บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) ด้วยโอโซนร่วมกับการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (Supercritical carbon dioxide, sc-CO_2) โดยได้ศึกษาปัจจัยที่มีความสำคัญคือปริมาณออกซิเจน อุณหภูมิผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน ภายใต้ภาชนะทนความดันสูง ซึ่งขั้นแรกสังเกตการเปลี่ยนแปลงการบวมตัวของยางธรรมชาติที่อุณหภูมิ 40-70 °C เทียบกับเวลาจากภาพที่บันทึกได้จากกล้องวีดีโอ โดยกำหนดความดันคงที่ 11.0 MPa เป็นเวลา 120 นาที พบว่ายางบวมตัวเพิ่มขึ้น 11 เปอร์เซ็นต์ของยางเริ่มต้น และประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์จากการประยุกต์ใช้สมการของ M.Ohshima มีค่าเท่ากับ 1.37×10^{-9} m^2/s ซึ่งแสดงว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถละลายในยางธรรมชาติได้ส่งผลให้ความหนืดลดลงและเพิ่มความสามารถในการแพร่ของโอโซนเข้าไปในยางธรรมชาติทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่าการที่ใช้โอโซนเพียงอย่าง

จากนั้นศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลจากการตรวจสอบความสามารถในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยการวัดความหนืดและเทคนิคเจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography, GPC) ตรวจวัดค่ามวลโมเลกุลเฉลี่ย ($\overline{M}_w, \overline{M}_n$) และตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) โดยทดลองปรับเปลี่ยนอัตราส่วนน้ำหนักแก๊สออกซิเจนต่อน้ำหนักยางธรรมชาติให้อยู่ในช่วง 0 – 12 (กรัม O_2/กรัม NR) ทำการกระตุ้นออกซิเจนด้วยรังสียูวีเป็นเวลา 5 นาที ที่อุณหภูมิ 40 และ 50 °C จากนั้นอัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ จนมีความดันเป็น 11.0 MPa พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการลดน้ำหนักโมเลกุล คือ อัตราส่วนระหว่าง 5 - 10 (g-O_2/g-NR) และเวลาสำหรับการทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน 6 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 40 °C ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติลดลงคงที่เท่ากับ 2.05×10^5 กรัมต่อโมลจากยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นเท่ากับ 1.66×10^6 g/mol และยางธรรมชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยทำให้โครงสร้างของยางธรรมชาติเปลี่ยนแปลงเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิล (C=O) และไฮดรอกซิล (O-H) ขึ้น

นอกจากนี้เมื่อนำยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลมาศึกษาความสามารถในการใช้เป็นสารช่วยในการผลิต (Processing aids) ในปริมาณ 10 phr เพื่อใช้ปรับปรุงสมบัติเชิงกลและลดปริมาณพลังงานที่ต้องใช้ในระหว่างกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางผสมระหว่างยางเอธิลีนโพรพิลีนไดอีนโมโนเมอร์ (Ethylene propylene diene monomer, EPDM) กับยาง NR โดยความสามารถในการผสมเข้ากันได้ของยางผสมวิเคราะห์จากโครงสร้างจุลภาคของยางผสมด้วย SEM จากผลการทดสอบพบว่าตัวอย่างยางผสมที่ผสมสารเติมยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลช่วยทำให้ยางผสมสามารถผสมเข้ากันและเกิดการยึดเกาะระหว่างเฟสยาง NR และยาง EPDM ได้เป็นอย่างดี

ABSTRACT

This research studied the molecular weight reduction of natural rubber (NR) by ozone (O_3) combining with supercritical carbon dioxide (Sc-CO_2) and evaluated the appropriate condition for the molecular weight reduction of NR process by considering amount of oxygen, processing temperature and oxidation reaction. The molecular weight of natural rubber was determined by using Gel Permeation Chromatography (GPC). Functional groups of natural rubber were analyzed by Fourier Transform Infrared (FT-IR) technique. Firstly, the observation of NR swelling behavior under pressurized sc-CO_2 in a high pressure vessel was conducted with varying the soaking time. From the obtained swelling behavior related to soaking time resulted that diffusion coefficient was 1.37×10^{-9} m^2/s. After that, the molecular weight reduction of NR was performed. NR sample was placed into a high pressure vessel with various amount of oxygen ranging from 0 to 12 g-O_2/g-NR. After filling the oxygen, the ozonation was taken place by activating filled oxygen with UV ray for 5 minutes at 40 to 50 C. Then, compressed CO_2 was fed into the vessel until the pressure reached 11.0 MPa.

As a result, it was founded that the NR swelling about 11% is observed. The swelling of NR showed that sc-CO_2 can be dissolved into NR and the increasing of amount of oxygen leads to the reduction of Mw-NR. By combining the sc-CO_2 with ozonation, it shown that the increasing ratio of oxygen to NR enhances the reduction of Mw-NR, the experimental obtained was about 2.05×10^5 g/mol rom the virgin NR of 1.66×10^6 g/mol. It illustrates that the appropriate condition for the reduction of molecular weight of natural rubber processing would be the ratio of oxygen to NR ranging between 5 to 10 and the processing temperature about 40°C. The chemical structure of the NR molecular weight reduction was also characterized by FTIR analysis which the significant signals of hydroxyl group and carbonyl group were founded

Moreover, the NR molecular reduction was used as a processing aid on the compatibility a NR/EPDM blend by Scanning electron microscope (SEM). As a result, it was founded that the NR molecular reduction could be promising processing aid as a compatibilizer in a blend improved the compatible and good interfacial adhesion between the two phases resulted.

เนื้อหา

1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศต่างๆ ทั่วโลกเริ่มประสบกับภาวะวิกฤตด้านพลังงานเนื่องจากแหล่งพลังงานสำรองนั้นเริ่มมีปริมาณลดลงซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อปริมาณสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งมีผลกระทบทั้งด้านพลังงานเท่านั้นและรวมไปถึงสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีอีกด้วย ด้วยเหตุนี้การพัฒนาและสร้างสรรค์นวัตกรรมเพื่อผลิตสารตั้งต้นที่ได้จากธรรมชาติที่มีอยู่ภายในประเทศ ซึ่งส่วนใหญ่ได้มาจากพืชผลทางการเกษตร เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดสบู่ดำ และจากน้ำยางธรรมชาติ เป็นต้น ซึ่งประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตยางธรรมชาติรายสำคัญของโลกที่มีกำลังการผลิตมากกว่า 3 ล้านตันต่อปี ซึ่งเกือบทั้งหมดเป็นการส่งออกในรูปยางดิบและมีราคาไม่สูงมากเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติที่ผ่านการแปรรูป

อย่างไรก็ตามการนำยางธรรมชาติมาใช้เป็นสารตั้งต้นของอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้นจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติของยางก่อน เนื่องจากโดยทั่วไปแล้วยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์มีสายโซ่โมเลกุลยาวและมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ซึ่งไม่เหมาะแก่การนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมปิโตรเคมีได้โดยตรง ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติก่อนเพื่อให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน

โดยทั่วไปกระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติประกอบด้วยกระบวนการเชิงกล (Mechanical) ร่วมกับกระบวนการเชิงความร้อน (Thermal) การใช้สารเคมีย่อยยาง (Chemical Peptizers) และกระบวนการทางโฟโตเคมี (Photo-Chemical) เช่น UV-Ozonolysis เป็นต้น โดย การลดน้ำหนักด้วยกระบวนการเชิงกลและเชิงความร้อนเป็นกระบวนการลดน้ำหนักทางกายภาพด้วยการใช้เครื่องจักรสำหรับผสมยางทั่วไป เช่น เครื่องบดและนวดยางชนิดสองลูกกลิ้ง และเครื่องผสมยางแบบแบนบุรี (Banbury) เป็นต้น ซึ่งต้องใช้พลังงานจากภายนอกมาใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลยาง ซึ่งจัดเป็นต้นทุนในการผลิตและการสลายพันธะจะเกิดขึ้นแบบสุ่ม จึงทำให้ไม่สามารถควบคุมน้ำหนักของโมเลกุลได้ดี โดยการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยวิธีนี้จะใช้แรงเชิงกลจากการตัดหรือบดเพื่อให้พันธะของยางขาดออกจากกันพร้อมกับกระบวนการทางความร้อน ส่วนการใช้สารเคมีย่อยยางสามารถใช้ร่วมกับขั้นตอนในข้างต้นโดยการเติมสารเคมีในเครื่องผสม ช่วยเร่งให้เกิดการสลายตัวของพันธะในโครงสร้างของยางธรรมชาติและยังช่วยป้องกันไม่ให้โมเลกุลที่ยังไม่เสถียรกลับมารวมตัวกันอีกหลังจากผ่านขั้นตอนการสลายพันธะอีดด้วยซึ่งช่วยลดเวลาการบดยางและควบคุมการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลได้อย่างประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตามการใช้สารเคมีจะส่งผลกระทบทำให้มีปัญหาจากสารเคมีตกค้างเนื่องจากทำปฏิกิริยากันไม่หมด ซึ่งส่งผลต่อการนำยางธรรมชาติไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตในขั้นตอนต่อไป

การลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยวิธีโฟโตเคมี (Photo-chemical) เป็นทางเลือกใหม่ที่น่าสนใจ โดยใช้รังสียูวีพลังงานสูงในการสลายพันธะของยาง เกิดอนุมูลอิสระที่ไม่เสถียร (Free radical) แล้วเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยโอโซนและเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบดีพอลิเมอไรซ์เซชัน (Depolymerization) ได้ดีที่อุณหภูมิไม่สูงนัก [1] แต่สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของยางได้มาก โดยสีของยางไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก อีกทั้งยังไม่เกิดสารเคมีตกค้างในเนื้อยางอีกด้วย เนื่องจากโอโซนเป็นสารที่ไม่เสถียรในสภาวะปกติ จึงสลายตัวได้ง่าย อย่างไรก็ตามปกติโอโซนจะเข้าทำปฏิกิริยาเพียงบริเวณรอบนอกของยางเท่านั้นซึ่งไม่ทั่วถึง

จากปัญหาดังกล่าวได้มีการศึกษาการนำของไหลเหนือวิกฤต [2] ซึ่งมีสมบัติระหว่างของเหลวและแก๊สมาช่วยให้การเข้าทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีขึ้น ซึ่งของไหลเหนือวิกฤตที่เลือกใช้คือคาร์บอนไดออกไซด์ เพราะมีจุดวิกฤตต่ำคือ ความดันวิกฤต 72.9 บรรยากาศ (7.4 เมกกะปาสคาล) และอุณหภูมิวิกฤต 31.1 องศาเซลเซียส โดยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ช่วยเพิ่มอัตราการแพร่ของสาร ทำให้ยางเกิดการบวมตัว (Swelling) และทำให้ความหนืดของยางลดลง [3] จึงจำเป็นอย่างยิ่งต่อการนำไปพัฒนากระบวนการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติต่อไป

จากข้อเด่นของการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติทั้งสามวิธีข้างต้น คือ วิธีโฟโตเคมีด้วยโอโซน การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตช่วยในการเข้าทำปฏิกิริยา งานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดน้ำหนักโมเลกุลยางธรรมชาติด้วยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติด้วยโอโซนร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยยางที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลนั้นสามารถนำไปเป็นสารช่วยในกระบวนการผลิต (Processing Aids) ที่เป็นทางเลือกใหม่มาใช้ทดแทนน้ำมันอะโรมาติกซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ Cyclooctene ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ในกลุ่มของ Polyoctenamer ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์มีชื่อทางการค้า Vestenamer® [3] เป็นสารช่วยผสมที่มีความหนืดต่ำในลักษณะกึ่งของเหลวหนืดที่ยังคงมีน้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 1.0×10^5 g/mol แต่อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบในปัจจุบันโดยเฉพาะการใช้น้ำมันในกลุ่มของสารอะโรเมติกคือ การเกิด Migration ของน้ำมันอะโรเมติกในผลิตภัณฑ์ยาง โดยน้ำมันอะโรเมติกสามารถแพร่หรือเคลื่อนย้ายมาที่ผิวของผลิตภัณฑ์ยางได้ง่าย ส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนของสารอะโรเมติกในระหว่างการนำผลิตภัณฑ์ยางไปใช้งานและยังอาจเกิดการปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมระหว่างที่มีการกำจัดขยะจากผลิตภัณฑ์ยางเหล่านี้อีกด้วยทำให้การเลือกใช้ยางธรรมชชาติที่ผ่านการลดน้ำหนักโมเลกุลเป็นสารช่วยผสมจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในอนาคต