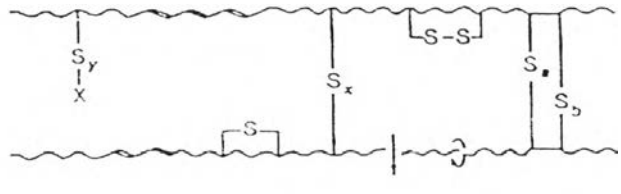
บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันปริมาณความต้องการใช้ยางวัลคาไนซ์ทั่วโลกมีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพหลังจากการใช้เป็นยางล้อรถยนต์รถบรรทุก รถจักรยานยนต์ และเครื่องบิน มีปริมาณมากขึ้น ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการย่อยสลายตามธรรมชาติเกิดขึ้นช้า ปัญหานี้ถือเป็นปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในวงการอุตสาหกรรมยางและมลภาวะของโลก ซึ่งในแต่ละปีมีการทิ้งยางล้อรถยนต์เป็นจำนวนมากกว่าหลายร้อยล้านเส้นต่อปี และมีอัตราการเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง การนำยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่จึงเป็นแนวทางที่ได้รับความสนใจเพื่อช่วยลดปัญหามลภาวะจากของเสียที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ยาง เช่น การนำมาเป็นวัสดุลดแรงกระแทก การใช้เป็นวัสดุปูพื้นทางเดินและถนน [1] การแปรสภาพเป็นเชื้อเพลิงเหลวผ่านไพโรไลซิส (pyrolysis) [2] และการดีวัลคาไนซ์ (devulcanization) เพื่อทำให้ยางมีสมบัติใกล้เคียงกับยางบริสุทธิ์ (virgin ruber)[3] การดีวัลคาไนซ์เป็นกระบวนการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลจากโครงสร้างสามมิติแบบร่างแหเชื่อมโยงเป็นโครงสร้างแบบเส้นตรง โดยการทำลายพันธะ C-S และ S-S ที่เชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ของยางผ่านกระบวนการทางกายภาพ [4] เคมี [5] หรือชีวภาพ [6] ให้ได้ยางที่สามารถนำกลับไปสู่กระบวนการวัลคาไนซ์ใหม่ (revulcanization) เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ยางได้อีกครั้งหนึ่ง ระบบการดีวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นที่นิยมในปัจจุบัน เนื่องจากมีความจำเพาะสูงและได้ยางดีวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติค่อนข้างดี และสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้

วัลคาไนเซชัน (vulcanization) [7] คือ กระบวนการที่เปลี่ยนสภาพยางไม่คงตัวให้เป็นยางที่มีสภาพคงตัว โดยใช้สารวัลคาไนซ์ (Vulcanizing agent) ในการทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslink) ระหว่างโมเลกุลของยางตรงตำแหน่งที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา สารวัลคาไนซ์ที่สำคัญ คือ ซัลเฟอร์ การเชื่อมขวางโมเลกุลด้วยพันธะเคมีระหว่าง C และ S อาจสามารถเกิดได้หลายรูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 การเชื่อมขวางโมเลกุลของยางด้วยซัลเฟอร์ [7]

737225235

โครงสร้างของซัลเฟอร์ที่พบในยางวัลคาไนซ์มีหลายรูปแบบ ซึ่งสามารถจัดกลุ่มตามจำนวนอะตอมของซัลเฟอร์ที่ต่อกันได้สามกลุ่ม ได้แก่ มอนอซัลไฟด์ (monosulfide) ไดซัลไฟด์ (disulfide) และพอลิซัลไฟด์ (polysulfide) ลักษณะการเชื่อมขวางของสายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับระบบวัลคาไนซ์และอัตราส่วนของสารเคมีที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เชซัน ระบบยางคงรูปโดยซัลเฟอร์ (sulphur vulcanization system) เป็นระบบที่เหมาะสำหรับการทำให้ยางที่มีปริมาณพันธะคู่ในโมเลกุลสูง เช่น ยางธรรมชาติหรือยางสไตรีนบิวทาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) เพราะพันธะคู่คือบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันด้วยซัลเฟอร์ การทำให้ยางคงรูปด้วยซัลเฟอร์จะทำให้ยางที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่มีความทนทานต่อความร้อนต่ำ ผลิตภัณฑ์จากยางต่าง ๆเมื่อผ่านกระบวนการวัลคาไนซ์แล้ว ยางจะมีสมบัติแข็งตัวอย่างถาวรเมื่อได้รับความร้อน ไม่สามารถหลอมเพื่อขึ้นรูปซ้ำใหม่ได้อีก จึงจัดว่ายางที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชันเป็นเทอร์โมเซต (thermoset)

ดีวัลคาไนเซชัน (devulcanization) [8] เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลจากโครงสร้างสามมิติแบบร่างแหเชื่อมโยง เป็นโครงสร้างแบบเส้นตรง โดยการทำลายพันธะ C-S และ S-S ที่เชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ของยางโดยกระบวนการดีวัลคาไนเซชันนั้นมีหลายวิธีไม่ว่าจะเป็น กระบวนการเชิงความร้อน (thermal processes) กระบวนการเชิงกล (mechanical process) การใช้คลื่นไมโครเวฟ (microwave process) การใช้คลื่นอัลตร้าซาวด์ (ultrasound process) [4] กระบวนการใช้เชื้อจุลินทรีย์ (biotechnological process) [5] กระบวนการทางเคมี (chemical process) [8] หรือกระบวนการเชิงกลร่วมเคมี (mechano-chemical process) เพื่อทำให้ยางมีสมบัติใกล้เคียงกับยางใหม่ จัดได้ว่าเป็นวิธีการนำยางวัลคาไนซ์เสื่อมสภาพกลับมาใช้ใหม่ให้ได้ประโยชน์สูงสุด ในแต่ละระบบการดีวัลคาไนซ์จะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกัน ระบบการดีวัลคาไนซ์ด้วยกระบวนทางเคมีเป็นที่นิยมศึกษาในปัจจุบันเนื่องจากมีความจำเพาะสูงและได้ยางดีวัลคาไนซ์ที่มีสมบัติค่อนข้างดี ซึ่งการดีวัลคาไนซ์เชซันที่นิยมคือการดีวัลคาไนเซชันที่ผ่านกระบวนการทางเคมี โดยใช้ระบบการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบซัลเฟอร์ชนิดไทออลและไดซัลไฟด์จะทำให้ได้หมู่กรดซัลโฟนิกเป็นผลิตภัณฑ์ [9] ดังนั้นยางธรรมชาติที่มีสารประกอบซัลเฟอร์ในรูป ไทออล ไดซัลไฟด์และพอลิซัลไฟด์ก็สามารถเกิดออกซิเดชันในลักษณะที่คล้ายคลึงกันนี้ได้ ซึ่งภาวะของระบบออกซิเดชันมีความหลากหลายโดยขึ้นกับชนิดของสารออกซิไดซ์และผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ต้องการเป็นสำคัญ ในการออกซิไดซ์ยางวัลคาไนซ์บริเวณตำแหน่งของซัลเฟอร์ในโครงสร้างเชื่อมโยงสายโมเลกุลของพอลิเมอร์จะทำให้ได้หมู่ซัลโฟนิก ($-SO_3H$) เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งพบว่าเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้สายของโมเลกุลพอลิเมอร์มีสมบัติเป็นกรด

เอสเทอริฟิเคชัน (esterification) เป็นปฏิกิริยาเคมีที่สำคัญในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทเอสเทอร์ ซึ่งได้รับความนิยมเพื่อใช้เป็น สารเคมี สารหล่อลื่น และเชื้อเพลิง โดยมีกรดอินทรีย์และแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น โดยทั่วไปเอสเทอริฟิเคชันเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีกรดหรือโปรตอนในระบบเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่นิยมใช้ในเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (homogenous catalyst) เช่น กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) และกรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิก (*p*-toluene sulfonic acid) เป็นต้น แต่พบว่าข้อเสียของการใช้ตัวเร่งประเภทนี้ คือการกัดกร่อนของกรด

737225235

ต่อเครื่องปฏิกรณ์ อีกทั้งการแยกตัวเร่งออกจากสารผสมผลิตภัณฑ์ทำได้ยุ่งยากซับซ้อน ประกอบกับเมื่อเป็นของเสียจะเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมได้ ในปัจจุบันจึงได้มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เข้ามาช่วยสำหรับปัญหานี้ เช่น แอมเบอร์ลิสต์ (Amberlyst®) ซึ่งง่ายต่อการแยกออกจากปฏิกิริยา

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการนำยางวัลคาไนซ์มาผ่านปฏิกิริยาการออกซิเดชัน เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลซัลเฟอร์ในสายพอลิเมอร์ให้เป็นหมู่ซัลโฟนิกและนำมาประยุกต์ใช้ในงานเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ทั้งนี้เป็นการเพิ่มมูลค่าและการลดปัญหามลภาวะอันเนื่องมาจากยางวัลคาไนซ์ที่เสื่อมสภาพได้อีกทาง

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- ศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจากยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิก
- ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- ศึกษาการเชื่อมขวางของโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการวัลคาไนซ์ในระบบแบบประสิทธิภาพ (EV) โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ และอัตราส่วนโดยมวลของสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้
- ศึกษาหาภาวะการออกซิไดซ์ที่เหมาะสมของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เตรียมได้เพื่อให้เกิดยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์มีปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดสูงสุด
- ศึกษาสมบัติต่างๆ ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ ความเป็นไปได้ในการนำยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

7372725235

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชันของซัลเฟอร์เป็นองค์ประกอบสำหรับประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดเพื่อเป็นแนวทางลดในการแก้ปัญหามลพิษอันเนื่องมาจากยางวัลคาไนซ์เสื่อมสภาพ

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีข้อมูลเบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. เตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ในระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (EV) โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ ปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ และอัตราส่วนโดยมวลระหว่างสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้
3. ศึกษาการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์เพื่อเปลี่ยนซัลเฟอร์ให้เป็นหมู่ซัลโฟนิก โดยผสมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์บดกับสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก
4. ศึกษาผลของภาวะปัจจัยต่างๆ ในการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่มีต่อลักษณะสมบัติของยางที่ได้ โดยตัวแปรที่จะศึกษา ได้แก่
   - ความเข้มข้นของสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (10, 15 และ 20 %โดยมวล)
   - อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก (0.5:1, 1:1 และ 1.5:1)
   - อัตราส่วนโดยมวลปริมาณของแข็งยางต่อสารละลายออกซิไดซ์ (1:18.75, 1:11.25 และ 1:7.03)
5. ศึกษาลักษณะสมบัติของยางวัลคาไนซ์ก่อนและหลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยเทคนิควิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่
   - วิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ด้วยเครื่อง Bomb calorimeter ตาม ASTM D3177
   - วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectrometry (FTIR)
   - วิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดด้วยเทคนิค Acid-base titration
   - วิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)
   - วิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)
   - วิเคราะห์การบวมตัว (Swelling) ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D471
   - วิเคราะห์ความคงตัวในตัวทำละลายด้วยเทคนิคการหาปริมาณโซลและเจล

737225235

6. ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของยางที่ผ่านการออกซิไดซ์ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดออกทาโนอิกกับ 1-ออกทานอล โดยทำปฏิกิริยาในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ภายในอ่างน้ำมันอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ทำการเก็บสารตัวอย่างของผสมจากปฏิกิริยาที่ช่วงเวลาต่าง มาวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC) เพื่อหาการเปลี่ยนของกรดออกทาโนอิก (octanoic conversion)
7. หาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจากยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ โดยวัดจากปริมาณหมู่ซัลโฟนิก สมบัติความเป็นกรด และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน
8. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

737225235