

การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์



นายไพศาล แหวนทองคำ

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

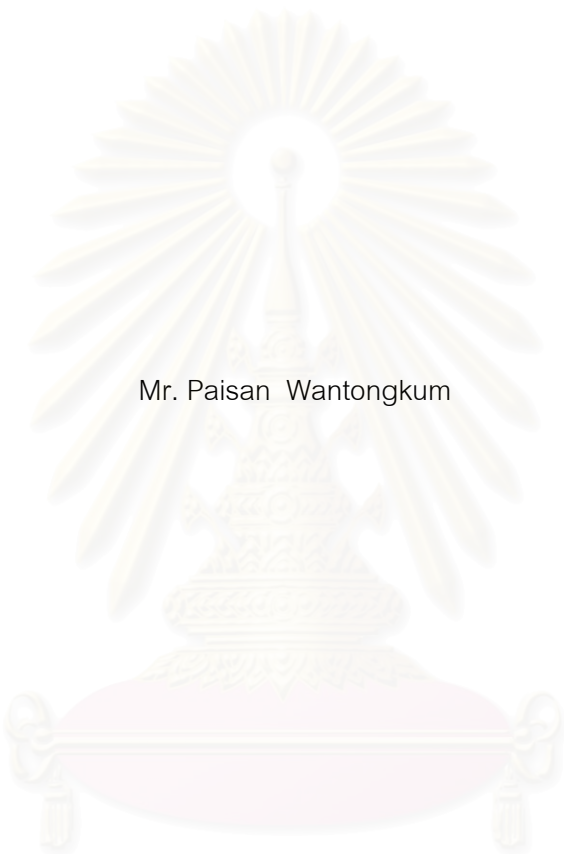
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2545

ISBN 974-17-1540-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

THERMAL DEGRADATION OF NATURAL RUBBER WITH ADDED PEROXIDE



Mr. Paisan Wantongkum

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-1540-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์                      การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์  
โดย                                              นาย ไพศาล แหวนทองคำ  
สาขาวิชา                                      เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษา                          อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทัศนคร

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิเชียตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิจิตรสานต์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทัศนคร)

..... กรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... กรรมการ  
(พลเรือตรี อนันต์ ดิษยบุตร)

ไพศาล แหวนทองคำ : การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์.  
(THERMAL DEGRADATION OF NATURAL RUBBER WITH ADDED PEROXIDE)

อ.ที่ปรึกษา : อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทศคร, จำนวนหน้า 70 หน้า. ISBN 974-17-1540-4.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของน้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ ในภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการเติม 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน 100-180 บาร์ โดยใช้การทดลองแบบแฟคทอเรียลสองระดับที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็ง ซึ่งตัวแปรกระบวนการที่ศึกษาคือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส 0-60 นาที, ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10-20 บาร์, และสัดส่วนออกซิเจน:ยาง 0-108.10 ส่วนต่ออย่างแห้ง 100 ส่วน จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า สัดส่วนออกซิเจน:ยางและเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่งผลกระทบต่ออย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็ง แต่ความดันเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์นั้นไม่มีผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ดังกล่าว นอกจากนี้ยังศึกษาผลของตัวแปรกระบวนการต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวโดยวิเคราะห์ช่วงจุดเดือด การกลั่นด้วยเครื่องมือซีมูลเตตติสทิลเลชันแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าที่สัดส่วนออกซิเจน:ยาง ที่ 5.40 ส่วนต่ออย่างแห้ง 100 ส่วน, เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส 0 นาที, และความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นที่ 10 บาร์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ประกอบไปด้วยผลิตภัณฑ์ของแข็งร้อยละ 0.47, ลองเรซิดิวร้อยละ 17.28, แก๊สร้อยละ 14.67, ไลท์แก๊สร้อยละ 12.31, เควซีนร้อยละ 10.28, แก๊สโซลีนร้อยละ 30.68, และผลิตภัณฑ์แก๊สร้อยละ 14.31 การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้ องค์ประกอบเหล่านี้มีปริมาณลดลงยกเว้นผลิตภัณฑ์แก๊สจะเพิ่มขึ้น การเพิ่มสัดส่วนออกซิเจน:ยางจะมีผลเล็กน้อยต่อการเพิ่มของลองเรซิดิวแต่ส่งผลชัดเจนต่อการเพิ่มของผลิตภัณฑ์แก๊ส ส่วนกลั่นเบาที่ 250 องศาเซลเซียสของผลิตภัณฑ์ของเหลวนำไปวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปคโตรโฟโตมิเตอร์

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2545.....	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## 4372362423 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD : THERMAL DEGRADATION / NATURAL RUBBER / OXIDATION / PEROXIDE

PAISAN WANTONGKUM : THERMAL DEGRADATION OF NATURAL RUBBER WITH ADDED PEROXIDE. THESIS ADVISOR : PIENPUK TASAKORN, ph.D., 70 pp. ISBN 974-17-1540-4.

Thermal degradation of concentrated latex in supercritical carbon dioxide with 30% hydrogen peroxide has been studied in a 250 ml batch reactor at a temperature 400 °C and pressure 100-180 bar. The thermal degradation process was carried out with liquid yield, gas yield, and solid yield respectively by the two-level factorial experimental design method. The process variables were residence time at 400 °C (0-60 min), initial pressure of carbon dioxide (10-20 bar), and oxygen:rubber ratio (0-108.10 phr). The analysis of variance shows that oxygen:rubber ratio and residence time have a significant effect on thermal degradation products. The initial pressure of carbon dioxide has no effect on products. It was also found that boiling range distribution by simulated distillation gas chromatography affected the composition of liquid yield. The products from conditions of oxygen:rubber ratio of 5.40 phr, residence time 0 min, and initial pressure of carbon dioxide 10 bar is composed of 0.47% solid yield, 17.28% long residue, 14.67% gas oil, 12.31% light gas oil, 10.28% kerosene, 30.68% gasoline, and 14.31% gas yield. The increasing of residence time was decreased yield of the solid, long residue, gas oil, light gas oil, kerosene, and gasoline but gas yield was increased. The increasing of oxygen:rubber ratio has no significant effect on long residue but has major effect on increasing of gas product. The light distillation at 250 °C of liquid yield was characterized by gas chromatography-mass spectrometry.

department.....Chemical Technology..... Student's signature.....

Field of study... Chemical Technology..... Advisor's signature.....

Academic year.....2002..... Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.เพ็ญพรรณ ทศกร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และข้อคิดเห็นต่างๆในการทำวิจัยด้วยดีมาตลอด รวมทั้งคุณอาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

งานวิจัยเรื่อง“การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์” สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนเงินทุนจากโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมี และทุนบัณฑิตวิทยาลัย ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตตานต์ หัวหน้าภาควิชาเคมีเทคนิค ที่กรุณาเป็นธุระจัดซื้อเครื่องมือและวัสดุอุปกรณ์ในการทำวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำงานวิจัย

ขอขอบพระคุณ เพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้กำลังใจ ทำให้การทำงานวิจัยลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายขอโน้มกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัว ที่ได้ให้การเลี้ยงดูอบรมสั่งสอน ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจจนสำเร็จการศึกษา มีความเจริญก้าวหน้าถึงทุกวันนี้

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญตาราง .....	ฌ
สารบัญภาพ .....	ญ
บทที่	
1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	2
1.4 ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัย .....	2
2 ยางธรรมชาติและเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้อง .....	3
2.1 ยางธรรมชาติ .....	3
2.1.1 สมบัติทั่วไป .....	4
2.1.2 ส่วนประกอบต่างๆในน้ำยาง .....	5
2.1.3 สารเคมีรักษาสภาพน้ำยาง .....	8
2.1.4 โมเลกุลยางธรรมชาติ .....	8
2.1.5 การผลิตยางดิบ .....	10
2.2 การแตกตัวของพอลิเมอร์ .....	12
2.2.1 การแตกตัวด้วยความร้อน .....	12
2.2.2 การแตกตัวด้วยพลังงานกล .....	13
2.2.3 การแตกตัวด้วยพลังงานจลน์ .....	13
2.2.4 การแตกตัวจากการเกิดไฮโดรไลซิส .....	14
2.2.5 การแตกตัวจากการถูกออกซิไดซ์ .....	15
2.3 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต .....	18
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	22
2.5 แนวคิดและทฤษฎี .....	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3 เครื่องมือและวิธีการทดลอง .....	27
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	27
3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี .....	28
3.3 การดำเนินงานวิจัย .....	28
3.4 ขั้นตอนการวิจัย .....	29
4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	32
4.1 สมบัติของสารตั้งต้น .....	32
4.2 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ .....	32
4.2.1 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว .....	34
4.2.2 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส .....	35
4.2.3 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง .....	36
4.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนออกซิเจน : ยาง ต่อร้อยละผลได้ ของผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็ง .....	37
4.4 การวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดและการกลั่นของผลิตภัณฑ์ของเหลว .....	38
4.5 การวิเคราะห์ด้วย GC/MS ของส่วนกลั่นเบาในผลิตภัณฑ์ของเหลว .....	40
4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (CHN Analyzer) ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง .....	40
4.7 การเปรียบเทียบงานวิจัยที่ใกล้เคียง .....	44
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	46
5.1 สรุปผลการทดลอง .....	46
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	47
รายการอ้างอิง .....	48
ภาคผนวก .....	50
ภาคผนวก ก .....	51
ภาคผนวก ข .....	52
ภาคผนวก ค .....	54
ภาคผนวก ง .....	61
ภาคผนวก จ .....	62
ภาคผนวก ฉ .....	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	70



## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ .....	4
2.2 ข้อกำหนดทางเทคนิคของน้ำยางชั้น60%ตามมาตรฐานISO .....	11
2.3 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่างๆ .....	19
3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา .....	28
3.2 การออกแบบการทดลองจำนวน 11 การทดลอง .....	29
4.1 ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็ง .....	33
4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นน้ำมัน .....	34
4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส .....	35
4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของแข็ง .....	36
4.5 องค์ประกอบธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ภาวะ การทดลองที่ 400 องศาเซลเซียส, ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ .....	40
4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เคยทำมาแล้ว .....	44



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลยาง .....	9
2.2 Phase diagram ของ Carbon dioxide .....	18
2.3 ผลของความดันที่มีต่อค่าคงที่สภาพขั้วและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ ภาวะเหนือวิกฤต .....	21
2.4 กระบวนการต่างๆที่เกิดขึ้นในการทดลอง .....	26
3.1 เครื่องปฏิกรณ์ .....	27
4.1 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นน้ำมัน .....	34
4.2 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส .....	35
4.3 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง .....	36
4.4 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว แก๊ส และของแข็งที่ได้จากการแตก ตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ ภาวะการทดลอง ที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ ที่เวลา ในการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนออกซิเจน: ยาง ต่างๆกัน .....	37
4.5 ผลการวิเคราะห์ร้อยละการกลั่นได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง Simulate distillation gas chromatography .....	39
4.6 ร้อยละผลได้ของของแข็ง, แก๊ส และองค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จาก การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ .....	39
4.7 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากภาวะการทดลองที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการเกิด ปฏิกิริยา 60 นาที สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 0 phr .....	41
4.8 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากภาวะการทดลองที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการเกิด ปฏิกิริยา 0 นาที สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 5.40 phr .....	42
4.9 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากภาวะการทดลองที่ อุณหภูมิ 401 องศาเซลเซียส ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการเกิด ปฏิกิริยา 60 นาที สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 5.40 phr .....	43

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยเป็นประเทศที่สามารถผลิตยางธรรมชาติได้มากที่สุดในโลก โดยในปี พ.ศ. 2544 มีพื้นที่ปลูกสวนยางพารามากกว่า 10 ล้านไร่ และสามารถส่งออกได้ปีละกว่า 2.55 ล้านตัน ส่วนใหญ่จะส่งออกในรูปของยางดิบรมควัน, ยางแท่ง และน้ำยางเข้มข้น เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่อผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีความจำเป็นอย่างมากในชีวิตประจำวัน เช่นยางรถยนต์, ถุงมือยาง, ถุงยางอนามัย, ยางรัดของ, ที่นอนหมอนยาง เป็นต้น นอกจากนี้การใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติแทนปิโตรเลียมก็ยังเป็นการรักษาสิ่งแวดล้อมซึ่งเป็นปัญหาที่สำคัญในปัจจุบัน จะเห็นว่ายางธรรมชาติสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย แต่ประเทศไทยก็ยังส่งออกยางส่วนใหญ่ในรูปของยางที่ยังไม่ได้แปรรูปทำให้ราคาของยางธรรมชาติตกต่ำลง ดังนั้นการศึกษาถึงการแปรรูปยางธรรมชาติให้เป็นวัตถุดิบที่มีคุณค่าทางอุตสาหกรรมจึงเป็นสิ่งจำเป็น

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นจึงเป็นแหล่งของไฮโดรคาร์บอนที่สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยการทำปฏิกิริยาเพิ่มออกซิเจน และภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งมีสมบัติเป็นตัวทำละลายที่ดีมาก คาร์บอนไดออกไซด์สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของยางธรรมชาติช่วยให้ยางธรรมชาติเกิดการพองตัว ทำให้ออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยากับสายพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติได้ง่ายขึ้นจนขาดออกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส ชนิดและสัดส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับตัวแปรต่างๆ คือ อุณหภูมิ ความดัน เวลาในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนระหว่างยางกับออกซิเจน

งานวิจัยนี้เป็นการนำเอายางธรรมชาติซึ่งเป็นสารที่มีปริมาณไฮโดรคาร์บอนเป็นจำนวนมากมาแปรรูปให้เป็นของเหลว แก๊ส และของแข็ง โดยการทำปฏิกิริยาเพิ่มออกซิเจนด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย ในการทดลองจะมีการเปลี่ยนค่าตัวแปรต่างๆ และนำผลที่ได้มาทำการศึกษาถึงผลของตัวแปรเหล่านั้นต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาผลของการใช้เพอร์ออกไซด์ในการเปลี่ยนสภาพยางธรรมชาติที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ

1.2.2 ตรวจสอบหาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของยางธรรมชาติ

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ มีจุดเดือดในช่วงที่ต่ำกว่า  $360^{\circ}\text{C}$  จากยางธรรมชาติเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสามารถนำไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรมต่างๆได้

1.3.2 ได้เทคนิคการตัดโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติโดยใช้เพอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นแนวทางในการพัฒนาการผลิต ผลิตภัณฑ์เคมีจากยางธรรมชาติ

## 1.4 ขอบเขตและวิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 ค้นคว้าเอกสารและข้อมูลในอดีตที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

1.4.2 ออกแบบการทดลองโดยเปลี่ยนค่าตัวแปรต่างๆดังนี้

1.4.2.1 อุณหภูมิ 200 - 400 องศาเซลเซียส

1.4.2.2 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 0 - 60 นาที

1.4.2.3 ความดันเริ่มต้น 10 - 20 บาร์

1.4.2.4 สัดส่วนออกซิเจน : ยาง คือ 0 , 5.40 , 27.02 , 54.05 และ 108.10 phr  
(parts per hundred of rubber)

1.4.3 เตรียมวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.4.3.1 น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ

1.4.3.2 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์

1.4.3.3 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

1.4.3.4 เตตระไฮโดรฟูแรน

1.4.4 ทดลองเปลี่ยนอุณหภูมิ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ความดัน และอัตราส่วนระหว่างน้ำยางชั้น ต่อ 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์

1.4.5 ตรวจสอบปริมาณและวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง

1.4.6 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ยางธรรมชาติและเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ยางธรรมชาติ [1]

ยางธรรมชาติที่นำมาใช้ในทางการค้า เป็นยางซึ่งได้จากต้นไม้ใหญ่ชื่อว่า *Hevea brasiliensis* ซึ่งเดิมมีอยู่ในเฉพาะทวีปอเมริกาใต้เท่านั้น ต่อมาได้นำมาปลูกในทวีปเอเชียและแอฟริกา ยางสามารถงอกงามได้ดีในภาคใต้และภาคตะวันออกเฉียงเหนือของประเทศไทย ปกติจะปลูกด้วยพันธุ์พื้นเมืองและต่อตาด้วยพันธุ์ที่ให้น้ำยางดี ทั้งนี้เพื่อให้ได้รากและโคนที่แข็งแรง ส่วนลำต้นและยอดจะเป็นพันธุ์ที่ให้น้ำยางดี เมื่อต้นยางโตได้อายุประมาณ 7 ปี ชาวสวนจะเก็บน้ำยางด้วยการกรีดเปลือก (tapping) ของลำต้นให้น้ำยางซึมออกมา ต้นยางจะให้น้ำยางไปจนอายุ 30 ปี ชาวสวนก็จะตัดต้นยางเพื่อปลูกใหม่ ไม้ยางนำไปทำเฟอร์นิเจอร์ กิ่งและเศษไม้นำไปทำฟืนและถ่าน

ในการกรีดยางชาวสวนจะทำในช่วงเวลากลางคืนก่อนรุ่งเช้า เพราะต้นยางจะให้น้ำยางมากในช่วงเวลากลางวันน้ำยางจะน้อย และในช่วงฝนตกน้ำฝนจะปนไปกับน้ำยางในถ้วยที่รองรับทำให้ชาวสวนกรีดยางไม่ได้ เมื่อได้น้ำยางสดชาวสวนจะเติมแอมโมเนียเพื่อป้องกันไม่ให้น้ำยางจับก้อน หลังจากนั้นน้ำยางจะถูกนำไปผ่านกระบวนการต่างๆเพื่อให้ได้ยางออกมาในลักษณะที่แตกต่างกันคือ

ยางดิบแห้ง ซึ่งได้แก่ ยางแผ่นรมควัน (Ribb Smoked Sheet) ยางแผ่นผึ่งแห้ง (Air Dried Sheet) ยางแท่งเอสทีอาร์ (Standard Thai Rubber, STR) ยางเครพ (Crepe) และ ยางสกิน (Skim)

ยางเหลว ซึ่งได้แก่น้ำยางข้น (Concentrated Latex) และน้ำยางคงรูป (Prevulcanized Rubber)

จากนั้นจึงนำยางดิบเหล่านี้ไปป้อนให้โรงงานแปรรูปยาง เพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ยางรถยนต์ ยางล้อเครื่องบิน ยางรัดของ ท่อยาง เบาะที่นอน ฟองน้ำ รองเท้า ยางถุงยางอนามัย และลูกโป่ง เป็นต้น ทั้งนี้เพราะยางมีสมบัติจำเพาะแตกต่างจากวัสดุอื่นๆ คือ มีความยืดหยุ่นดี เมื่อดึงจะยืดออกและหดกลับได้ทันทีเมื่อปล่อยมือ นอกจากนี้ยางยังมีเนื้อที่บสามารถกันน้ำและอากาศไม่ให้ผ่านได้โดยง่าย อีกทั้งไม่ยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่าน ดังนั้นยางจึงเป็นวัสดุที่มีประโยชน์ และมีคุณค่าเป็นอย่างยิ่ง ยางพาราจัดเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทยรองจากข้าว ประเทศไทยเป็นผู้ผลิตยางธรรมชาติรายใหญ่ที่สุดของโลกผลผลิตส่วนใหญ่ส่งไปจำหน่ายยังต่างประเทศ

### 2.1.1 สมบัติทั่วไป [2]

น้ำยางสดที่ได้มาจากการกรีดจากต้นยางพารา เป็นส่วนของไซโตพลาสซึมที่อยู่ภายในท่อน้ำยางของต้นยางพารา มีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวเหมือนนํ้านม มีสภาพเป็นคอลลอยด์ หรือสารแขวนลอยชนิดไฮโดรโซล(hydrosol:สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย) แต่มีลักษณะพิเศษกว่าไฮโดรโซลทั่วไป คือนํ้ายางมีลักษณะกึ่งชอบน้ำ(hydrophilic:เป็นสารละลายได้ง่ายเมื่อมีน้ำเป็นตัวทำละลาย) และไม่ชอบน้ำ (hydrophobic:เป็นสารละลายได้ยากเมื่อมีน้ำเป็นตัวทำละลาย) แต่ลักษณะไม่ชอบน้ำจะเด่นกว่า นอกจากนี้ นํ้ายางยังประกอบด้วยส่วนที่ไม่ใช่ยาง เช่น โปรตีน ไขมัน คาร์โบไฮเดรต และอนุมูลของโลหะ ดังตารางที่ 2.1 นํ้ายางมีความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 0.975 ถึง 0.980 กรัมต่อมิลลิเมตร มีค่า pH ประมาณ 6.5 ถึง 7.0 ความหนืดของนํ้ายางมีค่าประมาณ 12-15 centipoise (นํ้าบริสุทธิ์ที่มีความหนืด 1 centipoise) และอาจมีค่าแปรปรวนขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนประกอบในนํ้ายาง นอกจากนั้นยังขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆอีกเช่น พันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาลกรีดยาง เป็นต้น

เมื่อนํ้ายางที่กรีดได้ไปตรวจสอบจะพบว่ามียุทูปขนาดต่างๆ แหวงลอย หรือกระจายอยู่ในตัวกลางที่เป็นของเหลว(dispersion medium) อุณหภูมิเหล่านี้มีเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 5 ไมครอน และมีประจุเป็นลบซึ่งผลกักันตลอดเวลา จึงทำให้อุณหภูมิเหล่านี้แขวงลอยและคงสภาพเป็นนํ้ายางอยู่ได้จนกว่าจะมีปัจจัยอื่นๆมารบกวนจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง และสารตัวกลางนี้โดยทั่วไปเรียกว่า “เซรัม” (serum)

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบของนํ้ายางธรรมชาติ

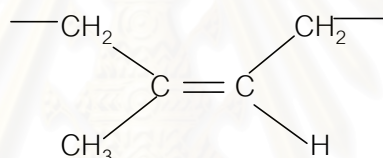
ส่วนประกอบ	เปอร์เซ็นต์
สารที่เป็นของแข็งทั้งหมด	27 - 48
เนื้อยางแห้ง	25 - 45
สารพวกโปรตีน	1 - 1.5
สารพวกเรซิน	1 - 1.25
ซีเถ้า	สูงถึง 1
น้ำตาล	1
นํ้า	ส่วนที่เหลือจนครบ 100

## 2.1.2 ส่วนประกอบต่างๆในน้ำยาง [3]

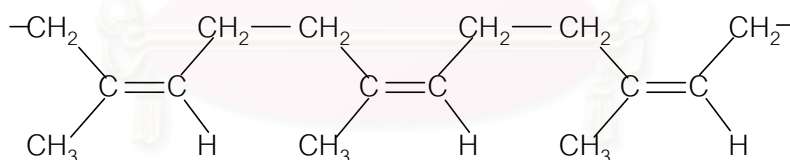
สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ

- |                              |     |
|------------------------------|-----|
| 1. ส่วนที่เป็นเนื้อยาง       | 35% |
| 2. ส่วนที่ไม่ใช่ยาง          | 65% |
| 2.1 ส่วนที่เป็นน้ำ           | 55% |
| 2.2 ส่วนของลูทอยด์และสารอื่น | 10% |

2.1.1.2.1 ส่วนที่เป็นเนื้อยาง เป็นอนุภาคของสารไฮโดรคาร์บอนที่ได้จากหน่วยของไอโซพรีนเชื่อมต่อกันแบบหัวต่อหาง (head to tail) ได้เป็นโพลิไอโซพรีน (Polyisoprene,  $C_5H_8$ )<sub>n</sub> แขนงลอยอยู่ในเซรุ่ม มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ  $1 \times 10^6 - 1.3 \times 10^6$  รูปร่างของอนุภาคของยางมีรูปร่างทั้งกลมและทรงรีคล้ายลูกแพร์ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05–5 ไมครอน โมเลกุลมีขนาดใหญ่ และเมื่ออยู่ในสภาพน้ำยางสด ผิวรอบอนุภาคจะถูกห่อหุ้มด้วยชั้นของสารพวกไขมันและโปรตีน นอกจากนี้ยังมีโลหะบางชนิด เช่น แมกนีเซียม โบแทสเซียม และทองแดงปนอยู่ในส่วนของยางประมาณ 0.05%



Cis – polyisoprene



เรียกว่า Sol (เป็นเส้นตรง แต่จะขดรวมเป็นทรงกลม)

ยางมีความยืดหยุ่นได้ เนื่องจากโมเลกุลขนาดใหญ่ของยางแต่ละโมเลกุลเป็นขดของสายโมเลกุลที่เกิดจากหน่วยย่อยไอโซพรีนต่อเนื่องกัน ยางชิ้นหนึ่งๆจะประกอบด้วยขดของสายโมเลกุลที่พันกันยุ่งเหยิง สายโมเลกุลเหล่านี้ มีสมบัติถูกหักงอหรือยืดได้ (flexible) การดึงหรือยืดชิ้นยางก็เท่ากับยืดสายโมเลกุลของยางให้คลายออก แต่เมื่อปล่อยคืนให้ความเป็นอิสระกับชิ้นยาง สายโมเลกุลยางก็จะพยายามหดตัวกลับมาขดอยู่ในสภาพเดิม

### 2.1.2.2 ส่วนที่ไม่ใช่ยาง

2.1.2.2.1 ส่วนที่เป็นน้ำ หรือเซรุ่ม (serum) ของน้ำยาง มีความหนาแน่นประมาณ 1.02 กรัม ต่อ มิลลิลิตร ประกอบด้วยสารชนิดต่างๆคือ 1. คาร์โบไฮเดรต 2. โปรตีน และกรดอะมิโน

2.1.2.2.1.1 คาร์โบไฮเดรต เป็นสารพวกแป้งและน้ำตาลมีอยู่ในน้ำยางประมาณ 1% น้ำตาลส่วนใหญ่เป็นชนิดคิวบาชิทอล (Quebrachitol) มีน้ำตาลชนิดกลูโคส ซูโครส ฟรุคโตส ปริมาณเล็กน้อย น้ำตาลเหล่านี้จะถูกแบคทีเรียใช้เป็นอาหาร เกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายตัวให้กรดโมเลกุลที่มีขนาดเล็กๆ ทำให้น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพ และรวมตัวเป็นก้อน กรดเหล่านี้เป็นกรดที่ระเหยได้ง่าย จึงเรียกชื่อว่า VFA (Volatile Fatty Acid) ประกอบด้วย กรดฟอร์มิก กรดอะซิติก และกรดโพลีโอนิก เป็นต้น ค่า VFA จึงเป็นตัวเลขที่บ่งถึงความสามารถในการรักษาสภาพของน้ำยาง โดยมาตรฐานสากลของน้ำยางชั้น กำหนดให้มีค่า VFA ไม่เกิน 0.2 หน่วย

2.1.2.2.1.2 โปรตีน และกรดอะมิโนที่สำคัญ ได้แก่ แอลฟาไกลูโบลิน และฮีวิน ซึ่งแอลฟาไกลูโบลินจะเป็นส่วนที่พบมากในน้ำยางสด มีสมบัติไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในสารละลายของเกลือ กรด และด่าง ส่วนฮีวินมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เพียงประมาณ 10,000 และสามารถละลายน้ำได้โปรตีนที่มีค่า Isoelectric Point สูงสามารถสลายตัวให้ประจุบวกได้ เป็นสาเหตุให้น้ำยางสูญเสียสภาพที่ pH เป็นค่า

#### 2.1.2.2.2 ส่วนของลูทอยด์และสารอื่นๆ

2.1.2.2.2.1. ลูทอยด์ อนุภาคค่อนข้างกลม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.5 ถึง 3 ไมครอน ห่อหุ้มด้วยเยื่อบางๆภายในเยื่อบางๆจะมีทั้งสารละลายและสารที่แขวงลอย ลูทอยด์ห่อหุ้มด้วยเนื้อเยื่อชั้นเดียวสามารถเกิดการออสโมซิสได้ง่าย ดังนั้นการเติมน้ำลงในน้ำยางสดจะทำให้ลูทอยด์บวมและแตกง่าย ขณะที่ลูทอยด์เกิดการพองตัวมีผลทำให้น้ำยางมีความหนืดเพิ่มขึ้น และเมื่อลูทอยด์แตกความหนืดก็จะลดลง

ในสภาพของอากาศร้อนอุณหภูมิสูงขึ้นมีผลทำให้ลูทอยด์แตกได้เช่นกัน โดยของเหลวภายในลูทอยด์จะขยายตัวและแตกออก เมื่อลูทอยด์แตกของเหลวภายในซึ่งเป็นสารแขวงลอยที่มีประจุบวกและอิออนของโลหะเช่น แคลเซียมอิออน และ แมกนีเซียมอิออน จะปะปนรวมกันอยู่ในเซรุ่ม ทำให้อนุภาคยางเกิดการรวมตัวกัน ก่อให้เกิดการอุดตันของท่อน้ำยาง มีผลทำให้น้ำยางหยุดไหลหลังกรีต ส่วนเนื้อเยื่อบางๆของลูทอยด์ที่แตกออก มีรูปร่างไม่แน่นอน จะเกิดจากการจับตัวกันเองเป็นก้อน ติดอยู่บนผิวนอกของอนุภาคยาง ทำให้ง่ายมีขนาดโตขึ้นและเกิดการเคลื่อนที่ได้ช้าลง เป็นสาเหตุหนึ่งทำให้น้ำยางเกิดการสูญเสียสภาพได้

หากเติมแอมโมเนียลงไปในน้ำยางสด จะพบว่า ส่วนของลูทอยด์และสารพวกโลหะแมกนีเซียมจะรวมตัวกับแอมโมเนีย เกิดการตกตะกอนเป็นตมสีน้ำตาลและสีม่วง แยกตัวออกจากเนื้อยาง และเกาะรวมกันอยู่ด้านล่างสามารถแยกออกได้

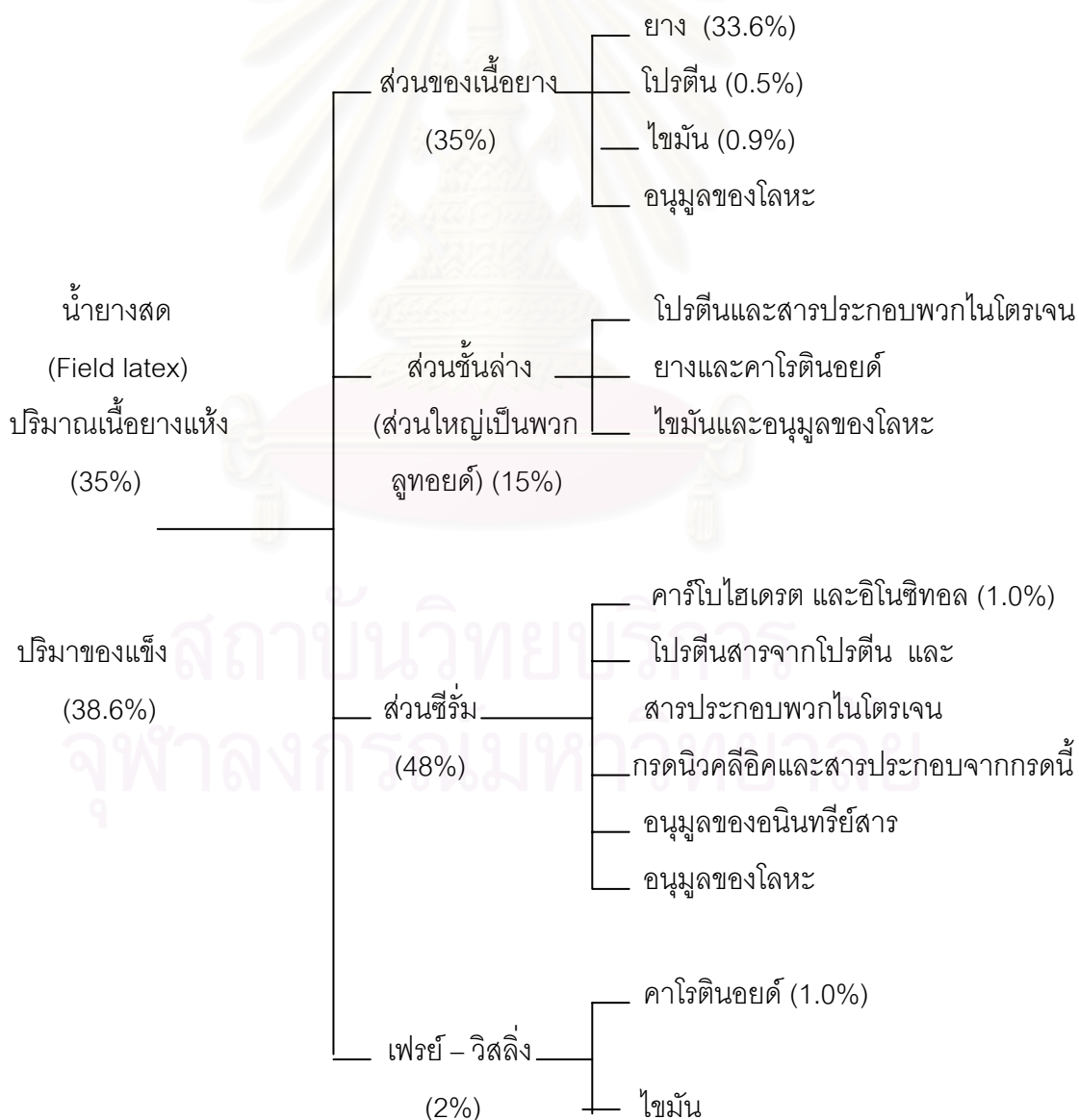


2.1.2.2.2. อนุภาคเฟรย์ – วิสลิ่ง (frey -wysling) เป็นสาร ไม่ใช่ยาง มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่ายาง แต่ความหนาแน่นน้อยกว่า มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีผนัง ล้อมรอบสองชั้นมีปริมาณไม่มากนัก ประกอบด้วยสารเม็ดมีพวกคาโรตีนอยด์ ซึ่งทำให้ยางมีสี เหลืองเข้มสามารถรวมตัวกับแอมโมเนีย และแยกตัวออกจากยางมาอยู่ในส่วนของเซรุ่ม

หากนำน้ำยางสดมาปั่นด้วยความเร็วสูงประมาณ 20,000 รอบต่อนาทีจะสามารถ แยกน้ำยางออกได้ 4 ส่วน เรียงจากด้านบน ถึงด้านล่างของภาชนะ ดังนี้

- 1) ส่วนของเนือยาง
- 2) อนุภาคเฟรย์ – วิสลิ่ง
- 3) เซรุ่ม
- 4) ตะกอนสีเหลืองหรือขาว ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารพวกลูทอยด์

แสดงส่วนประกอบต่างๆ ของน้ำยางสดหลังการปั่นแยก



### 2.1.3 สารเคมีรักษาสภาพน้ำยาง (Preservatives) [4]

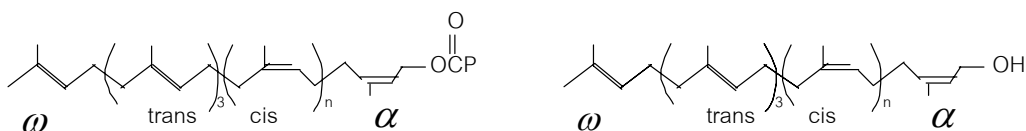
เนื่องจากในน้ำยางสดมีส่วนประกอบหลายชนิดที่เป็นอาหารของจุลินทรีย์ ได้แก่ พวกน้ำตาลกลูโคส ฟรุคโตส จุลินทรีย์ในอากาศจะลงปะปนในน้ำยาง มีปฏิริยาการเปลี่ยนแปลงที่ก่อให้เกิดกรดทำลายชั้นห่อหุ้มอนุภาคยาง ทำให้น้ำยางจับตัวเป็นก้อน เรียกรวมการจับตัวนี้ว่า “การจับตัวที่เกิดเองตามธรรมชาติ” การเกิดจะช้าเร็วเพียงใดขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่นสภาพแวดล้อม อุณหภูมิ ความคงตัวของน้ำยาง พันธุ์ยาง เป็นต้น ดังนั้น เพื่อป้องกันน้ำยางจับตัวเป็นก้อนก่อนเวลาที่ต้องการ หรือเพื่อให้น้ำยางอยู่ในสภาพของเหลวตามต้องการ จึงจำเป็นต้องเติมสารเคมีรักษาสภาพน้ำยาง สารเคมีที่จะใช้รักษาสภาพน้ำยางควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. มีประสิทธิภาพในการทำลายจุลินทรีย์
2. ควรมีสภาพเป็นด่างเพื่อส่งเสริมสถานะแขวงลอยให้น้ำยาง
3. ทำให้อนุมูลโลหะหนักไม่รบกวนต่อปฏิริยา เพราะอนุมูลเหล่านี้ จะส่งเสริมการเจริญของจุลินทรีย์
4. สามารถระงับการทำงานของเอนไซม์ ที่ช่วยการเจริญของจุลินทรีย์
5. ไม่เป็นพิษต่อคนและต่อคุณภาพของยาง และขจัดได้สะดวก

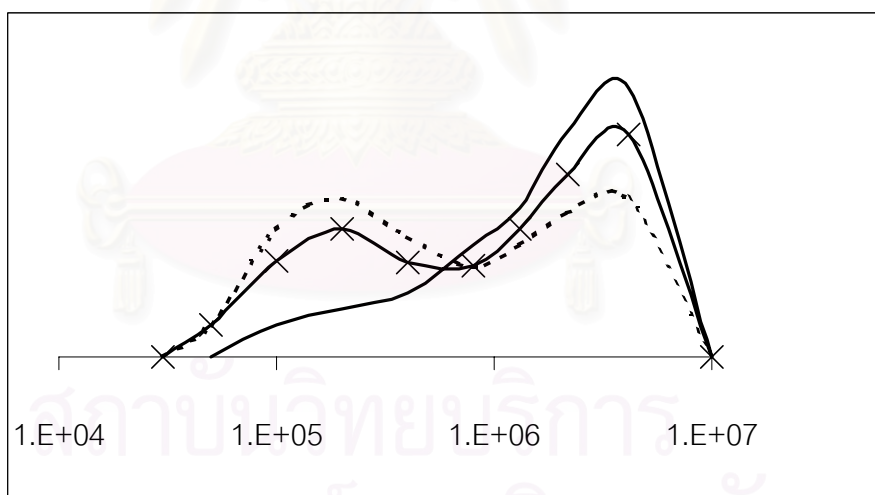
สารเคมีชนิดแรกๆ ที่มีประสิทธิภาพในการรักษาสภาพน้ำยางได้คือ แอมโมเนีย และจนปัจจุบันแอมโมเนียก็ยังคงเป็นสารเคมีที่นิยมใช้ในการรักษาสภาพน้ำยาง นอกจากแอมโมเนีย สารอื่นๆที่ใช้รักษาสภาพน้ำยาง ได้แก่ ฟอรัมาลดีไฮด์ โซเดียมซัลไฟด์ เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การเลือกใช้สารเหล่านี้ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการรักษาสภาพ เช่น จะรักษาน้ำยางสด เพื่อนำไปแปรรูปเป็นยางดิบชนิดใดๆ ก็จะต้องเลือกชนิดสารเคมีรักษาสภาพให้เหมาะสม หรือจะเก็บรักษาน้ำยางชั้นไว้ใช้นานๆ ก็จะต้องเลือกชนิดสารเคมีให้ถูกต้อง เป็นต้น

### 2.1.4 โมเลกุลยางธรรมชาติ [5]

จากการศึกษาด้วย x-ray และ IR(Infrared Spectrophotometer)พบว่ายางพาราประกอบด้วย cis-1,4polyisoprene ประมาณ 97% จึงมีความสม่ำเสมอของโครงสร้างค่อนข้างสูง การวิเคราะห์โครงสร้างยางโดยใช้  $^{13}\text{C}$  และ  $^1\text{H}$  NMR spectroscopies พบว่าโครงสร้างของยางที่ได้จากเห็ดประกอบด้วยหมู่ไดเมทิลแอลิล หมู่ทรานไอโซพรีน 2-3 หมู่ และที่เหลือเป็นหมู่ซิสไอโซพรีน ส่วนที่ปลายสุดของโมเลกุลเป็นไฮดรอกซิล(hydroxyl) หรือเอสเทอร์(ester) แต่สำหรับยางธรรมชาตินั้นพบว่าสัญญาณจาก  $^{13}\text{C}$  NMR ไม่ได้บ่งบอกแน่ชัดว่าหมู่ไดเมทิลแอลิลและไฮดรอกซิลหรือหมู่เอสเทอร์อยู่ที่ปลายทั้งสองของยางธรรมชาติ แต่ที่ทราบแน่ชัดคือ โครงสร้างหลักของยางธรรมชาติประกอบด้วยหมู่ทรานไอโซพรีน 2 หมู่ และที่เหลือเป็นซิสไอโซพรีน



โดย  $\omega$  และ  $\alpha$  เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลที่สมมติฐานว่าเป็น โพรตีน และกรดไขมันตามลำดับ ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (average molecular weight, MW) ประมาณ 1.0–1.3 ล้าน แต่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลในช่วงกว้าง  $10^4 - 10^7$  มีลักษณะเป็น 2 พีค (bimodal distribution) เมื่อวิเคราะห์โดยวิธี เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC) นำยางจากต้นยางพันธุ์เดียวกันจะมีความคล้ายคลึงของลักษณะการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลเรียกได้ว่าเป็นลักษณะประจำพันธุ์ สาเหตุที่โมเลกุลยางในธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเป็นช่วงกว้างนี้ มีสมมติฐานว่าเกิดจากการแตกสาขา (branching) และการเชื่อมข้าม (crosslinking) ระหว่างโมเลกุลของยาง ทำให้เกิดเจลเฟส (gel phase) สังเกตได้ว่าน้ำยางสดที่มีสารที่ไม่ใช่ยางเจือปนอยู่ด้วยเป็นปริมาณมากนั้นเมื่อละลายในตัวทำละลายออร์แกนิก จะละลายช้ามาก และเมื่อกรองผ่านเยื่อกรองแล้ว นำเอาส่วนที่ผ่านไม่ได้ไปหาปริมาณไนโตรเจนพบว่าสูงกว่าส่วนที่ผ่านฟิลเตอร์อย่างมีนัยสำคัญ แสดงว่าโปรตีนที่ยึดเกาะกับโมเลกุลยางเป็นปัจจัยสำคัญ ที่ทำให้เกิดการเชื่อมข้ามและมีผลต่อโครงสร้างของโมเลกุลยาง



รูปที่ 2.1 การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลยาง (Molecular weight distribution, MWD)

วิเคราะห์โดยวิธี Gel Permeation Chromatography (GPC) เป็นลักษณะประจำ

พันธุ์ แบ่งได้เป็น 3 ประเภท คือ

ประเภทที่ 1 (.....) มี 2 พีคขนาดใกล้เคียงกัน

ประเภทที่ 2 (--x--x--) พีคที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นส่วนน้อยกว่าพีคที่น้ำหนักโมเลกุลสูง

ประเภทที่ 3 (-----) พีคที่น้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นองค์ประกอบหลัก

### 2.1.5 การผลิตยางดิบ [3]

อุตสาหกรรมยางภายในประเทศ แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ อุตสาหกรรมยางดิบ และอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์ยางสำเร็จรูป อุตสาหกรรมยางดิบที่ผลิตในขณะนี้ ได้แก่

2.1.5.1. น้ำยางข้น (concentrated latex) หมายถึง น้ำยางที่ผ่านการไล่น้ำ ออกไปบางส่วน เพื่อให้มีเนื้อยางแห้งเพิ่มขึ้นเป็น 60% ของน้ำหนักน้ำยางทั้งหมด (เดิมมีเนื้อยางแห้ง 30-40%) เพื่อให้ง่ายต่อการเก็บรักษา และขนส่ง ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ น้ำยางข้นเป็นวัตถุดิบ ได้แก่ ผลิตภัณฑ์แบบจุ่ม(dipping) แบบหล่อ(casting) แบบพ่น(spraying) แบบใช้แม่พิมพ์ (moldong) และแบบทา(spreading) เป็นต้น ผลิตภัณฑ์เหล่านี้ ได้แก่ ตุ๊กตาที่กลวง กาว สีทา ถูมือ ลูกโป่ง ยางฟองน้ำ (latex foam rubber) และที่นอน เป็นต้น การผลิตน้ำยางข้นในทางการค้ามี 4 วิธี ดังนี้

- 1.1 วิธีทำให้เกิดครีม (creaming)
- 1.2 วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuging machine)
- 1.3 วิธีทำให้น้ำระเหย (evaporation)
- 1.4 วิธีแยกด้วยไฟฟ้า (electrodecantation)

วิธีใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงเป็นวิธีที่นิยมใช้ในปัจจุบัน เครื่องมือที่ใช้เรียกว่า latex seerator หรือ latex concentrator โดยการหมุนเหวี่ยงเพื่อแยกยางซึ่งเบากว่า (มีความถ่วงจำเพาะ 0.92) ออกจากของเหลวที่หนักกว่า (มีความถ่วงจำเพาะ 1.02) โดยน้ำยางสดที่ใส่แอมโมเนียมาแล้ว จะไหลผ่านท่อเข้าไปในถ้วยปั่นแยก และถูกเหวี่ยงด้วยความเร็ว 7,000-8,000 รอบ/นาที ยางจะถูกเหวี่ยงขึ้นข้างบนและไหลออกทางช่องตอนบนของเครื่อง ส่วนนี้เรียกว่า “น้ำยางข้น” ของเหลวที่เหลือรวมทั้งของแข็งที่ไม่ใช่ยาง จะถูกแยกออกทางช่องด้านล่าง ของเหลวส่วนนี้เรียกกว่า “หางน้ำยาง” (skim latex) โดยวิธีนี้ น้ำยางจะถูกแยกเป็น 2 ส่วน ส่วนหนึ่งเป็นน้ำยางข้นที่มีปริมาณของแข็งทั้งหมดประมาณ 61.5% และเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง 60% อีกส่วนหนึ่งเป็นหางน้ำยางที่มียางแห้งปนอยู่ราว 3-5 %

น้ำยางข้นซึ่งใช้แอมโมเนียในการรักษาสภาพเพียงอย่างเดียว จะต้องใช้ปริมาณสูงถึง 0.7% น้ำยางข้นชนิดนี้เรียกว่า “HA latex” (High ammonia latex) ส่วนน้ำยางที่ใช้แอมโมเนียเล็กน้อยประมาณ 0.2% ร่วมกับสารอื่นเช่น ZnO/TMTD (zinc oxide/tetramethylthiuram disulfide) 0.02% หรือกรดบอริก 0.2% หรือแซนโตไบรต์ (santobrite) 0.2% เรียกว่า “LA latex” (Low ammonia latex)

ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดทางเทคนิคของน้ำยางชั้น 60% ตามมาตรฐาน ISO  
และชนิดดีพิเศษ (High Quality) [5]

คุณสมบัติ	ISO		น้ำยางชั้นชนิดดีพิเศษ	
	HA <sup>*</sup>	LA <sup>**</sup>	HA <sup>*</sup>	LA <sup>**</sup>
Total solid content (%) min	61.5	61.5	61-61.5	61-61.5
Dry rubber content (%) min	60.0	60.0	60-60.2	60-60.2
Non-rubber coloid (%) min	2.0	2.0	1.3-1.5	1.3-1.5
ความเป็นด่าง (% NH ) min	0.6	0.29	0.7-0.73	0.22-0.26
Mechanical stability, sec, min	650	650	1000-1600	1000-1600
Coagulum content %	0.05	0.05	0.002-0.005	0.002-0.005
Copper (mg/kg of tsc.) max	8	8	0-3	0-3
Managese (mg/kg of tsv.) max	8	8	0-3	0-3
Sludge content (%) max	0.1	0.1	0.01-0.05	0.01-0.05
Volatile fatty acid (VFA), max	0.20	0.20	0.01-0.02	0.01-0.02
KOH number, max	1.0	1.0	0.4-0.6	0.4-0.6
สีดูด้วยตาเปล่า	ไม่มีสีฟ้า, เทา	ไม่มีสีฟ้า, เทา	ขาว	ขาว
กลิ่น	ไม่เหม็น	ไม่เหม็น	กลิ่นหอม	กลิ่นหอม
<u>การทดสอบเพิ่มเติม</u>				
Managese (mg/kg of tsv.) max	-	-	15-25	15-25
Phosphate (mg/kg of tsv.) max	-	-	100	100
Specific gravity	-	-	0.94-0.95	0.94-0.95

HA<sup>\*</sup> : high ammonia LA<sup>\*\*</sup> : low ammonia

ในด้านคุณภาพของน้ำยางชั้น volatile fatty acids(VFA) เป็นดรชนีสำคัญของคุณภาพเนื่องจากปริมาณ VFA ในน้ำยางชั้นมีสาเหตุจากแอมโมเนีย ทำให้เกิด hydrolysis ของ neutral lipids รวมทั้ง glycolipids และ phospholipids ด้วย นอกจากนั้นในระหว่างการเก็บ อาจมีจุลินทรีย์เข้าไปย่อยสลายสารไม่ใช่น้ำยางที่เป็นอาหารโดยกระบวนการหมัก(fermentation) แล้วปลดปล่อย organic acids ทำให้ pH ของน้ำยางชั้นต่ำลง จะมีผลให้อนุภาคยางจับตัวเป็นก้อน

และสูญเสียสภาพได้ง่าย น้ำยางข้นก็จะเกิดการบูดและกลั่นเหม็นได้เร็วมาก เมื่อเติมกรดให้ pH เข้าใกล้ 7.0

2.1.5.2 ยางดิบแห้ง ได้แก่ ยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางเครพ และยางแท่งเอสทีอาร์ เป็นต้น

## 2.2 การแตกตัวของพอลิเมอร์ [6]

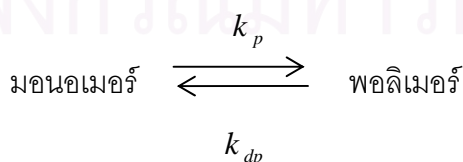
การแตกตัวที่เกิดกับพอลิเมอร์หมายถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติในลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้าง มีผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลในสายโซ่เปลี่ยนแปลงไป ตัวการที่ทำให้เกิดการแตกตัวในพอลิเมอร์ได้เป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่ 1 เป็นตัวการทางด้านพลังงาน แบ่งออกเป็น พลังงานจากความร้อน พลังงานกล พลังงานจากรังสี กลุ่มที่ 2 เป็นตัวการทางเคมี แบ่งออกเป็น การเกิดไฮโดรไลซิส การเกิดออกซิเดชัน การเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ตัวการแต่ละตัวมีผลต่อการเกิดการแตกตัวของพอลิเมอร์ ดังนี้

### 2.2.1 การแตกตัวด้วยความร้อน

พอลิเมอร์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ จะเกิดการแตกตัวโดยสายโซ่โมเลกุลแตกออกหรือขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง ลักษณะของการแตกตัวอาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

2.2.1.1 การแตกตัวแบบสุ่ม มักเกิดกับพอลิเมอร์ไรเซชัน แบบควบแน่น การแตกออกของสายโซ่จะแตกออกที่จุดใดๆ ก็ได้ในสายโซ่พอลิเมอร์ คือมีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆกันทุกจุดไม่แน่นอน ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่ามอนอเมอร์

2.2.1.2 ดีพอลิเมอร์ไรเซชัน (depolymerisation) หรืออาจเรียกว่า unzipping คือมอนอเมอร์จะหลุดออกจากสายโซ่โมเลกุลที่ละ 1 หน่วย มักเกิดกับพอลิเมอร์ที่ได้จากพอลิเมอร์ไรเซชันแบบรวมตัว ในการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิขีดลึง (ceiling temperature,  $T_c$ ) โดยที่อุณหภูมิขีดลึง หมายถึงอุณหภูมิที่อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับอัตราการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชัน เพราะฉะนั้นถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ ปฏิกิริยาจะเกิดย้อนกลับเนื่องจากอัตราการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชันจะสูงกว่า



อุณหภูมิขีดลึงของพอลิเมอร์แต่ละตัวจะแตกต่างกันไป เช่นของพอลิเมทิลเมทาคริเลต  $T_c = 130^\circ\text{C}$  พอลิสไตรีน  $T_c = 150^\circ\text{C}$  แต่พบว่าพอลิสไตรีนเวลาเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดด้วย ทำให้ได้มอนอเมอร์กลับมาประมาณร้อยละ 60 และได้ผลิตภัณฑ์อื่นปะปน

มาเช่น แก้วถ่าน พอลิไวนิลคลอไรด์จะเกิดการแตกตัวที่แตกต่างออกไปจากตัวอื่นๆ คือถ้าแตกตัวที่อุณหภูมิประมาณ  $100^{\circ}\text{C}$  แทนที่จะได้มอนอเมอร์ออกมา กลับได้เป็นไฮโดรเจนคลอไรด์

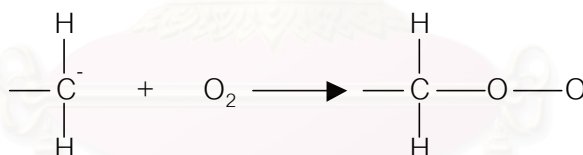
### 2.2.2 การแตกตัวโดยพลังงานกล

การแตกตัวโดยพลังงานกลในพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวๆ บางครั้งถ้าได้รับแรงกระทำจากภายนอกอาจทำให้เกิดการแตกตัวได้ ซึ่งเป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ตัวอย่างเช่น เมื่อพอลิเมอร์ได้รับแรงกระทำด้วยอัตราการเลือนไหลสูงไม่ว่าจะอยู่ในสถานะของแข็งหรือสารละลายก็ตามทำให้เกิดการฉีกขาดได้

ในยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีความเหนียวมากจนไม่สามารถผ่านกระบวนการแปรรูปได้ หากจะผสมสารเติมแต่งและ curing agent ก็ยากในทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงต้องนำยางนี้ไปผ่านกระบวนการหนีบด้วยลูกกลิ้งเหล็กหนักๆ ด้วยอัตราการหมุนที่แตกต่างกันไป จะได้ผลิตภัณฑ์ที่อ่อนนิ่มกว่าเดิม สามารถผสมผงสารเติมแต่งได้ง่ายขึ้น กระบวนการดังกล่าวนี้อาจทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลง เพราะผลของแรงกระทำซึ่งเป็นพลังงานกล ทำให้มีความเหนียวลดลง และการแตกตัวนี้จะเกิดเร็วขึ้นถ้ามีตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนอยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะเกิดดังนี้



อนุมูลอิสระที่เกิดจะรวมตัวกับออกซิเจน ดังนี้

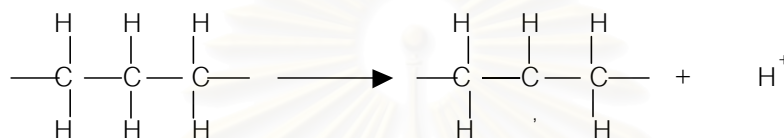
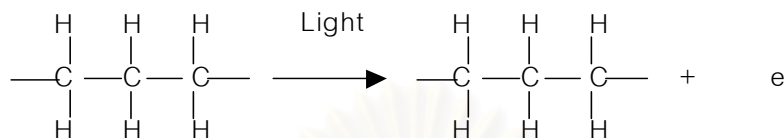


พอลิเมอร์ที่อยู่ในสถานะสารละลาย เมื่อได้รับพลังงานกลจะเกิดการแตกตัวได้เช่นกัน เช่นถ้ากวนแรงๆ จะพบว่าความเหนียวของสารละลายลดลง หมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง หรือการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเข้าไปในสารละลายของพอลิเมอร์ การผ่านสารละลายเข้าไปในท่อเล็กๆ ด้วยแรงกระทำที่มีอัตราการเลือนไหลสูง ก็ทำให้เกิดการแตกตัวได้เช่นเดียวกัน

### 2.2.3 การแตกตัวด้วยพลังงานจากรังสี

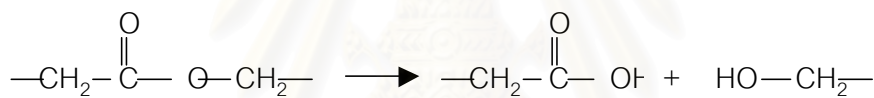
เมื่อพอลิเมอร์กระทบกับรังสีต่างๆ อาจจะทำให้เกิดการกระตุ้น(exciting) หรือทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนซึ่งเรียกว่ารังสีพลังงานสูง กรณีแรกพลังงานมีเพียงพอ ที่จะทำให้อิเล็กตรอนย้ายเข้าไปอยู่ในออร์บิทัลใหม่ ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเดิม ซึ่งอาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม แต่อะตอมที่เกี่ยวข้องจะไม่มี การสูญเสียหรือรับอิเล็กตรอนทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แต่ถ้าพลังงานสูงขึ้นจะทำให้มีโอกาสเกิดการย้ายอิเล็กตรอนออกจากอะตอม ทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนลบ

ส่วนรังสีที่มีพลังงานสูงๆ โดยปกติจะไม่พบ นอกจากทำการศึกษาวิจัย เช่นการให้รังสีเบตา โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็ว หรือรังสีแกมมา จะทำให้สายโซ่แตกตัวเป็นไอออน สายโซ่ที่เกิดไอออนอาจจัดไฮโดรเจนออกไปได้เป็นสายโซ่อนุมูลอิสระ แล้วสายโซ่อนุมูลอิสระอาจจับคู่เกิดโครงสร้างแบบร่างแหหรืออาจเกิดการแตกตัวอีกก็ได้แล้วแต่ชนิดของพอลิเมอร์เช่นพอลิเอทิลีน จะเกิดโครงสร้างแบบร่างแหมากกว่า แต่พอลิเมอร์อื่นๆ ส่วนใหญ่เกิดการแตกตัวไปเรื่อยๆ



#### 2.2.4 การแตกตัวจากการเกิดไฮโดรไลซิส [7]

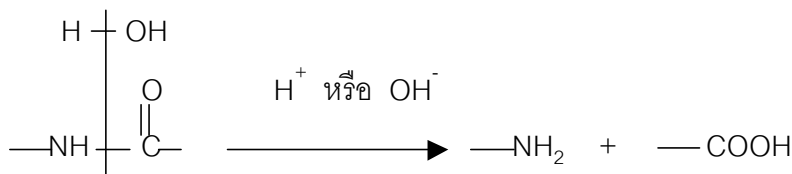
พอลิเมอร์ที่เกิดจากการพอลิเมอไรส์แบบควบแน่นส่วนใหญ่มักจะแตกตัวได้โดยการไฮโดรไลซิส เช่น พอลิเอสเทอร์



ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะถูกเร่งให้เร็วขึ้นถ้ามีไฮโดรเจนไอออน หรือไฮดรอกซิลไอออน นอกจากนี้ตัวเร่งในธรรมชาติ เช่น เอนไซม์ ก็จะเป็นตัวเร่งให้เกิดไฮโดรไลซิสด้วยเช่นกัน พวกพอลิเมอร์ประเภทอะตอมต่างชนิดกันในสายโซ่ เช่น พอลิแอซีทอล พอลิเอสเทอร์ และพอลิเอไมด์ จะถูกไฮโดรไลซิง่ายกว่าพอลิเมอร์ประเภทอะตอมในสายโซ่ชนิดเดียวกัน ตัวอย่างของพอลิแอซีทอลที่มีอยู่ในธรรมชาติ คือ พอลิแซ็กคาไรด์ เมื่อเกิดไฮโดรไลซิสแล้วจะได้มอนอแซ็กคาไรด์

พอลิแซ็กคาไรด์จะเกิดไฮโดรไลซิสเมื่อมีไฮโดรเจนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าเป็นไฮดรอกซิลไอออนจะไม่เกิดไฮโดรไลซิส เพราะฉะนั้นพอลิแซ็กคาไรด์จะเสถียรในสารละลายที่เป็นเบส แต่จะแตกตัวในสารละลายที่เป็นกรด หรือถ้ามีเอนไซม์ก็จะแตกตัวเช่นกัน

พอลิเมอร์ที่มีพันธะเอไมต์ในสายโซ่โมเลกุลจะเกิดไฮโดรไลซิสได้ดีถ้ามีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และจะได้หมู่แอมิโนกับหมู่คาร์บอกซิล



พอลิเอสเทอร์จะเกิดไฮโดรไลซิสได้ดีเช่นกันในกรณีที่มีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง โดยเฉพาะเบสจะเป็นตัวเร่งที่ดีกว่ากรด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกออกของพันธะเอสเทอร์จะได้สายโซ่ที่มี

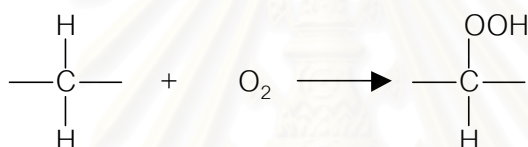


หมู่สุดท้ายเป็นแอลกอฮอล์ และกรด ตัวการที่ทำให้เกิดไฮโดรไลซิสคือน้ำซึ่งเป็นตัวการที่เราพบมากที่สุด ในสภาพทั่วๆ ไป นอกจากนี้ที่อาจพบอีกคือแอลกอฮอล์ เรียกว่า แอลกอฮอล์ไลซิส โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง จะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่สุดท้ายเป็นไกลโคไซด์กับไฮดรอกซิล

### 2.2.5 การแตกตัวจากการถูกออกซิไดซ์ [8-10]

การแตกตัวที่เกิดในพอลิเมอร์ซึ่งมีผลมาจากการถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจน กลไกของการเกิดออกซิเดชันในพอลิเมอร์ค่อนข้างซับซ้อนมาก และเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของพอลิเมอร์ จากการวิจัยพบว่าออกซิเดชันที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์พวกไฮโดรคาร์บอน เช่นพอลิเอทิลีน พอลิโพรพิลีน ยางธรรมชาติ ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวมีกลไกการออกซิเดชันแตกต่างกันไป

พิจารณาการเกิดออกซิเดชันในพอลิเอทิลีนก่อน เนื่องจากการเป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ถ้าไม่ได้ถูกแสงจะเกิดออกซิเดชันโดยออกซิเจนน้อยมาก ลักษณะที่ถูกออกซิไดซ์ คือออกซิเจนจะแทรกเข้าตรงระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับอะตอมของไฮโดรเจน ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

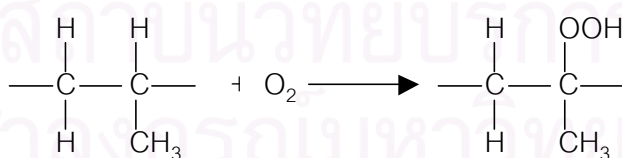


ถ้าหากอุณหภูมิสูงขึ้น ไฮโดรเปอร์ออกไซด์อาจจะสลายตัวให้หมู่คีโตนกับน้ำ ดังนี้

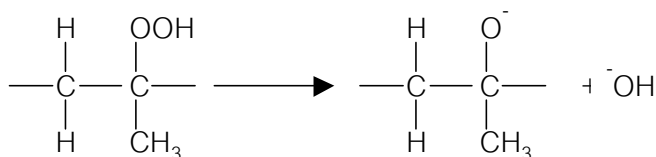


การเกิดออกซิเดชันลักษณะดังกล่าวนี้ไม่ทำให้เกิดการสลายภายในสายโซ่ เพียงแต่เกิดหมู่คีโตนขึ้นมาภายในสายโซ่โมเลกุลเท่านั้น

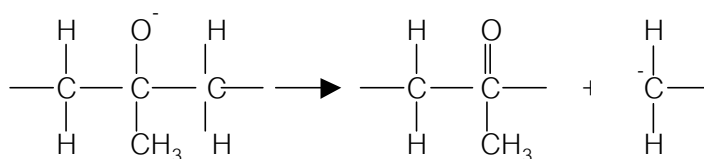
ถ้าพิจารณาในกรณีของพอลิโพรพิลีนจะแตกต่างไปจากพอลิเอทิลีน



พอลิโพรพิลีนที่มีคาร์บอนอะตอมตติยภูมิ คาร์บอนอะตอมตติยภูมินั้นมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากกว่าคาร์บอนตัวอื่น จะได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งเกิดการแตกตัวออกเป็นอนุมูลอิสระ

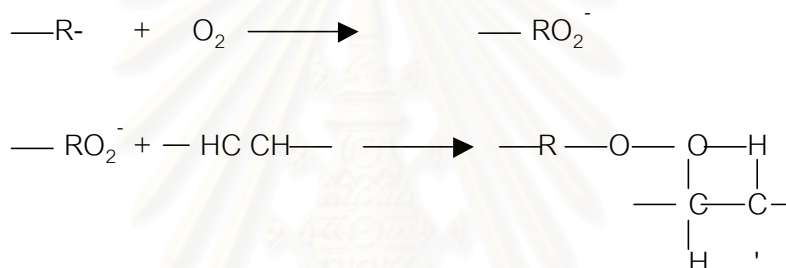


จากนั้นจะเกิดการแตกออกของสายโซ่ตามมาอย่างรวดเร็ว ดังนี้

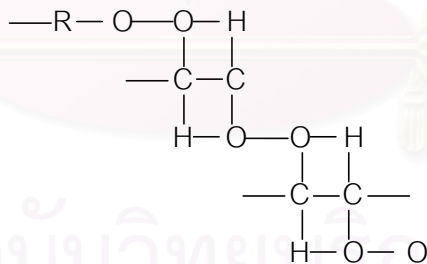


อนุมูลอิสระที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวนี้จะเกิดปฏิกิริยาอื่นๆต่อไปอีกเช่น อาจดึงอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่นทำให้โมเลกุลนั้นเกิดอนุมูลอิสระขึ้นอีก กรณีของพอลิโพรพิลีน จะเกิดออกซิเดชันได้มากขึ้นถ้าได้รับแสงอัลตราไวโอเล็ต หรือได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น

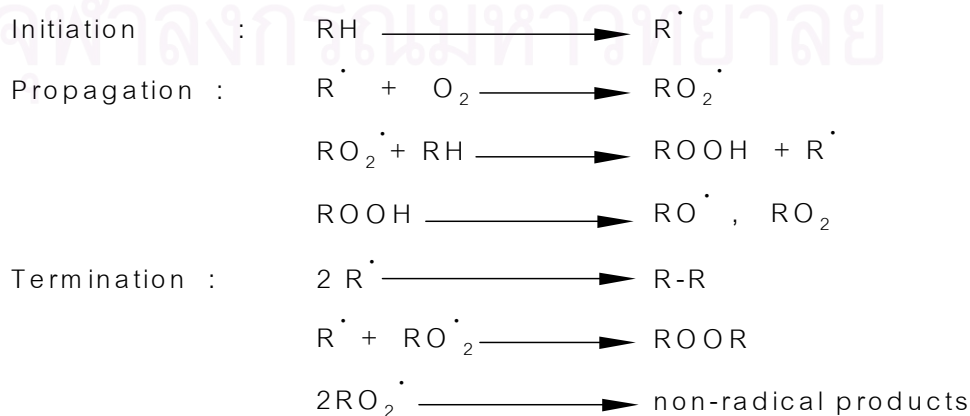
ในพอลิซิสไตรีน สามารถเกิดออกซิเดชันจะเกิดได้ช้ากว่าในพอลิโพรพิลีน เนื่องจากการกีดขวางของวงเบนซีน จึงทำให้เสถียรมากกว่าพอลิโพรพิลีน ถ้าเป็นพอลิเมอร์ที่มีพันธะคู่ เช่น ยางธรรมชาติ จะมีกลไกในการเกิดออกซิเดชันเร็วกว่าพวกพอลิเมอร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว โดยการเพิ่มออกซิเจนเข้าตรงตำแหน่งพันธะคู่ของโมเลกุล ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นดังนี้



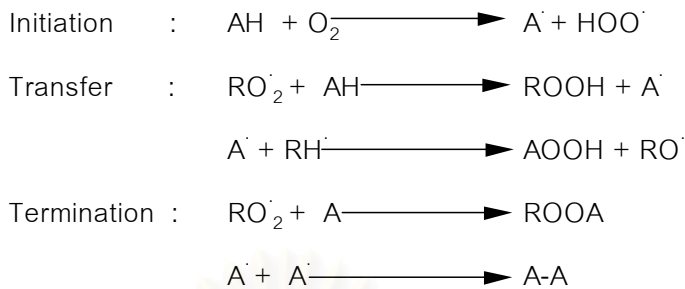
ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีกทำให้เป็นโครงร่างแหที่เกิดขึ้นคล้ายๆ กับการเกิดวัลคาไนเซชันในยางธรรมชาติโดยกำมะถัน ดังนี้



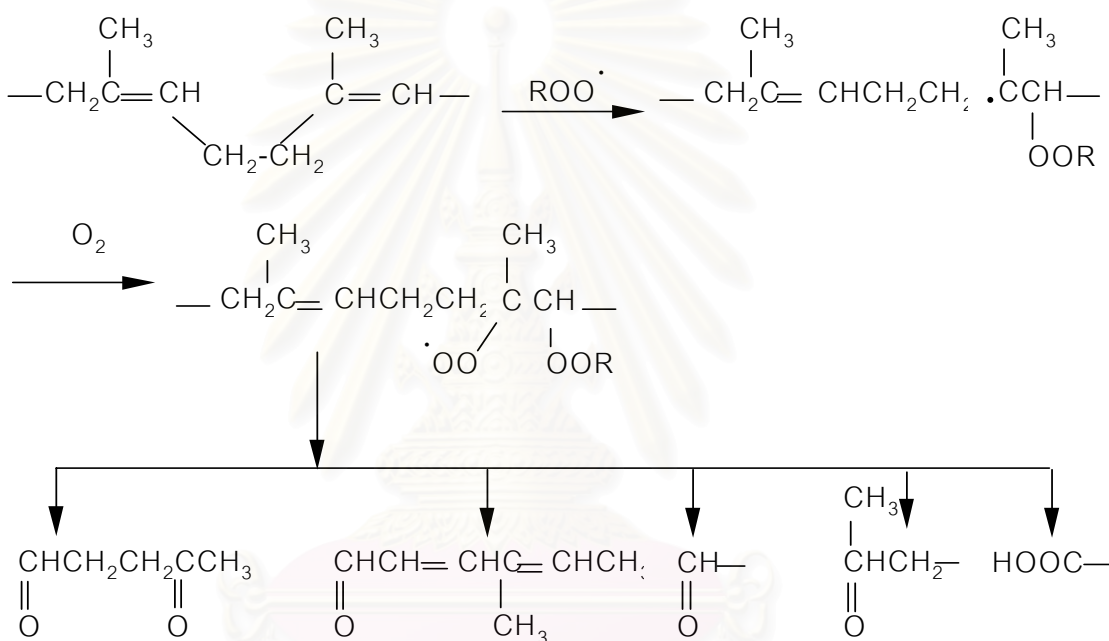
ปฏิกิริยาการเพิ่มออกซิเจนของยางธรรมชาติ สามารถอธิบายได้ด้วยกลไก ดังนี้



ในขณะการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มออกซิเจนปฏิกิริยาอาจถูกขัดขวางด้วยสารต้านอนุมูลอิสระ(antioxidation , A) ได้ ซึ่งขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้

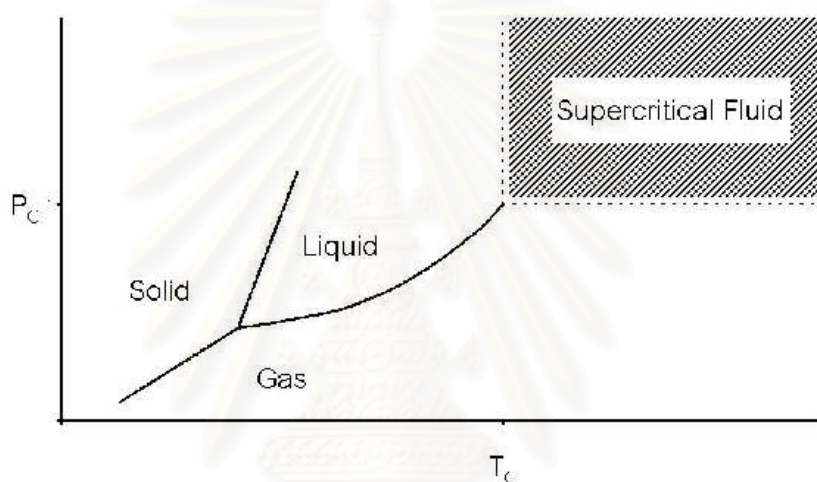


การแตกออกของไซโมเลกุลยางธรรมชาติระหว่างปฏิกิริยาการเพิ่มออกซิเจน อาจเกิดขึ้นดังนี้



### 2.3 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต [11]

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต หมายถึง สารใดๆ ในภาวะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว สภาวะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาคความดัน-อุณหภูมิ (pressure-temperature phase diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆ เช่นตามรูปที่ 2.2 เป็นแผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์ จะแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ โดยมีเส้นการระเหิด (sublimation line) อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับก๊าซ เส้นการหลอมเหลว (fusion line) อยู่ระหว่างของแข็งกับของเหลว และเส้นความดันไอ (vapour pressure line) อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียกว่า triple point (TP)



รูปที่ 2.2 Phase diagram ของ Carbon dioxide

ก๊าซสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธี โดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิ เพื่อลดพลังงานจลน์ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุด ๆ หนึ่ง โมเลกุลของก๊าซจะมีพลังงานจลน์มาก แม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้ก๊าซเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่ก๊าซยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature,  $T_c$ ) และความดันที่จุดนี้จะเรียกว่าความดันวิกฤต (critical pressure,  $P_c$ ) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤตและความดันเท่ากับความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (critical point, CP) ที่อุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันมากกว่าความดันวิกฤต สารจะอยู่ในสภาวะที่มีคุณสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว เรียกสารที่อยู่ในสภาวะนี้ว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต โดยค่าอุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤต ของสารต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ข้อมูลสมบัติวิกฤตของสารชนิดต่างๆ

Substance	Critical Temperature (K)	Critical Pressure (Mpa)	Critical Density (g/cm <sup>3</sup> )
Methane	190.6	4.60	0.162
Ethylene	282.4	5.03	0.218
Chlorotrifluoromethane	302.0	3.92	0.579
Carbon dioxide	304.2	7.38	0.468
Ethane	305.4	4.88	0.203
Propylene	365.0	4.62	0.233
propane	369.8	4.24	0.217
Ammonia	504.6	11.3	0.235
Diethyl ether	467.7	3.64	0.265
n - Pentane	469.6	3.37	0.237
Acetone	508.1	4.70	0.278
Methanol	512.6	8.09	0.272
Benzene	562.1	4.89	0.302
Toluene	591.7	4.11	0.292
Water	647.3	22.00	0.322

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีสมบัติกายภาพ(physicochemical properties) อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตเกิดปฏิสัมพันธ์กัน(interaction) ลดพลังงานเอนทาลปีเกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกันของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็มีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงแก๊ส ทำให้สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย(solute matrix)ได้ดี ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ จึงนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลวคือ มีอัตราการถ่ายโอนมวลเร็วกว่า และมีความสามารถในการทำละลาย(solvent power) ที่ดีกว่า

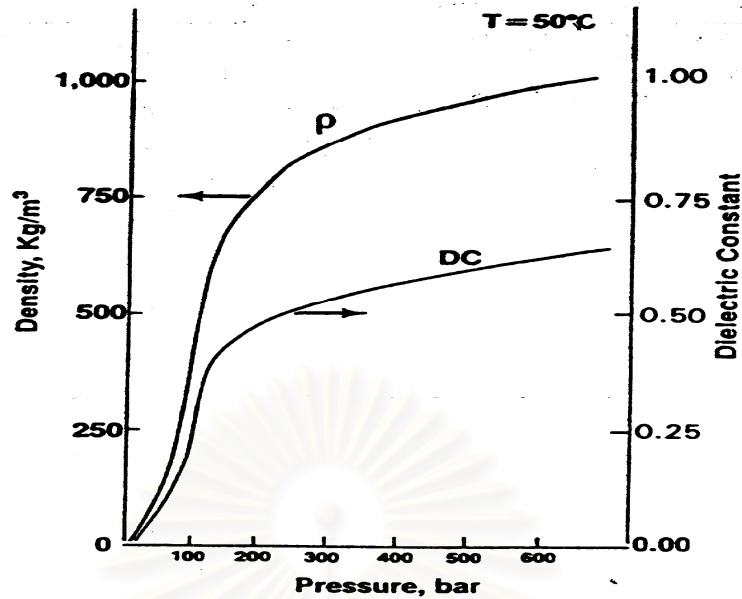
จากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำและสัมประสิทธิ์การแพร่สูง ทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึมเข้าไปในโครงสร้างภายในของตัวถูกละลายได้ดี และทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายเข้าไปในของไหลภาวะเหนือวิกฤตกระจายออกจากบริเวณที่เกิดการสกัดไปบริเวณอื่นได้ง่ายคือมีอัตราการถ่ายโอนมวลดีส่งผลให้ของไหลภาวะเหนือ

วิกฤตเป็นตัวทำลายที่ดี อย่างไรก็ตามความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลภาวะเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับสภาวะให้เหมาะสมเพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุด อัตราเร็วของการถ่ายโอนมวลนอกจากเป็นผลโดยตรงจากความหนืดและการแพร่ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตแล้ว ยังขึ้นกับระยะเวลาแพร่และตัวนำในการแพร่ ซึ่งเป็นปัจจัยจากโครงสร้างภายในของตัวถูกละลาย

คุณสมบัติเด่นอีกประการหนึ่งของของไหลภาวะเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำลายที่เป็นของเหลวทั่วไปคือ สามารถปรับความสามารถในการทำละลายให้มีความมากหรือน้อยได้ง่ายกว่า โดยการปรับสภาวะที่ให้สภาวะหรือตัวแปรประการแรกคือ อุณหภูมิ โดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำลายที่เป็นของเหลว จะทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ในของไหลภาวะเหนือวิกฤตการเพิ่มอุณหภูมิจะก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน คือ

1. เพิ่มการละลายของตัวถูกละลาย
2. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือความสามารถในการละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งความขัดแย้งในประการที่ 2 สามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความดันกับของไหลภาวะเหนือวิกฤตเพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับสภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ กล่าวโดยสรุปคือ ตัวแปรที่มีผลโดยตรงต่อความสามารถในการละลาย คือ อุณหภูมิและความหนาแน่น แต่ความหนาแน่นมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความดันมาก ดังนั้นจึงเลือกที่จะทำงานกับของไหลภาวะเหนือวิกฤตในบริเวณจุดวิกฤตซึ่งสามารถปรับความสามารถในการละลายด้วยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อย ความสามารถในการปรับเปลี่ยนความสามารถในการละลายของของไหลภาวะเหนือวิกฤต แสดงให้เห็นได้ชัดเจนในรูปที่ 2.3 เมื่ออุณหภูมิคงที่ที่ 50 องศาเซลเซียส จะเห็นว่าเมื่อให้ความดันเพิ่มขึ้น ค่าคงที่สภาพขั้ว(dielectric constant) ของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถเพิ่มขึ้น เทียบกับสภาพขั้ว(polarity) ได้ตั้งแต่ เพนเทน(pentane) จนถึง แอซิโตน(acetone)



รูปที่ 2.3 ผลของความดันที่มีต่อคงที่สภาพชั่วและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต

สมบัติการเลือกเป็นสมบัติของ ของไหลภาวะเหนือวิกฤต ที่สามารถปรับอุณหภูมิและความดัน เพื่อให้มีความสามารถในการทำละลายที่เหมาะสมเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัดสารที่ต้องการได้มากที่สุด โดยมีสารที่ไม่ต้องการปนมาน้อยที่สุด ดังนั้นของไหลภาวะเหนือวิกฤตจึงมีสมบัติการเลือกค่อนข้างดี

จากการศึกษาของไหลภาวะเหนือวิกฤตชนิดต่างๆ สารที่ได้รับความสนใจมากที่สุด คือ คาร์บอนไดออกไซด์ ( $T_c = 31^\circ\text{C}$ ) เนื่องจากมีอุณหภูมิวิกฤตต่ำ ไม่เป็นพิษ ไม่ไวไฟ ไม่ก่อให้เกิดเครื่องมือเกิดสนิม ราคาถูก หาได้ง่าย ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม และการที่มีอุณหภูมิวิกฤตต่ำ ทำให้สามารถขจัดออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย เพียงทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความดันห้อง ทำให้ใช้กับสารที่ไม่ทนความร้อนได้

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตเป็นสภาวะอีกรูปแบบหนึ่งของสาร ที่ไม่ใช่ของแข็งของเหลว หรือก๊าซ การเรียนรู้คุณสมบัติจึงยังเป็นสิ่งที่ท้าทายให้มีการศึกษาได้อีกกว้างไกล และเป็นที่ยาคาดหวังว่า จะสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางต่อไป

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen et al.[12]ได้ศึกษาการทำดีพอลิเมอไรเซชัน(Depolymerization)ของยางรถยนต์ที่ใช้น้ำแล้ว และยางธรรมชาติโดยใช้ น้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical Fluid,SCF)ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 276 บาร์ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้ของยางรถยนต์จะมีของแข็ง30% ซึ่งเป็นคาร์บอนแบล็ค และเป็นสารอินทรีย์ประมาณ70% ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้ของยางธรรมชาติส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์และมีของแข็งเกิดขึ้นน้อยมากประมาณ 1% ซึ่งเมื่อดูน้ำหนักโมเลกุลจะพบว่าน้ำหนักโมเลกุลจะลดลงอยู่ที่ 500-1000 หน่วยอย่างรวดเร็วใน 100 นาทีแรกของปฏิกิริยา จากการใช้ FTIR หาหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์พบว่าทั้งยางรถยนต์และยางธรรมชาติจะให้หมู่ฟังก์ชันที่เหมือนกันในน้ำภาวะเหนือวิกฤตและในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต แต่ในยางธรรมชาติผลิตภัณฑ์จะมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากยางรถยนต์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบคาร์บอนิล ส่วนผลการใช้  $^1\text{H}$ NMR และ  $^{13}\text{C}$ NMR จะพบว่า 81%เป็นไฮโดรคาร์บอน,19%เป็นแอโรแมติก และ 0.4%เป็นโอเลฟินิก(olefinic)

Mastral et al. [13] ศึกษาการแปรรูปยางรถยนต์เก่าด้วยเคมีความร้อนโดยการแยกสลายด้วยความร้อน(pyrolysis) และการแตกตัวด้วยไฮโดรเจน(hydrolysis) โดยกำหนดตัวแปรหลักของกระบวนการที่มีผลต่อปริมาณน้ำมัน แก๊ส และของแข็งที่เหลือ คือ อุณหภูมิ,อัตราการให้ความร้อน, อัตราเร็วของแก๊สพา, เวลาในการเกิดปฏิกิริยา และความดันของแก๊สไฮโดรเจน พบว่าตัวแปรหลักที่ผลต่อการเปลี่ยนของยางคือ อุณหภูมิ ขณะที่ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเป็นอิทธิพลหลักขององค์ประกอบของน้ำมัน โดยที่ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นน้ำมันจะเบาขึ้นเมื่อวิเคราะห์น้ำมันด้วย TLC-FID และ FT-IR พบว่าไม่มีความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันขององค์ประกอบน้ำมันกับตัวแปรของกระบวนการ การวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์(GC/MS) แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหลักของน้ำมันเป็นสารชนิดอัลคิล-แอโรแมติก แบบวงแหวนเดี่ยวส่วนมากเป็นลิโมนีน การค้นพบนี้เป็นไปได้ที่เส้นทางการเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนของยางเกิดจากการแตกของสายโซ่พอลิเมอร์(depolymerization)ของพอลิไอโซพรีน และเกิดเป็นวงแหวน(cyclization)

Dhawan , Bencsath ,and Legendre [14] ได้ศึกษาการทำดีพอลิเมอไรเซชันของ cis-polyisoprene และ scrap rubber ด้วยโกลูอินภาวะเหนือวิกฤต ( 349 องศาเซลเซียส ,13.8 เมกะปาสกาล) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบหม้อนึ่งอัดไอ(autoclave)ขนาด 1 ลิตร ผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วย Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ถึง 171 ชนิด ซึ่งเป็นสารแอโรมาติกน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น xylene , alkylbenzenes และ diphenylalkanes จากผลที่ได้ทำให้สรุปได้ว่า ภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของโกลูอิน อนุโมลอิสระ



(free-radicals) จะเกิดขึ้นได้หลายชนิดและร่วมในการทำปฏิกิริยา แต่ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรคือ สารประกอบแอมโรมาติกโมเลกุลต่ำ

Ozaki , Djaja and Oya [15] ศึกษาการรีไซเคิล(recycling) ของพีนอลเรซินที่มีโครงสร้างcross-linkedสูง โดยใช้เมทานอลภาวะเหนือจุดวิกฤต ( $T_c=240$  องศาเซลเซียส,  $P_c=8.09$  บาร์) พบว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นเฟสของเหลว ของแข็ง และ แก๊ส จึงได้ศึกษาถึงผลของ อุณหภูมิ(300-420 องศาเซลเซียส)และเวลาในการทำปฏิกิริยา(30-150 นาที) พบว่าการเปลี่ยน (conversion) จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิมากกว่า 340 องศาเซลเซียส และจะต้องใช้ อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้การเปลี่ยนมากกว่า 80% แต่ถ้าใช้อุณหภูมิสูงมาก จะทำให้เกิดเฟสแก๊สเพิ่มขึ้นด้วย(ไม่ต้องกรอง)ส่วนเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นถ้าเวลานานก็จะทำให้การ เปลี่ยนเพิ่มขึ้น ดังนั้นจะต้องใช้อุณหภูมิสูงพอสมควรและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานที่จะทำ ให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเฟสของเหลวมากขึ้นที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นพีนอลและอนุพันธ์ของพีนอลเมทิลเลต

Budrugaec [16] ได้ศึกษาถึงผลของความดันแก๊สออกซิเจนที่มีต่อจลน์ พลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา thermo-oxidative degradation ของพอลิเมอร์รวม EVA และ NBR พบว่ากระบวนการเกิดปฏิกิริยา thermo-oxidative degradation ที่เกิดในอากาศและเกิดใน ออกซิเจนจะมีความคล้ายกันและอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นตามอัตราการให้ความร้อน แต่ในบรรยากาศของออกซิเจนอุณหภูมิต่ำกว่าในอากาศทำให้สรุปได้ว่า ผลของความดัน ออกซิเจนจะเป็นตัวเร่งการเกิดปฏิกิริยา thermo-oxidative degradation.

Li et al [17] ได้ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติในอากาศ ที่ อัตราการให้ความร้อนต่างๆกันโดยใช้เทคนิค Thermogravimetry (TG) และ Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA) ควบคู่กัน ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิของปฏิกิริยาการ แตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่เป็น Sol และ Gel เพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงระหว่าง 250-550 องศาเซลเซียส ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการให้ความร้อน และอัตราการให้ความร้อนมีผลน้อย มากต่อการแตกตัวด้วยความร้อนของยาง ปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ เป็นกระบวนการแตกออกของไฮโดรเปอร์ออกไซด์หลายขั้นตอนและเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติที่เป็น Sol และ Gel คือ สารประกอบ Hydroperoxide , Carbonyl และ Hydroxyl เหมือนกัน การเกิด Gel ในยาง ธรรมชาตินั้นจะทำให้อุณหภูมิการของแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาตินั้นลดลงและอัตรา การเกิดปฏิกิริยาก็เพิ่มขึ้น ดังนั้นความทนต่อความร้อนของยางจะลดลง

วาทิต ศาสตรวาทิต [6] ศึกษาปฏิกิริยาการแตกตัวของยางธรรมชาติภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยเปรียบเทียบผลของการแตกตัวด้วยความร้อนกับการแตกตัวด้วยตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 250-300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็ก-คาร์บอน ให้ผลที่ไม่แตกต่างจากการแตกตัวด้วยความร้อนอย่างมีนัยสำคัญ ยางธรรมชาติที่นำมาทำปฏิกิริยาแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ น้ำหนักโมเลกุลก่อนแตกตัวประมาณ  $10^6$  จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 1500 และเมื่อใช้แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ตรวจสอบพบว่า สารที่ได้หลังจากปฏิกิริยามีหมู่ฟังก์ชันเหมือนยางธรรมชาติเริ่มต้น

สุเสวี อ่อนดำ [18] ศึกษาการแตกตัวของยางธรรมชาติด้วยความร้อนและการออกซิเดชันโดยการหาน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง ร้อยละของสารที่ระเหยได้ ร้อยละของสารที่สกัดได้ด้วยเอซิโตน ที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยา 150-250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-8 ชั่วโมง และหาอัตราการแตกตัวเริ่มต้นของยางธรรมชาติที่ 2 ชั่วโมง พบว่าร้อยละของสารที่ระเหยได้และอัตราการแตกตัวเริ่มต้นเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ เวลาที่ให้ความร้อน และความเข้มข้นของไซเดียมเพอร์บอเรต น้ำหนักโมเลกุลลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาที่ให้ความร้อนนานขึ้น แต่ความเข้มข้นของไซเดียมเพอร์บอเรตไม่แสดงว่ามีผลอย่างชัดเจน ร้อยละของสารที่สกัดได้ด้วยเอซิโตนลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาที่ให้ความร้อนเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ยางธรรมชาติน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเริ่มต้นเท่ากับ  $10^6$  แตกตัวด้วยความร้อนร่วมกับไซเดียมเพอร์บอเรตที่มีความเข้มข้น 1.67 ส่วนในยางแห้ง 100 ส่วน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้ความดันบรรยากาศ ได้สารประกอบอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นำสารที่กลั่นได้ในช่วงอุณหภูมิ 120-270 องศาเซลเซียส มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง แก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ พบว่าสารที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 136 ซึ่งเป็นสารในกลุ่มของลิโมนีน

พรฤดี มุ่งสมานกุล [19] ศึกษาการชะล้างเม็ดยางธรรมชาติด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว โดยใช้สมบัติของตัวทำละลายที่ภาวะวิกฤตซึ่งมีประสิทธิภาพในการแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำออกจากสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง คาร์บอนไดออกไซด์เหลวเป็นสารไม่มีขั้ว มีการแพร่สูง ความหนืดต่ำทำให้สามารถแยกสารและเกิดการแยกวัฏภาคได้เร็วจึงได้นำเทคนิคนี้มาใช้ในการลดปริมาณไนโตรเจนหรือโปรตีนในน้ำยางให้เหลือน้อยลง โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเข้าไปเกาะที่กลุ่มโมเลกุลพอลิเมอร์ไอโซพรีน และไล่น้ำที่มีโปรตีนละลายอยู่ออกมา การทดลองพบว่าบริเวณภาวะวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์จะแพร่เข้าไปในเม็ดยางมากทำให้เม็ดยางบวมพอง ซึ่งส่งผลให้การชะล้างของไนโตรเจนในเม็ดยางสูง ยางที่ได้หลังการชะล้างจะมีสีเหลืองน้อยลง ขาวขึ้น ทำให้ยางเป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรมมากขึ้น

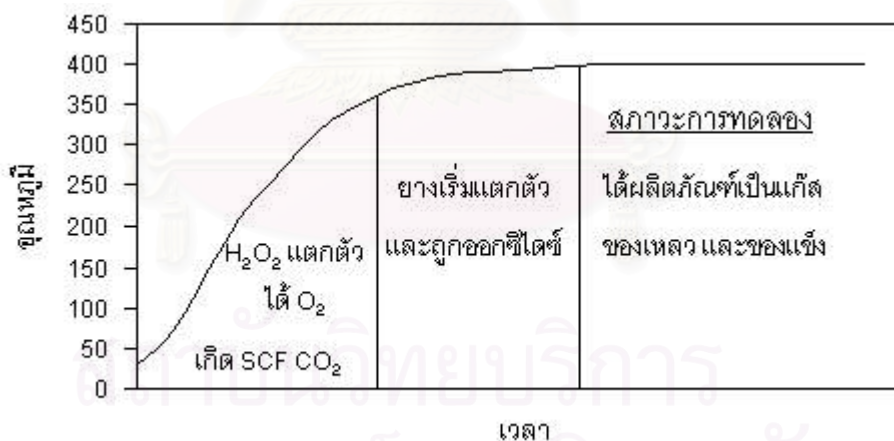
ชาญศักดิ์ คำมาตร [20] ศึกษาการกราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่ภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวพาให้เมทิลเมทาคริเลตที่อยู่บริเวณผิวของยางแพร่เข้าไปด้วย จึงทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซพรีนกับเมทิลเมทาคริเลตได้มากขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันจะทำให้เกิดปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ในเนื้อยางมากขึ้นด้วย จึงทำให้สมบัติของยางผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนไป เช่น ค่าความแข็งแรงมากขึ้นตามปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ที่เกิดมากขึ้น

คัทลียา ชะโรจน์บวร [21] ศึกษาการถ่ายโอนสารอินทรีย์เข้าไปในยางธรรมชาติโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวพาเข้าไปในอนุภาคยางแล้วทำให้ยางพองตัวขึ้น เกิดระยะห่างระหว่างสายโมเลกุลมากขึ้น แต่ไม่ทำให้เกิดการขาดหรือการทำลายโมเลกุลยางให้สั้นลง โดยยางที่ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตแล้วยังคงมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยใกล้เคียงกับยางเริ่มต้น เมื่ออบยางด้วยวิธีกลเป็นเวลา 15 นาที ความหนืดมูนี้และน้ำหนักโมเลกุลลดลงร้อยละ 20 และ ร้อยละ 32 ของค่าเริ่มต้นตามลำดับ และทำให้ไซพาราฟินและโพรพิลีนไกลคอล สามารถแทรกซึมเข้าไปในยางธรรมชาติได้มากขึ้น และจากการทดลองที่ภาวะต่างๆพบว่าอุณหภูมิมีผลต่อปริมาณการแทรกซึมของโพรพิลีนไกลคอล เพราะโพรพิลีนไกลคอลเป็นโมเลกุลมีขั้วขนาดเล็กที่สามารถแทรกซึมเข้าไปในยางธรรมชาติได้น้อยมากในภาวะปกติ ดังนั้นคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวพาที่ดีที่สุดที่ช่วยให้โพรพิลีนไกลคอลแทรกซึมเข้าไปได้มากขึ้น

วรรณนิภา อมาตยกุล [22] ศึกษาการแปรรูปยางธรรมชาติผสมลิกันต์ให้เป็นของเหลวในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 300-375 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ปริมาณถ่านหินในวัตถุดิบร้อยละ 0-75 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเหล็กออกไซด์และซิงค์คลอไรด์ โดยใช้ถังกวนขนาด 4 ลิตรทำงานแบบกะ ผลการทดลองสรุปได้ว่า การใช้ยางธรรมชาติผสมลิกันต์จะทำให้ได้แก๊สมากขึ้น จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวมีสัดส่วนลดลงเวลาในการทำปฏิกิริยาและความดันไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวและแก๊ส เพดานอุณหภูมิ 340-375 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวในปริมาณที่สูง และความหนืดวัดที่ 40 องศาเซลเซียส มีค่าต่ำสุด ปริมาณถ่านหินในวัตถุดิบร้อยละ 25 ให้ของเหลวในผลิตภัณฑ์ได้สูงสุดถึงร้อยละ 56 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดความหนืดของผลิตภัณฑ์ได้

## 2.5 แนวคิดและทฤษฎี

เมื่อนำน้ำยางข้นและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มาผสมกันที่อุณหภูมิห้องในเครื่องปฏิกรณ์ปิดแบบกะแล้วเพิ่มความดันภายในด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หลังจากนั้นจะให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ ทำให้อุณหภูมิและความดันเพิ่มขึ้น กระบวนการต่างๆจะเกิดขึ้น ตามรูปที่ 2.4 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะเริ่มแตกตัวให้ออกซิเจนที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส ขณะเดียวกัน คาร์บอนไดออกไซด์จะกลายเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต (SCF  $\text{CO}_2$ ) ด้วยเช่นกัน ซึ่งมีจุดวิกฤตที่ 31 องศาเซลเซียส ความดัน 74 บาร์ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตซึ่งมีความหนาแน่นอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊ส มีสมบัติการแพร่ที่ดี จะกระจายตัวอยู่ในเฟสแก๊สและในน้ำยางข้น คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจะแทรกซึมเข้าไปในยาง ทำให้ยางพองตัว ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และออกซิเจนที่ได้จากการแตกตัวจะเข้าสัมผัสกับโมเลกุลยางได้มากขึ้น ดังนั้นหน้าที่ของคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตจึงเป็นตัวพาความร้อนและออกซิเจนเข้าไปสัมผัสกับโมเลกุลของยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ขดอยู่ยากในการกระจายความร้อนและแพร่เข้าไปของสาร เมื่ออุณหภูมิเพิ่มถึงจุดหนึ่ง ยางจะเริ่มแตกตัวด้วยความร้อนและจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่ประกอบไปด้วยอนุมูลอิสระจำนวนมากมาย หลังจากนั้นจะควบคุมอุณหภูมิให้คงที่เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเวลาต่างๆกัน



รูปที่ 2.4 กระบวนการต่างๆที่เกิดขึ้นในการทดลอง

การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเปอร์ออกไซด์นั้นจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปแก๊ส และของเหลวจำพวกน้ำมัน แต่ก็มีของแข็งเป็นส่วนที่เหลืออยู่บ้างเล็กน้อย ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับความเสถียรของอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นและรวมตัวกันได้ผลิตภัณฑ์นั้น

## บทที่ 3

### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของการใช้ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เปลี่ยนสภาพของน้ำยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ, ความดัน และ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ และทำการตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของยางธรรมชาติ

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

##### 3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ(batch reactor) ทนแรงดันและอุณหภูมิสูง ตัวถังปฏิกรณ์ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม รูปทรงกระบอก ปริมาตร 250 มิลลิลิตร มีแผ่นให้ความร้อน(heater)ประกอบติดกับภายนอกของตัวถังปฏิกรณ์ เมื่อจะทำการทดลองตัวถังปฏิกรณ์จะประกอบติดกับมอเตอร์ที่มีแขนเหวี่ยงเพื่อกวนผสมสารในถังปฏิกรณ์ (รูปที่ 3.1 ) ส่วนฝาของเครื่องปฏิกรณ์จะประกอบไปด้วยท่อผลายตันสำหรับเสียบเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ และด้านข้างหนึ่งจะเป็นเกจวัดความดันพร้อม safety valve และอีกข้างหนึ่งจะเป็น needle valve สำหรับอัดแก๊สเข้าหรือปล่อยออก



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์

##### 3.1.2 ชุดเครื่องแก้วสำหรับกรองในภาวะความดันต่ำ

ประกอบด้วยกรวยแก้วสำหรับใส่แผ่นกรองขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40 มิลลิเมตร กรวยนี้จะวางพอดีอยู่ในปากของครอบแก้วที่เจาะรูด้านข้างเพื่อดูดอากาศออกโดยใช้ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) ให้มีสภาพความดันภายในต่ำกว่าความดันบรรยากาศ เพื่อเร่งเวลาในการกรอง โดยใช้กระดาษกรองใยแก้วขนาดรูผ่าน 0.8 ไมครอน

### 3.1.3 อุปกรณ์กลั่นอย่างง่าย

ประกอบด้วยอุปกรณ์ให้ความร้อนพร้อมระบบควบคุมด้วยแม่เหล็กที่ปรับระดับ อุณหภูมิและความแรงในการกวนได้ ส่วนที่ให้ความร้อนจะสัมผัสพอดีกับขวดก้นกลมสำหรับใส่ สารในการกลั่น ปากขวดก้นกลมจะมีเทอร์โมคัปเปิล(Thermocouple) และข้อต่ออเสียบต่อกับ อุปกรณ์ควบแน่นที่มีน้ำเย็นไหลเวียนอยู่ตลอดเพื่อนำสารที่กลายเป็นไอไปควบแน่นที่ส่วน ควบแน่นและกลายเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวไหลลงสู่ขวดเก็บตัวอย่าง

## 3.2 สารตั้งต้นและสารเคมี

- 3.2.1 น้ำยางชันชนิดแอมโมเนียต่ำจากบริษัทไทยรับเบอร์เลทีกส์คอร์ปอเรชั่น(ประเทศไทย)จำกัด มหาชน
- 3.2.2 30 % ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์
- 3.2.3 แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
- 3.2.4 เตตระไฮโดรฟูเรน (tetrahydrofuran)
- 3.2.5 กรดแอสติติก 6% Vol.
- 3.2.6 ไดคลอโรมีเทน (DCM)
- 3.2.7 สารเคมีที่จำเป็นในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

## 3.3 การดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองแปรรูปยางธรรมชาติโดยการให้ยางธรรมชาติ เกิดปฏิกิริยาการเติมออกซิเจนและแตกตัวด้วยความร้อน ในภาวะอุณหภูมิและความดันสูงของ คาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤต การออกแบบการทดลองจะเป็นแบบแฟกทอเรียล โดยแต่ละ ตัวแปร มี 2 ระดับ และทำการทดลองครบทุกการทดลอง [23] ตัวแปรที่ทำการศึกษามี 3 ตัวแปร คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส, ความดัน, และสัดส่วนของออกซิเจน:ยาง(ทำ การทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำยางชันกับ 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์) โดย ทุกการทดลองจะกำหนดอุณหภูมิคงที่ ที่ 400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3.1 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษา

ตัวแปร	ต่ำ	สูง
1. เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส, นาที	0	60
2. ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น, บาร์	10	20
3. อัตราส่วนระหว่างน้ำยางชันกับ 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์	30 : 0	10 : 20

เนื่องจากตัวแปรที่ศึกษามี 3 ตัวแปร และแต่ละตัวแปรมี 2 ระดับ จำนวนการทดลองคือ  $2^3$  การทดลอง และต้องทำการทดลองที่ค่ากลางของตัวแปรทั้ง 3 ซ้ำกันอีก 3 การทดลอง ดังนั้นจำนวนการทดลองทั้งหมดคือ 11 การทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การออกแบบการทดลองจำนวน 11 การทดลอง

ลำดับ ที่	การ ทดลอง	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ 40 องศาเซลเซียส , นาที่	ความดัน เริ่มต้น , บาร์	อัตราส่วนระหว่างน้ำยางชั้นกับ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
1.	(1)	0	10	30 : 0
2.	a	60	10	30 : 0
3.	b	0	20	30 : 0
4.	ab	60	20	30 : 0
5.	c	0	10	10 : 20
6.	ac	60	10	10 : 20
7.	bc	0	20	10 : 20
8.	abc	60	20	10 : 20
9.	center	30	15	20 : 10
10.	center	30	15	20 : 10
11.	center	30	15	20 : 10

ข้อมูลการทดลองที่ได้จะนำมาวิเคราะห์ทางสถิติต่อไปเพื่อดูอิทธิพลของตัวแปรแต่ละตัวในช่วงที่ทำการศึกษ่ว่าตัวแปรใดบ้างที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ และทำการศึกษผลของตัวแปรนั้นอย่างละเอียดต่อไป

### 3.4 ขั้นตอนการวิจัย

#### 3.4.1 การวิเคราะห์หาปริมาณยางแห้ง (Dry Rubber Content , DRC)

3.4.1.1 ชั่งน้ำยางชั้น 10 กรัม ใส่ในปิ๊งเกอร์ 100 มิลลิลิตร ใส่น้ำกลั่น 10–20 มิลลิลิตร

3.4.1.2 เติม 6% กรดแอสติก ปริมาณ 15–30 มิลลิลิตร เพื่อให้เกิดการตกตะกอน

3.4.1.3 หลังจากตกตะกอนหมดแล้ว เอายางที่ตกตะกอนอบที่อุณหภูมิ  $70 \pm 2$  องศาเซลเซียส จนกระทั่งยางที่ตกตะกอนนั้นแห้ง (ประมาณ 16 ชั่วโมง) ชั่งน้ำหนักยางแห้ง

3.4.1.4 ทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้งแล้วหาค่าเฉลี่ย

### 3.4.2 การทดลอง

3.4.2.1 ชั่งน้ำหนักน้ำอย่างชื้นตามปริมาตรที่ต้องการด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าความละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.4.2.2 ชั่งน้ำหนัก 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ตามปริมาตรที่ต้องการด้วยเครื่องชั่งไฟฟ้าความละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.4.2.3 ชั่งน้ำหนักเริ่มต้นของถังปฏิกรณ์ด้วยเครื่องชั่งละเอียด 2 ตำแหน่ง

3.4.2.4 ใส่ตัวอย่างชื้น, 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ลงในถังปฏิกรณ์และชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งละเอียด 2 ตำแหน่ง

3.4.2.5 นำถังปฏิกรณ์ไปประกอบปิดฝาครอบและอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ให้ได้ความดันเริ่มต้นที่ต้องการ และนำไปประกอบเข้ากับอุปกรณ์ของเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อทำการเขย่าและให้ความร้อนต่อไป

3.4.2.6 ตั้งอุณหภูมิและเริ่มให้ความร้อนโดยใช้ตัวควบคุมอุณหภูมิแบบพีไอดี (PID Controller) จับเวลา บันทึกอุณหภูมิ, ความดัน ทุก 5 นาที จนกว่าจะถึงอุณหภูมิที่ต้องการ (400 องศาเซลเซียส) บันทึกเวลา, อุณหภูมิ, ความดัน และเริ่มจับเวลาใหม่ให้ได้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาตามต้องการ ระหว่างนั้นบันทึกเวลา, อุณหภูมิ, ความดัน ทุก 5 นาที

3.4.2.7 เมื่อได้เวลาที่ต้องการแล้ว ปิดตัวให้ความร้อน เริ่มจับเวลาใหม่และบันทึกเวลา, อุณหภูมิ, ความดัน ทุก 5 นาที จนกว่าอุณหภูมิจะลดลงต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส

3.4.2.8 เมื่ออุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์เย็นลงจนถึงอุณหภูมิต่ำแล้วบันทึกเวลา อุณหภูมิ, ความดันสุดท้าย

3.4.2.9 เก็บแก๊สด้วยหลอดแก้วที่มีวาล์วเปิด-ปิดปลายทั้งสองข้างได้

3.4.2.10 เปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ ชั่งน้ำหนักถังปฏิกรณ์ที่มีผลิตภัณฑ์อยู่ภายใน

3.4.2.11 ชั่งน้ำหนักแผ่นกรองใยแก้วด้วยเครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.4.2.12 เทผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดผ่านแผ่นกรองใยแก้วซึ่งวางอยู่บนกรวยกรองที่ต่อเข้ากับชุดกรองความดันต่ำ

3.4.2.13 ชั่งน้ำหนักของถังปฏิกรณ์ที่เหลือ, ชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ และแยกเฟสด้วยกรวยแยก, ชั่งน้ำหนักของแต่ละเฟสและเก็บในที่มืดและเย็น

3.4.2.14 ล้างถังปฏิกรณ์ด้วยเตตระไฮโดรฟูเรน 80 มิลลิลิตร กวนทิ้งไว้ 10 นาที และเทออกผ่านแผ่นกรองใยแก้วแผ่นเดิม

3.4.2.15 เอาแผ่นกรองและของแข็งที่กรองได้ อบที่ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที และชั่งน้ำหนักหาของแข็งที่ได้

3.4.2.16 ชั่งน้ำหนักของถังปฏิกรณ์ที่ล้างด้วยเตตระไฮโดรฟูเรนแล้ว



### 3.4.3 ศึกษาผลของตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

จากการทดลองตามตารางที่ 3.2 และนำผลมาวิเคราะห์ทางสถิติพบว่าตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ที่จะต้องศึกษาอย่างละเอียดมี ดังนี้

3.4.3.1 ศึกษาผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส ดังนี้ 0 , 15 , 30 , และ 60 นาที

3.4.3.2 ศึกษาผลของสัดส่วนออกซิเจน:ยาง ดังนี้ 0 , 5.40 , 27.02 , 54.05, และ 108.10 phr

การทดลองดังกล่าวทุกการทดลองจะใช้อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดันเริ่มต้น 10 บาร์ ดังนั้นจำนวนการทดลองทั้งหมดคือ  $4 \times 5 = 20$  การทดลอง

### 3.4.4 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

#### 3.4.4.1 หาค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

โดยคำนวณตามวิธีในภาคผนวก ก.

3.4.4.2 การวิเคราะห์หาช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ของเหลว (Boiling Range Distribution)ตามวิธีทดสอบ ASTM D 2887-93(Modified Method)[24] โดยใช้เครื่องมือ Simulated Distillation Gas Chromatography

3.4.4.3 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของส่วนกลั่นเบาในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

3.4.4.4 การวิเคราะห์หาธาตุในผลิตภัณฑ์ของแข็งด้วย Elemental Analyzer

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในการศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ โดยศึกษาผลของ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, ความดันเริ่มต้น, และสัดส่วนของออกซิเจน : ยาง ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของยางธรรมชาติ ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลแต่ละตัวแปรที่ศึกษามี 2 ระดับและทำการทดลองครบทุกการทดลอง เพื่อศึกษาว่าตัวแปรใดบ้างในช่วงที่ทำการศึกษามีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ จากนั้นจะศึกษาช่วงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์ วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี โดยศึกษาผลของตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ อย่างละเอียด

#### 4.1 สมบัติของสารตั้งต้น

##### 4.1.1 ปริมาณยางแห้ง(Dry Rubber Content)

จากการวิเคราะห์ปริมาณยางแห้งของน้ำยางสดที่ใช้ในการทดลองนี้พบว่ามีปริมาณยางแห้งร้อยละ 61.59 ซึ่งได้ตามมาตรฐาน ISO ที่ได้กำหนดไว้ร้อยละ 60

#### 4.2 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

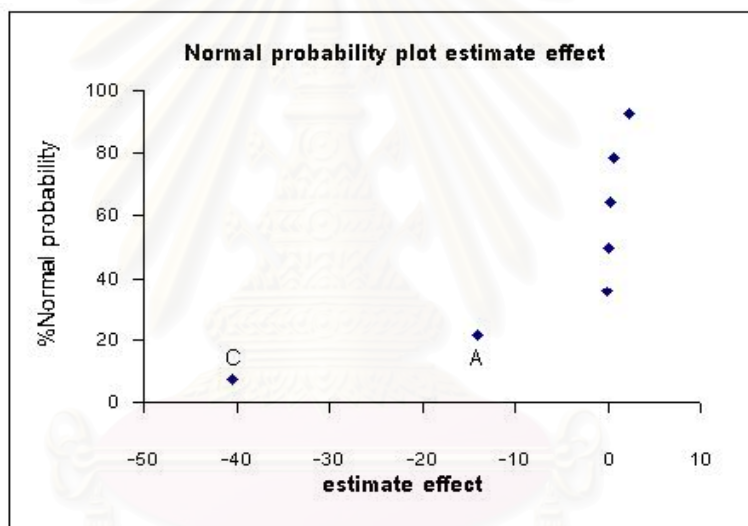
สำหรับการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ที่เป็น 30 %ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ซึ่งทดลองแบบแฟกทอเรียลระดับสองพบว่าผลของตัวแปรหลักและผลของปฏิกิริยาสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว แก๊ส และของแข็ง แสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งสามารถวิเคราะห์อิทธิพลของตัวแปรกระบวนการได้โดยกราฟ Normal Probability Plot estimate effect และตารางการวิเคราะห์ความแปรปรวน(Analysis of Variance,ANOVA) ค่า  $F_0$  แสดงผลกระทบของตัวแปรแต่ละตัว โดยพิจารณาค่า  $F_0$  ของตัวแปรแต่ละตัวเทียบกับ  $F_0$  ณ จุดวิกฤตจะเท่ากับ  $F_{\alpha,U_1,U_2}$  ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถหาได้จากเอกสารอ้างอิง [23] เมื่อค่า  $\alpha$  คือช่วงความเชื่อมั่นที่พิจารณา  $U_1$  คือ degree of freedom ของตัวแปร และ  $U_2$  คือ degree of freedom ของความคลาดเคลื่อน ตัวแปร  $i$  ที่ศึกษาจะมีผลกระทบกับการทดลองเมื่อค่า  $F_{O(i)} > F_{\alpha,U_1,U_2}$

ตารางที่ 4.1 ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว แก๊ส และของแข็ง ตามการ  
ออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลระดับสอง

การทดลอง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ตัวแปร			ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ที่ ของเหลว	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ที่ แก๊ส	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ของแข็ง
		เวลา (นาที)	ความดัน เริ่มต้น ( บาร์ )	สัดส่วนของ ออกซิเจน : ยาง ( phr )			
1	400	0	10	0	88.39	11.23	0.39
2		60	10	0	71.88	25.31	2.82
3		0	20	0	87.72	11.74	0.54
4		60	20	0	71.93	24.92	31.50
5		0	10	54.05	45.85	52.90	1.25
6		60	10	54.05	33.36	59.06	7.59
7		0	20	54.05	45.08	53.26	1.66
8		60	20	54.05	34.08	57.89	8.03
9		30	15	13.51	67.74	29.11	3.15
10		30	15	13.51	70.46	26.16	3.38
11		30	15	13.51	68.12	28.62	3.26

4.2.1 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว

รูปที่ 4.1 Normal Probability Plot estimate effect ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นน้ำมันตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวโน้มเป็นตัวแปรที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ และตารางที่ 4.2 เลือกพิจารณาช่วงความเชื่อมั่น ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.01 ดังนั้น  $F_{0.01,1,5}$  เท่ากับ 16.26 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า  $F_o$  แสดงว่า เวลาในการเกิดปฏิกิริยา(A), สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง(C), และสหสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับสัดส่วนของออกซิเจน : ยาง(AC) มีผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวอย่างมีนัยสำคัญ แต่ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นนั้นไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดในเฟสของเหลวซึ่งเป็นน้ำยางข้นและ30%ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว, แก๊ส และของแข็ง



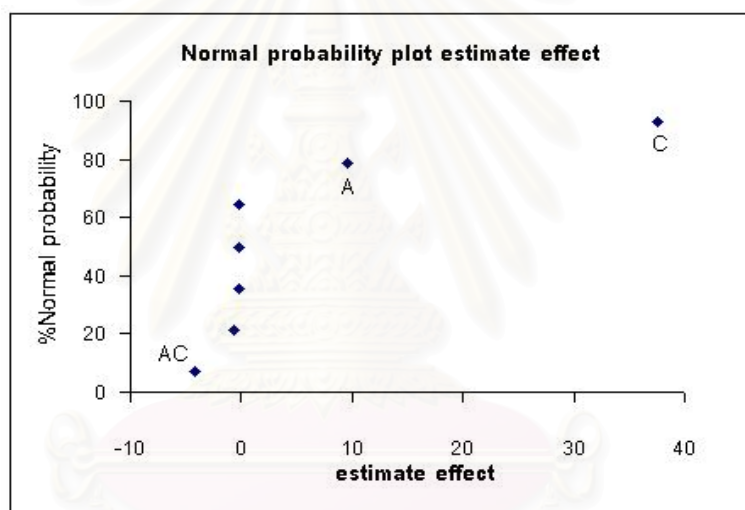
รูปที่ 4.1 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นน้ำมัน

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	$F_o$
A	389.07	1	389.07	2489.70
C	3262.30	1	3262.30	20876.05
AC	9.70	1	9.70	62.08
Error	0.78	5	0.16	
Total	3661.85	8		

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่เป็นน้ำมัน

#### 4.2.2 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

รูปที่ 4.2 Normal Probability Plot estimate effect ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวโน้มเป็นตัวแปรที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญ และตารางที่ 4.3 เลือกพิจารณาช่วงความเชื่อมั่น ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.01 ดังนั้น  $F_{0.01,1,5}$  เท่ากับ 16.26 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า  $F_0$  แสดงว่า เวลาในการเกิดปฏิกิริยา(A), สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง(C), และ สหสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับสัดส่วนของออกซิเจน : ยาง(AC) มีผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สอย่างมีนัยสำคัญ แต่ความดันแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นนั้นไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊สทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดในเฟสของเหลวซึ่งเป็นน้ำยางข้นและ 30% ไฮโดรเจนเพอรอกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว, แก๊ส และของแข็ง



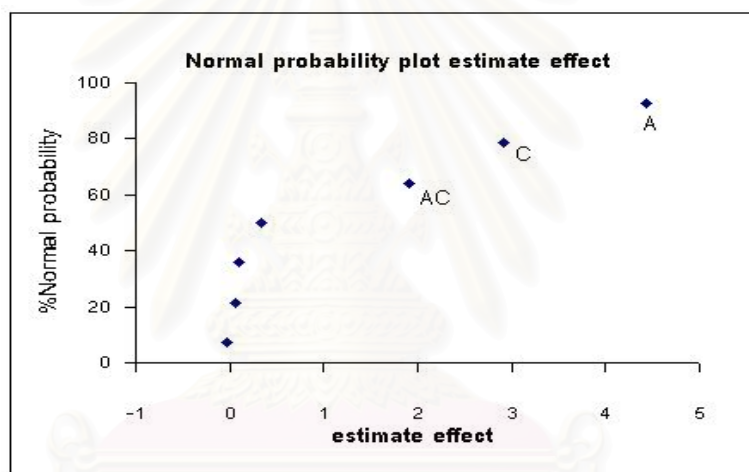
รูปที่ 4.2 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	$F_0$
A	180.98	1	180.98	947.17
C	2809.13	1	2809.13	14702.08
AC	33.91	1	33.91	177.46
Error	0.96	5	0.19	
Total	3024.96	8		

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์แก๊ส

#### 4.2.3 ผลของตัวแปรต่างๆต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง

รูปที่ 4.3 Normal Probability Plot estimate effect ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง ตัวแปรที่เบี่ยงเบนออกจากแนวโน้มเป็นตัวแปรที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ของแข็งอย่างมีนัยสำคัญ และตารางที่ 4.4 เลือกรูปร่างช่วงความเชื่อมั่น ( $\alpha$ ) เท่ากับ 0.01 ดังนั้น  $F_{0.01,1,5}$  เท่ากับ 16.26 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า  $F_0$  แสดงว่า เวลาในการเกิดปฏิกิริยา(A), สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง (C), และสหสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการเกิดปฏิกิริยากับสัดส่วนของออกซิเจน : ยาง(AC) มีผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งอย่างมีนัยสำคัญ แต่ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นนั้นไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่เกิดในเฟสของเหลวซึ่งเป็นน้ำยางข้นและ30%ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลว, แก๊ส และของแข็ง



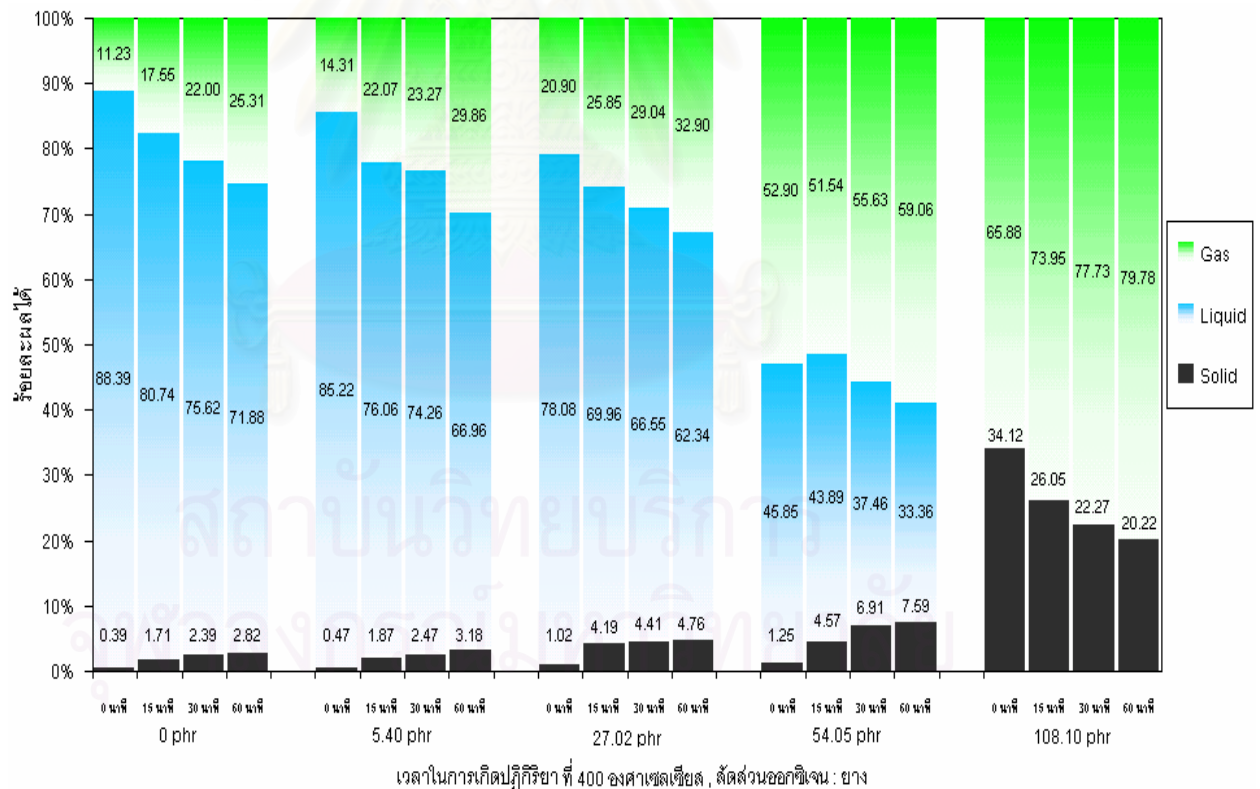
รูปที่ 4.3 Normal Probability Plot ของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง

Source of Variation	Sum of Square	Degrees of Freedom	Mean Square	$F_0$
A	39.38	1	39.38	798.68
C	16.91	1	16.91	342.87
AC	7.35	1	7.35	149.13
Error	0.25	5	0.05	
Total	63.89	8		

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง

### 4.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนของออกซิเจน: ยางต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็ง

การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ซึ่งทำการทดลองแบบแฟกทอเรียลระดับสองจะได้ว่าความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นนั้นไม่มีผลต่อร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้ แต่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนออกซิเจน : ยาง มีอิทธิพลต่อร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้ รูปที่ 4.4 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ภายใต้ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นคงที่ 10 บาร์ จะเห็นว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ลดลง ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เพราะผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้เกิดปฏิกิริยาต่อกับออกซิเจนที่เหลือหรือเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนต่อในที่สุดได้แก๊สและของแข็งเพิ่มขึ้น ส่วนสัดส่วนออกซิเจน : ยางเพิ่มขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมากขึ้น แต่ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะลดลง ทั้งนี้เพราะการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างน้ำยางขึ้นกับ30%ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ทำให้มีออกซิเจนในระบบมากขึ้น โมเลกุลยางธรรมชาติจึงเกิดการออกซิไดซ์มากขึ้นจนได้แก๊สและของแข็งมากขึ้น



รูปที่ 4.4 แสดงร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว แก๊ส และของแข็งที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ ภาวะการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสัดส่วนออกซิเจน : ยาง ต่างๆกัน

ที่สัดส่วนออกซิเจน : ยางเท่ากับ 108.10 phr ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสองเฟสคือแก๊ส และของแข็ง ทั้งนี้เพราะว่าไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมเข้าไปนั้นมีปริมาณมากพอที่จะแตกตัวให้ออกซิเจนทำปฏิกิริยาการเติมกับโมเลกุลของยางธรรมชาติจนได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาดเล็กซึ่งมีสถานะเป็นแก๊ส และมีของแข็งเป็นส่วนที่เหลือบ้างประมาณ 20-35เปอร์เซ็นต์ และเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สมากขึ้น

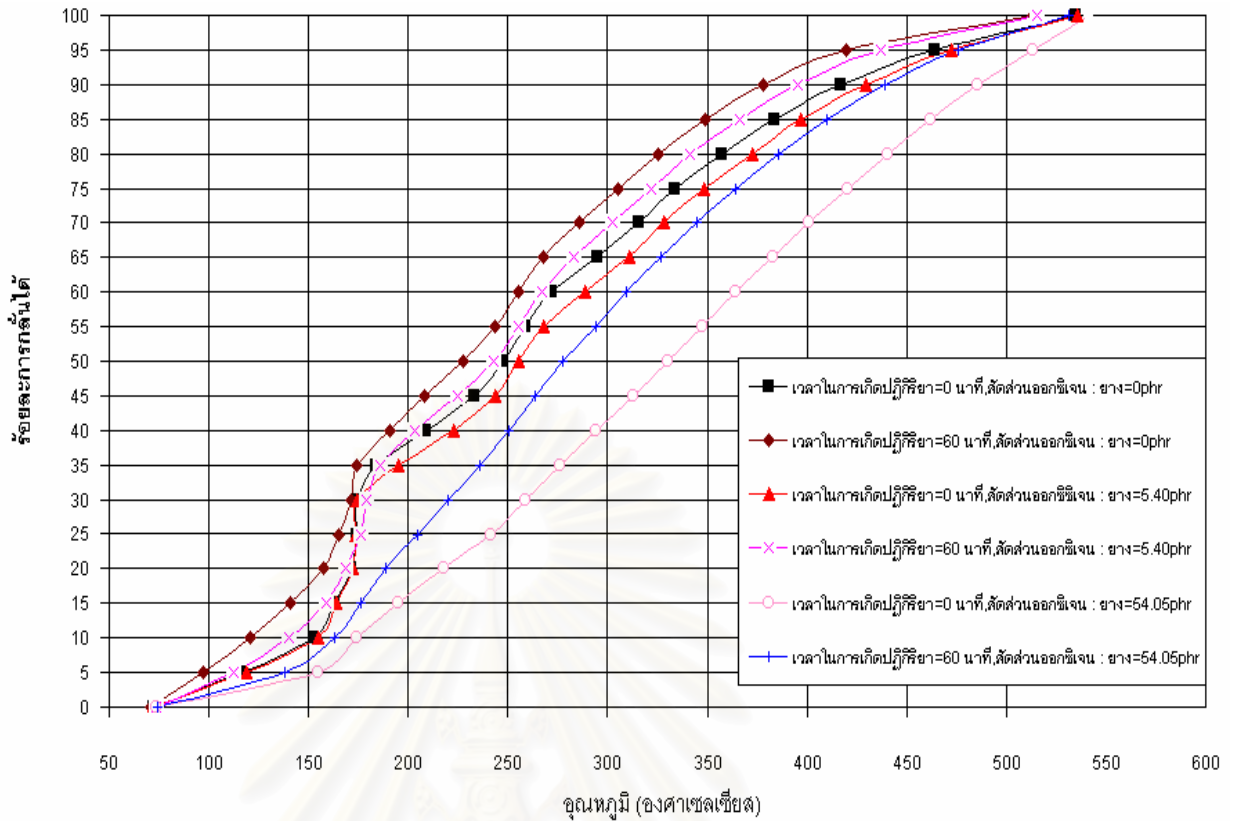
ผลิตภัณฑ์ของแข็งที่สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 108.10 phr จะมีลักษณะตรงกันข้ามกับที่อัตราส่วนระหว่างน้ำยางขึ้นต่อ30%ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อื่นๆ คือ ปริมาณร้อยละผลได้ของแข็งจะลดลงเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่าปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีปริมาณมากทำให้แตกตัวได้ออกซิเจนปริมาณมากเช่นกัน ออกซิเจนที่ได้ส่วนมากจะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนที่อยู่ในโมเลกุลยางธรรมชาติก่อน ทำให้ยางธรรมชาติเหลือแต่โครงสร้างที่เป็นคาร์บอน จะเห็นได้จากที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่400องศาเซลเซียส 0นาที่นั้นจะได้ปริมาณของแข็งมากที่สุด แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นการออกซิไดซ์หรือการเผาไหม้กับของแข็งก็จะมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณของแข็งลดลง ได้แก๊สมากขึ้นตามลำดับ

#### 4.4 การวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ของเหลว

เมื่อทำการวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง simulated distillation gas chromatography จำนวน 6 ตัวอย่าง ที่ได้จากการทดลองที่ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่400องศาเซลเซียส 0 , 60 นาที่ และสัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 0 , 5.40 และ 54.05 phr แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าเส้นร้อยละการกลั่นได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ภาวะการทดลองสัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 0 และ 5.40 phr มีความชันมากจนเกือบเป็นเส้นตรง ตั้งแต่ร้อยละการกลั่นได้ 15 - 35 ที่อุณหภูมิจุดเดือด 160 - 170 องศาเซลเซียส แสดงว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรภาพเป็นสารตัวใดตัวหนึ่งมากถึงร้อยละ 20

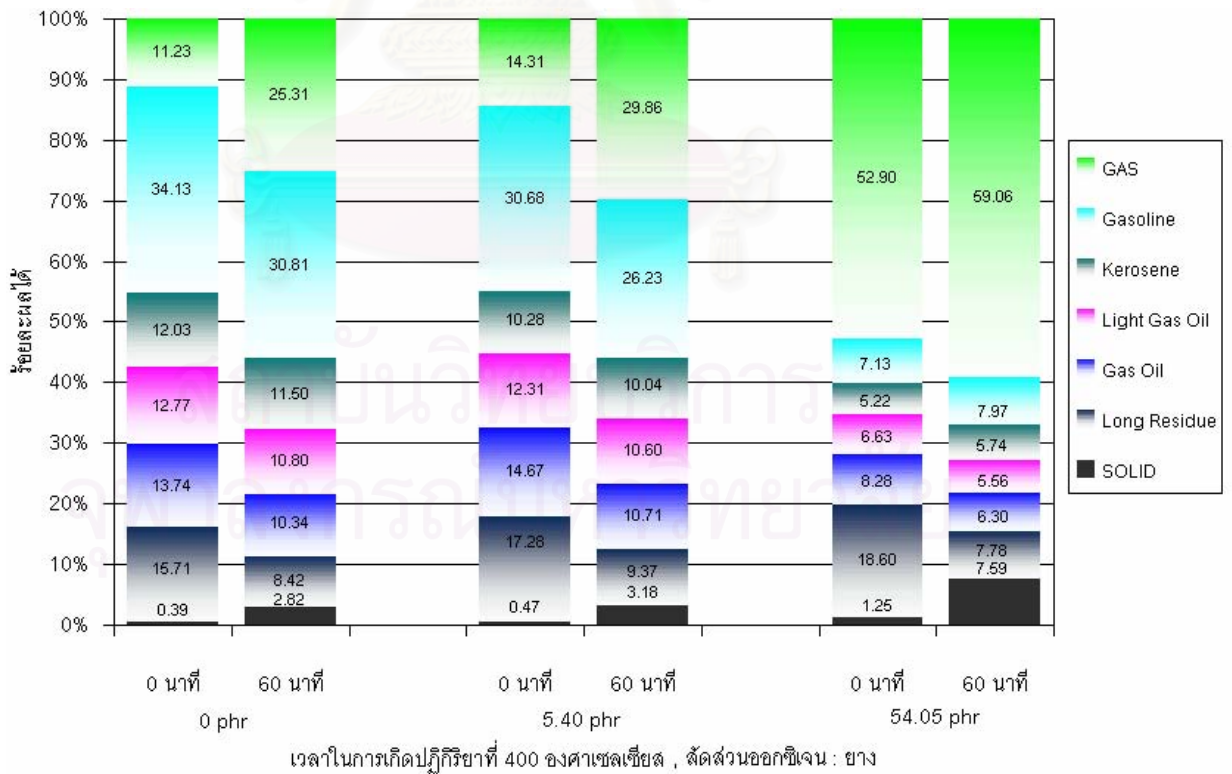
เมื่อแยกองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวออกตามช่วงจุดเดือดการกลั่นต่างๆ สามารถเขียนกราฟร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ต่างๆตามรูปที่4.6พบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตั้งแต่ Long Residue, Gas Oil, Light Gas Oil, Kerosene, และ Gasoline จะมีปริมาณลดลงเพราะว่าองค์ประกอบเหล่านี้จะเกิดการแตกตัวออกเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า ซึ่งสุดท้ายจะได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ส่วนผลของออกซิเจนหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีผลเล็กน้อยต่อการเพิ่มของLong Residue เนื่องจากออกซิเจนอาจเกิดการจับเป็นโครงร่างแหที่เกิดขึ้นคล้ายๆกับการเกิดวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติโดยก้ำมะถันได้ แต่ผลที่ชัดเจนของออกซิเจนก็คือเกิดการออกซิไดซ์กับโมเลกุลของยางธรรมชาติจนได้ผลิตภัณฑ์แก๊สเพิ่มมากขึ้น





รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ร้อยละการกลั่นได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วยเครื่อง

simulate distillation gas chromatography



รูปที่ 4.6 ร้อยละผลได้ของของแข็ง แก๊ส และ องค์ประกอบผลิตภัณฑ์ของเหลว ที่ได้จากการแตกตัว

ด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์

#### 4.5 การวิเคราะห์ด้วย GC/MS ของส่วนกลิ่นเบาในผลิตภัณฑ์ของเหลว

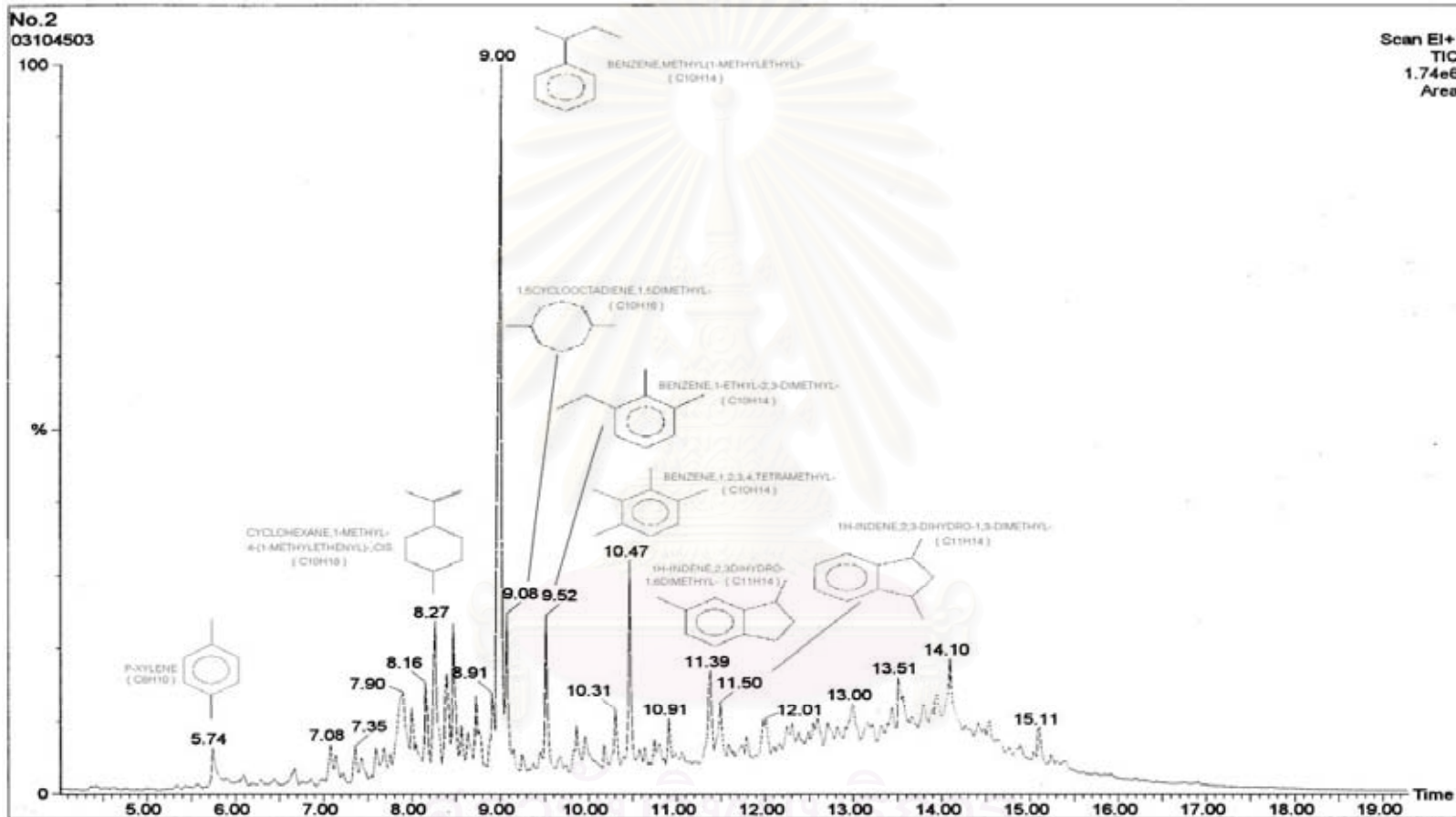
ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ ภาวะการทดลองที่ 400 องศาเซลเซียส ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์ จำนวน 3 ตัวอย่างคือ ก.) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที, สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 0 phr ข.) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที, สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 5.40 phr และ ค.) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 60 นาที, สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 5.40 phr นำมากลิ่นอย่างง่ายที่ 250 องศาเซลเซียส และนำผลิตภัณฑ์ที่กลิ่นได้มาวิเคราะห์ด้วย GC/MS ผลได้ตามรูปที่ 4.7 – 4.9 พบว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็น อัลเคนแบบวง, อัลคีนแบบวง, และแอโรแมติก ที่มีคาร์บอน 10 อะตอม เป็นองค์ประกอบ ( $C_{10}H_{14}$ ,  $C_{10}H_{16}$ ) เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะทำให้ได้สารแอโรแมติกมากขึ้น ทั้งนี้เพราะว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาถูกใช้เกิดผ่านตัวกลางที่เป็นอะตอมอิสระ หรืออนุมูลอิสระซึ่งทั้งสองนี้จะทำปฏิกิริยากันต่อไปให้อะตอมอิสระหรืออนุมูลอิสระเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งขั้นสุดท้ายของปฏิกิริยาถูกใช้จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรมากคือสารแอโรแมติก เพราะแอโรแมติกมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance) และผลของออกซิเจนหรืออัตราส่วนของไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ที่เติมลงไป ให้ผลเหมือนกันทั้งแบบเติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์และไม่เติมไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์คือองค์ประกอบของส่วนกลิ่นเบาที่วิเคราะห์ได้ไม่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบในโมเลกุล แสดงว่าออกซิเจนนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับโมเลกุลยางธรรมชาติแล้วได้ผลิตภัณฑ์ที่เสถียรเป็น Long Residue หรือได้เป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส

#### 4.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุ (CHN Analyzer) ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง

เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ผลได้ตามตารางที่ 4.5 ซึ่งปริมาณธาตุองค์ประกอบของแต่ละภาวะการทดลองนั้นมีปริมาณไม่แตกต่างกัน ทั้งนี้เพราะว่าออกซิเจนที่เกิดจากการแตกตัวของไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนในโซ่โมเลกุลของยางก่อน ทำให้เหลือคาร์บอนเป็นผลิตภัณฑ์หลักของแข็ง โดยวิเคราะห์แล้วมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักถึงร้อยละ 85-88

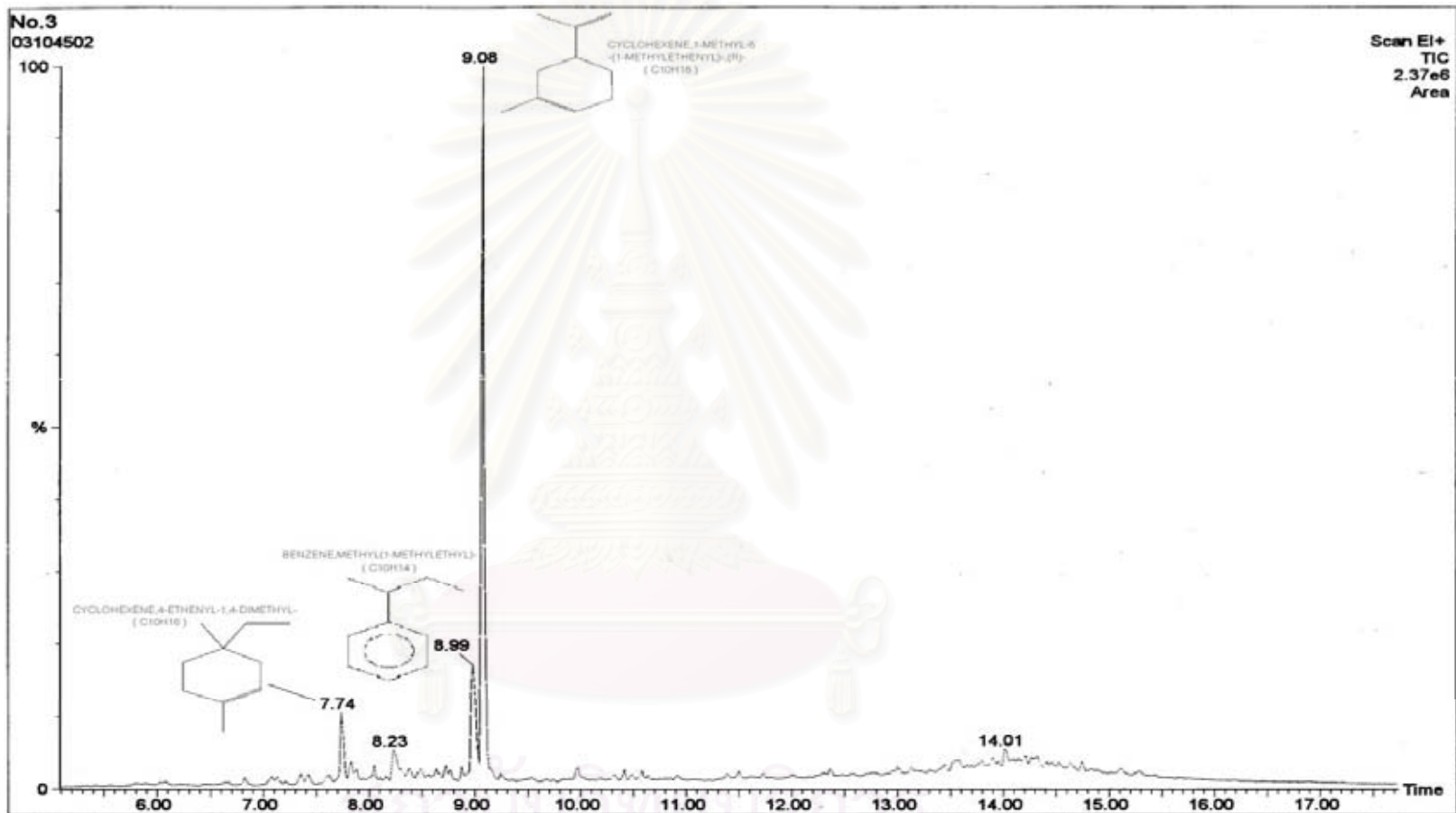
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, นาที	สัดส่วนออกซิเจน:ยาง phr	ร้อยละองค์ประกอบธาตุในผลิตภัณฑ์ของแข็ง		
		คาร์บอน	ไฮโดรเจน	ไนโตรเจน
60	0	88.505	5.257	0.629
60	27.02	86.011	5.054	2.118
60	108.10	84.649	4.483	1.357

ตารางที่ 4.5 องค์ประกอบธาตุคาร์บอน, ไฮโดรเจน และไนโตรเจน ในผลิตภัณฑ์ของแข็ง ภาวะการทดลองที่ 400 องศาเซลเซียส, ความดันคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์



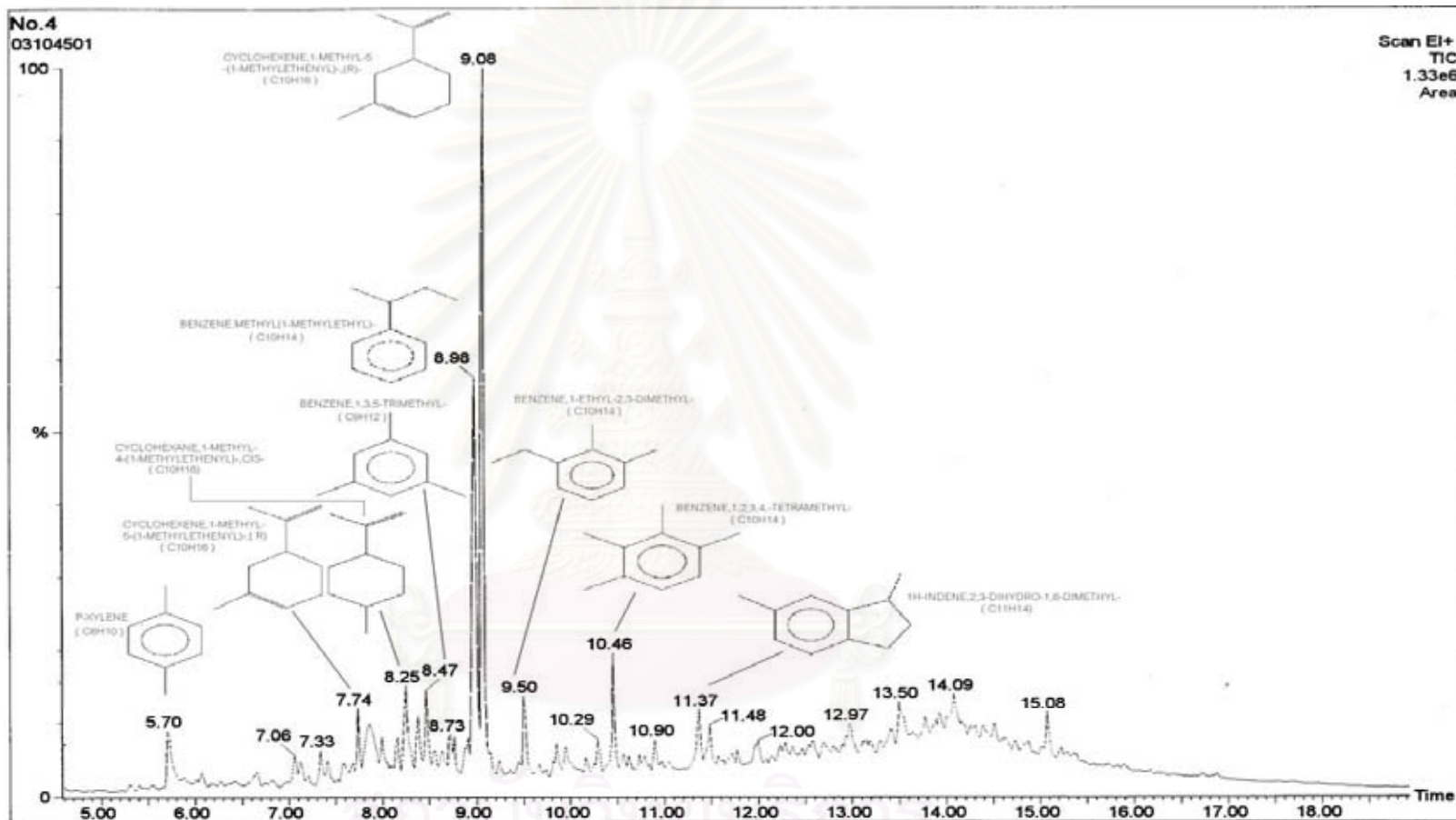
รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากภาวะการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400 องศาเซลเซียส	ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10 บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	60 นาที	สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ	0 phr



รูปที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น 10 บาร์  
 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0 นาที สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 5.40 phr



รูปที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย GC/MS ตัวอย่างได้จากภาวะการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400 องศาเซลเซียส	ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10 บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	60 นาที	สัดส่วนออกซิเจน : ยาง เท่ากับ	5.40 phr

#### 4.7 การเปรียบเทียบงานวิจัยที่ใกล้เคียง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ จึงได้เปรียบเทียบผลของตัวแปรกระบวนการ, ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ กับงานวิจัยที่เคยทำมาแล้ว ดังตารางที่ 4.5 โดยเปรียบเทียบภาวะการทดลองที่ใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เคยทำมาแล้ว

	งานวิจัยนี้	Chen et al. [12]	วรรณวิภา อมาตยกุล [22]
วัตถุดิบ	น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียต่ำ	ยางแผ่นรมควัน	ยางแผ่นรมควัน + ลิกไนต์
แก๊สที่ใช้ และ สารที่เติม	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O , CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
อุณหภูมิ	400 °C	380 °C	375 °C
ความดัน	เริ่มต้น 10 บาร์	276 atm	เริ่มต้น 20 บาร์
เวลา	0-60 นาที	30-180 นาที	30-90 นาที
ผลการทดลอง	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ความดันไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์</li> <li>- เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งมากขึ้น</li> <li>ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง</li> <li>Organic phase ~ 60-80wt%</li> <li>Gaseous phase~20-30wt%</li> <li>Solid phase ~ 1-4 wt%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นมวลโมเลกุลของผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง</li> <li>Organic phase ~ 70wt%</li> <li>Gaseous phase ~29wt%</li> <li>Solid phase ~ 1 wt%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- ความดันไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์และความหนืดของผลิตภัณฑ์</li> <li>- เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ความหนืดของผลิตภัณฑ์มีค่าลดลง</li> <li>- เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มีผลต่อร้อยละได้ของผลิตภัณฑ์</li> <li>Organic phase ~ 61wt%</li> <li>Gaseous phase ~36wt%</li> <li>Solid phase ~ 3 wt%</li> </ul>

ตารางที่ 4.6 (ต่อ) การเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เคยทำมาแล้ว

	งานวิจัยนี้	Mastral et al. [13]	Dhawan et al. [14]	สุเสวี อ่อนดำ [18]
วัตถุดิบ	น้ำยางชั้นชนิด แอมโมเนียต่ำ	ยางรถยนต์	Cis-polyisoprene, scrap rubber	น้ำยางชั้น
แก๊สที่ใช้ และสาร ที่เติม	ใช้แก๊สCO <sub>2</sub> และเติม H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	แก๊สไฮโดรเจน (H <sub>2</sub> )	โทลูอีน	โซเดียมเพอร์ บอเรตความ เข้มข้น 1.67 phr
อุณหภูมิ	400 °C	400, 500, 600 °C	349 °C	350 °C
ความ ดัน	เริ่มต้น 10 บาร์	10 บาร์	13.8 MPa	ความดัน บรรยากาศ
เวลา	0-60 นาที	15 นาที	60 นาที	4 ชั่วโมง
ผลการ ทดลอง	- ความดันเริ่มต้นไม่มี ผลต่อร้อยละผลได้ ของผลิตภัณฑ์ - ส่วนกลั่นเบา 250 °C ไม่มีออกซิเจนเป็น องค์ประกอบ ผลิตภัณฑ์ส่วนมาก เป็นสารแอโรแมติก ,อัลเคนแบบวง และ อัลซีนแบบวง มี น้ำหนักโมเลกุล 134- 136(C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> ,C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )	- ได้ปริมาณน้ำมันสูงกว่า 40% - ความดัน H <sub>2</sub> ไม่มี อิทธิพลต่อการเปลี่ยน ของผลิตภัณฑ์ - ไม่มีความสัมพันธ์ ระหว่างหมู่ฟังก์ชันของ องค์ประกอบน้ำมันกับตัว แปรของกระบวนการ - องค์ประกอบหลักของ น้ำมันส่วนมากเป็น single ring alkyl- aromatic ส่วนมากเป็น ลิโมนีน(limonene)	- ได้ผลิตภัณฑ์ถึง 161 ชนิด ส่วนใหญ่ เป็นสารแอโรแมติก น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น xylenens, alkylbenzenes และ diphenylalkanes	- ผลิตภัณฑ์กลั่นที่ 120-270 °C เป็น สารกลุ่มลิโมนีน (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ) มีน้ำหนัก โมเลกุล 136

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยการเติมเพอร์ออกไซด์ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้ 30% ไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ เพื่อแปรรูปยางธรรมชาติซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยศึกษาถึงผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา, ความดันเริ่มต้นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์, สัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง ที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้สามารถนำไปวิเคราะห์หาช่วงจุดเดือดการกลั่นและหาองค์ประกอบของส่วนกลั่นเบาได้ ผลการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว, แก๊ส, และของแข็งคือ เวลาในการทำปฏิกิริยา, สัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง และและสสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับสัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาและสัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง จะทำให้ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งเพิ่มขึ้น ผลิตภัณฑ์ของเหลวลดลง
2. ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้นในเครื่องปฏิกรณ์ ไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์
3. ที่สัดส่วนของออกออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 54.05 phr จะได้ผลิตภัณฑ์แก๊สประมาณร้อยละ 50-60 โดยมวล ที่เหลือเป็นผลิตภัณฑ์ของเหลวประมาณร้อยละ 35-45 โดยมวล และของแข็งร้อยละ 5 โดยมวล แต่ถ้าสัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง น้อยกว่านี้ ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะเพิ่มมากขึ้น ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งจะลดลง ถ้าสัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง มากกว่านี้ ผลิตภัณฑ์แก๊สและของแข็งจะเพิ่มมากขึ้น ผลิตภัณฑ์ของเหลวจะลดลง
4. ที่สัดส่วนออกออกซิเจน : ยาง เท่ากับ 108.10 phr ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีสองเฟสคือของแข็งประมาณร้อยละ 20-35 โดยมวล และแก๊สร้อยละ 65-80 โดยมวล
5. ปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของเหลวตั้งแต่ Long Residue, Gas Oil, Light Gas Oil, Kerosene, และ Gasoline คือเวลาในการเกิดปฏิกิริยา การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้องค์ประกอบเหล่านี้มีปริมาณลดลง



6. ผลของออกซิเจนหรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นมีผลเล็กน้อยต่อการเพิ่มของ Long Residue แต่ส่งผลที่ชัดเจนต่อการเพิ่มของผลิตภัณฑ์แก๊ส
7. ผลิตภัณฑ์ส่วนกลั่นเบาที่ 250 องศาเซลเซียสประกอบด้วยสารอัลเคนแบบวง, อัลคีนแบบวง และ แอโรแมติก ที่มีคาร์บอน 10 อะตอมเป็นองค์ประกอบ ( $C_{10}H_{14}$ ,  $C_{10}H_{16}$ )
8. ปัจจัยที่มีผลต่อองค์ประกอบเคมีในผลิตภัณฑ์ของเหลวส่วนกลั่นเบาได้แก่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะทำให้เกิดความหลากหลายขององค์ประกอบทางเคมีมากขึ้นโดยเฉพาะสารแอโรแมติกส์
9. องค์ประกอบธาตุในผลิตภัณฑ์ของแข็งมีปริมาณใกล้เคียงกันทุกภาวะการทดลอง โดยมีคาร์บอนร้อยละ 85-88, ไฮโดรเจนร้อยละ 4-5 และไนโตรเจนร้อยละ 0.5-2

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. วิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สว่ามีสารประกอบใดบ้างที่มีคุณค่าและสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ต่อไป
2. นำวัตถุดิบที่เป็นแหล่งให้ไฮโดรเจนใส่ในกระบวนการแปรรูปด้วย
3. ศึกษาการเติมเปอร์ออกไซด์ชนิดอื่นๆ เพื่อเปรียบเทียบร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์กับการเติม 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
4. ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้ยังมีจุดเดือดที่ค่อนข้างสูงอยู่ ถ้าสามารถทำให้แตกตัวลงมาอีกได้จะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นน้ำมันเบามากยิ่งขึ้น
5. ของแข็งที่ได้สามารถนำไปพัฒนาให้เป็นประโยชน์ต่อไปได้เช่น ถ่านกัมมันต์, คาร์บอนนาโนทิวบ์ เป็นต้น

## รายการอ้างอิง

1. เพ็ญพรอด ทศคร. ยางธรรมชาติ. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542. (อัดสำเนา)
2. เสาวนีย์ ก่อวุฒิกุลรังษี. การผลิตยางธรรมชาติ. ปัตตานี : ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2543.
3. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร. เทคโนโลยีของยาง. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2539.
4. วราพรรณ ชจรไชยกุล. อุตสาหกรรมการผลิตยางดิบ. เอกสารวิชาการเรื่องยาง. กรุงเทพมหานคร : สถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2542.
5. จริยา บุญญวัฒน์. ยางธรรมชาติ. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาชีวเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544. (อัดสำเนา)
6. วาทีต ศาสตรวาทีต. การแตกตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล็กคาร์บอน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
7. Brydson, J.A. Rubber chemistry. London : Applied science publishers LTD, 1978.
8. Roberts, A.D. Natural rubber science and technology. Oxford : Oxford University Press, 1988.
9. Saunder, K.J. Organic polymer chemistry. New York : Chapman and hall, 1988.
10. Barlow, and Fred, W. Rubber Compounding: principles, materials, and techniques. New York : Dekker, 1993.
11. อุทัย ไสธนะพันธ์ และ รพีพล ภาโววาท. Supercritical fluids ตอนที่ 1: หลักการเบื้องต้น. วารสารศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี. 3 (มิถุนายน 2536) : 37-50.
12. Chen, D.T., Perman, C.A., Riechert, M.A., and Hoven, J. Depolymerization of tire and natural-rubber using supercritical fluids. Journal of hazardous materials. 44 (1995) : 53 – 60.
13. Mastral, A.M., Murillo, R., Callen, M.S., Garcia, T., and Snape, C.E. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydrolysis in a swept fixed bed reactor. Energy & Fuels. 14 (2000) : 739-744.

14. Dhawan,J.C., Bencsath,A.F., and Legendre,R.C. Depolymerization reaction of cis-polyisoprene and scrap rubber in supercritical toluene. ACS Symposium Series. 514 (1993) : 380-394.
15. Ozaki,J.C., Djaja,S.K.I., and Oya,A. Chemical recycling of phenol resin by supercritical methanol. Ind.Eng.Chem.Res. 39 (2000) : 245-249.
16. Budrugaec,P. The effect of pressure on the kinetics of thermo-oxidative degradation of the copolymer EVA and nitrile-butadiene rubber. Journal of applied polymer science. 75 (2000) : 1453-1457.
17. Li,S.-D., Yu,H.-P., Peng,Z., Zhu,C.-S., and Li,P.-S. Study on thermal degradation of sol and gel of natural rubber. Journal of applied polymer science. 75 (2000) : 1339-1344.
18. สุเสวี อ่อนดำ. ดีเกรเดชันยางธรรมชาติโดยออกซิเดชัน. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.
19. พรฤดี มุ่งสมานกุล. การชะละลายเม็ดยางธรรมชาติด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.
20. ชาญศักดิ์ คำมาตร. กราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลทในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤติ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.
21. คัทลียา ชะโรจน์บวร. การถ่ายโอนสารอินทรีย์เข้าไปในยางธรรมชาติโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ช่วย. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2540.
22. วรณวิภา อมาตยกุล. การแปรรูปยางธรรมชาติผสมลิกันต์ให้เป็นของเหลวในคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤติ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2544.
23. Montgomery,D.C. Design and Analysis of Experiments. United States of America : John Wiley & Sons,Inc.,1976.
24. ASTM Standard, D 2887-93. Boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography.U.S.A.,1996.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณ

1. สูตรการคำนวณหา %DRC ของน้ำยางข้น  

$$\%DRC = \frac{\text{น้ำหนักของยางแห้ง}}{\text{น้ำหนักของน้ำยางข้น}} \times 100$$
2. สูตรการคำนวณค่า % Conversion  

$$\% Conversion = \frac{(\text{น้ำหนักของยางข้นที่ได้เพื่อทดลอง}) \times \%DRC}{(\text{น้ำหนักของยางข้นที่ได้เพื่อทดลอง}) \times \%DRC} - \text{น้ำหนักของยางจับก้อน}$$
3. สูตรการคำนวณค่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์  

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว} &= \frac{(\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้})}{(\text{น้ำหนักของน้ำยางข้นที่ได้}) \times (\%DRC)} \times 100 \\ &\text{(เป็นสารอินทรีย์)} \\ \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง} &= \frac{(\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ของแข็งที่ได้})}{(\text{น้ำหนักของน้ำยางข้นที่ได้}) \times (\%DRC)} \times 100 \\ \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊ส} &= 100 - \text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว} - \\ &\text{ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของแข็ง} \end{aligned}$$
4. การคำนวณสัดส่วนออกซิเจน : ยาง เป็น phr จากอัตราส่วนของน้ำยางข้น : 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์  

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักยาง} &= \%DRC \times \text{น้ำหนักยางข้นที่ได้} \\ \text{น้ำหนักไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์} &= \text{ปริมาตรที่ได้} \times \text{ความหนาแน่น} \times 0.3 \\ \text{จาก } H_2O_2 &\longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O \\ \text{ปริมาณออกซิเจน}(O_2)\text{ที่ได้} &= \frac{\text{น้ำหนักไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์} \times \text{น้ำหนักโมเลกุลของ } O_2}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของ } H_2O_2 \times 2} \\ \text{สัดส่วนออกซิเจน:ยาง เป็นphr} &= \frac{\text{ปริมาณออกซิเจน}(O_2)\text{ที่ได้} \times 100}{\text{น้ำหนักยาง}} \end{aligned}$$

## ภาคผนวก ข

## ผลการทดลอง

ร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์ของเหลว , แก๊ส และของแข็ง ตามการออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลระดับ 2

การทดลอง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ตัวแปร			ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ของเหลว	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ แก๊ส	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ของแข็ง
		เวลา (นาที)	ความดัน เริ่มต้น ( บาร์ )	อัตราส่วนระหว่าง น้ำยาขึ้น กับ 30% ไฮโดรเจน เพอร์ออกไซด์			
1	400	0	10	30 : 0	88.39	11.23	0.39
2		60	10	30 : 0	71.88	25.31	2.82
3		0	20	30 : 0	87.72	11.74	0.54
4		60	20	30 : 0	71.93	24.92	31.50
5		0	10	10 : 20	45.85	52.90	1.25
6		60	10	10 : 20	33.36	59.06	7.59
7		0	20	10 : 20	45.08	53.26	1.66
8		60	20	10 : 20	34.08	57.89	8.03
9		30	15	20 : 10	67.74	29.11	3.15
10		30	15	20 : 10	70.46	26.16	3.38
11		30	15	20 : 10	68.12	28.62	3.26

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลว , แก๊ส และของแข็ง เมื่อศึกษาผลของตัวแปร  
ที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์

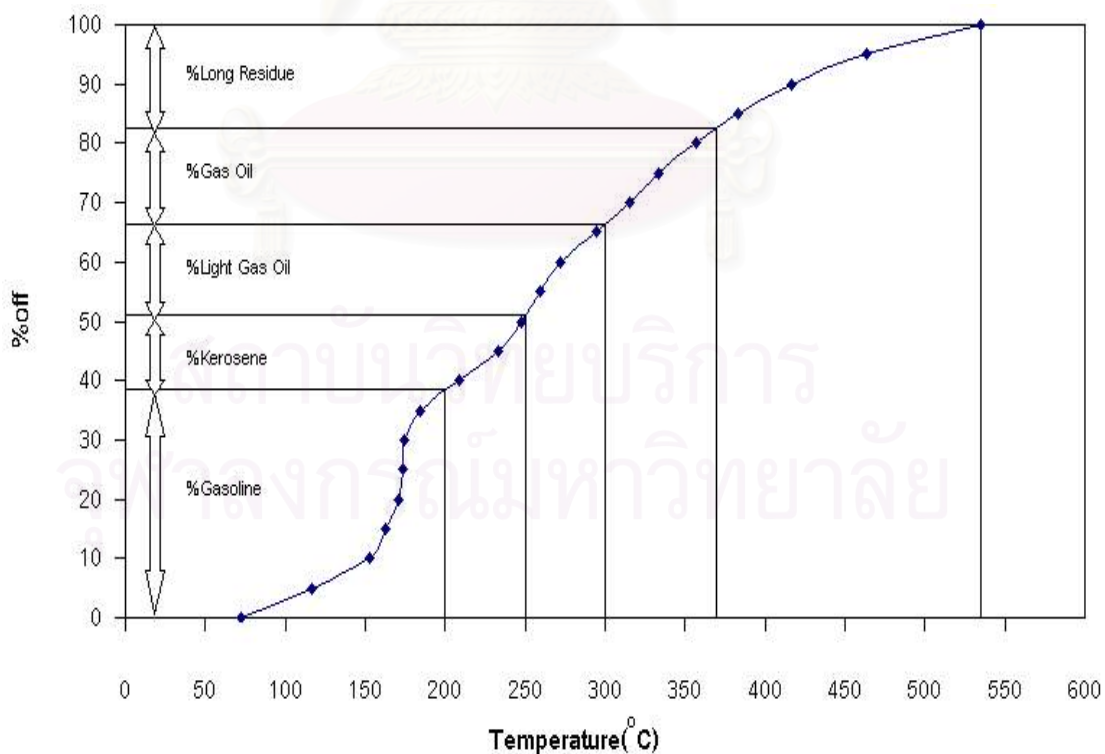
การทดลอง	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน เริ่มต้น ( บาร์ )	ตัวแปร		ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ของเหลว	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ แก๊ส	ร้อยละ ผลได้ ผลิตภัณฑ์ ของแข็ง
			เวลา ( นาที )	อัตราส่วนระหว่าง น้ำยางข้น กับ 30% ไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์			
1	400	10	0	30 : 0	88.39	11.23	0.39
2			15	30 : 0	80.74	17.55	1.71
3			30	30 : 0	75.62	22.00	2.39
4			60	30 : 0	71.88	25.31	2.82
5			0	25 : 5	85.22	14.31	0.47
6			15	25 : 5	76.06	22.07	1.87
7			30	25 : 5	74.26	23.27	2.47
8			60	25 : 5	66.96	29.86	3.18
9			0	15 : 15	78.08	20.90	1.02
10			15	15 : 15	69.96	25.85	4.19
11			30	15 : 15	66.55	29.04	4.41
12			60	15 : 15	62.34	32.90	4.76
13			0	10 : 20	45.85	52.90	1.25
14			15	10 : 20	43.89	51.54	4.57
15			30	10 : 20	37.46	55.63	6.91
16			60	10 : 20	33.36	59.06	7.59
17			0	3 : 12	0	65.88	34.12
18			15	3 : 12	0	73.95	26.05
19			30	3 : 12	0	77.73	22.27
20			60	3 : 12	0	79.78	20.22

## ภาคผนวก ค

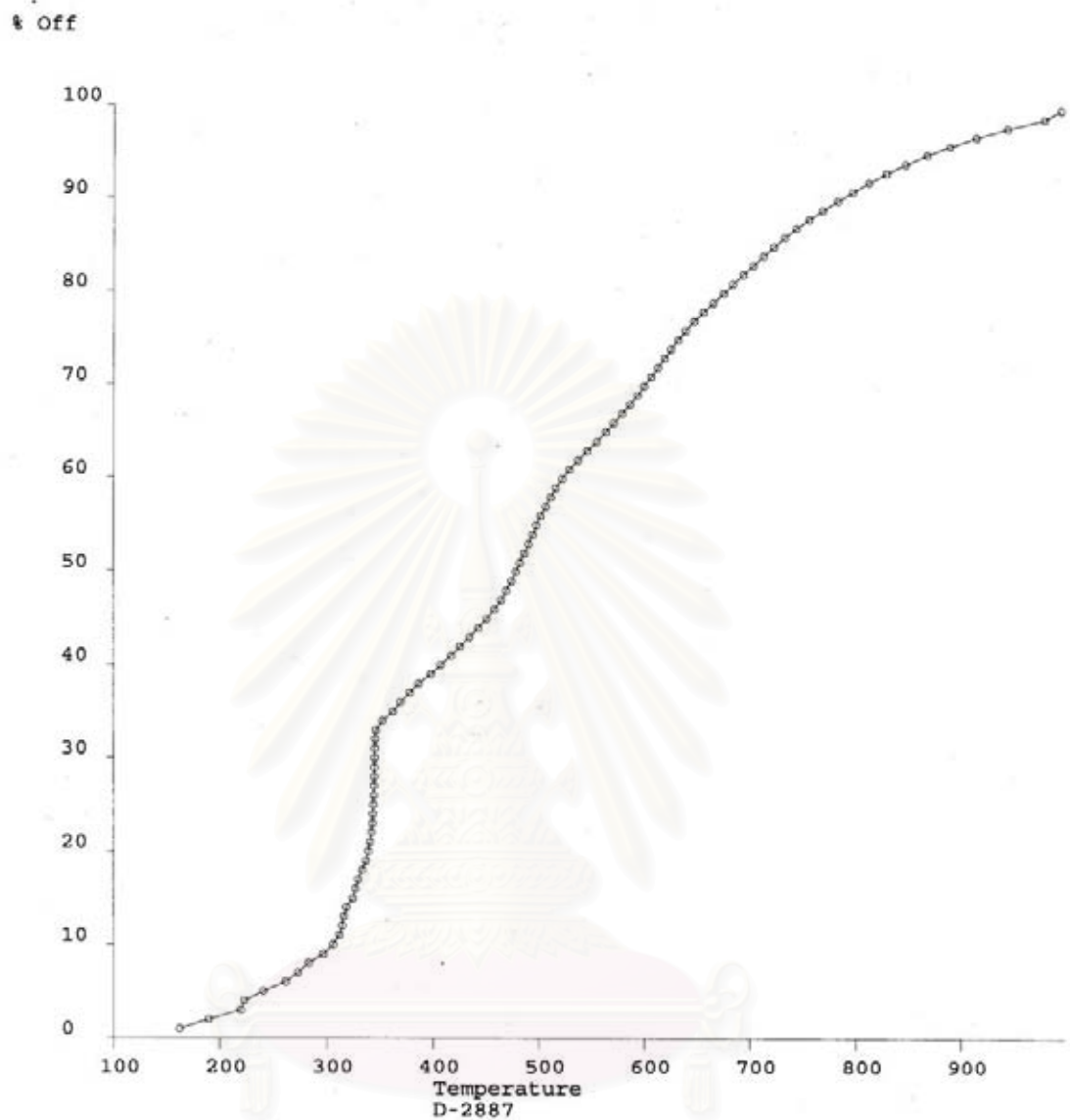
### การวิเคราะห์หาช่วงจุดเดือดการกลั่น

การวิเคราะห์หาช่วงจุดเดือดการกลั่น (Boiling Range Distribution) ตามวิธีทดสอบ ASTM D 2887-93 (Modified Method) โดยใช้เครื่องมือ Simulated Distillation Gas Chromatography ของ ฝ่ายวิจัยเชิงวิเคราะห์และปิโตรเคมี สวญ.ปตท. สถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ผลการวิเคราะห์แสดงในรูปกราฟแสดงค่า%Recovery ของผลิตภัณฑ์น้ำมันที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งสามารถทำการคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบผลิตภัณฑ์น้ำมันตามคาบจุดเดือดของการวิเคราะห์หาคุณภาพน้ำมันดิบ (Crude Oil Evaluation) ได้เป็น

IBP - 200	องศาเซลเซียส	=	Gasoline
200 - 250	องศาเซลเซียส	=	Kerosene
250 - 300	องศาเซลเซียส	=	Light Gas Oil
300 - 370	องศาเซลเซียส	=	Gas Oil
370 - FBP	องศาเซลเซียส	=	Long Residue







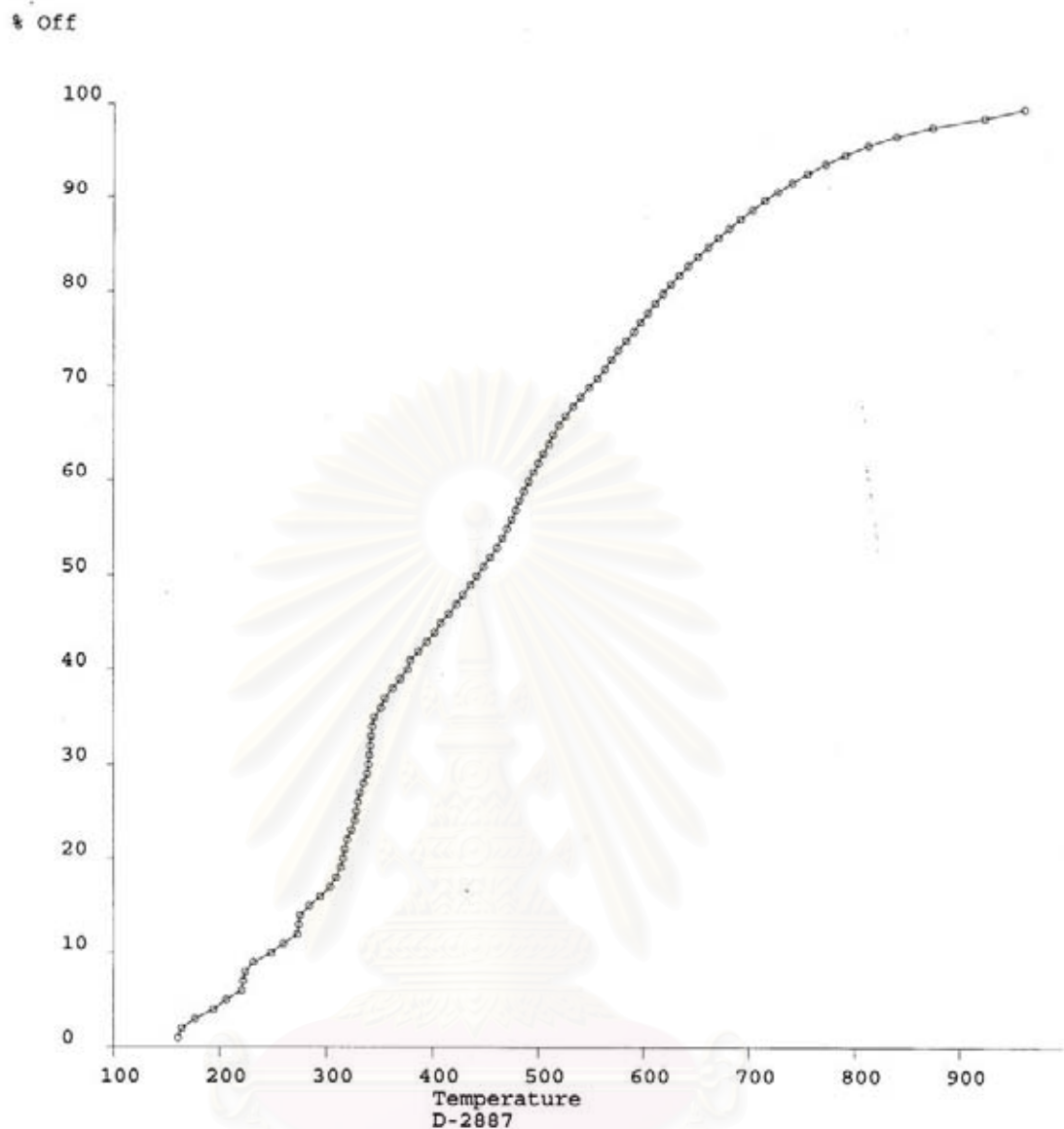
Sample Name : "Product NO.1 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_001.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/13/02 @ 2:11:44 PM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:21:18 AM

Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	0	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	0	phr

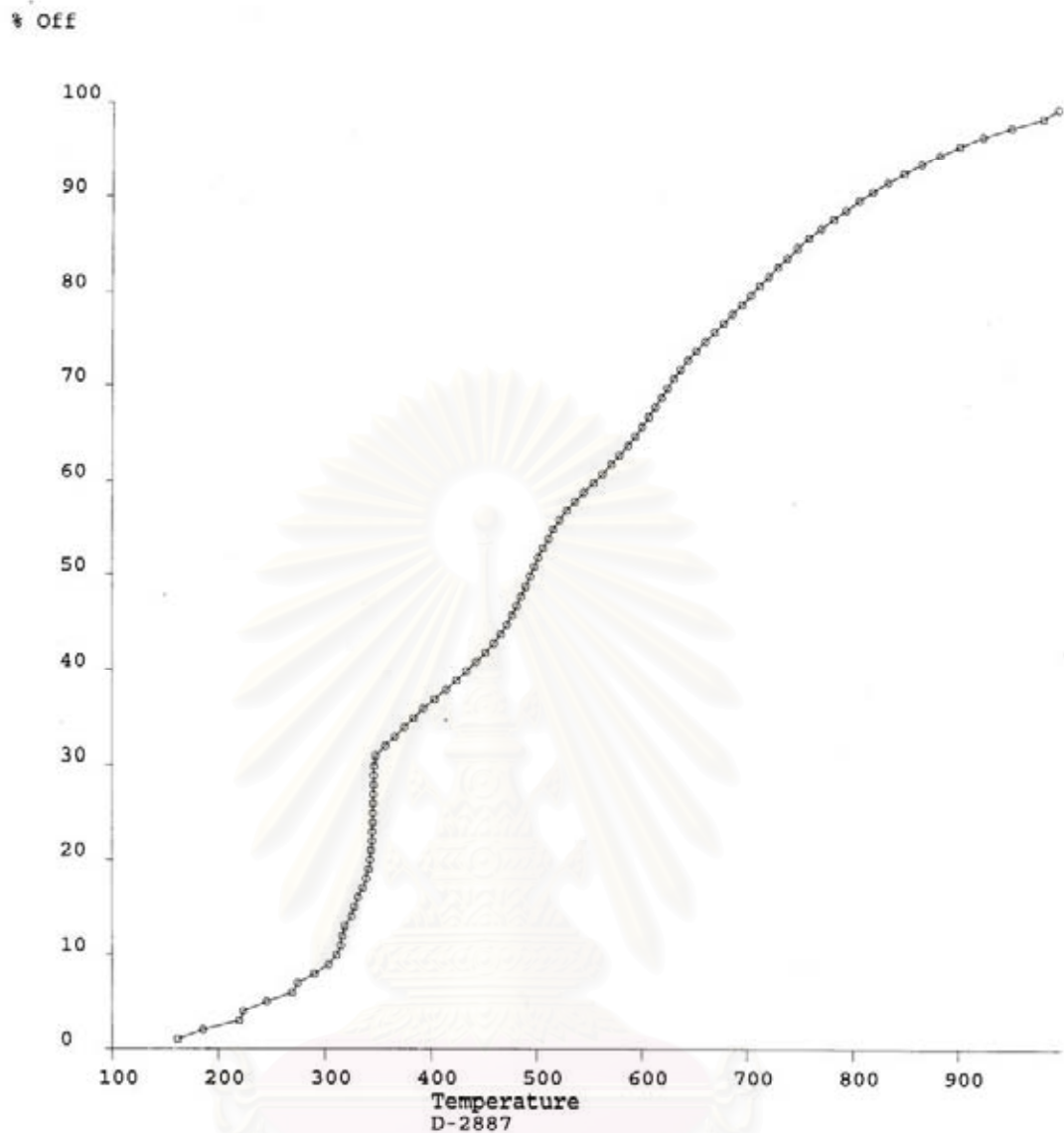


Sample Name : "Product NO.2 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_003.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/13/02 @ 4:16:31 PM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:21:47 AM  
 Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	60	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	0	phr



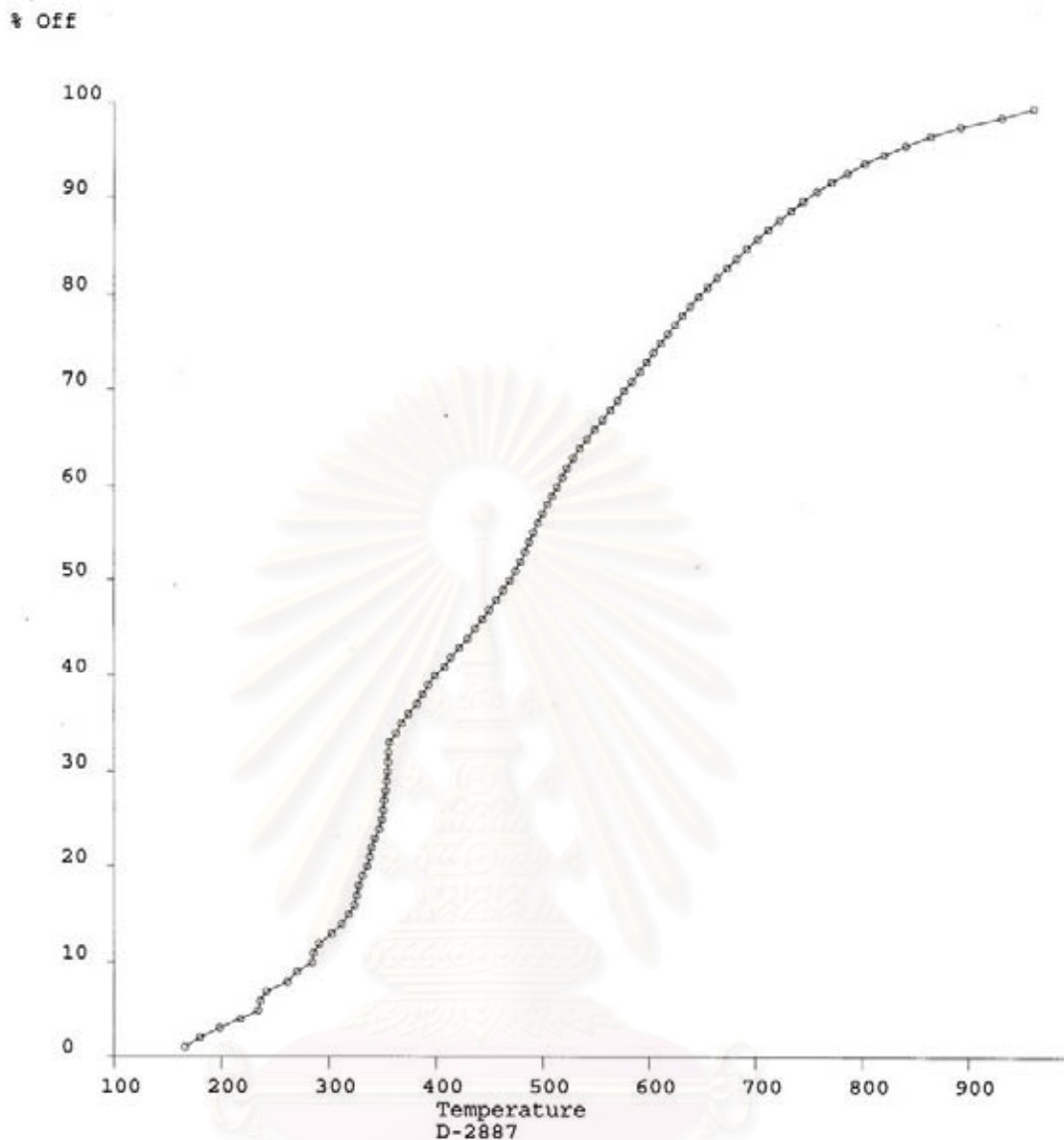
Sample Name : "Product NO.3 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_005.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/13/02 @ 6:25:18 PM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:22:13 AM

Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	0	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	5.40	phr



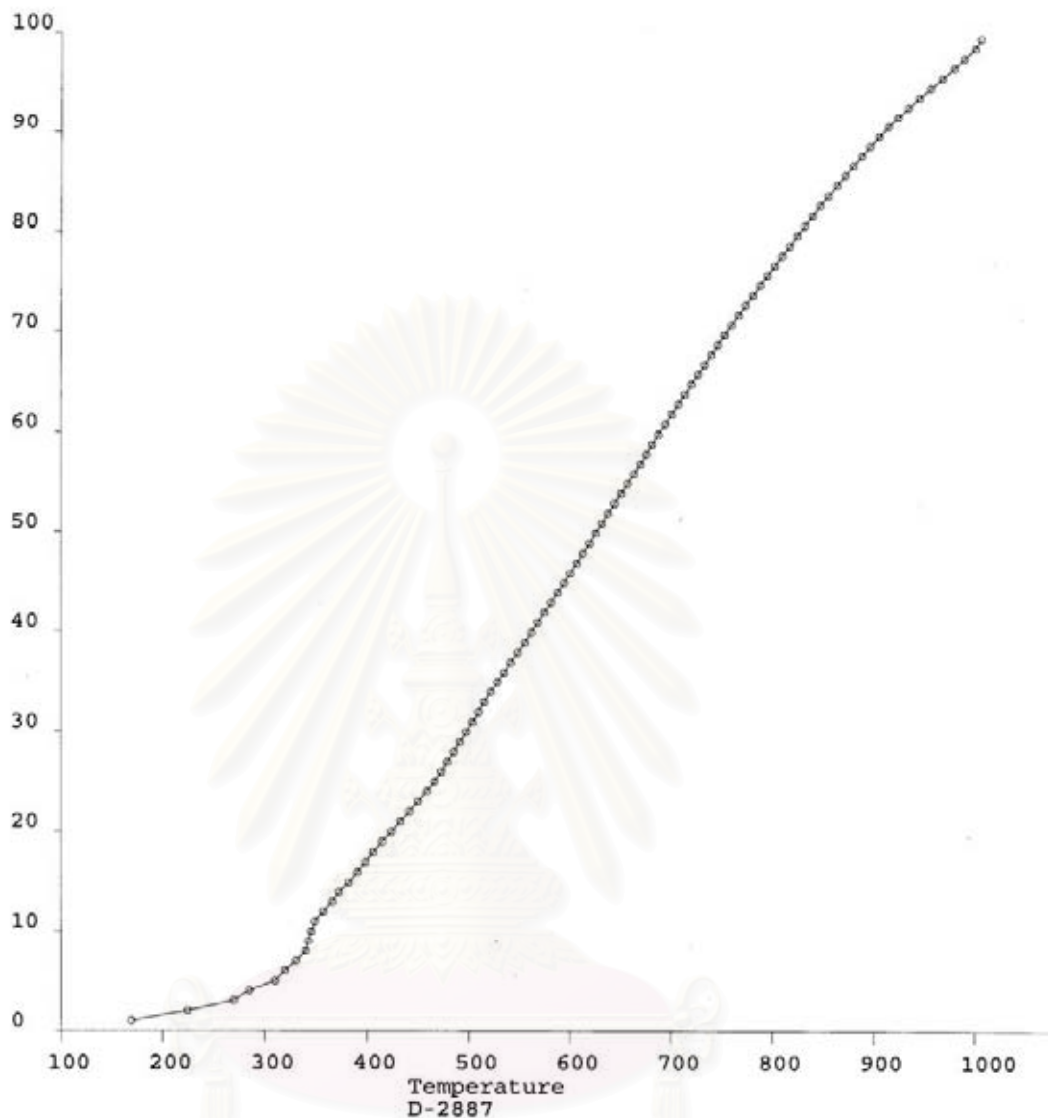
Sample Name : "Product NO.4 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_007.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/14/02 @ 8:21:52 AM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:22:46 AM  
 Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	60	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	5.40	phr

% Off



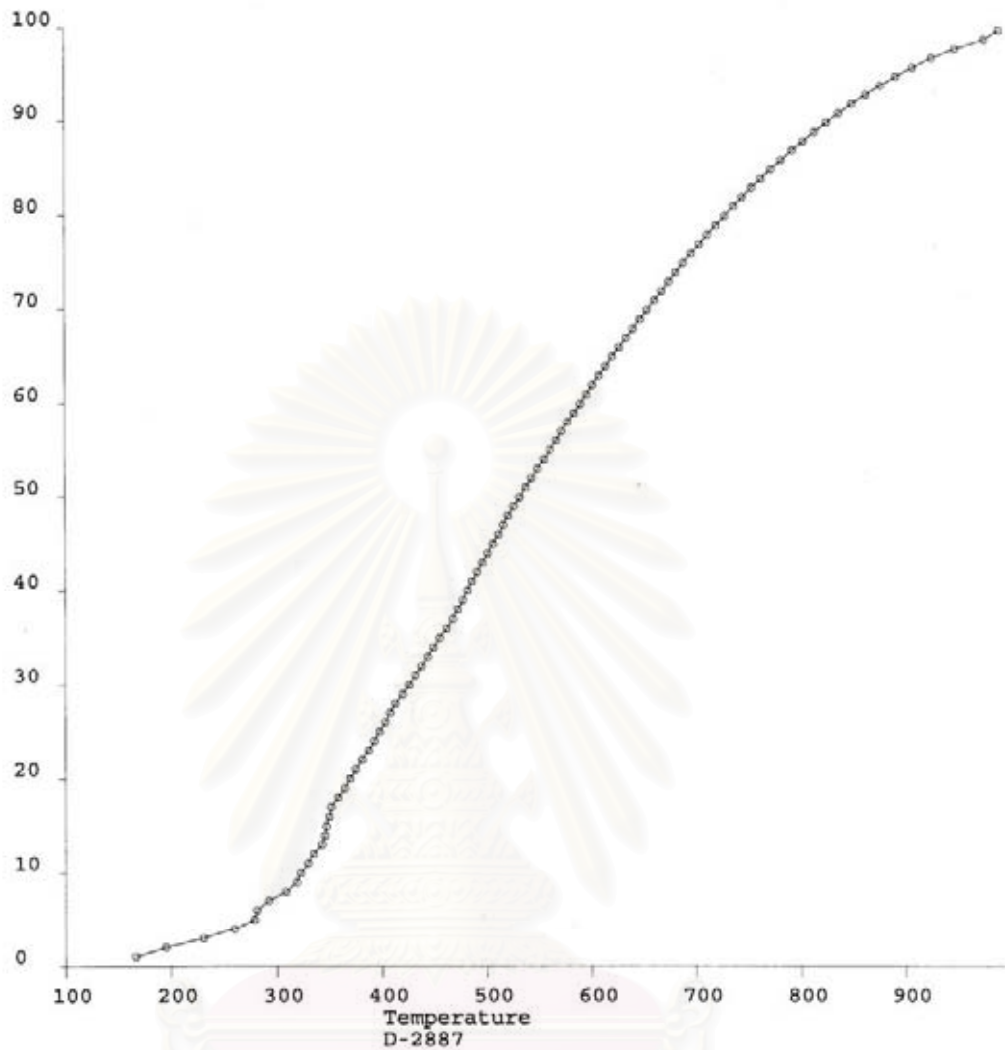
Sample Name : "Product NO.5 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_009.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/13/02 @ 10:52:51 PM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:23:13 AM  
 Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	0	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	54.05	phr

% Off



Sample Name : "Product NO.6 from NR"  
 Data File : C:\TC4\D2887\NR\_011.arn  
 Operator : "Chaiwat"  
 Date Collected : 8/14/02 @ 1:07:38 AM  
 Sim Dis Calculated : 8/15/02 @ 10:24:43 AM

Sim Dis Method : c:\sd\2887\ptt\_3.287  
 Last stored on 8/14/02 @ 8:42:14 AM by chaiwat

ผลการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย Simulated Distillation Gas Chromatography

ตัวอย่างได้จากการทดลองที่ :

อุณหภูมิ	400	องศาเซลเซียส
ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เริ่มต้น	10	บาร์
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	60	นาที
สัดส่วนของออกซิเจน : ยาง =	54.05	phr

## ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของส่วนกลิ่นเบาในผลิตภัณฑ์ของเหลวด้วย GC/MS

นำผลิตภัณฑ์ของเหลวในส่วนที่เป็นน้ำมันมากลั่นที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ด้วยชุดกลั่นอย่างง่าย จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นส่วนกลิ่นเบา มีลักษณะใส สีเหลืองจนถึงสีน้ำตาล หลังจากนั้นนำไปวิเคราะห์หมู่ไฮโดรคาร์บอน ด้วยเครื่อง GC/MS ยี่ห้อ Fison Instruments โดยมี GC รุ่น 8000 model 8060 และ MS รุ่น VG TRIO 2000 สภาวะที่ :

Electron-impact mode	70 eV,
คอลัมน์	DB-5 MS (J&W)
	25 m x 0.2 mmID x 0.33 $\mu$ m
แก๊สตัวพา	He 22 cm/sec
อุณหภูมิเตา	45 °C เป็นเวลา 5 นาที
	45 – 270 °C เพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 10 °C/min
	คงที่ที่ 270 °C เป็นเวลา 10 นาที
injector	splitless 300 °C
	1 min purge activation time
GC Interface	250 °C
MS Source Temperature	200 °C

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก จ

### การออกแบบการทดลองแบบ $2^n$ แฟกทอเรียลและการวิเคราะห์ทางสถิติ

การออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียลเป็นการออกแบบการทดลองที่ต้องการศึกษาผลของตัวแปรหลายตัวที่มีผลต่อค่าการตอบสนองของข้อมูล ซึ่งในการทดลองนี้ค่าการตอบสนองของข้อมูลคือร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ ตัวแปรที่ศึกษามี 3 ตัวแปร คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, ความดันเริ่มต้น, และอัตราส่วนระหว่างน้ำยางชั้นกับ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นการออกแบบการทดลองจะเป็นแบบ  $2^3$  แฟกทอเรียล มีสมมติฐานหลักด้วยกัน 4 ข้อดังนี้ คือ

- 1) การทดลองแต่ละการทดลองเป็นอิสระต่อกัน
  - 2) ผลการทดลองที่ได้มีความสัมพันธ์กับตัวแปรเป็นเส้นตรงในช่วงที่ทำการทดลอง
  - 3) ตัวแปรไม่ค่าคงที่
  - 4) สมมติฐานทั่วไปได้แก่ ความคลาดเคลื่อนของข้อมูลนั้นกระจายตัวเป็นอิสระ, ค่าเฉลี่ยของข้อมูลนั้นเท่ากับศูนย์, ค่าความแปรปรวนของข้อมูลมีค่าคงที่
- จากสมมติฐานจะกำหนดระดับของตัวแปรที่ต้องการศึกษา 2 ระดับ คือระดับต่ำสุด

(-) และระดับสูงสุด(+) โดยกำหนดให้

A คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา มีค่าต่ำสุด(-)คือ 0 นาที สูงสุดคือ 60 นาที

B คือ ความดันเริ่มต้น มีค่าต่ำสุด(-)คือ 10 บาร์ สูงสุดคือ 20 บาร์

C คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำยางชั้นกับ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีค่าต่ำสุด(-)

คือ 30:0 v/v สูงสุดคือ 10:20 v/v

อักษรภาษาอังกฤษตัวใหญ่ที่เขียนร่วมกัน(Combination) เช่น AB, AC, ABC หมายถึงปฏิกิริยาสัมพันธ์(interaction)

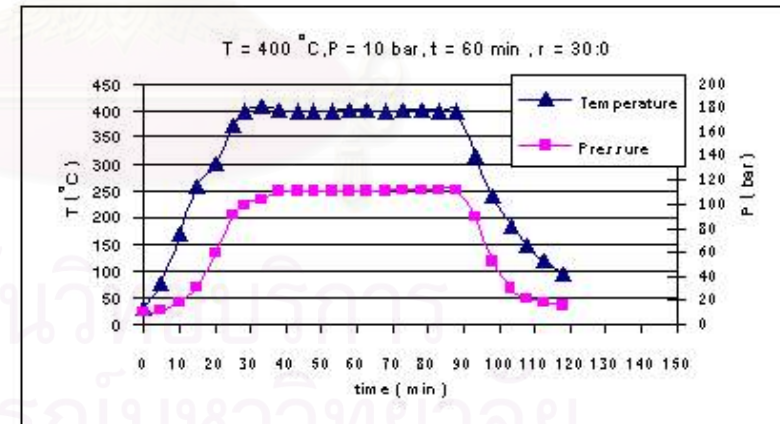
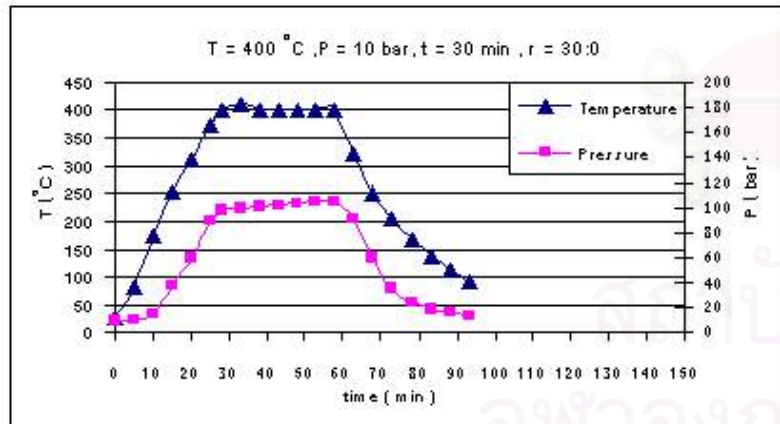
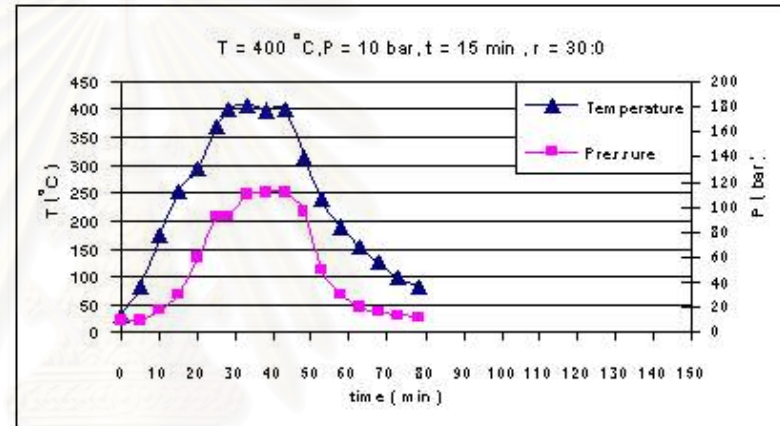
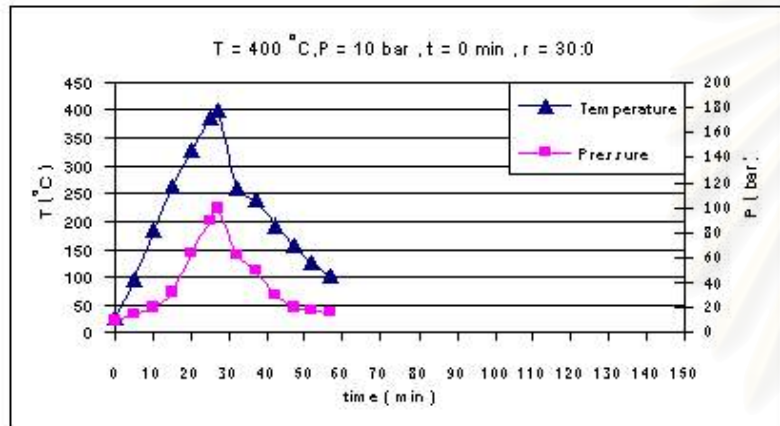
อักษรภาษาอังกฤษตัวเล็กที่เขียนร่วมกัน เช่น ab, ac, abc หมายถึงการทดลองที่เกิดจากการร่วมกันของอิทธิพลปัจจัยต่างๆ เรียกว่า Treatment Combination

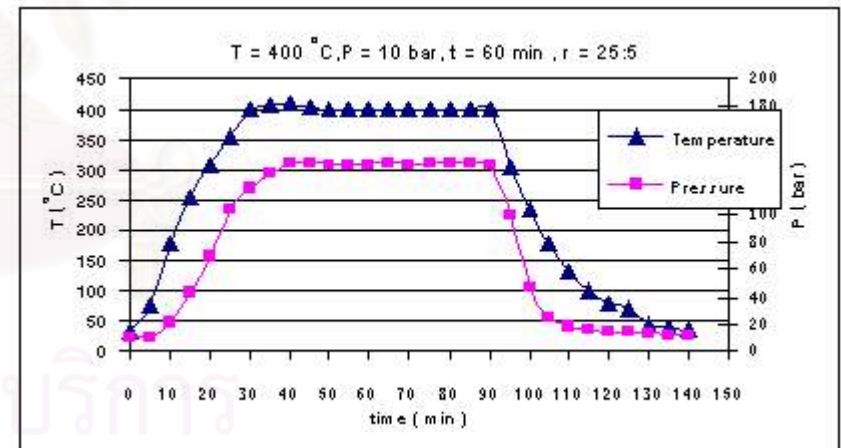
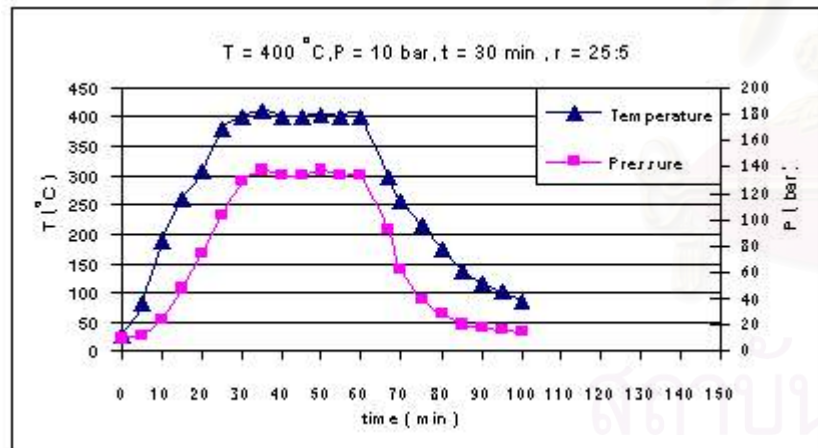
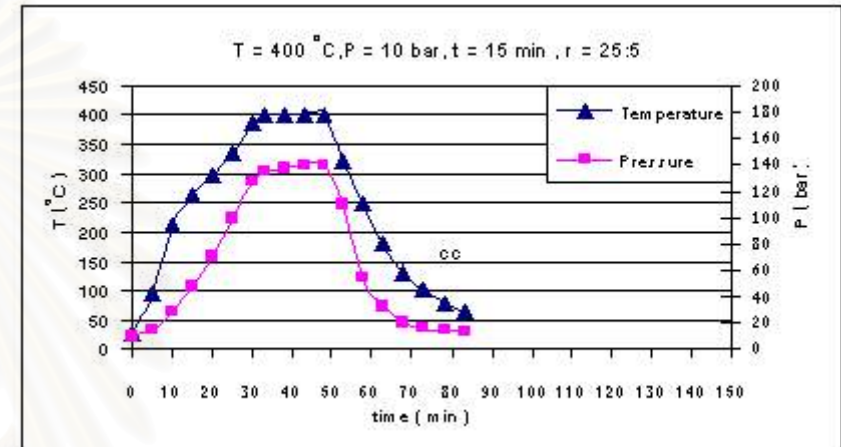
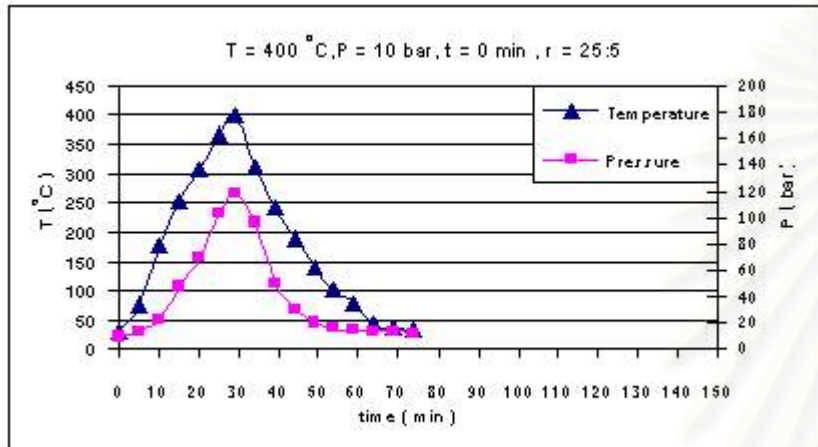
จากการออกแบบการทดลองแบบ  $2^3$  แฟกทอเรียล จะทำการทดลองทั้งหมด 8 การทดลองนอกจากนี้ได้ทำการทดลองที่ค่ากลาง (0) ของตัวแปร (A = 30 นาที, B = 15 บาร์ และ C = 20:10 v/v) เพื่อยืนยันสมมติฐานที่กำหนดว่าความสัมพันธ์ของตัวแปรกับผลการทดลองต้องเป็นเส้นตรงในช่วงระดับต่ำสุดและสูงสุดที่ทำการทดลอง ทำให้การทดลองทั้งหมดเป็น 11 การทดลอง และนำร้อยละผลได้ที่ได้จากการทดลองมาคำนวณค่าทางสถิติ วิเคราะห์ความแปรปรวน และวิเคราะห์การถดถอยเพื่อดูอิทธิพลของตัวแปรกระบวนการที่มีต่อระบบ



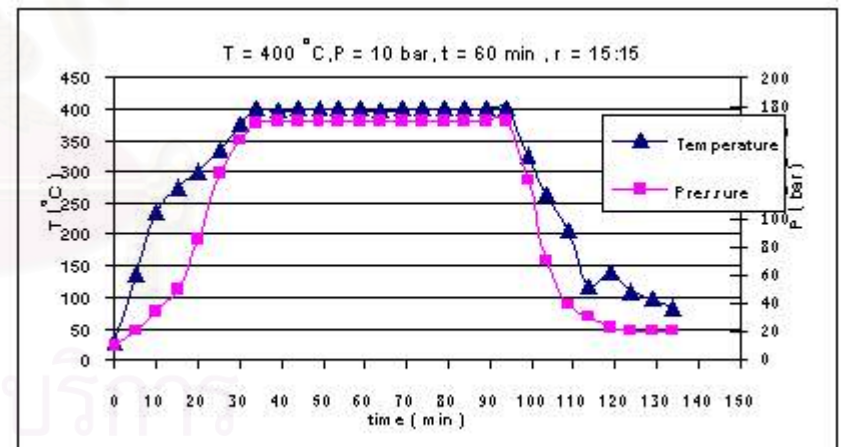
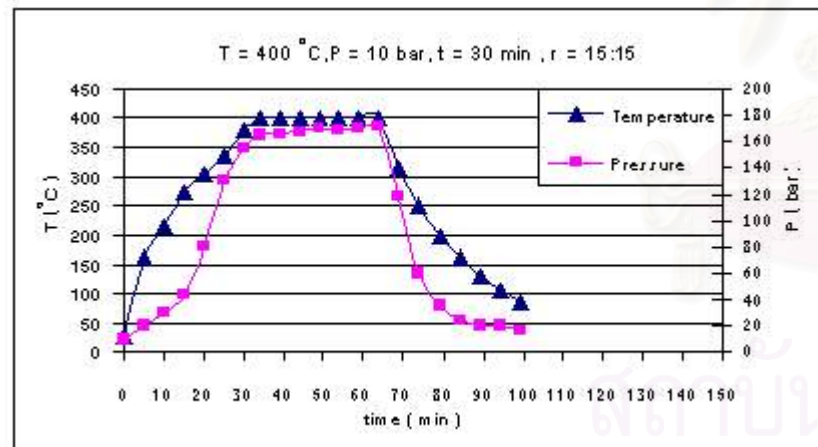
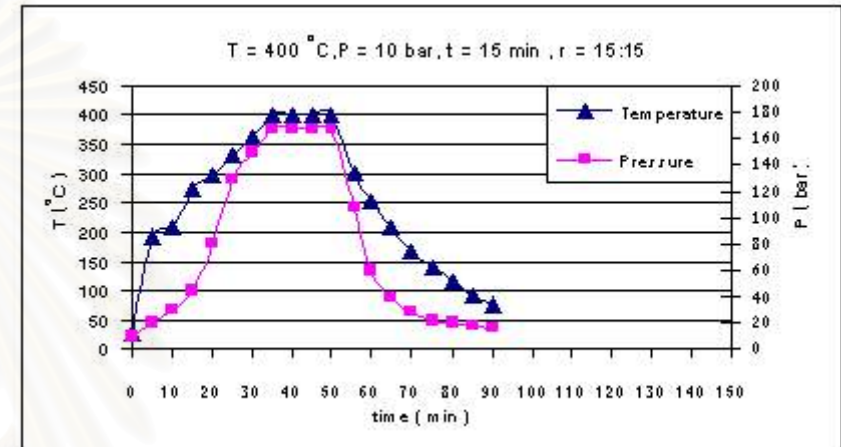
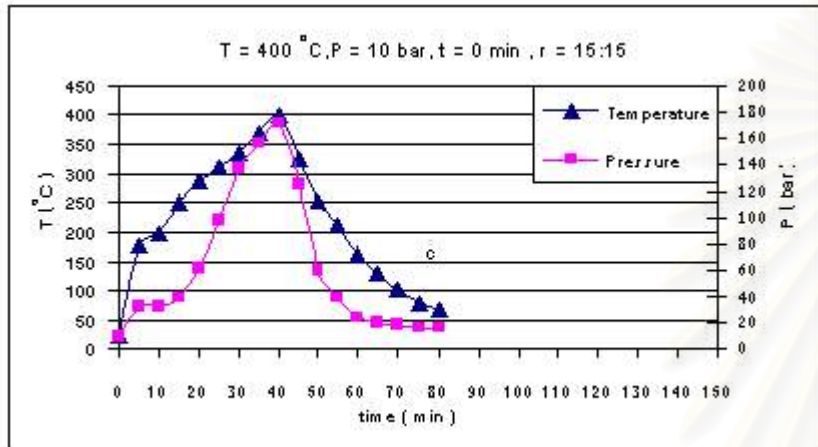
### ภาคผนวก ฉ

### กราฟแสดงอุณหภูมิและความดันในการทดลองที่ภาวะต่างๆ

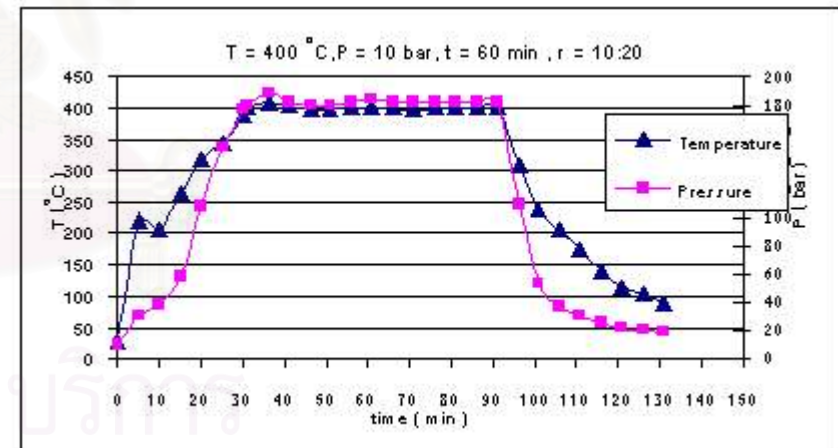
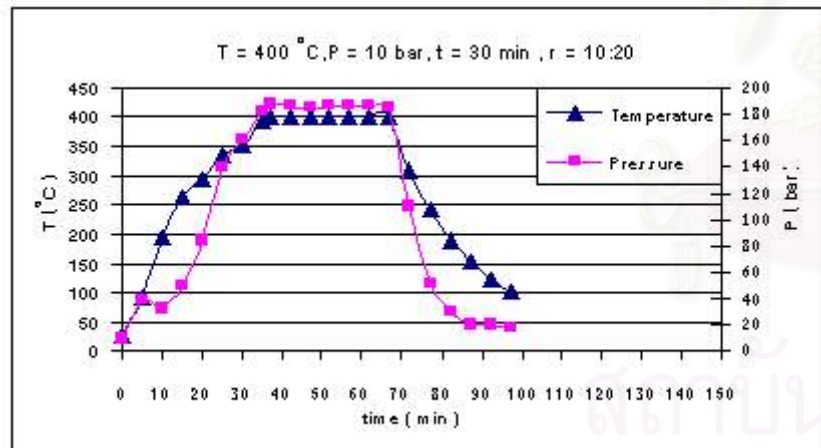
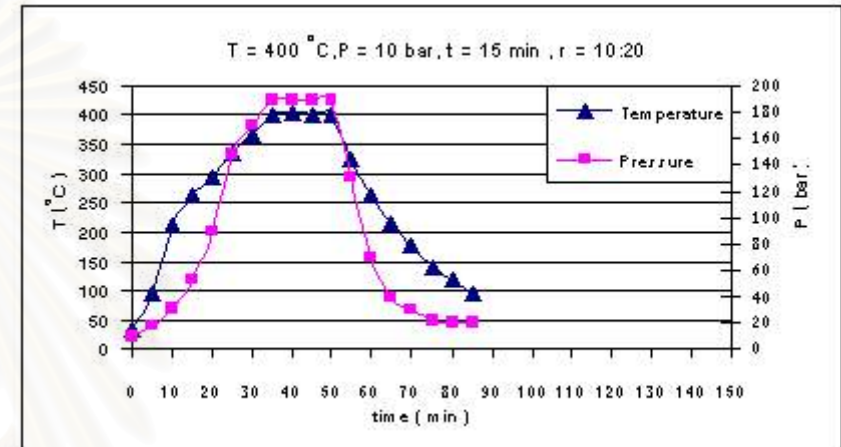
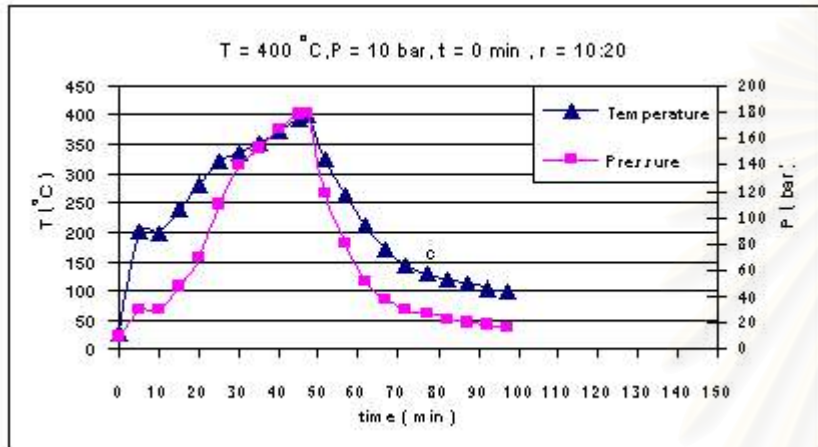




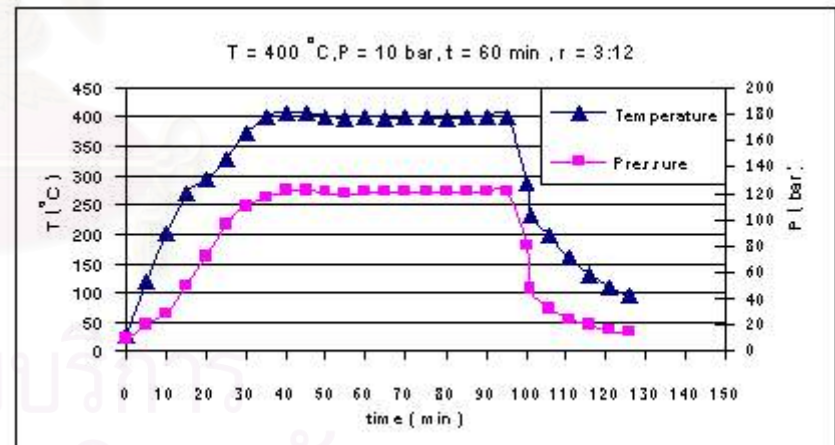
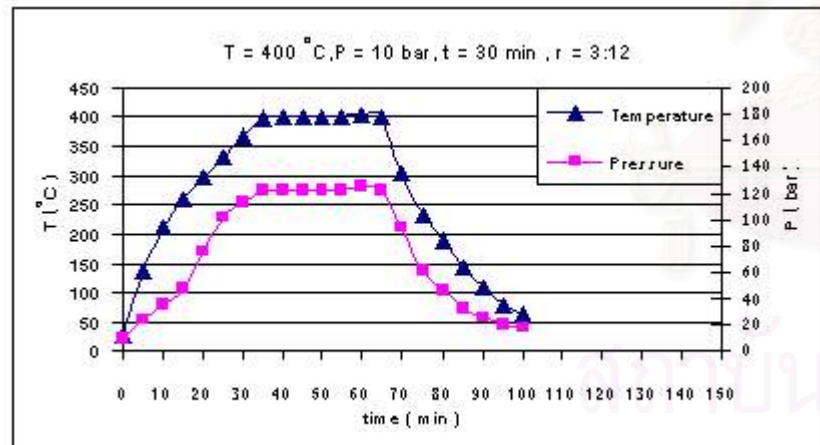
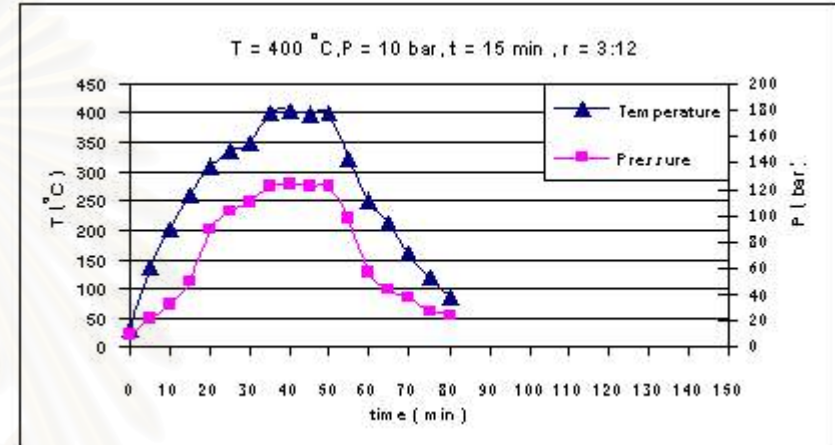
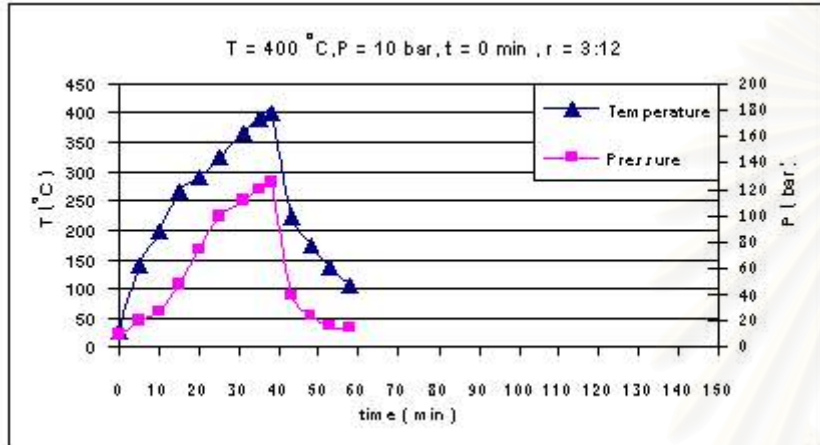
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



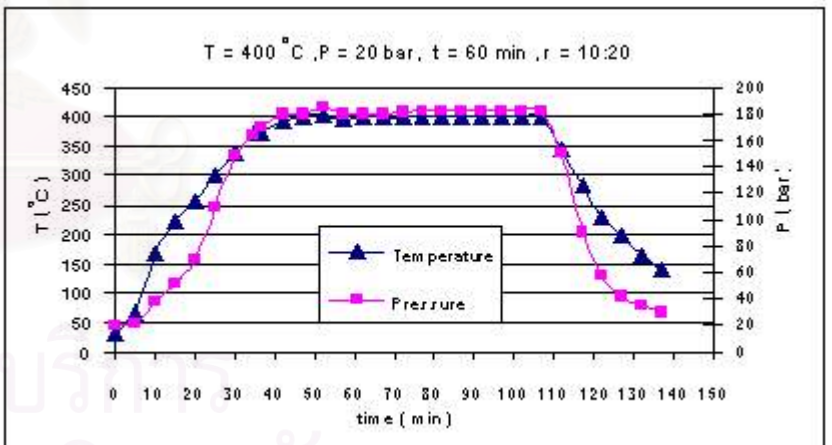
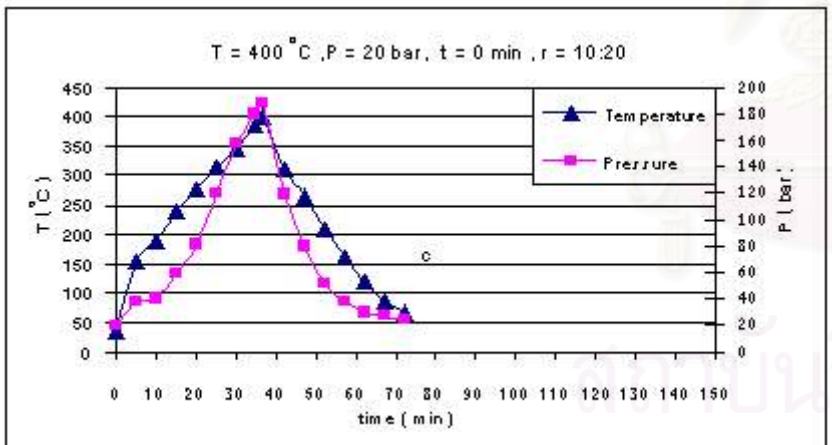
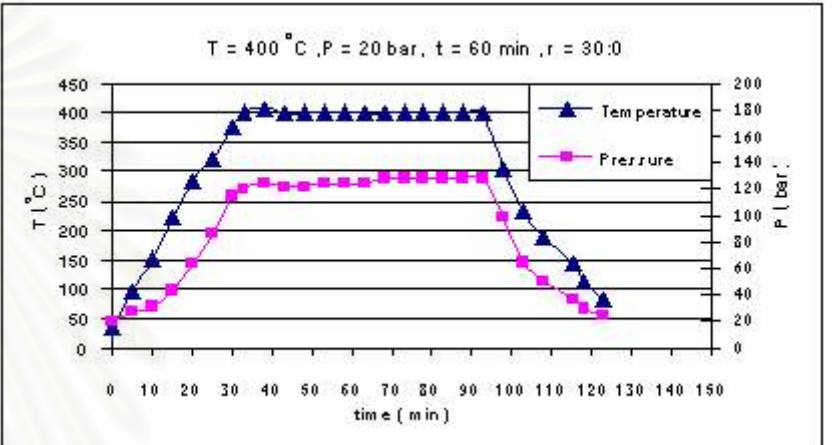
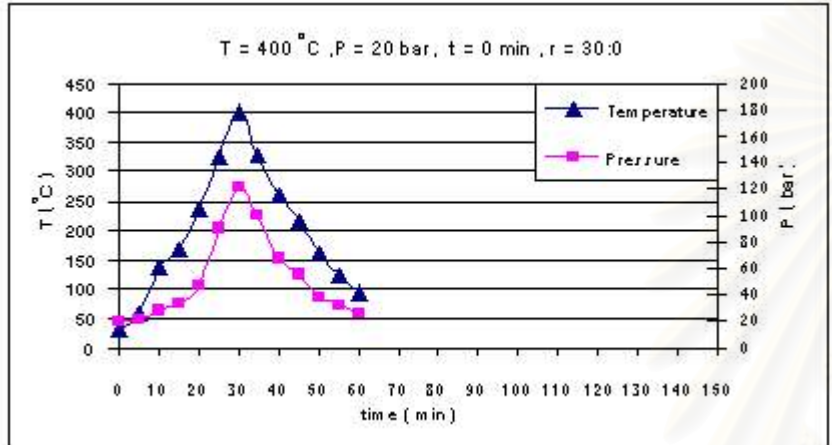
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



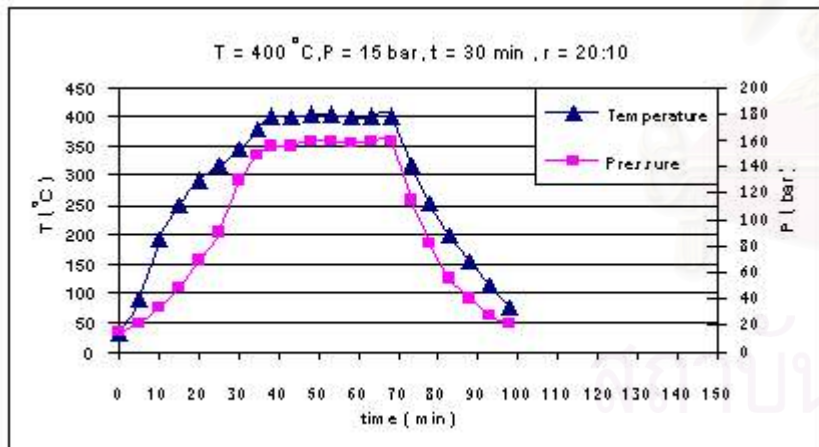
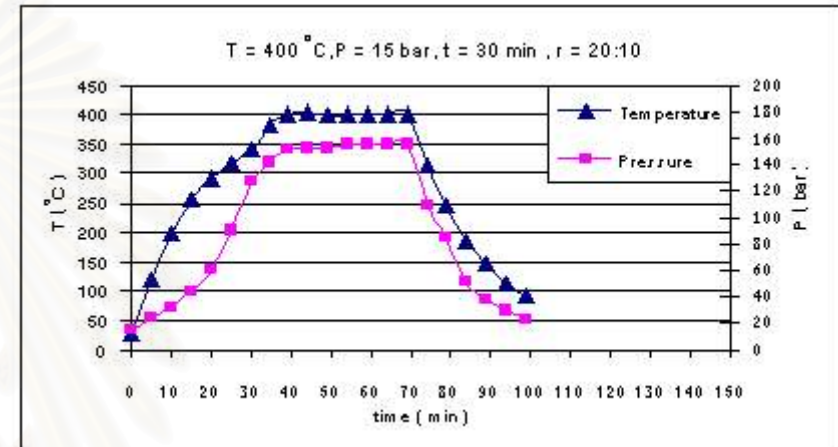
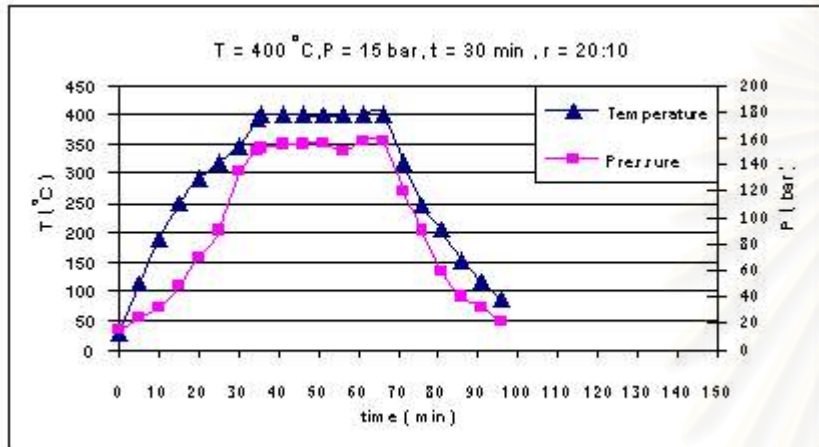
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายไพศาล แหวนทองคำ เกิดวันที่ 22 มิถุนายน พ.ศ. 2521 ที่จังหวัดสุพรรณบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2542 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ที่จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2543



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย