

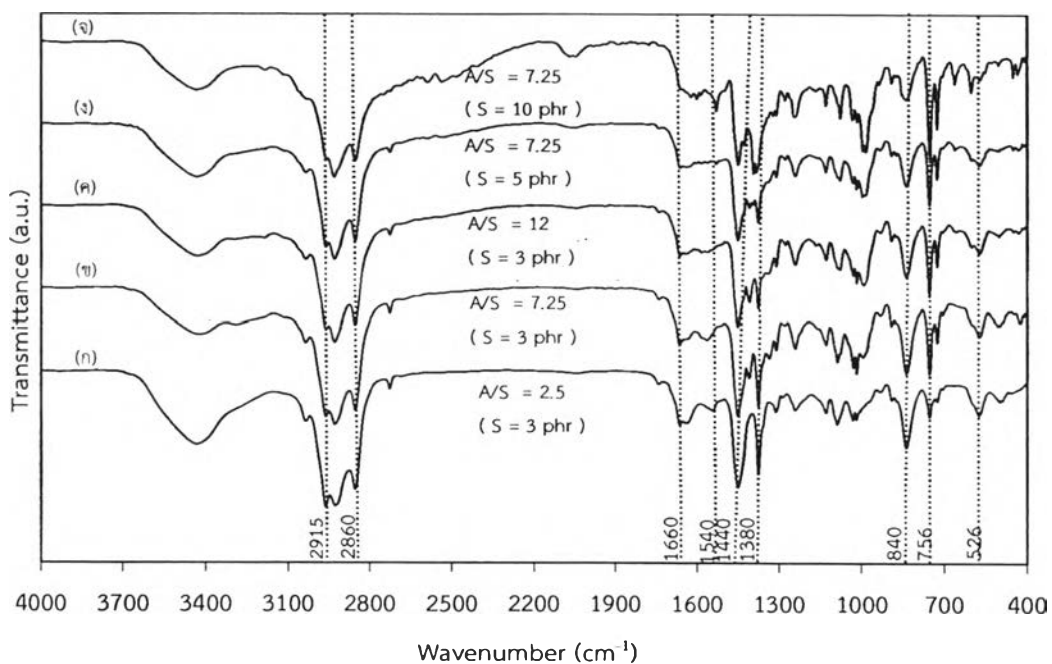
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้มีการวัลคาไนซ์ยางธรรมชาติผ่านระบบวัลคาไนซ์เซชันแบบประสิทธิภาพ มีการปรับค่าของตัวแปร 2 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยมวลของสารตัวเร่งต่อซิลเฟอร์ (A/S) และปริมาณซิลเฟอร์ที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนซ์ เพื่อให้ได้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่มีการเชื่อมขวางด้วยพันธะซิลเฟอร์รูปแบบต่างๆ และใช้เป็นสารตั้งต้น (precursors) ในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์โดยสารละลายออกซิไดซ์ที่ใช้คือ สารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิก

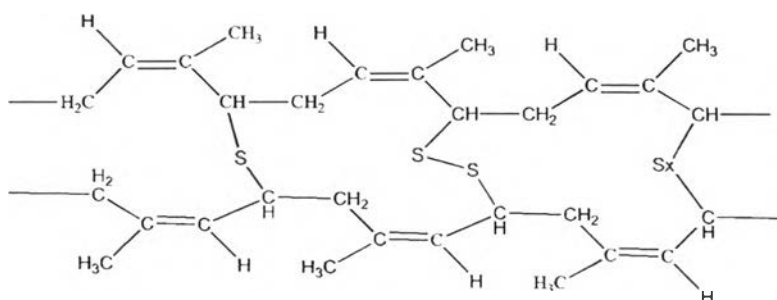
4.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR)

4.1.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)



รูปที่ 4.1 สเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ด้วยระบบประสิทธิภาพ สูตร (ก) VR-1, (ข) VR-2, (ค) VR-3, (ง) VR-4, และ (จ) VR-5

รูปที่ 4.1 แสดงสเปกตรัม FTIR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) โดยมีสัดส่วนการผสมของยางและสารเคมีที่แตกต่างกัน พบว่า VR ทุกสูตร แสดงแถบ IR เป็นการสั่นของพันธะ $-\text{CH}_2-$ asymmetric stretching, $-\text{CH}_2-$ symmetric stretching, $\text{C}=\text{C}$ stretching, $-\text{CH}_2-$ deformation, methyl C-H deformation, และ $=\text{C}-\text{H}$ out-plane deformation ที่เลขคลื่น 2915, 2860, 1660, 1440, 1380, และ 840 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งแสดงโครงสร้าง ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีนของยางธรรมชาติ [39, 40] ดังแสดงในรูปที่ 4.2 นอกจากนี้เลขคลื่นที่ 756 และ 526 cm^{-1} แสดงการสั่นของพันธะ C-S และ S-S ตามลำดับ ซึ่งแสดงการเชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยพันธะซัลฟิดิก [41] สำหรับแถบ IR เลขคลื่นที่ 1540 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะของหมู่คาร์บอเนตที่เป็นสารประกอบของซิงค์สเตียเรต ($-\text{C}=\text{O}$ stretching of Zn-Stearate) [42]



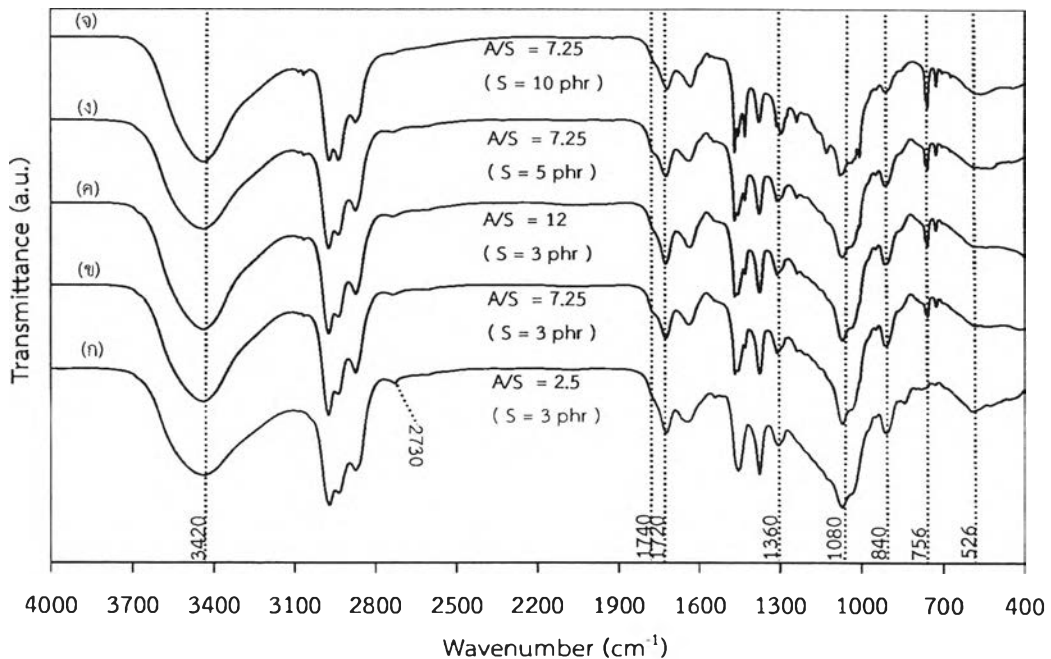
รูปที่ 4.2 โครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

ตารางที่ 4.1 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) สูตรต่างๆ

ตัวอย่าง	ความเข้มของแถบ IR (intensity, I)			
	$I_{840(\text{C-H})}$	$I_{756(\text{C-S})}$	$I_{526(\text{S-S})}$	$I_{756(\text{C-S})}/I_{526(\text{S-S})}$
VR-1	28.1	16.8	13.1	1.23
VR-2	27.5	31.0	15.5	2.00
VR-3	26.1	33.1	10.9	3.04
VR-4	22.9	35.9	15.3	2.34
VR-5	21.2	43.9	16.4	2.67

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) ในสูตรต่างๆ เมื่อปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ (S) และอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ (A/S) เพิ่มขึ้น

พบว่า ความเข้มของแถบ IR จากการสั่นของพันธะ =C-H ลดลง ขณะที่ความเข้มของแถบ IR จากการสั่นของพันธะ C-S เพิ่มขึ้น แสดงว่าพันธะคู่ในโมเลกุลของยางธรรมชาติบางส่วนเกิดการเชื่อมขวางด้วยพันธะซัลฟิดิกเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ VR ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (VR-1, VR-2 และ VR-3) พบว่าเมื่อการเพิ่มอัตราส่วน A/S ทำให้อัตราส่วนความเข้มของแถบ IR จากการสั่นของ C-S เทียบกับความเข้มของแถบ IR จากการสั่น S-S (I_{756}/I_{526}) มีค่าเพิ่มขึ้น หมายความว่าเกิดการเชื่อมขวางที่เกิดมีสัดส่วนของพันธะซัลฟิดิกชนิดมอนอซัลฟิดิก (monosulfidic) เพิ่มขึ้น สำหรับ VR ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่ใช้อัตราส่วน A/S เท่ากัน (VR-2, VR-4 และ VR-5) การเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ทำให้อัตราส่วน I_{756}/I_{526} เพิ่มขึ้น แสดงถึงการเชื่อมขวางโครงสร้างของยางธรรมชาติด้วยพันธะมอนอซัลฟิดิกในสัดส่วนที่มีมากขึ้น จากผลการทดลองดังกล่าวพบว่าอัตราส่วน A/S และปริมาณซัลเฟอร์ในสูตรการผสมยาง มีผลต่อการกำหนดสัดส่วนชนิดของพันธะซัลฟิดิกที่เกิดขึ้น กล่าวคือ การเพิ่มอัตราส่วน A/S และปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ ทำให้สัดส่วนมอนอซัลฟิดิกในโครงสร้างเชื่อมขวางของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์เพิ่มสูงขึ้นด้วย [17] และสามารถเรียงลำดับสัดส่วนพันธะมอนอซัลฟิดิกของ VR ที่เตรียมยางธรรมชาติในการทดลองนี้ได้ดังนี้ VR-3 > VR-5 > VR-4 > VR-2 > VR-1



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

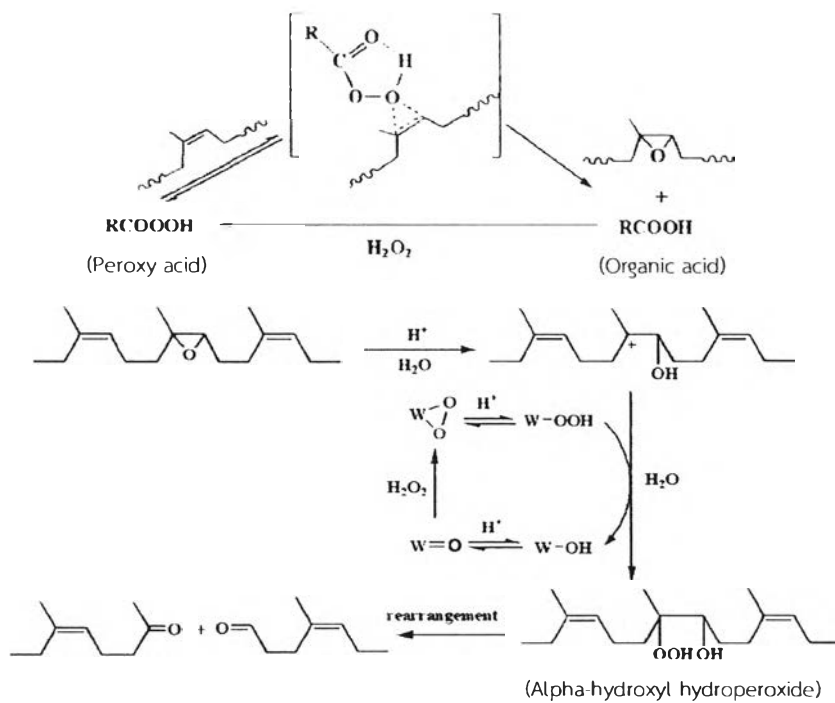
ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิก (OVR) ปรากฏ แถบ IR ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล ที่เลขคลื่น 1740 และ 1720 ซม.⁻¹ ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิล และแอลดีไฮด์ ตามลำดับ [43] ดังแสดงในรูปที่ 4.3 นอกจากนี้ ยังพบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ O-H stretching, S=O asymmetric stretching และ S=O symmetric stretching ที่เลขคลื่น 3420, 1360, และ 1080 ซม.⁻¹ ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดซัลโฟนิคที่เกิดขึ้นในสายโซ่พอลิเมอร์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ [44, 45] ตารางที่ 4.2 สรุปเลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญที่พบในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ จะเห็นได้ว่าการออกซิไดซ์ทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติเป็นกรด 2 ชนิดได้แก่ หมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) และหมู่ซัลโฟนิค (-SO₃H) โดยหมู่คาร์บอกซิลิกน่าจะเกิดจากการออกซิไดซ์พันธะคู่ของโครงสร้างยางธรรมชาติที่เหลือจากขั้นตอนการวัลคาไนซ์ ตามกลไกของโครงสร้างยางที่เกิดจากการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดอินทรีย์ [32] ดังรูปที่ 4.4 โดยทั่วไปกรดอินทรีย์ (RCOOH) เกิดปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ได้สารกรดเปอร์ออกซี (RCOOOH) ซึ่งสามารถเกิดอีพอกซิเดชัน (epoxidation) บริเวณตำแหน่งพันธะคู่ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ได้หมู่ฟังก์ชันอีพอกซี (epoxy) ขณะที่หมู่อีพอกซีที่เกิดขึ้นจะถูกไฮโดรไลซ์เพื่อเปิดวงกลายเป็นสารประเภทแอลฟา-ไฮดรอกซิล ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (alpha-hydroxyl hydroperoxide) ยางที่ผ่านการไฮโดรไลซ์ดังกล่าวมีการเรียงตัวและถูกตัดสายโซ่พอลิเมอร์ต่อเป็นหมู่ฟังก์ชันคีโตน (ketone) และ แอลดีไฮด์ (Aldehyde) เกิดขึ้นในโครงสร้างยาง ขณะเดียวกันในภาวะการออกซิไดซ์ที่รุนแรงหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ที่เกิดขึ้นสามารถเกิดการออกซิไดซ์ต่อกลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิกได้ [46] ดังรูปที่ 4.5 ส่วนหมู่ซัลโฟนิคน่าจะเกิดจากการออกซิไดซ์บริเวณตำแหน่งพันธะซัลฟิดิกชนิดต่างๆ ที่เชื่อมขวางสายพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ตั้งต้น ตามกลไกในรูปที่ 4.6 พันธะไดซัลไฟด์ถูกออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ได้หมู่ฟังก์ชันไดซัลฟอกไซด์ (disulfoxide) จากนั้นทำปฏิกิริยากับแรดิเคิลของไฮดรอกซิล เป็นหมู่ซัลไฟด์ (sulfine) หมู่ซัลไฟด์ที่เกิดไฮเดชันกับน้ำได้หมู่ซัลฟินิก (sulfinic acid) และถูกออกซิไดซ์ต่อด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นหมู่กรดซัลโฟนิค [35]



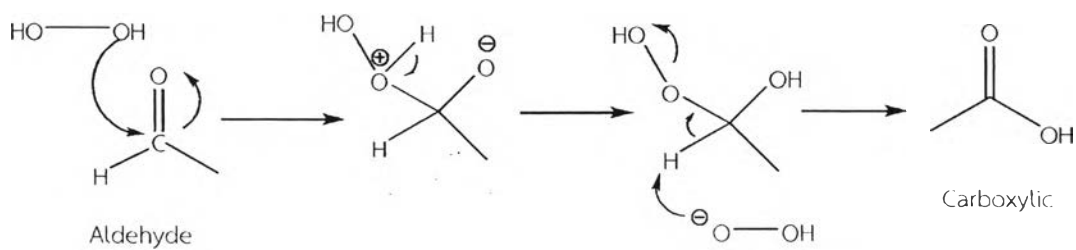
ตารางที่ 4.2 เลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันที่พบจากการวิเคราะห์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR) ด้วยเทคนิค FTIR

เลขคลื่น (cm. ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3420	O-H stretching
2915	-CH ₂ - asymmetric stretching
2860	-CH ₂ - symmetric stretching
2730	-CH of Aldehyde
1740	C=O stretching of aldehyde
1720	C=O stretching of carboxyl
1660	C=C stretching
1440	-CH ₂ - deformation,
1380	methyl C-H deformation,
1360	S=O asymmetric stretching
1080	S=O symmetric stretching
840	=C-H out-plane deformation
756	C-S stretching
526	S-S stretching



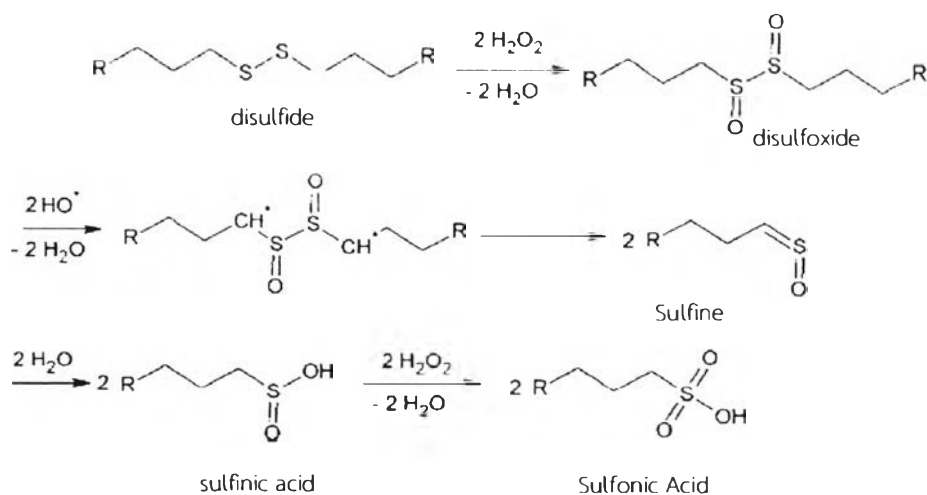


รูปที่ 4.4 กลไกการออกซิไดซ์อย่างธรรมชาติด้วยไฮโดรเจนเปอร์ไซด์ร่วมกับกรดอินทรีย์ [32]



รูปที่ 4.5 กลไกการออกซิไดซ์หมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์เป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก [46]

737225235



รูปที่ 4.6 กลไกการออกซิไดซ์พันธะซัลฟิดิกเพื่อเป็นหมู่ซัลโฟนิกด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [35]

สำหรับยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังผ่านการออกซิไดซ์ (OVR) ในสูตรต่างๆ จากตารางที่ 4.3 เมื่อ VR เริ่มต้นมีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ (S) และอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อซัลเฟอร์ (A/S) เพิ่มขึ้น พบว่า OVR ที่ได้มีความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 1740 cm^{-1} และ 1720 cm^{-1} ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=O ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ และคาร์บอกซิลิก ตามลำดับ มีแนวโน้มที่ลดลง เพราะการออกซิไดซ์ที่เกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันทั้งสองเป็นการออกซิไดซ์บริเวณตำแหน่งพันธะคู่ที่เหลือจากการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติในแต่ละสูตรซึ่งสอดคล้องกับผลต่างความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 840 cm^{-1} ตามตารางที่ 4.1 เทียบกับตารางที่ 4.3 ที่มีค่าลดลง ขณะที่ความเข้มของแถบที่แสดงหมู่กรดซัลโฟนิกมีค่าใกล้เคียงทั้งที่การเชื่อมขวางมีมากขึ้น เพราะอาจเกิดจากของจำกัดของภาวะที่ใช้ในออกซิไดซ์ เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบอัตราส่วนความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} กับความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 1080 cm^{-1} ($I_{1720(\text{C=O})} / I_{1080(\text{S=O})}$) ซึ่งเป็นการเทียบสัดส่วนหมู่กรดคาร์บอกซิลิกต่อหมู่ซัลโฟนิกที่เกิดหลังการออกซิไดซ์ พบว่ามีค่าลดลงเมื่อ VR เริ่มต้นมีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ (S) และอัตราส่วนของสารตัวเร่งต่อซัลเฟอร์ (A/S) เพิ่มขึ้น ดังนั้นปริมาณหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดที่เกิดจากการออกซิไดซ์ใน OVR ทุกสูตรขึ้นกับปริมาณของพันธะแต่ละชนิดใน VR เริ่มต้น ถูกกำหนดโดยปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้และอัตราส่วน A/S ที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ และสามารถเรียงลำดับสัดส่วนหมู่กรดคาร์บอกซิลิกต่อหมู่ซัลโฟนิกใน OVR แต่ละสูตร ได้ดังนี้ OVR-1 > OVR-2 > OVR-3 > OVR-4 > OVR-5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก

ตัวอย่าง	ความเข้มของแถบ IR (Intensity, I)						$I_{1720(C=O)} / I_{1080(S=O)}$
	$I_{1740(C=O)}$ Aldehyde	$I_{1720(C=O)}$ Carboxyl	$I_{1080(S=O)}$ Sulfonic	$I_{840(=C-H)}$	$I_{756(C-S)}$	$I_{526(S-S)}$	
OVR-1	6.2	22.9	49.8	5.7	6.8	5.5	0.46
OVR-2	6.0	21.6	49.9	5.6	10.9	5.4	0.43
OVR-3	5.2	20.0	49.9	7.0	15.7	5.4	0.40
OVR-4	5.8	17.6	49.9	9.1	17.6	5.5	0.35
OVR-5	5.5	16.5	49.6	10.0	25.3	5.6	0.33

4.1.2 การวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ (Sulfur content)

ในการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15%โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิคของสูตรต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่า OVR มีปริมาณซัลเฟอร์ลดลงเมื่อเทียบกับ VR เริ่มต้นในทุกสูตร เนื่องจากการทำลายพันธะซัลฟิดิกชนิดต่างๆ ที่เป็นพันธะแสดงถึงการเชื่อมขวางในยาง VR เริ่มต้น ซึ่งทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์เกิดขึ้นในรูปแบบของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ผลการทดลองดังกล่าวยืนยันได้จากมีแก๊สเกิดขึ้นระหว่างการออกซิไดซ์และพบว่าเมื่อผ่านแก๊สดังกล่าวลงสารละลายแบเรียมไนเตรต (BaNO_3) เกิดการขุ่นของสารละลาย ซึ่งน่าจะเป็นตะกอนของแบเรียมซัลเฟต (BaSO_4) เมื่อเปรียบเทียบการสูญเสียซัลเฟอร์หลังผ่านการออกซิไดซ์ของ VR ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (VR-1, VR-2 และ VR-3) พบว่าเมื่อการเพิ่มอัตราส่วน A/S การสูญเสียซัลเฟอร์มีค่าลดลง เนื่องจากรูปแบบของพันธะซัลฟิดิกที่เชื่อมขวางโครงสร้างยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่วิเคราะห์ได้จาก FTIR ซึ่งมีสัดส่วนของพันธะซัลฟิดิกชนิดมอนอซัลไฟด์เพิ่มขึ้น จึงทำให้การสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์มีค่าลดลง เนื่องจากพลังงานพันธะของ -C-S-C- (285 kJ mole^{-1}) มีค่ามากกว่าเมื่อเทียบกับพลังงานพันธะ -C-S-S-C- (267 kJ mole^{-1}) [20, 42] ดังนั้นการออกซิไดซ์จึงตัดการเชื่อมขวางบริเวณพันธะ -C-S-C- ได้ยาก ทำให้ลดปริมาณซัลเฟอร์สูญเสียหลังการออกซิไดซ์ได้ จากผลการทดลองพบว่า VR-1 (A/S = 2.5, S = 3 phr) มีการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์หลังการออกซิไดซ์มากที่สุดถึง 67.5 %โดยมวล ขณะที่ VR-3 (A/S = 12, S = 3 phr) พบการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์ 32.7 %โดยมวล ผลการทดลองที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับชนิดของพันธะซัลฟิดิกในโครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ขณะที่เมื่อเปรียบเทียบการสูญเสียซัลเฟอร์หลังผ่านการออกซิไดซ์ของ VR ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (VR-2, VR-4 และ VR-5) พบว่าเมื่อการเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ การสูญเสียซัลเฟอร์หลังการออกซิไดซ์มีค่าลดลงเช่นกัน แต่สำหรับสูตร VR-4 และ VR-5 พบว่าปริมาณการสูญเสียซัลเฟอร์ใกล้เคียงกันเท่ากับ 33.5 %โดยมวล และ 35.9 %โดยมวล ตามลำดับ เพราะข้อจำกัดของภาวะของการออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นสำหรับสูตรที่มีการเชื่อมขวางโครงสร้างยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยพันธะซัลฟิดิกปริมาณมาก ดังนั้นจากการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์ในหัวข้อนี้ สามารถลำดับการสูญเสียซัลเฟอร์หลังการออกซิไดซ์ของ VR สูตรต่างๆ ได้ดังนี้ VR-1 > VR-2 > VR-5 ~ VR-4 ~ VR-3



ตารางที่ 4.4 ปริมาณซัลเฟอร์ในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก

ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ ⁿ		การสูญเสียซัลเฟอร์ (wt.%)
	ร้อยละโดยมวล (wt.%)	มิลลิโมลต่อกรัม (mmol/g)	
VR-1	3.61	1.13	-
OVR-1	1.17	0.37	67.5
VR-2	4.69	1.47	-
OVR-2	1.75	0.55	62.6
VR-3	5.71	1.78	-
OVR-3	3.84	1.20	32.7
VR-4	7.06	2.21	-
OVR-4	4.70	1.47	33.5
VR-5	11.13	3.48	-
OVR-5	7.14	2.23	35.9

ⁿ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter ตาม ASTM D 3177



4.1.3 การทดสอบการบวมตัว (Swelling degree)

ในหัวข้อนี้ของงานวิจัยศึกษาการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก เพื่อเปรียบเทียบการเชื่อมขวางในโครงสร้างและสภาพขั้วของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เกิดการเปลี่ยนแปลงหลังการออกซิไดซ์ ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบการบวมตัวของ VR และ OVR ทุกสูตรในโทลูอีน ซึ่งเป็นตัวทำละลายไม่มีขั้ว ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากการทดสอบพบว่าเมื่อพิจารณายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (VR-1, VR-2 และ VR-3) การเพิ่มอัตราส่วน A/S ค่าดัชนีการบวมตัวมีค่าแนวโน้มที่ลดลง ซึ่งผลแนวโน้มดังกล่าวมีลักษณะเช่นเดียวกับกรณีเมื่อปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เพิ่มขึ้นในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (VR-2, VR-4 และ VR-5) เนื่องจากค่าดัชนีการบวมตัวในยาง VR ขึ้นกับชนิดและปริมาณของพันธะซัลฟิดิกหลังการวัลคาไนซ์ โดยที่ VR-1 มีค่าการบวมตัวสูงสุด ถึงร้อยละ 143.6 wt.% ทั้งนี้เนื่องจากปริมาตรของช่องว่างระหว่างโมเลกุลที่มีมากเพราะรูปแบบพันธะซัลฟิดิกที่เชื่อมขวางมีสัดส่วนความเป็นมอนอซัลฟิดิกที่น้อย ซึ่งถูกกำหนดโดยอัตราส่วน A/S และปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้มีค่าน้อย จึงทำให้ตัวทำละลายสามารถแทรกเข้าไปในระหว่างโครงสร้างยางได้มาก เมื่อนำยาง VR มาผ่านการออกซิไดซ์เป็น OVR พบว่า OVR ทุกตัวอย่าง มีค่าดัชนีการบวมตัวลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับ VR เริ่มต้น เนื่องจากสภาพขั้วที่เพิ่มขึ้นจากหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิก ($-SO_3H$) และ คาร์บอกซิล ($-COOH$) ที่เกิดขึ้นหลังการออกซิไดซ์ ลดการแทรกตัวของตัวทำละลายไม่มีขั้วเข้าสู่โครงสร้างของยาง เมื่อพิจารณา VR ซึ่งเตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (OVR-1, OVR-2 และ OVR-3) พบว่าความแตกต่างของดัชนีการบวมตัวระหว่าง OVR และ VR เริ่มต้น มีค่าลดลง เมื่อยาง VR เริ่มต้น มีอัตราส่วนการใช้ A/S เพิ่มขึ้น เพราะหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วคาร์บอกซิลิกที่เกิดขึ้นหลังการออกซิไดซ์มีสัดส่วนที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ FTIR ทำให้ตัวทำละลายสามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของ OVR ไม่ได้ลดลงมากเมื่อเทียบกับ VR เริ่มต้น แต่กรณี OVR ที่เกิดจากการออกซิเดชัน VR เตรียมด้วยสูตรการผสมยางที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (OVR-2, OVR-4 และ OVR-5) พบว่า ความแตกต่างของดัชนีการบวมตัวระหว่าง OVR และ VR เริ่มต้นมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อยาง VR เริ่มต้น มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ที่เพิ่มขึ้น เพราะการเชื่อมขวางที่มีปริมาณมากขึ้นทำให้โครงสร้างที่เป็นยางธรรมชาติมีสัดส่วนลดลงเมื่อผ่านการออกซิไดซ์ จากข้อจำกัดของภาวะในการออกซิไดซ์บริเวณพันธะซัลฟิดิก จึงทำให้การออกซิไดซ์เกิดเป็นการตัดสายหลักของยาง OVR เกิดโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลง การบวมตัวเมื่อเทียบกับยางเริ่มต้น VR จึงมีค่าลดลงเพิ่ม โดยเฉพาะ สูตร 5 ดัชนีการบวมที่ลดลงมากที่สุดถึง 84.6 %



ตารางที่ 4.5 ดัชนีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก

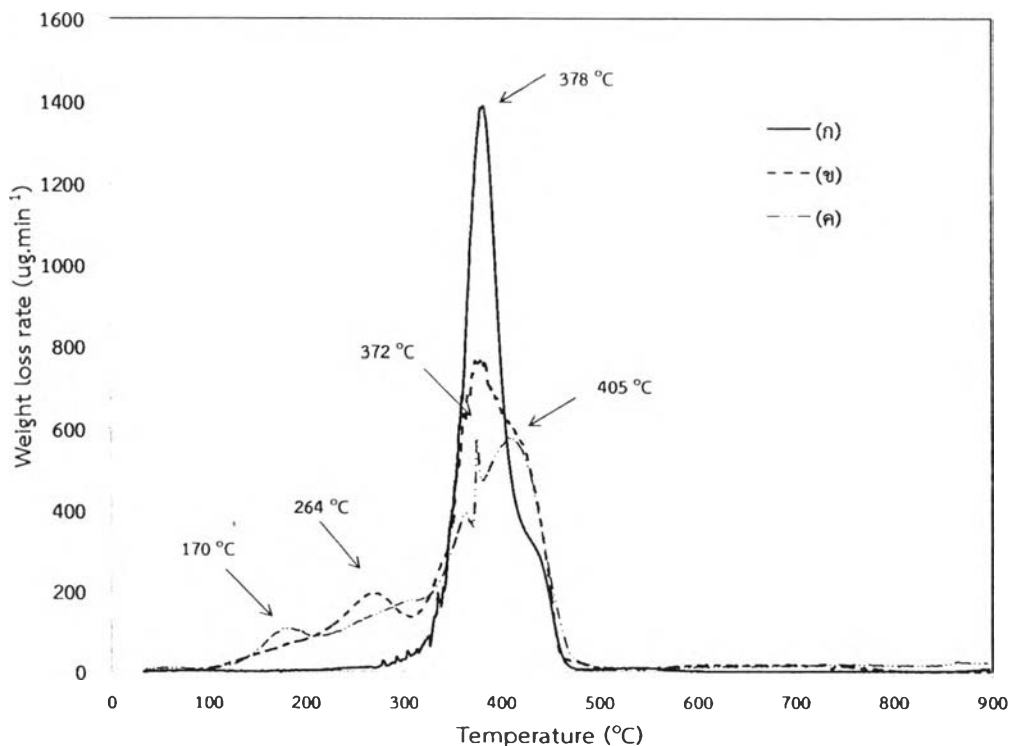
ตัวอย่าง	ดัชนีการบวมตัว ⁿ (%)	ตัวอย่าง	ดัชนีการบวมตัว ⁿ (%)	ดัชนีการบวมตัวที่ ลดลง (%)
VR-1	143.6	OVR-1	72.7	49.4
VR-2	126.2	OVR-2	97.9	22.4
VR-3	121.0	OVR-3	95.2	21.3
VR-4	101.2	OVR-4	72.2	28.7
VR-5	97.9	OVR-5	15.1	84.6

ⁿ ภาวะการทดสอบการบวมตัว : ตัวอย่าง 0.2 กรัม, โทลูอิน 5 มิลลิลิตร, เวลา 24 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง



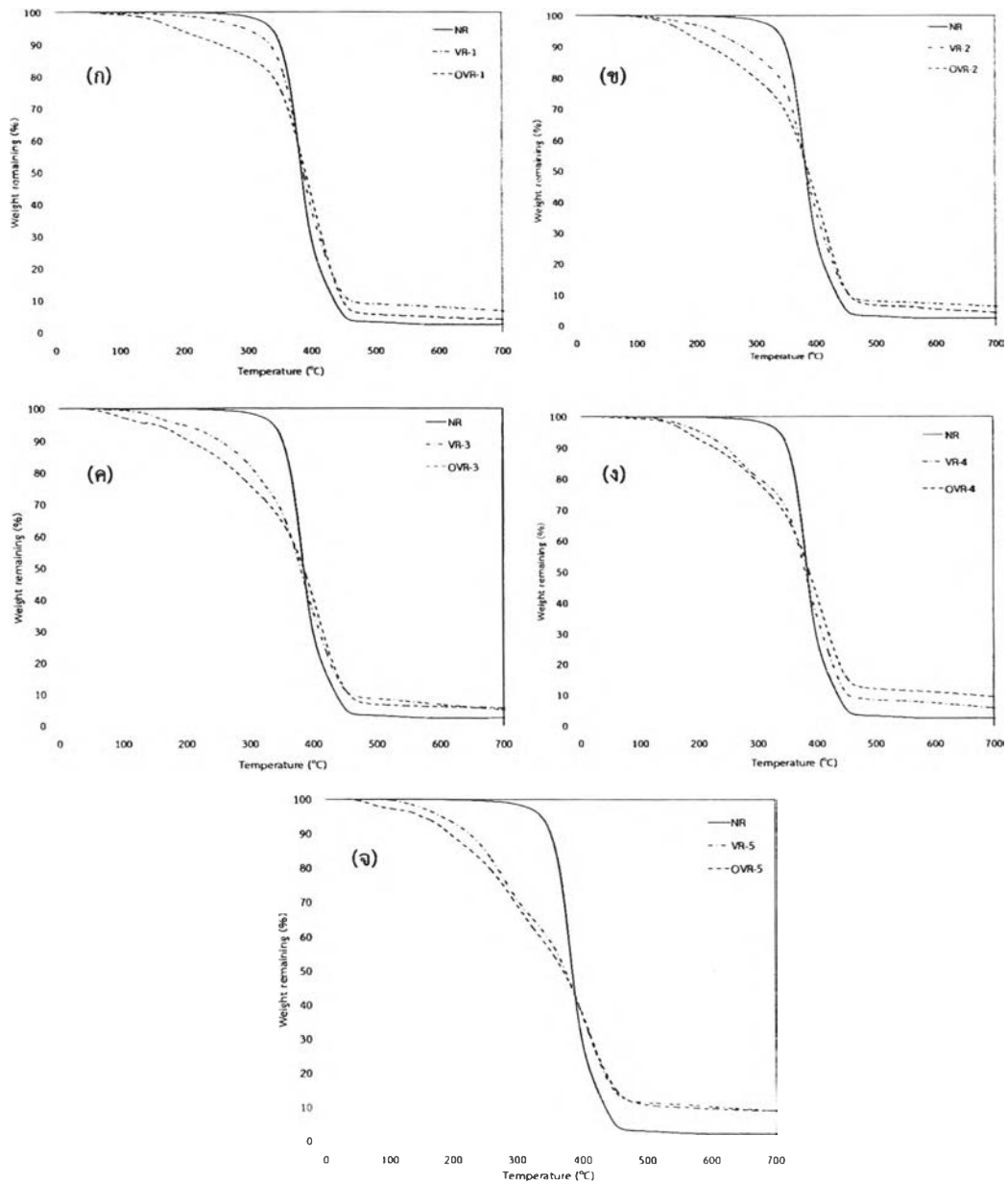
4.1.4 การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้เทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

รูปที่ 4.7 แสดงโปรไฟล์ DTG จากการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ (รูปที่ 4.7 (ก)) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4 (รูปที่ 4.7 (ข)) และยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ OVR-4 (รูปที่ 4.7 (ค)) ด้วยเทคนิค DTG ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน รูปแบบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของยางธรรมชาติเกิดขึ้นในช่วง 280-460 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นการสลายตัวด้วยความร้อนของโครงสร้างยางธรรมชาติ [47] ในกรณีของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR-4) พบว่ามี การสลายตัว 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงแรกที่อุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวของพันธะซัลฟิดิกที่เชื่อมขวางในโครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์และส่วนประกอบอื่นๆที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ เช่น กรดสเตียริก เป็นต้น [48] และช่วงที่สองอุณหภูมิ 300-460 องศาเซลเซียส เกิดจากการสลายตัวของโครงสร้างยางธรรมชาติ สำหรับ OVR-4 พบว่ามีรูปแบบการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเกิดขึ้น 4 ช่วง ได้แก่ ช่วงแรกระหว่าง 100-200 องศาเซลเซียส แสดงพฤติกรรมของการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของความชื้นและสารที่กลายเป็นไอได้ง่าย เช่น หมู่ฟังก์ชันที่สลายตัวได้ง่าย อาทิ หมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) เป็นต้น [49] ช่วงที่สองอุณหภูมิ 200-320 องศาเซลเซียส เป็นช่วงการสลายตัวของพันธะซัลฟิดิกที่เชื่อมขวางในโครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ยังคงเหลือหลังจากการออกซิไดซ์ สำหรับสองช่วงที่เหลือเป็นช่วงที่มีการซ้อนทับกันระหว่างช่วงที่เป็นการสลายตัวทางความร้อนของโครงสร้างยางธรรมชาติ คือ อุณหภูมิระหว่าง 320-380 องศาเซลเซียส และช่วงของการสลายตัวสุดท้ายที่อุณหภูมิระหว่าง 380-480 องศาเซลเซียส ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสลายตัวของหมู่กรดซัลโฟนิก (-SO₃H) ที่เกิดจากการออกซิไดซ์พันธะซัลฟิดิกชนิดต่างๆ [8]



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

รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (เข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก ของสูตรการผสมยางต่างๆ พบว่าในทุกสูตรการผสมยางรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักในช่วงต่ำกว่าอุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ (OVR) มีการสูญเสียน้ำหนักที่มากกว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์เริ่มต้น (VR) เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันมีซิวที่ระเหยง่าย เช่น คาร์บอกซิลิก และ ไฮดรอกซิล เกิดขึ้นหลังการออกซิไดซ์ และยังพบว่าความแตกต่างของรูปแบบการสูญเสียน้ำหนักของ VR และ OVR ในช่วงนี้ของแต่ละสูตรมีค่าความแตกต่างที่ลดลงตามสูตรของ VR ที่มีลักษณะการเชื่อมขวางที่เพิ่มขึ้น เพราะช่วงดังกล่าวจัดเป็นการสูญเสียน้ำหนักเนื่องพันธะซัลฟิดิกด้วย สำหรับช่วงระหว่างอุณหภูมิ 320 ถึง 380 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นช่วงของสลายตัวโครงสร้างยางธรรมชาติ พบว่า สูตร 1 มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดแสดงว่ายังมีโครงสร้างที่เป็นยางธรรมชาติที่มาก ขณะที่สูตร 5 มีอัตราการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้น้อยที่สุดเพราะเป็นสูตรการผสมยางที่มีการเชื่อมขวางเกิดขึ้นมากทำให้โครงสร้างของความเป็นยางธรรมชาติลดลง นอกจากนี้พบว่า สูตร VR-4 มีเสถียรภาพทางความร้อนที่มากขึ้นหลังการออกซิไดซ์ ดูได้จากปริมาณกาก (residue) ของ OVR-4 ที่มากกว่า VR-4 ขณะที่สูตรอื่นๆ มีเสถียรภาพทางความร้อนลดลงหลังการออกซิไดซ์



รูปที่ 4.8 รูปแบบการสูญเสียน้ำหนักด้วยความร้อนของยางธรรมชาติ (NR) ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อน (VR) และหลัง (OVR) การออกซิไดซ์โดยใช้สูตรการผสมยาง (ก) สูตร 1, (ข) สูตร 2, (ค) สูตร 3, (ง) สูตร 4 และ (จ) สูตร 5

ตารางที่ 4.6 เป็นการวิเคราะห์เชิงปริมาณถึงน้ำหนักที่สูญเสียทางความร้อนของ VR และ OVR ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ซึ่งข้อมูลที่ได้มาจากการวิเคราะห์ข้อมูลจาก รูปที่ 4.8 เมื่อพิจารณา VR สูตรการผสมยางที่มีปริมาณซิลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (VR-1, VR-2 และ VR-3) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วน A/S น้ำหนักสูญเสียทางความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 320 องศาเซลเซียส มีน้ำหนักที่สูญเสียเพิ่มขึ้นซึ่งเหมือนกับกรณีเมื่อพิจารณา VR สูตรการผสมยางที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (VR-2, VR-4, VR-5) แต่ปริมาณซิลเฟอร์ที่ใช้เพิ่มขึ้น เนื่องจากช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นช่วงการสลายตัวสารวัลคาไนซ์ที่เหลือจากการวัลคาไนซ์และพันธะการเชื่อมขวางที่เกิดหลังจากการวัลคาไนซ์ที่เพิ่มขึ้น [50] ขณะเดียวกันทำให้น้ำหนักสูญเสียทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิมะหว่าง 320-480 องศาเซลเซียสที่เป็นช่วงการสลายตัวของโครงสร้างยางธรรมชาติมีการสูญเสียปริมาณน้ำหนักที่ลดลงด้วย ขณะที่หลังเกิดการออกซิเดชัน พบว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำกว่า 320 องศาเซลเซียส มากกว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์เริ่มต้น เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วและระเหยง่ายเช่น ไฮดรอกซิลและคาร์บอซิลเกิดหลังการออกซิไดซ์เพิ่มขึ้นในตัวอย่าง สำหรับช่วงอุณหภูมิมะหว่าง 320 ถึง 480 องศาเซลเซียสเป็นช่วงของการสลายตัวของโครงสร้างยางธรรมชาติ แต่ช่วงหลักของการสลายตัวนี้คือระหว่างอุณหภูมิ 320-380 องศาเซลเซียส พบว่ามีน้ำหนักสูญเสียทางความร้อนจากการสลายตัวลดลง แสดงว่าปริมาณที่ความเป็นพอลิไอโซพรีนลดลงหลังจากการออกซิไดซ์ แต่การสลายตัวช่วงอุณหภูมิมะหว่าง 380-480 องศาเซลเซียส ของ OVR นั้นเป็นช่วงการสลายตัวที่ซ้อนทับกันระหว่างโครงสร้างยางธรรมชาติบางส่วนและหมู่ฟังก์ชันกรดซัลโฟนิกที่เกิดขึ้นหลังการออกซิไดซ์ ซึ่งพบว่าน้ำหนักการสูญเสียในช่วงนี้เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่ายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์เกิดหมู่กรดซัลโฟนิกเกิดขึ้น

ตารางที่ 4.6 น้ำหนักที่สูญเสียในแต่ละช่วงอุณหภูมิของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อน และหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์(ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง

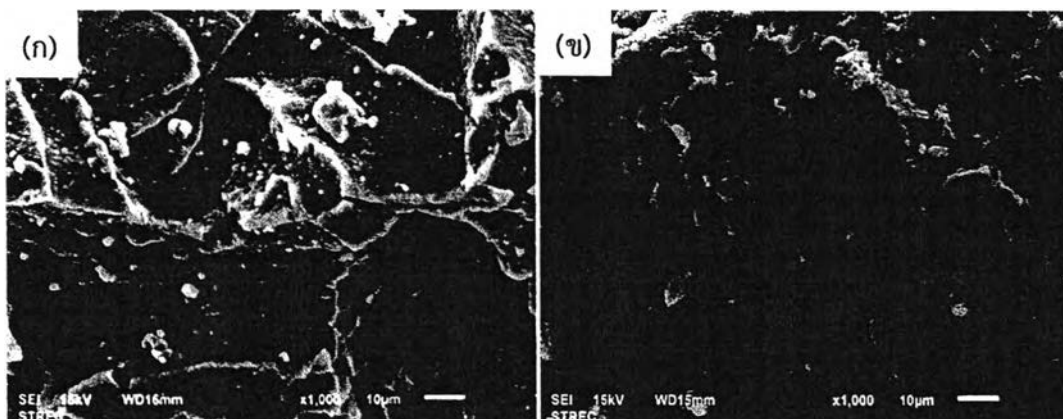
ตัวอย่าง	น้ำหนักที่สูญเสียในแต่ละช่วงอุณหภูมิ (wt.%)			
	0-280 °C	280-320 °C	320-380 °C	380-480 °C
NR	0.9	1.8	40.6	53.6
VR-1	4.2	3.4	35.0	48.7
OVR-1	12.1	4.2	37.5	40.8
VR-2	10.1	5.7	29.8	46.5
OVR-2	16.9	6.5	22.7	47.3
VR-3	14.1	7.8	27.7	40.6
OVR-3	20.4	9.2	19.8	45.4
VR-4	16.4	6.1	27.4	41.8
OVR-4	17.4	7.6	20.1	43.0
VR-5	23.5	10.6	19.5	35.1
OVR-5	25.6	10.9	5.4	47.5



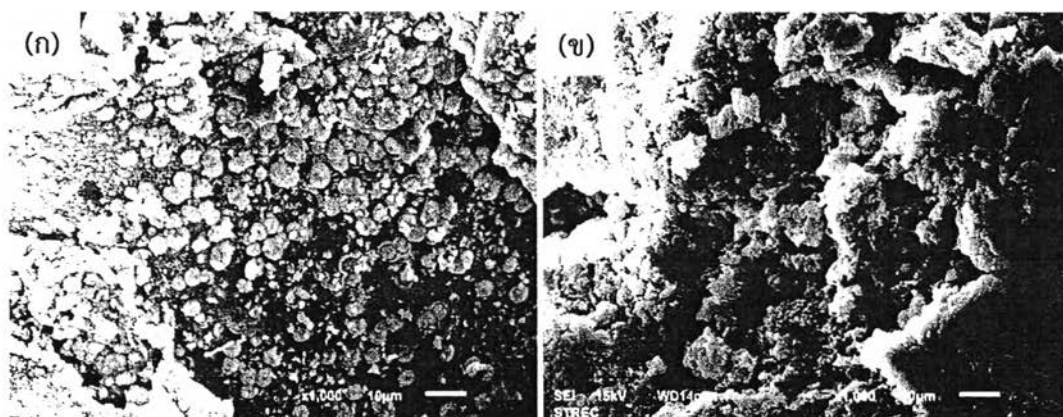
4.1.5 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy

การศึกษาสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์เพื่อวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงพื้นผิวและการกระจายตัวของยางธรรมชาติ รูปที่ 4.9 ถึง รูปที่ 4.13 แสดงภาพถ่าย SEM ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า จากภาพถ่าย SEM ที่ปรากฏพบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (VR-1, VR-2 และ VR-3) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วน A/S ลักษณะพื้นผิวของ VR มีการกระจายตัวแตกต่างกันเล็กน้อย โดยที่ VR-1 มีการอัดแน่นของเนื้อยางที่เป็นโครงสร้างของยางธรรมชาติที่มากกว่า ขณะที่ VR-3 ลักษณะพื้นผิวที่เป็นแผ่นมมที่มากขึ้นเพราะเป็นลักษณะพื้นผิวของสารตัวเร่งที่มีการใช้ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น สำหรับลักษณะพื้นผิวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (VR-2, VR-4 และ VR-5) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ โดยเฉพาะ VR-5 รูปที่ 4.13 (ก) มีลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวของสารวัลคาไนซ์เห็นชัดเจนเนื่องจากความไม่เข้ากันเป็นเนื้อเดียวกับเนื้อยาง หากพิจารณาเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงพื้นผิวและการกระจายตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ ลักษณะพื้นผิวที่สังเกตมีความพรุนที่เพิ่มขึ้น โดยความพรุนที่เพิ่มขึ้นน่าจะเกิดจากการตัดสายพอลิเมอร์ของโมเลกุลยางธรรมชาติระหว่างเกิดออกซิเดชัน ทำให้ได้โครงสร้างที่มีสารโมเลกุลที่สั้นลงและมีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว (ดังแสดงในผล FTIR) ซึ่งละลายได้ในน้ำ การสูญเสียยางในส่วนนี้ไปจึงจะทำให้เกิดความพรุนบนผิวของยางหลังการออกซิไดซ์ สูตรยาง VR เริ่มต้นยังมีอิทธิพลต่อลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวที่เกิดขึ้นใน OVR กล่าวคือ เมื่อพิจารณาสูตรยาง VR เริ่มต้นที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (OVR-1, OVR-2 และ OVR-3) พบว่า OVR-1 (รูปที่ 4.9 (ข)) ที่มีอัตราส่วน A/S น้อยสุด ลักษณะพื้นผิวที่พบมีการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ความพรุนที่เกิดขึ้นมีน้อยเนื่องจากโครงสร้างที่ยังคงมีความเป็นยางธรรมชาติที่สูง ขณะเมื่อเพิ่มอัตราส่วน A/S ลักษณะพื้นผิวจะมีความพรุนที่เพิ่มขึ้น ขณะเดียวกันสำหรับสูตรยาง VR เริ่มต้นที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (OVR-2, OVR-4 และ OVR-5) แต่มีการเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ พบว่า ลักษณะพื้นผิวจะมีความพรุนขนาดเล็กจำนวนมากขึ้น โดย OVR-5 (รูปที่ 4.13 (ข)) มีลักษณะพื้นผิวความพรุนมากที่สุด เพราะโครงสร้างของ VR เริ่มต้นที่มีพันธะการเชื่อมขวางแบบมอนอซัลฟิดิกมาก จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ในหัวข้อนี้ สามารถสรุปได้ว่า หลังการออกซิไดซ์ลักษณะพื้นผิวและการกระจายตัวจะมีรูพรุนขนาดเล็กเพิ่มขึ้น ซึ่งแปรผันตรงตามปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้และอัตราส่วน A/S ในสูตรยางเริ่มต้น โดยตัวอย่าง OVR-5 เป็นตัวอย่างที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากที่สุด

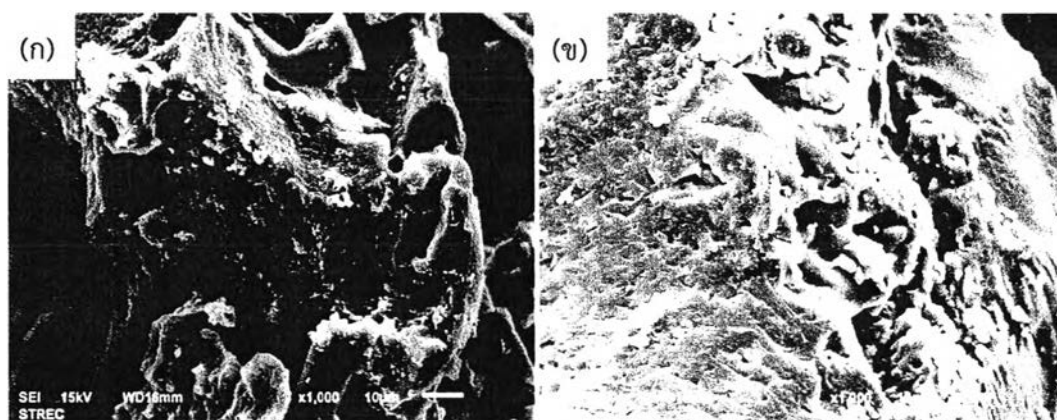




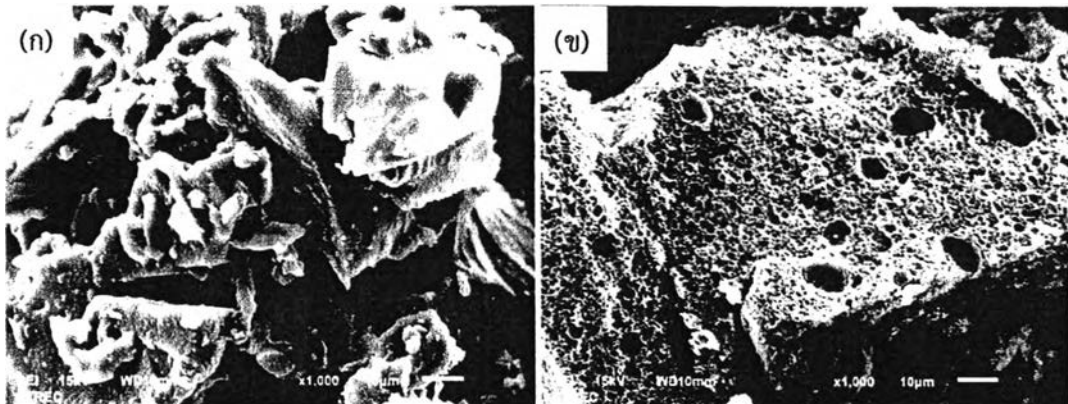
รูปที่ 4.9 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-1 และ (ข) OVR-1



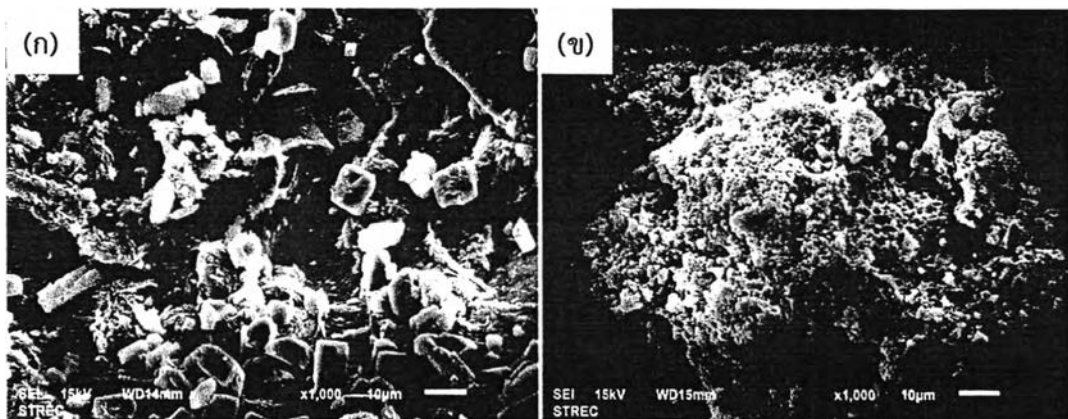
รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-2 และ (ข) OVR-2



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-3 และ (ข) OVR-3



รูปที่ 4.12 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-3 และ (ข) OVR-4



รูปที่ 4.13 ภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 1000 เท่า ของ (ก) VR-5 และ (ข) OVR-5



เลขที่..... ๐พ- ๒๐๖๖.....

เลขทะเบียน..... ๗๑๕๖.....

69

ในเดือนปี... 1.6.8.๑. ๒๕๖๐.....

4.1.6 การวิเคราะห์ความคงตัวในตัวทำละลายด้วยเทคนิคการหาปริมาณโซลและเจล

ความคงตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์มีความสำคัญต่อการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ศึกษาความคงตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยเทคนิคการหาปริมาณโซลและเจล (sol and gel content) ในตัวทำละลายมีขี้และไม่ขี้ โดยโซลคือส่วนของตัวอย่างที่ละลายในตัวทำละลายและเจลคือส่วนของตัวอย่างที่คงตัวภายหลังการทดสอบ ตัวทำละลายที่นำมาศึกษามี 2 ชนิด ได้แก่ โทลูอิน ซึ่งเป็นตัวทำละลายไม่มีขี้ (dielectric constant, $\epsilon = 2.38$) และ เอทานอลเป็นตัวทำละลายมีขี้ ($\epsilon = 24.3$) จากผลการทดลอง ในตารางที่ 4.7 พบว่าปริมาณโซลในตัวทำละลายโทลูอินของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์อยู่ในช่วงร้อยละ 17-23 เมื่อพิจารณาผลของอัตราส่วน A/S ในการผสมยาง ได้แก่ VR-1, VR-2 และ VR-3 มีปริมาณโซลเท่ากับร้อยละ 23.1, 19.2 และ 18.5 ซึ่งมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วน A/S เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเชื่อมขวางของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เพิ่มขึ้น ขณะที่เมื่อพิจารณาผลของปริมาณซิลเฟอร์ที่ใช้ในสูตรการผสมยาง ได้แก่ สูตร VR-2, VR-4 และ VR-5 มีปริมาณโซลในโทลูอินเท่ากับร้อยละ 19.2, 19.4 และ 19.9 เพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อมีปริมาณซิลเฟอร์ที่ใช้เพิ่มขึ้น เพราะอาจจะเป็นการละลายของสารวัลคาไนซ์ที่มีปริมาณมากเกินไปและไม่เป็นเข้ากันเป็นเนื้อเดียวในยาง VR ซึ่งสังเกตได้จากภาพถ่าย SEM เนื่องจากหลังการวัลคาไนซ์ยางในแต่สูตร โครงสร้างส่วนใหญ่ของยาง VR เป็นโครงสร้างของยางธรรมชาติซึ่งเป็นโมเลกุลไม่มีขี้ จึงทำให้ปริมาณโซลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ในตัวทำละลายเอทานอลมีค่าน้อยกว่าปริมาณโซลในโทลูอิน และยังพบว่า VR-5 มีปริมาณโซลในเอทานอลมากที่สุดถึงร้อยละ 10.8 ซึ่งแตกต่างจากตัวอย่างอื่นๆมาก ทั้งนี้เพราะการบดผสมยางที่ไม่เข้ากัน จึงทำให้สารวัลคาไนซ์ละลายหลุดออกมาเช่นเดียวกับผลของปริมาณโซลในโทลูอิน

หลังจากยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง พบว่าปริมาณโซลในตัวทำละลายโทลูอินของ OVR ทุกสูตร มีค่าลดลง ขณะที่ปริมาณโซลในเอทานอลมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากสภาพขี้ที่เพิ่มขึ้นจากหมู่ฟังก์ชันที่มีขี้ที่เกิดขึ้นหลังจากการออกซิไดซ์ แต่พบว่ายาง OVR-1 จะมีค่าปริมาณโซลในโทลูอินที่ลดลงจากยางเริ่มต้นเล็กน้อยเพียงร้อยละ 14.28 เพราะความไม่มีขี้เนื่องจากโครงสร้างยางธรรมชาติที่ยังคงมีอยู่มากหลังผ่านการออกซิไดซ์ ถึงแม้ว่าจะพบหมู่ฟังก์ชันที่มีขี้ของคาร์บอกซิลิกเกิดขึ้นมาก ซึ่งเหตุผลนี้ทำให้ปริมาณโซลในเอทานอลมีค่าสูงถึงร้อยละ 31.3 ขณะที่ OVR-5 มีค่าปริมาณโซลที่เพิ่มขึ้นทั้งในส่วนทำการทดลองในตัวทำละลายโทลูอินและเอทานอล เพราะจากโครงสร้างสัณฐานของ OVR-5 มีสภาพความพรุนสูง จึงทำให้ตัวทำละลายมีโอกาสสัมผัสพื้นผิวของเนื้อยางได้มากขึ้นจึงเกิดการละลายเป็นส่วนหนึ่งของโซลที่เพิ่มขึ้น ความคงตัวในตัวทำละลายที่มีขี้และไม่ขี้จึงมีค่า ซึ่งไม่เหมาะสมกับการนำไปทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ จากผลการทดสอบดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์มีความคงตัวในตัวทำละลายไม่มีขี้สูงขึ้นยกเว้น OVR-5 โดยดูจากค่าปริมาณโซลในโทลูอินที่มีค่าลดลง (OVR-4 > OVR-3 > OVR-2 > OVR-1 > OVR-5) ขณะที่ความคงตัวในตัวทำละลายมีขี้มีค่าลดลง ดูจากค่าปริมาณโซลในเอทานอลที่มีค่ามากขึ้น (OVR-3 > OVR-2 > OVR-4 > OVR-1 > OVR-5)



737225235

ตารางที่ 4.7 ปริมาณโซลและเจลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ก่อนและหลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ปริมาณโซล (wt.%)	ตัวทำละลาย ^๓	
		โทลูอีน	เอทานอล
VR-1	โซล	23.1	0.4
VR-2	โซล	19.2	1.0
VR-3	โซล	18.5	1.7
VR-4	โซล	19.4	1.9
VR-5	โซล	19.9	10.8
OVR-1	โซล	19.8	31.3
OVR-2	โซล	9.6	19.9
OVR-3	โซล	7.8	16.0
OVR-4	โซล	6.0	21.5
OVR-5	โซล	28.3	41.1

ปริมาณเจล (gel content, wt.%) = 100 – ปริมาณโซล (sol content, wt.%)

^๓ ภาวะการทดสอบหาปริมาณโซล : ตัวอย่าง 0.2 กรัม, ตัวทำละลาย 25 มิลลิลิตร, เขย่า 18 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง



4.1.7 การวิเคราะห์ปริมาณตำแหน่งกรดโดยใช้เทคนิคการไทเทรต

ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาหาปริมาณตำแหน่งกรดโดยการหาปริมาณโปรตอน (H^+) ทั้งหมดในหน่วยมิลลิโมลต่อกรัมของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ (OVR) เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดในตัวเร่งปฏิกิริยามีความสำคัญกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และจากผลวิเคราะห์ FTIR รูปที่ 4.3 พบเลขคลื่นแสดงการสั่นของพันธะที่บ่งบอกถึงหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรดตามทฤษฎีเบรินสเตด-ลาวรี (Brønsted-Lowry acid) ที่สำคัญสองหมู่ คือ หมู่คาร์บอกซิลิก และหมู่ซัลโฟนิก ผู้วิจัยจึงได้ทำการหาปริมาณตำแหน่งกรดด้วยเทคนิควิธีการไทเทรต ตารางที่ 4.8 แสดงปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก ในกรณี เมื่อเปรียบเทียบ OVR หลังออกซิไดซ์ของ VR ที่เตรียมจากยางที่มีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (OVR-1, OVR-2 และ OVR-3) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วน A/S ส่งผลทำให้ปริมาณตำแหน่งกรดมีค่าสูงขึ้นด้วย คือ ปริมาณตำแหน่งกรดของ OVR-3 > OVR-2 > OVR-1 เพราะอัตราส่วน A/S ที่เพิ่มขึ้น กำหนดลักษณะการเชื่อมขวางที่มีความปั่นมอนอซัลฟิดิกที่เพิ่มขึ้น แนวโน้มการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์มีค่าลดลง ดังนั้นหลังการออกซิไดซ์ซัลเฟอร์ที่คงอยู่ใน OVR จึงมีแนวโน้มถูกออกซิไดซ์เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความเป็นกรดมีมากขึ้น ขณะที่กรณี เปรียบเทียบ OVR หลังออกซิไดซ์ของ VR สูตรการผสมยางที่มีอัตราส่วน A/S เท่ากัน (OVR-2, OVR-4, OVR-5) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ ปริมาณตำแหน่งกรดมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย (OVR-5 > OVR-4 > OVR-1) เพราะปริมาณการเชื่อมขวางพันธะซัลฟิดิกที่มีมากขึ้น ซึ่งยืนยันได้จากแถบความเข้ม IR แสดงการสั่นของพันธะ C-S ที่มีมากขึ้นตามตารางที่ 4.3 ดังนั้นถือเป็นการเพิ่มโอกาสในการออกซิไดซ์พันธะซัลฟิดิกให้เปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันแสดงความเป็นกรดมีมากขึ้นด้วย จากผลการทดลองดังกล่าวสามารถเรียงลำดับปริมาณตำแหน่งกรดของ OVR ทั้งหมดได้ คือ OVR-5 > OVR-4 > OVR-3 > OVR-2 > OVR-1

นอกจากนี้เมื่อพิจารณาปริมาณซัลเฟอร์เทียบกับปริมาณตำแหน่งกรดที่เกิดขึ้นในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์สูตรต่างๆ พบว่า OVR-1 และ OVR-2 ปริมาณตำแหน่งกรดที่พบมีค่ามากกว่าปริมาณซัลเฟอร์ที่มีอยู่ในตัวอย่าง แสดงให้เห็นถึงปริมาณตำแหน่งกรดที่เกิดหลังการออกซิไดซ์ไม่ใช่มาจากการออกซิไดซ์เฉพาะพันธะซัลฟิดิกเพื่อเป็นหมู่กรดของสารประกอบซัลเฟอร์เท่านั้น เนื่องจากผลของ FTIR พบแถบการสั่นของพันธะหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติความเป็นกรดชนิดอื่นที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดซ์นี้ ได้แก่ หมู่กรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์บริเวณตำแหน่งพันธะ C=C ในโครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ และจากความเข้มของแถบ IR (ตารางที่ 4.3) ที่แสดงการสั่นของพันธะ C=O ของหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก คือ OVR-1 มากกว่า OVR-2 ดังนั้นปริมาณตำแหน่งกรดที่เกิดขึ้นใน OVR-1 ควรมีค่ามากกว่า OVR-2 ด้วย แต่ปรากฏว่าปริมาณตำแหน่งกรดที่พบ (ตารางที่ 4.8) OVR-2 มากกว่า OVR-1 เพราะ หมู่คาร์บอกซิลิกเป็นหมู่ฟังก์ชันของกรดอ่อนที่มีการแตกตัวให้ H^+ แบบผันกลับได้ และมีความแรงในการแตกตัวน้อยกว่าหมู่กรดซัลโฟนิก ดังนั้นหมู่กรดซัลโฟนิกใน OVR ที่เกิดขึ้นจึงมีอิทธิพลต่อปริมาณตำแหน่งกรดมากกว่าหมู่คาร์บอกซิลิก แต่ขณะที่ OVR-3, OVR-4 และ OVR-5 ปริมาณตำแหน่งกรดที่พบมีปริมาณมากกว่าปริมาณซัลเฟอร์ใน

OVR เนื่องจากการเชื่อมขวางของโครงสร้างของ VR เริ่มต้นด้วยพันธะซัลฟิดิกที่มีมาก หลังผ่านการออกซิไดซ์การเชื่อมขวางเหล่านี้ มีโอกาสที่เกิดหมู่ฟังก์ชันสารประกอบซัลเฟอร์ออกไซด์เยอะขึ้นด้วย แต่ก็เพิ่มโอกาสเกิดหมู่ซัลโฟล (sulfone) ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วแต่ไม่มีสมบัติเป็นกรด [51]

ตารางที่ 4.8 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้นเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง

ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ ^๑ (mmol/g)	ปริมาณตำแหน่งกรด ^๒ (mmol/g)
OVR-1	0.37	0.45
OVR-2	0.55	0.63
OVR-3	1.20	0.81
OVR-4	1.47	1.00
OVR-5	2.23	1.25

^๑ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter ตาม ASTM D 3177

^๒ วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์, ตัวอย่าง 0.1 กรัม, ตัวทำละลายน้ำ 10 มิลลิลิตรและเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 10 มิลลิลิตร , เขย่าที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง



4.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์จาก VR-4

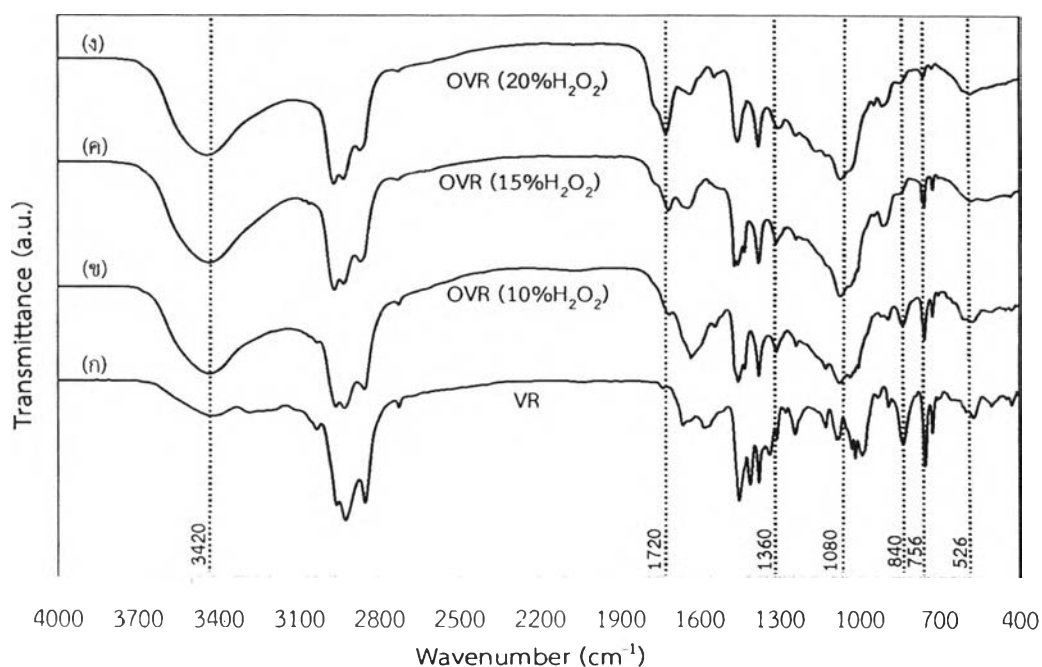
จากการศึกษาอิทธิพลของสูตรยางในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR) ต่อสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ (OVR) พบว่า สูตร 4 (VR-4, $AVS = 7.25$, $S = 5$ phr) เหมาะสมที่สุดในการนำไปประยุกต์ใช้สำหรับงานในด้านเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากปริมาณสูญเสียซิลเฟอร์ของ VR เริ่มต้นหลังการออกซิไดซ์มีปริมาณน้อยและปริมาณซิลเฟอร์มีโอกาสเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันกรดซัลโฟนิกได้มากหลังการออกซิไดซ์ จึงให้ OVR-4 มีปริมาณตำแหน่งกรดที่สูง ขณะเดียวกันมีสมบัติทนความร้อนได้ดีกว่าสูตรอื่นๆ ได้จากผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน (TGA) นอกจากนี้มีความคงตัวในตัวทำละลายไม่มีขั้วสูงสุดซึ่งเหมาะต่อการนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพราะสารตั้งต้นของปฏิกิริยานี้ส่วนใหญ่ที่ใช้เป็นโมเลกุลที่มีสภาพขั้วต่ำ ขั้นตอนต่อไปของงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาภาวะออกซิเดชันที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ โดยตัวแปรที่ได้ศึกษามี 3 ตัวแปร ได้แก่ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ อัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก และอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อสารละลาย

4.2.1 ผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4 ได้เลือกทำการศึกษาที่ภาวะ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยความเข้มข้นของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ 10, 15 และ 20 %โดยมวล และกำหนดสัญลักษณ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ คือ OVR (10% H_2O_2), OVR (15% H_2O_2) และ OVR (20% H_2O_2) ตามลำดับ

รูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่เกิดขึ้นหลังจากการออกซิไดซ์ VR-4 มีความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่างๆ กัน โดยใช้เทคนิค FTIR พบว่าปรากฏ แถบ IR ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล ที่เลขคลื่น 1740 และ 1720 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิล และแอลดีไฮด์ ตามลำดับ โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 1740 cm^{-1} ลดลง ขณะที่ ความเข้มของแถบ IR ที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} เพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.9) แสดงถึงความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่ม มีผลต่อการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ในภาวะรุนแรงขึ้นจึงทำให้หมู่ฟังก์ชันแอลดีไฮด์ที่เกิดจากการออกซิไดซ์บริเวณตำแหน่งของพันธะคู่ (แถบ IR ที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C=C ลดลง) หลังการออกซิไดซ์เกิดหมู่คาร์บอกซิลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยังพบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ O-H stretching, S=O asymmetric stretching และ S=O symmetric stretching ที่เลขคลื่น 3420, 1360, และ 1080 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดซัลโฟนิกที่เกิดขึ้นในสาย

โซ่พอลิเมอร์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังจากการออกซิไดซ์ ซึ่งเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ความเข้มของแถบการสั่นแสดงพันธะ S=O ที่เป็นตำแหน่งของหมู่กรดซัลโฟนิก มีค่าสูงขึ้น (ตารางที่ 4.9) โดยที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15 % โดยมวล ได้ความเข้มของแถบ IR ที่ตำแหน่งแสดงพันธะ S=O มากที่สุด และพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 20 % โดยมวล ปรากฏว่าความเข้มของแถบ IR ที่ตำแหน่งดังกล่าวมีค่าลดลง เนื่องจากภาวะความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงมากเป็นการความแรงในการออกซิไดซ์พันธะเชื่อมขวาง C-S มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับความเข้มของแถบ IR การสั่นแสดงพันธะ C-S ที่ตำแหน่ง 756 cm^{-1} มีค่าลดลง จึงทำให้โอกาสการออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 20 %โดยมวล พบหมู่ฟังก์ชันซัลโฟนิกได้ลดลง จึงกล่าวได้ว่าภาวะออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 15 % โดยมวล เป็นภาวะในการออกซิไดซ์น่าจะได้หมู่กรดซัลโฟนิกมากที่สุด



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

ตารางที่ 4.9 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก

ตัวอย่าง	ความเข้มของแถบ IR (I)				
	I _{1740(C=O)}	I _{1720(C=O)}	I _{1080(S=O)}	I _{840(=C-H)}	I _{756(C-S)}
VR	2.7	2.2	20.9	22.0	30.2
OVR (10%H ₂ O ₂)	23.2	16.6	40.8	20.2	25.5
OVR (15%H ₂ O ₂)	13.8	19.4	49.9	12.7	18.0
OVR (20%H ₂ O ₂)	16.1	31.6	48.1	11.9	11.3

จากการศึกษาการแปรค่าความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดที่พบในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ แสดงผลดังตารางที่ 4.10 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการออกซิไดซ์ ปริมาณซัลเฟอร์ที่พบในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์มีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นเพราะความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้มีความแรงในการออกซิไดซ์สูงขึ้น ส่งผลต่อความสามารถในการทำลายพันธะซัลฟิดิกที่เป็นการเชื่อมขวางของสายพอลิเมอร์และเกิดการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์ที่สูงขึ้น สอดคล้องกับผลของ FTIR ความเข้มแถบจากการสั่นของพันธะ C-S ที่เลขคลื่น 756 ซม.⁻¹ ลดลง จากเหตุผลที่กล่าวข้างต้นอาจสรุปได้ว่าปริมาณตำแหน่งกรดควรมีค่าลดลง เพราะปริมาณหมู่กรดซัลโฟนิกลดลง ในทางตรงกันข้ามปริมาณตำแหน่งกรดกลับมีค่าเพิ่ม ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณตำแหน่งกรดที่ได้รับเพิ่มขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการที่ตำแหน่งพันธะคู่ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ผ่านการออกซิไดซ์กลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้น โดยผลดังกล่าวสามารถยืนยันได้จากตารางที่ 4.9 แสดงความเข้มของแถบจากการสั่นของพันธะ =C-H ที่เลขคลื่น 840 ซม.⁻¹ มีค่าลดลง และความเข้มของแถบจากการสั่นของพันธะ C=O ที่เลขคลื่น 1720 ซม.⁻¹ มีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.10 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก





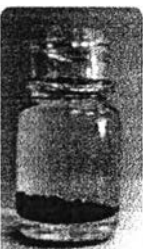



ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ ⁿ (mmol/g)	ปริมาณตำแหน่งกรด ^p (mmol/g)
OVR (10% H_2O_2)	2.00	0.71
OVR (15% H_2O_2)	1.47	0.96
OVR (20% H_2O_2)	1.36	1.16

ⁿ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter ตาม ASTM D 3177

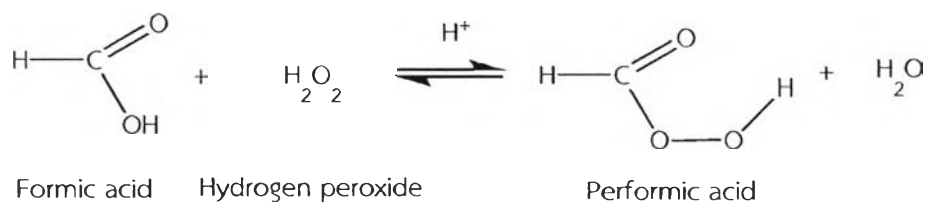
^p วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์, ตัวอย่าง 0.1 กรัม, ตัวทำละลายน้ำ 10 มิลลิลิตรและเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 10 มิลลิลิตร, เขย่าที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.11 แสดงลักษณะการบวมตัวและค่าดีกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ หลังผ่านการออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่างๆ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการออกซิไดซ์มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น การออกซิไดซ์พันธะการเชื่อมขวางมีมากขึ้น ทำให้เกิดช่องว่างระหว่างสายโซ่โครงสร้างยางธรรมชาติ (free volume) มีปริมาตรสูงขึ้น จึงทำให้ตัวทำละลายสามารถเข้าแทรกช่องว่างของสายโมเลกุลได้มาก ค่าการบวมตัวในตัวทำละลายไม่มีขั้ว (โทลูอีน) ควรมีค่าที่เพิ่มขึ้น แต่ปรากฏผลการทดลองที่ได้ค่าดีกรีการบวมนั้นมีค่าลดลงเมื่อการออกซิไดซ์ใช้ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่สูงขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะการออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะพบหมู่ฟังก์ชันมีขั้ว ทั้งที่เกิดจากการออกซิไดซ์พันธะไดซัลไฟด์เป็นหมู่กรดซัลโฟนิก และการออกซิไดซ์สายโซ่หลักบริเวณตำแหน่งพันธะคู่กลายเป็นหมู่คาร์บอกซิลิกที่เพิ่มขึ้น จึงทำให้เกิดการจับกลุ่มของตัวอย่างเนื่องสภาพขั้วที่สูงขึ้น ทำให้ตัวทำละลายโทลูอีนที่ใช้ซึ่งมีสภาพขั้วต่ำไม่สามารถแทรกเข้าไปในระหว่างสายโมเลกุลของยางธรรมชาติที่ผ่านการออกซิไดซ์ได้ ค่าดีกรีการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีนจึงมีค่าลดลง โดยภาวะที่เข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 20 %โดยมวล มีค่าดีกรีการบวมตัวเหลือเพียง 71.3 % ลำดับค่าดีกรีการบวมตัวในโทลูอีนของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังผ่านการออกซิไดซ์ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่างๆได้ดังนี้ $OVR (10\%H_2O_2) > OVR (15\%H_2O_2) > OVR (20\%H_2O_2)$

ตารางที่ 4.11 ลักษณะการบวมตัวและค่าตึกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ความเข้มข้นต่างๆร่วมกับกรดฟอร์มิก

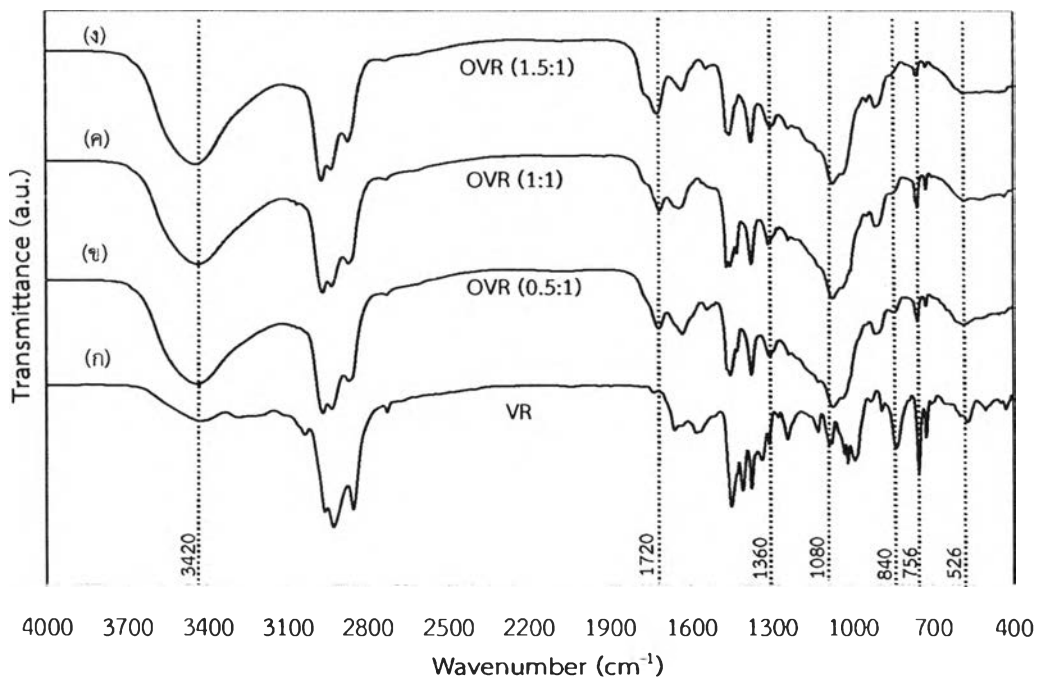
ตัวอย่าง	ลักษณะการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอิน		ตึกรีการบวมตัว (swelling degree)
	เริ่มต้น	หลัง 24 ชั่วโมง	
VR			101.2
OVR (10% H_2O_2)			90.2
OVR (15% H_2O_2)			72.2
OVR (20% H_2O_2)			71.3

4.2.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4



รูปที่ 4.15 ปฏิกิริยาระหว่างกรดฟอร์มิกกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในการสังเคราะห์สารเปอร์ฟอร์มิก [52]

รูปที่ 4.15 แสดงปฏิกิริยาการทำงานร่วมกันของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และกรดฟอร์มิก เพื่อเกิดเป็นสารเปอร์ฟอร์มิก ตามทฤษฎี อัตราส่วนโดยโมลที่ทำปฏิกิริยาของ H_2O_2 : HCOOH เท่ากับ 1 : 1 อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ดังนั้นจึงสามารถปรับสมดุลเพื่อเพิ่มหรือลดการเกิดของเปอร์ฟอร์มิกได้ โดยการปรับอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก ในหัวข้องานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ : กรดฟอร์มิก เท่ากับ 0.5 : 1, 1 : 1 และ 1.5 : 1 และกำหนดสัญลักษณ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ที่ภาวะการออกซิไดซ์ดังกล่าวเป็น OVR (0.5:1), OVR (1:1) และ OVR (1:1) ตามลำดับ



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

รูปที่ 4.16 เปรียบเทียบการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4 หลังการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ เทียบกับ VR-4 เริ่มต้นด้วยเทคนิค FTIR พบว่าปรากฏ แถบ IR ที่แสดงถึงการเกิดการออกซิไดซ์โครงสร้างของ VR-4 ทุกภาวะออกซิไดซ์ กล่าวคือ พบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล ที่เกิดจากการออกซิไดซ์บริเวณพันธะคู่ ที่เลขคลื่น 1740 และ 1720 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิล และแอลดีไฮด์ ตามลำดับ และยังพบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ S=O asymmetric stretching และ S=O symmetric stretching ที่เลขคลื่น 1360, และ 1080 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการออกซิไดซ์ที่เกิดตรงพันธะการเชื่อมขวางซัลฟิดิกในโครงสร้างของ VR-4 จากตารางที่ 4.12 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก ทำใหยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ถูกออกซิไดซ์ได้มาก สังเกตจากภาวะการออกซิไดซ์ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อฟอร์มิกเท่ากับ 1.5 : 1 มีความเข้มของแถบจากการสั่นของพันธะ C-S และ =C-H ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เพราะปริมาณการเพิ่มขึ้นอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในสารละลายออกซิไดซ์ ทำให้เกิดสารเปอร์ฟอร์มิกเพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าตามหลักปริมาณสารสัมพันธ์อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก คือ 1 : 1 ตามรูปที่ 4.15 ก็ตาม แต่ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์มีสมบัติทางเคมีสามารถรวมตัวกันเกิดการสลายตัวกลายเป็น

น้ำและก๊าซออกซิเจนได้ [53] ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็นการเพิ่มผลที่ได้ในการเกิดสารเปอร์ฟอร์มิกสำหรับการออกซิไดซ์ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์

ตารางที่ 4.12 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ

ตัวอย่าง	ความเข้มของแถบ IR (I)					
	I _{2730(C-H)}	I _{1740(C=O)}	I _{1720(C=O)}	I _{1080(S=O)}	I _{840(C-H)}	I _{756(C-S)}
VR	9.6	2.7	2.2	20.9	22.0	30.2
OVR (0.5 : 1)	8.6	16.1	20.5	47.8	14.7	17.9
OVR (1 : 1)	8.4	13.8	19.4	49.9	12.7	18.0
OVR (1.5 : 1)	7.1	23.2	25.5	49.9	11.7	12.3

ตารางที่ 4.13 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ ^๑ (mmol/g)	ปริมาณตำแหน่งกรด ^๒ (mmol/g)
OVR (0.5 : 1)	1.68	0.93
OVR (1 : 1)	1.47	0.96
OVR (1.5 : 1)	1.36	1.33

^๑ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter ตาม ASTM D 3177

^๒ วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์, ตัวอย่าง 0.1 กรัม, ตัวทำละลายน้ำ 10 มิลลิลิตรและเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 10 มิลลิลิตร , เขย่าที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง











เมื่อทำการวิเคราะห์หาปริมาณของซิลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ ตามตารางที่ 4.13 ปริมาณซิลเฟอร์หลังการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิก ขณะที่ปริมาณตำแหน่งกรดที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้เกิดการออกซิไดซ์เพิ่มขึ้น โดยภาวะการออกซิไดซ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อกรดฟอร์มิกเท่ากับ 1.5 : 1 มีปริมาณตำแหน่งกรดที่ได้สูงสุดเท่ากับ 1.33 มิลลิโมลต่อกรัมยาง ขณะเดียวกันการสูญเสียปริมาณซิลเฟอร์หลังการออกซิไดซ์มีค่าสูงสุดถึง 38.5 %

ตารางที่ 4.14 แสดงลักษณะการบวมตัวและค่าดัชนีการบวมตัวในตัวทำละลายไม่มีขั้วโทลูอินของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ พบว่าดัชนีการบวมตัวที่ได้ของตัวอย่าง OVR (1.5 : 1) ได้ค่าดัชนีการบวมตัวที่ต่ำสุด เท่ากับ 53.5 แสดงถึงการเกิดหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพขั้วปริมาณมากหลังการออกซิไดซ์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ของ FTIR และปริมาณตำแหน่งกรดที่มีค่ามากที่สุด



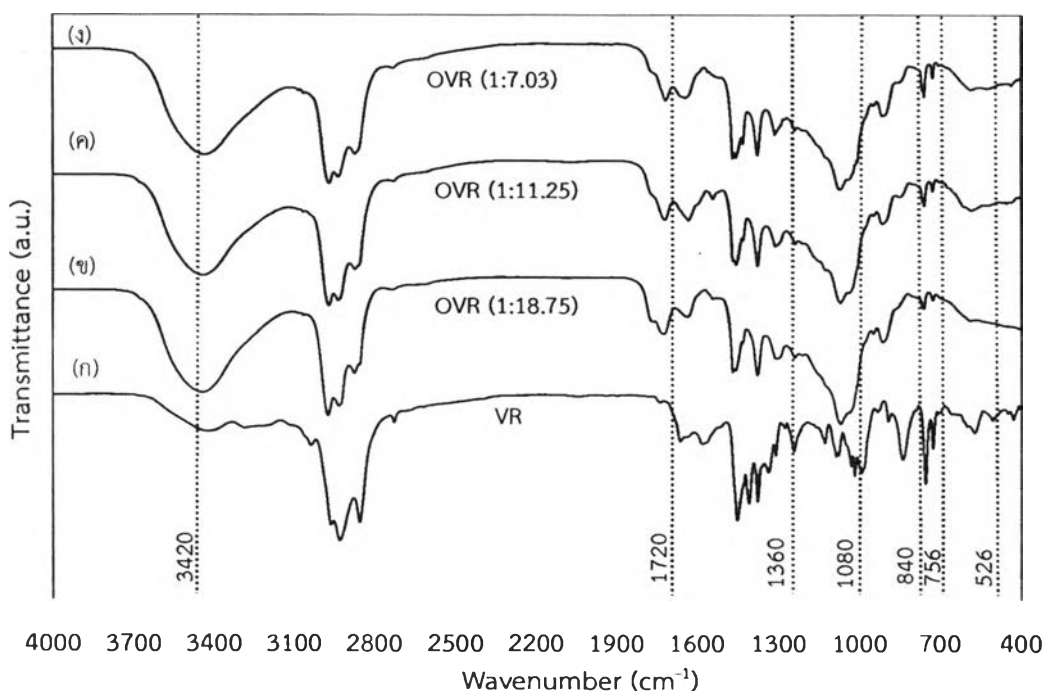
ตารางที่ 4.14 ลักษณะการบวมตัวและค่าดัชนีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยอัตราส่วนโดยโมลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ต่อกรดฟอร์มิกต่างๆ

ตัวอย่าง	ลักษณะการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีน		ดัชนีการบวมตัว (swelling degree)
	เริ่มต้น	หลัง 24 ชั่วโมง	
VR			101.2
OVR (0.5 : 1)			61.6
OVR (1 : 1)			72.2
OVR (1.5 : 1)			53.5



4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยมวลของแข็งยางต่อสารละลายในการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ VR-4

ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เกิดขึ้นระหว่างสารละลายออกซิไดซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิกซึ่งมีสถานะเป็นของเหลวกับยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR-4) สถานะเป็นของแข็งนั้นจัดเป็นปฏิกิริยาเคมีแบบวิวิธพันธุ์เนื่องจากเฟสของสถานะที่แตกต่างกัน ประกอบกับเหตุผลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ยังคงมีพันธะคู่จากโครงสร้างของยางธรรมชาติและเป็นแหล่งซัลเฟอร์ที่อยู่รูปพันธะซัลฟิดิกที่ไม่สามารถระบุสัดส่วนโดยโมลแน่นอนในการเข้าทำปฏิกิริยาพอกติดกับสารละลายออกซิไดซ์ที่ใช้ ดังนั้นในหัวข้องานวิจัยนี้ได้ออกแบบเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยมวลของแข็งต่อสารละลายในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ทำการทดลองโดยการปรับค่าตัวแปรต้นคือปริมาณการใช้ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR-4) เท่ากับ 3 กรัม, 5 กรัม และ 8 กรัม ในสารละลายออกซิไดซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ร่วมกับกรดฟอร์มิกรวม 20 กรัม และภาวะต่างๆในการออกซิไดซ์เป็นตัวแปรควบคุม กำหนดสัญลักษณ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ที่ภาวะการออกซิไดซ์ดังกล่าวเป็น OVR (1:18.75), OVR (1:11.25) และ OVR (1:7.03) แสดงถึงปริมาณยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ (VR-4) ที่ใช้เท่ากับ 3 กรัม, 5 กรัม และ 8 กรัม ตามลำดับ



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

สำหรับการเปรียบเทียบวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างหาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นหลังผ่านการออกซิไดซ์ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกในปริมาณการใช้ของยาง VR-4 ที่แตกต่างกัน เทียบกับ VR-4 เริ่มต้นด้วยเทคนิค FTIR แสดงผลดังรูปที่ 4.17 พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของแถบ IR แสดงหมู่ฟังก์ชันยืนยันการเกิดการออกซิไดซ์โครงสร้างของ VR-4 ทุกภาวะการออกซิไดซ์ที่มีการใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นที่ต่างกัน กล่าวคือ พบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ C=O stretching ของหมู่คาร์บอนิล ที่เกิดจากการออกซิไดซ์บริเวณพันธะคู่ ที่เลขคลื่น 1740 และ 1720 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่ฟังก์ชันชนิดคาร์บอกซิลและแอลดีไฮด์ ตามลำดับ และยังพบแถบ IR จากการสั่นของพันธะ S=O asymmetric stretching และ S=O symmetric stretching ที่เลขคลื่น 1360, และ 1080 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงการออกซิไดซ์ที่เกิดตรงพันธะการเชื่อมขวางซัลฟิดิกในโครงสร้างของ VR-4 แต่การออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลต่อปริมาณสัดส่วนของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดการเปลี่ยนแปลงได้ไม่เท่ากัน จากตารางที่ 4.15 เปรียบเทียบความเข้มแถบของ IR พบว่า OVR (1:18.75) เป็นตัวอย่างที่มีการออกซิไดซ์มากที่สุด ดูได้จากความเข้มของแถบ IR จากการสั่นของพันธะ =C-H และการสั่นของพันธะ C-S ที่เลขคลื่น 840 cm^{-1} และ 756 cm^{-1} มีค่าเท่ากับ 8.4 และ 10.7 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าต่ำที่สุด เพราะปริมาณสารละลายออกซิไดซ์ที่ใช้มีปริมาณมากเมื่อเทียบกับปริมาณเนื้อยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ ขณะที่ OVR (1:11.25) และ OVR (1:7.03) ค่าความเข้มแถบ IR ของการสั่นของพันธะที่เลขคลื่นต่างๆ มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก แสดงว่าการใช้ปริมาณของ VR-4 เท่ากับ 5 กรัม ถึงจุดเกิดการเกิดการพอดีกันในปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างปริมาณยาง VR-4 กับปริมาณสารละลายออกซิไดซ์ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก

ตารางที่ 4.15 ความเข้มของแถบ IR ของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ

ตัวอย่าง	ความเข้มของแถบ IR (I)					
	I _{2730(C-H)}	I _{1740(C=O)}	I _{1720(C=O)}	I _{1080(S=O)}	I _{840(C-H)}	I _{756(C-S)}
VR	9.6	2.7	2.2	20.9	22.0	30.2
OVR (1:18.75)	4.3	18.1	19.5	49.9	8.4	10.7
OVR (1:11.25)	8.4	13.8	19.4	49.9	12.7	18.0
OVR (1:7.03)	7.1	14.5	20.2	49.8	12.6	17.5

ตารางที่ 4.16 ปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ









ตัวอย่าง	ปริมาณซัลเฟอร์ ⁿ (mmol/g)	ปริมาณตำแหน่งกรด ^p (mmol/g)
OVR (1:18.75)	1.35	0.95
OVR (1:11.25)	1.47	0.96
OVR (1:7.03)	1.50	1.00

ⁿ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter ตาม ASTM D 3177

^p วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์, ตัวอย่าง 0.1 กรัม, ตัวทำละลายน้ำ 10 มิลลิลิตรและเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 10 มิลลิลิตร , เขย่าที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.16 แสดงปริมาณซัลเฟอร์และปริมาณตำแหน่งกรดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณการใช้ VR-4 เริ่มต้นเพิ่มขึ้น ขณะที่สารละลายออกซิไดซ์มีปริมาณเท่าเดิม ทำให้ปริมาณซัลเฟอร์ที่เหลือหลังการออกซิไดซ์มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากมีปริมาณการใช้ VR-4 เริ่มต้นมีสูง การออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นเลือกที่เกิดการออกซิไดซ์บริเวณพันธะ S-S มากกว่า C-S เพราะพลังงานพันธะที่ต่ำกว่า จึงทำให้เกิดการสูญเสียปริมาณซัลเฟอร์ลดลง ปริมาณซัลเฟอร์ที่ยังคงอยู่ใน VR-4 หลังการออกซิไดซ์มีมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า OVR (1:18.75) มีปริมาณซัลเฟอร์น้อยที่สุด 1.35 มิลลิโมลต่อกรัมยาง เนื่องจากการออกซิไดซ์ที่เกิดขึ้นมากซึ่งเป็นการยืนยันตามผลของความเข้มแถบ IR ตำแหน่งการสั่นของพันธะ C-S ที่คงเหลือน้อย ส่งผลต่อปริมาณตำแหน่งกรดที่ทำการไทเทรตได้มีค่าน้อยที่สุด เพราะความน่าจะเป็นในการเกิดหมู่กรดซัลโฟนิกลดลง ผลการทดลองลักษณะการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์และค่าดีกรีการบวมตัว (ตารางที่ 4.17) OVR (1:18.75) มีค่าลดลงน้อยมาก เพราะสภาพขั้วที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วที่เกิดมาก ขณะที่ OVR (1:11.25) และ OVR (1:7.03) มีค่าดีกรีการบวมตัวที่ใกล้เคียงกันเป็น 72.2 % และ 70.7 % ตามลำดับ

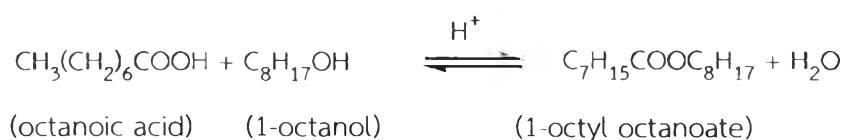
ตารางที่ 4.17 ลักษณะการบวมตัวและค่าดีกรีการบวมตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตร VR-4 ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิกโดยใช้ปริมาณ VR-4 เริ่มต้นต่างๆ

ตัวอย่าง	ลักษณะการบวมตัวในตัวทำละลายโทลูอีน		ร้อยละการบวมตัว (swelling degree)
	เริ่มต้น	หลัง 24 ชั่วโมง	
VR			101.2
OVR (1:18.75)			35.3
OVR (1:11.25)			72.2
OVR (1:7.03)			70.7

4.3 ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอินทรีย์และแอลกอฮอล์ด้วยยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (OVR)

ในหัวข้องานวิจัยนี้ศึกษาการใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก (OVR) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดอินทรีย์กับแอลกอฮอล์ โดยในงานวิจัยนี้ กรดอินทรีย์ คือ กรดออกทานอิก ($C_7H_{15}COOH$) และ แอลกอฮอล์ เป็น 1-ออกทานอล ($C_8H_{17}OH$) ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ OVR โดยดูจากการเปลี่ยนของกรดออกทานอิก (octanoic acid conversion) หลังเกิดปฏิกิริยา พร้อมทั้งเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้าชนิด Amberlyst[®] 15

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล แสดงได้ดังสมการเคมี



การวิเคราะห์การเปลี่ยนของกรดออกทานอิก ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น 7890A ของบริษัท Agilent Technologies โดยใช้เครื่องตรวจวัดชนิด FID คอลัมน์ DB-5-HT (15 m x 0.320 mm) ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และวิธีการคำนวณหาการเปลี่ยนของกรดออกทานอิก แสดงในภาคผนวก จ.



4.3.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก ชนิดต่างๆ

จากตารางที่ 4.18 การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอิกและ 1-ออกทานอลในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้าชนิด Amberlyst® 15 และตัวเร่งปฏิกิริยายางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก (OVR) ที่เตรียมจาก VR เริ่มต้นสูตรต่างๆ พบว่า ภาวะที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยายางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่การผ่านออกซิไดซ์ ได้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกเพิ่มขึ้นตามปริมาณตำแหน่งกรดที่เพิ่มขึ้นใน OVR โดย OVR-5 ให้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกสูงสุด เท่ากับ 91.1 % เนื่องจากมีปริมาณตำแหน่งกรดสูงสุด เท่ากับ 1.25 มิลลิโมลต่อกรัม และเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Amberlyst® 15 ยังพบว่าให้ค่าที่สูงกว่าเล็กน้อย ทั้งที่มีปริมาณตำแหน่งกรดที่น้อยกว่าก็ตาม เนื่องจากโครงสร้างของ OVR-5 มีขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กมากและจากผลของการวิเคราะห์สัณฐานวิทยาที่มีรูพรุนสูง จึงทำให้สารตั้งต้นสามารถสัมผัสกับตำแหน่งกรดของ OVR-5 ได้มากทำให้ได้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกที่สูงกว่า ขณะที่ OVR-1 ให้ค่าการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกต่ำสุด (56.4 %) ในบรรดา OVR ทั้งหมด ซึ่งมีค่าน้อยกว่ากรณีภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Blank) ที่มีการเปลี่ยนของกรดออกทานอิก เท่ากับ 60.1 % อาจเป็นเพราะ OVR-1 มีปริมาณตำแหน่งกรดน้อยสุดเท่ากับ 0.45 มิลลิโมลต่อกรัม และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้วชนิดอื่นนอกเหนือจากหมู่ฟังก์ชันที่แสดงความเป็นกรดเกิดขึ้นในยางธรรมชาติวัลคาไนซ์หลังการออกซิไดซ์ เช่น หมู่ซัลโฟล (sulfone) ซัลฟอกไซด์ (sulfoxide) และหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวดูดซับสารตั้งต้นไวโนโครงสร้างของ OVR-1 ทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันน้อยลง

หากพิจารณาการนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst recovery) หลังเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ผ่านการออกซิไดซ์มีปริมาณการนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำ และเมื่อเปรียบเทียบกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา OVR ที่เตรียมจาก VR เริ่มต้นมีปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้เท่ากัน (OVR-1, OVR-2 และ OVR-3) พบว่าการเพิ่มอัตราส่วน A/S ทำให้การนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยที่ OVR-3 มีการนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงสุดเท่ากับ 30.5 % เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา OVR ที่เตรียมจาก VR เริ่มต้นมีอัตราส่วนการใช้ A/S เท่ากัน (OVR-2, OVR-4 และ OVR-5) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณซัลเฟอร์ที่ใช้ การนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจนถึงค่าหนึ่ง คือกรณี OVR-4 เท่ากับ 33.4 % และลดลงกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น OVR-5 เท่ากับ 15.4 % ทั้งนี้สอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ความคงตัวในตัวทำละลายโทลูอีนที่ OVR-5 มีค่าปริมาณโซลสูงสุด ลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ OVR เป็นดังนี้ OVR-5 > OVR-4 > OVR-3 > OVR-2 > OVR-1 และ ลำดับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำกลับมาได้ เป็นดังนี้ OVR-4 > OVR-3 > OVR-2 > OVR-1 > OVR-5 จากผลการทดลองในหัวข้อนี้กล่าวได้ว่า OVR-4 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพชนิดกรดที่เหมาะสมที่สุด

ตารางที่ 4.18 ปริมาณตำแหน่งกรด การนำกลับของตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกและ 1-ออกทานอลของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ สูตรต่างๆ หลังผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก

ตัวอย่าง	ปริมาณตำแหน่งกรด ^ก (mmol/g)	การนำกลับของตัวเร่ง ^ข ปฏิกิริยา (%)	การเปลี่ยน ^ค ของกรดออกทานอิก (%)
Blank	<i>n.d.</i>	<i>n.d.</i>	60.1
Amerlyst-15	4.30	94.8	89.1
OVR-1	0.45	25.7	56.4
OVR-2	0.63	28.4	80.2
OVR-3	0.81	30.5	83.5
OVR-4	1.00	33.4	86.7
OVR-5	1.25	15.4	91.1

^ก วิเคราะห์ด้วยวิธีการไทเทรตโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 โมลาร์, ตัวอย่าง 0.1 กรัม, ตัวทำละลายน้ำ 10 มิลลิลิตรและเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) 10 มิลลิลิตร, เขย่าที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

^ข วิเคราะห์ด้วยวิธีการกรองด้วยกระดาษกรองหลังจากเกิดเอสเทอร์ฟิเคชัน ชะล้างด้วยเฮกเซน 250 มิลลิลิตร อบด้วยอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

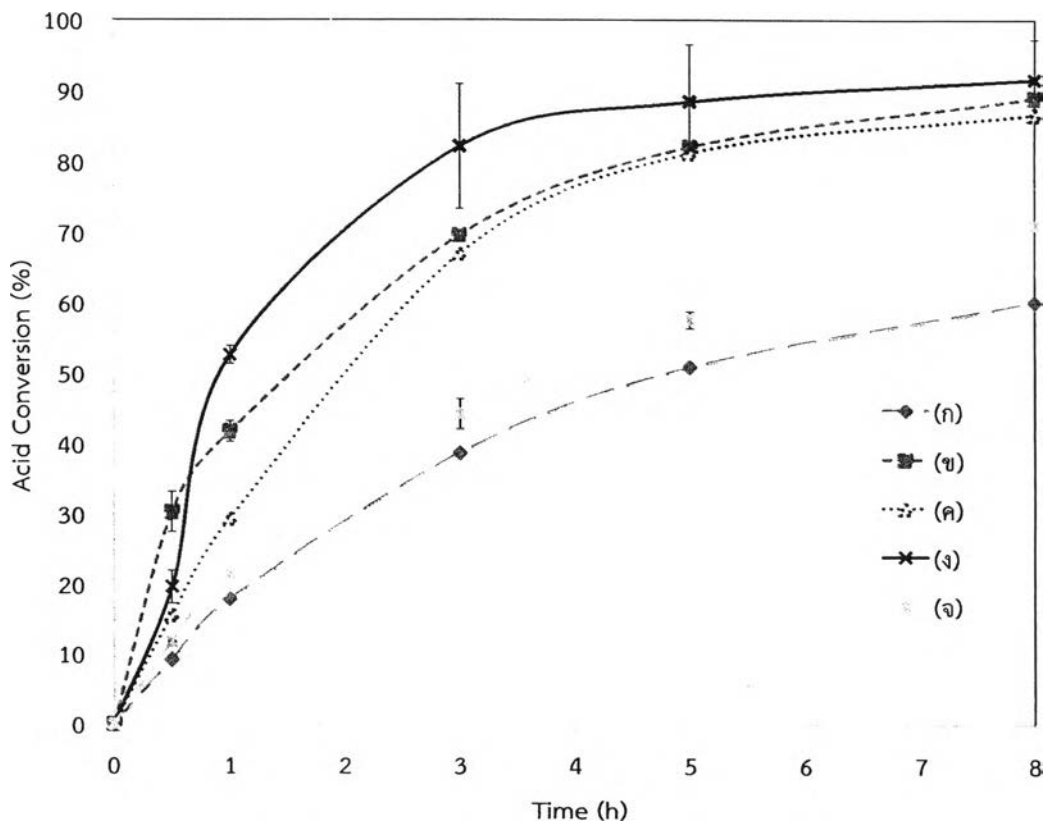
^ค วิเคราะห์ได้จากโครมาโทแกรมที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานอิกและ 1-ออกทานอล ภาวะที่ใช้ คือ อัตราส่วนโดยโมลของกรดอินทรีย์ต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 2 อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง กรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น 1 %โดยมวลของปริมาณกรดออกทานอิก



4.3.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

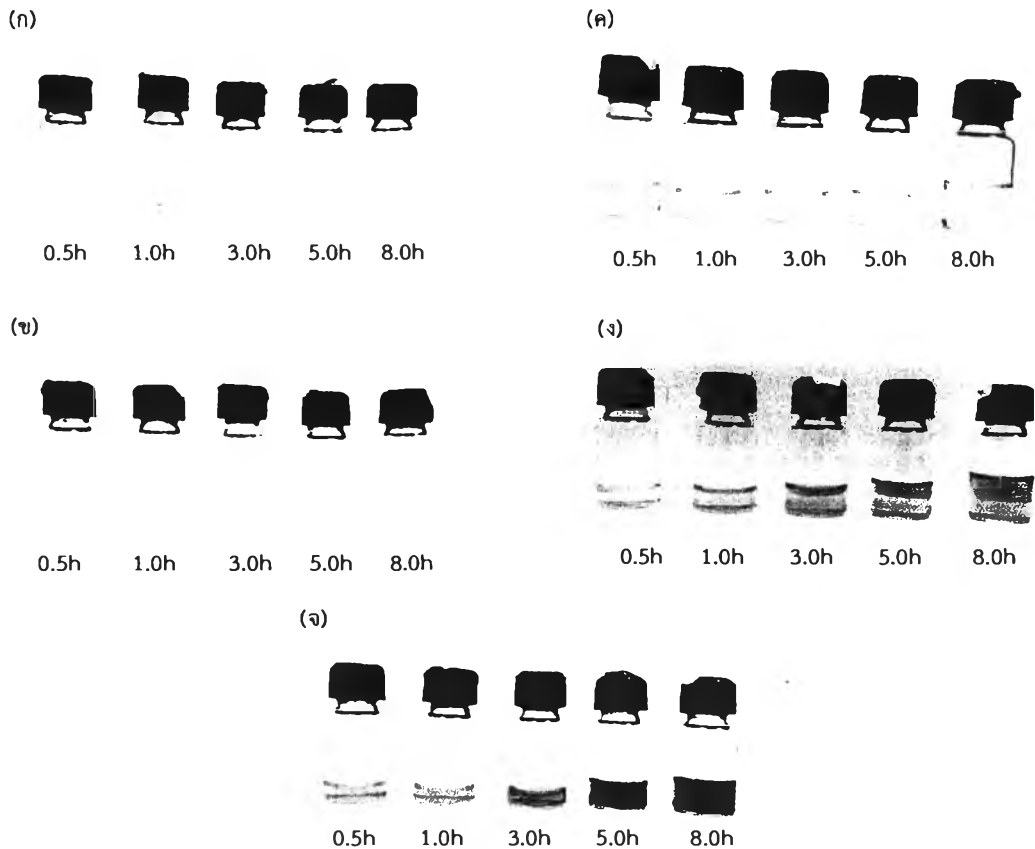
รูปที่ 4.18 แสดงการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ1-ออกทานอล ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ ในภาวะที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst® 15 และตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ในปริมาณต่างๆ จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 จาก 1 เป็น 3 %โดยมวลของปริมาณกรดออกทานอิก ได้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิก เพิ่มขึ้นจาก 86.7 % เป็น 91.6 % ซึ่งมีค่าสูงใกล้เคียงกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกรดการค้า Amberlyst® 15 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 เป็น 5 %โดยมวลของปริมาณกรดออกทานอิก ปรากฏว่าได้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิก ลดลงเหลือเพียง 71.1 % เนื่องจาก OVR-4 มีสภาพขี้สูงอาจทำให้เกิดการรวมตัวกันของตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 การกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารตั้งต้นลดลง จึงทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในช่วง 30 นาทีแรก พบว่าอัตราการเร่งปฏิกิริยาของ OVR-4 ในปริมาณต่างๆ ช่วงนี้เพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา Amberlyst® 15 มีอัตราการเร่งปฏิกิริยาในช่วงแรกสูงที่สุด เพราะปริมาณตำแหน่งกรดที่มีมากและเกิดถ่ายโอนมวลของสารตั้งต้นซึ่งมีสภาพขี้ต่ำเข้าสู่บริเวณตำแหน่งกรดได้ดี เนื่องจากคุณสมบัติของทำให้ Amberlyst® 15 มีการบวมตัวได้ดีในตัวทำละลายไม่มีขี้





รูปที่ 4.18 การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ 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



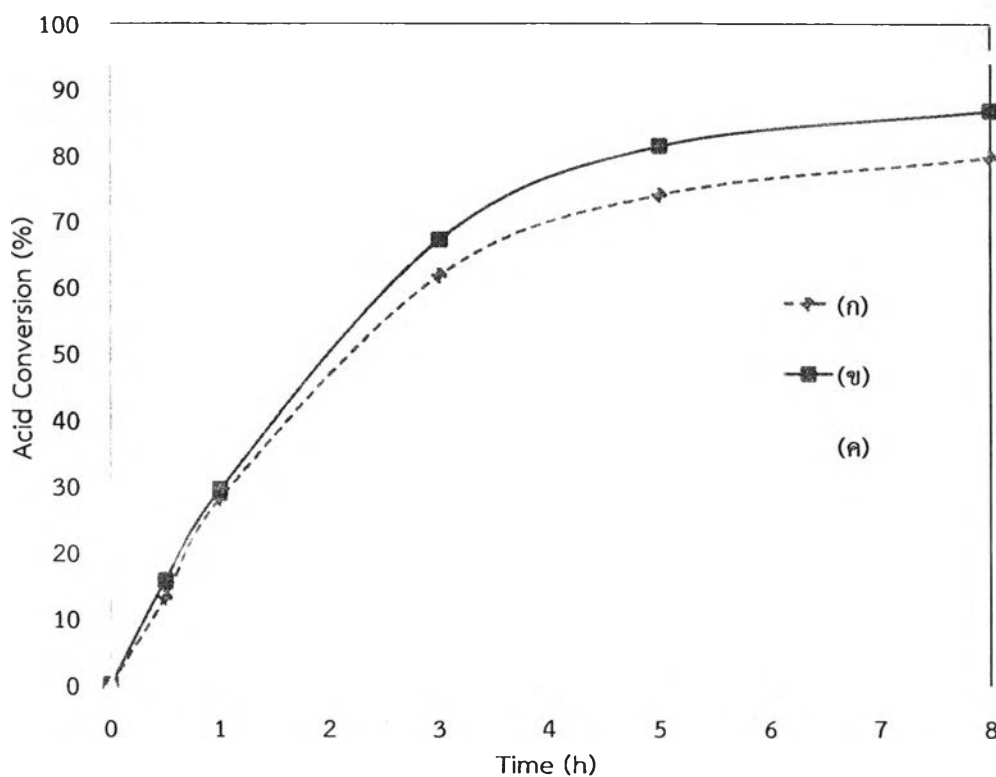


รูปที่ 4.19 ผลผลิตพันธะที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานโนอิกกับ 1-ออกทานอล อุนทงุมิ 120 องศาเซลเซียส ณ เวลาต่างๆ ในภาวะ (ก) ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) Amberlyst[®] 15 (1 %โดยมวลของกรดออกทานโนอิก), และ OVR-4 (ค) 1 %, (ง) 3 % และ (จ) 5 %โดยมวลของกรดออกทานโนอิก

รูปที่ 4.19 เป็นผลผลิตพันธะที่ได้จากเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดออกทานโนอิกกับ 1-ออกทานอล อุนทงุมิ 120 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ ในภาวะไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ผลผลิตพันธะที่ได้มีลักษณะสีที่เข้มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป และเมื่อพิจารณาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 พบว่า กรณีใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ผลผลิตพันธะที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีสีเข้มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจาก OVR-4 มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับรูของกระดาษกระดาษกรองเบอร์ 42 จึงทำให้มีการปะปนกับผลผลิตพันธะที่ได้ ซึ่งเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้ที่เพิ่ม

4.3.3 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นอย่างยิ่ง ดังนั้นในหัวข้อนี้ของงานวิจัย ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ยางธรรมชาติวัลคาไนซ์ที่ผ่านการออกซิไดซ์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ความเข้มข้น 15 %โดยมวล) ร่วมกับกรดฟอร์มิก (OVR-4) ที่อุณหภูมิ 100, 120 และ 140 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล เท่ากับ 1 : 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 เท่ากับ 1 %โดยมวลของกรดออกทานอิก รูปที่ 4.20 แสดงการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล พบว่าการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้เนื่องปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน โดยที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ให้การเปลี่ยนของกรดออกทานอิกสูงที่สุด เท่ากับ 91.2 % นอกจากนี้ยังพบว่า ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ระบบมีการเข้าสู่สมดุลโดยใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง ซึ่งถือว่าเร็วที่สุด



รูปที่ 4.20 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนของกรดออกทานอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับ 1-ออกทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา OVR-4 ที่อุณหภูมิ (ก) 100, (ข) 120 และ (ค) 140 องศาเซลเซียส