H_2O_2	73
จ.1 แสดงค่า DP_n ที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการที่ 1 กรณีมี scCO_2	77
จ.2 แสดงค่า DP_n ที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการที่ 1 กรณีไม่มี scCO_2	78
ช.1 แสดงข้อมูลความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นและค่าแอสซอร์เบนต์ของสารตัวอย่าง.....	87

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (<i>cis</i> -1,4-polyisoprene).....	4
2.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ TLNR	7
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ HTNR.....	8
2.4 ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด (Peracid) และปฏิกิริยาออกซิเดชัน	9
2.5 ส่วนนิ่ม (Soft segment) และส่วนแข็ง (Hard segment) ของพอลิยูรีเทน.....	12
2.6 ไอโซเมอร์ของ TDI	17
2.7 ลักษณะโครงสร้างของ MDI.....	17
2.8 แสดงโครงสร้างของเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์.....	18
2.9 ตัวอย่างของอลิฟาติกส์และอโรมาติกส์กรดคาร์บอกซิลิกในการผลิต พอลิเอสเตอร์พอลิออล.....	19
2.10 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ One-shot method	21
2.11 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ Prepolymer method.....	21
2.12 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์.....	23
2.13 ปฏิกิริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซิคาร์บอกนิก.....	25
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง.....	28
3.2 ป้อนความดันสูง.....	28
3.3 แผนภาพอุปกรณ์การทดลอง.....	28
3.4 ปฏิกิริยาการแตกวงออกไซด์ของ LENR เป็น CTNR.....	30
3.5 ปฏิกิริยารีดักชันของ CTNR เป็น HTNR	30
3.6 การเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์.....	31
4.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชันในระบบสองวัฏภาคคือ $H_2O_2/H_2O - scCO_2/Toluene/NR$	33
4.2 ผลของปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และอุณหภูมิต่อการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ของยางธรรมชาติที่เวลา 5 ชั่วโมงภายใต้สภาวะ $scCO_2$	34
4.3 GPC โครมาโทแกรมแสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ 20 phr H_2O อุณหภูมิ 80 °C ระยะเวลา 10 ชั่วโมง.....	35
4.4 ผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติ ($\bar{M}_n$) ที่ผ่านการออกซิเดชันที่เวลาต่างๆ (a) สภาวะมี $scCO_2$ (b) สภาวะไม่มี $scCO_2$	36

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสลายของ NR อันดับสอง (a) ในสภาวะมี scCO_2 (b) ในสภาวะ ไม่มี scCO_2	38
4.6 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าคงที่อัตราจากสมการของอาร์รีเนียสภายใต้สภาวะ scCO_2 และ ไม่มี scCO_2	39
4.7 ผลของความเข้มข้น H_2O_2 ต่ออินฟราเรดสเปกตรัมของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้สภาวะ scCO_2	40
4.8 ผลของระยะเวลาต่อสเปกตรัมอินฟราเรดยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80°C ในสภาวะ scCO_2	41
4.9 ผลของอุณหภูมิต่อสเปกตรัมอินฟราเรดยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80°C ในสภาวะ scCO_2	42
4.10 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติ.....	43
4.11 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้สภาวะ (scCO_2).....	43
4.12 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ CTNR และ HTNR.....	45
4.13 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ CTNR.....	45
4.14 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ HTNR.....	46
4.15 ลักษณะทางกายภาพของยางธรรมชาติ (NR) และ HTNR.....	47
4.16 FT-IR สเปกตรัมของ PU1 และ PU2.....	47
4.17 TGA เทอร์โมแกรมของยางธรรมชาติเหลว (LNR) และ HTNR.....	49
4.18 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ PU1 และ PU2.....	50
4.19 ลักษณะทางกายภาพของ PU1 และ PU2.....	50
ก.1 เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR).....	60
ก.2 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่างยางธรรมชาติ.....	61
ก.3 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 5 h และ 10 phr H_2O_2	61
ก.4 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 5 h และ 30 phr H_2O_2	62
ก.5 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 1 h และ 20 phr H_2O_2	62
ก.6 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 2 h และ 20 phr H_2O_2	63
ก.7 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 3 h และ 20 phr H_2O_2	63
ก.8 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 5 h และ 20 phr H_2O_2	64
ก.9 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง LNR 80°C ระยะเวลา 10 h และ 20 phr H_2O_2	64

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.10 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง CTNR.....	65
ก.11 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง HTNR.....	65
ก.12 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU1.....	66
ก.13 FT-IR สเปกตรัมของตัวอย่าง PU2.....	66
ข.1 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ LNR10920.....	69
ข.2 ¹ H-NMR สเปกตรัมของ LNR7376.....	69
ค.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้สำหรับคำนวณด้วย GPC.....	71
ช.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.27% w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	83
ช.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 0.60% w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	84
ช.3 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 1.0 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	84
ช.4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 2.72 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	85
ช.5 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v Rapol3003 ในคลอโรฟอร์ม.....	85
ช.6 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 5.00 % w/v LNR4946 ในคลอโรฟอร์ม.....	86
ช.7 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารละลาย 4.20 % w/v HTNR1069 ในคลอโรฟอร์ม.....	86
ช.8 แสดงกราฟมาตรฐานของ Rapol3003.....	87
ช.9 แสดงพื้นที่ใต้พีค ¹ H-NMR สเปกตรัมที่ chemical shift ที่ 5.10(A) 3.65(B) และ 1.20(C) ppm.....	89
ช.1 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 4946.....	91
ช.2 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 7376.....	91
ช.3 TGA เทอร์โมแกรมของ LNR 10920.....	92
ช.4 TGA เทอร์โมแกรมของ HTNR 1069.....	92
ช.5 TGA เทอร์โมแกรมของ PU1.....	93
ช.6 TGA เทอร์โมแกรมของ PU2.....	93

สัญลักษณ์

DP_n	คือ องศาการสลายพอลิเมอร์
$DP_n(t_0)$	คือ องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น
$DP_n(t)$	คือ องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ
$\bar{M}_n$	คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนของพอลิเมอร์ (number-average molecular weight)
$\bar{M}_w$	คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักของพอลิเมอร์ (weight -average molecular weight)
$M_{monomer}$	คือ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์
k	คือ ค่าคงที่อัตรา
t	คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา
PDI	คือ การกระจายตัวแบบผสม (Polydispersity index)
(E_a)	คือ ค่าพลังงานกระตุ้น