# การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่ซัลโฟนิก

นายชญาน์วัต เตโช

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2555
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

# CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) BY NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION WITH SULFONIC GROUPS

Mr. Chayawat Taycho

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2012
Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่ซัลโฟนิก |
| โดย | นายชญาน์วัต เตโช |
| สาขาวิชา | เทคโนโลยีเชื้อเพลิง |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์ |

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

...................................................... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

...................................................... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

...................................................... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

...................................................... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์)

...................................................... กรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

...................................................... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.อนวรรตน์ เกตุคง)

ชญาน์วัต เตโช : การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่ซัลโฟนิก (CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) BY NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION WITH SULFONIC GROUPS)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ.ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ.ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์, 105 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์เป็นกระบวนการรีไซเคิลขยะพอลิไวนิลคลอไรด์ ที่มีประสิทธิภาพโดยสามารถดัดแปรเป็นพอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มีสมบัติทางเคมีกายภาพที่หลากหลายและเป็นการเพิ่มมูลค่าของพอลิเมอร์ด้วย วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่อะตอมคลอรีนด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกและศึกษาหาภาวะการดัดแปรที่เหมาะสมเพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีปริมาณซัลเฟอร์และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกสูงที่สุด การดัดแปรใช้โซเดียมซัลไฟต์ ($Na_2SO_3$) และโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ (NaHS) เป็นนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นในตัวทำละลายอินทรีย์ ได้แก่ เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) ไซโคลเฮกซาโนน (CHE) และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ภายใต้ภาวะบรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน การวิเคราะห์สมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วประกอบด้วย การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเครื่อง CHN และ Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันอินทรีย์และหมู่กรดซัลโฟนิกด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrophotometer และการวิเคราะห์หาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกด้วยวิธีไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) ศึกษาหาภาวะการดัดแปรที่เหมาะสมพบว่าการใช้ NaHS เป็นนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นในไซโคลเฮกซาโนนและอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีปริมาณซัลเฟอร์สูงสุดและมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกเท่ากับ 2.83 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัม อีกทั้งยังสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้มีประสิทธิภาพเทียบเคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Amberlyst®15

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต..............................
สาขาวิชา เทคโนโลยีเชื้อเพลิง ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..............................
ปีการศึกษา 2555 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม..............................

# # 5372448023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : Poly(vinyl chloride) / Chemical modification / Ion exchange / Sulfonic acid


CHAYAWAT TAYCHO: CHEMICAL MODIFICATION OF POLY(VINYL CHLORIDE) BY NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION WITH SULFONIC GROUPS. THESIS ADVISOR: CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR: NAPIDA HINCHIRANAN, Ph.D. 105 pp.


Chemical modification of poly(vinyl chloride) by a nucleophilic substitution is an effective route to recycle PVC waste by which polymers with alternative physicochemical properties are attained as more valuable products. The purposes of this study are to modify PVC resin by substituting its chlorine atoms with sulfonic acid groups and to find the suitable modification conditions to achieve the polymer with highest sulfur content and acidity. The nucleophilic substitution of PVC was carried out by using $Na_2SO_3$ and NaHS as nucleophiles in the presence of organic solvents such as tetrahydrofuran (THF), cyclohexanone and N,N-dimethyl formamide (DMF), under $N_2$ atmosphere. Characteristics of the modified PVCs were determined by using elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and acid-base titration. Effects of nucleophile type, solvent type, and reaction temperature on elemental composition and acidity of the resulting products were investigated. The suitable condition for the modification of PVC was the use of NaHS and cyclohexanone as the nucleophile and solvent, respectively, at 80$^{o}$C for 20 h. The resulting polymer had ion exchange capacity of 2.83 $meq_{H+}/g_{solid}$. PVC-$SO_3$H could be applied as catalyst for esterification. The results showed that its efficiency was very similar to that of the commercial catalyst “Amberlyst®15”.


| | |
|---|---|
| Department : Chemical Technology | Student’s Signature ................ |
| Field of Study : Fuel Technology | Advisor’s Signature ................ |
| Academic Year : 2012 | Co-advisor’s Signature ................ |

# กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และให้การสนับสนุนจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ รวมถึงขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิดา หิญชีระนันทน์ ที่ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ให้คำแนะนำ ความเห็น ตลอดจนชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำวิจัยจนถึงแก้ไขข้อผิดพลาดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจและ ดร.อนวรรตน์ เกตุคง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคน ในภาควิชาเคมีเทคนิคและนอกภาควิชาที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจ จนกระทั่งการทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลัง ที่คอยดูแลช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจอย่างดีในการสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

**สารบัญ**


หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย........................................................................................... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ........................................................................................ จ

กิตติกรรมประกาศ............................................................................................. ฉ

สารบัญ........................................................................................................... ช

สารบัญตาราง.................................................................................................. ฐ

สารบัญภาพ.................................................................................................... ฒ

**บทที่ 1 บทนำ**................................................................................................ 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.................................................... 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย......................................................................... 3

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย................................................................................ 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ........................................................................ 4

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.................................................................................... 4

**บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**.............................................................. 6

2.1 แนวคิดและทฤษฎี.................................................................................... 6

2.2 พอลิไวนิลคลอไรด์ (Poly (vinyl chloride))................................................ 8

2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์.................................... 8

2.2.1.1 การสังเคราะห์แบบสารแขวนลอย (Suspension polymerization)........................................................ 8

2.2.1.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)..... 9

2.2.1.3 การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization)................ 9

2.2.2 โครงสร้างและสมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์................................... 9

2.2.2.1 โครงสร้าง (Structure)...................................................... 9

2.2.2.2 การหลอมตัว (Fusion) หรือการเกิดเจล (Gelation)............ 10

หน้า

2.2.3 การใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์...................................................... 11
2.2.4 อันตรายจากพอลิไวนิลคลอไรด์.................................................. 12
2.2.5 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ในพอลิไวนิลคลอไรด์.............. 14
2.2.5.1 ปฏิกิริยาแทนที่ (Substitution reaction)............................ 14
2.2.5.1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N1$......... 15
2.2.5.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N2$......... 15
2.2.5.2 ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination reaction)......................... 16
2.2.5.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E1........... 16
2.2.5.2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E2........... 17
2.3 สารนิวคลีโอไฟล์........................................................................ 17
2.4 กรดคาร์บอกซิลิก........................................................................ 18
2.4.1 สมบัติของกรดคาร์บอกซิลิก........................................................ 18
2.4.2 การเตรียมกรดคาร์บอกซิลิก........................................................ 20
2.4.2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน........................................................ 20
2.4.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส........................................................ 20
2.4.3 ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก.................................................... 21
2.4.4 ประโยชน์ของกรดคาร์บอกซิลิก.................................................... 22
2.5 แอลกอฮอล์............................................................................... 23
2.5.1 โครงสร้างและการจำแนกประเภทของแอลกอฮอล์......................... 23
2.5.2 สมบัติของแอลกอฮอล์................................................................ 25
2.5.2.1 จุดเดือด.......................................................................... 25
2.5.2.2 สมบัติการละลายของแอลกอฮอล์...................................... 26
2.5.2.3 ความเป็นกรดของแอลกอฮอล์.......................................... 27
2.5.3 การเตรียมแอลกอฮอล์................................................................ 27
2.5.3.1 การหมัก.......................................................................... 27
2.5.3.2 ปฏิกิริยาการแทนที่........................................................... 28
2.5.3.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส........................................................ 28
2.5.4 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์............................................................ 28

หน้า

2.5.4.1 การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์............................................ 28
2.5.4.2 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน................................................ 29
2.5.5 การนำไปใช้งานของแอลกอฮอล์.................................................. 29
2.6 เอสเทอริฟิเคชัน........................................................................... 30
2.6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.......................................... 31
2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน................................................ 32
2.6.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์.................................................. 33
2.6.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.................................................. 34
2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์................................................................ 34
2.7.1 กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.................. 34
2.7.2 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์. 35
2.7.2.1 แบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (Langmuir-Hinshelwood Model)............................................................................ 35
2.7.2.2 แบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (Eley-Rideal Model).................... 35
2.8 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์.......................................... 36
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.................................................................................. 39

**บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย**.............................................................................. 42
3.1 สารที่ใช้ในงานวิจัย..................................................................................... 42
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด..................... 42
3.1.1.1 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์............................................ 42
3.1.1.2 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)........... 42
3.1.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการหาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)....................... 42
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน........................................ 43

หน้า

3.1.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน................. 43
3.1.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี... 43
3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย................................ 43
3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก............................... 43
3.2.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้หาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร........................................................... 44
3.2.3 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน........................... 44
3.2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย................................................ 45
3.2.4.1 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร........................................................................ 45
3.2.4.1.1 แอตเทนูเอเทดโททอลรีเฟรกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometer: ATR-FTIR).............................. 45
3.2.4.1.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน (CHN analyzer)........................ 46
3.2.4.1.3 เครื่องตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer: EDX) 48
3.2.4.1.4 เครื่องวัดเสถียรภาพทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer: TGA).............. 50
3.2.4.1.5 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer: NMR)............................................................ 51
3.2.4.2 แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph: GC).............. 53
3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.................................................................. 55

หน้า

3.3.1 การดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์........................................................................ 55
3.3.2 การออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร........................ 56
3.3.3 การหาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)........................................................ 57
3.3.4 เอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.................... 58
3.3.5 การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากเอสเทอริฟิเคชัน............. 58

**บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง**........................................ 63
4.1 การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก........................................................................... 63
4.1.1 ผลของชนิดนิวคลีโอไฟล์ต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร........................................................................... 63
4.1.2 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร............................................................ 65
4.1.3 ผลของอุณหภูมิในการดัดแปรต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร........................................................................ 66
4.2 การออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร................................. 70
4.3 การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.......... 77
4.4 การศึกษาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ด้วยพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)............................... 78
4.4.1 เอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล....................... 79
4.4.1.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์....................... 79
4.4.1.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.............. 80
4.4.2 เอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล..... 83
4.4.2.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์....................... 83
4.4.2.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.............. 84
4.4.3 เอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล.................................. 87

หน้า

4.4.3.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์...................... 87

4.4.3.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.............. 88

**บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ**............................................................... 91

5.1 สรุปผลการวิจัย.......................................................................................... 91

5.2 ข้อเสนอแนะ.............................................................................................. 92

**รายการอ้างอิง**............................................................................................. 93

**ภาคผนวก** .................................................................................................. 98

ภาคผนวก ก.................................................................................................. 99

ภาคผนวก ข.................................................................................................. 100

ภาคผนวก ค.................................................................................................. 103

**ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์**............................................................................ 105

# สารบัญตาราง


| ตารางที่ | | หน้า |
|---|---|---|
| 2.1 | ชนิดของแก๊สที่เกิดจากการเผาพลาสติกชนิดต่างๆในหน่วยกรัมของแก๊สที่เกิดขึ้นต่อ 1 กรัมของพลาสติก | 13 |
| 2.2 | เวลาขั้นต่ำจากการสูดดมแก๊สพิษที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกชนิดต่างๆ จนทำให้เสียชีวิต | 14 |
| 2.3 | สูตรโครงสร้างทางเคมีและการอ่านชื่อกรดคาร์บอกซิลิกตามระบบ IUPAC | 18 |
| 2.4 | จุดเดือดและสภาพการละลายน้ำของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดต่างๆ | 19 |
| 2.5 | ชนิดและโครงสร้างทั่วไปของแอลกอฮอล์ | 24 |
| 2.6 | สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด | 38 |
| 2.7 | สมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15 | 39 |
| 3.1 | ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลและกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล | 60 |
| 3.2 | ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล | 61 |
| 4.1 | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของพอลิไวนิลคลอไรด์และตัวทำละลายอินทรีย์ | 66 |
| 4.2 | ผลของความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ออกซิไดส์ PVC-SH ต่อปริมาณตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3H$ | 71 |
| 4.3 | อัตราส่วนการบวมตัว (swell ratio: R) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ ในสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน | 77 |
| 4.4 | ปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่หาโดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ | 78 |

| ตารางที่ | | หน้า |
|---|---|---|
| ข.1 | อัตราส่วนน้ำหนักและอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายในชนิดเมทิลอันเดคาโนเอต | 100 |

# สารบัญภาพ


| รูปที่ | | หน้า |
|---|---|---|
| 2.1 | ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์.......................................... | 10 |
| 2.2 | กลไกการหลอมตัวและการรวมตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์............................... | 10 |
| 2.3 | การใช้งานผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ในปัจจุบัน.......................................... | 12 |
| 2.4 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $S_N1$ ของ 2-โบรโม-2-เมทิลโพรเพนกับน้ำ........................................................................................................ | 15 |
| 2.5 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $S_N2$ ของโบรโมบิวเทนกับหมู่ไฮดรอกซิล............................................................................................ | 16 |
| 2.6 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E1 ของคลอโร-2-เมทิลโพรเพน............. | 16 |
| 2.7 | กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E2 ของสารประกอบแอลคิลเฮไลด์.......... | 17 |
| 2.8 | การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน............................... | 20 |
| 2.9 | การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส................................ | 21 |
| 2.10 | ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ของกรดคาร์บอกซิลิก.................................................... | 22 |
| 2.11 | โมเลกุลของแอลกอฮอล์และบริเวณที่มีขั้วและไม่มีขั้วภายในโมเลกุล…………...... | 26 |
| 2.12 | การสังเคราะห์เอทานอลผ่านกระบวนการหมัก……………………………..……… | 27 |
| 2.13 | การเตรียมแอลกอฮอล์ทุติยภูมิผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส................................. | 28 |
| 2.14 | การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์................................................... | 28 |
| 2.15 | ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิก........................ | 29 |
| 2.16 | ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์................... | 30 |
| 2.17 | ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างแอซิดคลอไรด์กับแอลกอฮอล์....................... | 30 |
| 2.18 | ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์………………..... | 34 |
| 2.19 | แบบจำลองกลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ผ่านแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (ซ้าย) และแบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (ขวา)…………………………………........................................... | 36 |
| 2.20 | โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอร์ลิสต์เรซิน……………………………………..... | 36 |
| 3.1 | แผนผังการทำงานของ ATR-FTIR……………................................................. | 46 |

| รูปที่ | | หน้า |
|---|---|---|
| 3.2 | เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน LECO® รุ่น CHN-2000 | 47 |
| 3.3 | แผนผังการทำงานโดยสังเขปของเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน | 48 |
| 3.4 | หลักการเกิดรังสีเอกซ์ | 49 |
| 3.5 | ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX | 49 |
| 3.6 | เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของ SHIMADZU® รุ่น EDX-720 | 50 |
| 3.7 | เครื่องตรวจวัดเสถียรภาพทางความร้อนของ Perkin Elmer® รุ่น Pyris Diamond | 51 |
| 3.8 | กระบวนการเกิดนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ | 52 |
| 3.9 | แผนผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือแก๊สโครมาโทกราฟ | 53 |
| 3.10 | ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ยาฆ่าแมลงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ | 54 |
| 3.11 | เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของ Agilent® รุ่น 7890A | 54 |
| 3.12 | โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลและกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล | 60 |
| 3.13 | โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล | 62 |
| 4.1 | ปฏิกิริยาการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์โดยใช้นิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นชนิดต่างๆ (A) โซเดียมซัลไฟต์และ (B) โซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ | 63 |
| 4.2 | สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) PVC-$SO_3$Na (ข) และ PVC-SH (ค) ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่ 80 องศาเซลเซียส | 64 |
| 4.3 | สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิห้องในเตตระไฮโดรฟิวแรน (ข) ไซโคลเฮกซาโนน (ค) และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (ง) | 65 |

รูปที่ หน้า

4.4 สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิห้อง (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) และ 80 องศาเซลเซียส (ง)........................................................................................ 67
4.5 ปริมาณธาตุคาร์บอนกับไฮโดรเจนในพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิต่างๆ........................................................ 68
4.6 อัตราส่วนโดยอะตอมของซัลเฟอร์ต่อคลอรีนในพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิต่างๆ.................................... 68
4.7 สเปกตรัม $^{13}$C-MAS NMR ของพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส................................ 70
4.8 สเปกตรัม FTIR ของ PVC-SH (ก) และ PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดซ์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 4.5 โมลาร์ (ข) 6.0 โมลาร์ (ค) และ 7.5 โมลาร์ (ง)........................................................................................ 73
4.9 ปฏิกิริยาออกซิไดส์แบบรวม (oxidative coupling reaction) ของหมู่ไทออล...... 73
4.10 ภาพถ่ายของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) PVC-SH (ข) และ PVC-$SO_3$H (ค)............ 74
4.11 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนพอลิไวนิลคลอไรด์............................ 74
4.12 การกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (dehydrochlorination) ของพอลิไวนิลคลอไรด์..... 75
4.13 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)........................................................................ 76
4.14 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล........................................................ 79
4.15 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3$H (■)........................................................................ 80
4.16 ร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3$H (■)........................................................................ 81

รูปที่ หน้า

4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$.......... 82
4.18 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล.......... 83
4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■).......... 84
4.20 ร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■).......... 85
4.21 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$.......... 86
4.22 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล.......... 87
4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■).......... 88
4.24 ร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■).......... 88

รูปที่ หน้า

4.25 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3$H........................................................................................ 89
ข.1 เส้นโค้งสอบเทียบของกรดออกทาโนอิกที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ....... 101
ข.2 เส้นโค้งสอบเทียบของกรดลอริกที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ................. 101
ข.3 เส้นโค้งสอบเทียบของเอทิลออกทาโนเอตที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.... 102
ข.4 เส้นโค้งสอบเทียบของเอทิลลอเรตที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.............. 102

# บทที่ 1

# บทนำ

## 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันปริมาณขยะภายในโลกมีเพิ่มมากขึ้นตามการขยายตัวของประชากรโลก สิ่งหนึ่งที่พบเจอได้บ่อยคือขยะพลาสติกโดยพลาสติกเป็นขยะที่ย่อยสลายได้ยากและมีปริมาณมากที่สุดทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม พอลิไวนิลคลอไรด์ (poly(vinyl chloride) : PVC) เป็นพลาสติกที่มีปริมาณการผลิตมากเป็นอันดับที่ 2 ของการผลิตพลาสติกทั่วโลกและยังมีการใช้งานเป็นอันดับที่ 3 รองจากพอลิเอทิลีน (polyethylene) และพอลิพรอพิลีน (polypropylene) เนื่องด้วยสมบัติที่หลากหลายทำให้มีการใช้งานได้หลายด้าน ในปัจจุบันปริมาณขยะพอลิไวนิลคลอไรด์มีมากถึง 35 ล้านตันต่อปีและคาดการณ์ว่าอาจมีปริมาณถึง 40 ล้านตันต่อปีใน ค.ศ.2016 แม้ว่าจะมีการนำขยะพอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาใช้ใหม่แล้วก็ตามแต่ยังไม่เพียงพอต่อการลดปัญหาปริมาณขยะที่เกิดขึ้นได้ นอกจากนี้การกำจัดและการรีไซเคิลที่ผิดวิธีก็ก่อให้เกิดอันตรายได้เช่นกันจึงมีความจำเป็นที่ต้องศึกษาถึงวิธีการจัดการขยะพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ถูกต้องและเหมาะสมเพื่อรับมือกับปัญหาดังกล่าวได้อย่างมีประสิทธิภาพ [1-4]

นักวิชาการและนักวิจัยทั่วโลกต่างได้แนะนำวิธีการกำจัดพอลิไวนิลคลอไรด์หลากหลายวิธี เช่น การเผา การฝังกลบ การรีไซเคิลเชิงกลและการรีไซเคิลทางเคมี เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไปโดยวิธีการฝังกลบอาจทำให้สารเติมแต่ง (additive) ในขยะพอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการรั่วไหลลงสู่น้ำใต้ดินและสิ่งแวดล้อม ส่วนการเผาและการรีไซเคิลเชิงกลต่างก็เป็นวิธีที่ใช้ความร้อนซึ่งทำให้เกิดการปล่อยสารไดออกซินออกสู่บรรยากาศซึ่งเป็นสารก่อมะเร็งและอันตรายต่อสิ่งมีชีวิต ทำให้การกำจัดแบบรีไซเคิลทางเคมี (chemical recycling) มีความเหมาะสมจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจและเหมาะสมที่สุดเนื่องจากมีความปลอดภัยมากที่สุด อย่างไรก็ดีการรีไซเคิลทางเคมียังไม่ได้รับการยอมรับมากนักเนื่องจากมีค่าใช้จ่ายที่สูง โดยวิธีนี้เป็นการใช้สารเคมีและความร้อนเพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นที่เราต้องการให้เป็นสารผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ มีมูลค่าสูงขึ้นตามต้องการได้ จากการศึกษาทางเคมีอินทรีย์พบว่าสารประกอบแอลคิลเฮไลด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์ที่หมู่แฮโลเจนหรือ “nucleophilic substitution: $S_N$ reaction” จึงเกิดเป็นแนวคิดว่าการดัดแปรเชิงเคมี (chemical modification) ของพอลิไวนิลคลอไรด์นั้นน่าจะสามารถใช้หลักการการแทนที่อะตอมของคลอรีนในสายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วย

นิวคลีโอไฟล์ชนิดอื่นและอาจนำมาประยุกต์ใช้เพื่อพัฒนากระบวนการดัดแปรเชิงเคมีโดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้มีหมู่ฟังก์ชันชนิดใหม่เกิดขึ้นและสามารถนำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรไปใช้ประโยชน์ได้กว้างขวางมากกว่าการใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์ในปัจจุบัน อีกทั้งยังสามารถช่วยลดปัญหาขยะภายในโลกได้อีกด้วย [5-7]

หมู่กรดซัลโฟนิกคือหมู่ฟังก์ชันประเภทกำมะถันอินทรีย์ชนิดหนึ่งซึ่งมีสูตรโมเลกุลทางเคมีแบบ $–S(=O)_2–OH$ มีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกและมีความเป็นกรดที่แรงทำให้ในปัจจุบันมีการนำสารประเภทกรดซัลโฟนิกเข้ามาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดมีเทนซัลโฟนิก ($CH_3SO_2OH$) เป็นต้น อีกทั้งสารประกอบประเภทกรดซัลโฟนิกที่อยู่ในรูปของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion – exchange resin) และเยื่อแลกเปลี่ยนไอออน (ion – exchange membrane) ซึ่งได้จากการฟังก์ชันหมู่กรดซัลโฟนิกในสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมได้หลากหลาย เช่น การบำบัดน้ำเสีย การกำจัดไอออนของโลหะที่ปนเปื้อนในน้ำและการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น โดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดและเยื่อแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดที่พบได้ในปัจจุบัน ได้แก่ โซเดียม-พอลิสไตรีน ซัลโฟเนต (sodium polystyrene sulfonate) และพอลิแอมพ์ส (PolyAMPS) เป็นต้น [8-10]

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (esterification reaction) เป็นปฏิกิริยาสำคัญในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ (R–C(=O)–OR) ซึ่งได้รับความนิยมในการใช้เป็นสารหล่อลื่นชีวภาพ (biolube) และเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) เพื่อทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปในอนาคต เอสเทอริฟิเคชันเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีกรดหรือโปรตอนในระบบทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ กรดซัลฟิวริกและโซเดียม-พอลิสไตรีน ซัลโฟเนต โดยสารประกอบประเภทเอสเทอร์ที่น่าสนใจในปัจจุบันก็ได้แก่ Fatty Acid Ester (FAEs) ซึ่งเป็นสารเอสเทอร์ที่ใช้งานทางด้านเชื้อเพลิงและพลังงานทางเลือกในปัจจุบัน

ในเชิงอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst) ที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) และกรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิก (*p*-toluene sulfonic acid) เป็นต้น แต่ก็พบว่าข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือการกัดกร่อนของกรดต่อเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ต้องเสียค่าบำรุงรักษาและค่าใช้จ่ายเพิ่มเติม อีกทั้งการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผสมทำได้ยุ่งยากซับซ้อนทำให้น้ำที่เกิดขึ้นเป็นสารผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมีความเป็นกรดและเป็นของเสียที่อันตราย

ต่อสิ่งแวดล้อมได้ ในปัจจุบันจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เข้ามาช่วยแก้ปัญหานี้ เช่น แอมเบอร์ลิสต์ (Amberlyst®) แอมเบอร์ไลต์ (Amberlite®) และแนฟิออน (Nafion®) เป็นต้น ซึ่งล้วนแล้วแต่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาฐานพอลิเมอร์ (polymer-based catalyst) ทั้งหมด การที่ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ทำมาจากพอลิเมอร์นั้นก็เพื่อป้องกันไม่ให้น้ำเข้ามาทำลายโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ง่ายต่อการแยกออกจากปฏิกิริยา อีกทั้งยังไม่เป็นอันตรายต่อเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้อีกด้วยแต่ก็มีข้อจำกัดเรื่องของน้ำที่เกิดขึ้นเข้าไปทำให้ตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาเสื่อมสภาพลง (deactivated)

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีเมื่อมีปริมาณตำแหน่งกรดมาก ส่งผลให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและค่าร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ (ester yield) เพิ่มขึ้นด้วย จึงเป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ฐานพอลิเมอร์จากพอลิไวนิลคลอไรด์ให้มีปริมาณตำแหน่งกรดซัลโฟนิกสูงสุด ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีรายงานงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกประกอบกับภาวะที่เหมาะสมต่อการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ทั้งหมดยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจนและล้วนแล้วแต่แตกต่างออกไปตามภาวะที่ใช้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาวิธีการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกและนำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรไปประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตสารหล่อลื่นชนิดมอนอเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- ศึกษาการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก
- หาภาวะการดัดแปรเชิงเคมีที่เหมาะสมเพื่อให้ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรที่มีปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดสูงสุด

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- ศึกษากลไกและภาวะที่เหมาะสมของการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่หมู่เฮไลด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์และปฏิกิริยาการแทนที่หมู่คลอไรด์ในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกจากเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

- ศึกษาหาภาวะการดัดแปรเชิงเคมีที่เหมาะสมเพื่อให้ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรที่มีปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดสูงสุด
- ศึกษาสมบัติต่างๆ ที่ใช้ในการวิเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรและความเป็นไปได้ในการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตสารหล่อลื่นมอนอเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกที่สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้

### 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1) ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในหัวข้อเกี่ยวกับปฏิกิริยาการแทนที่หมู่แฮไลด์ของสารประกอบแอลคิลแฮไลด์ด้วยนิวคลีโอไฟล์ ปฏิกิริยาเคมีเชิงดัดแปรของพอลิไวนิลคลอไรด์และปฏิกิริยาการสังเคราะห์หมู่กรดซัลโฟนิก
2) ศึกษาและทำการทดลองเกี่ยวกับการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก ซึ่งเริ่มจากการนำพอลิไวนิลคลอไรด์และสารนิวคลีโอไฟล์ไปละลายในตัวทำละลาย จากนั้นนำสารละลายทั้งสองมาผสมกันและทำการดัดแปรเชิงเคมีด้วยกระบวนการแบบแบตซ์ (batch reaction) ในขวดก้นกลมภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่มีการกวนสารอย่างต่อเนื่อง เมื่อสิ้นสุดการดำเนินปฏิกิริยาการดัดแปรแล้วตกตะกอนพอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรในสารละลายผสมระหว่างเมทานอลกับน้ำ จากนั้นกรองแยกและเก็บพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วไปอบแห้งด้วยเครื่องอบลมร้อนจนกระทั่งน้ำหนักคงที่
3) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก ได้แก่
    - อุณหภูมิที่ใช้ดำเนินปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 25 – 80 องศาเซลเซียส
    - เวลาที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 8 – 30 ชั่วโมง

- ตัวทำละลายที่ใช้ในระบบ เช่น เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran) ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (*N'N*-dimethylformamide) และไซโคลเฮกซาโนน (cyclohexanone)
- ชนิดของนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้น เช่น โซเดียมไฮโดรเจนซัลไฟด์ (NaHS) และโซเดียมซัลไฟต์ ($Na_2SO_3$)
- ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรอยู่ในช่วง 3 – 9 โมลาร์

4) วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่
   - ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)
   - ศึกษาโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) และ Nuclear magnetic resonance (NMR)
   - ศึกษาหาปริมาณธาตุองค์ประกอบในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยเครื่อง CHN analyzer และ EDX analyzer

5) ศึกษาหาปริมาณตำแหน่งกรด (acidity) ในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรโดยนำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วมาอบแห้งเพื่อไล่ความชื้น จากนั้นนำไปชั่งน้ำหนักและใส่ในขวดรูปชมพู่และเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนลงไปแล้วเขย่าทิ้งไว้เพื่อให้ระบบการแลกเปลี่ยนไอออนเข้าสู่สมดุล จากนั้นนำสารผสมในขวดรูปชมพู่ไปทำการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อนำปริมาณของเบสที่ใช้ไปคำนวณหาปริมาณตำแหน่งกรดในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรต่อไป

6) ประมวลผลการทดลอง วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

# บทที่ 2

# เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

## 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันนี้ปริมาณขยะภายในโลกมีเพิ่มมากขึ้นและสิ่งหนึ่งที่พบเจอได้บ่อยก็คือขยะพลาสติกโดยพลาสติกถือได้ว่าเป็นขยะสำคัญและมีปริมาณมากที่สุด โดยพลาสติกชนิดพอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกที่มีปริมาณการผลิตมากและถึงแม้ว่าในปัจจุบันนี้จะมีการนำขยะพอลิไวนิลคลอไรด์กลับมาใช้ใหม่แล้วก็ตามแต่ก็ยังไม่เพียงพอต่อการลดปัญหาปริมาณขยะได้ จากการศึกษาพบว่าการกำจัดพอลิไวนิลคลอไรด์มีหลายวิธีแต่การกำจัดแบบรีไซเคิลทางเคมีมีความเหมาะสมที่สุด ด้วยเหตุนี้เองการศึกษาวิธีการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์จึงเป็นที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เพื่อพัฒนากระบวนการดัดแปรเชิงเคมีโดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผลิตได้มีหมู่ฟังก์ชันชนิดใหม่เกิดขึ้นและสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้กว้างขวางมากกว่าการใช้งานในปัจจุบัน อีกทั้งยังสามารถช่วยลดปัญหาอายุการใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์ที่สั้นและลดปริมาณขยะภายในโลกได้ จากการศึกษาทางเคมีอินทรีย์พบว่าสารประกอบแอลคิลเฮไลด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์ที่หมู่แฮโลเจนได้จึงเกิดเป็นแนวคิดว่าการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์นั้นน่าจะสามารถใช้หลักการการแทนที่อะตอมของคลอรีนในพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยสารนิวคลีโอไฟล์ชนิดอื่นได้เช่นกัน

สารหล่อลื่นชีวภาพ (biolube) และเชื้อเพลิงชีวภาพ (biofuel) ผลิตได้จากกรดไขมันกับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเปลี่ยนสารประเภทกรดไขมันให้เป็นสารประเภทเอสเทอร์ ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “เอสเทอริฟิเคชัน (esterification reaction)” เอสเทอร์มีลักษณะเป็นของเหลว สมบัติคล้ายกับดีเซลที่ได้จากฟอสซิลมาก ชื่อทางเคมีคือ “แฟตตีแอซิดเมทิล (หรือเอทิล) เอสเทอร์” (fatty acid methyl (or ethyl) ester – FAME / FAEE) โดยวัตถุดิบหลักก็ได้แก่ไขมันสัตว์ น้ำมันพืช เมล็ดต้นเรพ ป่าน ดอกทานตะวัน น้ำมันปาล์มและสาหร่าย เป็นต้น ถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงที่ปลอดภัยเนื่องจากปล่อยก๊าซเสียออกมาน้อยที่สุด ถึงแม้ว่าปิโตรเลียมเหลวและไฮโดรเจนจะมีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าแต่การใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ด้อยประสิทธิภาพกว่ามากและหาได้ยากกว่า [11]

โดยทั่วไปเมทิลเอสเทอร์สังเคราะห์จากเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์โดยมีกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogeneous catalyst) กระบวนการนี้ไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ได้ทำให้เกิดของเสียและน้ำเสียซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงปริมาณมาก ดังนั้นปัจจุบันจึงมีความสนใจศึกษาวิจัยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) มาใช้แทน ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์คือสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้ช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและลดปริมาณของเสียได้มากขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่นิยมนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนั้นโดยส่วนใหญ่มีโครงสร้างหลักจากพอลิเมอร์เนื่องจากว่าโดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเกิดน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดกรดที่นิยมใช้กัน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลซีโอไลต์ มีสภาพขั้วสูงทำให้น้ำที่เกิดขึ้นส่งผลต่อการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่พอลิเมอร์นั้นมีสภาพขั้วที่ต่ำทำให้น้ำไม่สามารถทำลายโครงสร้างพอลิเมอร์ของตัวเร่งปฏิกิริยาจนเสียสภาพเร่งปฏิกิริยาได้ [12, 13]

หมู่กรดซัลโฟนิกเป็นสารประเภทออร์แกโนซัลเฟอร์ชนิดหนึ่งที่มีสูตรโครงสร้างแบบ "$R–S(=O)_2–OH$" หมู่กรดซัลโฟนิกมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกและมีความแรงกรดสูง (acid strength) พอลิเมอร์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก เช่น Amberlyst®15 ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ของพอลิสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนและผ่านการซัลโฟเนชัน (sulfonation) และ Nafion® ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ของเตตระฟลูออโรเอทิลีนถูกนำมาใช้เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนประจุบวกและตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (heterogeneous acid catalyst) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ล้วนแล้วแต่มีโครงสร้างหลักจากพอลิเมอร์ทั้งสิ้น ทำให้ปัจจุบันจึงนิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกันอย่างแพร่หลาย

จากการศึกษาทางเคมีอินทรีย์พบว่าสารประกอบแอลคิลเฮไลด์สามารถเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์ที่หมู่แฮโลเจนได้จึงเกิดเป็นแนวคิดว่าการรีไซเคิลทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์นั้นน่าจะสามารถใช้หลักการการแทนที่อะตอมของคลอรีนในสายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยสารนิวคลีโอไฟล์ได้เช่นกันแต่ก็ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือปฏิกิริยาการกำจัด (elimination reaction) ได้ด้วย ซึ่งผลที่ได้คือเกิดพันธะคู่ในสายโซ่หลักของพอลิไวนิลคลอไรด์ขึ้นมาและนำไปใช้ประโยชน์ได้น้อยลง ทำให้การหาภาวะการดัดแปรที่เหมาะสมนั้นเป็นเรื่องที่ยาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมต่อการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิกให้ได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่กรดเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ประโยชน์ทางด้านเทคโนโลยีเชื้อเพลิงต่อไปได้

## 2.2 พอลิไวนิลคลอไรด์ (Poly (vinyl chloride))

พอลิไวนิลคลอไรด์ได้ถูกค้นพบตั้งแต่ปี 1872 แต่ยังคงเป็นการสังเคราะห์ในห้องทดลองซึ่งใช้เวลานานกว่า 50 ปีเนื่องจากมีปัญหาในการผลิตเพราะต้องใช้อุณหภูมิที่สูง ต่อมาในปี 1982 พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายภายใต้สิทธิบัตรของคาร์ไบด์ (Carbide Company : USA) และคาร์บอนเคมิคอล (Carbon chemical: USA) บริษัทดีไอดูปองค์ (E.I. du Pont de Nemours : USA) และสถาบันไอจีฟาร์เบน (I.G. Farben Industrial : Germany) ต่อมาบริษัทบีเอฟกู๊ดริช (B.F. Goodrich Chemical : USA) ได้ค้นพบการพัฒนาคุณสมบัติด้านการทนความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ในปี 1930 โดยการผสมกับสารที่มีจุดเดือดสูงเช่น ไตรทอลิลฟอสเฟต (tritolyl phosphate) ซึ่งแตกต่างจากการใช้โคพอลิเมอร์ และส่งผลให้มีการวิจัยและพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์มากขึ้นโดยในสงครามโลกครั้งที่ 2 ความต้องการพอลิไวนิลคลอไรด์ได้เพิ่มมากขึ้นเพื่อใช้เป็นสายเคเบิล ถึงแม้ว่าสงครามโลกได้สิ้นสุดลงแล้วความต้องการใช้พอลิไวนิลคลอไรด์ยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องโดยมีการพัฒนาพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดต่างๆเพิ่มมากขึ้นต่อมาในปี 1974 บริษัทบีเอฟกู๊ดริชได้พบว่าไวนิลคลอไรด์เป็นมอนอเมอร์ที่เป็นสารก่อเกิดมะเร็งเป็นผลให้มีการปรับปรุงเพื่อป้องกันไม่ให้เป็นพิษต่อผู้ใช้และสิ่งแวดล้อมซึ่งโดยทั่วไปพอลิเมอร์จะต้องมีมอนอเมอร์เหลืออออยู่เพียง 5 ส่วนจากล้านส่วน [14]

### 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์ [15-17]

กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์มีหลายหลายกระบวนการการผลิตเพื่อให้ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกันโดยกระบวนการที่สำคัญมีดังนี้

#### 2.2.1.1 การสังเคราะห์แบบสารแขวนลอย (Suspension polymerization)

การผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ในระบบแบบสารแขวนลอยทำให้ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีขนาดเล็กเหมาะสำหรับใช้งานทั่วไป โดยขั้นเริ่มต้นจะประกอบด้วยน้ำ ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ (vinyl chloride monomer: VCM) ตัวริเริ่ม (initiator) ที่ละลายได้ในมอนอเมอร์และสารช่วยในการกระจายตัว (dispersing agent, protective colloids) และกระบวนการที่ทำให้มอนอเมอร์กระจายตัวเป็นพอลิเมอร์ที่ละลายน้ำได้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol, PVA) กระบวนการนี้เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นแบบคายความร้อนจนกลายเป็นอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) และรวมตัวกันมากขึ้นจนเป็น

อนุภาคขนาดเล็กๆ โดยภายในจะประกอบด้วยอนุภาคปฐมภูมิจำนวนมากรวมตัวกันอยู่เป็นก้อน (agglomerate)

**2.2.1.2 การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)**

การผลิตแบบอิมัลชันเหมาะกับงานเคลือบผิว ได้แก่ การทำหนังเทียม ขั้นตอนการพอลิเมอไรเซชันตอนเริ่มต้นจะมีน้ำ มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มที่ละลายในน้ำ เช่น โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) และสารประสาน (emulsifier) ซึ่งเป็นสารที่มีขั้วและไม่มีขั้วอยู่ในโมเลกุลเดียวกัน เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะได้เป็นของเหลวหนืดที่ประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆ ของพอลิเมอร์ซึ่งอยู่ในรูปของคอลลอยด์กระจายอยู่ในน้ำ การผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์แบบอิมัลชันจะมีการผลิตที่น้อยกว่าแบบแขวนลอย แม้จะมีสมบัติการหลอมตัวที่ดีกว่าและเหมาะสำหรับการทำฟิล์มหรืองานที่ต้องการใช้ผิวเรียบ งานทำกระเป๋าหนังเทียม หุ้มเบาะเฟอร์นิเจอร์ กระเบื้องยาง ผ้าใบและถุงมือ ซึ่งจะเรียกเม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้จากกระบวนการนี้เรียกว่า “E-PVC” แต่มีข้อเสียคือเป็นกระบวนการที่ยุ่งยาก ซับซ้อนกว่า ราคาแพง และยังได้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีความบริสุทธิ์น้อยกว่าแบบแขวนลอย

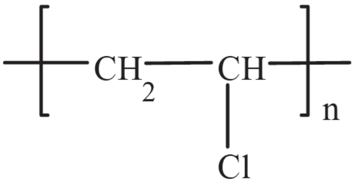
**2.2.1.3 การสังเคราะห์แบบบัลค์ (Bulk polymerization)**

ในกระบวนการสังเคราะห์แบบบัลค์ ขั้นเริ่มต้นจะมีเพียงมอนอเมอร์และอนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้จะเรียกว่า “Mass-PVC” เหมาะสำหรับงานสัมผัสอาหาร เช่น การบรรจุขวดน้ำดื่ม น้ำแร่ แต่มีข้อเสียคือการควบคุมอุณหภูมิการผลิตทำได้ยาก เพราะเมื่อเกิดพอลิเมอไรเซชันมากขึ้นจะทำให้ความหนืดมากขึ้น ความสามารถในการระบายความร้อนลดลงจึงควบคุมขนาดของพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ยาก อีกทั้งการกำจัดมอนอเมอร์ตกค้างยังทำได้ยาก

**2.2.2 โครงสร้างและสมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์**

**2.2.2.1 โครงสร้าง (Structure)** [18]

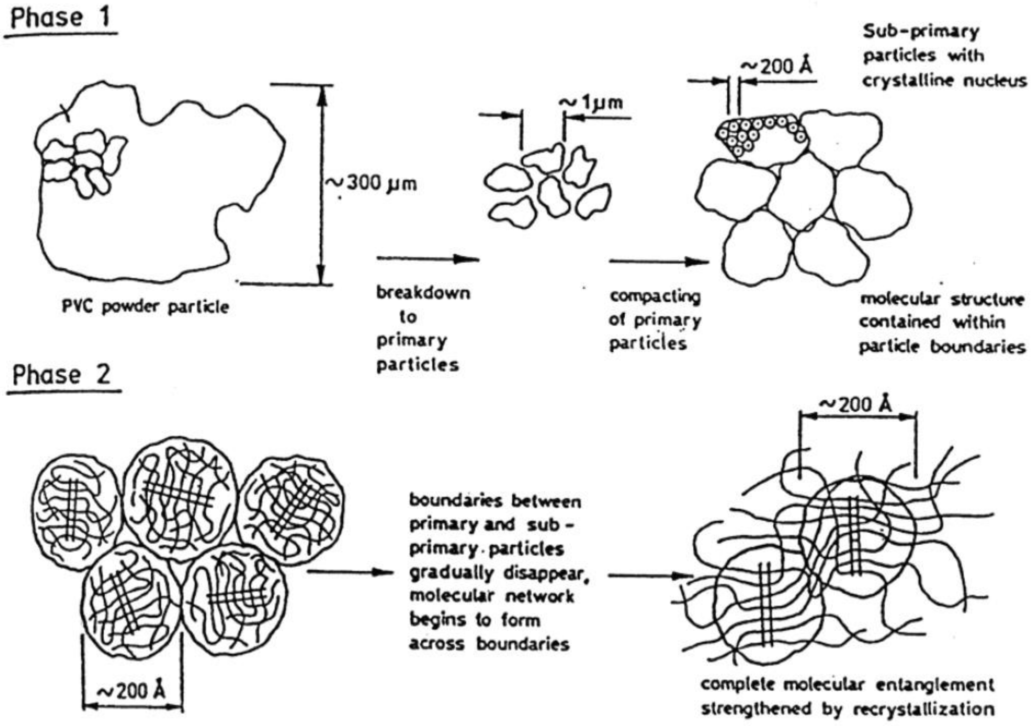
พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติประเภทเทอร์โมพลาสติก (themoplastic) มีโครงสร้างดังที่แสดงในรูปที่ 2.1 โดยมีการจัดเรียงตัวแบบอะแทคติก (atactic) หรือแบบไม่เป็นระเบียบจึงทำให้โครงสร้างส่วนใหญ่อยู่ในแบบอสัณฐาน (amorphous) โดยมีโครงสร้างผลึกแบบปฐมภูมิ (primary crystallinity) ประมาณ 5 – 10% เท่านั้น




รูปที่ 2.1 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ [18]

**2.2.2.2 การหลอมตัว (Fusion) หรือการเกิดเจล (Gelation)** [19, 20]

พอลิไวนิลคลอไรด์มีโครงสร้างของเกรนผลึกและรูปร่างลักษณะที่ซับซ้อนโดยขึ้นอยู่กับกระบวนการในการผลิต กลไกในการหลอมตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังที่แสดงในรูปที่ 2.2




รูปที่ 2.2 กลไกการหลอมตัวและการรวมตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์ [19]

ช่วงที่ 1 ระหว่างกระบวนการขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้รับความร้อนและแรงเฉือนจนทำให้อนุภาคของพอลิไวนิลคลอไรด์มีขนาดหยาบ ๆ และมีรูพรุนแตกออกเป็น

อนุภาคที่ละเอียด (microparticles) ซึ่งมีขนาดประมาณ 1 ไมครอนหรือแตกจนมีลักษณะเล็กกว่านั้น คือ Sub-primary particles (domains) ซึ่งมีขนาดประมาณ 200 ถึง 800 อังสตรอม

ช่วงที่ 2 เมื่อกระบวนการหลอมตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ความร้อนและแรงเฉือนจะทำให้ส่วนที่เป็นผลึกปฐมภูมิเกิดการหลอมและขอบเกรนผลึกเกิดการเคลื่อนย้ายเพื่อทำให้สายโซ่โมเลกุลมีการเกี่ยวพันกัน (entanglement) ระหว่างอนุภาคจนเป็นโครงสร้างตาข่ายและจับกันแน่นขึ้นด้วยโครงสร้างผลึกทุติยภูมิ (secondary crystallinity) ขณะที่ถูกทำให้เย็นตัวลง ถ้าสายโซ่โมเลกุลมีความยาวมากก็จะทำให้โครงสร้างตาข่ายนั้นแข็งแรงขึ้นเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลสามารถข้ามผ่านส่วนที่เป็นผลึกได้มากกว่าแล้วทำให้เกิดการเชื่อมโยงกันของสายโซ่โมเลกุลพอลิไวนิลคลอไรด์ทางกายภาพ

### **2.2.3 การใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์** [21]

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติกคือหลอมเป็นของเหลวได้ โดยที่อุณหภูมิห้องจะอยู่ในสถานะของแข็ง การใช้งานพอลิไวนิลคลอไรด์ในปัจจุบันมีหลากหลายด้านเนื่องมาจากว่าพอลิไวนิลคลอไรด์มีสมบัติทนทานต่อความร้อน สารเคมีได้มาก ทำให้ผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ถูกใช้งานหลายด้าน ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในบ้านเรือนและโรงงานอุตสาหกรรมจำนวนมากผลิตจากพอลิไวนิลคลอไรด์ เช่น

- กลุ่มของใช้ในบ้าน ได้แก่ ภาชนะบรรจุผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดต่างๆ ชั้นวางของต้นคริสมาสต์ปลอม เฟอร์นิเจอร์หนังเทียม แผ่นใส่รูปถ่าย รถเข็นเด็ก เตียงน้ำม่านในห้องอาบน้ำ ของเล่นเด็ก เป็นต้น
- กลุ่มของใช้ในครัว ได้แก่ กล่องอุปกรณ์ต่างๆ ภาชนะบรรจุเครื่องดื่มและอาหาร ตะแกรงคว่ำจาน เครื่องล้างจาน ตู้เย็น วัสดุห่อหุ้มอาหาร เครื่องครัวที่เป็นพลาสติก ผ้าปูโต๊ะ เป็นต้น
- กลุ่มผลิตภัณฑ์เครื่องนุ่งห่ม ได้แก่ ชุดกันเปื้อน กระเป๋า เป้สะพานหลัง (ส่วนเคลือบกันน้ำ) รองเท้าบูท เสื้อผ้าชั้นในสตรี เสื้อกันฝน กระโปรง รองเท้า เป็นต้น
- กลุ่มผลิตภัณฑ์ที่ใช้ทางการแพทย์ ได้แก่ สายหรือท่อสำหรับสอดเข้าร่างกาย ถุงใส่เลือด ถุงมือ หลอดต่างๆ เป็นต้น
- กลุ่มยานพาหนะ ได้แก่ ที่นั่งสำหรับเด็ก แผงหน้าปัด บานประตู กรวยจราจร ผ้าปูเบาะนั่ง เคลือบสายไฟ เคลือบตัวถัง เป็นต้น

- กลุ่มวัสดุอาคาร ได้แก่ กรอบประตู รั้ว พื้น ท่อ กระเบื้อง วัสดุปูผนัง กรอบหน้าต่าง บานเกล็ดหน้าต่าง ฉนวนสายไฟสายเคเบิล เป็นต้น

และนอกจากนี้ยังมีส่วนประกอบในผลิตภัณฑ์อีกมากมายทั้งผลิตภัณฑ์สำนักงาน บรรจุภัณฑ์สินค้าต่างๆ อุปกรณ์ภายในโรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น

รูป 2.3 การใช้งานผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ในปัจจุบัน [21]

**2.2.4 อันตรายจากพอลิไวนิลคลอไรด์** [22]

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกที่มีพิษมากที่สุดในโลก สามารถก่อให้เกิดอันตรายและความเจ็บป่วยได้ทุกขั้นตอนในวงจรชีวิต พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกที่มีพิษต่อทั้งต่อสุขภาพของมนุษย์และสิ่งแวดล้อม สารไวนิลคลอไรด์ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ใช้ในการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์จัดเป็นสารก่อมะเร็ง สารเคมีชนิดนี้สามารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายทาง ทั้งทางการรับประทาน ทางการหายใจ และการสัมผัสโดยตรง ถ้าได้ร่างกายได้รับสารชนิดนี้เป็นอย่างต่อเนื่องจะมีผลต่อการทำงานของตับโดยทำให้เกิดการพังผืดในตับ (hepatic fibrosis) อุดตันของหลอดเลือดดำในตับ (non-cirrhotic portal fibrosis) และความดันในหลอดเลือดดำในตับสูง (portal hypertension) ถ้ายังคงได้รับสารชนิดนี้เป็นอย่างต่อเนื่องเป็นเวลานานจะทำให้เกิดเนื้องอกและมะเร็งในหลายระบบของร่างกาย เช่น เนื้องอกในสมอง เนื้องอกในปอด มะเร็งตับและมะเร็งของระบบน้ำเหลือง โดยเฉพาะมะเร็งในตับชนิด angiosarcom ซึ่งเป็นมะเร็งของหลอดเลือดในตับที่พบน้อยมากและรักษาได้ยาก

ปัญหาของการเกิดพิษจากสารไวนิลคลอไรด์พบมากในผู้ที่ทำงานในโรงงานผลิตพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ ส่วนปัญหาของการเกิดพิษในผู้บริโภคที่ใช้พอลิไวนิลคลอไรด์มักเป็นปัญหาจากพิษที่เกิดจากสารเติมแต่งที่เติมลงในเนื้อพลาสติกเพื่อให้ได้พลาสติกที่มีสมบัติตามที่ต้องการ เช่น สารพลาสติไซเซอร์ที่ใส่ลงในพอลิไวนิลคลอไรด์เพื่อเพิ่มความยืดหยุ่น สารพลาสติไซเซอร์ที่ใช้ได้แก่ สาร di-2-ethylhexyl adipate (DEHA) และสารประเภท phthalate ได้แก่ dibutyl phthalate (DBP) และ bis (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) โดยสารเหล่านี้จะจับกับตัวพลาสติกอย่างไม่แน่นมากนักทำให้สามารถถูกปลดปล่อยออกจากพลาสติกได้ง่ายและเนื่องจากสารเหล่านี้สารมารถเข้าสู่ร่างกายได้หลายทาง ทั้งทางผิวหนัง การรับประทาน การหายใจหรือแม้แต่การเข้าสู่ระบบไหลเวียนของร่างกายโดยตรงจากการใช้สายน้ำเกลือที่ไม่ได้คุณภาพ จึงส่งผลให้เกิดอันตรายต่อผู้บริโภคได้มากกว่าสารไวนิลคลอไรด์ สารพลาสติไซเซอร์นี้โดยเฉพาะสารประเภท phthalate เมื่อเข้าสู่ร่างกายจะไปมีผลต่อระบบฮอร์โมนโดยเฉพาะฮอร์โมนเพศโดยมีผลรบกวนการพัฒนาของระบบสืบพันธุ์เพศชายในเด็ก จากการทดลองในสัตว์ การได้รับสารพลาสติไซเซอร์ชนิด DEHP ในปริมาณที่สูงจะทำให้เกิดการฝ่อของอัณฑะ นอกจากผลดังกล่าวแล้วสารชนิดนี้ยังเกิดพิษต่อตับและเป็นสารก่อมะเร็งด้วย

ตารางที่ 2.1 ชนิดของแก๊สที่เกิดจากการเผาพลาสติกชนิดต่างๆ ในหน่วย กรัมของแก๊สที่เกิดขึ้นต่อ 1 กรัมของพลาสติก [23]

| **ชนิดของพลาสติก** | **ชนิดของแก๊สที่เกิดขึ้นจากการเผา** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | คาร์บอนมอนอกไซด์ | คาร์บอนไดออกไซด์ | ไฮโดรเจนคลอไรด์ | ไฮโดรเจนไซยาไนด์ |
| พอลิสไตรีน | 0.174 | 2.192 | - | - |
| พอลิไวนิลคลอไรด์ | 0.229 | 0.443 | 0.496 | - |
| ไวนิลลิดีนคลอไรด์ | 0.022 | 1.047 | 0.621 | - |
| เอทิลเซลลูโลส | 0.440 | 2.294 | - | - |
| ไนลอน | 0.304 | 1.226 | - | 0.0076 |

ตารางที่ 2.2 เวลาขั้นต่ำจากการสูดดมแก๊สพิษที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อนของพลาสติกชนิดต่างๆ จนทำให้เสียชีวิต [23]

| **ชนิดของพลาสติก** | **เวลาที่ทำให้เสียชีวิตจากการสูดดมแก๊สพิษที่เกิดขึ้น (นาที)** |
|---|---|
| พอลิสไตรีน | 23.10 |
| พอลิไวนิลคลอไรด์ | 16.60 |
| พอลิเอทิลีน | 17.31 |
| พอลิคาร์บอเนต | 20.40 |
| ไนลอน | 14.36 |

ในแง่ของสิ่งแวดล้อม การเผาทำลายพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์จะทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ($CO_2$ gas), คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO gas) และไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl gas) ซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม (ตารางที่ 2.1 และ 2.2) โดยแก๊สเหล่านี้เมื่อรวมตัวกับความชื้นในอากาศจะได้สารละลายกรดที่มีคุณสมบัติในการกัดกร่อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งการรวมตัวของแก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์กับความชื้นในอากาศได้เป็นกรดไฮโดรคลอริกซึ่งเป็นกรดแก่ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนสูงมาก

### **2.2.5 ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ในพอลิไวนิลคลอไรด์** [24, 25]

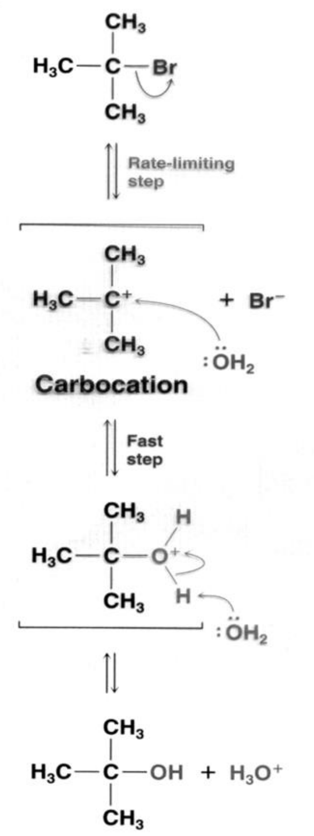
การขจัดคลอรีนในโมเลกุลของสารอินทรีย์คลอไรด์นั้นส่วนใหญ่ขจัดออกมาในรูปของโมเลกุลไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) หรือเรียกอีกอย่างว่า “การขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์” (dechlorination reaction) ปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ในพอลิไวนิลคลอไรด์นั้นสามารถเกิดผ่านปฏิกิริยา 2 รูปแบบคือ การขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) และผ่านปฏิกิริยาการกำจัด (elimination reaction)

#### **2.2.5.1 ปฏิกิริยาแทนที่ (Substitution reaction)**

ปฏิกิริยาการแทนที่นั้นต้องมีประจุลบเข้ามาแทนตำแหน่งของอะตอมคลอรีนในพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยประจุลบที่เข้ามาแทนที่นั้นเรียกว่า “นิวคลีโอไฟล์ (nucleophiles)” ทำให้ปฏิกิริยาการแทนที่มักนิยมเรียกกันว่า “ปฏิกิริยาการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilic substitution)” ซึ่งปฏิกิริยาการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์นี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลไก คือ

**2.2.5.1.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N1$**

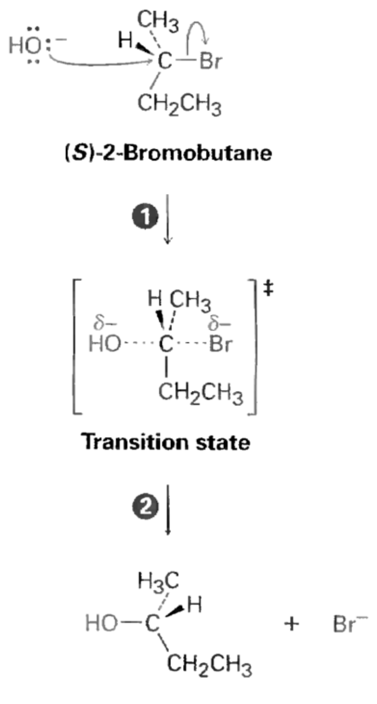
กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N1$ (unimolecular nucleophilic substitution) นั้น กลไกจะเกิด 2 ขั้นตอน คือ พันธะเก่าแตกออกก่อนพร้อมกับการเกิดคาร์โบแคทไอออน (คาร์บอนที่มีประจุบวก) แล้วจึงสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์ ดังรูปที่ 2.4




รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $S_N1$ ของ 2-โบรโม-2-เมทิลโพรเพนกับน้ำ [6]

**2.2.5.1.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N2$**

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ชนิด $S_N2$ (Bimolecular nucleophilic substitution) นั้นจะต่างกับกลไกแรกตรงที่กลไกนี้เกิดผ่านขั้นตอนเดียว คือ การสลายพันธะเก่าพร้อมสร้างพันธะใหม่กับนิวคลีโอไฟล์ทันที ดังรูปที่ 2.5



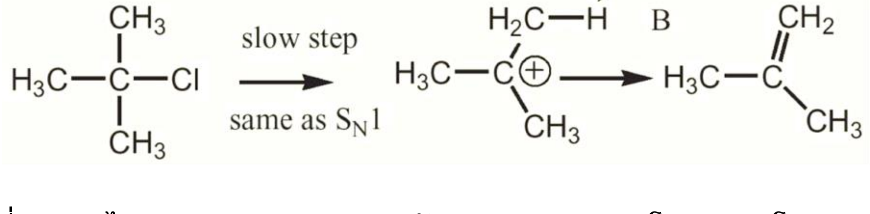

รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแทนที่แบบ $S_N2$ ของโบรโมบิวเทนกับหมู่ไฮดรอกซิล [6]

**2.2.5.2 ปฏิกิริยาการกำจัด (Elimination reaction)**

ปฏิกิริยาการกำจัด สามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลไก คือ

**2.2.5.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E1**

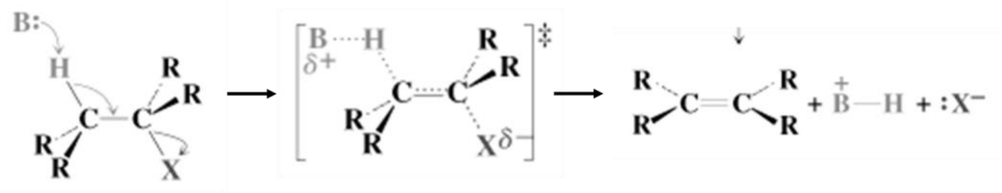
กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E1 (unimolecular elimination reaction) นั้น กลไกจะเกิด 2 ขั้นตอน คือ พันธะเก่าแตกออกก่อนพร้อมกับการเกิดคาร์โบแคทไอออนแล้วจึงเกิดการกำจัดเพื่อสร้างพันธะคู่ ($\pi$ bond) ขึ้นมา ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งกลไกนี้มักเกิดที่คาร์บอนตำแหน่งตติยภูมิ (teriary carbon atom)




รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E1 ของคลอโร-2-เมทิลโพรเพน [6]

**2.2.5.2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E2**

กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดชนิด E2 (bimolecular elimination reaction) นั้น กลไกเกิดจากการสลายพันธะเดิมพร้อมกับสร้างพันธะคู่ขึ้นมาภายในขั้นตอนเดียว ดังรูปที่ 2.7




รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดแบบ E2 ของสารประกอบแอลคิลเฮไลด์ [6]

**2.3 สารนิวคลีโอไฟล์** [26, 27]

สารนิวคลีโอไฟล์ ($Nu^-$) คือ อะตอมหรือโมเลกุลที่สามารถให้อิเล็กตรอนหนึ่งคู่เพื่อใช้ในการสร้างพันธะ หรือหมายถึงอะตอมหรือโมเลกุลที่มีตำแหน่งที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง โดยอาจมีประจุลบถาวรหรืออาจมีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone-pair electron) ซึ่งเรียกอีกอย่างว่า “ตัวให้อิเล็กตรอน (electron-donors)”

ความแรงของนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile strength) ใช้บอกถึงความสามารถของนิวคลีโอไฟล์ในการเข้าแทนที่อะตอมตัวอื่น โดยพิจารณาแบ่งออกเป็น 3 ประเภทดังต่อไปนี้

- Strong nucleophiles : นิวคลีโอไฟล์กลุ่มนี้มาจากสารที่มีประจุลบหรือสารตั้งต้นที่มีอะตอมของโซเดียม ลิเทียมหรือโพแทสเซียมอยู่ เช่น $NaOCH_3$, NaHS, $Na_2SO_3$, $LiCH_3$, NaOH, KOH, NaCN และ KCN เป็นต้น โดยนิวคลีโอไฟล์กลุ่มนี้จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไก $S_N2$
- Weak nucleophiles : นิวคลีโอไฟล์กลุ่มนี้เป็นสารที่ไม่มีประจุหรือเป็นกลาง เช่น ROH, RSH, $H_2S$ และ $H_2O$ เป็นต้น ซึ่งนิวคลีโอไฟล์กลุ่มนี้จะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไก $S_N1$
- Non-nucleophiles : เป็นนิวคลีโอไฟล์ที่มีประจุลบแต่มีโมเลกุลขนาดใหญ่และมีความเกะกะ (hindered) ทำให้มักไม่แสดงพฤติกรรมของนิวคลีโอไฟล์ออกมา เช่น $(CH_3)_3CLi$, $KOC(CH_3)_3$ และ $LiN(CH(CH_3)_2)_2$ ซึ่งนิวคลีโอไฟล์กลุ่มนี้จะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดผ่านกลไก E2

**2.4 กรดคาร์บอกซิลิก** [28, 29]

กรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วยธาตุ C H และ O โดยมีหมู่ฟังก์ชันคือหมู่คาร์บอกซิล (carboxyl) มีสูตรทั่วไปเป็น R-COOH หรือ R-$CO_2$H หรือ $C_nH_{2n}O_2$ เมื่อ R เป็นหมู่แอลคิล หมู่แอริล หรือไฮโดรเจน

ตัวอย่างโครงสร้างและกรดคาร์บอกซิลิกบางชนิด แสดงไว้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สูตรโครงสร้างทางเคมีและการอ่านชื่อกรดคาร์บอกซิลิกตามระบบ IUPAC [28]

| **จำนวนคาร์บอน** | **สูตรโครงสร้าง** | **ชื่อตามระบบ IUPAC** |
|---|---|---|
| **1** | HCOOH | กรดเมทาโนอิก (Methanoic acid) |
| **2** | $CH_3COOH$ | กรดเอทาโนอิก (Ethanoic acid) |
| **3** | $CH_3CH_2COOH$ | กรดโพรพาโนอิก (Propanoic acid) |
| **4** | $CH_3CH_2CH_2COOH$ | กรดบิวทาโนอิก (Butanoic acid) |
| **5** | $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ | กรดเพนทาโนอิก (Pentanoic acid) |

**2.4.1 สมบัติของกรดคาร์บอกซิลิก**

- กรดอนินทรีย์ที่เป็นกรดแก่ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แก่ เมื่อละลายในน้ำสามารถแตกตัวได้อย่างสมบูรณ์ สำหรับกรดคาร์บอกซิลิกเป็นกรดอ่อนแตกตัวได้บางส่วนจึงยังเหลือโมเลกุลส่วนที่ไม่แตกตัวอยู่มาก ให้ไฮโดรเนียมไอออน ($H_3O^+$) น้อย หรือแตกตัวไม่สมบูรณ์ เช่น ถ้าให้กรดแอซีติกเป็นตัวแทนของกรดคาร์บอกซิลิก การแตกตัวของกรดแอซีติกแสดงได้ดังนี้

$$CH_3COOH\ (aq) + H_2O\ (l) \quad = \quad H_3O^+\ (aq) + CH_3COO^-\ (aq)$$

$$K_a \quad = \quad 1.8 \times 10^{-5}$$

ค่าคงที่การแตกตัวของกรด ($K_a$) นี้มีค่าน้อย แสดงว่ากรดแอซีติกแตกตัวได้น้อยหรือเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้น้อย แสดงว่ากรดแอซิติกเป็นกรดอ่อน กรดคาร์บอกซิลิกอื่นๆ ก็มีสมบัติแบบนี้เช่นเดียวกัน

- กรดคาร์บอกซิลิกละลายน้ำได้เนื่องจากโมเลกุลมีสภาพขั้วโมเลกุลสูง โดยหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วมีถึง 2 หมู่คือหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิล สภาพขั้วของกรดจะมีความเป็นขั้วเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนน้อย แต่สภาพการละลายได้ในน้ำของกรดคาร์บอกซิลิกจะลดลงเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลมีส่วนที่ไม่มีขั้วมากขึ้น
- เมื่อเปรียบเทียบจุดเดือดของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน เช่น กรดเอทาโนอิก ($CH_3COOH$) กับโพรพานอล ($CH_3H_2CH_2OH$) พบว่ากรดเอทาโนอิกมีจุดเดือด 117.9 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าโพรพานอลที่มีจุดเดือดเพียง 97.2 องศาเซลเซียส เนื่องจากหมู่ –COOH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลกรดมีออกซิเจน2 อะตอมและไฮโดรเจน 1 อะตอมที่สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ ในขณะที่หมู่ –OH ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลของแอลกอฮอล์มีออกซิเจนและไฮโดรเจนอย่างละ 1 อะตอม พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของกรดคาร์บอกซิลิกจึงมีความแข็งแรงมากกว่าของแอลกอฮอล์ กรดคาร์บอกซิลิกจึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลใกล้เคียงกัน

ตารางที่ 2.4 จุดเดือดและสภาพการละลายน้ำของกรดคาร์บอกซิลิกชนิดต่างๆ [28]

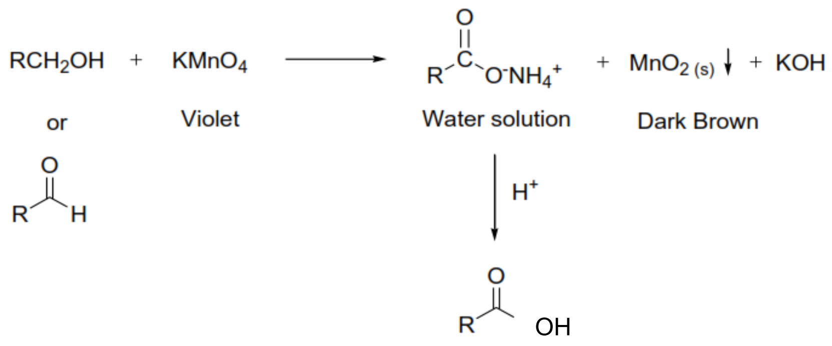
| **กรด** | **จุดเดือด (°C)** | **สภาพละลายได้ในน้ำที่ 20°C (กรัมต่อน้ำ 100 กรัม)** |
|---|---|---|
| **กรดเมทาโนอิก (HCOOH)** | 100.8 | ละลายได้ดีมาก |
| **กรดโพรพาโนอิก ($C_2H_5COOH$)** | 140.8 | ละลายได้ดีมาก |
| **กรดเพนทาโนอิก ($C_4H_9COOH$)** | 185.5 | 3.70 |
| **กรดเฮกซาโนอิก ($C_5H_{11}COOH$)** | 205.7 | 1.40 |

**2.4.2 การเตรียมกรดคาร์บอกซิลิก**

ปฏิกิริยาที่นิยมในการใช้เตรียมกรดคาร์บอกซิลิกมีด้วยกันอยู่ 2 ปฏิกิริยาได้แก่ ปฏิกิริยาออกซิเดชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

**2.4.2.1 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน**

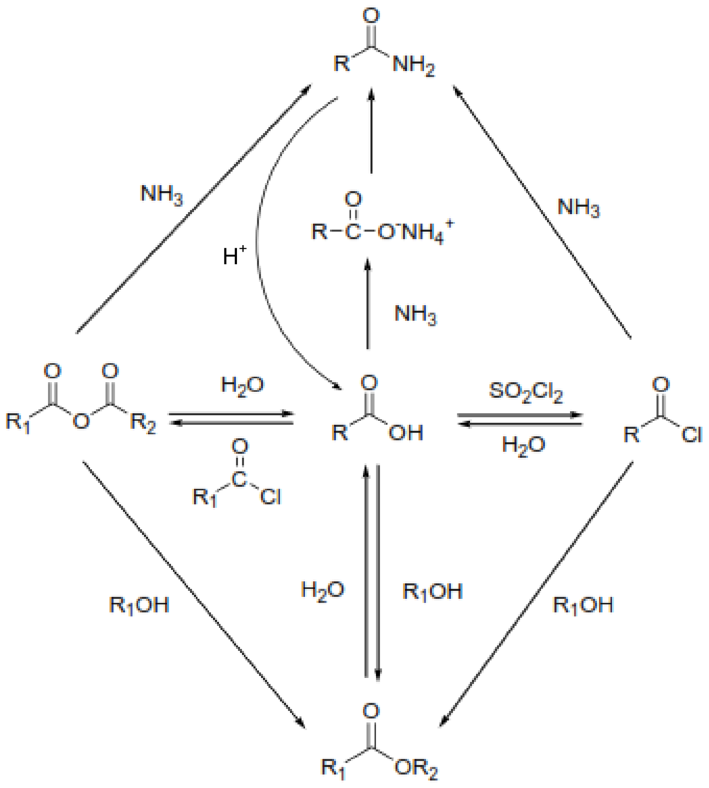
ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการเตรียมกรดคาร์บอกซิลิก ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิหรือสารประกอบแอลดีไฮด์ด้วยสารละลายโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตในเบส ดังสมการเคมีในรูปที่ 2.8




รูปที่ 2.8 การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน [29]

**2.4.2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส**

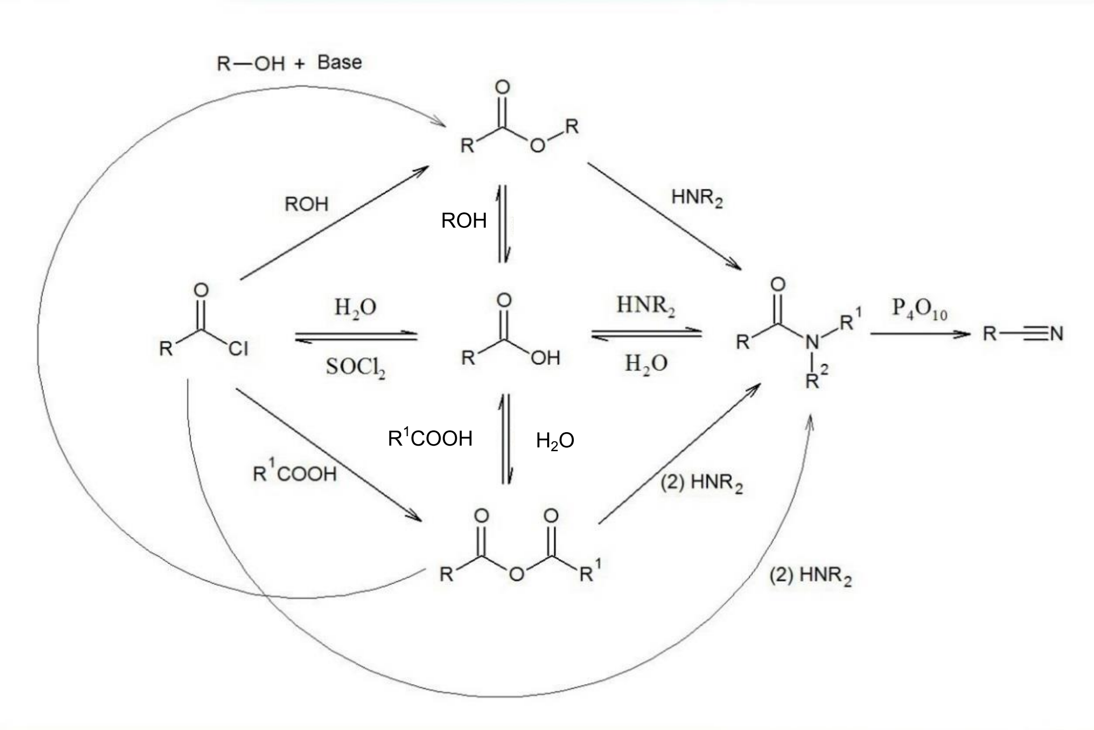
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ใช้ในการเตรียมกรดคาร์บอกซิลิกนั้นเป็นการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากสารตั้งต้นที่เป็นอนุพันธุ์ต่างๆ ของกรดคาร์บอกซิลิก ดังแสดงในรูปที่ 2.9




รูปที่ 2.9 การสังเคราะห์กรดคาร์บอกซิลิกผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [29]

**2.4.3 ปฏิกิริยาของกรดคาร์บอกซิลิก**

กรดคาร์บอกซิลิกเป็นสารที่นิยมนำมาศึกษาปฏิกิริยาทางด้านเคมีอินทรีย์มาก เนื่องมาจากกรดคาร์บอกซิลิกเกิดปฏิกิริยาเคมีได้หลากหลาย อีกทั้งยังนำไปทำปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์สารประเภทอื่นได้ เช่น เอสเทอร์ เอไมด์ เกลือคาร์บอกซิเลต แอซิดคลอไรด์และแอลกอฮอล์ เป็นต้น ดังแผนภาพในรูปที่ 2.10




รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ของกรดคาร์บอกซิลิก [29]

**2.4.4 ประโยชน์ของกรดคาร์บอกซิลิก**

ในปัจจุบันนี้มีการนำกรดคาร์บอกซิลิกไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวางทั้งในเชิงอุตสาหกรรมและชีวิตประจำวันของมนุษย์ ประโยชน์และการนำไปใช้ของกรดคาร์บอกซิลิกที่พบได้มาก เช่น

- กรดคาร์บอกซิลิกบางชนิดเป็นองค์ประกอบของไขมันหรือน้ำมัน เช่น กรดสเตียริก (stearic acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชหรือสัตว์ โดยในปัจจุบันมีการนำกรดไขมันมาผลิตเป็นสารหล่อลื่นและเชื้อเพลิงชีวภาพผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพื่อพัฒนาอุตสาหกรรมทางด้านเชื้อเพลิงและพลังงานทดแทน
- กรดเอทาโนอิกหรือกรดแอซีติก ($CH_3COOH$) เป็นกรดที่คุ้นเคยในชีวิตประจำวัน กรดแอซีติกเข้มข้นใช้เป็นตัวทำละลายในการผลิตพลาสติกและเส้นใยสังเคราะห์ อีกทั้งยังใช้ในการผลิตน้ำส้มสายชูซึ่งมีปริมาณกรดแอซีติกร้อยละ 4 – 5 โดยปริมาตร

- กรดเมทาโนอิก (HCOOH) มีชื่อสามัญว่ากรดฟอร์มิก เป็นกรดที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนน้อยที่สุด พบในผึ้งและมด แต่ส่วนใหญ่ได้จากการสังเคราะห์ ใช้เป็นสารที่ช่วยให้เนื้อยางในยางดิบรวมตัวกันเป็นก้อน ใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนังและอุตสาหกรรมย้อมผ้า
- กรดคาร์บอกซิลิกพบในผลไม้ที่มีรสเปรี้ยวหลายชนิด เช่น ส้ม มะขาม มะนาว เป็นต้น ซึ่งมีประโยชน์ต่อร่างกายมาก อีกทั้งกรดจำพวกกรดแอลฟาไฮดรอกซิลแอซิด หรือเอเอชเอ (alpha hydroxyl acids : AHAs) เป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่เกิดในธรรมชาติ พบในผลไม้ นม ต้นอ้อย มีหลายชนิดที่พบบ่อย คือ กรดแลกติก ซึ่งได้จากนมเปรี้ยว กรดไกลโคลิกซึ่งได้จากต้นอ้อย กรดทาลิกซึ่งได้จากผลแอปเปิล เกรปฟรุต ในปัจจุบันมีการนำ AHAs มาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง กรด AHAs ใช้เป็นส่วนผสมของผลิตภัณฑ์บำรุงผิวเพื่อทำให้ผิวนุ่ม ไร้ริ้วรอยและช่วยปรับสภาพผิว

## **2.5 แอลกอฮอล์** [30]

แอลกอฮอล์ (Alcohols) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นองค์ประกอบ แอลกอฮอล์เป็นสารประกอบที่พบมากในธรรมชาติ ในโรงงานและในครัวเรือนและเป็นสารที่มีประโยชน์ แอลกอฮอล์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีต่างๆ มากมายและหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ก็สามารถเปลี่ยนไปเป็นหมู่ฟังก์ชั่นอื่นๆ ได้อีกหลายหมู่เช่นกัน ดังนั้นแอลกอฮอล์จึงเป็นสารตัวกลาง (intermediate) ที่สำคัญมากในการสังเคราะห์สารอินทรีย์หลายประเภท

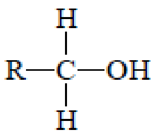
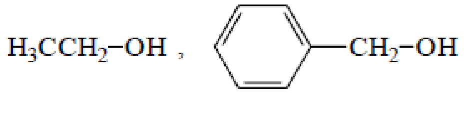
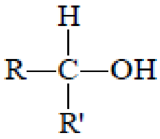
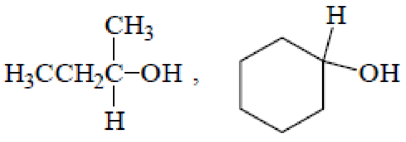
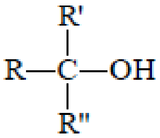
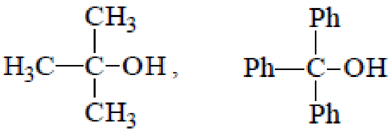
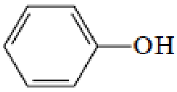
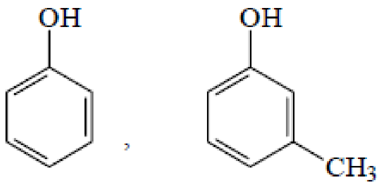
### **2.5.1 โครงสร้างและการจำแนกประเภทของแอลกอฮอล์**

การจำแนกแอลกอฮอล์ตามชนิดของอะตอมของแอลกอฮอล์ที่เป็นคาร์บินอล (carbinol alcohol atom) ซึ่งคืออะตอมคาร์บอนของแอลกอฮอล์ที่ต่ออยู่กับหมู่ –OH ถ้าอะตอมคาร์บอนนี้เป็นปฐมภูมิ (primary carbon atom) กล่าวคือเป็นอะตอมคาร์บอนที่ต่ออยู่กับอะตอมคาร์บอนอื่นอีก 1 อะตอม จะเรียกแอลกอฮอล์ชนิดนี้ว่า “แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol)” แต่ถ้าอะตอมคาร์บอนนี้เป็นทุติยภูมิ (secondary carbon atom) หมายความว่าเป็นอะตอมคาร์บอนที่ต่ออยู่กับอะตอมคาร์บอนอื่นอีก 2 อะตอม แอลกอฮอล์ชนิดนี้จะเรียกว่า “แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (secondary alcohol)” และสำหรับอะตอมคาร์บอนที่เป็นตติยภูมิ (tertiary carbon atom)

หมายถึงอะตอมคาร์บอนที่ต่ออยู่กับอะตอมคาร์บอนอื่นอีก 3 อะตอม แอลกอฮอล์ชนิดนี้จะเป็น “แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (tertiary alcohol)” จากการศึกษาสารประกอบแอลคิลเฮไลด์พบว่าแอลคิลเฮไลด์ปฐมภูมิ ทุติยภูมิและตติยภูมิมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ต่างกัน หลักการนี้ก็สามารถนำมาใช้ได้กับแอลกอฮอล์เช่นเดียวกัน

สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลต่ออยู่กับวงแหวนอะโรมาติก (aromatic ring) เช่น เบนซีน (benzene) โดยตรง จะเรียกสารประกอบเหล่านี้ว่า “ฟีนอล (phenol)” ซึ่งสารประกอบประเภทนี้มีสมบัติหลายอย่างคล้ายคลึงกับแอลกอฮอล์แต่ยังมีสมบัติอีกหลายอย่างที่ได้รับอิทธิพลมาจากวงแหวนอะโรมาติกโดยตรง ดังนั้นจึงเป็นเรื่องยากที่จะคาดเดาสมบัติของฟีนอลได้ถูกต้องจากโครงสร้างเพียงอย่างเดียว

ตารางที่ 2.5 ชนิดและโครงสร้างทั่วไปของแอลกอฮอล์ [30]

| ชนิดของแอลกอฮอล์ | โครงสร้างทั่วไป | ตัวอย่าง |
|---|---|---|
| แอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) |  |  ethanol, benzyl alcohol |
| แอลกอฮอล์ทุติยภูมิ (secondary alcohol) |  |  2-butanol, cyclohexanol |
| แอลกอฮอล์ตติยภูมิ (tertiary alcohol) |  |  2-methyl-2-propanol, triphenylmethanol |
| ฟีนอล (phenol) |  |  phenol, 3-methylphenol |

**2.5.2 สมบัติของแอลกอฮอล์**

แอลกอฮอล์สามัญที่พบโดยทั่วไปที่มีจำนวนคาร์บอนไม่เกิน 12 อะตอม ส่วนใหญ่จะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง สำหรับเมทานอลและเอทานอลจะเป็นของเหลวที่ระเหยง่ายและมีกลิ่นผลไม้เฉพาะตัว ส่วนแอลกอฮอล์ที่สูงขึ้นไปตั้งแต่บิวทานอลไปจนถึงเดคานอล (decanols) จะเป็นของเหลวหนืดและไอโซเมอร์ (isomer) บางตัวที่มีโซ่กิ่งมากจะมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง แอลกอฮอล์เหล่านี้ยังหนืดกว่าและยังคงมีกลิ่นคล้ายผลไม้ สำหรับ 1-propanol และ 2-propanol จะมีสมบัติที่อยู่ระหว่างกลางของแอลกอฮอล์ทั้งสองประเภท กล่าวคือมีความหนืดเล็กน้อยและมีกลิ่นที่เป็นเอกลักษณ์คือมีกลิ่นคล้ายกับโต๊ะทำงาน

**2.5.2.1 จุดเดือด**

เนื่องจากเราพบแต่แอลกอฮอล์ที่เป็นของเหลวจึงลืมนึกไปว่าทำไมแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำใกล้เคียงกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจึงเป็นของเหลวได้ ยกตัวอย่างเช่น เอทานอลกับโพรเพนต่างก็มีมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันมากแต่จุดเดือดของสารทั้งสองนี้ต่างกันเกือบ 120 องศาเซลเซียส

จุดเดือดที่ต่างกันมากเช่นนี้เป็นเครื่องที่ชี้ให้เห็นว่าโมเลกุลของเอทานอลจะดึงดูดกันได้แข็งแรงกว่าโมเลกุลของโพรเพน โดยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (intermolecular force) ที่เป็นปัจจัยสำคัญในที่นี้มีอยู่ด้วยกัน 2 ชนิด คือ พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) และแรงดึงดูดระหว่างขั้วหรือแรงดึงดูดไดโพล์-ไดโพล์ (dipole-dipole attraction)

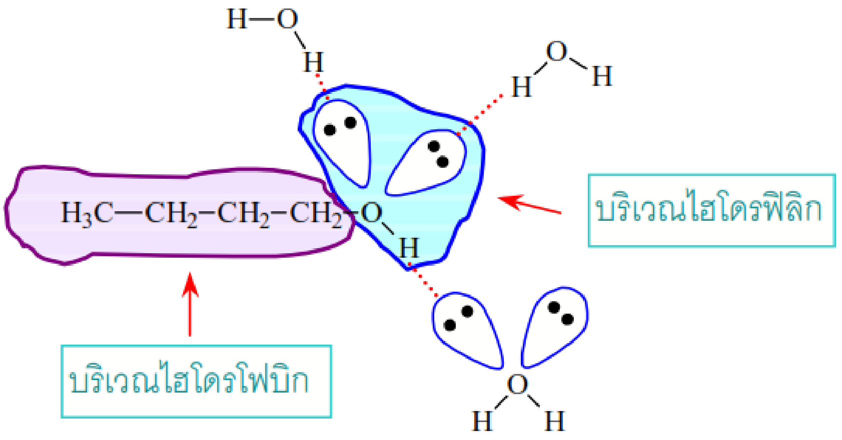
พันธะไฮโดรเจนเป็นแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีผลทำให้จุดเดือดของแอลกอฮอล์สูงขึ้นเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากไฮโดรเจนของหมู่ไฮดรอกซิลจะถูกโพลาไรซ์ (polarized) ด้วยอะตอมออกซิเจนที่มีค่าอิเล็กโทรเนกาติวิตี (electronegativity) ที่ต่ออยู่จึงทำให้ไฮโดรเจนดังกล่าวสามารถสร้างพันธะกับอิเล็กตรอนคู่ว่างของออกซิเจนของแอลกอฮอล์โมเลกุลอื่นได้

สำหรับแรงดึงดูดระหว่างขั้วหรือแรงดึงดูดไดโพล์-ไดโพล์ก็เป็นสาเหตุอีกอย่างหนึ่งเช่นกันที่ทำให้แอลกอฮอล์มีจุดเดือดสูงขึ้น ไดโพลโมเมนต์ (dipole moment, $\mu$ ) ของพันธะ C–O และ O–H ที่ถูกโพลาไรซ์รวมถึงอิเล็กตรอนคู่ว่าง เมื่อรวมกันแล้วจะทำให้เอทานอลไดโพลโมเมนต์สูงถึง 1.69 D ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับค่าไดโพลโมเมนต์ของโพรเพนแล้วจะพบว่ามีเพียง 0.08 D เท่านั้น ด้วยแรงทั้งสองจึงทำให้แอลกอฮอล์มีแรงยึงเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลสูงกว่าแอลเคนและยังคงสภาพเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิเท่ากันเมื่อเทียบกับแอลเคน

**2.5.2.2 สมบัติการละลายของแอลกอฮอล์**

น้ำและแอลกอฮอล์มีสมบัติที่คล้ายคลึงกันทั้งนี้เนื่องจากสารทั้งสองมีหมู่ไฮดรอกซิลเหมือนกัน ซึ่งหมู่ดังกล่าวสามารถที่จะสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ นอกจากนี้แอลกอฮอล์สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนกับน้ำได้และแอลกอฮอล์อีกหลายชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จะรวมกันเป็นเนื้อเดียวกับน้ำได้ (miscible) ในทำนองเดียวกันนี้แอลกอฮอล์ก็ยังสามารถใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับสารประกอบที่มีขั้วได้ดีกว่าตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน นอกจากนี้แล้วสารประกอบไอออนิก (ionic compounds) บางชนิด เช่น โซเดียมคลอไรด์ยังสามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้ในปริมาณหนึ่งเช่นกัน ถือว่าหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่ที่มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) ซึ่งหมายถึง “ชอบน้ำ” ทั้งนี้เนื่องจากหมู่นี้ชอบยึดดูดกับน้ำและสารที่มีขั้วอื่นๆ

ส่วนหมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์จะเป็นส่าวนที่มีสมบัติเป็นไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) ที่หมายถึง “ไม่ชอบน้ำ” ทั้งนี้เพราะหมู่ดังกล่าวมีลักษณะเหมือนแอลเคน กล่าวคือหมู่นี้จะไปทำลายพันธะไฮโดรเจนและแรงยึดเหนี่ยวไดโพลของตัวทำละลายที่มีขั้ว เช่น น้ำ เป็นต้น นอกจากนี้หมู่แอลคิลยังทำให้แอลกอฮอล์มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิกลดลง ดังนั้นจึงทำให้แอลกอฮอล์นี้ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้วได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งแอลกอฮอล์หลายชนิดละลายได้ในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้หลายชนิด




รูปที่ 2.11 โมเลกุลของแอลกอฮอล์และบริเวณที่มีขั้วและไม่มีขั้วภายในโมเลกุล [30]

**2.5.2.3 ความเป็นกรดของแอลกอฮอล์**

โปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์จะเหมือนกับโปรตอนในหมู่ไฮดรอกซิลของน้ำ กล่าวคือจะมีสมบัติเป็นกรดเล็กน้อย ซึ่งเบสแก่สามารถที่จะดึงเอาโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิลดังกล่าวหลุดออกไปเพื่อเกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออนได้

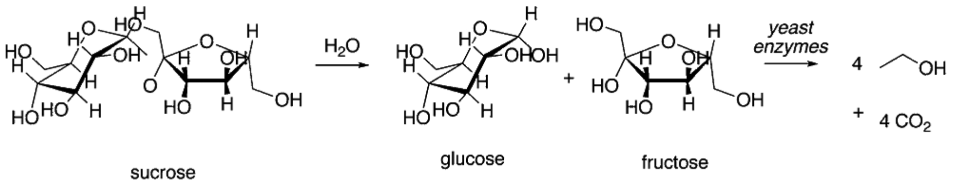
ความเป็นกรด (acidity) ของแอลกอฮอล์มีค่าต่างกันมาก จากแอลกอฮอล์บางชนิดที่เป็นกรดเท่ากับน้ำไปจนถึงแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นกรดน้อยกว่าน้ำมาก ค่าคงที่ของการแตกตัวของกรด (acid dissociation constant; $K_a$) ของแอลกอฮอล์เป็นตัวบ่งชี้ได้ว่าแอลกอฮอล์ตัวใดมีความเป็นกรดแก่หรือกรดอ่อน

ค่าคงที่ของการแตกตัวเป็นกรดของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดจะเปลี่ยนแปลงไปตามโครงสร้างของแอลกอฮอล์นั้นๆ ค่าคงที่ดังกล่าวมีค่าตั้งแต่ $10^{-16}$ ซึ่งเป็นของเมทานอลไปจนถึง $10^{-18}$ ซึ่งเป็นของ tertiary alcohols ทั่วไป ค่าความเป็นกรดของแอลกอฮอล์จะลดลงเมื่อหมู่แทนที่บนหมู่แอลคิลเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมีหมู่แทนที่บนหมู่แอลคิลสูงจะไปขัดขวางการล้อมรอบด้วยตัวทำละลายของแอลคอกไซด์ไอออนที่เกิดขึ้นซึ่งจะไปขับดันให้สมดุลของการแตกตัวมีค่าลดลงนั่นเอง

**2.5.3 การเตรียมแอลกอฮอล์**

**2.5.3.1 การหมัก**

การหมัก (fermentation) นิยมใช้ผลิตเอทานอล โดยกระบวนการหมักจะใช้น้ำตาลที่ได้จากการไฮโดรไลซิสของเซลลูโลสที่อุณหภูมิไม่เกิน 37 องศาเซลเซียสจนได้น้ำตาลโมเลกุลเดี่ยว เช่น กลูโคสหรือฟรุกโตส เป็นต้น จากนั้นน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวจะถูกย่อยสลายด้วยยีสต์ได้เป็นเอทานอลและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแผนภาพในรูปที่ 2.12



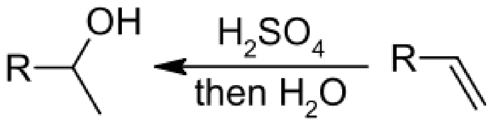

รูปที่ 2.12 การสังเคราะห์เอทานอลผ่านกระบวนการหมัก [30]

**2.5.3.2 ปฏิกิริยาการแทนที่**

การสังเคราะห์แอลกอฮอล์ผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ใช้สารตั้งต้นแอลคิลเฮไลด์กับสารที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เช่น สารละลายโซเดียมดรอกไซด์ สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ได้แอลกอฮอล์ขึ้นมา

**2.5.3.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส**

แอลคีน (alkene) สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสภายในภาวะที่มีกรดรุนแรงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่นิยมใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้น ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลกอฮอล์ชนิดทุติยภูมิและตติยภูมิ ดังสมการเคมีในรูปที่ 2.13

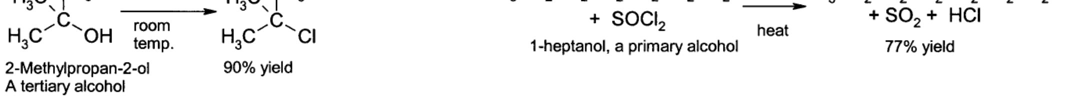



รูปที่ 2.13 การเตรียมแอลกอฮอล์ทุติยภูมิผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [30]

**2.5.4 ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์**

**2.5.4.1 การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์**

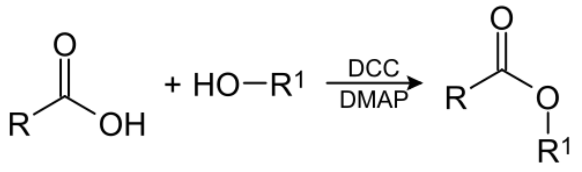
หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความเสถียรมาก แอลกฮออล์ทั่วไปจึงมีความเสถียรของโมเลกุลสูง อย่างไรก็ตามหากว่าอะตอมของออกซิเจนถูกโปรโตเนตจากกรดให้อยู่ในรูปของ $R\text{-}OH_2^+$ แล้ว โมเลกุลจะไม่มีความเสถียรจนกระทั่งหลุดออกเป็นโมเลกุลของน้ำและหมู่นิวคลีโอไฟล์อื่นสามารถเข้ามาแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลได้ เรียกกลไกนี้ว่า “การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์” ดังสมการในรูปที่ 2.14




รูปที่ 2.14 การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์ [30]

**2.5.4.2 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**

แอลกอฮอล์กับกรดคาร์บอกซิลิกนำมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารประเภทเอสเทอร์ได้โดยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า “เอสเทอริฟิเคชัน (esterification)” โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 50 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมใช้ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดซัลโฟนิก เป็นต้น ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสามารถอธิบายได้ดังสมการเคมีในรูปที่ 2.15




2.15 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิก [30]

**2.5.5 การนำไปใช้งานของแอลกอฮอล์**

แอลกอฮอล์มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางทั้งทางด้านอุตสาหกรรมและในชีวิตประจำวัน มีทั้งให้คุณและให้โทษหากใช้งานไม่เหมาะสม เช่น เมทานอลนำมาใช้ฆ่าเชื้อที่แผลหรือฆ่าเชื้อที่ผิวหนังก่อนฉีดยา แต่เมทานอลเป็นพิษต่อร่างกายถ้าเข้าสู่ร่างกายจะถูกออกซิไดส์กลายเป็นฟอร์มาลดีไฮด์ (HCHO) ซึ่งจะทำให้เกิดอาการปวดศีรษะ ตาบอด หรือเป็นอันตรายถึงชีวิต เมทานอลนำมาใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ เชื้อเพลิง สารตั้งต้นในการผลิตพลาสติก ยาและสารประกอบอินทรีย์ชนิดอื่น เช่น ฟอร์มาลดีไฮด์

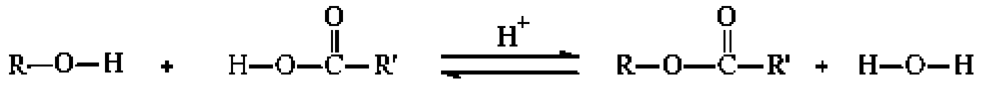
ส่วนเอทานอลที่ได้จากหมักน้ำตาลกับยีสต์นี้ใช้บริโภคในรูปของไวน์ เบียร์และเหล้าส่วนใหญ่จะใช้ปริมาณการผสมเอทานอลในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ตั้งแต่ 5 – 40% โดยปริมาตร แต่ถ้าบริโภคมากๆ จะเกิดอันตรายต่อร่างกาย ตับและเกิดการเสพติดจนเป็นเหตุให้การทำงานของร่างกายทรุดลงจนเสียชีวิตได้

นอกจากนี้เอทานอลใช้เป็นตัวทำละลายในการผลิตน้ำหอมและยา ใช้เป็นสารฆ่าเชื้อโรคโดยนำเอทานอลผสมกับน้ำมันเบนซินออกเทน 91 ในอัตราส่วนเอทานอล 1 ส่วน กับน้ำมันเบนซิน 9 ส่วนผลิตเป็นน้ำมันแก๊สโซฮอล์ ในปัจจุบันได้มีการพัฒนารถยนต์ให้สามารถใช้น้ำมันที่มีส่วนผสมของเอทานอล 20% เรียกว่า “แก๊สโซฮอล์ E-20” สำหรับรถบางรุ่นสามารถใช้น้ำมันเบนซินที่มีส่วนผสมของเอทานอลถึง 85% ซึ่งเรียกว่า “แก๊สโซฮอล์ E-85”

**2.6 เอสเทอริฟิเคชัน** [31]

บางครั้งเราเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “Fisher Esterification” โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนี้เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอซิลิกที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อย่างน้อย 1 หมู่กับสารประเภทแอลกอฮอล์ ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลของกรดคาร์บอกซิลิกจะถูกแทนที่ด้วยหมู่ –OR' จากแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ (ester) และน้ำ ดังสมการเคมีในรูปที่ 2.16

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymer) หลายชนิด ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากเอสเทอร์ เรียกว่า พอลิเอสเทอร์ (polyester) เช่น โพลิเอทิลีน-เทอเรพทาเลต (polyethylene terephthalate: PET) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมเส้นใยและภาชนะบรรจุอาหาร นอกจากนี้เอสเทอริฟิเคชันยังใช้ในการสังเคราะห์สารอินทรีย์มูลค่าสูง เช่น สารอิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่ง เป็นต้น อีกทั้งในปัจจุบันมีการนำมาใช้สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซลและเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดเอสเทอร์อีกด้วย




รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ [31]

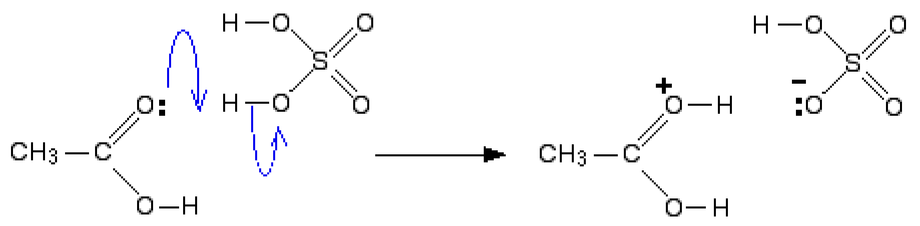
เนื่องจาก Fischer Esterification เป็นสมดุลที่มีค่าคงที่สมดุลที่ไม่สูง (เกิดปฏิกิริยาไม่ดี) จึงจำเป็นต้องใช้เทคนิคอื่นเข้าช่วยเพื่อให้ได้เอสเทอร์ในปริมาณสูง เช่น เราสามารถใช้กรดหรือแอลกอฮอล์ในปริมาณมากเกินพอเพื่อขับให้สมดุลวิ่งไปทางขวามากขึ้น หรืออาจใช้การกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกจากปฏิกิริยา แต่ยังมีวิธีในการสังเคราะห์เอสเทอร์ที่ได้ผลที่ดีกว่า คือการใช้ปฏิกิริยาที่ไม่เกิดสมดุล โดยการเปลี่ยนมาใช้แอซิดคลอไรด์แทนกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับแอซิดคลอไรด์นี้จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ภายใต้สารละลายเบส เช่น พีริดีน อันจะเป็นแรงขับให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าเพียงทิศทางเดียว ดังรูปที่ 2.17

รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างแอซิดคลอไรด์กับแอลกอฮอล์ [31]

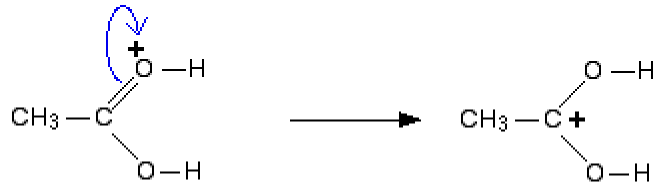
**2.6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน** [32]

การเกิดเอสเทอริฟิเคชันแบ่งเป็น 5 ขั้นตอน ดังแสดงต่อไปนี้

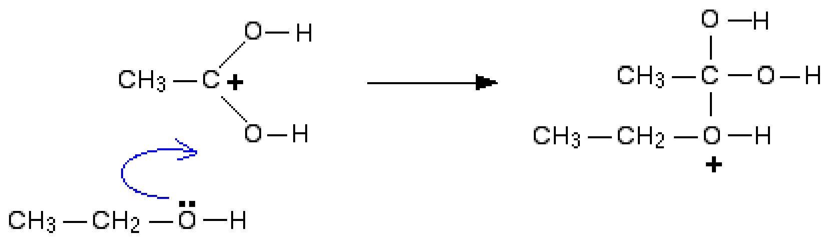
<u>ขั้นตอนที่ 1.</u> การโปรโตเนชัน (protonation) ของอะตอมไฮโดรเจนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดไปจับกับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair electron) ของอะตอมออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลของกรดคาร์บอกซิลิก



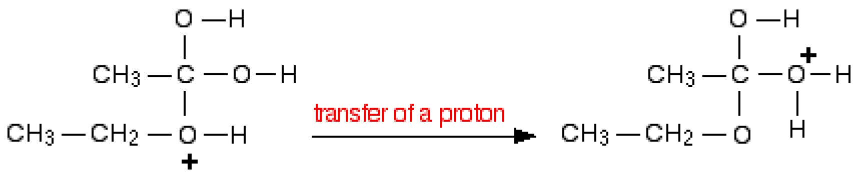
ก่อนจะเกิดการจัดรูปใหม่ได้เป็นคาร์โบแคทไอออน (carbocation) หรือคาร์บอนที่มีประจุบวก



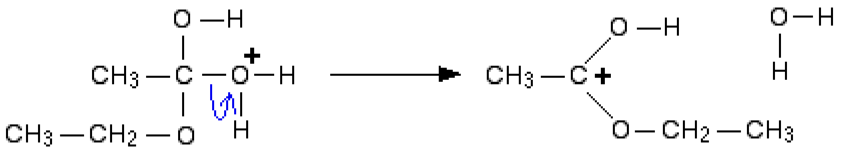
<u>ขั้นตอนที่ 2.</u> คาร์โบแคทไอออนที่ได้จากขั้นตอนแรกถูกอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนในแอลกอฮอล์เข้าทำปฏิกิริยา ได้เป็นสารมัธยันต์แบบทรงสี่หน้า (tetrahedral intermediate) ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step)



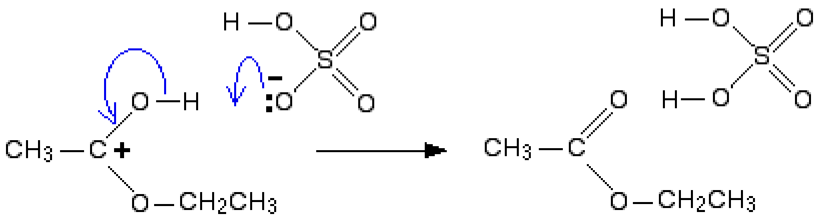
<u>ขั้นตอนที่ 3.</u> มีการจัดเรียงตำแหน่งประจุบวกใหม่ ได้เป็นสารมัธยันต์แบบใหม่




<u>ขั้นตอนที่ 4.</u> สารมัธยันต์มีการขจัดน้ำออกจากโมเลกุล เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน



<u>ขั้นตอนที่ 5.</u> ไฮโดนเจนอะตอมที่อยู่ในคาร์โบแคทไอออนหลุดออกจากโมเลกุลโดยการถูกอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอะตอมออกซิเจนในไอออนกรด ทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดกลับมาใหม่อีกครั้ง อีกทั้งคาร์โบแคทไอออนที่สูญเสียโปรตอนก็เกิดการจัดรูปใหม่เป็นสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์



**2.6.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาในเอสเทอริฟิเคชัน**

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นโดยที่ตัวมันเองไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจเข้าร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแต่ท้ายที่สุดแล้วจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากที่ปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาในปัจจุบันสามารถแบ่งตามวัฏภาคเทียบกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้เป็น 2 ประเภท

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (homogeneous catalysts) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์เป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่ง

สำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวก organometallic ที่มีหมู่แขนหรือลิแกนด์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated ligand) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง อีกทั้งยังแยกออกจากระบบสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ยากเนื่องจากมีวัฏภาคเดียวกันทั้งหมด แต่ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงมากจึงทำให้ภาวะในการทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่จึงทำได้ยากและมีอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาสั้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดของเสียในกระบวนการมากอีกด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ต่างวัฏภาคกับสารในระบบโดยส่วนใหญ่จะเป็นของแข็ง เช่น ชนิดที่เป็นโลหะ เหล็ก นิเกิล แพลตินัม พัลลาเดียม ทองแดง ทองคำ เงิน เป็นต้น หรือชนิดโลหะออกไซด์ เช่น เหล็กออกไซด์ อะลูมินา และคอปเปอร์ออกไซด์ เป็นต้น และรูปแบบสารประกอบของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน เช่น นาโนเคลย์ (nanoclay), แอ็คติเวทเตตคาร์บอน (activated carbon), โมเลกุลาซีฟ (molecular sieve) และซีโอไลต์ (zeolite) เป็นต้น  ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ง่าย จึงช่วยลดปริมาณน้ำเสีย ลดค่าใช้จ่ายและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย แต่ทั้งนี้ทั้งนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต้องใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดซึ่งมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์นั้นมักนิยมใช้กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิกและโซเดียมซัลเฟตในการเร่งปฏิกิริยา ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่นิยมใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันก็ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลซีโอไลต์ (Zeolite) และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเรซินหรือฐานพอลิเมอร์ ได้แก่ ตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ (Amberlyst®), ตระกูลแซค (SAC®) และตระกูลแนฟิออน (Nafion®) เป็นต้น อีกทั้งยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลเคลย์เช่น montmorillonite อีกด้วย

**2.6.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์**

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ที่มีประสิทธิภาพในการใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ กรดแร่ต่างๆ เช่น กรดซัลฟิวริก ($H_2SO_4$), กรดซัลโฟนิก ($H_2SO_3$) และกรดไฮโดรคลอลิก (HCl) หรืออาจเป็นกรดอินทรีย์ที่มีความแรงของกรดสูง เช่น กรดฟอร์มิก

(HCOOH) เป็นต้น โดยกรดที่นิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน คือ กรดซัลฟิวริก เนื่องมาจากว่าหาได้ง่ายและมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาสูงมาก

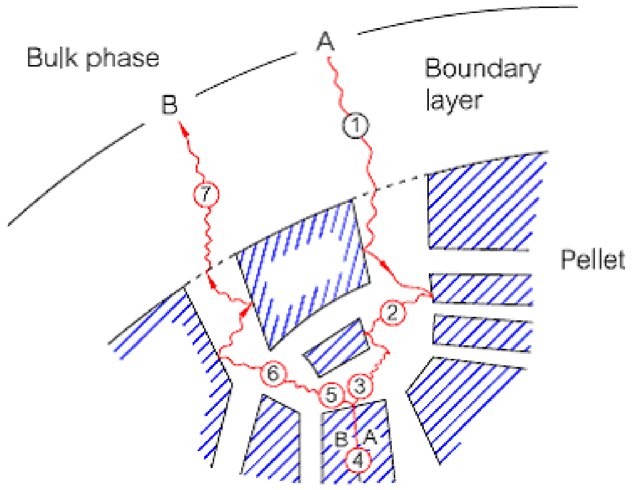
**2.6.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์**

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบ่งออกเป็นหลายกลุ่ม เช่น กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์หรือฐานพอลิเมอร์ เช่น ตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ ตระกูลแอมเบอร์ไลท์ เป็นต้น หรือกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารอนินทรีย์ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ และกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นการรวมระหว่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์ เช่น SAC®-13 ที่เป็นวัสดุเสริมองค์ประกอบของแนฟิออนด้วยซิลิกา เป็นต้น

## 2.7 การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [33]

### 2.7.1 กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

การเร่งปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์เกิดขึ้นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นที่เป็นแก๊สที่อยู่ในวัฏภาคของเหลวกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ในกรณีปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันนั้นการเร่งปฏิกิริยาจะเกิดที่ตำแหน่งกรดซึ่งอยู่บนพื้นผิวและในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์สามารถอธิบายเป็น 7 ขั้นตอน ดังรูปที่ 2.18




รูปที่ 2.18 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [33]

ขั้นตอนที่ 1 โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่จากวัฏภาคของของผสม (bulk phase) ผ่านชั้นฟิล์มบางที่เกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคของสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยามาสู่พื้นผิวด้านนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 2 โมเลกุลของสารตั้งต้นแพร่เข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 3 โมเลกุลของสารตั้งต้นถูกดูดซับบนตำแหน่งกรด

ขั้นตอนที่ 4 โมเลกุลของสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาบนตำแหน่งกรดกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์

ขั้นตอนที่ 5 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์คายจากตำแหน่งกรด

ขั้นตอนที่ 6 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุนสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 7 โมเลกุลของสารผลิตภัณฑ์แพร่จากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านฟิล์มบางที่เกิด ขึ้นระหว่างวัฏภาคของสารตั้งต้นกับตัวเร่งปฏิกิริยามากลับสู่วัฏภาคของของผสม

ในปฏิกิริยาใด ๆนั้น ขั้นตอนใดเกิดได้ช้าที่สุดจะถือว่าเป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (rate determining step) บนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีรูพรุนขนาดใหญ่กว่าสารตั้งต้นพบว่าขั้นตอนที่ 4 (ขั้นตอนที่สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์) นั้นจะเป็นขั้นกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา

### 2.7.2 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [34]

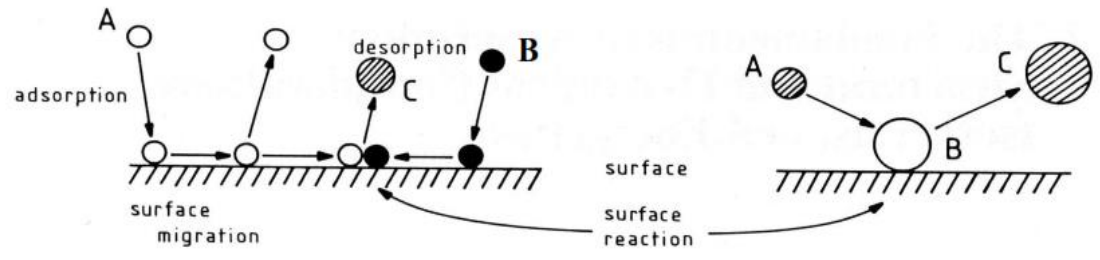
แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 แบบจำลอง

#### 2.7.2.1 แบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (Langmuir-Hinshelwood Model)

ในแบบจำลองนี้สารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาจะถูกดูดซับลงบนตำแหน่งกัมมันต์หรือส่วนเร่งปฏิกิริยาหมดทุกตัวก่อน จากนั้นจึงเริ่มเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นด้วยกันเองบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารผลิตภัณฑ์

#### 2.7.2.2 แบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (Eley-Rideal Model)

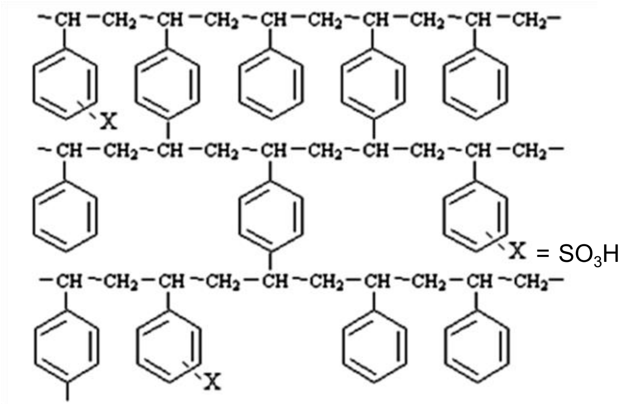
ในแบบจำลองเอเลย์-ไรดีลนี้ สารตั้งต้นเพียงแค่บางตัวเท่านั้นที่จะถูกดูดซับลงบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นสารตั้งต้นที่ถูกดูดซับจะเกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นตัวอื่นในวัฏภาคของผสมของสารตั้งต้นแล้วกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์




รูปที่ 2.19 แบบจำลองกลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ผ่านแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชีลวูด (ซ้าย) และแบบจำลองเอเลย์-ไรดีล (ขวา) [34]

## 2.8 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ [35, 36]

ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์หรือมักเรียกกันบ่อยว่าแอมเบอร์ลิสต์เรซินคือตัวเร่งปฏิกิริยาอินทรีย์ของแข็งชนิดกรด จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มของฐานพอลิเมอร์ (polymer-based catalyst) และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) ผลิตโดยบริษัท Rohm and Haas ภายใต้การดูแลของ DOW Chemical มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นเม็ดของแข็งกลม องค์ประกอบหลักเป็นโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิสไตรีน (polystyrene) และไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene) โดยมีหมู่กรดซัลโฟนิกเป็นตำแหน่งกัมมันต์หรือตำแหน่งว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.20




รูปที่ 2.20 โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอร์ลิสต์เรซิน [35]

ปัจจุบันนี้แอมเบอร์ลิสต์ถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในเชิงอุตสาหกรรมแทนที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเก่า เช่น พวกกรดแร่และกรดอินทรีย์ เนื่องมาจากสามารถใช้งานได้มีประสิทธิภาพมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์นี้นิยมใช้ในปฏิกิริยาเคมีที่สังเคราะห์สารชนิดใหม่ขึ้นมา เช่น ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดอินทรีย์กับแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยาแอลคิเลชันของฟีนอลด้วยโอเลฟิน ปฏิกิริยาคอนเดนเซชันของสารประกอบแอลดีไฮด์และปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของโอเลฟินด้วยแอลกอฮอล์ เป็นต้น

แอมเบอร์ลิสต์มีหลายชนิดซึ่งแสดงตามรหัสต่างๆ เช่น Amberlyst®15, Amberlyst®35 และ Amberlyst®CH10 เป็นต้น โดยข้อแตกต่างระหว่างแอมเบอร์ลิสต์แต่ละรุ่นนั้นก็จะมีปริมาณของตำแหน่งกรด พื้นที่ผิวและลักษณะของเนื้อกลางเรซิน (matrix) ที่แตกต่างกันไปซึ่งสามารถแบ่งได้เป็นสองประเภทคือแบบที่มีรูพรุนเสถียร (macroreticular) คือแอมเบอร์ลิสต์นี้จะมีลักษณะของรูพรุนที่คงรูปแน่นอน เนื้อคงตัวไม่เปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น Amberlyst®15 และ Amberlyst®35 เป็นต้น และแบบที่เป็นเนื้อเจล (gel) คือแอมเบอร์ลิสต์นี้จะมีเนื้อกลางเป็นเจลลักษณะหยุ่น รูพรุนมีขนาดไม่เท่ากันตลอด ตัวอย่างเช่น Amberlyst®131 และ Amberlyst®33 เป็นต้น

ข้อดีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือมีความเป็นกรดแรงและมีปริมาณตำแหน่งกรดมากจึงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี นอกจากนี้ส่วนที่เป็นเนื้อพอลิเมอร์นั้นยังมีความไม่ชอบน้ำหรือเข้ากับน้ำได้ไม่ดี ทำให้เหมาะแก่การนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่มีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาตระกูลแอมเบอร์ลิสต์นี้คือทนอุณหภูมิได้ต่ำคืออยู่ในช่วง 60 – 150 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับรุ่นของแอมเบอร์ลิสต์เรซินจึงทำให้ไม่สามารถใช้งานในการเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ภาวะรุนแรงและอุณหภูมิสูงได้ โดยตารางที่ 2.6 แสดงสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด

ในงานวิจัยนี้ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิด Amberlyst®15 เพื่อใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยในตารางที่ 2.7 จะแสดงสมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด [35]

| ชนิด | ขนาดรูพรุนเฉลี่ย (อังสตรอม) | พื้นที่ผิว ($m^2$ / g) | ปริมาณกรด (mmol / g) | อุณหภูมิใช้งานสูงสุด (°C) | ความเหมาะสมในการใช้งานในปฏิกิริยาต่าง ๆ |
|---|---|---|---|---|---|
| **Amberlyst®15** | 300 | 53 | 4.70 | 120 | Esterification<br>Phenol alkylation<br>Olefin hydration |
| **Amberlyst®16** | 250 | 30 | 4.80 | 130 | Phenol purification<br>Esterification |
| **Amberlyst®31** | - | - | 4.80 | 130 | Condensation of Bisphenol A |
| **Amberlyst®35** | 300 | 50 | 5.0 | 150 | Dimerization<br>Phenol alkylation |
| **Amberlyst®36** | 240 | 33 | 5.4 | 150 | Esterification<br>Phenol alkylation<br>Phenol purification |
| **Amberlyst®39** | 230 | 32 | 5.0 | 130 | Esterification |
| **Amberlyst®70** | 220 | 36 | 2.65 | 190 | Esterification<br>Olefin hydration |

ตารางที่ 2.7 สมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15 [36]

| | |
|---|---|
| **ลักษณะทางกายภาพ** | เม็ดกลมสีน้ำตาลใส |
| **รูปแบบการเร่งปฏิกิริยา** | ไฮโดรเจนอะตอม (โปรตอน) |
| **ปริมาณตำแหน่งกรด** | มากกว่า 4.7 มิลลิโมลต่อกรัม |
| **ปริมาณความชื้นและน้ำ** | น้อยกว่า 1.6% |
| **พื้นที่ผิว** | 53 ตารางเมตรต่อกรัม |
| **ขนาดรูพรุนเฉลี่ย** | 300 อังสตรอม |
| **การบวมตัว** | 38% ในฟีนอล |
| **อุณหภูมิการใช้งานสูงสุด** | 120 องศาเซลเซียส |

**2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง**

การรีไซเคิลทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยใช้นิวคลีโอไฟล์นั้นได้มีการศึกษาและทำการวิจัยไว้โดยงานวิจัยของ Shin และคณะ [37] ได้ทำการทดลองสับเปลี่ยนหมู่คลอไรด์ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ($OH^-$) จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดันสูง พบว่าเกิดปฏิกิริยาการแทนที่หมู่คลอไรด์ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลขึ้นได้ อีกทั้งการใช้เวลาที่นานขึ้นและอุณหภูมิที่เพิ่มมากขึ้นนั้นสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ได้มากขึ้นด้วย

Yoshioka และคณะ [38] คิดค้นการทำปฏิกิริยาการแทนที่หมู่คลอไรด์โดยใช้ภาวะที่ไม่รุนแรงที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 196 องศาเซลเซียสในสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเอทิลีนไกลคอลภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน พบว่าผลการทดสอบสารที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วด้วยเทคนิค FT-IR มีแถบของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม (C=C) ที่จำนวนคลื่นเท่ากับ 1700 ซม.$^{-1}$ มีเพิ่มมากขึ้นและเลื่อนมายังตำแหน่งที่จำนวนคลื่นลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากว่าปฏิกิริยาการแทนที่หมู่คลอไรด์เกิดผ่านกลไกข้างเคียงคือ กลไก E2 ซึ่งจะทำให้เกิดการปล่อยไฮโดรคลอริกออกมาและเกิดพันธะคู่ในสายโซ่โมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ได้มากกว่าเกิดผ่านกลไกหลักคือ $S_N2$ ซึ่งทำให้เกิดการแทนที่หมู่คลอไรด์ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล

จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้ Kameda และคณะ [39] หาปัจจัยที่ทำให้ปฏิกิริยาการแทนที่หมู่คลอไรด์เกิดผ่านกลไก $S_N2$ เพียงกลไกเดียวโดยมุ่งเน้นไปที่ชนิดของนิวคลีโอไฟล์ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่ไอโอไดด์ หมู่เอไซด์ หมู่ไทโอไซยาเนตและพทาลิไมด์แอนไอออนและตัวทำละลายชนิดอื่นเพิ่มเข้ามา ได้แก่ ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) ซึ่งจากผลการทดลองพบว่านิวคลีโอไฟล์ชนิดไทโอไซยาเนตและตัวทำละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ต่างทำให้อัตราส่วนการเกิดปฏิกิริยาแทนที่หมู่คลอไรด์ผ่านกลไก $S_N2$ ได้มากกว่าในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลที่ทาง Toshiaki Yoshioka และคณะได้ศึกษาและทดลองไว้ก่อนหน้านี้ด้วย โดยสามารถยืนยันผลการทดลองได้จากการทดสอบพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งพบว่าแถบของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม (C=C) ที่จำนวนคลื่น 1700 ซม.$^{-1}$ ไม่มีการเลื่อนมายังตำแหน่งที่จำนวนคลื่นลดลงนั่นเอง

จากนั้น Kameda และคณะ [40] ได้ทำการปรับปรุงงานวิจัยของเขาให้ใช้ภาวะการทำปฏิกิริยาที่ง่ายและเบาที่สุดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายสารนิวคลีโอไฟล์ชนิดไทโอไซยาใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายพอลิไวนิลคลอไรด์และยังมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการถ่ายโอนระหว่างวัฏภาค หรือ “Phase-Transfer Catalyst (PTC)” เข้ามาช่วยในการทำปฏิกิริยาด้วย พบว่าปฏิกิริยาการสับเปลี่ยนหมู่คลอไรด์เกิดผ่านกลไก $S_N2$ เป็นหลักอีกทั้งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยในการถ่ายโอนระหว่างวัฏภาคเข้ามาช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไก $S_N2$ ได้มากขึ้นและสามารถใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำลง (80 องศาเซลเซียส) ได้และเมื่อเติมสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์เพิ่มลงไปในระบบพบว่าปฏิกิริยาการสับเปลี่ยนหมู่คลอไรด์เกิดผ่านกลไก $S_N2$ ได้มากกว่า 80% ของปฏิกิริยาการสับเปลี่ยนหมู่คลอไรด์

เมื่อทำการศึกษาปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้ในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์เพิ่มเติมพบว่าสามารถทำการดัดแปรโดยการแทนที่หมู่คลอไรด์ด้วยหมู่ซัลโฟนิกได้โดยการทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการกำจัดหมู่คลอไรด์ออกไปก่อน (elimination reaction) เพื่อทำให้เกิดพันธะคู่ในสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้นมา จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชันเพื่อเพิ่มหมู่ซัลโฟนิกเข้าไปในสายโซ่พอลิเมอร์ที่ตำแหน่งพันธะคู่ที่เกิดขึ้นมาได้จึงทำการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการกำจัดหมู่คลอไรด์ในพอลิไวนิลคลอไรด์ออก จากงานวิจัยของ Moulay และคณะ [41] ได้ทำการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วยไอโอไดด์ไอออนและตัวทำละลายผสมระหว่างเตตระไฮโดรฟิวแรนและแอซีโตนที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วเกิดปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คลอไรด์ออกผ่านกลไก E2 ได้พันธะคู่ขึ้นมาในสายโซ่พอลิเมอร์

เมื่อใช้อุณหภูมิในการดัดแปรที่สูงกว่า 70 องศาเซลเซียส โดยสามารถยืนยันผลได้จากผลทดสอบพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งพบว่าแถบของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม (C=C) ที่จำนวนคลื่นเท่ากับ 1700 ซม.$^{-1}$ มีปริมาณเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับผลการทดสอบของพอลิไวนิลคลอไรด์ก่อนผ่านการทำปฏิกิริยาการดัดแปร

จากงานวิจัยของ Kameda และคณะ [39] ยังพบอีกว่าปัจจัยที่ทำให้ปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คลอไรด์เกิดผ่านกลไก E2 เป็นกลไกหลักนั้นเกิดขึ้นโดยใช้นิวคลีโอไฟล์ชนิดไอโอไดด์ไอออนและเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย โดยดำเนินปฏิกิริยาภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนและอุณหภูมิที่สูงมากถึง 190 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนการเกิดปฏิกิริยาการกำจัดหมู่คลอไรด์ผ่านกลไก E2 ได้มากถึงกว่า 70% ของหมู่คลอไรด์ทั้งหมดในสายโซ่โมเลกุลของพอลิไวนิลคลอไรด์ อีกทั้งยังสามารถยืนยันผลการทดลองได้จากการทดสอบ พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาแล้วด้วยเทคนิค FT-IR เช่นเดียวกันกับงานวิจัยที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

Liu และคณะ [42] ศึกษาเปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดแอซิติกกับเมทานอลโดยใช้เนฟีออน/ซิลิกาคอมพอสิตชนิด SAC-13 และกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่ากรดซัลฟิวริกให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและร้อยละการเปลี่ยนของกรดแอซีติกมากกว่า SAC-13 จากการศึกษาผลของปริมาณตำแหน่งกรดของ SAC-13 ต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันพบว่าเมื่อปริมาณตำแหน่งกรดลดลงจะทำให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาลดลงเป็นปฏิภาคโดยตรงต่อปริมาณตำแหน่งกรด ปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นอธิบายด้วยแบบจำลองจลนพลศาสตร์แบบไรดีล ทำให้ทราบว่าตัวแปรที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาคือความเข้มข้นของกรดแอซีติกและปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา

## บทที่ 3
## วิธีการดำเนินงานวิจัย

### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

#### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

**3.1.1.1 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์**

1. พอลิไวนิลคลอไรด์แบบผง (poly(vinyl chloride) powder)
2. ไซโคลเฮกซาโนน ($C_6H_{10}O$) 99%: Merck®
3. เตตระไฮโดรฟิวแรน ($C_4H_8O$) 99.5%: QRëc®
4. ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ ($C_3H_7NO$) 99.97%: Fisher®
5. โซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ (NaHS): Sigma-Aldrich®
6. โซเดียมซัลไฟต์ ($Na_2SO_3$): Merck®
7. เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ ($C_{19}H_{42}BrN$) 96.0%: Fluka®
8. เมทานอล 98%: Commercial grade Zenpoint®
9. น้ำขจัดไอออน (Deionized water)
10. ก๊าซไนโตรเจน ($N_2$) 99.99%: PRAXAIR®

**3.1.1.2 สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)**

1. พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรจากข้อ 3.1.1.1
2. สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ($H_2O_2$) 30%: Fisher®
3. น้ำขจัดไอออน (Deionized water)

**3.1.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการหาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)**

1. พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรจากข้อ 3.1.1.2
2. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl): QRëc®
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH): QRëc®

4. น้ำขจัดไอออน (Deionized water)
5. ฟีนอล์ฟทาลีน ($C_{20}H_{14}O_4$) 99 – 102%: Riedel-de-Haën®

**3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**

**3.1.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**

1. กรดออกทาโนอิก ($C_8H_{16}O_2$) 98%: Fluka®
2. กรดลอริก ($C_{12}H_{24}O_2$): QRëc®
3. เอทานอล ($C_2H_6O$) 99.9%: QRëc®
4. 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 99% ($C_8H_{18}O$): Fluka®
5. เรซินแลกเปลี่ยนไอออน Amberlyst®15: Sigma Aldrich®
6. ตัวเร่งปฏิกิริยาจากพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรจากข้อ 3.1.1.2
7. แก๊สไนโตรเจน ($N_2$) 99.99%: PRAXAIR®

**3.1.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี**

1. นอร์มอลเฮปเทน ($C_7H_{16}$) 99%: QRëc®
2. พีริดีน ($C_5H_5N$) 99.5%: LOBA Chemie®
3. เมทิล-ไตรเมทิลไซลิล-ไตรฟลูออโรแอเซตาไมด์ (MSTFA) ($C_6H_{12}SiF_3NO$) 99%: Aldrich®
4. เมทิลอันเดคาโนเอต ($C_{12}H_{24}O_2$) 98%: Fluka®
5. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต ($C_{18}H_{36}O_2$) 99.5%: Fluka®
6. เอทิลออกทาโนเอต ($C_{10}H_{20}O_2$) 99%: Aldrich®
7. เอทิลโดเดคาโนเอต ($C_{14}H_{28}O_2$) 98%: Aldrich®

## 3.2 เครื่องมือวิเคราะห์ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

**3.2.1 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก**

1. บีกเกอร์ขนาด 50 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
2. กระบอกตวงแบบแก้ว (Graduated Cylinder)

3. ขวดก้นกลมสามคอ (Three-neck round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
4. จุกแก้วปิดขวดขนาด 19/22 และ 24/29 มิลลิเมตร
5. ชุดควบแน่น (Condenser)
6. แท่งแก้วกวนสาร
7. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
8. ช้อนตักสาร (Spatula)
9. ชามกระเบื้อง (Crucible)
10. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance)
11. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
12. แท่งกวนสารแม่เหล็ก (Magnetic bar)
13. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ (Oil bath)
14. ชุดกรองความดัน (Suction)
15. กระดาษกรองเบอร์ 42
16. ตู้อบลมร้อนไฟฟ้า (Hot air oven)
17. ตู้ดูดความชื้นอัตโนมัติ (Auto desiccator)

**3.2.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้หาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร**

1. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ขวดรูปชมพู่ขนาด 100 มิลลิลิตร (Erlenmeyer flask)
3. จุกแก้วปิดขวดขนาด 24/29 มิลลิเมตร
4. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
5. หลอดแก้วหยดสาร (Dropper)
6. บิวเรตต์ (Burette)
7. เครื่องเขย่าสารละลาย (Orbital shaker)

**3.2.3 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**

1. บีกเกอร์ขนาด 50 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
2. ขวดก้นกลมสามคอ (Three-neck round bottom flask) ขนาด 50 มิลลิลิตร

3. จุกแก้วปิดขวดขนาด 19/22 และ 24/29 มิลลิเมตร
4. ชุดควบแน่น (Condenser)
5. แท่งแก้วกวนสาร
6. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
7. ช้อนตักสาร (Spatula)
8. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance)
9. เครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
10. แท่งกวนแม่เหล็ก (Magnetic bar)
11. อ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิ (Oil bath)
12. กระดาษกรองเบอร์ 42

### 3.2.4 เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย

#### 3.2.4.1 การวิเคราะห์สมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร

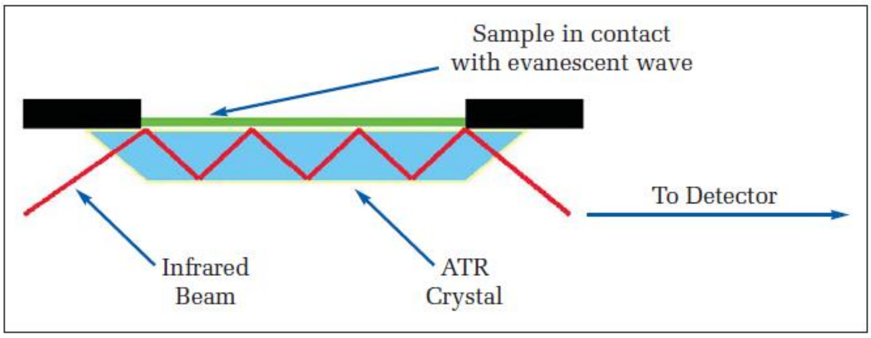
**3.2.4.1.1 แอตเทนูเอเทตโททอลรีเฟรกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectrometer: ATR-FTIR)** [43, 44]

ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FTIR) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้านการตรวจวัดด้วยรังสีอินฟราเรด (Infrared (IR) spectroscopy) ที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด ข้อดีของเทคนิค FTIR นี้คือมีความไว ใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ อีกทั้งยังให้ผลที่ค่อนข้างเชื่อถือได้

หลักการทำงานของเทคนิคทางด้านการตรวจวัดด้วยรังสีอินฟราเรดนี้จะอาศัยหลักการเกี่ยวกับการสั่น (vibration) ของโมเลกุลสาร แสงอินฟราเรดช่วงความยาวคลื่นกลาง (2.5 – 25 $\mu$m) มักมีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนต์ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงแล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมาแสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือจำนวนคลื่นหรือ wavenumber กับค่าการส่งผ่านของแสงอินฟราเรด เรียกว่า IR spectrum ซึ่งลักษณะ

สเปคตรัมการดูดกลืนแสงของสารแต่ละชนิดจะมีสมบัติเฉพาะ โมเลกุลของสสารจึงสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้ที่ความถี่ต่างกันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะและน้ำหนักของอะตอมของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุลนั้นๆ

ในเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีนั้นสามารถแยกออกได้อีกเทคนิคหนึ่งที่สำคัญคือ "แอตเทนูเอเทตโททอลรีเฟรกชันฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy: ATR-FTIR)" ซึ่งแตกต่างกันตรงที่เทคนิคนี้สามารถยิงลำแสงอินฟราเรดเข้าที่ผิวของตัวอย่างได้ทันทีโดยไม่ต้องมีการนำไปเตรียมก่อน ลำแสงจะเดินทางผ่านคริสตัลซึ่งทำหน้าทเป็นวัตถุรับการสะท้อนกลับ (reflective element) ทะลุเข้าไปยังผิวของสารตัวอย่างจากนั้นลำแสงจะเกิดการดูดกลืนบางส่วนและสะท้อนกลับออกมาสู่ตัววัดสัญญาณ ลำแสงอินฟราเรดนั้นจะทะลุเข้าไปยังผิวของสารตัวอย่างได้ 1 – 2 ไมโครเมตรขึ้นอยู่กับมุมตกกระทบและค่าดัชนีหักเหแสงของสารตัวอย่างและผลึกคริสตัล ทำให้เทคนิค ATR-FTIR นี้เหมาะกับการวิเคราะห์โครงสร้างหรือหมู่ฟังก์ชันที่ผิวของสารตัวอย่างเท่านั้น



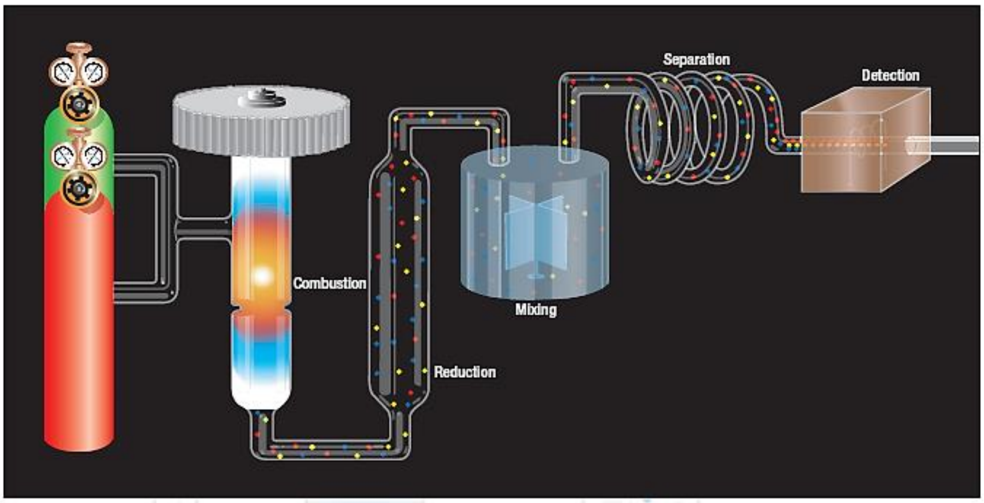

รูปที่ 3.1 แผนผังการทำงานของ ATR-FTIR [44]

**3.2.4.1.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน (CHN analyzer)** [45]

เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน (CHN analyzer) หรืออาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าเครื่องวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ (organic elemental analyzer) เป็นเครื่องมือสำคัญที่ใช้หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ต่างๆ ในเครื่องมือบางรุ่นสามารถใช้วิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ (S) ได้ด้วย

หลักการทำงานของเครื่องมือในการหาปริมาณธาตุเหล่านี้อาศัยการเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (flash combustion) เพื่อเปลี่ยนธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารอินทรีย์ในตัวอย่างไปเป็นแก๊สที่สัมพันธ์กับธาตุนั้นๆ อย่างมีสัดส่วนที่แน่นอน เช่น ธาตุไนโตรเจนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สไนโตรเจน ($N_2$) ธาตุคาร์บอนจะถูกเปลี่ยนไปเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ($CO_2$) และธาตุไฮโดรเจนจะถูกเปลี่ยนเป็นไอน้ำ ($H_2O$) จากนั้นจึงแยกแก๊สผสมออกจากกันเพื่อหาปริมาณแก๊สแต่ละชนิดต่อไป โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอนไฮโดรเจนและไนโตรเจนของยี่ห้อ LECO® รุ่น CHN-2000

รูปที่ 3.2 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจนและไนโตรเจน LECO® รุ่น CHN-2000

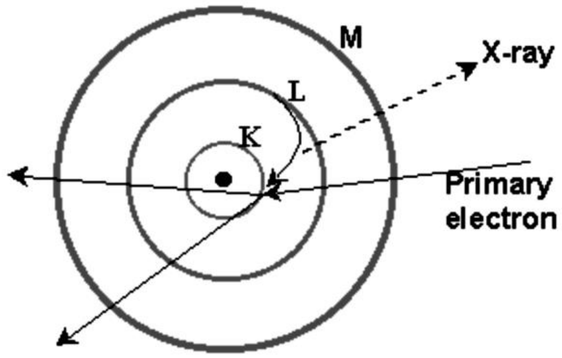



รูปที่ 3.3 แผนผังการทำงานโดยสังเขปของเครื่องวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน [45]

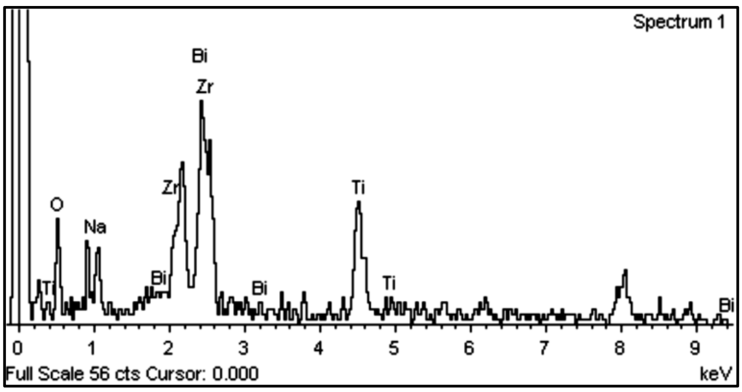
**3.2.4.1.3 เครื่องตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive X-ray spectrometer: EDX)** [46]

เครื่องตรวจสอบชนิดและปริมาณธาตุด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (energy dispersive X-ray spectrometer; EDX) มีหลักการจากการกระเจิงของอิเล็กตรอนในชิ้นงาน แล้วปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาซึ่งรังสีเอกซ์ที่ปล่อยออกมานั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุที่ปล่อยออกมา ซึ่งในอะตอมประกอบด้วยนิวเคลียสที่มีประจุบวกและอิเล็กตรอนที่มีประจุลบอยู่รอบ ๆ ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างประจุภายในอะตอม แต่ประจุทั้งสองจะต้องสมดุลกันในแต่ละธาตุ การเรียงตัวของอิเล็กตรอนรอบนิวเคลียสของอะตอมนั้น เป็นที่เข้าใจกันมาเป็นเวลานานแล้วว่าจะเป็นลักษณะของวงอิเล็กตรอน (electron shells) โดยอิเล็กตรอนชั้นในสุดจะมีพลังงานต่ำสุด แต่มีพลังงานพันธะที่แข็งแรงที่สุด และอิเล็กตรอนชั้นนอกนั้นจะมีพลังงานศักย์สูงแต่พลังงานพันธะต่ำ และระดับชั้นพลังงานชั้นต่าง ๆ ของอิเล็กตรอนจะเรียงจากวงในออกไปนอกได้ดังนี้ K, L, M, N, O, P และ Q ตามลำดับ และเนื่องจากความแตกต่างของระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนรอบ ๆนิวเคลียส ทำให้อิเล็กตรอนตั้งต้น (primary electron) ที่มีพลังงานศักย์มากกว่า จึงมักจะไปแทนที่ในระดับพลังงานชั้น K มากกว่าชั้น L

การชนของอิเล็กตรอนตั้งต้น จะเข้าไปชนอิเล็กตรอนภายในวงให้หลุดออกไปจากอะตอมจึงเกิดภาวะถูกกระตุ้นจนไม่เสถียร จึงมีความพยายามทำให้เกิดการเสถียร โดยการที่อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงนอกจะเข้าไปแทนที่ โดยกระโดดลงไปแทนที่ช่องว่างที่อิเล็กตรอนวงในหลุดออกไปแล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ (X-ray photon) ซึ่งมีพลังงานเท่ากับความแตกต่างของอิเล็กตรอนจากระดับชั้นพลังงานที่เข้ามาแทนที่กันดังรูป 3.4 และตัวรับสัญญาณจะรับรังสีเอกซ์ที่ถูกปล่อยออกมา นับจำนวนและพลังงานที่ปล่อยออกมาแล้วนำเสนอในรูปของกราฟระหว่างระดับพลังงานและจำนวนที่ปล่อยออกมาซึ่งอิเล็กตรอนในแต่ละชั้นของธาตุต่างๆ ก็จะมีพลังงานแตกต่างกันไปซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัว ดังนั้นเราสามารถวิเคราะห์ชิ้นงานได้ว่ามีองค์ประกอบของธาตุใดบ้างและมีปริมาณเป็นสัดส่วนเท่าใด

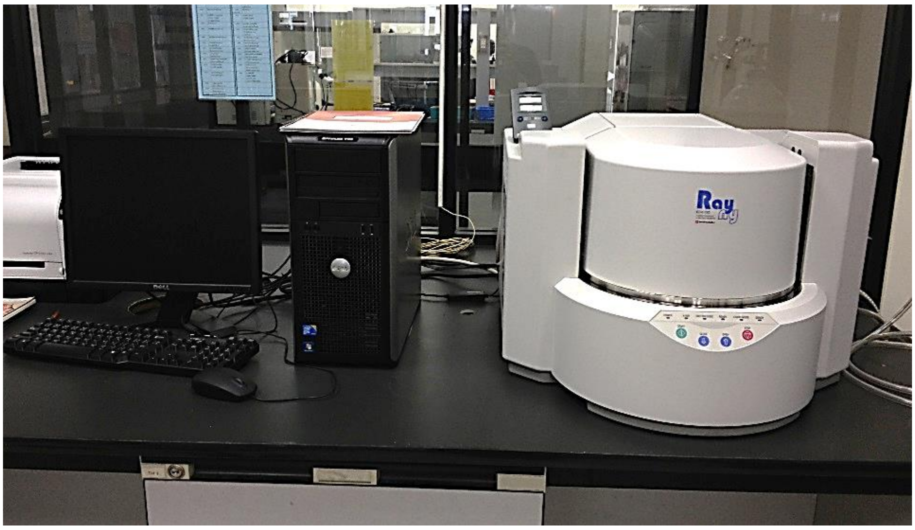



รูปที่ 3.4 หลักการเกิดรังสีเอกซ์ [46]




รูปที่ 3.5 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDX [46]

สำหรับในงานวิจัยนี้นั้นจะทำการตรวจสอบชนิดของธาตุและปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3H$) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDX) ยี่ห้อ SHIMADZU® รุ่น EDX-720 ดังที่ได้แสดงในรูป 3.6



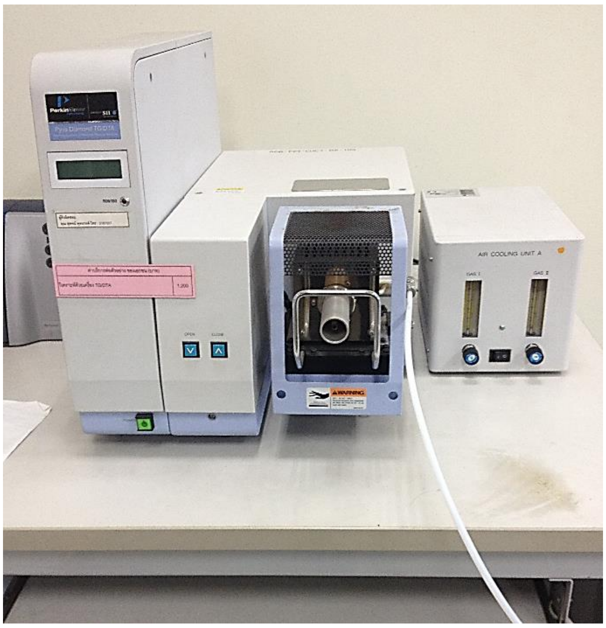
รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของ SHIMADZU® รุ่น EDX-720

**3.2.4.1.4 เครื่องวัดเสถียรภาพทางความร้อน (Thermogravimetric Analyzer: TGA)** [47]

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์เสถียรภาพของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยเฉพาะพอลิเมอร์ หลักการคือการวัดน้ำหนักของวัตถุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัตถุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับหรือคายซับแก๊สหรือของระเหย การเกิดผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนวัฏภาค การสลายตัวของวัตถุ (decomposition) การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือรีดักชันของวัตถุ เป็นต้น

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็กซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศหรือออกซิเจน แล้วแต่ภาวะที่ต้องการทดสอบ โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้น

เกิดมาจากการระเหย การสลายตัวหรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องตรวจวัดเสถียรภาพทางความร้อนของ Perkin Elmer® รุ่น Pyris Diamond ดังรูปที่ 3.7



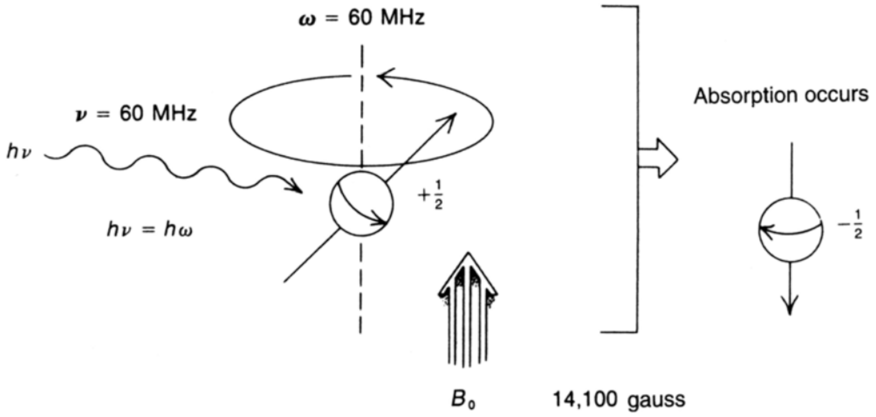
รูปที่ 3.7 เครื่องตรวจวัดเสถียรภาพทางความร้อนของ Perkin Elmer® รุ่น Pyris Diamond

**3.2.4.1.5 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrometer: NMR)** [48]

ปรากฏการณ์ของนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์เกิดเมื่อโปรตอนซึ่งสปินในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็กถูกเหนี่ยวนำให้ดูดกลืนพลังงานและเปลี่ยนทิศไปสปินในทิศตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก เมื่ออยู่ในสนามแม่เหล็กโปรตอนจะสปินด้วยความถี่เชิงมุม ความถี่ที่โปรตอนสปินเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามแม่เหล็ก ถ้าความเข้มสนามแม่เหล็กเพิ่มขึ้นความถี่ของการหมุนก็เพิ่มขึ้น ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้ม 1.41 เทสลา (14,100 เกาส์) ความถี่ของการหมุนมีค่าประมาณ 60 เมกะเฮิรตซ์

ถ้าให้พลังงานที่มีความถี่ตรงกับย่านความถี่วิทยุแก่โปรตอนที่สปินอยู่และความถี่ของคลื่นวิทยุที่ป้อนเข้ามาตรงกับความถี่ที่โปรตอนกำลังสปิน โปรตอนที่สปินในทิศเดียวกับสนามแม่เหล็ก (ภาวะพื้นหรือพลังงานต่ำ) จะดูดกลืนพลังงานและเปลี่ยนไปสปินในทิศตรงข้ามกับทิศของสนามแม่เหล็ก (ภาวะเร้าหรือพลังงานสูง) การเปลี่ยนภาวะสปินเช่นนี้เรียกว่า

“การเกิดเรโซแนนซ์” เราอาจกล่าวว่าโปรตอนมีเรโซแนนซ์กับคลื่นความถี่วิทยุที่เข้ามา ซึ่งเป็นที่มาของคำว่า “นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR)” ดังรูปที่ 3.8




รูปที่ 3.8 กระบวนการเกิดนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ [48]

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค NMR สเปคตรัมมีทั้งหมด 4 ประเภท คือ

1. Chemical shift ($\delta$, ppm) บอกตำแหน่งสัญญาณของโปรตอนที่วัดห่างจากตำแหน่งสัญญาณของสารอ้างอิงที่กำหนดให้มีค่า $\delta$ = 0 ช่วง chemical shifts ของโปรตอนในสารประกอบอินทรีย์ทั่วไปมีค่าระหว่าง 0 – 10 การที่โปรตอนเกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งต่างกันเนื่องจากโปรตอนอยู่ในสภาวะแวดล้อมทางเคมีที่แตกต่างกัน

2. Integration สัญญาณซึ่งประกอบด้วยพีคเป็นเส้นที่มีความสูงที่สามารถวัดได้กำกับที่แต่ละสัญญาณ สัญญาณที่มีความเข้มสูง (มีจำนวนโปรตอนมาก) จะมีเส้นที่มีความสูงมากกว่า ดังนั้นจึงสามารถวัดความสูงของเส้นอินทิเกรทของแต่ละสัญญาณและนำมาเทียบเป็นอัตราส่วน ถ้าทราบจำนวนโปรตอนทั้งหมดก็สามารถหาจำนวนโปรตอนของแต่ละสัญญาณได้

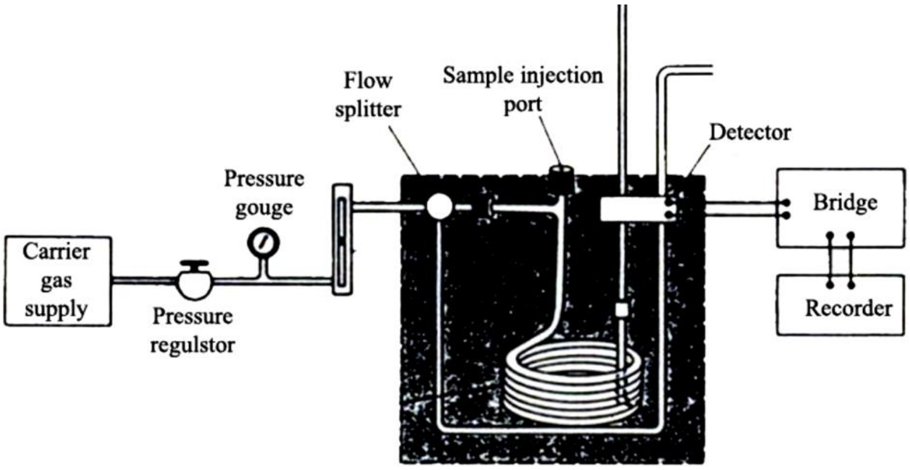
3. Spin-spin splitting เป็นการแยกของสัญญาณออกเป็นหลายพีคเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างสปินของโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงกัน

4. Coupling constant คือช่วงห่างระหว่างพีคของแต่ละสัญญาณสามารถอ่านค่าได้จากสเปคตรัมโดยตรง

**3.2.4.2 แก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph: GC)** [49, 50]

แก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เป็นเทคนิคหนึ่งของการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีซึ่งนิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เพราะมีความสามารถแยกและวิเคราะห์ตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ และยังให้ผลเที่ยงตรง รวดเร็วกว่าลิควิดโครมาโทกราฟี แก๊สโครมาโทกราฟีใช้ได้กับสารที่สามารถระเหยกลายเป็นไอได้ ณ อุณหภูมิของคอลัมน์เท่านั้น ทำให้วิธีการนี้เหมาะสมกับเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เท่านั้นเพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย จะไม่ใช้วิธีแก๊สโครมาโทกราฟีสำหรับการวิเคราะห์สารประกอบอนินทรีย์ เพราะสารประกอบอนินทรีย์ไม่สามารถกลายเป็นไอได้ในอุณหภูมิปกติ (ที่ทำการทดลอง) ของคอลัมน์ วิธีแก๊สโครมาโทกราฟีสามารถใช้ในการวิเคราะห์ได้ทั้งทางคุณภาพและทางปริมาณ

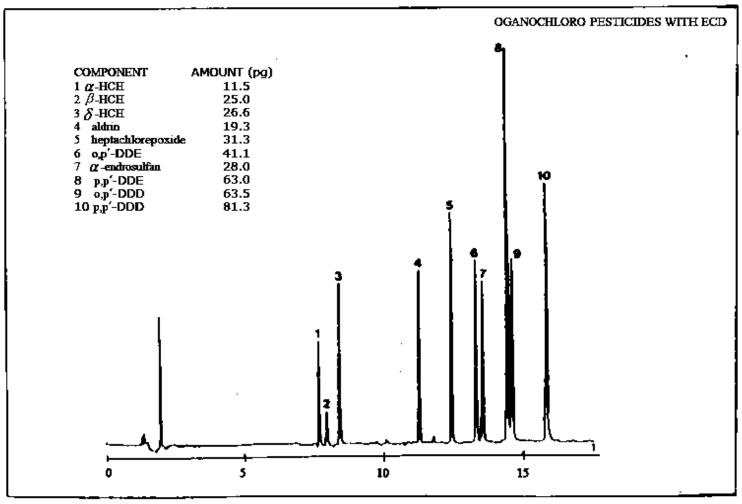
หลักการของแก๊สโครมาโทกราฟี คือ เฟสเคลื่อนที่ต้องเป็นแก๊สและสารตัวอย่างที่ใส่ลงในคอลัมน์ต้องมีสภาพเป็นไอตั้งแต่บริเวณส่วนบนสุดของคอลัมน์ การชะสารตัวอย่างออกจากคอลัมน์เกิดจากแรงพาของเฟสเคลื่อนที่ ซึ่งเรียกว่า ตัวพา (carrier) สำหรับตัวพาที่ใช้ต้องเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือฮีเลียม อัตราเร็วของการเคลื่อนที่ของสารตัวอย่างแต่ละชนิดในคอลัมน์ขึ้นอยู่กับการละลายของสารตัวอย่างนั้นๆ ในเฟสอยู่กับที่หรือขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์ของการกระจาย



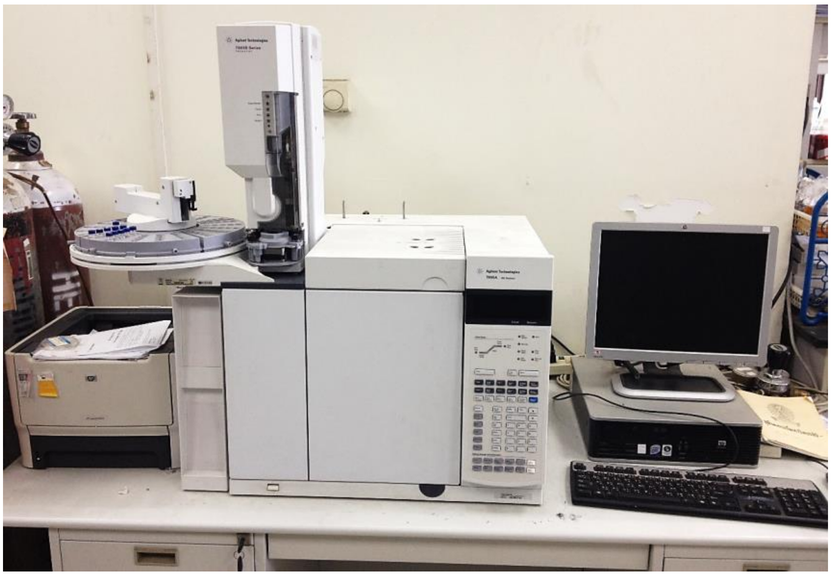

รูปที่ 3.9 แผนผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือแก๊สโครมาโทกราฟ [50]

เครื่องมือที่ใช้ในแก๊สโครมาโทกราฟีมีส่วนประกอบหลายส่วนดังรูปที่ 3.9 โดยเริ่มจากแก๊สตัวพาจะบรรจุไว้ในถังที่สามารถควบคุมความดันของแก๊สที่ปล่อยออกมาได้ สารตัวอย่างที่ถูกฉีดเข้าไปในเครื่องก่อนเข้าสู่คอลัมน์ ต้องถูกความร้อนทำให้กลายเป็นไอก่อนหลัง

จากนั้นจึงผ่านไปในคอลัมน์โดยมีแก๊สเป็นตัวพา หลังจากสารตัวอย่างถูกชะออกจากคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพาจะเข้าสู่เครื่องตรวจวัด (detector) ตัวเครื่องตรวจวัดจะเป็นตัวแปลงขนาดของสารตัวอย่างให้เป็นสัญญาณทางไฟฟ้า ถ้าสารตัวอย่างมีปริมาณมาก สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นก็มีมาก สัญญาณทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นที่เครื่องตรวจวัดจะส่งไปยังเครื่องบันทึกซึ่งบันทึกเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับขนาดของสัญญาณที่ได้รับจากเครื่องตรวจวัด ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของ Agilent® รุ่น 7890A




รูปที่ 3.10 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ยาฆ่าแมลงด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ [49]



รูปที่ 3.11 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของ Agilent® รุ่น 7890A

## 3.3 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

### 3.3.1 การดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์

1. เตรียมสารละลายพอลิเมอร์โดยทำการละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ 1.00 กรัม ในตัวทำละลายอินทรีย์ 20 มิลลิลิตร (ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ เตตระไฮโดรฟิวแรนหรือไซโคลเฮกซาโนน) จากนั้นเติมเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.25 กรัม กวนผสมให้เข้ากันในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตรโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กบนเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
2. เตรียมสารละลายนิวคลีโอไฟล์โดยทำการละลายโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์หรือโซเดียมซัลไฟด์ซึ่งเป็นนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้น 5.00 กรัมในน้ำขจัดไอออน 20 มิลลิลิตร จากนั้นเติมเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ 0.25 กรัม กวนผสมให้เข้ากันในบีกเกอร์โดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กบนเครื่องกวนสารเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
3. ติดตั้งชุดควบแน่นโดยใช้ขวดก้นกลมสามคอปริมาตร 250 มิลลิลิตรเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการต่อเข้ากับสายท่อแก๊สไนโตรเจนและชุดควบแน่นด้วยน้ำเย็น มีเครื่องกวนสารพร้อมให้ความร้อนกับอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิเป็นชุดให้ความร้อนแก่ระบบ
4. เติมสารผสมในข้อ 1 และ 2 ลงในขวดก้นกลมสามคอที่ติดตั้งชุดควบแน่นตามข้อ 3 จากนั้นทำการไล่อากาศในขวดสามคอด้วยแก๊สไนโตรเจนด้วยอัตราการไหลของแก๊ส 400 มิลลิลิตรต่อนาทีเป็นเวลานาน 5 นาที
5. ลดอัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจนเหลือ 100 มิลลิลิตรต่อนาทีแล้วทำการดัดแปรเป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยแปรอุณหภูมิในการดัดแปรตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 80 องศาเซลเซียส
6. เมื่อครบ 20 ชั่วโมงให้ทำการลดอุณหภูมิลง รอให้อุณหภูมิของสารละลายลดลงจนถึง 50 องศาเซลเซียสแล้วจึงค่อยปิดการไหลของแก๊สไนโตรเจนและถอดชุดควบแน่น
7. นำสารที่ผ่านการดัดแปรในขวดก้นกลมสามคอมาหยุดปฏิกิริยาและตกตะกอนในสารละลายผสมของเมทานอลกับน้ำขจัดไอออนในอัตราส่วน 2:1 โดยปริมาตร กวนด้วยแท่งแก้วกวนสาร จากนั้นกรองแยกด้วยชุดกรองความดันและล้างด้วยน้ำขจัดไอออน
8. ทำการแยกพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ไม่ผ่านการดัดแปรออกโดยนำของแข็งที่กรองแยกได้จากข้อ 7 มากวนในสารละลายผสมของเตตระไฮโดรฟิวแรนกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตรในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร กวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็น

เวลานาน 2 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกด้วยชุดกรองความดันและล้างด้วยน้ำขจัดไอออนตามขั้นตอนในข้อ 7

9. นำของแข็งที่กรองแยกได้จากข้อ 8 ไปล้างอีกครั้งด้วยน้ำอุ่นประมาณ 50 องศาเซลเซียสปริมาตร 500 มิลลิลิตรในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร กวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กเป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง จากนั้นกรองแยกและล้างตามขั้นตอนในข้อ 7

10. นำของแข็งที่กรองจากข้อ 9 ไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดให้จดบันทึกน้ำหนัก เก็บของแข็งที่ได้ในภาชนะปิดและตู้ดูดความชื้นอัตโนมัติ โดยเรียกของแข็งที่ได้ในขั้นตอนนี้ว่า “พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยนิวคลีโอไฟล์ (PVC-$SO_3$Na หรือ PVC-SH)”

### 3.3.2 การออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร

1. นำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยนิวคลีโอไฟล์ 1.0 กรัมผสมกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 6 โมลาร์ปริมาตร 50 มิลลิลิตรในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร

2. นำขวดในข้อ 1 ต่อเข้ากับชุดควบแน่นด้วยน้ำเย็น จากนั้นนำไปให้ความร้อนในอ่างน้ำมันควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียสโดยใช้แท่งกวนแม่เหล็กบนเครื่องกวนสารเป็นเวลา 5 ชั่วโมง

3. เมื่อครบ 5 ชั่วโมง ถอดชุดควบแน่นออก เทของผสมจากขวดก้นกลมลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำขจัดไอออนปริมาตร 500 มิลลิลิตร

4. นำของผสมในบีกเกอร์ไปกรองแยกด้วยชุดกรองความดันและล้างด้วยน้ำขจัดไอออนจนกระทั่งมีค่าเป็นกลาง (pH = 7)

5. นำของแข็งที่กรองในข้อ 4 ไปอบในตู้อบลมร้อนอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดให้จดบันทึกน้ำหนัก เก็บของแข็งที่ได้ในภาชนะปิดและตู้ดูดความชื้นอัตโนมัติ โดยเรียกของแข็งที่ได้ในขั้นตอนนี้ว่า “พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)”

### 3.3.3 การหาปริมาณตำแหน่งกรดของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก ($PVC-SO_3H$)

การหาปริมาณตำแหน่งกรดในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกใช้เทคนิคการไทเทรตแบบย้อนกลับ (back titration) เพื่อหาปริมาณโซเดียมไอออนที่แลกเปลี่ยนกับโปรตอนจากหมู่กรดซัลโฟนิกในพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งจะเกิดสารผลิตภัณฑ์คือกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในสารละลาย จากนั้นนำสารละลายเบสทำปฏิกิริยาสะเทินให้สารละลายนั้นเป็นกลางจึงสามารถใช้เทคนิคนี้หาปริมาณกรดได้ เทคนิคการไทเทรตแบบย้อนกลับมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิกจำนวน 0.1 กรัมใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์เข้มข้น 1 โมลาร์ลงไป 25 มิลลิลิตร ทำการปิดปากขวดให้สนิทด้วยจุกแก้วปิดปากขวด
2. นำขวดไปเขย่าบนเครื่องเขย่าสารละลายด้วยความเร็ว 175 รอบต่อนาทีเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง
3. เมื่อครบ 2 ชั่วโมง นำสารละลายในขวดรูปชมพู่ไปทำการไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.02 โมลาร์โดยมีฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
4. บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไปและนำไปคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดในหน่วยของมิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็ง ($meq_{H+}/g_{solid}$) ดังสมการต่อไปนี้

$$\text{Acid site amount } (meq_{H+}/g_{solid}) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{1000 \times M_{solid}} \times 1000$$

เมื่อ $V_{NaOH}$ คือปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป (มิลลิลิตร)

$C_{NaOH}$ คือความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต (โมลาร์)

$M_{solid}$ คือน้ำหนักของของแข็งที่นำมาใช้ในการหาปริมาณของตำแหน่งกรด (กรัม)

**3.3.4 เอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์**

1. ชั่งกรดคาร์บอกซิลิก (กรดออกทาโนอิกหรือกรดลอริก) และแอลกอฮอล์ (2–เอทิล–1–เฮกซานอลหรือเอทานอล) น้ำหนักรวม 20 กรัมในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 : 2 ลงในขวดก้นกลมสามคอขนาด 50 มิลลิลิตร

2. เติมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของกรดคาร์บอกซิลิกที่ใช้ในปฏิกิริยาลงในขวดก้นกลมสามคอ

3. ต่อชุดควบแน่นด้วยน้ำเย็นและแก๊สไนโตรเจนโดยใช้อัตราการไหล 50 มิลลิลิตรต่อนาที ให้ความร้อนแก่ของผสมด้วยอ่างน้ำมันบนเครื่องกวนแม่เหล็กควบคุมอุณหภูมิที่ 120 องศาเซลเซียส ทำการกวนต่อเนื่องตลอดการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก

4. เก็บตัวอย่างสารในปฏิกิริยาตามเวลาดังนี้ 0.5, 1, 2, 3, 4, 6 และ 8 ชั่วโมง จากนั้นหยุดปฏิกิริยาทันทีเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปครบ 8 ชั่วโมงด้วยการหล่อเย็นด้วยน้ำเย็นอุณหภูมิ 0 องศาเซลเซียส

5. นำสารตัวอย่างที่เก็บได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

**3.3.5 การวิเคราะห์สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จากเอสเทอริฟิเคชัน**

การวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด FID คอลัมน์ DB–5–HT (15 m x 0.320 mm)

เนื่องจากในปฏิกิริยามีสารที่มีขั้วสูงและระเหยกลายเป็นไอได้ยากหลงเหลืออยู่ เช่น กรดคาร์บอกซิลิก ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำการลดขั้วของกรดคาร์บอกซิลิกลงโดยเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของอนุพันธุ์ที่ระเหยง่ายและไม่มีขั้วเพื่อให้สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีได้อย่างมีประสิทธิภาพ ขั้นตอนการทำมีดังต่อไปนี้

1. ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่าง 0.1 กรัมและพีริดีน 2.0 กรัมลงในขวดสารตัวอย่างปริมาตร 10 มิลลิลิตร เขย่าให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

2. ปิเปตสารละลายข้างต้นปริมาตร 100 ไมโครลิตร ใส่ลงในขวดไวแอล (VIAL)

3. เติมเมทิล-ไตรเมทิลไซลิล-ไตรฟลูออโรแอเซตาไมด์ปริมาตร 100 ไมโครลิตร จากนั้นเขย่าต่อเนื่องเป็นเวลา 1 นาทีและตั้งทิ้งไว้ 30 นาทีเพื่อเปลี่ยนกรดคาร์บอกซิลิกให้เป็นอนุพันธ์ของกรด

4. เติมเมทิลอันเดคาโนเอตหรือเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตเข้มข้น 30 กรัมต่อลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตรเป็นสารมาตรฐานภายใน (internal standard) จากนั้นทำการปรับปริมาตรสารละลายด้วยนอร์มอลเฮปเทน (n-heptane) จนปริมาตรรวมในขวดไวแอลเป็น 1 มิลลิลิตร

5. เขย่าสารในขวดไวแอลให้เข้ากัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ โดยภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟที่ใช้วิเคราะห์แสดงไว้ดังรายละเอียดดังต่อไปนี้

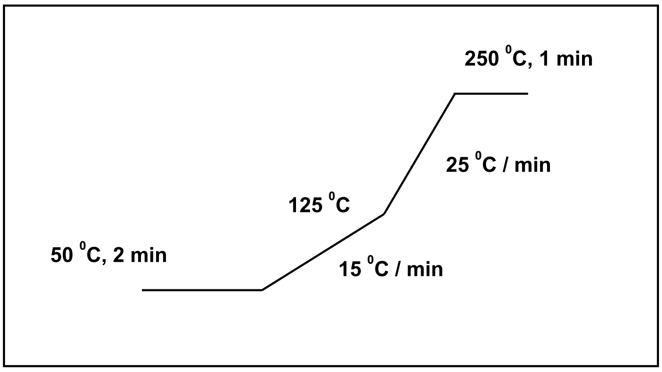
ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟนั้นมีความจำเป็นต้องหาภาวะการวิเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อให้การวิเคราะห์สามารถแยกสารผสมออกจากกันได้อย่างสมบูรณ์ โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลมีภาวะการวิเคราะห์คือใช้อุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์คือ 50 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มการวิเคราะห์จะค้างอุณหภูมินี้ไว้นาน 2 นาที จากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคอลัมน์ถึง 125 องศาเซลเซียสและทำการเพิ่มด้วยอัตราคงที่ 25 องศาเซลเซียสจนกระทั่งอุณหภูมิคอลัมน์ถึง 250 องศาเซลเซียสและค้างอุณหภูมินี้ไว้ 1 นาที รวมเวลาการวิเคราะห์ทั้งสิ้น 13 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง

การวิเคราะห์สารที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟนั้นใช้ภาวะการทดสอบเดียวกันกับที่ใช้ทดสอบสารที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล ซึ่งจะทำการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นทั้งคือกรดออกทาโนอิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ส่วนร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตนั้นเนื่องจากว่าสารมาตรฐานของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตไม่มีจำหน่าย ดังนั้นจึงจำเป็นที่ต้องใช้เอสเทอร์ที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนที่ใกล้เคียงมาเทียบกันอย่างหยาบเพื่อให้สามารถคำนวณร้อยละผลได้ของสารเอสเทอร์ผลิตภัณฑ์ออกมาได้ ในที่นี้ใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอตเป็นสารเอสเทอร์ตัวแทนของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอต

ค่าตัวแปรในภาวะการวิเคราะห์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลและกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลนั้น แสดงได้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลและกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

| Condition | Value |
|---|---|
| Carrier (He) flow rate | 3 มิลลิลิตร |
| Hydrogen flow rate (for FID) | 30 มิลลิลิตรต่อนาที |
| Air flow rate (for FID) | 20 มิลลิลิตรต่อนาที |
| Detector temperature (for FID) | 270 องศาเซลเซียส |
| Injection mode | Cool on column (COC) |
| Injection port temperature | 150 องศาเซลเซียส |
| Injection volume | 0.1 ไมโครลิตร |
| Iinitial column temperature | 50 องศาเซลเซียส |
| Final column temperature | 250 องศาเซลเซียส |

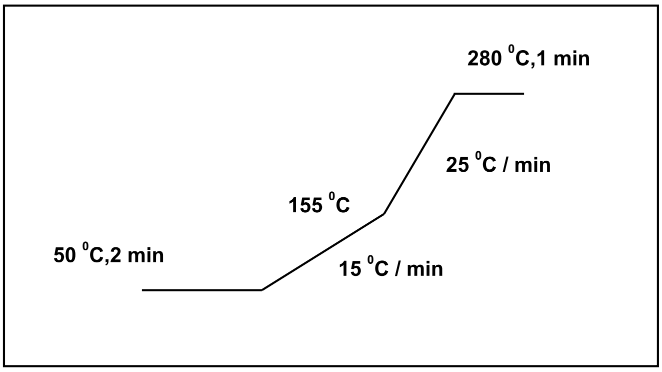



รูปที่ 3.12 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลและกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

ส่วนการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟนั้นมีภาวะการวิเคราะห์คือใช้อุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์คือ 50 องศาเซลเซียส เมื่อเริ่มการวิเคราะห์จะค้างอุณหภูมินี้ไว้นาน 2 นาที จากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่ 15 องศาเซลเซียสต่อนาทีจนกระทั่งอุณหภูมิคอลัมน์ถึง 155 องศาเซลเซียสและทำการเพิ่มด้วยอัตราคงที่ 25 องศาเซลเซียสจนกระทั่งอุณหภูมิคอลัมน์ถึง 280 องศาเซลเซียสและค้างอุณหภูมินี้ไว้ 1 นาที รวมเวลาการวิเคราะห์ทั้งสิ้น 15 นาทีต่อ 1 ตัวอย่าง ค่าตัวแปรในภาวะการวิเคราะห์นี้แสดงได้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล

| **Condition** | **Value** |
|---|---|
| Carrier (He) flow rate | 3 มิลลิลิตร |
| Hydrogen flow rate (for FID) | 30 มิลลิลิตรต่อนาที |
| Air flow rate (for FID) | 20 มิลลิลิตรต่อนาที |
| Detector temperature (for FID) | 300 องศาเซลเซียส |
| Injection mode | Cool on column (COC) |
| Injection port temperature | 200 องศาเซลเซียส |
| Injection volume | 0.1 ไมโครลิตร |
| Iinitial column temperature | 50 องศาเซลเซียส |
| Final column temperature | 280 องศาเซลเซียส |




รูปที่ 3.13 โปรแกรมการให้ความร้อนในเตาอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟในการวิเคราะห์ปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นและสารตั้งต้นที่เหลือจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล

ส่วนการวิเคราะห์ปริมาณสารตั้งต้น (กรดคาร์บอกซิลิก) ที่ถูกใช้ไปกับปริมาณผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของสารที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่เวลา 0.5 1 2 3 4 6 และ 8 ชั่วโมงเพื่อดูแนวโน้มและศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน โดยจะนำข้อมูลจากโครมาโทแกรมมาคำนวณแสดงเป็นค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดคาร์บอกซิลิก (% acid conversion) และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ (% yield of ester)

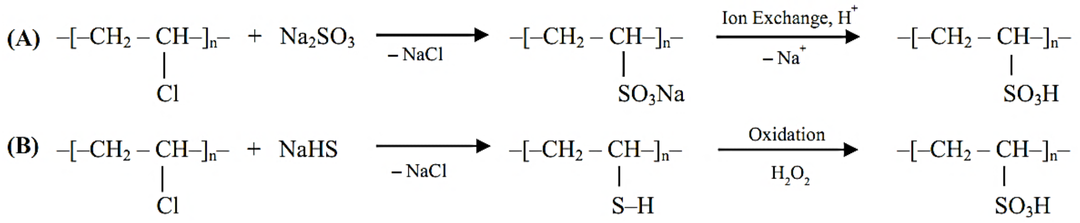
# บทที่ 4

# ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

## 4.1 การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิก

การดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิกในงานวิจัยนี้นั้นมีการปรับค่าตัวแปรเพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการดัดแปรให้ได้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดสูงสุด

รูปที่ 4.1 แสดงปฏิกิริยาการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์เมื่อใช้โซเดียมซัลไฟต์ ($Na_2SO_3$) และโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ (NaHS) เป็นนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้น

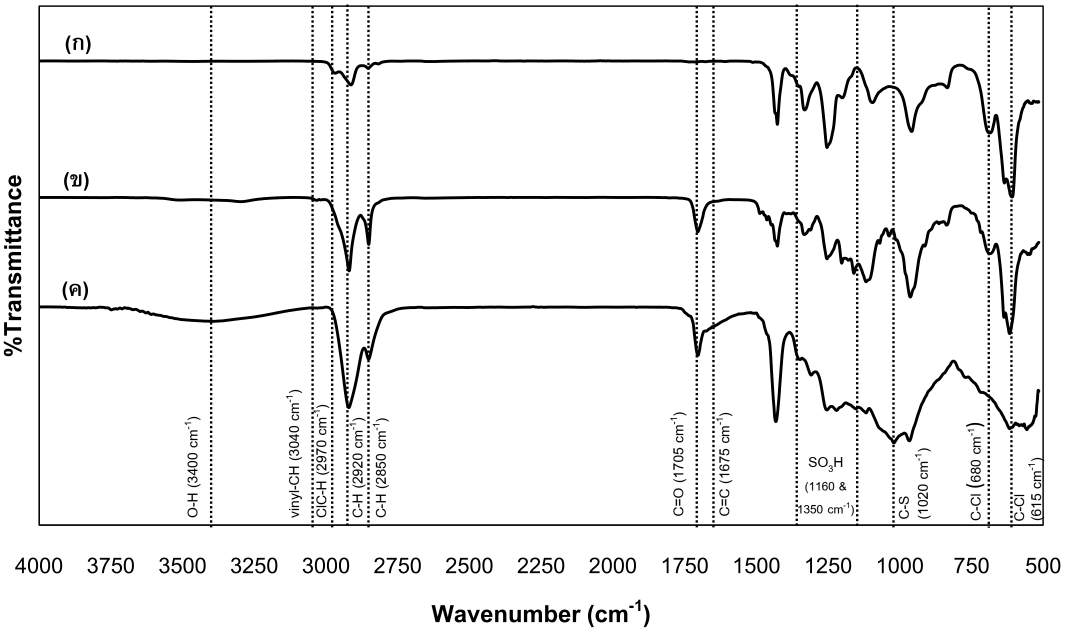



รูปที่ 4.1 ปฏิกิริยาการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์โดยใช้นิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นชนิดต่างๆ (A) โซเดียมซัลไฟต์และ (B) โซเดียมไฮโดรซัลไฟด์

### 4.1.1 ผลของชนิดนิวคลีโอไฟล์ต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร

จากการศึกษาผลของชนิดนิวคลีโอไฟล์ที่ใช้ดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์สามารถแสดงผลได้ดังรูปที่ 4.2 ซึ่งแสดงสเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) และพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ (PVC-SH) และโซเดียมซัลไฟต์ ($PVC-SO_3Na$) ในระบบของไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 ชั่วโมง พบว่าพอลิไวนิลคลอไรด์แสดงแถบ IR ของพันธะ C-Cl ที่จำนวนคลื่นเท่ากับ 680 และ 615 ซม.$^{-1}$ และพันธะ ClC-H ที่จำนวนคลื่น 2970 ซม.$^{-1}$ เมื่อพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการดัดแปรแล้วพบว่าพอลิเมอร์ที่ได้มีพันธะ C-S ที่จำนวนคลื่น 1020 ซม.$^{-1}$ พันธะ O=S=O ที่จำนวนคลื่น

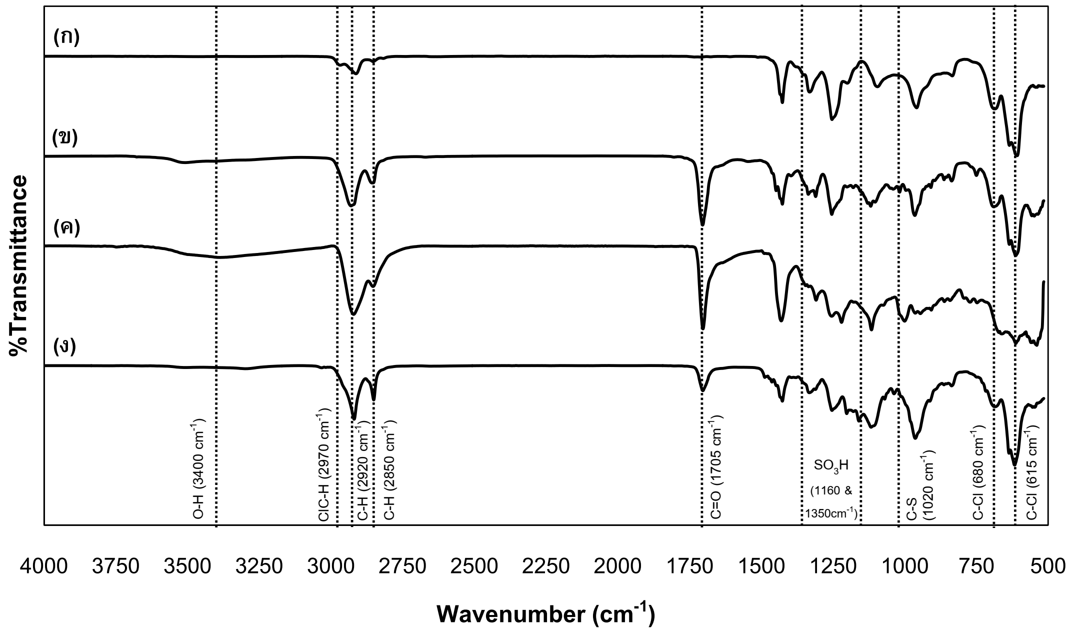
1360 และ 1150 ซม.$^{-1}$ และพันธะ O-H ที่จำนวนคลื่น 3400 ซม.$^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่กรดซัลโฟนิก (-$SO_3H$) นอกจากนั้นยังพบว่าแถบ IR ของพันธะ C-Cl ในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรแล้วมีความเข้มลดลง จากผลการทดลองที่ได้สามารถยืนยันผลได้เบื้องต้นว่าเกิดการแทนที่ด้วยหมู่นิวคลีโอไฟล์และเกิดหมู่กรดซัลโฟนิกขึ้นในสายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์




รูปที่ 4.2 สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) PVC-$SO_3Na$ (ข) และ PVC-SH (ค) ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่ 80 องศาเซลเซียส

เมื่อใช้โซเดียมไฮโดรซัลไฟด์เป็นนิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นพบว่าเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นซึ่งสามารถยืนยันได้จากแถบ IR ที่เกิดจากพันธะ C=C, C=O และ C-H ของหมู่ไวนิลที่จำนวนคลื่น 1675, 1705 และ 3040 ซม.$^{-1}$ ตามลำดับ (รูปที่ 4.2(ค)) ขณะที่แถบ IR ของพันธะดังกล่าวมีความเข้มต่ำเมื่อใช้นิวคลีโอไฟล์ตั้งต้นเป็นโซเดียมซัลไฟต์ (รูปที่ 4.2(ข)) อย่างไรก็ตาม PVC-SH มีความเข้มของแถบ IR ของหมู่กรดซัลโฟนิกสูงกว่า ซึ่งเกิดจากหมู่ไทออล (-SH) ของโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์มีความเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophilicity) มากกว่าหมู่ซัลไฟต์ (-$SO_3$) ในโซเดียมซัลไฟต์ [6]

**4.1.2 ผลของชนิดตัวทำละลายอินทรีย์ต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร**




รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิห้องในเตตระไฮโดรฟิวแรน (ข) ไซโคลเฮกซาโนน (ค) และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (ง)

รูปที่ 4.3 แสดงผลของตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่มีต่อโครงสร้างของ PVC-SH ที่ดัดแปรที่อุณหภูมิห้อง จากสเปกตรัม FTIR ที่ได้พบว่าเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction) และปฏิกิริยาการกำจัด (elimination reaction) ในตัวทำละลายอินทรีย์ทุกชนิด ความเข้มของแถบ IR ของพันธะ C-S และหมู่กรดซัลโฟนิก ร่วมกับการลดลงของแถบ IR ของพันธะ C-Cl ชี้ให้เห็นว่าการใช้ไซโคลเฮกซาโนน (รูปที่ 4.3(ค)) ทำให้เกิดการดัดแปรและการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ได้มากกว่าการใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน (รูปที่ 4.3(ข)) และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (รูปที่ 4.3(ง)) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์

ผลการทดลองที่ได้ข้างต้นสามารถอธิบายได้ด้วยสภาพการละลาย (solubility) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ในตัวทำละลายที่แตกต่างกัน แม้ว่าไดเมทิลฟอร์มาไมด์จะเป็นตัวทำละลายที่ดีที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการแทนที่ผ่านกลไก $S_N2$ ได้ดีที่สุดแต่ก็เป็นตัวทำละลายพอลิไวนิลคลอไรด์ที่แย่ที่สุดด้วยจึงทำให้เกิดข้อจำกัดเรื่องการถ่ายโอนมวลสารในปฏิกิริยาการดัดแปรได้ ขณะที่พอลิไวนิลคลอไรด์สามารถละลายได้ดีเมื่อใช้ตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน

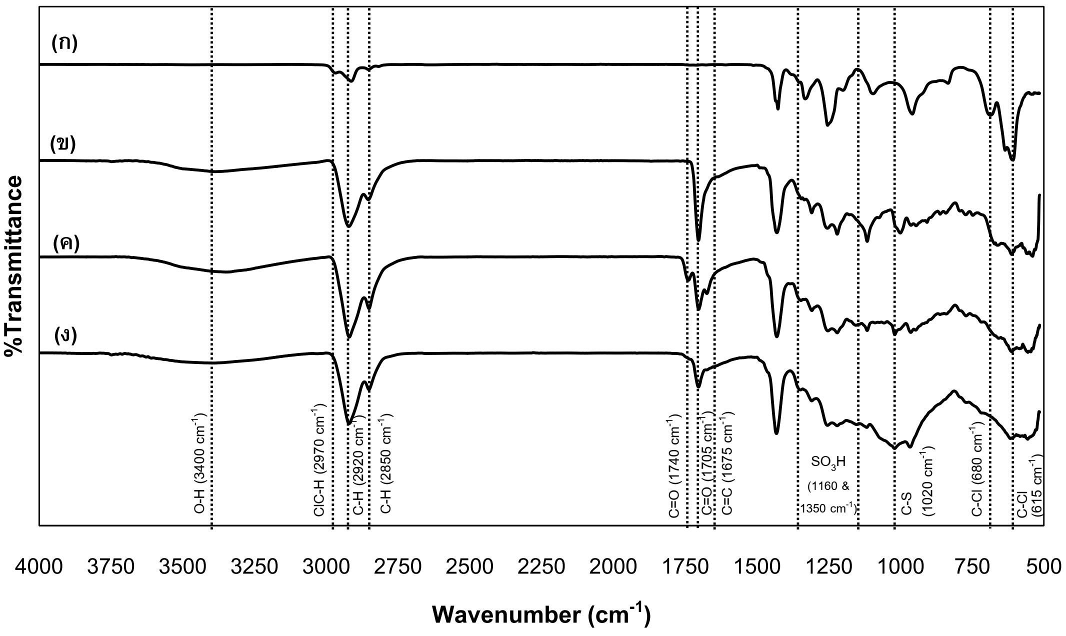
และไซโคลเฮกซาโนน แต่เมื่อพิจารณาถึงค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ของตัวทำละลายทั้งสอง (ตารางที่ 4.1) พบว่าไซโคลเฮกซาโนนมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงกว่า ทำให้ไซโคลเฮกซาโนนมีขั้วสูงกว่าเตตระไฮโดรฟิวแรน จึงน่าจะช่วยให้ปฏิกิริยาการแทนที่ของนิวคลีโอไฟล์เกิดขึ้นได้ดีกว่า

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของพอลิไวนิลคลอไรด์และตัวทำละลายอินทรีย์ [51]

| **สารเคมี** | **ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)** |
|---|---|
| พอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) | 7.25 |
| เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF) | 7.58 |
| ไซโคลเฮกซาโนน (CHE) | 18.20 |
| ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) | 36.70 |

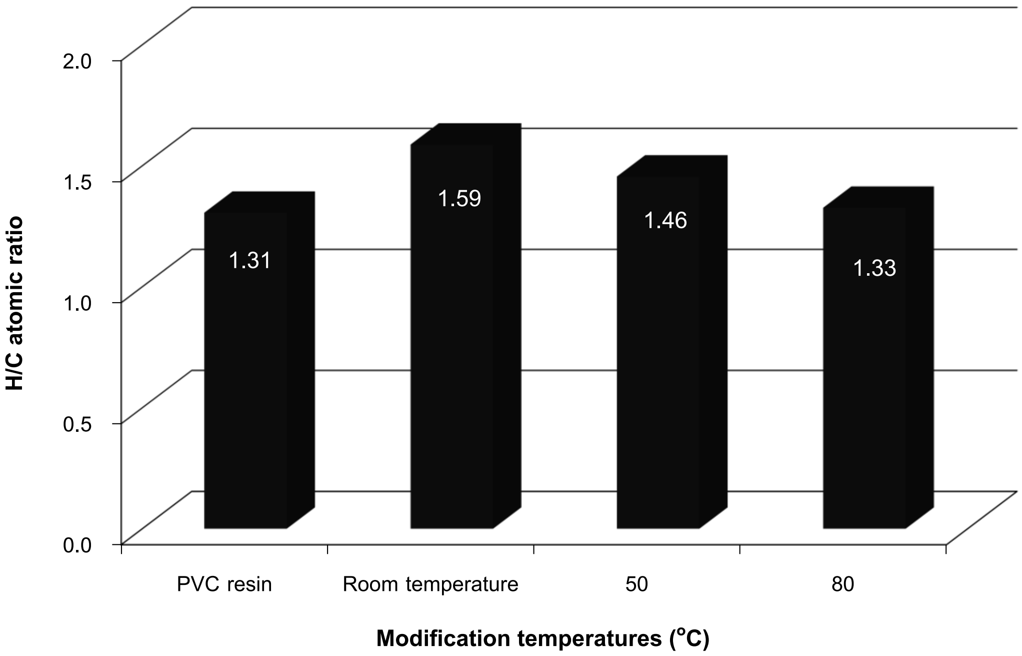
#### 4.1.3 ผลของอุณหภูมิในการดัดแปรต่อโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการดัดแปรต่อโครงสร้างของผลิตภัณฑ์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งแสดงสเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรด้วยโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งพบว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิสูงขึ้นมีความเข้มของแถบ IR ของพันธะ C-Cl ลดลง ขณะที่พบแถบ IR ของพันธะ C-S ที่จำนวนคลื่น 1020 ซม.$^{-1}$ พันธะ O=S=O ที่จำนวนคลื่น 1360 และ 1150 ซม.$^{-1}$ และพันธะ O-H ที่จำนวนคลื่น 3400 ซม.$^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่กรดซัลโฟนิก ($-SO_3H$) เพิ่มมากขึ้น ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการดัดแปรเป็นตัวแปรสำคัญที่ช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส (รูปที่ 4.4(ง)) เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการดัดแปร

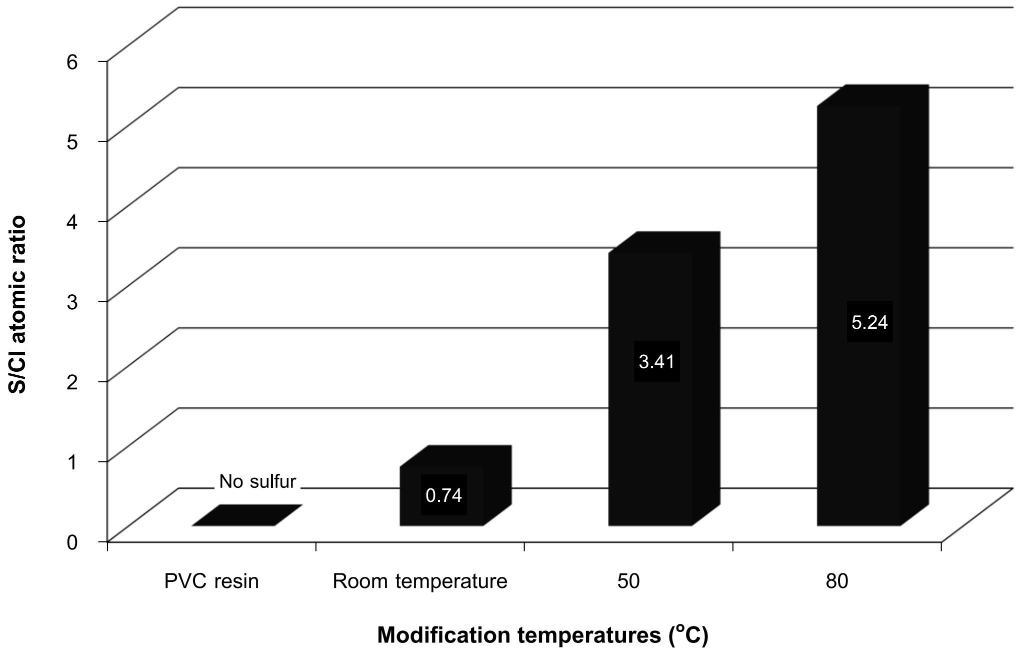



รูปที่ 4.4 สเปกตรัม FTIR ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิห้อง (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) และ 80 องศาเซลเซียส (ง)

จากการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบของ PVC และ PVC-SH ที่ดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนเป็นเวลานาน 20 ชั่วโมง (รูปที่ 4.5) พบว่ามีปริมาณของธาตุไฮโดรเจนเพิ่มมากขึ้นเมื่อพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการดัดแปร ขณะที่การดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณธาตุไฮโดรเจนลดลง สามารถอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิต่ำนั้นการดัดแปรเชิงเคมีเกิดผ่านกลไกการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์และปริมาณธาตุไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นแสดงถึงการเข้าแทนที่ของหมู่ไทออล (-SH) ซึ่งมีอะตอมไฮโดรเจนเป็นองค์ประกอบ แต่เมื่อทำการดัดแปรที่อุณหภูมิสูงขึ้น การดัดแปรจะมีแนวโน้มเกิดผ่านกลไกการกำจัดมากกว่าทำให้ปริมาณธาตุไฮโดรเจนลดลงได้




รูปที่ 4.5 ปริมาณธาตุคาร์บอนกับไฮโดรเจนในพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิต่างๆ

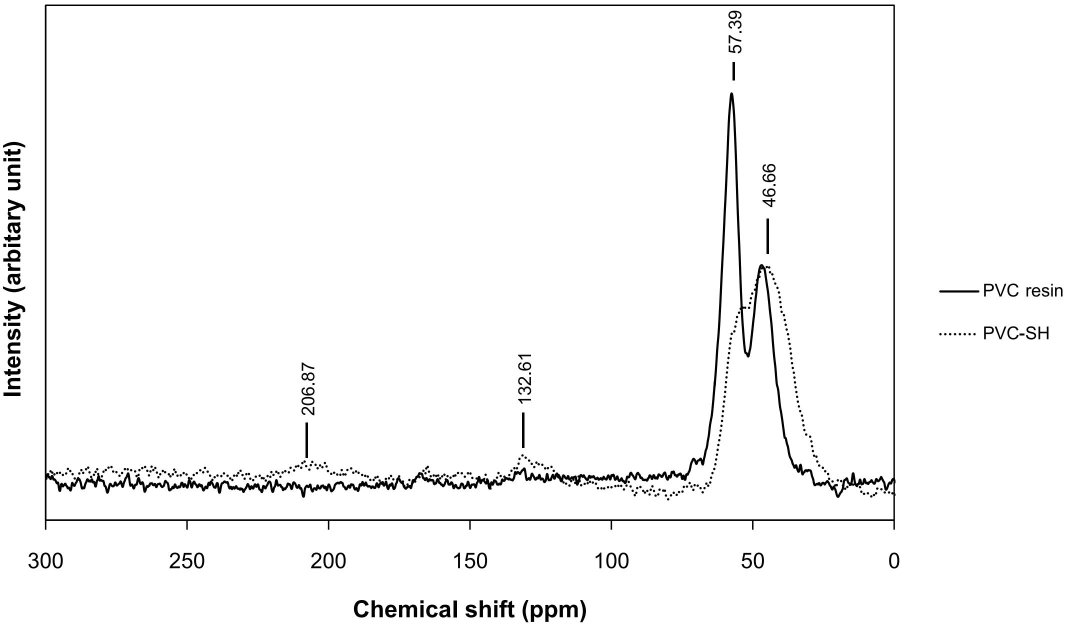



รูปที่ 4.6 อัตราส่วนโดยอะตอมของซัลเฟอร์ต่อคลอรีนในพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิต่างๆ

อย่างไรก็ดีพบว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีปริมาณซัลเฟอร์ที่มากกว่าการดัดแปรที่อุณหภูมิต่ำ จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่า PVC-SH ที่ดัดแปรที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสนั้นมีองค์ประกอบของซัลเฟอร์มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับการดัดแปรที่อุณหภูมิห้องและ 50 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราส่วนโดยอะตอมของซัลเฟอร์ต่อคลอรีนในพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรสูงถึง 5.24 เท่า ซึ่งสามารถยืนยันได้ถึงการเกิดการแทนที่อะตอมคลอรีนด้วยอะตอมซัลเฟอร์ของนิวคลีโอไฟล์และการกำจัดไฮโดรคลอริก (dehydrochlorination) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ได้

จากการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆในหัวข้อที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์คือการใช้นิวคลีโอไฟล์เป็นโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์ในตัวทำละลายไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 20 ชั่วโมง ซึ่งพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรในภาวะนี้มีองค์ประกอบของซัลเฟอร์มากที่สุด

จากการศึกษาโครงสร้างและหมู่ฟังก์ชันของ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สถานะของแข็ง ($^{13}$C-MAS Solid-state NMR) เทียบกับพอลิไวนิลคลอไรด์เริ่มต้น (รูปที่ 4.7) พบว่าความเข้มของพีคการสั่นของอะตอมคาร์บอนในพันธะ Cl-C-H ที่ chemical shift เท่ากับ 57.39 ลดลง แต่พีคการสั่นของอะตอมคาร์บอนในพันธะ C=C และ C=C=C ที่ chemical shift เท่ากับ 132.61 และ 206.87 ตามลำดับนั้นมีค่าความเข้มสูงขึ้นสามารถอธิบายได้ว่าพอลิไวนิลคลอไรด์เกิดการดัดแปรและยังเกิดปฏิกิริยาการกำจัดซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นด้วย




รูปที่ 4.7 สเปกตรัม $^{13}$C-MAS NMR ของพอลิไวนิลคลอไรด์และ PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

## 4.2 การออกซิไดส์พอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปร

จากการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆในหัวข้อ 4.1.1 – 4.1.3 ที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ทำให้ทราบถึงภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ผ่านการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ ขั้นตอนต่อไปคือการนำพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการดัดแปรด้วยภาวะข้างต้น (PVC-SH ที่ผ่านการดัดแปรในไซโคลเฮกซาโนนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส) ไปออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นต่างๆที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนหมู่ไทออลให้เป็นหมู่กรดซัลโฟนิก

จากการศึกษาการแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ออกซิไดส์ PVC-SH และวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับเพื่อหาปริมาณตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3$H (ตารางที่ 4.2) พบว่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหมาะสมในการออกซิไดส์ที่สุดเท่ากับ 6 โมลาร์เนื่องจากให้ปริมาณตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3$H มากที่สุดถึง 2.83 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็ง อีกทั้งพบว่าที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 6 โมลาร์พอลิเมอร์ดัดแปรที่ได้มีปริมาณตำแหน่งกรดน้อยมาก สามารถอธิบายได้ว่าความ

เข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่น้อยนั้นไม่สามารถออกซิไดส์หมู่ไทออลในพอลิเมอร์ดัดแปรได้หมด ส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3$H มีน้อย

อย่างไรก็ตาม การใช้สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีความเข้มข้นสูงจะส่งผลต่อตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3$H อย่างชัดเจน พบว่ามีปริมาณตำแหน่งกรดลดลงเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายที่มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นมากเกินไปทำให้เกิดการตัดสายโซ่พอลิเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปร ซึ่งส่งผลให้ปริมาณตำแหน่งกรดและร้อยละน้ำหนักของแข็งคงเหลือใน PVC-$SO_3$H ลดลง

ตารางที่ 4.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ออกซิไดส์ PVC-SH ต่อปริมาณตำแหน่งกรดใน PVC-$SO_3$H

| ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (โมลาร์) | ปริมาณตำแหน่งกรด ($meq_{H+}/g_{solid}$) | น้ำหนักของแข็งคงเหลือ |
|---|---|---|
| **3.0** | 0.15 | 99.0% |
| **4.5** | 0.16 | 94.4% |
| **5.0** | 1.15 | 93.3% |
| **5.5** | 1.27 | 92.7% |
| **6.0** | 2.83 | 87.1% |
| **7.5** | 1.16 | 69.0% |
| **9.15 (สารละลายเข้มข้น 30%)** | 1.00 | 64.0% |

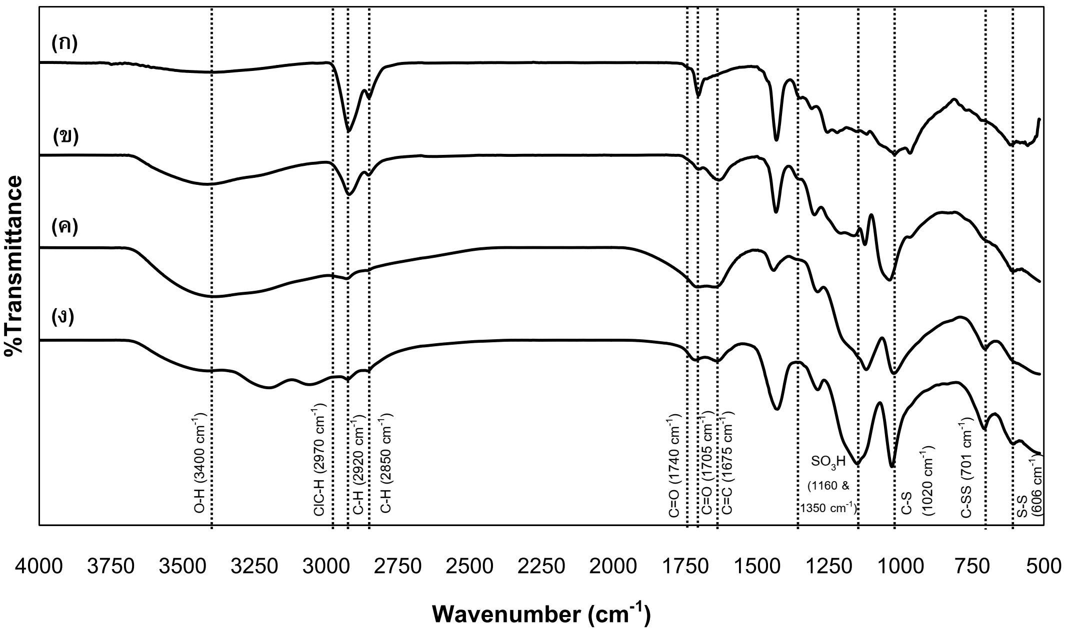
จากการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ผ่านการออกซิไดส์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยเทคนิค FTIR (รูปที่ 4.8) พบว่า PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 4.5 โมลาร์ (รูปที่ 4.8(ก)) มีความเข้มของแถบ IR ของพันธะ C-S ที่จำนวนคลื่น 1020 ซม.$^{-1}$ พันธะ O=S=O ที่จำนวนคลื่น 1360 และ 1150 ซม.$^{-1}$ และพันธะ O-H ที่จำนวนคลื่น 3400 ซม.$^{-1}$ ซึ่งเป็นลักษณะเอกลักษณ์ของหมู่กรดซัลโฟนิกน้อยที่สุด แต่ PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 6.0 และ 7.5 โมลาร์มีความเข้มของแถบพันธะดังกล่าวใกล้เคียงกันมาก สามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ

สารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ทำให้หมู่ไทออลในพอลิไวนิลคลอไรด์ดัดแปรถูกออกซิไดส์เป็นหมู่กรดซัลโฟนิกได้มากขึ้นเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ก่อนผ่านการออกซิไดส์ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าการออกซิไดส์ทำให้หมู่ไทออลใน PVC-SH ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่กรดซัลโฟนิก

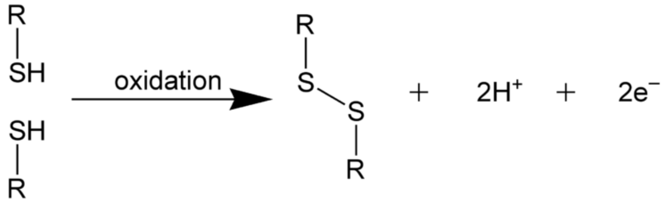
อีกทั้งยังพบว่า PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 6.0 และ 7.5 โมลาร์มีความเข้มของแถบ IR ของพันธะ C-H ที่จำนวนคลื่น 2850 และ 2920 ซม.$^{-1}$ ซึ่งเป็นแถบพันธะของสายโซ่หลักของพอลิไวนิลคลอไรด์ลดลงเมื่อเทียบกับ PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 4.5 โมลาร์ เนื่องมาจากว่าความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่สูงไปทำลายสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ ซึ่งสามารถยืนยันผลการทดลองจากตารางที่ 4.2 ได้ด้วยน้ำหนักของแข็งคงเหลือ และจากการศึกษาความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีผลต่อ PVC-$SO_3$H พบว่าความเข้มข้นที่เหมาะสมในการออกซิไดส์ PVC-SH มากที่สุดคือความเข้มข้น 6.0 โมลาร์

อย่างไรก็ตามมีความเป็นไปได้ว่าหมู่กรดที่เกิดขึ้นอาจไม่ใช่หมู่กรดซัลโฟนิกทั้งหมด ทั้งนี้เนื่องจากว่าพบพันธะของหมู่ฟังก์ชันอื่น เช่น พันธะ C=O และ O-H ที่จำนวนคลื่น 1740 และ 3040 ซม.$^{-1}$ ตามลำดับ โดยหมู่กรดชนิดอื่นที่อาจเกิดขึ้นได้ระหว่างกระบวนการออกซิไดส์นี้ เช่น หมู่กรดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น เนื่องจากไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นสารออกซิไดส์ที่รุนแรง อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่พอลิเมอร์และการออกซิไดส์ไปพร้อมกัน ส่งผลให้มีหมู่คาร์บอนิล (C=O) เกิดขึ้น

นอกจากนี้ในรูปที่ 4.8 ยังพบแถบ IR ของพันธะ S-S ที่จำนวนคลื่น 606 ซม.$^{-1}$ และพันธะ C-SS ที่จำนวนคลื่น 701 ซม.$^{-1}$ ใน PVC-$SO_3$H ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 6.0 และ 7.5 โมลาร์มีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับ PVC-SH โดยพันธะดังกล่าวเกิดจากปฏิกิริยาการออกซิไดส์แบบรวม (oxidative coupling reaction) ของหมู่ไทออลใน PVC-SH เปลี่ยนเป็นหมู่ไดซัลไฟด์ (R-S-S-R’) (รูปที่ 4.9) ทำให้ PVC-$SO_3$H มีความแข็งมากขึ้น

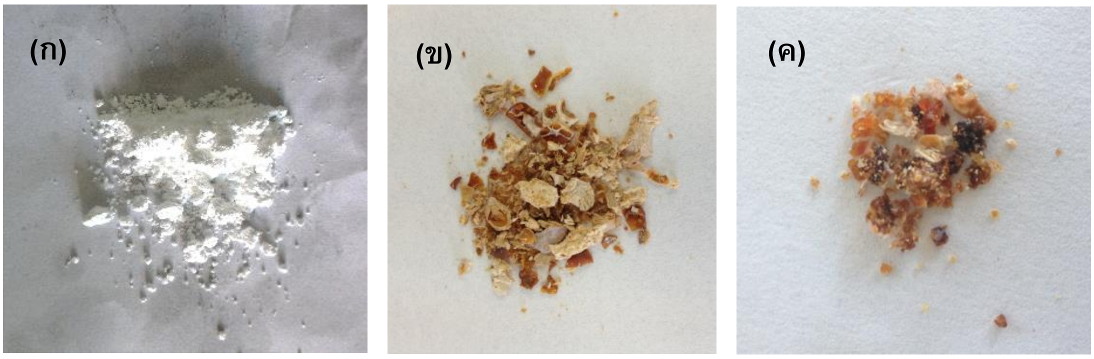



รูปที่ 4.8 สเปกตรัม FTIR ของ PVC-SH (ก) และ PVC-$SO_3H$ ที่ออกซิไดส์ด้วยสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 4.5 โมลาร์ (ข) 6.0 โมลาร์ (ค) และ 7.5 โมลาร์ (ง)



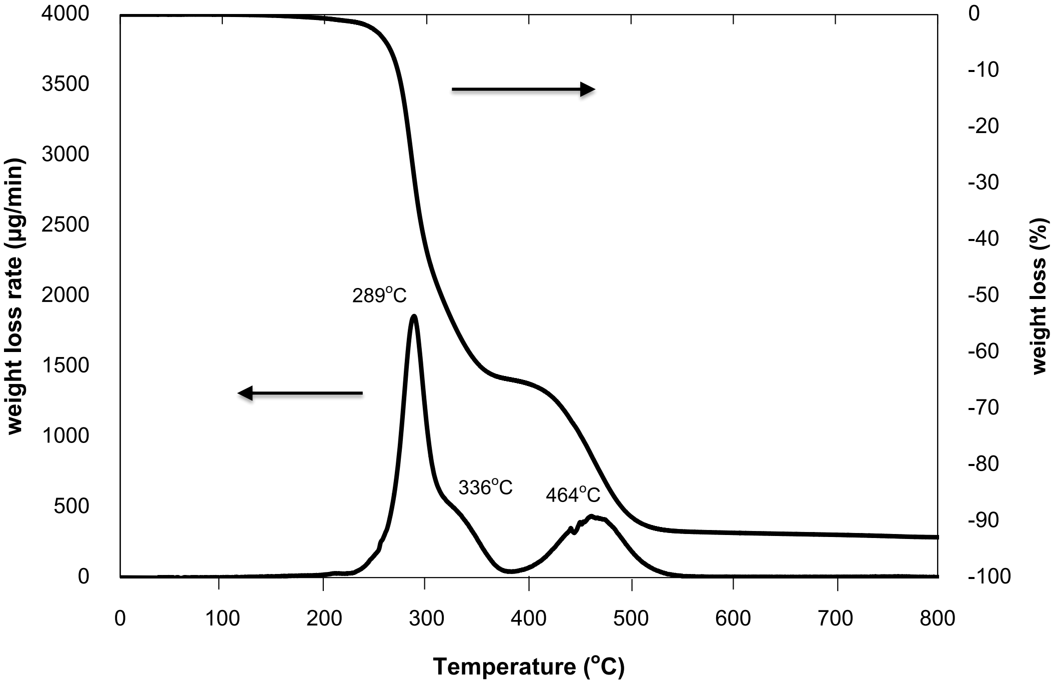

รูปที่ 4.9 ปฏิกิริยาออกซิไดส์แบบรวม (oxidative coupling reaction) ของหมู่ไทออล [52]

จากการศึกษาลักษณะทางกายภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์ก่อนและหลังผ่านการออกซิไดส์พบว่าลักษณะทางกายภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่ได้แตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดย PVC-$SO_3H$ มีความแข็งและขนาดเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งสีของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับ PVC-SH สามารถอธิบายได้ว่าน่าจะเกิดปฏิกิริยาการดัดแปรผ่านการออกซิไดส์แบบรวมจนทำให้โครงสร้างเปลี่ยนแปลง อีกทั้งยังพบว่าสีของพอลิเมอร์ที่ได้บางส่วนมีความเข้มมากขึ้นซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาการออกซิไดส์แบบรวมดังรูปที่ 4.9 เช่นกัน

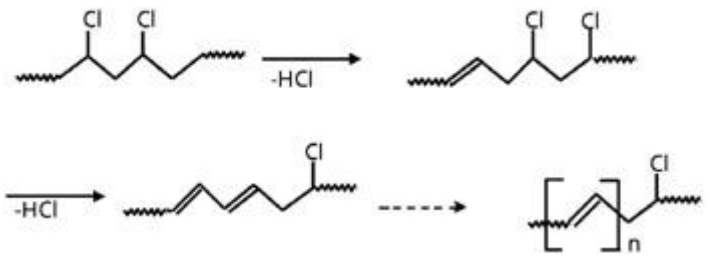



รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายของพอลิไวนิลคลอไรด์ (ก) PVC-SH (ข) และ PVC-$SO_3H$ (ค)

รูปที่ 4.11 แสดงรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ พบว่าพอลิไวนิลคลอไรด์มีพฤติกรรมการสูญเสียน้ำหนัก 2 ขั้นตอนโดยขั้นตอนแรกเป็นการกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (dehydrochlorination) ออกจากสายโซ่ของพอลิไวนิลคลอไรด์พร้อมกับการเกิดพันธะคู่ขึ้นมาในช่วงอุณหภูมิ 200 – 360 องศาเซลเซียสดังกลไกในรูปที่ 4.12 และขั้นตอนสุดท้ายเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 420 – 520 องศาเซลเซียสเป็นการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอนและพันธะคู่ที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์ [53]

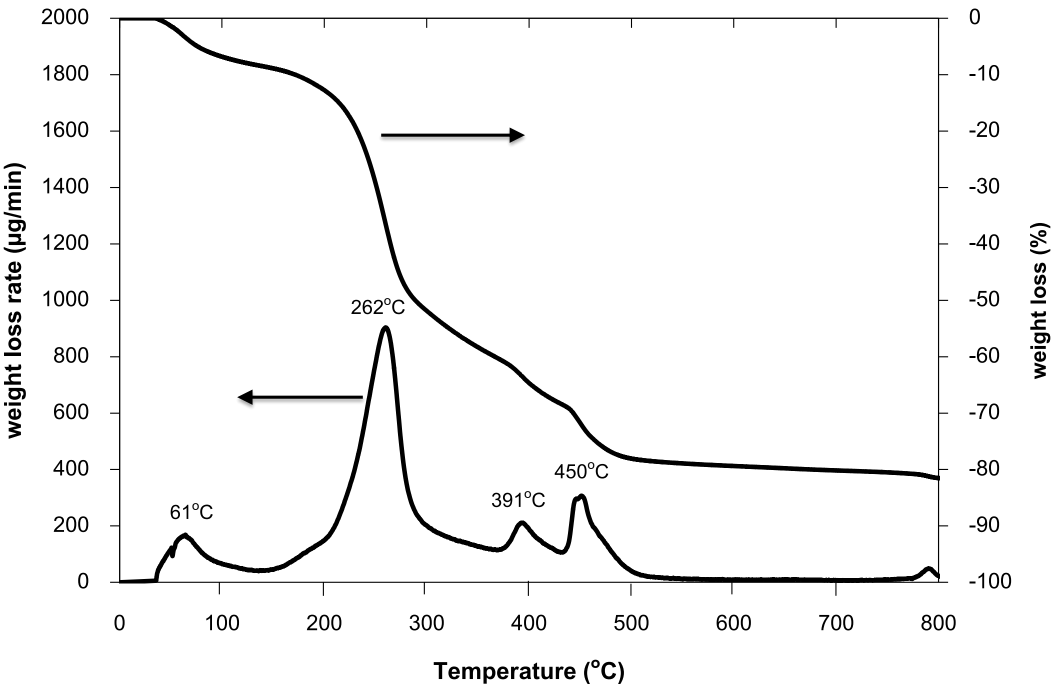



รูปที่ 4.11 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์




รูปที่ 4.12 การกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (dehydrochlorination) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ [54]

รูปที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อนของ PVC-$SO_3H$ ด้วยเทคนิค TGA ภายใต้ภาวะบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนและอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนมีทั้งหมด 4 ขั้นตอน โดยการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักในขั้นตอนแรกเกิดขึ้นช่วงอุณหภูมิ 50 – 100 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสูญเสียความชื้นและสารที่กลายเป็นไอง่าย เช่น ตัวทำละลายอินทรีย์และหมู่ฟังก์ชันที่สลายตัวได้ง่าย เช่น หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น ขั้นที่สองเป็นการกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (dehydrochlorination) ออกจากสายโซ่ของ PVC-$SO_3H$ พร้อมกับการเกิดพันธะคู่ขึ้นที่อุณหภูมิ 200 – 360 องศาเซลเซียส ขั้นที่สามคือการสลายตัวของหมู่กรดซัลโฟนิกที่อุณหภูมิ 360 – 420 องศาเซลเซียสและขั้นสุดท้ายเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 400 – 520 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอน (char) และพันธะคู่ที่เหลืออยู่ในพอลิเมอร์




รูปที่ 4.13 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)

จากรูปที่ 4.11 และ 4.13 ยังพบว่าขั้นตอนของการสูญเสียน้ำหนักทางความร้อนช่วงอุณหภูมิ 150 – 360 องศาเซลเซียสซึ่งเกิดการกำจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ออกจากสายโซ่ของพอลิเมอร์ใน PVC-$SO_3$H มีปริมาณการสูญเสียน้ำหนักที่ต่ำกว่าพอลิไวนิลคลอไรด์เนื่องจากกระบวนการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ทำให้ปริมาณอะตอมคลอรีนลดลงและเกิดพันธะ C=C ขึ้นในสายโซ่พอลิเมอร์ขึ้นมา ซึ่งเป็นการยืนยันว่าเกิดปฏิกิริยาการกำจัดอะตอมของคลอรีนในสายโซ่พอลิไวนิลคลอไรด์

จากรูปที่ 4.13 ยังพบว่า PVC-$SO_3$H มีปริมาณกาก (residue) ที่เหลือจากการสลายตัวทางความร้อนอยู่ร้อยละ 18.37 โดยน้ำหนักซึ่งมากกว่าพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เหลือเพียงร้อยละ 7.14 โดยน้ำหนัก ที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่ากระบวนการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันกรดขึ้นมา เมื่อได้รับความร้อนจะเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ได้เป็นกากของสารประกอบโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น

## 4.3 การศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ทั้ง Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ ก่อนนำไปใช้เร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนการบวมตัว (swell ratio: R) ของพอลิไวนิลคลอไรด์ Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ ในสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | อัตราส่วนการบวมตัวในสารตั้งต้นชนิดต่าง ๆ (R) | | |
|---|---|---|---|
| | เอทานอล | กรดออกทาโนอิก | 2-เอทิล-1-เฮกซานอล |
| **PVC resin** | 0.049 | 0.039 | 0.036 |
| **Amberlyst®15** | 0.713 | 1.078 | 1.014 |
| **PVC-$SO_3H$** | 1.667 | 0.468 | 0.342 |

การศึกษาการบวมตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปแช่ในสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพื่อทดสอบการดูดซับสารตั้งต้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จากตารางที่ 4.3 เป็นการทดสอบการบวมตัวของพอลิไวนิลคลอไรด์และตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3H$) ในสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันทั้งสามชนิดคือกรดออกทาโนอิก เอทานอลและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ทั้งนี้การศึกษาการบวมตัวในกรดลอริกไม่สามารถทำการทดลองได้เนื่องจากว่าที่ภาวะการทดสอบนั้นกรดลอริกมีสถานะเป็นของแข็ง ซึ่งจากผลการทดสอบพบว่า PVC-$SO_3H$ เกิดการบวมตัวในเอทานอลได้มากที่สุดเท่ากับ 1.667 และบวมตัวใน 2-เอทิล-1-เฮกซานอลได้น้อยที่สุดซึ่งเท่ากับ 0.342 โดยเอทานอลเป็นสารที่มีความเป็นขั้วสูงในขณะที่ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลเป็นแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวจึงมีความเป็นขั้วที่ต่ำ การที่ผลการทดสอบเป็นเช่นนี้น่าจะมีเหตุผลมาจากความเป็นขั้วที่สูงของ PVC-$SO_3H$ จึงทำให้บวมตัวในสารที่มีขั้วสูงอย่างเอทานอลได้มาก ซึ่งสามารถยืนยันได้ถึงกระบวนการดัดแปรทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์เกิดหมู่ฟังก์ชันกรดที่มีขั้วสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ PVC เริ่มต้น อีกทั้งยังพบว่า

ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 เกิดการบวมตัวได้ดีในสารที่มีขั้วต่ำ เช่น กรดออกทาโนอิกและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล และบวมตัวได้น้อยในสารที่มีขั้วสูงอย่างเอทานอลด้วย

## 4.4 การศึกษาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ด้วยพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H)

ในหัวข้อนี้เป็นการศึกษาการใช้พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3$H) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้าชนิด Amberlyst®15

ตารางที่ 4.4 ปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่หาโดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ

| ตัวเร่งปฏิกิริยา | ชนิด | ปริมาณตำแหน่งกรด (มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็ง) |
|---|---|---|
| **Amberlyst® 15** | เกรดการค้า (commercial grade) | 4.42 |
| **PVC-$SO_3$H** | จากงานวิจัยนี้ | 2.83 |

จากตางที่ 4.4 เป็นการหาปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ พบว่า Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3$H มีปริมาณตำแหน่งกรดที่ต่างกัน โดยใน Amberlyst®15 มีปริมาณตำแหน่งกรดสูงถึง 4.42 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็งซึ่งมากกว่า PVC-$SO_3$H ที่มีปริมาณตำแหน่งกรด 2.83 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็ง

### 4.4.1 เอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล

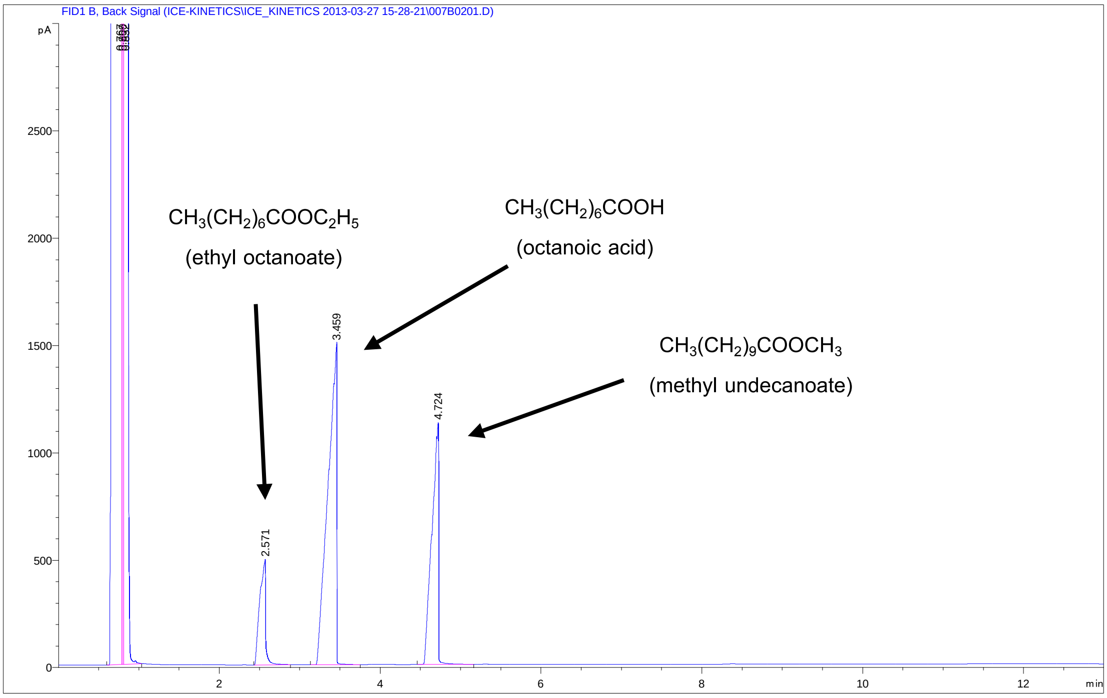
ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล แสดงได้ดังสมการเคมีด้านล่าง

$$CH_3(CH_2)_6COOH + C_2H_5OH \xrightleftharpoons{H^+} CH_3(CH_2)_6COOC_2H_5 + H_2O$$

(octanoic acid) (ethanol) (ethyl octanoate)

#### 4.4.1.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

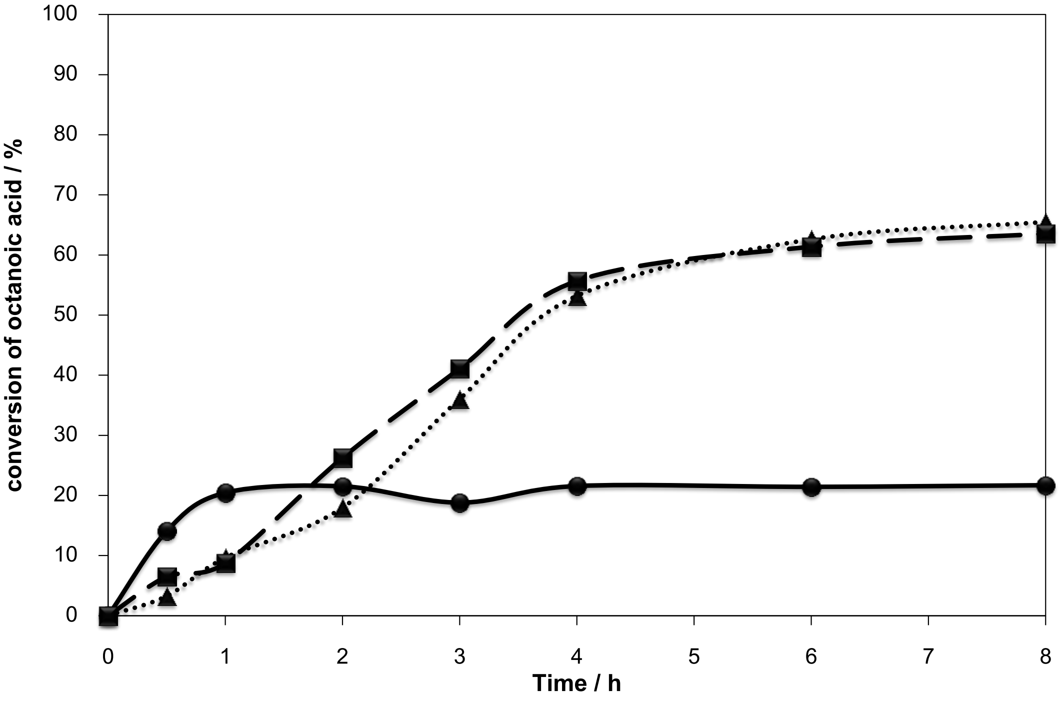
โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล (รูปที่ 4.14) พบพีคหลัก 2 พีคคือที่เวลา 2.6 และ 3.5 นาทีซึ่งเป็นพีคของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ (เอทิลออกทาโนเอต) และกรดออกทาโนอิกตามลำดับ โดยมีพีคของสารมาตรฐานภายใน (internal standard) คือเมทิลอันเดคาโนเอตขึ้นที่เวลา 4.7 นาที



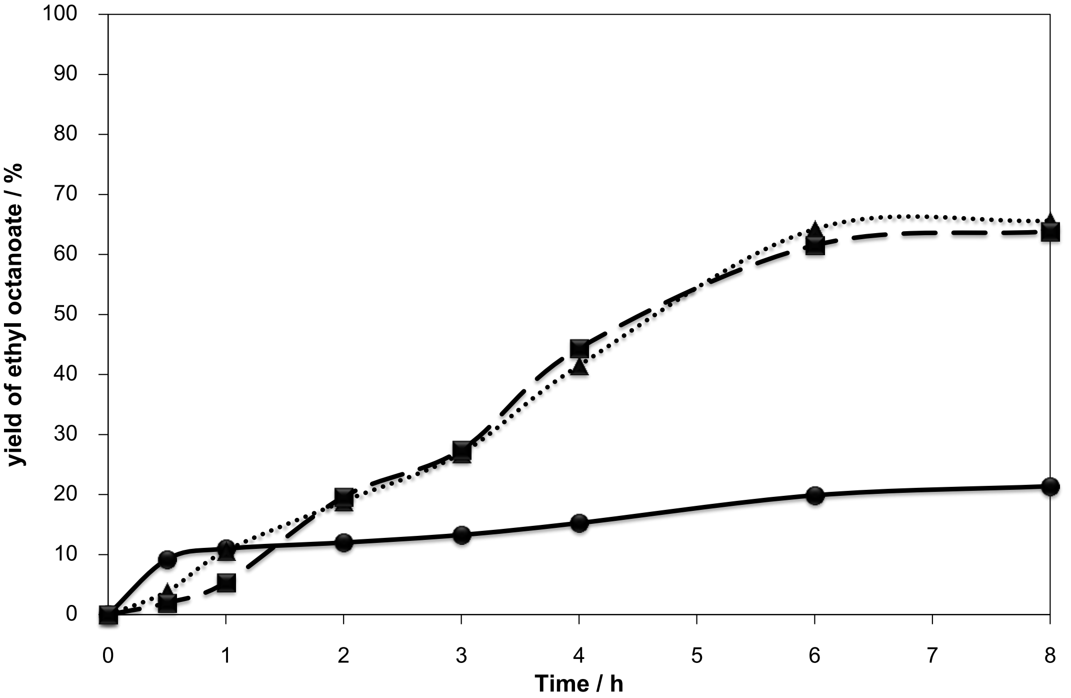

รูปที่ 4.14 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอล

การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบของกรดออกทาโนอิกและเอทิลออกทาโนเอต โดยการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารทั้งหมด 6 ค่าและวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ พบว่าเส้นโค้งสอบเทียบของสารทั้งสองมีลักษณะเป็นเส้นตรงและมีค่าอาร์สแควร์ ($R^2$) มากกว่า 0.9 ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข.

**4.4.1.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**




รูปที่ 4.15 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)

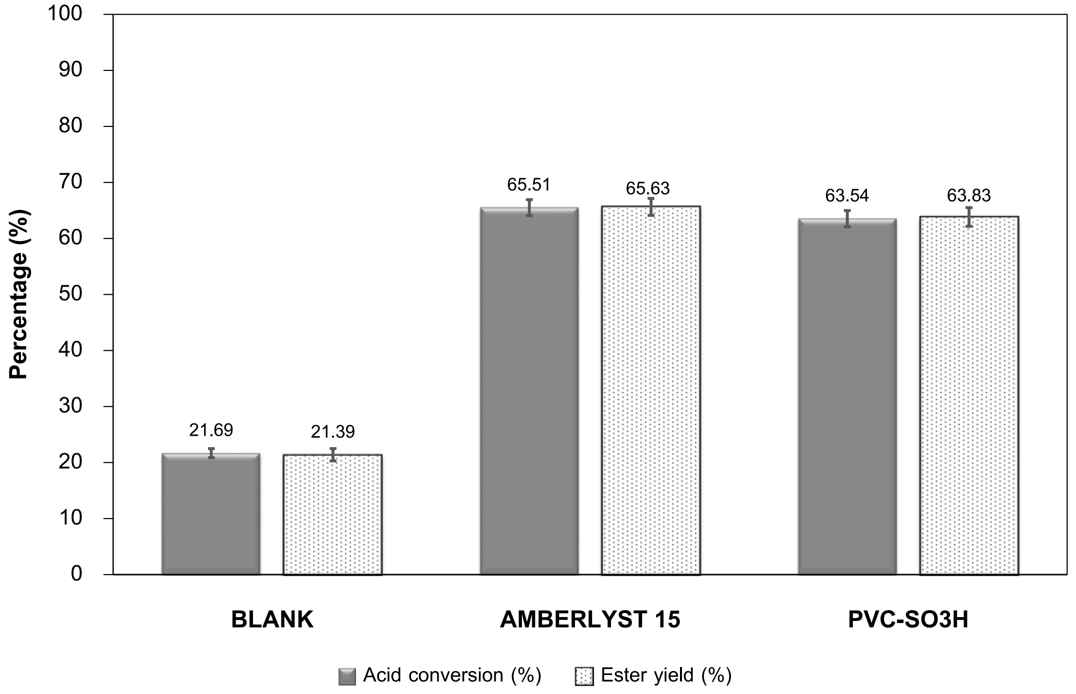



รูปที่ 4.16 ร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)

รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่เวลาต่างๆในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีร้อยละการเปลี่ยนของกรดเพิ่มขึ้นตามเวลาแต่คงที่เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง แต่ในกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าในช่วงแรกมีร้อยละการเปลี่ยนของกรดที่ช้ามากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ร้อยละการเปลี่ยนของกรดจะเพิ่มสูงขึ้นหลังจากเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมงจนกระทั่งคงที่ที่เวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง ที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นเจอกันและทำปฏิกิริยากันได้ทันที แต่ว่ากรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นต้องเกิดการถ่ายโอนมวลสารของสารตั้งต้นไปสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนจึงทำให้ในช่วงแรกเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่า

เมื่อเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในภาวะที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงกว่าภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างชัดเจน เนื่องจากว่าโดยธรรมชาติของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันต้องการกรดหรือโปรตอนในระบบเพื่อให้ปฏิกิริยา

ดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นการเพิ่มปริมาณกรดหรือโปรตอนในระบบทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นจึงทำให้การเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกเพิ่มขึ้น




รูปที่ 4.17 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอต ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$

รูปที่ 4.17 เปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอต พบว่าในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตน้อยที่สุดคือเท่ากับ 21.69 และ 21.39 ตามลำดับ แต่เมื่อมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดทั้ง Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน อีกทั้งยังพบว่าในระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 มีร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของเอทิลออกทาโนเอตสูงกว่าการใช้ PVC-$SO_3H$ เล็กน้อย เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดใน Amberlyst®15 ที่สูงกว่า PVC-$SO_3H$

**4.4.2 เอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล**

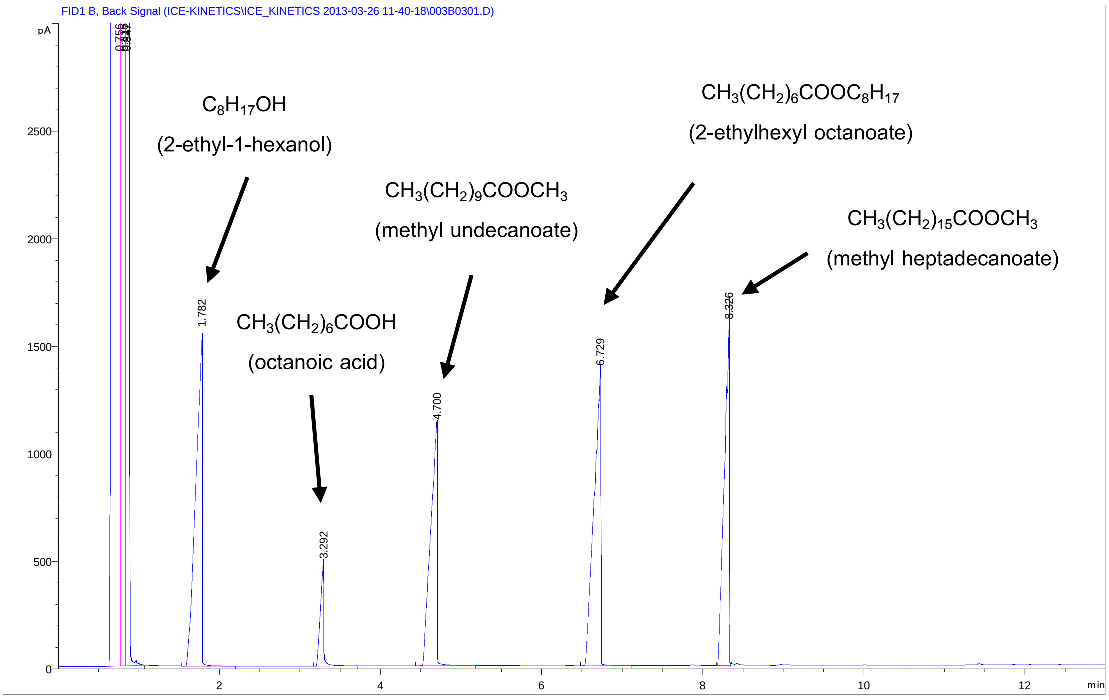
ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลนั้นแสดงได้ดังสมการเคมี

$$CH_3(CH_2)_6COOH + C_8H_{17}OH \underset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3(CH_2)_6COOC_8H_{17} + H_2O$$

(octanoic acid) (2-ethyl-1-hexanol) (2-ethylhexyl octanoate)

**4.4.2.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์**

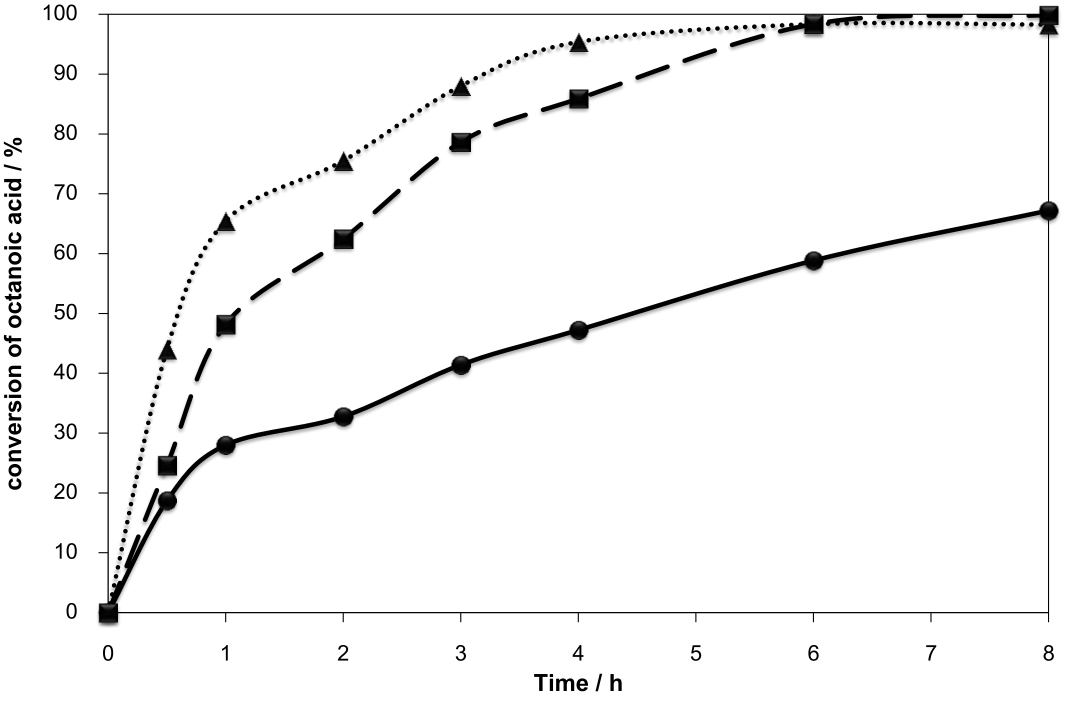
โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (รูปที่ 4.18) พบพีคหลัก 3 พีคคือที่เวลา 1.8 และ 3.3 นาทีซึ่งเป็นพีคของ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลและกรดออกทาโนอิกตามลำดับ และพีคของผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ (2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอต) ที่ 6.8 นาที อีกทั้งยังพบพีคของสารมาตรฐานภายใน (internal standard) ทั้งสองชนิดคือเมทิลอันเดคาโนเอตขึ้นที่เวลา 4.7 นาทีและเมทิลเฮปตะเดคาโนเอตที่เวลา 8.3 นาที



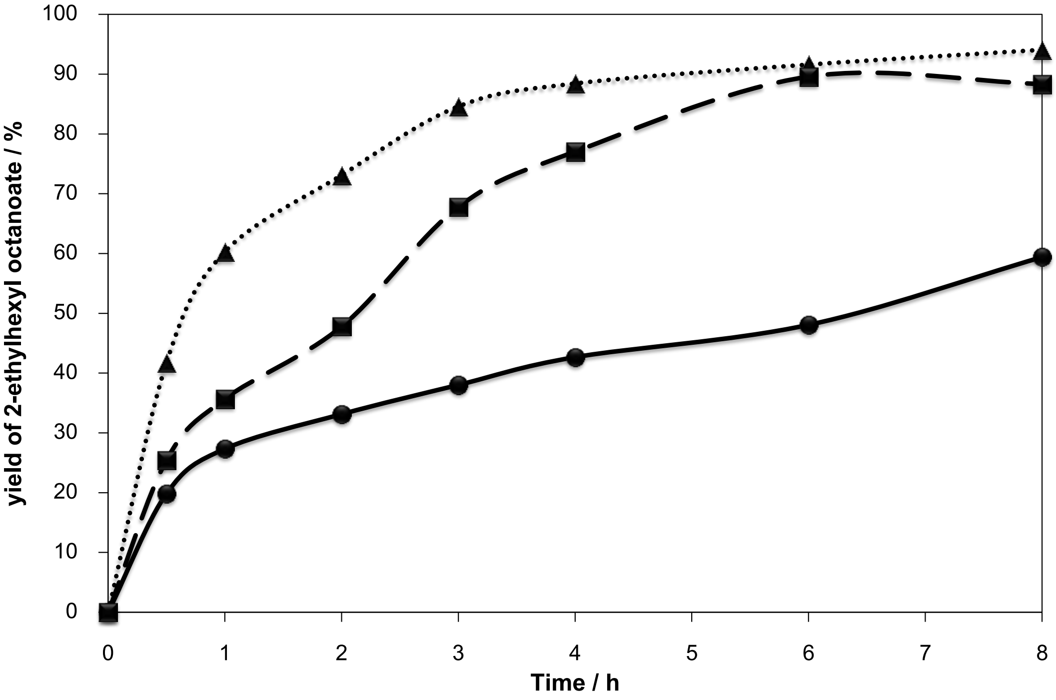

รูปที่ 4.18 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล

ในการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในปฏิกิริยานี้ใช้เส้นโค้งสอบเทียบเดิมแต่การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล จำเป็นต้องสร้างเส้นโค้งสอบเทียบของ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลขึ้นมา พบว่าเส้นโค้งสอบเทียบมีลักษณะเป็นเส้นตรงและมีค่าอาร์สแควร์ ($R^2$) มากกว่า 0.9 ดังแสดงในภาพผนวก ข.

**4.4.2.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**

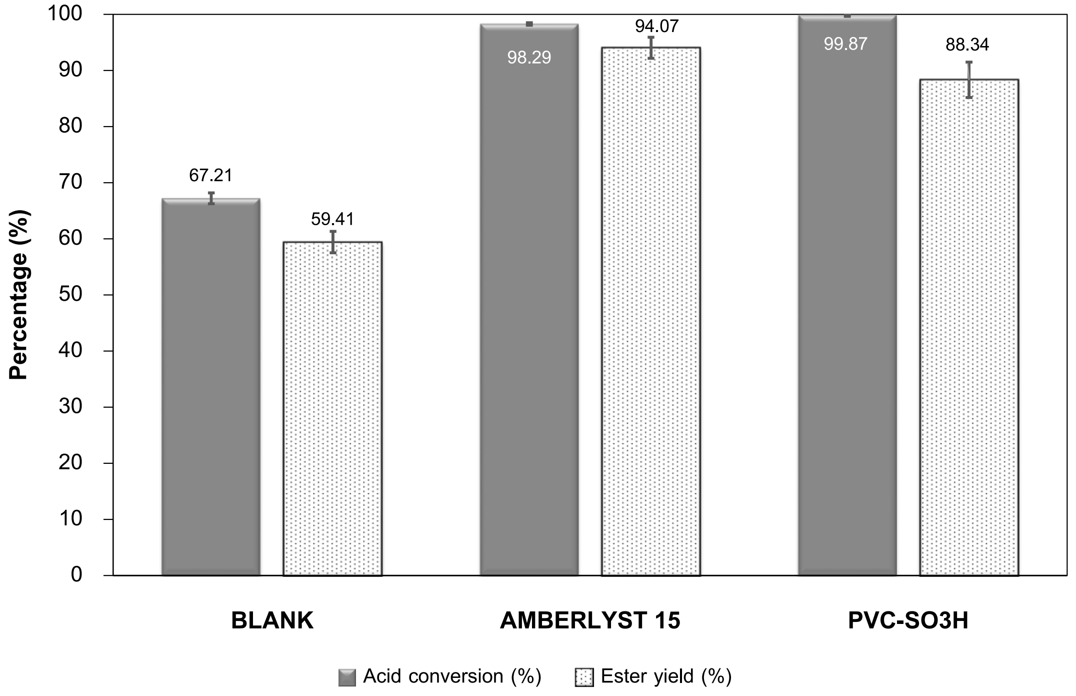



รูปที่ 4.19 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)




รูปที่ 4.20 ร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)

รูปที่ 4.19 และ 4.20 แสดงร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่เวลาต่างๆ ในภาวะที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า Amberlyst®15 เร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วมากในช่วงแรกที่เวลาไม่เกิน 1 ชั่วโมงโดยสังเกตจากกราฟแสดงร้อยละการเปลี่ยนของสารตั้งต้นและร้อยละผลได้ที่ชันมากที่สุดซึ่งแตกต่างจากในกรณี PVC-$SO_3H$ ที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกช้ากว่าแต่หลังจากนั้นมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนจนกระทั่งที่เวลา 6 ชั่วโมง พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกที่เวลา 8 ชั่วโมงมีค่าใกล้เคียงกับการใช้ Amberlyst®15 ซึ่งเท่ากับ 98.29 ที่เป็นเช่นนี้สามารถอธิบายได้ว่า PVC-$SO_3H$ บวมตัวในสารตั้งต้นได้น้อยกว่า Amberlyst®15 ส่งผลต่อการถ่ายโอนมวลสารไปยังพื้นผิวของ PVC-$SO_3H$ เกิดได้ยากกว่า Amberlyst®15 จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกช้ากว่า




รูปที่ 4.21 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$

รูปที่ 4.21 เปรียบเทียบการเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอต พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตสูงกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อใช้ PVC-$SO_3H$ พบว่ากรดออกทาโนอิกสามารถเปลี่ยนไปเป็นสารตั้งต้นได้เกือบทั้งหมด (มากกว่าร้อยละ 99) เช่นเดียวกับการใช้ Amberlyst®15 และเมื่อพิจารณาถึงร้อยละผลได้ของ 2-เอทิลเฮกซิลออกทาโนเอตในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดพบว่ามีค่าใกล้เคียงกันที่ 94.07 และ 88.34 เมื่อใช้ Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ ตามลำดับ สามารถสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองชนิดนี้ใกล้เคียงกันมาก ถึงแม้จะมีปริมาณตำแหน่งกรดที่แตกต่างกันก็ตาม

**4.4.3 เอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล**

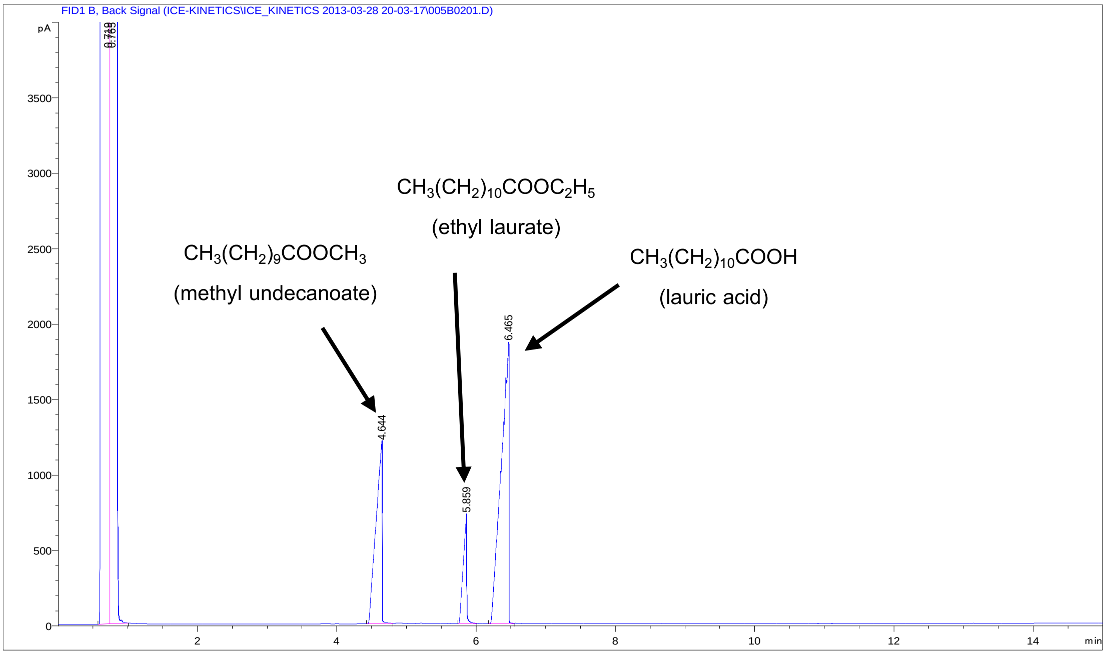
ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดลอริกกับเอทานอลนั้น แสดงได้ดังสมการเคมี

$$CH_3(CH_2)_{10}COOH + C_2H_5OH \underset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3(CH_2)_{10}COOC_2H_5 + H_2O$$

(lauric acid) (ethanol) (ethyl laurate)

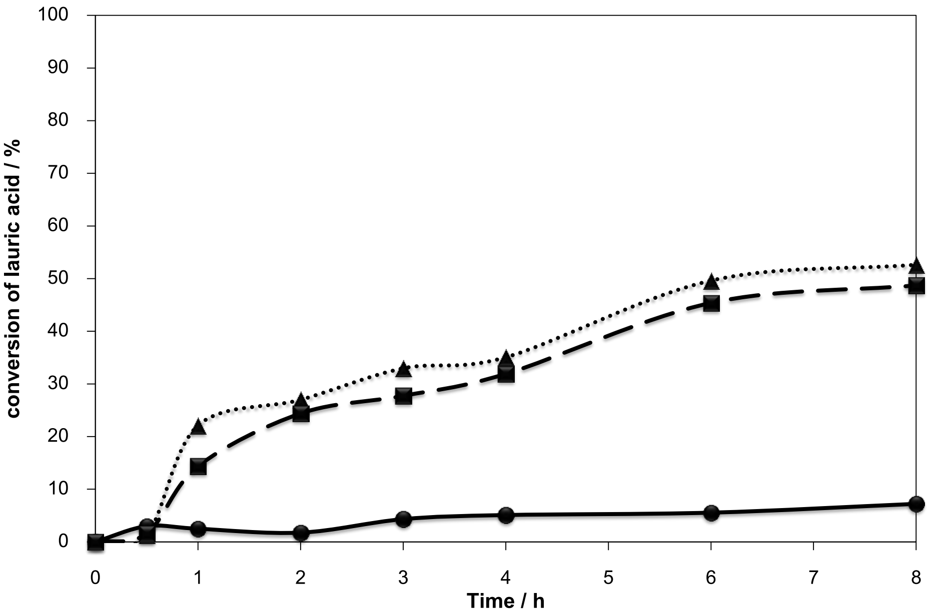
**4.3.3.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์**

จากรูปที่ 4.22 แสดงโครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล พบว่าพีคหลักที่เวลา 6.5 นาทีและพีคของสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ (เอทิลลอเรต) ที่เวลา 5.9 นาที นอกจากนี้ยังพบพีคของสารมาตรฐานภายใน (internal standard) คือเมทิลอันเดคาโนเอตขึ้นที่เวลา 4.7 นาที โดยพบว่าพีคทั้งหมดสามารถแยกออกจากกันได้ดีและภาวะที่ใช้ทดสอบมีความเหมาะสมในการนำไปใช้ และในการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกในปฏิกิริยานี้ใช้เส้นโค้งสอบเทียบของกรดลอริกและการคำนวณร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ใช้เส้นโค้งสอบเทียบของคือเอทิลโดเดคาโนเอตหรือเอทิลลอเรต (ภาคผนวก ข.) ซึ่งจากเส้นโค้งสอบเทียบทั้งสองพบว่ามีลักษณะเป็นเส้นตรงและมีค่าอาร์สแควร์ ($R^2$) มากกว่า 0.9 ทั้งคู่

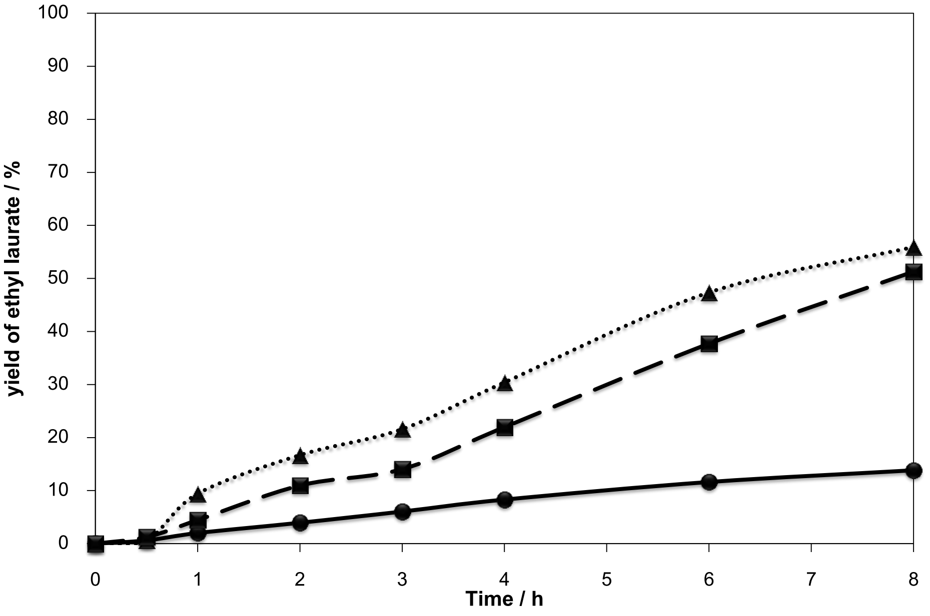



รูปที่ 4.22 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอล

**4.4.3.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน**



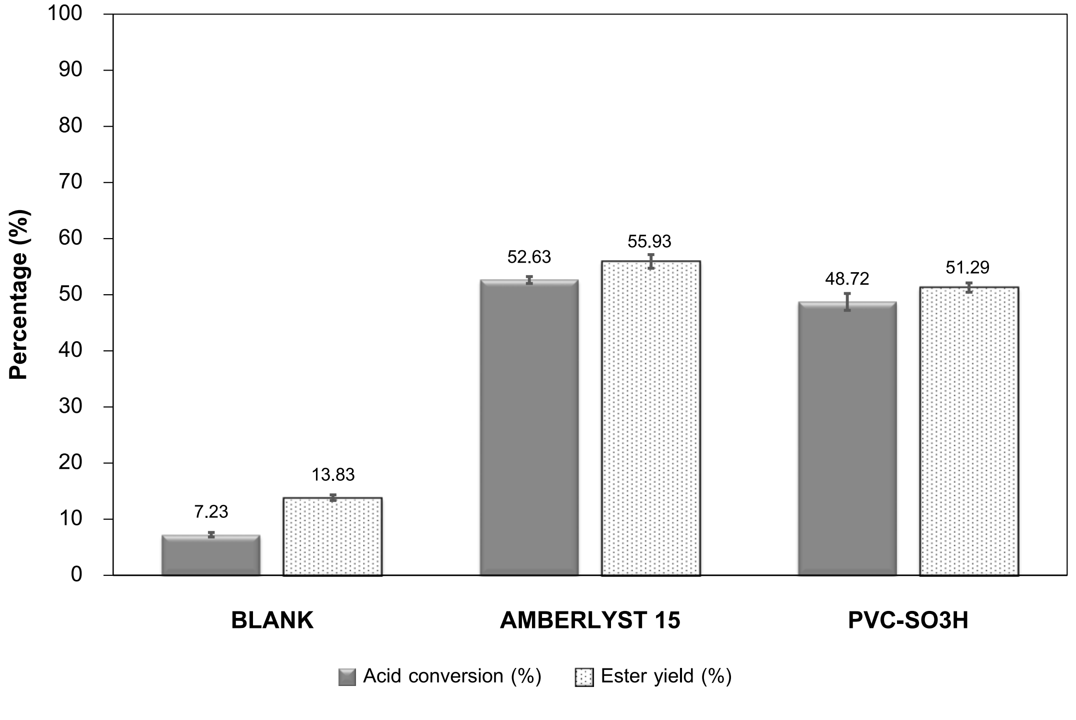

รูปที่ 4.23 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)




รูปที่ 4.24 ร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (●) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 (▲) และ PVC-$SO_3H$ (■)

จากรูปที่ 4.23 และ 4.24 แสดงถึงร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดลอริกกับเอทานอลที่เวลาต่าง ๆในภาวะที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นปฏิกิริยาจะค่อย ๆดำเนินไปอย่างช้า ๆและเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 6 ชั่วโมงที่ร้อยละการเปลี่ยน 5.55 ซึ่งมีร้อยละการเปลี่ยนต่ำกว่าปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นคู่อื่น เนื่องมาจากว่ากรดลอริกเป็นกรดคาร์บอกซิลิกที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมมากกว่ากรดออกทาโนอิก ทำให้อุณหภูมิในการดำเนินการที่ 120 องศาเซลเซียสไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนต่ำกว่าสารตั้งต้นคู่อื่น

ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด พบว่าในช่วงแรกที่เวลาไม่เกิน 0.5 ชั่วโมง อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ช้ากว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่เมื่อเวลาผ่านไปจนถึง 1 ชั่วโมงพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและต่อเนื่อง ซึ่งก็น่ามีสาเหตุจากการถ่ายโอนมวลสารไปยังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น




รูปที่ 4.25 ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลา 8 ชั่วโมงในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$

รูปที่ 4.25 แสดงถึงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดลอริกกับเอทานอลต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรต พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตสูงกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตเท่ากับ 7.23 และ 13.83 ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตสูงถึง 52.63 และ 55.93 ตามลำดับ และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตมีค่าสูงที่สุด ส่วนการใช้ PVC-$SO_3H$ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกและร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตรองลงมา สามารถอธิบายได้ว่า PVC-$SO_3H$ สามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดลอริกและเอทานอลได้เทียบเคียงกับ Amberlyst®15 แต่ที่ค่าร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้แตกต่างกันก็เพราะผลจากปริมาณตำแหน่งกรดที่ต่างกันในตัวเร่งปฏิกิริยา

# บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้สามารถดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ให้มีหมู่กรดซัลโฟนิกได้โดยอาศัยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ที่อะตอมคลอรีนด้วยโซเดียมไฮโดรซัลไฟด์และตัวทำละลายไซโคลเฮกซาโนนภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรงที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสนาน 20 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน

พอลิไวนิลที่ผ่านการดัดแปรแล้วเรียกว่า “พอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก” และจากวิธีการไทเทรตย้อนกลับโดยใช้สารละลายโซเดียมคลอไรด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถยืนยันผลได้ว่าเกิดหมู่ฟังก์ชันกรดขึ้นภายหลังกระบวนการออกซิเดชัน จากการคำนวณปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตพบว่าความเข้มของตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่กรดซัลโฟนิก (PVC-$SO_3H$) มีค่าเท่ากับ 2.83 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของของแข็ง

PVC-$SO_3H$ มีความเป็นขั้วสูง เมื่อนำไปทดสอบการบวมตัวในสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันคือกรดออกทาโนอิก เอทานอลและ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลพบว่าบวมตัวในเอทานอลได้มากที่สุดโดยมีอัตราส่วนการบวมตัวเท่ากับ 1.667 แต่บวมตัวใน 2-เอทิล-1-เฮกซานอลได้น้อยที่สุดคืออัตราส่วนการบวมตัว 0.342 ทำให้ PVC-$SO_3H$ เหมาะที่จะนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่ระบบของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์มีความเป็นขั้วต่ำ

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ เมื่อศึกษาถึงร้อยละการเปลี่ยนของกรดและร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst®15 และ PVC-$SO_3H$ ต่างก็ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละผลได้ที่ใกล้เคียงกันบ่งบอกได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพเชิงเร่งปฏิกิริยาที่ใกล้เคียงกันมาก ถึงแม้ปริมาณตำแหน่งกรดจะแตกต่างกัน

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่ PVC-$SO_3H$ มีความเหมาะสมที่สุดในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้คือการใช้กรดออกทาโนอิกกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอลที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยพบว่ามีร้อยละการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิกและร้อยละผลได้ของสารผลิตภัณฑ์เอสเทอร์เท่ากับ 99.87 และ 88.34 ตามลำดับ

**5.2 ข้อเสนอแนะ**

จากงานวิจัยนี้ พบว่าการดัดแปรพอลิไวนิลคลอไรด์ให้เป็น PVC-SH นั้นมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นควบคู่การแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นต้น ซึ่งทำให้เกิดหมู่คาร์บอนิลขึ้นมาในสายโซ่พอลิเมอร์ อีกทั้งยังเกิดปฏิกิริยาการกำจัดซึ่งทำให้เกิดพันธะ C=C ขึ้นมา การหาภาวการณ์ดัดแปรที่เหมาะสม เช่น การเปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์ การเปลี่ยนอุณหภูมิดัดแปร การเปลี่ยนชนิดนิวคลีโอไฟล์ น่าจะช่วยแก้ปัญหาเหล่านี้ได้

จากการที่ PVC-$SO_3H$ มีปริมาณตำแหน่งกรดที่สูง จึงมีความเป็นไปได้ว่าการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านอื่น เช่น ใช้เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออนในการบำบัดน้ำเสียนั้นสามารถทำได้และสามารถใช้งานได้มากกว่าการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

# รายการอ้างอิง

[1] Braun, D., Recycling of PVC. Progress in Polymer Science 27 (2002) : 2171–2195.

[2] Moulay, S., Chemical modification of poly(vinyl chloride)—Still on the run. Progress in Polymer Science 35 (2010) : 303–331.

[3] Saeki, Y. and T. Emura, Technical progresses for PVC production. Progress in Polymer Science 27 (2002) : 2055–2131.

[4] Braun, D., Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21$^{st}$ century. Journal of Polymer Science, A Polymer Chemistry 42 (2004) : 578–586.

[5] Sadat-Shojai, M. and G.-R. Bakhshandeh, Recycling of PVC wastes. Polymer Degradation and Stability 96 (2011) : 404–415.

[6] McMurry, J., Organic Chemistry. 7$^{th}$ edition. United State of America : Thomson Learning Academic Resource Center, 2008.

[7] Makowski, H.S., and others. Process for the sulfonation of an elastomeric polymer. United States Patent (1980).

[8] Zagorodni, A., Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Amsterdam, Netherland : Elsevier, 2006.

[9] Busca, G., Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry. Chemical Reviews 107 (2007) : 5366–5410.

[10] Greim, H., and others. Toxicity and ecotoxicity of sulfonic acids: Structure-activity relationship. Chemosphere 28 (1994) : 2203–2236.

[11] Asia-Plantation-Group. Climatebiofuels [Online]. 2012. Available from : www.asiaplantationthailand.com/climatebiofuels.html [2013,February 22]

[12] Rudnick, L.R. and R.L. Shubkin, Synthetic Lubricant and high-performance functional fluids. NY, United State of America : Marcel Dekker Publishing, 1999.

[13] Liu, F., and others. Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes. Journal of Catalysis 271 (2010) : 52–58.

[14] Wypych, J., Poly (vinyl chloride) stabilization. New York, United State of America : Chapman & Hall, 1987.

[15] Titow, W.V., PVC plastics : Properties, Processing and Application. New York, United State of America : Elsevier Applied Science, 1990.

[16] Nicholas, P., Handbook of Polymer Science and Technology. Volume 1. New York, United State of America : Marcel Dekker Publishing, 1989.

[17] Brydson, J.A., Plastics Materials. 5th edition. England : Anchor Press, 1989.

[18] Uitenham, L.C. and P.H. Geil, Processing Morphology and Properties of PVC. Journal of Macromolecule Science-Physics 20 (1981) : 593–622.

[19] Benjamin, P., Quality and Quality Control of Unplasticized Poly (vinyl chloride) Pressure Pipe. Plastics and Rubber Processing and Application 6 (1980) : 151–160.

[20] Benjamin, P., The influence of the extrusion process on the quality of unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) pressure pipe. Journal of Vinyl Technology 2 (1980) : 254–258.

[21] วลัยพร มุขสุวรรณ. บทเรียนที่ 5 พอลีไวนิลคลอไรด์ [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : http://www.scimath.org/socialnetwork/groups/viewbulletin [24 กุมภาพันธ์ 2556]

[22] คณาจารย์คณะเภสัชศาสตร์ มหาวิทยาลัยศิลปากร. พลาสติกชนิด พีวีซี [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : http://www.pharm.su.ac.th/cheminlife/cms/index.php/kitchen-room/21-plastic/152-pvc.html [24 กุมภาพันธ์ 2556]

[23] Mori, S., Safety of PVC in fire accident [Online]. 2008. Available from : http://www.vec.gr.jp/english/library/fire/2.html [2013,February 27]

[24] Thitiphan Chimsook. เคมีอินทรีย์ : ปฏิกิริยาของสารอินทรีย์ [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : http://www.science.mju.ac.th/chemistry [1 มีนาคม 2556]

[25] Wade, L.G., Organic Chemistry. 7th edition. New Jersey, United State of America : Prentice Hall, 2009.

[26] Curtis, R. Nucleophile [Online]. 2010. Available from : chemwiki.ucdavis.edu/Organic_Chemistry/Reactions/SN2_Reaction/Nucleophile [2013, February 27]

[27] อุทุมพร กันแก้ว. กรดและเบสในเคมีอินทรีย์ [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : http://www.science.mju.ac.th/chemistry [27 กุมภาพันธ์ 2556]

[28] ทีมงานเว็บไซต์หน้าต่างความรู้สู่เคมี. กรดคาร์บอกซิลิก [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา : http://nongaewlovely2534.blogspot.com [1 มีนาคม 2556]

[29] ศิริรัตน์ จันท์จารุณี. การทดลองที่ 11: สมบัติของแอลดีไฮด์ คีโตน กรดคาร์บอกซิลิกและอนุพันธ์ [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : http://www.sci.nu.ac.th/chemistry [2 มีนาคม 2556]

[30] บัญชา พูลโภคา. แอลกอฮอล์ I (Alcohols) : โครงสร้างและการเตรียม (Structure and Preparation) [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา : http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302265/Alcohol-I.pdf [27 กุมภาพันธ์ 2556]

[31] บัญชา พูลโภคา. แอลกอฮอล์ II : ปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์ (Reactions of Alcohols) [ออนไลน์]. 2552. แหล่งที่มา : http://www.chemistry.sc.chula.ac.th/course_info/2302265/Alcohol-II.pdf [27 กุมภาพันธ์ 2556]

[32] Clark, J. The mechanism for the esterification reaction [Online]. 2004. Available from: http://www.chemguide.co.uk/physical/catalysis/esterify.html [2013,March 4]

[33] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยพระจอมเกล้าธนบุรี, 2548.

[34] Mou, C.-Y. Kinetics 2 [Online]. 2010. Available from : http://www.ch.ntu.edu.tw/~cymou/catalyst94/chap3-Kinetics-2.pdf [2013,March 4]

[35] Kittiphoom Suppalakpanya. Biodiesel from crude palm oil by catalytic ozonation with sulfonated vanadia-titania catalyst and amberlyst. Master's thesis, Department of Chemical Engineering, Prince of Songkla University, 2007.

[36] Rohm and Haas. AMBERLYST™ Polymeric Catalysts and Ion Exchange Resins [Online]. 2009. Available from : http://www.amberlyst.com/sac.htm [2013,March 4]

[37] Yoshioka, T., and others. Dechlorination behaviour of flexible poly(vinyl chloride) in NaOH/EG solution. Polymer Degradation and Stability 93 (2008) : 1822–1825.

[38] Yoshioka, T., and others. Dechlorination of poly(vinyl chloride) using NaOH in ethylene glycol under atmospheric pressure. Polymer Degradation and Stability 93 (2008) : 1138–1141.

[39] Kameda, T., and others. Chemical modification of poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution. Polymer Degradation and Stability 94 (2009) : 107–112.

[40] Kameda, T., and others. Effect of a phase-transfer catalyst on the chemical modification of poly(vinyl chloride) by substitution with thiocyanate as a nucleophile. Materials Chemistry and Physics 118 (2009) : 362–366.

[41] Moulay, S. and Z. Zeffouni, Application of the Conant-Finkelstein Reaction to the Modification of PVC : Iodinated PVC. Journal of Polymer research 13 (2006) : 267–275.

[42] Liu, Y., and others. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. Journal of Catalysis 242 (2006) : 278–286.

[43] Jatuphorn Wootthikanokkhan. Polymer Spectroscopy [Online]. 2011. Available from : http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/PPT MTT 656 Polymer Charact_spectroscopy.pdf [2013,March 10]

[44] PerkinElmer. FT-IR Spectroscopy : Attenuated Total Reflectance (ATR) [Online]. 2011. Available from: http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf [2013,March 11]

[45] จรูญ จักร์มุณี. เครื่องวิเคราะห์ธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และไนโตรเจน (CHN Analyzer) [ออนไลน์]. 2554. แหล่งที่มา : www.chem.science.cmu.ac.th/userfiles/chm009/file/434 - CHN Analyzer.doc [11 มีนาคม 2556]

[46] มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. วิธีการทดลองการตรวจสอบเซรามิก [ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา : archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/mat0452ar_ch3.pdf [11 มีนาคม 2556]

[47] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ. Thermogravimetric Analysis (TGA) [ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา : http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569 [12 มีนาคม 2556]

[48] มหาวิทยาลัยรามคำแหง. บทที่ 11: โปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรสโคปี [ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา : http://e-book.ram.edu [12 มีนาคม 2556].

[49] มหาวิทยาลัยรามคำแหง. ก๊าซโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) [ออนไลน์]. 2553. แหล่งที่มา : http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334 [10 มีนาคม 2556]

[50] Supaporn Sangsrichan. CH 210 – Chromatography [Online]. 2010. Available from : http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/s_sangsrichan/CH210%20Chromatography%202-2553.pdf [2013,March 10]

[51] Stenutz, R., Dielectric constants and refractive index [Online]. 2011. Available from : http://www.stenutz.eu/chem/solv23.php [2013,March 19]

[52] Witt, D., Recent developments in disulfide bond formation. Synthesis 16 (2008) : 2491–2509.

[53] Bin, L., A study of thermal degradation and decomposition of rigid poly(vinyl chloride) with metal oxides using thermogravimetry and cone calorimetry. Polymer Degradation and Stability 68 (2000) : 197–204.

[54] James Njuguna. Thermal Degradation of Polymeric Materials [Online]. 2005. Available from : http://www.globalspec.com/reference/51269/203279/5-3-poly-vinyl-chloride-pvc [2013,April 25]

# ภาคผนวก

# ภาคผนวก ก

## การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากข้อมูลการไทเทรต

การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากการไทเทรตแสดงดังสมการในบทที่ 3 แสดงตัวอย่างการคำนวณได้ดังนี้

ข้อมูลที่ได้รับจากการไทเทรตมีดังนี้

ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต ($C_{NaOH}$) เท่ากับ 0.02 โมลาร์

ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทรเทรต ($V_{NaOH}$) เท่ากับ 18.7 มิลลิลิตร

น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบหาปริมาณตำแหน่งกรด ($M_{solid}$) เท่ากับ 0.1015 กรัม

ดังนั้นปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยานี้เท่ากับ

$$\text{acid site amount } (meq_{H+}/g_{solid}) = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH}}{1000 \times M_{solid}} \times 1000$$

$$= \frac{18.7 \times 0.02}{1000 \times 0.1015} \times 1000$$

$$\therefore \text{ acid site amount} = 2.83 \ meq_{H+}/g_{solid}$$

ดังนั้นปริมาณตำแหน่งกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานี้เท่ากับ 2.83 มิลลิอิควิวาเลนต์ต่อกรัมของแข็ง

**ภาคผนวก ข**

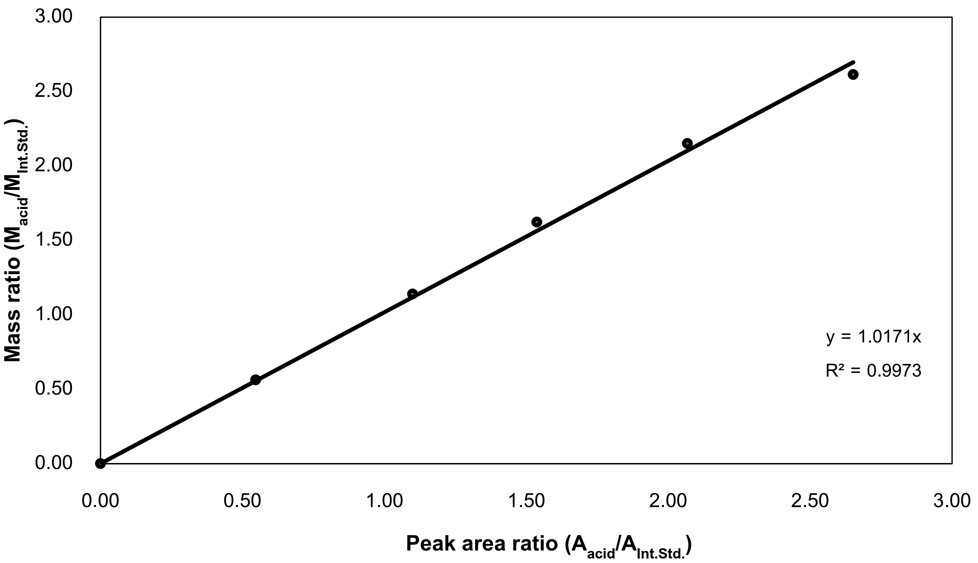
**การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ**

การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ (calibration curve) สำหรับวิเคราะห์ปริมาณสารในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสามารถสร้างได้จากการนำสารมาตรฐานที่มีความบริสุทธิ์สูงปริมาณต่างๆ มาวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟเพื่อสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าน้ำหนักสารตัวอย่างกับพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมโดยเทียบกับสารมาตรฐานภายในคือเมทิลอันเดคาโนเอต (methylundecanoate) ดังตัวอย่างตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 อัตราส่วนน้ำหนักและอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายในชนิดเมทิลอันเดคาโนเอต

| อัตราส่วนน้ำหนักของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายใน | อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายใน |
|---|---|
| 0.5627450 | 0.54 |
| 1.1400066 | 1.09 |
| 1.6229703 | 1.53 |
| 2.1515510 | 2.06 |
| 2.6144841 | 2.65 |

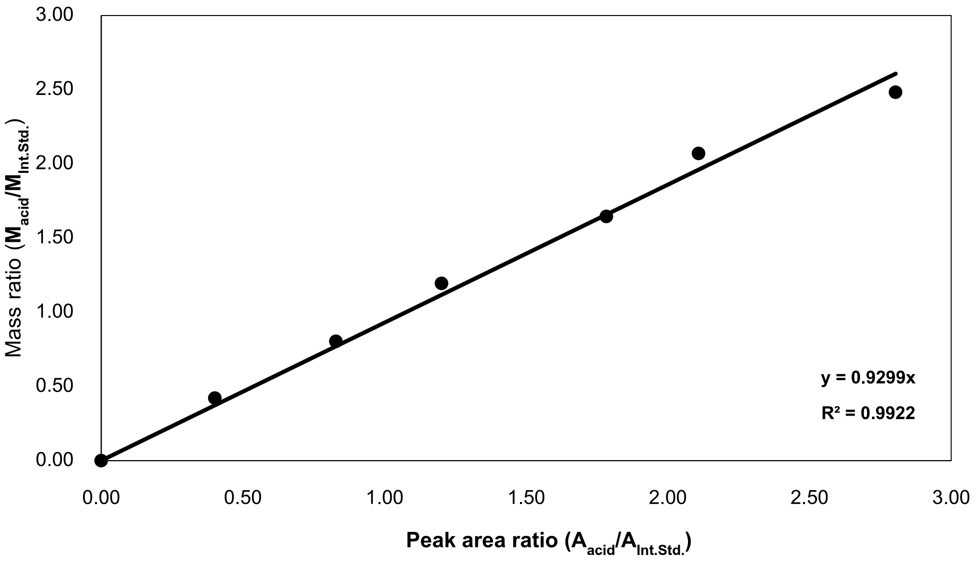
เมื่อนำข้อมูลข้างต้นมาเขียนกราฟโดยให้แกน X แสดงอัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายในและแกน Y แสดงอัตราส่วนน้ำหนักของกรดออกทาโนอิกต่อสารมาตรฐานภายใน ได้กราฟความสัมพันธ์ดังรูปที่ ข.1



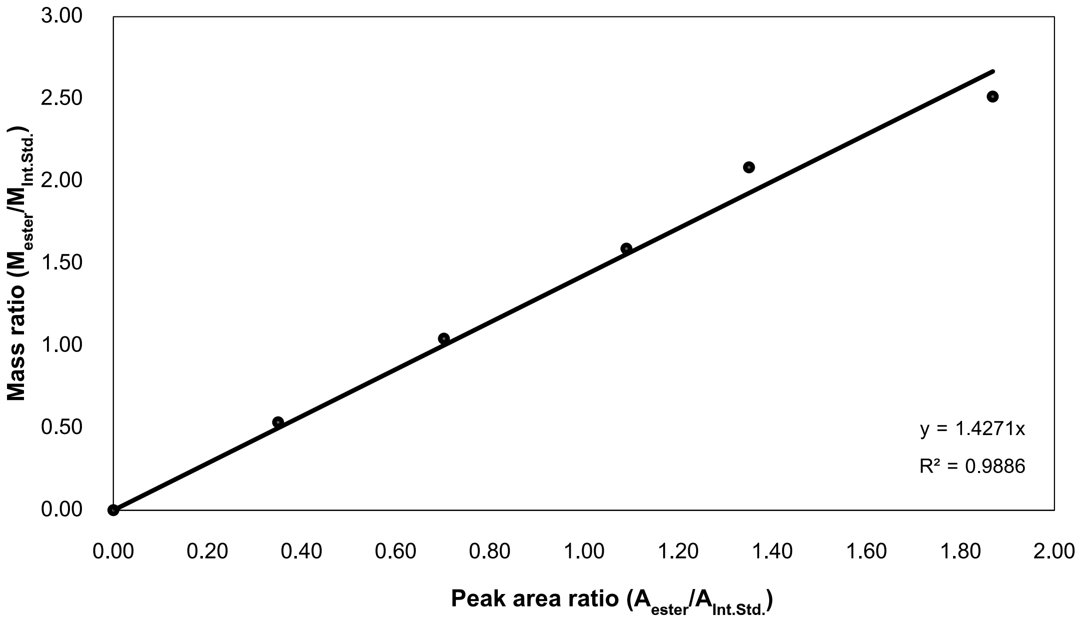

รูปที่ ข.1 เส้นโค้งสอบเทียบของกรดออกทาโนอิกที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

จากรูปที่ ข.1 พบว่าเส้นโค้งสอบเทียบที่ได้มีค่าอาร์สแควร์มากกว่า 0.9 สรุปได้ว่าเส้นโค้งสอบเทียบนี้มีความแม่นยำและสามารถนำไปใช้คำนวณเชิงปริมาณได้

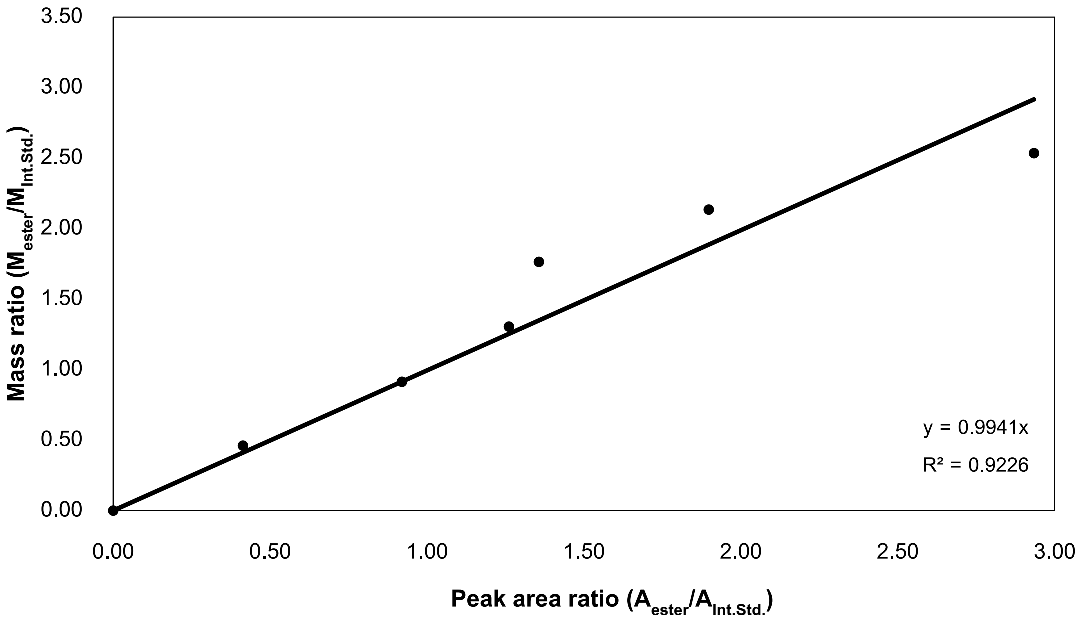
อนึ่ง เส้นโค้งสอบเทียบของสารตัวอื่นๆที่ใช้ในการคำนวณในงานวิจัยนี้ แสดงได้ดังรูปที่ ข.2 ถึงรูปที่ ข.4




รูปที่ ข.2 เส้นโค้งสอบเทียบของกรดลอริกที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ




รูปที่ ข.3 เส้นโค้งสอบเทียบของเอทิลออกทาโนเอตที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ




รูปที่ ข.4 เส้นโค้งสอบเทียบของเอทิลลอเรตที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

## ภาคผนวก ค

## การคำนวณร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

เมื่อได้เส้นโค้งสอบเทียบของสารต่าง ๆแล้วเราสามารถคำนวณปริมาณสารในเอสเทอริฟิเคชันได้ โดยตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณเอสเทอร์ผลิตภัณฑ์ในเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลจากพื้นที่ใต้กราฟในโครมาโทแกรมแสดงดังนี้

พื้นที่ใต้กราฟของพีคต่าง ๆในโครมาโทแกรมของสารจากเอสเทอริฟิเคชันของกรดออกทาโนอิกกับเอทานอลในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมงมีดังนี้

| | | |
|---|---|---|
| เอทิลออกทาโนเอต | = | 1406.8 ตารางหน่วย |
| กรดออกทาโนอิก | = | 7737.6 ตารางหน่วย |
| สารมาตรฐานภายใน | = | 6155.8 ตารางหน่วย |

สมการเส้นโค้งสอบสอบเทียบของเอทิลออกทาโนเอต คือ $y_1 = 1.0658x_1$

เมื่อ $x_1$ คือ อัตราส่วนพื้นที่ใต้กราฟของเอทิลออกทาโนเอตต่อสารมาตรฐานภายใน

$Y_1$ คือ อัตราส่วนของน้ำหนักเอทิลออกทาโนเอตต่อสารมาตรฐานภายใน

จากข้อมูลเบื้องต้นได้ว่า

$$x_1 = {}^{1406.8}/_{6155.8} = 0.329$$

เมื่อแทน $x_1$ ในสมการเส้นโค้งสอบเทียบของเอทิลออกทาโนเอตได้

$y_1 = 0.441$ (มิลลิกรัมของเอทิลออกทาโนเอตต่อมิลลิกรัมของสารมาตรฐานภายใน)

เพราะฉะนั้น เมื่อใช้ สารมาตรฐานภายในเท่ากับ 3.11 มิลลิกรัมในขวดไวแอล จะมีเอทิลออกทาโนเอตเท่ากับ $0.441 \times 3.11 = 1.37$ มิลลิกรัม

โดยในการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ เตรียมตัวอย่างก่อนวิเคราะห์และเตรียมปฏิกิริยาโดยข้อมูลดังต่อไปนี้

1. น้ำหนักรวมของสารตั้งต้นในเครื่องปฏิกรณ์ 20.01 กรัม
2. เก็บตัวอย่างจากปฏิกิริยามา 0.1191 กรัม
3. เจือจางด้วยพีริดีนจนน้ำหนักรวม 2.3407 กรัม
4. นำสารละลายหลังเจือจางไปวิเคราะห์ 0.1253 กรัม

เพราะฉะนั้นในสารละลายผสมระหว่างตัวอย่างกับพีริดีน 2.3407 กรัมเมื่อคิดย้อนกลับไปในเครื่องปฏิกรณ์แล้ว พบว่าจะมีเอทิลออกทาโนเอต $= \dfrac{1.37 \times 2.3407 \times 20.01}{0.1253 \times 0.1191} = 4.29$ กรัม

เมื่อใช้กรดออกทาโนอิก 12.20 กรัมเป็นสารตั้งต้น คิดร้อยละผลได้ของเอสเทอร์เท่ากับ

เอทิลออกทาโนเอต $= \dfrac{4.29}{12.20} \times 100 = 21.46\%$

# ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชญาน์วัต เตโช เกิดวันที่ 17 พฤศจิกายน พ.ศ.2528 ที่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากรในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค ปีการศึกษา 2553 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติในงานการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 25 ($25^{th}$ National Graduate Research Conference) จัดขึ้นที่ศูนย์มานุษยวิทยาสิรินธร (องค์การมหาชน) ตลิ่งชัน กรุงเทพมหานคร เมื่อวันที่ 5 ตุลาคม พ.ศ.2555 ชื่อผลงานที่นำเสนอคือการดัดแปรเชิงเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยการแทนที่แบบนิวคลีโอไฟล์ด้วยหมู่กรดซัลโฟนิก (Chemical modification of poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution with sulfonic acid groups)