

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธุ์ชนิดกรดจากยางวัลคาไนซ์สำหรับเอสเทอร์ฟิเคชัน



นายวรพงษ์ พูลสวัสดิ์



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5372317523

PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS FROM VULCANIZED RUBBER
FOR ESTERIFICATION

Mr. Worapong Poonsawat



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2013
Copyright of Chulalongkorn University

วรพงษ์ พูลสวัสดิ์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจากยางวัลคาไนซ์สำหรับ เอสเทอร์ฟิเคชัน. (PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID CATALYSTS FROM VULCANIZED RUBBER FOR ESTERIFICATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ หลัก: ผศ. ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ, 118 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการดัดแปรเชิงเคมีของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (vulcanized rubber) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดด้วยวิธีการออกซิเดชันเพื่อให้ได้หมู่กรดซัลโฟนิกใน โครงสร้างโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ร่วมกับกรดฟอร์มิก ($HCOOH$) ศึกษาผลของ ปริมาณซัลเฟอร์ (S) และอัตราส่วนสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์ (A/S) ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ เริ่มต้น และผลของภาวะในการออกซิไดซ์ ได้แก่ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ ออกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิกและอัตราส่วนโดยมวลของ ยางต่อสารละลายออกซิไดซ์ ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อน (VR) และหลังการออกซิไดซ์ (OVR) ถูก วิเคราะห์หาปริมาณของซัลเฟอร์ด้วยเทคนิคบอมบ์แคลอรีเมตรี (ASTM D3177) อัตราส่วนการ บวมตัว (ASTM D471) สัดส่วนโซลต่อเจล (ASTM D3616) และสมบัติทางกายภาพและเคมีอื่นๆ ด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) และ acid-base titration พบว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ สายสั้นที่มีหมู่ฟังก์ชันมีขั้วชนิดกรด เช่น หมู่กรดซัลโฟนิก หมู่กรดคาร์บอกซิลิก เป็นต้น โดย OVR-4 ที่มาจาก VR เริ่มต้นที่ใช้ S = 5 phr และมีอัตราส่วน A/S = 7.25 ผ่านการออกซิไดซ์เป็นพอลิ เมอร์ที่เหมาะสมสำหรับงานด้านตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดเพราะมีปริมาณซัลเฟอร์สูง (1.47 มิลลิ โมลต่อกรัม), ปริมาณตำแหน่งกรดสูง (0.96 มิลลิโมลต่อกรัม) และมีความคงตัวในตัวทำละลาย โทลูอินและเอทานอลสูง อีกทั้งยังสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ 1- ออกทานอล ภาวะอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 8 ชั่วโมง วิเคราะห์การเปลี่ยนของกรด ออกทานอิก (octanoic acid conversion) ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ให้การเปลี่ยน ของกรดออกทานอิกร้อยละ 86.4 ซึ่งความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเทียบเคียง ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Amberlyst[®] 15 แต่การนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าต่ำ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนละลายในของผสมของปฏิกิริยา

ภาควิชา เคมีเทคนิค

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5372317523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: HETEROGENEOUS CATALYST / NATURAL RUBBER VULCANIZATE /
OXIDATION / SULFONIC ACID / ACIDITY

WORAPONG POONSAWAT: PREPARATION OF HETEROGENEOUS ACID
CATALYSTS FROM VULCANIZED RUBBER FOR ESTERIFICATION. ADVISOR:
ASST. PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST.
PROF. SIRILUX POOMPRADUB, Ph.D., 118 pp.

In this work, natural rubber vulcanizate (VR) was chemically modified to the heterogeneous acid catalyst as sulfonic acid-containing rubber via a controlled oxidation with hydrogen peroxide (H_2O_2) and formic acid (HCOOH). The starting VR were prepared by varying mass ratio of *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide (CBS), as an accelerator, to sulfur (A/S). The influences of oxidation conditions, including concentration of H_2O_2 , mass ratio of H_2O_2 to HCOOH and the mass ratio of rubber to oxidizing solution were studied. The original and oxidized natural rubber vulcanizate (OVR) were measured for the sulfur content by bomb calorimetry, the swelling degree according to ASTM D471 and the sol/gel ratio according to ASTM D471. Moreover, the physicochemical properties of rubbers were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) and acid-base titration. The FTIR results indicated the presence of the polar acid functions, especially sulfonic acid and carboxylic acid groups in the oxidized rubber vulcanizate. Because of the high amount of sulfur (1.47 mmol/g), acidity contains (0.96 mmol/g) and high stability in toluene/ethanol solvents, OVR-4 prepared from the VR-4 oxidation ($S = 5$ phr, $A/S = 7.25$) was suitable for apply as the heterogeneous acid catalyst in the esterification of octanoic acid with 1-octanol. Finally, the octanoic acid conversion and the catalyst recovery were analyzed by the gas chromatography and the filtration, respectively. The OVR-4 was successfully applied as the catalyst in the esterification of octanoic acid with 1-octanol at 120 °C for 8 h in which the octanoic acid conversion was 86.4%. The results showed that its efficiency was very similar to that of the commercial catalyst Amberlyst[®] 15. However, the catalyst recovery was low due to the dissolution of catalyst in the reaction mixture.

Department: Chemical Technology

Field of Study: Chemical Technology

Academic Year: 2013

Student's Signature

Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

Worapong Poonsawat

Chawalit Ngamcharussrivichai

Sirilux Poompradub



กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และให้การสนับสนุนจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ รวมถึงขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบพระคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริลักษณ์ พุ่มประดับ ที่ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ให้คำแนะนำ ความเห็น ตลอดจนชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำวิจัยจนถึงแก้ไขข้อผิดพลาดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นพิตา หิณฺฐิระนันท์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. พูนทรัพย์ ตรีภพนาถกุล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

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.....	ฎ
สารบัญรูปภาพ.....	ต
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	6
2.2 ยางธรรมชาติ (Natural rubber).....	8
2.3วัลคาไนเซชัน (Vulcanization).....	9
2.3.1 สารเคมีสำหรับยาง.....	10
2.3.1.1 สารที่ทำให้ยางคงรูป (Curing agent).....	10
2.3.1.2 สารตัวเร่ง (Accelerators).....	11
2.3.1.3 สารกระตุ้น (Activator).....	12
2.3.2 ระบบการขึ้นรูป (Cure system).....	14
2.4 การรีไซเคิลยางเสื่อมสภาพ.....	17
2.5 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation process).....	20
2.6 การสังเคราะห์สารเอสเทอร์ผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน [25].....	22
2.6.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน [26].....	23
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอริฟิเคชัน.....	25
2.7.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	26



737225235

2.7.2	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	26
2.8	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [27]	27
2.8.1	กลไกการเร่งปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	27
2.8.2	แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ [28]	28
2.9	เรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์ [29, 30]	29
2.10	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	32
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	33
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	33
3.1.1	สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	33
3.1.2	สารเคมีที่ใช้ในขั้นตอนการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	33
3.1.3	สารเคมีที่ใช้ในการหาปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์	33
3.1.4	สารเคมีที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	34
3.2	เครื่องมือวิเคราะห์ วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	34
3.2.1	วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	34
3.2.1.1	ขั้นตอนการเตรียมการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	34
3.2.1.2	ขั้นตอนการหาปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์	35
3.2.1.3	ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	35
3.2.2	เครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.2.2.1	เครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer: FTIR) [36]	36
3.2.2.2	เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) [37]	37
3.2.2.3	เครื่องมือบอมบ์แคลอริมิเตอร์ (Bomb calorimeter)	38
3.2.2.4	แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph: GC) [38]	39
3.3	ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง	42
3.3.1	ขั้นตอนการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์	42



3.3.2	ขั้นตอนการออกซิไดซ์ยางวัลคาไนซ์.....	42
3.3.2.1	ศึกษาปัจจัยเนื่องจากผลของปริมาณซัลเฟอร์และอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์.....	42
3.3.2.2	ศึกษาปัจจัยเนื่องจากภาวะที่ใช้ในการออกซิไดซ์.....	43
3.3.3	การวิเคราะห์ห่าร้อยละของ Sulfur โดยใช้เครื่อง Bomb calorimeter ตาม ASTM D 3177.....	44
3.3.4	การวิเคราะห์การบวมตัวของสารตัวอย่าง.....	45
3.3.5	การวิเคราะห์ความคงตัวในตัวทำละลายด้วยเทคนิคการหาปริมาณโซลและเจล.....	45
3.3.6	การหาปริมาณตำแหน่งกรดของสารตัวอย่าง.....	46
3.3.7	เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์.....	46
3.3.8	การวิเคราะห์สารตั้งต้นที่เหลือจากเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	47
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	49
4.1	สมบัติทางกายภาพและเคมีของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR).....	49
4.1.1	การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).....	49
4.1.2	การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ (Sulfur content).....	57
4.1.3	การทดสอบการบวมตัว (Swelling degree).....	59
4.1.4	การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	61
4.1.5	การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy.....	66
4.1.6	การวิเคราะห์ความคงตัวในตัวทำละลายด้วยเทคนิคการหาปริมาณโซลและเจล.....	69
4.1.7	การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดโดยใช้เทคนิคการไทเทรต.....	71
4.2	ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์จาก VR-4..	73
4.2.1	ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4.....	73
4.2.2	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4.....	78

4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยมวลของแข็งยางต่อสารละลายในการออกซิไดซ์ของยาง ธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4	83
4.3 ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอินทรีย์และแอลกอฮอล์ด้วยยางธรรมชาติวัลคา ไนซ์หลังการออกซิไดซ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (OVR)	87
4.3.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการ ออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์ มิก ชนิดต่างๆ.....	88
4.3.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	90
4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4.....	93
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	94
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	94
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	95
รายการอ้างอิง	96
ภาคผนวก.....	101
ภาคผนวก ก การคำนวณที่เกี่ยวข้องกับลักษณะสมบัติต่างๆของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและ หลังการออกซิไดซ์.....	102
1. การคำนวณหาปริมาณซัลเฟอร์ ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter	102
2. การคำนวณหาดีกรีการบวมตัว (swelling degree)	104
3. การคำนวณหาปริมาณโซลและเจล.....	105
4. การคำนวณปริมาณตำแหน่งกรดจากการไทเทรต.....	106
ภาคผนวก ข ภาพถ่าย SEM ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์.....	107
ภาคผนวก ค การสร้างเส้นโค้งสอบเทียบ.....	111
ภาคผนวก ง โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์.....	113
ภาคผนวก จ การคำนวณการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	116
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	118



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 เปรียบชนิดของสารตัวเร่งประเภทต่างๆ	11
ตารางที่ 2.2 พลังงานพันธะเชื่อมขวางแบบต่างๆ	15
ตารางที่ 2.3 ระบบการวัลคาไนซ์ ปริมาณซัลเฟอร์ และสารตัวเร่งที่ใช้	16
ตารางที่ 2.4 ปริมาณพันธะเชื่อมขวางแบบต่างๆของระบบการวัลคาไนซ์ที่ใช้ซัลเฟอร์	16
ตารางที่ 2.5 หน้าที่ของสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการดีวัลคาไนเซชัน	19
ตารางที่ 2.6 สมบัติต่างๆ ของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน AMBERLYST® 15	30
ตารางที่ 2.7 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนตระกูลแอมเบอร์ลิสต์บางชนิด	31
ตารางที่ 3.1 แสดงสูตรของยางคอมพาวด์ที่ใช้ในงานวิจัย	42
ตารางที่ 3.2 ภาวะต่างๆ ที่ใช้ในการออกซิไดซ์ยางวัลคาไนซ์	43
ตารางที่ 4.1 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) สูตรต่างๆ.....	50
ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่พบจากการวิเคราะห์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR) ด้วยเทคนิค FTIR.....	53
ตารางที่ 4.3 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก	56
ตารางที่ 4.4 ปริมาณซัลเฟอร์ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก	58
ตารางที่ 4.5 ดัชนีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก	60
ตารางที่ 4.6 น้ำหนักที่สูญเสียในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง	65
ตารางที่ 4.7 ปริมาณโซลและเจลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง	70
ตารางที่ 4.8 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง	72



ตารางที่ 4.9 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก.....	75
ตารางที่ 4.10 ปริมาณซิลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก	76
ตารางที่ 4.11 ลักษณะการบวมตัวและค่าดีกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก	77
ตารางที่ 4.12 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ 80	
ตารางที่ 4.13 ปริมาณซิลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ	80
ตารางที่ 4.14 ลักษณะการบวมตัวและค่าดีกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ.....	82
ตารางที่ 4.15 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ	84
ตารางที่ 4.16 ปริมาณซิลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ	85
ตารางที่ 4.17 ลักษณะการบวมตัวและค่าดีกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ	86
ตารางที่ 4.18 ปริมาณตำแหน่งกรด การนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกและ 1-ออกทานอลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์สูตรต่างๆ หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก.....	89
ตารางที่ ค. 1 อัตราส่วนน้ำหนักและอัตราส่วนพื้นที่ได้กราฟของกรดออกทานอิกต่อสารมาตรฐานภายในชนิดเมทิลอันเดคาโนเอต	111



737225235

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 1.1 การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางด้วยซัลเฟอร์	1
รูปที่ 2.1 ลักษณะใบและเมล็ดจากต้นยางพารา	8
รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ	8
รูปที่ 2.3 รูปแบบการเกิดการเชื่อมขวางในโมเลกุลยางวัลคาไนซ์	10
รูปที่ 2.4 ปฏิกริยาการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติด้วยซัลเฟอร์	11
รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันของยางธรรมชาติ โดยใช้ โซโคลเฮกซิลเบนโซโทอะโซล ซัลฟิनाไมด์ เป็นสารตัวเร่ง	12
รูปที่ 2.6 ลำดับขั้นของการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ซึ่งมีสารตัวเร่งและสารกระตุ้นร่วม เมื่อ R = RUBBER, H = ALLYLIC PROTON และ X = ACCELERATOR RESIDUE	13
รูปที่ 2.7 แสดงพันธะการเชื่อมขวางแบบต่างๆที่เกิดจากการวัลคาไนซ์ด้วยซัลเฟอร์ในระบบแบบ ดั้งเดิม แบบประสิทธิภาพ และแบบกึ่งประสิทธิภาพ	14
รูปที่ 2.8 ผลลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของยางในอุตสาหกรรม	18
รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาระหว่างตัวรีดิวซ์กับตัวตัวออกซิไดซ์	20
รูปที่ 2.10 ปฏิกริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลเพื่อเป็นหมู่กรดซัลโฟนิก	21
รูปที่ 2.11 ปฏิกริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลไฟด์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	21
รูปที่ 2.12 ปฏิกริยาออกซิเดชันของหมู่ไทออลและพันธะไดซัลไฟด์ด้วยกรดไนตริก	21
รูปที่ 2.13 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์	22
รูปที่ 2.14 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างแอซิดคลอไรด์กับแอลกอฮอล์	22
รูปที่ 2.15 ขั้นตอนการเร่งปฏิกิริยาบนผิวตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์	27
รูปที่ 2.16 แบบจำลองกลไกการเกิดการเร่งปฏิกิริยาเคมีบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ผ่านแบบจำลองแลงเมียร์-ฮินชิลวูด (ซ้าย) และแบบจำลองเอเลีย-ไรตส์ (ขวา)	28
รูปที่ 2.17 โครงสร้างทางเคมีของแอมเบอร์ลิสต์เรซิน	29
รูปที่ 3.1 เครื่องมือวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROMETER: FTIR) ยี่ห้อ PERKIN ELMER รุ่น SPECTRUM ONE	36
รูปที่ 3.2 เครื่องวัดเสถียรภาพทางความร้อนของ PERKIN ELMER [®] รุ่น PYRIS DIAMOND	38
รูปที่ 3.3 เครื่องบอมบ์แคลอริมิเตอร์ รุ่น PARR 6200 CALORIMETER	39
รูปที่ 3.4 แผ่นผังแสดงส่วนประกอบของเครื่องมือแก๊สโครมาโทกราฟี	40
รูปที่ 3.5 ลักษณะข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	40

รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟของ AGILENT® รุ่น 7890A.....	41
รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ด้วยระบบประสิทธิภาพ สูตร (ก) VR-1, (ข) VR-2, (ค) VR-3, (ง) VR-4, และ (จ) VR-5	49
รูปที่ 4.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์.....	50
รูปที่ 4.3 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก สูตร (ก) OVR-1, (ข) OVR-2, (ค) OVR-3, (ง) OVR-4, และ (จ) OVR-5.....	51
รูปที่ 4.4 กลไกการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดอินทรีย์	54
รูปที่ 4.5 กลไกการออกซิไดซ์หมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก	54
รูปที่ 4.6 กลไกการออกซิไดซ์พันธะซัลฟิดิกเพื่อเป็นหมู่ซัลโฟนิคด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์	55
รูปที่ 4.7 โปรไฟล์ DTG ของ (ก) ยางธรรมชาติ, (ข) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4 (A/S = 7.25, S = 5 PHR) และ (ค) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR-4) ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง..	62
รูปที่ 4.8 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ (NR) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ก่อน (VR) และหลัง (OVR) การออกซิไดซ์โดยใช้สูตรการผสมยาง (ก) สูตร1, (ข) สูตร 2, (ค) สูตร 3, (ง) สูตร 4 และ (จ) สูตร 5.....	63
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-1 และ (ข) OVR-1.....	67
รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-2 และ (ข) OVR-2	67
รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-3 และ (ข) OVR-3	67
รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-3 และ (ข) OVR-4	68
รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-5 และ (ข) OVR-5	68
รูปที่ 4.14 สเปกตรัม FTIR ของ (ก) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4, ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้น (ข) 10 %โดยมวล, (ค) 15 % โดยมวล และ (ง) 20 %โดยมวล.....	74
รูปที่ 4.15 ปฏิกริยาระหว่างกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์สารเปอร์ฟอร์มิก	78
รูปที่ 4.16 สเปกตรัม FTIR ของ (ก) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4, ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR-4) ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิก เท่ากับ (ข) 0.5 : 1, (ค) 1 : 1 และ (ง) 1.5 : 1	79



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม FTIR ของ (ก) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4, ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เท่ากับ (ข) 3 กรัม, (ค) 5 กรัม และ (ง) 8 กรัม 83

รูปที่ 4.18 การเปลี่ยนแปลงของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ ในภาวะ (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) AMBERLYST®15 (1 %โดยมวลของกรดออกทานอิก), และ OVR-4 (ค) 1 %, (ง) 3 % และ (จ) 5 %โดยมวลของกรดออกทานอิก 91

รูปที่ 4.19 ผลผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ ในภาวะ (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) AMBERLYST® 15 (1 %โดยมวลของกรดออกทานอิก), และ OVR-4 (ค) 1 %, (ง) 3 % และ (จ) 5 %โดยมวลของกรดออกทานอิก 92

รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ1-ออกทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ที่อุณหภูมิ (ก) 100, (ข) 120 และ (ค) 140 องศาเซลเซียส 93

รูปที่ ข.1 ภาพถ่าย SEM ของ VR-1 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 107

รูปที่ ข.2 ภาพถ่าย SEM ของ VR-2 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 107

รูปที่ ข.3 ภาพถ่าย SEM ของ VR-3 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 108

รูปที่ ข.4 ภาพถ่าย SEM ของ VR-4 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 108

รูปที่ ข.5 ภาพถ่าย SEM ของ VR-5 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 108

รูปที่ ข.6 ภาพถ่าย SEM ของ OVR-1 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 109

รูปที่ ข.7 ภาพถ่าย SEM ของ OVR-2 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 109

รูปที่ ข.8 ภาพถ่าย SEM ของ OVR-3 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 109

รูปที่ ข.9 ภาพถ่าย SEM ของ OVR-4 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า..... 110

รูปที่ ข.10 ภาพถ่าย SEM ของ OVR-5 (ก) กำลังขยาย 100 เท่า และ (ข) กำลังขยาย 5000 เท่า ... 110

รูปที่ ค.1 เส้นโค้งสอเทียบของกรดออกทานอิกที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ 112

รูปที่ ง.1 โครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอิกกับออกทานอล 113



รูปที่ ง.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
ระหว่างกรดออกทานอโนอิกกับออกทานอล (ก) OVR-1, (ข) OVR-2 และ (ค) OVR-3 เป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยา..... 114

รูปที่ ง.3 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
ระหว่างกรดออกทานอโนอิกกับ1-ออกทานอล (ก) OVR-1, (ข) OVR-2 และ (ค) OVR-3 เป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยา..... 115

