

การวิเคราะห์โคพอลิเมอร์ยางกราฟท์พอลิสไตรีนด้วยกระบวนการไพโรไลซิส

Studies on the Pyrolysis Kinetic of Styrene Grafted Co-Polymer Rubber

นางสาวกิตติมา อรุณสิงครรัตน์ * อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นันทิยา หาญสุกัลักษณ์ **

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อน ภายใต้ไนโตรเจนของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีนที่สภาวะต่างๆ โดยใช้ Differential Thermal Analysis Thermogravimetric Analysis (DSC/DTA-TGA) และศึกษาว่าการสลายตัวของโคพอลิเมอร์นั้น เป็นแบบมีแรงกระทำระหว่างกันหรือไม่ ซึ่งได้พบว่าการสลายตัวของโคพอลิเมอร์มี 2 ขั้นตอน คือ การสลายตัวของพอลิสไตรีนบริสุทธิ์มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200–350 °C และ 400–450 °C และการสลายตัวของยางธรรมชาติบริสุทธิ์มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 300–400 °C ตามสมบัติของพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่นำมากราฟท์ โดยการสลายตัวนี้เป็นแบบพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีแรงกระทำซึ่งกันและกัน

Abstract

This project investigated degradation behavior of co-polymer rubber grafted polystyrene with heat under nitrogen atmosphere using thermogravimetric analysis, as well as the kinetics of degradation: interacting versus non-interacting. It was found that the graft copolymer degrades 2 steps, the temperature degraded of pure polystyrene at 200 – 350 °C with 400 – 450 °C and the temperature degraded of pure natural rubber at 300 - 400 °C, similar to each polymer parent and that the degradation can be described by interacting model.

Keywords: Pyrolysis, Natural rubber, Polystyrene

* มหบัณฑิตหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง e-mail address g5165100@ku.ac.th

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติ

ด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง e-mail address fengnyh@ku.ac.th

บทนำ

ยางธรรมชาติหรือยางพารา เป็นพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีสมบัติเด่นด้านความเหนียวติดกันที่ดี สมบัติด้านการขึ้นรูปที่ดี มีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงมากโดยไม่ต้องเติมสารเสริมแรง มีความทนต่อการกัดกร่อนสูงมากทั้งที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง มีความต้านทานต่อการล้าตัวสูง มีความต้านทานต่อการขัดถูสูง มีความเป็นฉนวนไฟฟ้าสูงมาก และมีคุณสมบัติด้านการระบายความร้อนดี เป็นต้น แต่ก็มีสมบัติบางประการที่เป็นข้อด้อย เช่น คุณสมบัติด้านการหดตัว ความทนทานต่อการขูดขีด และยากต่อการขึ้นรูปของยางธรรมชาติ ดังนั้นในการแก้ไขข้อด้อยนั้น สามารถทำได้โดยการเลือกเอาสมบัติที่ดีจากยางสังเคราะห์ชนิดอื่นมาทดแทนเพื่อปรับปรุงคุณภาพและสมบัติของพอลิเมอร์ให้ดีขึ้น เช่น พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักเบา ราคาถูก เป็นฉนวนไฟฟ้า อุณหภูมิหลอมเหลวเป็นช่วงกว้าง มีสมบัติพิเศษ คือ เมื่อหลอมแล้วสามารถนำมาขึ้นรูปกลับมาใช้ใหม่ได้ เป็นต้น ทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย จึงมีโรงงานอุตสาหกรรมจำนวนมากที่ได้สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ ต่าง ๆ เพื่อใช้ในชีวิตประจำวันและในงานวิศวกรรม เช่น สลักรถยนต์ สายพานต่าง ๆ เครื่องมือทางการแพทย์ พื้นรองเท้า กาว ยางรองพื้น เป็นต้น ซึ่งผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติมีการนำไปใช้งานในปริมาณมากขึ้นจึงทำให้เกิดขยะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และมีหลายวิธีที่ใช้ในการกำจัดขยะ เช่น วิธีฝังกลบใต้ดิน การเผา เป็นต้น ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมตามมา ดังนั้นโครงการนี้จึงนำเสนอการใช้กระบวนการไพโรไลซิสหรือกระบวนการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากออกซิเจน เพื่อเป็นทางเลือกในการใช้กำจัดขยะอีกวิธีหนึ่ง

ในโครงการวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีนสลายตัวด้วยความร้อนโดยใช้กระบวนการไพโรไลซิส โดยทดลองโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีนที่เตรียมที่สภาวะต่างๆ และได้ศึกษาจลนศาสตร์ของการสลายตัวด้วยความร้อนว่าเป็นแบบ non – interacting หรือ interacting model

วัตถุประสงค์การวิจัย

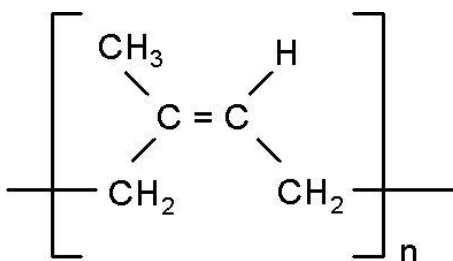
1. เพื่อศึกษาการไพโรไลซิสของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ พอลิสไตรีนบริสุทธิ์ และโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีน
2. เพื่อศึกษาและทดสอบแบบจำลอง interacting และ non-interacting สำหรับอธิบายพฤติกรรมของการย่อยสลายตัวด้วยความร้อนของโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีน โดยเปรียบเทียบข้อมูลทางจลนศาสตร์ของยางพารากรีฟท์พอลิสไตรีน โดยใช้กราฟ DTG จากการทดลองและการคำนวณ

ทฤษฎี**1. พอลิเมอร์ที่ใช้ในการศึกษา****1.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber)**

ยางธรรมชาติเป็นน้ำยางจากต้นไม้ยืนต้น มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งคือ ยางพารา หรือต้นยางพารา ยางพารามีถิ่นกำเนิดบริเวณลุ่มน้ำอะเมซอน ประเทศบราซิล และทวีปอเมริกาใต้ น้ำยางสดที่กรี๊ดได้จากต้นยางมีลักษณะสีขาวขุ่นและมีเนื้อยางแห้ง (dry rubber) ประมาณ 30 % แขนงลอยอยู่ในน้ำ

ยางธรรมชาติ คือ วัสดุพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดจากของเหลวของพืชบางชนิด ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวคล้ายน้ำมัน มีสมบัติเป็นคอลลอยด์ อนุภาคเล็ก มีตัวกลางเป็นน้ำ

ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-polyisoprene ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วยหน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรง เนื่องจากส่วนประกอบของยางธรรมชาติเป็นไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นยางจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน เฮกเซน เป็นต้น ใน 1 หน่วย ไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่แอลฟาเมทธิลีนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่าย โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของโมเลกุลแบบอสัณฐาน (amorphous) แต่ในบางสภาวะโมเลกุลของยางสามารถจัดเรียงตัวค่อนข้างเป็นระเบียบที่อุณหภูมิต่ำหรือเมื่อถูกยืด มันจึงสามารถเกิดผลึก (crystallize) ได้การเกิดผลึกเนื่องจากอุณหภูมิต่ำ (low temperature crystallization) จะทำให้ยางแข็งแรงมากขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้น ยางก็จะอ่อนลงและกลับสู่สภาพเดิม ในขณะที่การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัว (strain induced crystallization) ทำให้ยางมีสมบัติเชิงกลดี นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) ความทนทานต่อการฉีกขาด (tear resistance) และความทนทานต่อการขัดสี (abrasion resistance) สูง



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างยางธรรมชาติ

ที่มา : <http://rubber.sc.mahidol.ac.th/rubbertech/rubbertech.htm>

ลักษณะเด่นอีกอย่างของธรรมชาติ คือ ความยืดหยุ่น (elasticity) ยางธรรมชาติมีความยืดหยุ่นสูง เมื่อแรงภายนอกที่มากระทำกับมันหมดไป ยางก็จะกลับคืนสู่รูปร่างและขนาดเดิม (หรือใกล้เคียง) อย่างรวดเร็ว ยางธรรมชาติยังมีสมบัติยึดเหนี่ยวด้านการเหนียวติดกัน (tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ (assemble) ชิ้นส่วนต่าง ๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตาม ยางดิบตามลำพังจะมีขีดจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และลักษณะทางกายภาพจึงไม่เสถียร ขึ้นอยู่กับการเปลี่ยนแปลงแปลงอุณหภูมิมาก กล่าวคือ ยางจะอ่อนแ่้มและเหนียวเหนอะหนะเมื่อร้อน แต่จะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่าง ๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งต่าง ๆ เป็นต้น

ยางพาราเหล่านี้จะนำไปใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์สำเร็จรูปอื่น ๆ เช่น ยางยานพาหนะ ประกอบด้วย ยางรถยนต์ ยางรถจักรยานยนต์ ยางรถจักรยาน ลูกมียาง ลูกยางอนามัย ยางรัดของ ยางขอบกระจก สายพานขนส่ง พื้นรองเท้า และท่อต่าง ๆ เป็นต้น

1.2 พอลิสไตรีน (Polystyrene : PS)

เป็นพอลิเมอร์เก่าแก่ที่รู้จักกันมานานแล้ว โดยทั่วไปสไตรีนพอลิเมอร์จะมีความแข็ง เปราะแตกранได้ง่าย แต่สามารถทำให้เหนียวขึ้นได้ โดยการเติมยางสังเคราะห์บีวทาไดอินลงไปซึ่งเรียกว่า สไตรีนทนแรงอัดสูง (High impact styrene) การใช้สไตรีนเป็นโคพอลิเมอร์ (พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ 2 ชนิด) เพื่อปรับปรุงคุณภาพและสมบัติของพอลิเมอร์อื่นให้ดีขึ้น เมื่อรวมตัวกับพอลิเมอร์อื่นจะทำให้มีคุณสมบัติเปลี่ยนไป เช่น มีความเหนียวและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ทนความร้อนเพิ่มขึ้น อุณหภูมิจุดหลอมตัวสูงขึ้น

พอลิสไตรีนบริสุทธิ์มีลักษณะใสคล้ายกระจก ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้พัฒนาเทคโนโลยีการผลิตพอลิสไตรีนให้มีคุณภาพดีขึ้น มีความเป็นผลึกใส แข็ง และขึ้นรูปได้ง่าย

พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวเป็นช่วงกว้าง ทำให้ง่ายต่อการหล่อขึ้นรูปด้วยแม่พิมพ์ สามารถเลือกตั้งอุณหภูมิและความดันของเครื่องจักรได้ง่าย พอลิสไตรีนเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักเบา (ที่สุด) และมีราคาต่ำ

สมบัติทั่วไป

- มีความแข็ง แต่เปราะแตกранง่าย น้ำหนักเบา ราคาถูก
- ทนทานต่อสารเคมีทั่วไป แต่ไม่ทนต่อสารไฮโดรคาร์บอนและตัวทำละลายอินทรีย์
- เป็นฉนวนไฟฟ้า
- ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีความใส ผิวเรียบ ใสเต็มดวงได้ง่าย และคงความโปร่งใสเช่นเดิม
- ไม่ดูดความชื้น เกิดไฟฟ้าสถิตได้ง่าย ทำให้ฝุ่นละอองติด
- ไม่ทนต่อสภาพแวดล้อมภายนอก ผิวเสื่อมสภาพเร็ว ไม่ทนต่อการถูกขีดข่วน
- การหดตัวสูงเมื่อเย็นตัว ทำให้ถอดออกจากแม่พิมพ์ได้ง่าย แต่อาจเสียรูปและขนาดไปบ้าง

ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากพอลิสไตรีน

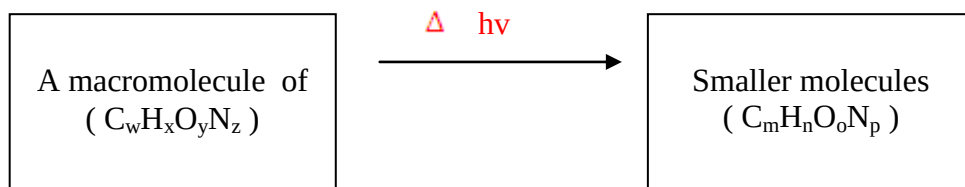
พอลิสไตรีนเรซิน มีลักษณะเป็นเม็ด เป็นผง และเป็นของเหลว เหมาะสำหรับการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีต่าง ๆ ผลิตภัณฑ์ทั่วไป ได้แก่ ถ้วยจาน แก้วน้ำ ข้อนส้อมที่ใช้แล้วทิ้ง กล่องบรรจุอาหารและผลไม้ ไม้บรรทัด อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ของเล่น ด้ามลูกอมขนมเด็ก ขวดหรือกระป๋องใส่ยา เฟอร์นิเจอร์บางอย่าง ชิ้นส่วนในตู้เย็น โฟมกันแตกสำหรับบรรจุภัณฑ์ และฉนวนความร้อน

2. กระบวนการไพโรไลซิส (Pyrolysis Process)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการที่สารจะถูกสลายตัว ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ได้ถูกย่อยสลายทางเคมีด้วยความร้อน ณ อุณหภูมิสูง ๆ ในที่ปราศจากออกซิเจน หรือในที่ที่มีการจำกัดและควบคุมปริมาณออกซิเจนให้เหลือน้อยที่สุด ทำให้เกิดการสลายของเนื้อวัสดุออกไปเป็นองค์ประกอบย่อย ๆ ชนิดต่าง ๆ หรือองค์ประกอบที่มีขนาดเล็กกว่าเดิม

การไพโรไลซิสสาร (เช่น สารชีวมวล (Biomass) อาทิ เศษไม้ เศษพลาสติก เศษขยะอุตสาหกรรมที่ติดไฟ และเศษยางหลายประเภท เป็นต้น) จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่ากระบวนการเสื่อมสลายตามธรรมชาติ โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้

ในการไพโรไลซิสมักอยู่ในช่วงระหว่าง 500 – 1,100 °C ซึ่งจะมากหรือน้อยแล้วแต่ชนิดและพันธะเคมีที่อยู่ในสารนั้น โมเลกุลของชีวมวลนั้นมีโครงสร้างที่สลับซับซ้อนของ C, H, O และ N เมื่อทำการให้ความร้อนแล้วอุณหภูมิที่ผิวของชีวมวลจะเพิ่มก่อนแล้วจะเกิดการแพร่ของความร้อนเข้าไปภายในเนื้อของสารชีวมวลอย่างไม่สม่ำเสมอ เป็นเหตุทำให้โมเลกุลต่างได้รับความร้อนไม่เท่ากัน โมเลกุลจึงเกิดการสั่นและขาดออกเป็นโมเลกุลที่มีขนาดต่าง ๆ กันมากมายหลายขนาด และไม่สามารถควบคุมการแตกออกของโมเลกุลได้ เราสามารถเขียนแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสได้ดังรูป



Where m, n, o, p < w, x, y, z

รูปที่ 2 แสดงแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาไพโรไลซิสโดยสรุป

ที่มา : www.thapra.lib.su.ac.th/objects/thesis

3. การคำนวณอัตราการสลายตัวของของผสมพอลิเมอร์ Hujuri, U., Ghoshal, A.K. and Gumma, S. (2008)

3.1 สมการอัตราการสลายตัวของของผสมพอลิเมอร์ที่ใช้แบบ non-interacting model สำหรับของผสมที่มีส่วนประกอบ 2 อย่าง ดังสมการที่ (1)

$$\frac{d\alpha}{dT}_{\text{mix}} = x_1 \frac{d\alpha}{dT}_1 + x_2 \frac{d\alpha}{dT}_2 \quad (1)$$

โดยที่ $\frac{d\alpha}{dT}_{\text{mix}}$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมแบบ non-interacting model , x_1 = เศษน้ำหนักรวมของส่วนประกอบที่ 1 ในของผสม, x_2 = เศษน้ำหนักรวมของส่วนประกอบที่ 2 ในของผสม, $\frac{d\alpha}{dT}_1$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ 1, $\frac{d\alpha}{dT}_2$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ 2

3.2 สมการอัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมที่ใช้แบบ interacting model สำหรับของผสมที่มีส่วนประกอบ 2 อย่าง ดังสมการที่ (2)

$$\frac{d\alpha}{dT}_{\text{mix}} = x_1^2 \frac{d\alpha}{dT}_1 + x_2^2 \frac{d\alpha}{dT}_2 + 2x_1x_2 \frac{d\alpha}{dT}_{12} \quad (2)$$

โดยที่ $\frac{d\alpha}{dT}_{\text{mix}}$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสมแบบ interacting model , x_1 = เศษน้ำหนักรวมของส่วนประกอบที่ 1 ในของผสม, x_2 = เศษน้ำหนักรวมของส่วนประกอบที่ 2 ในของผสม, $\frac{d\alpha}{dT}_1$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ 1, $\frac{d\alpha}{dT}_2$ = อัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์บริสุทธิ์ 2, $\frac{d\alpha}{dT}_{12}$ = อัตราการสลายตัวของการมีปฏิสัมพันธ์กันภายในของผสมพอลิเมอร์ 1 และ 2

3.3 สมการหาค่าพารามิเตอร์ β และ γ

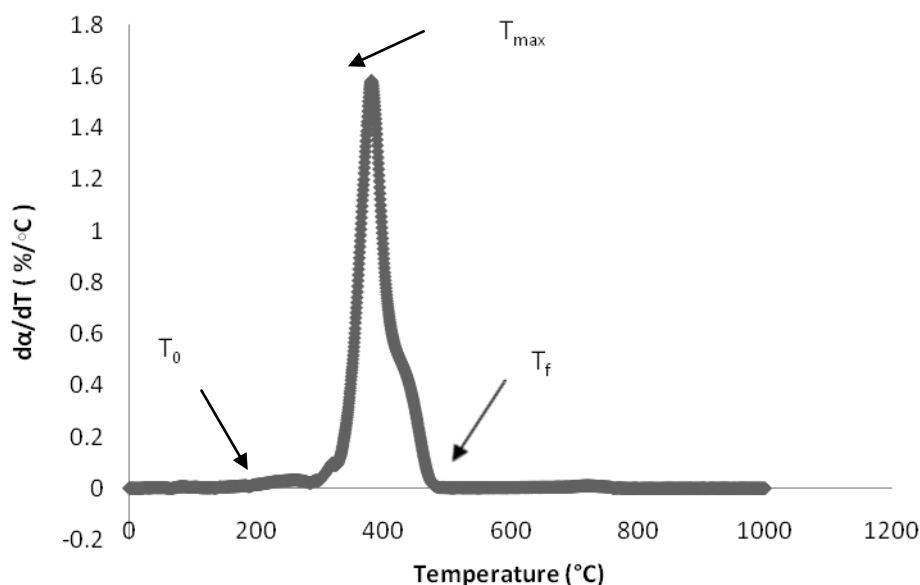
$$\left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{12} \{T\} = \beta_{12} \{T\} x_1 + \gamma_{12} \{T\} \quad (3)$$

ค่าพารามิเตอร์ β_{12} และ γ_{12} สำหรับของผสมที่อุณหภูมิต่าง ๆ สามารถหาได้จากการคำนวณการถดถอยเชิงเส้นของค่าที่คำนวณได้ของ $\left. \frac{d\alpha}{dT} \right|_{12}$ จากสมการที่ (2) ที่อุณหภูมิเดียวกัน สำหรับส่วนประกอบของของผสมที่แตกต่างกันสามารถนำค่าพารามิเตอร์เหล่านี้มาใช้สร้างความสัมพันธ์ของจลนศาสตร์การสลายตัวของของผสมที่มีส่วนประกอบ 2 อย่างได้

4. ขั้นตอนการวิเคราะห์ผล

นำกราฟที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการย่อยสลายด้วยความร้อน

โดย T_0 คือ อุณหภูมิที่เริ่มการสลายตัวของสาร
 T_{max} คือ อุณหภูมิสูงสุดที่เกิดในช่วงการสลายตัวของสาร
 T_f คือ อุณหภูมิสุดท้ายที่ไม่มีการสลายตัวของสาร



รูปที่ 3 กราฟ DTG ที่แสดงค่า T_0 T_{max} และ T_f

และดูพฤติกรรมของการย่อยสลายด้วยความร้อนจากกราฟการทดลองของพอลิเมอร์ 1 ชนิด เปรียบเทียบกับกราฟการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ 2 ชนิด ว่ามีความสัมพันธ์แบบ interacting หรือ non-interacting

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Asaletha, R., Kumaran, M.G. and Thomas, S. (1998) ศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของยางธรรมชาติ (Natural rubber) / พอลิสไตรีน (Polystyrene) โดยมีอัตราส่วนองค์ประกอบของ NR/PS คือ 40/60, 50/50, 60/40 และใช้ compatibilizer (NR-g-PS) ที่ 1.5, 3, 4.5 และ 6 % NR-g-PS โดยใช้วิธี Thermogravimetry (TGA) ช่วงอุณหภูมิ 30 – 750 °C อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min พบว่า การสูญเสียน้ำหนักของของผสมที่อุณหภูมิใด ๆ มีค่าต่ำกว่ายาง

ธรรมชาติและพอลิไสไตรีน และการเติม compatibilizer มีส่วนช่วยในการปรับปรุงความเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability)

Mathew, A.P., Packirisamy, S. and Thomas, S.(2000) ศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของ Interpenetrating polymer network (IPNs) จากยางธรรมชาติกับพอลิไสไตรีน (NR/PS) โดยใช้วิธี Thermogravimetric analysis (TGA) ในช่วงอุณหภูมิ 40 – 500 °C อัตราการให้ความร้อนคงที่ 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่า IPNs มีความเสถียรภาพทางความร้อนดีกว่าองค์ประกอบของสารบริสุทธิ์

Nakason, C., Saiwaree, S., Tatum, S. and Kaesaman, A. (2006) เป็นการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของ MNRs และ MNR/PMMA โดยใช้ Thermogravimetry (TG) และ Dynamic mechanical analysis (DMA) เพื่อหา decomposition temperature (T_d) และ glass transition temperature (T_g) วิธี Dynamic mechanical analysis จะวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ -80 - 50 °C ความถี่ 1 Hz และอัตราการให้ความร้อน 2 °C/min และวิธี Thermogravimetry จะวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 800 °C และอัตราการให้ความร้อน 20 °C/min ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่า decomposition temperature (T_d) และ glass temperature (T_g) ของ MNRs เพิ่มขึ้น เมื่อระดับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ของ maleic anhydride (MA) เพิ่มขึ้น

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. สภาพะที่ใช้ในการกราฟท์ยางกับสไตรีน

ยางธรรมชาติต้องผ่านการทำให้ deproteinize ซึ่งมีขั้นตอนดังข้างล่างนี้ จากนั้นนำยางไปกราฟท์กับสไตรีน สภาพะที่ใช้กราฟท์ข้างเป็นดังแสดงในตารางที่ 1

1.1 ขั้นตอนการ deproteinization

นำบีกเกอร์เปล่าขนาด 250 ml แล้วเทน้ำยางลงในบีกเกอร์ จนได้ 50 g และเติมน้ำกลั่น 50 g ซึ่งน้ำหนักปริมาณผง SDS และ Urea นำไปละลายด้วยน้ำกลั่น และเทสารละลายของ SDS และ Urea ทั้งหมดลงไปในบีกเกอร์ และคนด้วย overhead mixer จนเป็นเนื้อเดียวกัน ต่อจากนั้นนำสารละลายทั้งหมดไป centrifuge เมื่อทำการ centrifuge เสร็จแล้ว ใช้หลอดดูดของเหลวที่อยู่ก้นหลอดทิ้งจนหมด ตักชั้น cream fraction แล้วใส่ลงใน flask จากนั้นเจือจาง cream fraction ด้วยสารละลาย 1 w/w % SDS และผสมให้เข้ากันด้วย overhead mixer จนเป็นเนื้อเดียวกัน แบ่งสารละลายที่ได้ใส่หลาย ๆ หลอด centrifuge และนำไปทำ centrifugation ทั้งหมด 3 ครั้ง จากนั้นตัก cream fraction ออกมาใส่ flask และนำ cream fraction กับน้ำกลั่นไปผสมด้วย overhead mixer จนเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจาก deproteinization แล้ว ให้เทสารละลายลงบนถาด stainless steel นานที่อุณหภูมิ 70 °C จนแห้ง และนำไปวิเคราะห์ต่อไป

1.2 ขั้นตอนการ Grafting

ซึ่งน้ำหนักน้ำยางที่ผ่านการ deproteinized และมี DRC 30% ให้ได้ 100 g (~100 ml) ในขวดรูปชมพู่ เทน้ำยางใส่ลงใน reactor ใช้ น้ำที่แบ่งมากลัวขวดรูปชมพู่ ปรับสภาพน้ำยางที่เตรียมไว้สำหรับการกราฟท์ ให้มีค่า pH เท่ากับ 10 ด้วย KOH จุ่มโพรบไนโตรเจนลงไป ในขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำยางอยู่เป็นเวลา 1 ชม. พอครบเวลา ดึงสาย

ไนโตรเจนออก และปิดด้วยจุกทันที คนด้วย overhead mixer และตั้งอุณหภูมิของน้ำยางให้คงที่ที่ 50°C เติมสารละลาย SDS , isopropanol , styrene และ CHPO ตามลำดับ กวนนาน 5 ชั่วโมง หยุดปฏิกิริยาด้วย Hydroquinone จะได้ผลิตภัณฑ์ในรูปสารละลาย (ตารางที่ 1 ได้สรุปสูตรของโคพอลิเมอร์กราฟท์กับพอลิสไตรีนไว้)

ตารางที่ 1 สูตรของการโคพอลิเมอร์กราฟท์กับพอลิสไตรีน

สาร	ส่วน (โดยน้ำหนัก)
น้ำยาง	36.9679
น้ำ	91.3710
Isopropanol	3.6841
SDS	0.5576
Styrene	11.4838
TEPA	0.1176
CHPO	0.0961
Hydroquinone	0.4047

2. การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC/TGA

นำผลิตภัณฑ์ที่กราฟท์ได้จาก 8 การทดลอง มาวิเคราะห์ด้วย DSC/TGA โดยอัตราการให้ความร้อนคงที่ที่ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน และอุณหภูมิที่ใช้อุณหภูมิในช่วง $25 - 800^{\circ}\text{C}$ รวมทั้งวิเคราะห์ DSC/DTA- TGA โดยใช้ยางธรรมชาติและพอลิสไตรีน และยางธรรมชาติผสมกับพอลิสไตรีนในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก เท่ากับ 40.337 g

ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้สำหรับโคพอลิเมอร์กราฟท์กับพอลิสไตรีน

การทดลองที่	Temp ($^{\circ}\text{C}$)	Time (h)	%DPNR (w/w)	CTA (g / น้ำยาง 100 g)
1	70	4	25	0.75
2	70	4	75	0.25
3	50	4	25	0.25
4	70	6	25	0.25
5	50	4	75	0.75
6	50	6	75	0.25
7	50	6	25	0.75
8	70	6	75	0.75

3. การสร้างสมการคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายอัตราการสลายตัวของพอลิเมอร์ผสม ($\frac{d\alpha}{dT}$) โดยใช้ non-interacting model และ interacting model

3.1 Non-interacting

1. หาค่า weight fraction ของพอลิสไตรีนกับยางธรรมชาติ (ให้ x_1 และ x_2 คือ weight fraction ของพอลิสไตรีนและยางธรรมชาติ) ที่อยู่ใน gross product

2. นำพอลิสไตรีน ($\frac{d\alpha}{dT}|_1$), ยางธรรมชาติ ($\frac{d\alpha}{dT}|_2$) และโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC/TGA เพื่อหาค่า $\frac{d\alpha}{dT}$

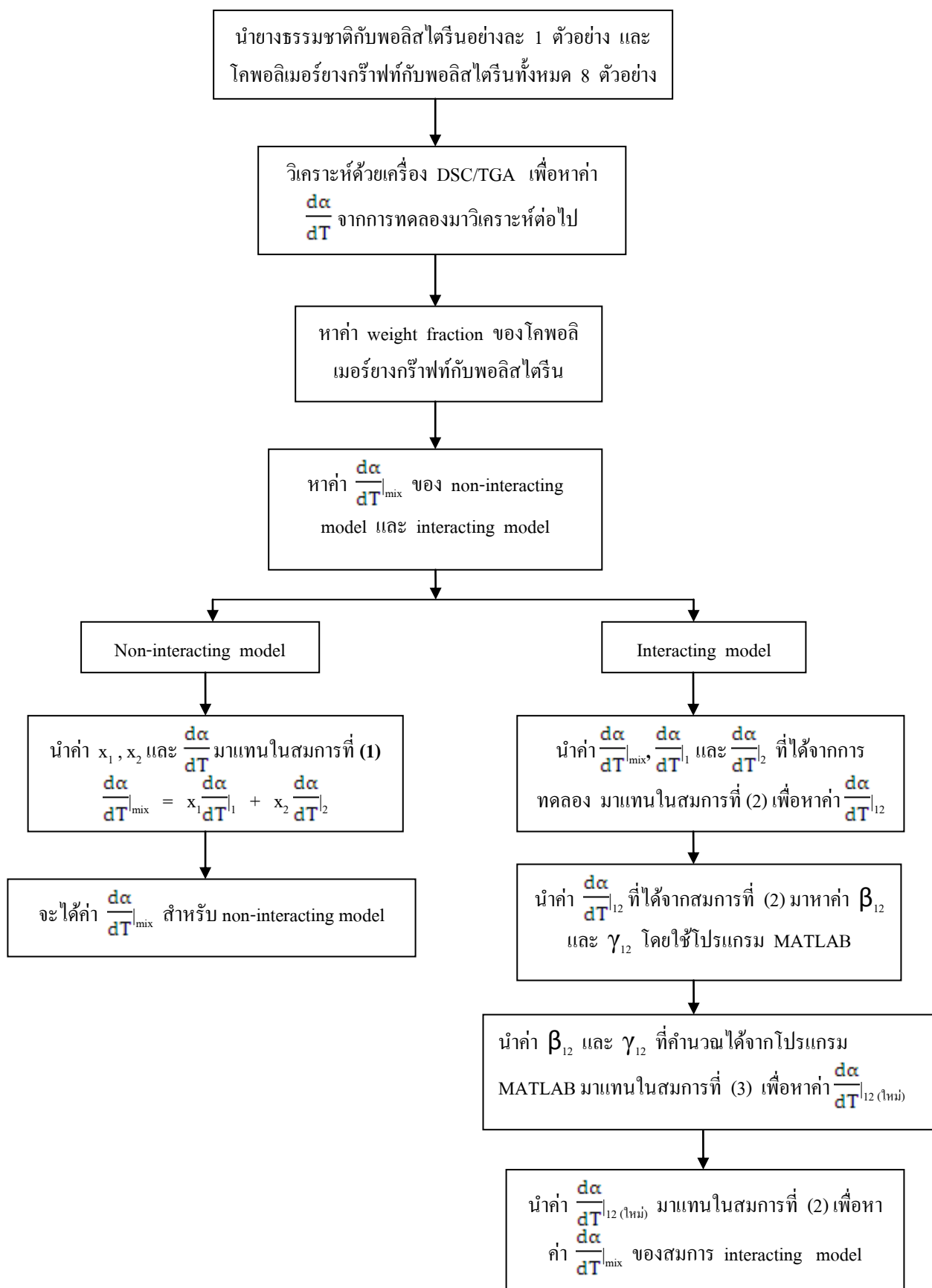
3. นำค่าอัตราการสลายตัวของพอลิสไตรีน ($\frac{d\alpha}{dT}|_1$) และค่าอัตราการสลายตัวของยางธรรมชาติ ($\frac{d\alpha}{dT}|_2$) ที่ได้จากการทดลองแทนในสมการที่ (1) เพื่อหาค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{mix}$ ของพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิด สำหรับ non-interacting model

3.2 Interacting model

1. นำค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_1$, $\frac{d\alpha}{dT}|_2$ และค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{mix}$ ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาแทนลงในสมการที่ (2) เพื่อหาค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{12}$

2. นำค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{12}$ ที่ได้มาจากขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาแทนค่าลงในสมการที่ (3) เพื่อหาค่า β_{12} และ γ_{12} (ให้ β คือ slope และ γ คือ intercept)

3. นำค่า β_{12} และ γ_{12} ที่ได้จากขั้นตอนที่ 3 มาแทนในสมการที่ (3) เพื่อหาค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{12 (ใหม่)}$ ซึ่งจะนำไปแทนลงในสมการที่ (2) เพื่อหาค่า $\frac{d\alpha}{dT}|_{mix}$ ของสมการ interacting model ของพอลิเมอร์ผสม 2 ชนิด ทั้งหมดนี้สามารถเขียนสรุปเป็น flow chart ดังแสดงในรูปที่ 4 ได้



รูปที่ 4 ขั้นตอนการคำนวณค่า $\frac{d\alpha}{dT}_{mix}$ สำหรับ non-interacting model และ interacting model

3.3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ค่าความผิดพลาด จากสมการดังนี้

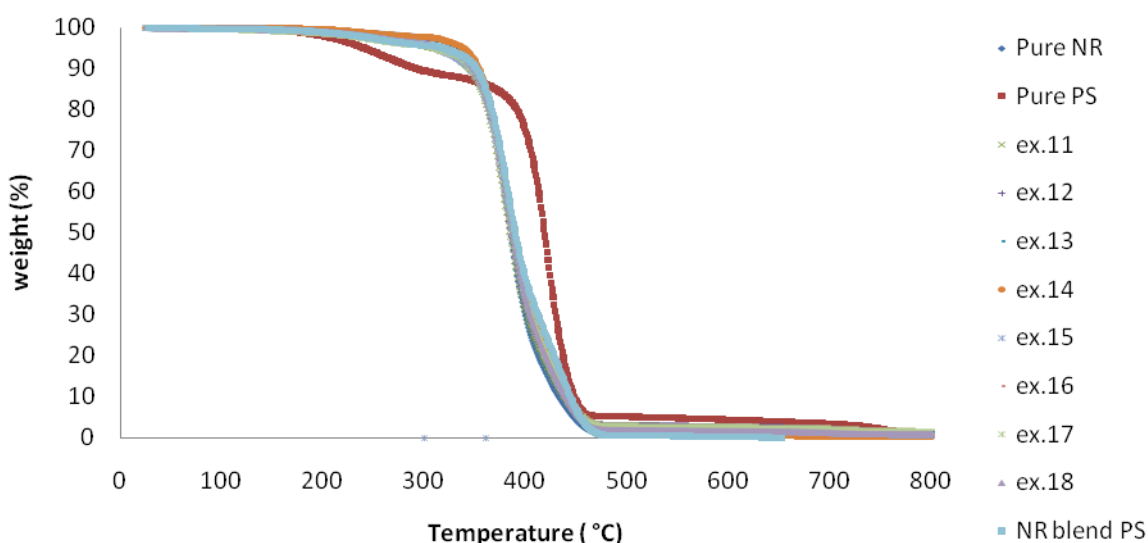
$$ARD(\%) = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{exp,i} - \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{model,i}}{\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{exp,i}} \right|$$

- ซึ่ง
- N คือ จำนวนข้อมูลที่สนใจ
 - I คือ ข้อมูลตัวแรกของข้อมูลที่สนใจ
 - Exp คือ ข้อมูลจากการทดลอง
 - Model คือ ข้อมูลที่ได้จากแบบจำลอง

สรุปผลการวิจัยและการอภิปรายผล

1. การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อน

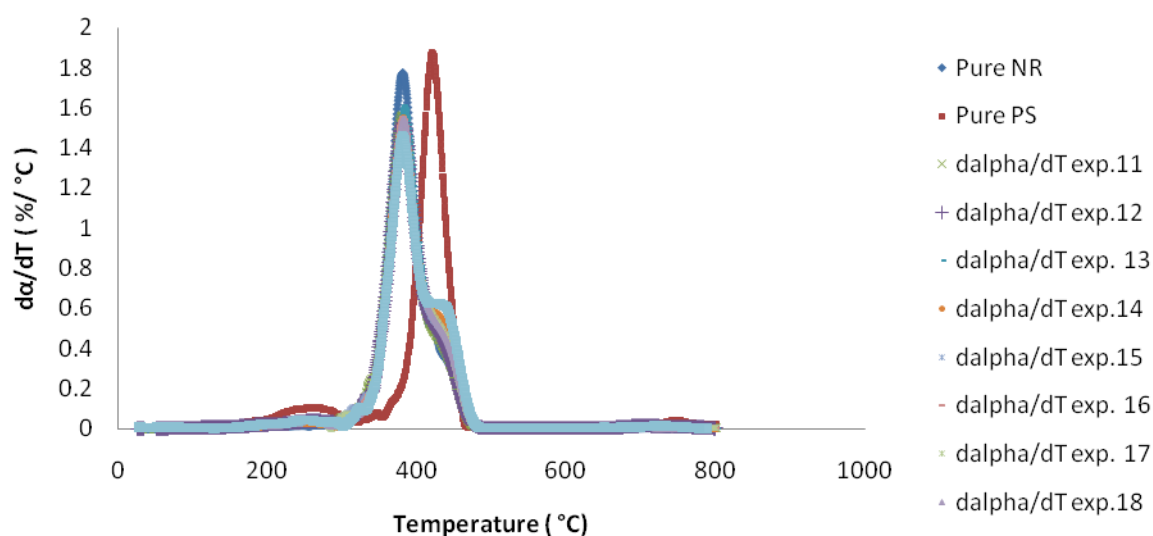
การวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนของยางธรรมชาติบริสุทธิ์ พอลิสไตรีนบริสุทธิ์ และโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีนด้วยเครื่อง Differential Thermal Analysis Thermogravimetric Analysis (DSC/DTA-TGA) จากรูปที่ 5 พบว่า ยางธรรมชาติบริสุทธิ์เกิดการสลายตัว 1 ชั้น ในระหว่างช่วงอุณหภูมิ 300 – 400 °C และพอลิสไตรีนบริสุทธิ์เกิดการสลายตัว 2 ชั้น โดยขั้นแรกเกิดการสลายตัวของหมู่เบนซีนในช่วง 200 – 350 °C และขั้นที่ 2 เป็นการสลายตัวของสายโซ่หลัก จะเกิดในช่วง 400 – 450 °C



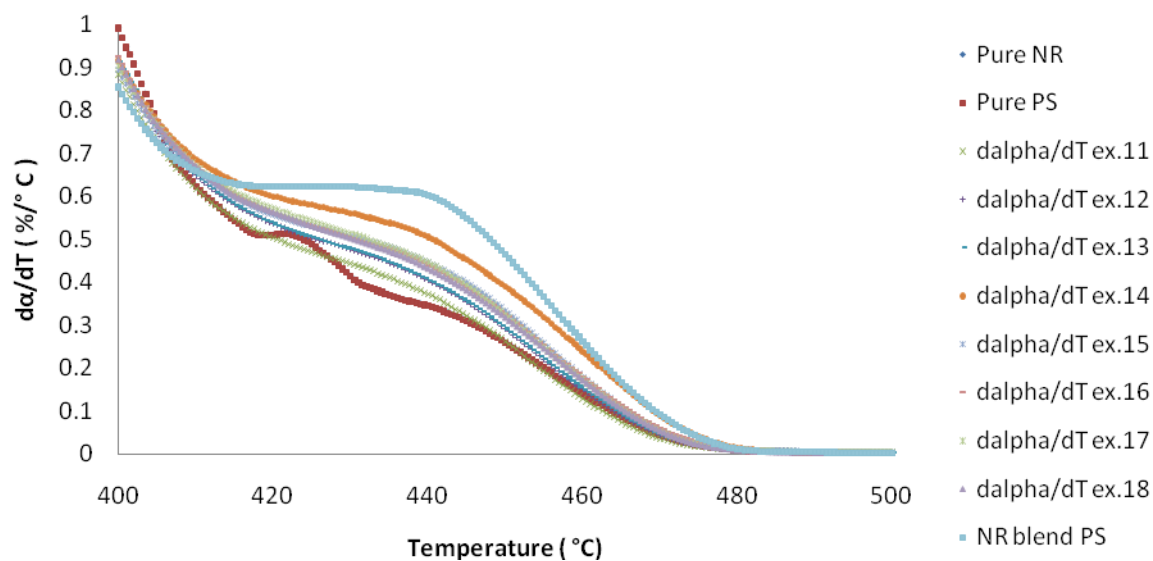
รูปที่ 5 กราฟ TGA ของโคพอลิเมอร์ยางกรีฟท์กับพอลิสไตรีนของตัวอย่างต่างๆ รวมทั้ง ยางธรรมชาติ พอลิสไตรีน และของผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน

รูปที่ 5 ไม่ได้แสดงให้เห็นชัดเจนถึงการสลายตัวของตัวอย่างโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีนจาก 8 การทดลอง ทำให้ต้องสร้างกราฟที่แสดงความชันในแต่ละอุณหภูมิในรูปที่ 5 ($\frac{d\alpha}{dT}$) ซึ่งเป็นดังรูปที่ 6 ซึ่งจะเห็นได้ว่าการสลายตัว 3 ครั้ง ซึ่งเป็นผลจากการมีสไตรีนและยางธรรมชาติปนอยู่ โดยจะเห็นการสลายตัวของสไตรีน 2 ครั้งในช่วงอุณหภูมิ 200–300 °C และ 400–460 °C ซึ่งคล้ายคลึงกับที่พบในสไตรีน 100% (Pure PS) โดยสำหรับการสลายตัวครั้งที่ 2 นี้ได้มีการยืนยันด้วยการผสมยางธรรมชาติกับสไตรีนในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:1 และทำให้เห็นการสลายตัวที่ชัดเจนขึ้นทันที ซึ่งตรงกับงานของ Fernandez et al. (2006) ที่ได้รายงานว่าความสูงของพีคที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ แปรผันตามปริมาณสารที่สลายตัวที่อุณหภูมินั้น

สำหรับการสลายตัวครั้งที่ 3 เห็นชัดเจนมากที่สุดโดยเป็นการสลายตัวของยางธรรมชาติซึ่งเป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ของโคพอลิเมอร์นี้ โดยพบในช่วง 350–400 °C ซึ่งคล้ายคลึงกับที่พบในยางธรรมชาติ 100% (Pure NR) นอกจากนี้ความสูงของพีคที่อุณหภูมิต่างๆ จะแตกต่างกันเป็นเพราะมีปริมาณสไตรีนและยางธรรมชาติที่ต่างกัน แต่เนื่องจากปริมาณที่ต่างกันไม่มาก ทำให้ไม่สามารถเห็นอิทธิพลของปริมาณสารต่อความสูงของพีคได้ชัดเจนนัก ดังเช่นที่รายงานไว้ (Fernandez et al., 2006) ยกเว้นการเพิ่มปริมาณสารให้สูงขึ้นอย่างชัดเจน ดังเช่นที่แสดงไว้สำหรับ NR-blend-PS



รูปที่ 6 กราฟ DTG ของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีน รวมทั้งยางธรรมชาติ พอลิสไตรีน และของผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีน



รูปที่ 7 กราฟ DTG ของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีนของตัวอย่างต่างๆ รวมทั้งยางธรรมชาติ พอลิสไตรีน และของผสมระหว่างยางธรรมชาติกับพอลิสไตรีนที่อุณหภูมิ 400 – 500 °C

นอกจากนี้จากรูปที่ 6 จะสามารถสกัดค่า T_0 , T_f และ T_{max} ได้ ตารางที่ 3 ได้สรุปค่าเหล่านี้สำหรับ pure PS และ pure NR และตารางที่ 4 ได้สรุปค่าอุณหภูมิของ 8 ตัวอย่างโคพอลิเมอร์ไว้

ตารางที่ 3 อุณหภูมิ (°C) ในการย่อยสลายด้วยความร้อนของพอลิเมอร์ 1 ชนิด

ชนิดพอลิเมอร์	T_0	T_f	T_{max}
ยางธรรมชาติ	328.50	475	381
พอลิสไตรีน			
สลายตัวครั้งที่ 1	205	297	260
สลายตัวครั้งที่ 2	362	464.50	420.50

หมายเหตุ : T_0 คือ อุณหภูมิที่เริ่มการสลายตัวของสาร , T_{max} คือ อุณหภูมิสูงสุดที่เกิดในช่วงการสลายตัวของสาร , T_f คือ อุณหภูมิสุดท้ายที่ไม่มีการสลายตัวของสาร

ตารางที่ 4 อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) ในการย่อยสลายด้วยความร้อนของ 8 ตัวอย่างโคพอลิเมอร์

การทดลองที่	ช่วงที่ 1			ช่วงที่ 2			ช่วงที่ 3		
	T_0	$T_{\max}$	T_f	T_0	$T_{\max}$	T_f	T_0	$T_{\max}$	T_f
1	250	263	275	342	380	405	417	442	456
2	234	270	275	340	381	410	420	438	458
3	236	255	285	340	381	408	415	445	460
4	207	250	289	340	382	408	418	438	460
5	240	260	271	348	382	405	416	445	458
6	221	258	287	356	381	405	418	447	462
7	210	250	285	345	380	405	416	440	465
8	218	255	286	338	382	403	413	445	467

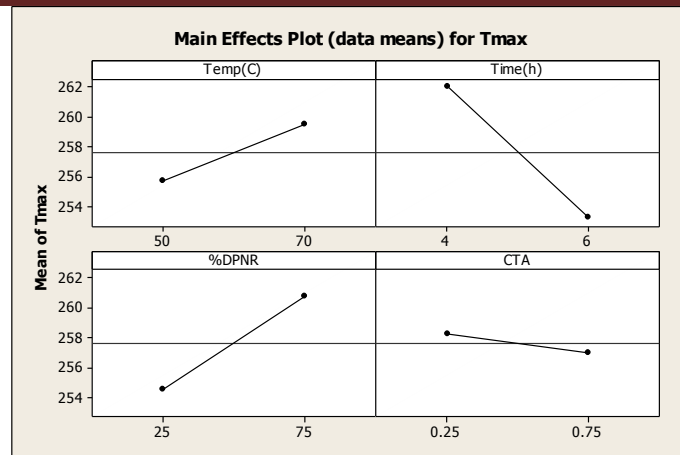
เมื่อเปรียบเทียบค่า $T_{\max}$ ที่หาได้จากการทดลองกับที่ได้จากการใช้สมการ interacting และ non-interacting models ดังแสดงในตารางที่ 5 พบว่าค่าที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากสมการทั้งสองมาก

ตารางที่ 5 $T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$) สำหรับการย่อยสลายด้วยความร้อนของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีน

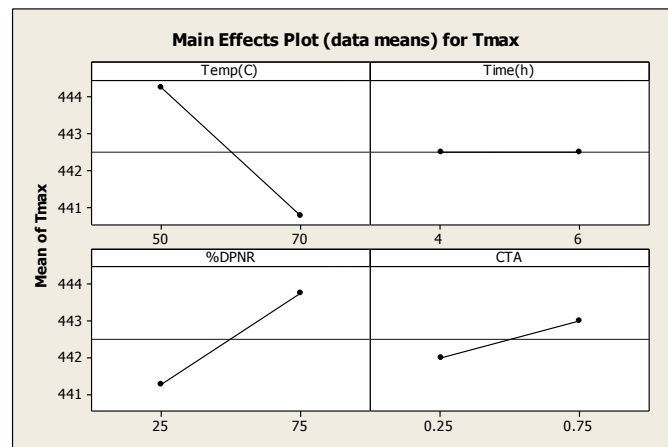
การทดลองที่	$T_{\max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\max}$ จาก	$T_{\max}$ จาก
	จากการทดลอง	interacting model	non-interacting model
1	380.50	381.5	381.5
2	381	381.5	381.5
3	380	378	381.5
4	381.50	382.5	381.5
5	380.5	381	381.5
6	381	381	382.5
7	381	381	381.5
8	382	381	381.5

2. การวิเคราะห์อิทธิพลหลักของปัจจัยที่สนใจ

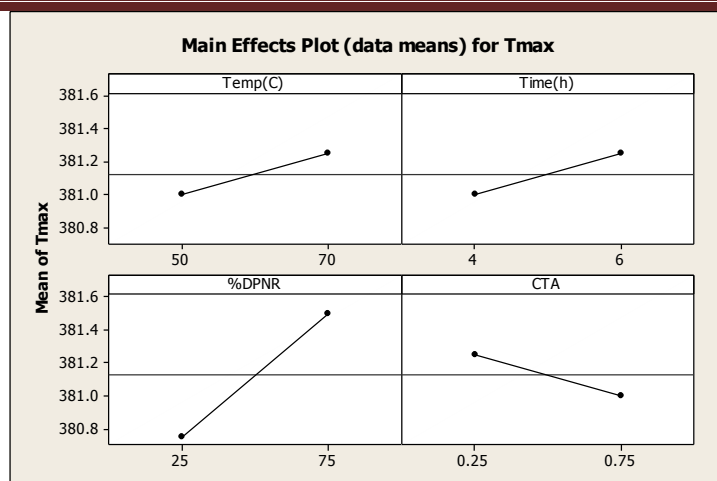
ปัจจัยที่สนใจนี้มีทั้งสิ้น 4 ตัวคือ อุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยาการกราฟท์ %DPNR และปริมาณ CTA ที่มีต่อ $T_{\max}$ ของการสลายตัวของหมู่เบนซีนจาก PS สายโซ่หลักของ PS และสายโซ่ของยางธรรมชาติ โดยใช้การวิเคราะห์อิทธิพลหลักด้วยเทคนิค 2-leveled factorial design ได้ผลเป็นดังรูปที่ 8



รูปที่ 8(a) ปัจจัยที่มีผลต่อ T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) ในช่วงที่ 1 การสลายตัวของพอลิไตรนของ 8 ตัวอย่าง



รูปที่ 8(b) ปัจจัยที่มีผลต่อ T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) ในช่วงที่ 2 การสลายตัวของพอลิไตรนของ 8 ตัวอย่าง

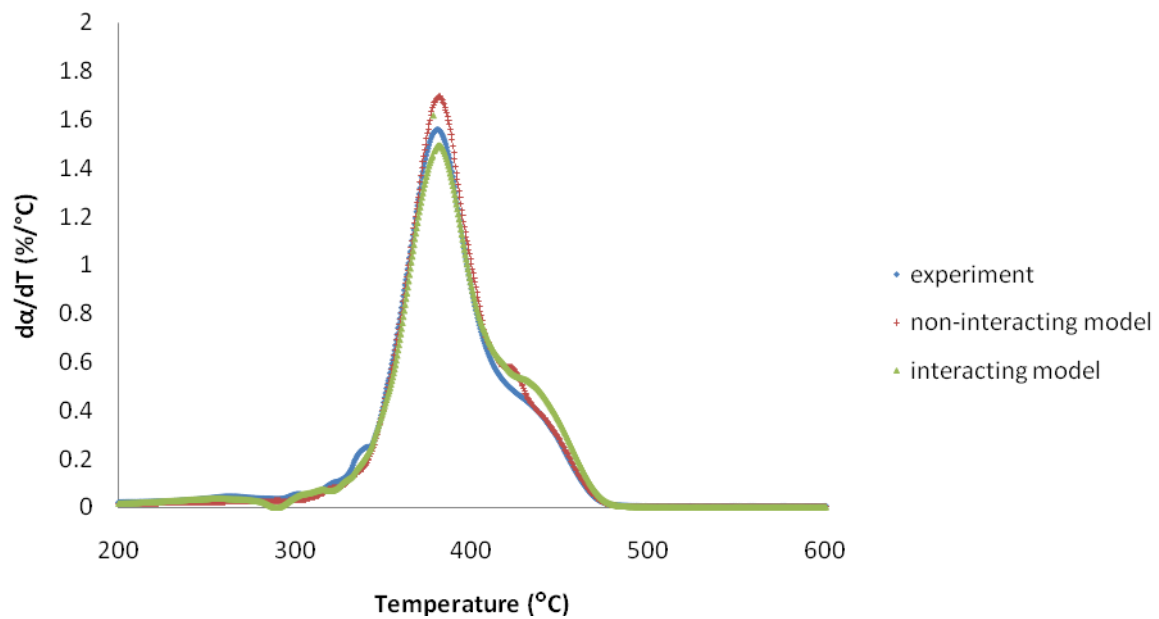


รูปที่ 8(c) ปัจจัยที่มีผลต่อ T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) ในช่วงการสลายตัวของ
ยางธรรมชาติของ 8 ตัวอย่าง

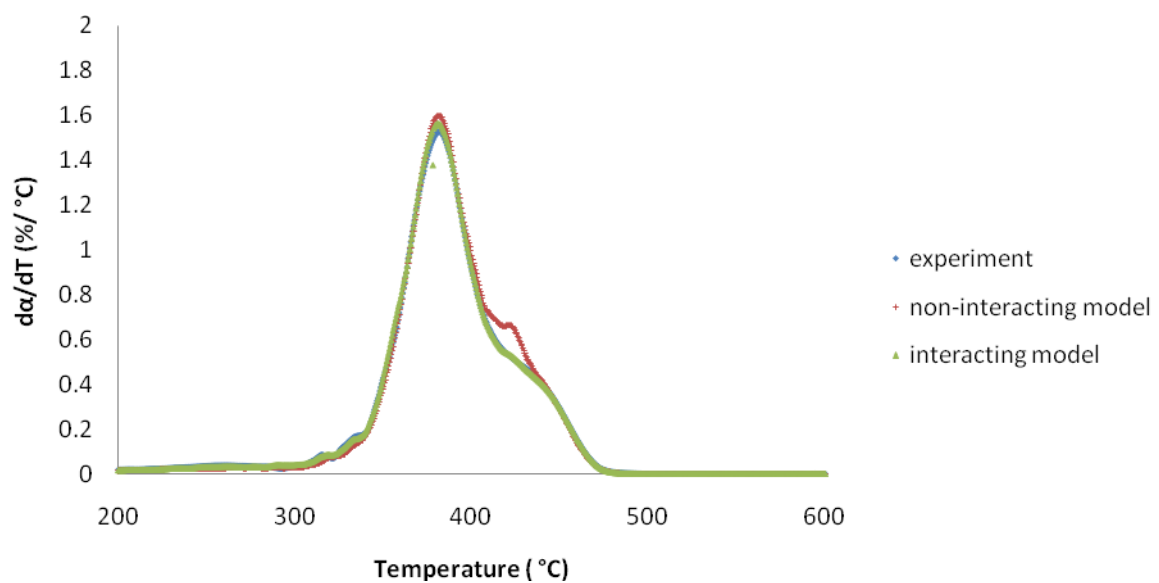
สำหรับการสลายตัวของหมูเบนซีนจาก PS พบว่าอุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยาการกร้าฟท์ และ %DPNR มีผลต่อ T_{max} อย่างมาก ในขณะที่อุณหภูมิและเวลาของปฏิกิริยาการกร้าฟท์ และปริมาณ CTA มีผลต่อ T_{max} ของสายโซ่หลักของ PS และพบว่าทั้งสี่ปัจจัยมีผลต่อ T_{max} ของสายโซ่ของยางธรรมชาติ นอกจากนี้จากรูปที่ 8(a)-8(c) ยังแสดงให้เห็นด้วยว่าปัจจัยเหล่านี้มีผลทางบวกหรือทางลบ โดยถ้ามีผลเป็นทางบวก หมายถึง การเพิ่มปัจจัยนั้นจะทำให้ค่า T_{max} เพิ่มขึ้น และในทางตรงข้ามถ้ามีผลเป็นทางลบ หมายถึงการเพิ่มปัจจัยนั้นจะทำให้ค่า T_{max} ลดลง

3. การพิจารณาว่าการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นแบบ non-interacting หรือ interacting model

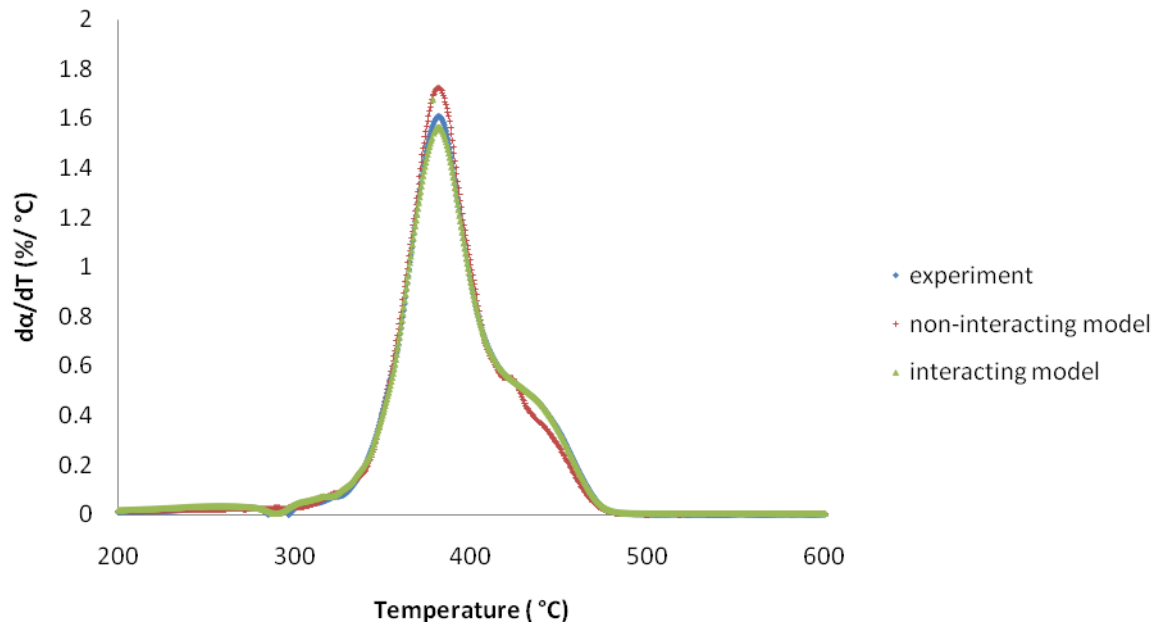
รูปที่ 9-11 แสดงอัตราการสลายตัวด้วยความร้อนของโคพอลิเมอร์ 8 ชนิดที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากสมการคณิตศาสตร์แบบ interacting model และ non-interacting model จะเห็นได้ด้วยตาเปล่าว่ากราฟการสลายตัวของพอลิเมอร์เหล่านั้นอธิบายได้ดีด้วยสมการ interacting model โดยเส้นกราฟของ interacting model ทับกับกราฟที่ได้จากการทดลองกันไ้มากกว่ากราฟที่ได้จากการคำนวณของสมการ non-interacting model ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยค่า ARD ที่ได้สรุปไว้ในตารางที่ 6 ว่าสำหรับตัวอย่างโคพอลิเมอร์กร้าฟพอลิสไตรีนที่ได้จากการทดลองทั้ง 7 ตัวอย่างยกเว้นตัวอย่างที่ 2 (สภาวะการสังเคราะห์ตามตารางที่ 2) ค่า ARD ที่ได้จาก interacting model มีค่าน้อยกว่า non-interacting model นั้น ทำให้กล่าวได้ว่า interacting model สามารถอธิบายการสลายตัวของพอลิเมอร์ได้ดีกว่าแบบ non-interacting model



รูปที่ 9 กราฟ DTG ของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองที่ 1



รูปที่ 10 กราฟ DTG ของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองที่ 2



รูปที่ 11 กราฟ DTG ของตัวอย่างที่ได้จากการทดลองที่ 3

แต่สำหรับการทดลองที่ 2 ที่ค่า ARD ของ Interacting model มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จาก non-interacting model น่าจะมีสาเหตุจากค่าที่ทำนายได้จากสมการที่บางอนุกรมมีค่าต่ำมาก ซึ่งใช้เป็นตัวหารในการคำนวณ ARD จึงส่งผลให้ค่า ARD มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก

ตารางที่ 6 เปอร์เซนต์ ARD ของ Interacting model และ non-interacting model ของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิไตรีน

การทดลองที่	Average relative deviation, ARD %	
	Interacting Model	Non-interacting Model
1	70.83138197	1001.9614
2	120.1399931	98.975701
3	35.975361	84.392478
4	56.518948	62.88039926
5	69.9011394	108.20521
6	28.330976	261.16208
7	26.4454497	216.53182
8	35.2175067	98.04763106

สรุปผลการดำเนินงาน

จากการศึกษาการย่อยสลายด้วยความร้อนของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีนด้วยวิธี TGA (thermogravimetry analysis) พบว่า การสลายตัวของยางธรรมชาติบริสุทธิ์มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 300 – 400 °C และการสลายตัวของพอลิสไตรีนบริสุทธิ์มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200 – 350 และ 400 - 450 °C ในขณะที่การสลายตัวของโคพอลิเมอร์ยางกราฟท์กับพอลิสไตรีนจะรวมลักษณะการสลายตัวของ pure PS และ pure NR ไว้

จากการทดลองและทดสอบแบบจำลอง Interacting model และ Non-interacting model พบว่าการคำนวณจากสมการสลายตัวของพอลิเมอร์แบบ Interacting model สามารถอธิบายการสลายตัวของพอลิเมอร์ได้ดีกว่าแบบ Non-interacting model และสามารถยืนยันได้ด้วยค่า ARD

บรรณานุกรม

- Asaletha, R., Kumaran, M.G. and Thomas, S. (1998) Thermal behavior of natural rubber/polystyrene blends: Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Polymer Degradation and stability*, 1998, 431 – 439.
- Fernandez – Berridi, M.J., Gonzalez, N., Mugica, A. and Bernicot, C. (2006) Pyrolysis – FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica acta*, 2006, 65-70.
- Hujuri, U., Ghoshal, A.K. and Gumma, S. (2008) Modeling pyrolysis kinetics of plastic mixtures. *Polymer Degradation and stability*, 93, 1832 – 1837.
- Mathew, A.P., Packirisamy, S. and Thomas, S. (2001) Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks : thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and stability* , 2001, 423-439.
- Nakason, C., Saiwaree, S., Tatun, S. and Kaesaman, A. (2006) Rheological, thermal and morphological properties of maleated natural rubber and its reactive blending with poly(methyl methacrylate). *Polymer testing*, 2006, 656 – 667.