



กราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตในคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะเหนือวิกฤต

นายชาญศักดิ์ คำมาตร

ศูนย์วิทยพัชรพยากร  
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
ภาควิชาเคมีเทคนิค  
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2538

ISBN 974 - 631 - 500 - 5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I16456149



GRAFT COPOLYMER OF NATURAL RUBBER WITH METHYL METHACRYLATE  
IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

MR. CHANSAK KAMMART

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Chemical Technology

Graduate School

Chulalongkorn University

1995

ISBN 974 - 631 - 500 -5

หัวข้อวิทยานิพนธ์

กราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาครีเลตในคาร์บอน  
ไดออกไซด์สภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นาย ชานุกศักดิ์ คำมาต

ภาควิชา


เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษา

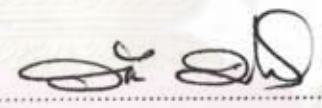
อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทศคร

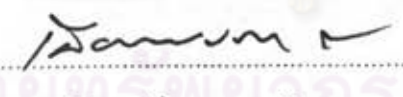


บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

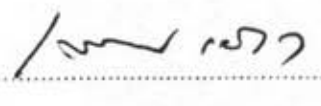
.....คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สันติ ดุงสุวรรณ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร. เพียรพรรค ทศคร)

.....กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ชูชาติ บารมี)

.....กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เลอสรวง เมมสุต)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมเพียงแผ่นเดียว

ชาญศักดิ์ คำมาตร : กราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตในคาร์บอนไดออกไซด์ สภาวะเหนือวิกฤติ (GRAFT COPOLYMER OF NATURAL RUBBER WITH METHYL METHACRYLATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE) อ.ที่ปรึกษา : ดร. เพ็ญพรศ ทศกร , 121 หน้า. ISBN 974-631-500-5

การกราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลต โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤติเป็นการพัฒนาเทคนิคใหม่ขึ้น ซึ่งอาศัยคุณสมบัติที่สภาวะเหนือวิกฤติ (ความดันมากกว่า 73.8 บาร์ และอุณหภูมิมากกว่า 31.06 องศาเซลเซียส) เมื่อคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านเข้าไปในแผ่นยางธรรมชาติจะทำให้ยางบวมและพองขึ้น โดยที่สภาวะเหนือวิกฤติคาร์บอนไดออกไซด์จะมีความหนาแน่นมาก มีผลทำให้เกิดการแพร่สูง โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเข้าไปแทรกตัวที่สายโพลีไอโซพรีน และคาร์บอนไดออกไซด์ยังเป็นตัวพาให้เมทิลเมทาคริเลตที่อยู่บริเวณผิวของยางแพร่เข้าไปด้วย จึงทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซพรีนกับเมทิลเมทาคริเลตได้มากขึ้นเช่นกัน ทำให้คุณสมบัติของยางผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนไป เช่น ค่าความแข็งมากขึ้นตามปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ที่เกิดมากขึ้น

จากการศึกษาพบว่า เมื่ออุณหภูมิ และความดันสูงขึ้น ทำให้เกิดปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ในเนื้อยางมากขึ้นด้วย โดยเพิ่มจากกรณีไม่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์คือ ร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 22 ปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลตในสภาวะเหนือวิกฤติแสดงได้ในรูปสมการดังนี้

$$\lambda = 10 + 12 \eta e^{(-3/T_r)}$$

โดย  $\lambda$  คือ ปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์,  $\eta$  คือ สัดส่วนของน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อน้ำหนักยางที่คาร์บอนไดออกไซด์แพร่เข้าไป และ  $T_r$  คือ อุณหภูมิลดทอน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..... เคมีเทคนิค  
สาขาวิชา ..... เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา ..... 2537

ลายมือชื่อนิติ .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....



## C325623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : GRAFT COPOLYMER/ NATURAL RUBBER/ METHYL METHACRYLATE/ SUPER CRITICAL/ CARBON DIOXIDE

CHANSAK KAMMART : GRAFT COPOLYMER OF NATURAL RUBBER WITH METHYL METHACRYLATE IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE. THESIS ADVISORS : PIENPAK TASAKORN, Ph.D. 121 pp. ISBN 974-631-500-5

Graft copolymer of natural rubber in supercritical carbon dioxide is a novel technique utilising the properties at supercritical conditions (above 73.8 bar and 31.06 °C). When carbon dioxide diffuses into a rubber sheet, the rubber is swell up. At that state carbon dioxide has high diffusivity and density. It penetrates and surround the polyisoprene chain so carbon dioxide molecules diffuse to rubber, methyl methacrylate is also transported into the rubber sheet. This process enhances the reaction between polyisoprene and methyl methacrylate. The properties of rubber product are modified e.g. its hardness is increased with the grafting efficiency.

From the study, it is observed that the grafting efficiency increased with both temperature and pressure. The grafting efficiency of natural rubber has increased from 10 to 22. The ability of grafting copolymer of natural rubber with methyl methacrylate in supercritical carbon dioxide can be represented by

$$\lambda = 10 + 12 \eta e^{(-3/T_r)}$$

Where  $\lambda$  is grafting efficiency,  $\eta$  is the weight ratio between absorbed carbon dioxide and its natural rubber substrate and  $T_r$  is reduced temperature.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค  
ปีการศึกษา.....2537

ลายมือชื่อนิสิต.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

### กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.เพียรพรรค ทศคร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษา แนะนำและช่วยเหลือในการทำการวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ บุคลากร ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ การเบิกจ่ายเครื่องมือ สารเคมี ช่วยซ่อมแซมอุปกรณ์ ในการทำวิจัยครั้งนี้จนสามารถดำเนินการวิจัยได้ดีมาตลอด และขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค และผู้อยู่เบื้องหลังทุกท่านที่เป็นกำลังใจให้การสนับสนุนช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

เนื่องจากทุนการวิจัยครั้งนี้บางส่วนได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยของบัณฑิตวิทยาลัย จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

ท้ายที่สุดขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ที่เป็นกำลังใจ ให้การช่วยเหลือและการสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยพัชยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
2 วารสารปริทรรศน์.....	4
คุณสมบัติการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันสูง.....	4
ทฤษฎีการดูดซับ.....	10
ยาง.....	14
น้ำยางธรรมชาติ.....	16
ชนิดของยางธรรมชาติ.....	21
การผลิตยางแห้ง.....	22
การผลิตน้ำยางข้น.....	29
คุณสมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ.....	34
การใช้ประโยชน์จากยางธรรมชาติ.....	39
การจำแนกประเภทของโพลีเมอร์.....	40
การสังเคราะห์กราฟต์โคโพลีเมอร์.....	42
น้ำยางกราฟต์โคโพลีเมอร์.....	45
การผลิตยางเอ็มจี.....	47
ปริมาณการกราฟต์โคโพลีเมอร์.....	48
งานวิจัยในอดีต.....	52
3 อุปกรณ์ และวิธีทดลอง.....	58
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	58



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	60
การดำเนินการวิจัย.....	66
1 การศึกษาคุณสมบัติทางฟิสิกส์เบื้องต้นของยางแผ่น.....	66
2 การทดลอง กราฟต์โคโพลิเมอร์ยางธรรมชาติ ในคาร์บอนไดออกไซด์ สภาวะเหนือวิกฤต.....	66
3 การวิเคราะห์ปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	68
4 ศึกษาความสัมพันธ์ทางฟิสิกส์ของยางผลิตรubber.....	69
5 ศึกษาการทำกาว Adhesive MG และหาสมบัติทางฟิสิกส์ในรูปกาว.....	69
4 ผลการทดลอง.....	70
ลักษณะยางเริ่มต้น และยางผลิตรubber.....	70
ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	72
ผลของตัวแปรต่างๆ ต่อปริมาณสัดส่วนระหว่างน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อ น้ำหนักยางทั้งหมด.....	76
อิทธิพลของปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ ต่อปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	79
สมบัติทางฟิสิกส์ของยางผลิตรubber.....	80
อิทธิพลของปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ ต่อสมบัติของยางผลิตรubberในรูปกาว...	80
5 วิจัยผลการทดลอง.....	84
ลักษณะยางแผ่นเริ่มต้น.....	84
สมมุติฐานในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อช่วยเพิ่มปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์	85
การศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อการเพิ่มปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	94
สมบัติทางฟิสิกส์ของยางผลิตรubber.....	97
สมบัติของยางผลิตรubberในรูปกาว.....	97
6 สรุปผล และข้อเสนอแนะ.....	98
รายการอ้างอิง.....	100



## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก.....	103
ก คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคาร์บอนไดออกไซด์.....	104
ข การหาสมบัติทางฟิสิกส์ของยางเอ็มจีในรูปภาวะ.....	108
ค ข้อมูลการทดลอง.....	110
ง ตัวอย่างการคำนวณ.....	119
ประวัติผู้เขียน.....	121



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 การสกัดสารด้วยของไหลสภาวะวิกฤต ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม.....	9
2.2 ตัวอย่างส่วนประกอบของน้ำยางธรรมชาติ.....	17
2.3 การกำหนดขีดจำกัดของสมบัติยางแท่ง ที.ที.อาร์ ชั้นต่างๆ.....	28
2.4 การกำหนดขีดจำกัดของสมบัติน้ำยางชั้น ที่ผลิตจากวิธีการปั่น.....	32
2.5 ตัวอย่างสูตรการทำน้ำยางคงรูป.....	33
2.6 คุณสมบัติของยางธรรมชาติ.....	35
2.7 อิทธิพลของสารต่างๆ ต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติ.....	38
2.8 ช่วงการตกตะกอนของโพลีเมอร์ชนิดต่างๆ.....	50
2.9 ส่วนประกอบของยางที่กราฟต์โคโพลีเมอร์ด้วยรังสีแกมมา.....	51
2.10 ผลของความเข้มข้นโมโนเมอร์ต่อปริมาณการกราฟต์ที่วัดได้.....	54
2.11 ปริมาณสารเริ่มต้นและสภาวะต่างๆในการกราฟต์โคโพลีเมอร์.....	54
2.12 คุณสมบัติวัลคาไนซ์ของยางที่ผ่านการกราฟต์โคโพลีเมอร์.....	55
2.13 กราฟต์โคโพลีเมอร์ของไวนิลโมโนเมอร์ในยางโดยมีโพลีเอไมด์แอตติเวเตด ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มต้น.....	56
2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการกราฟต์โคโพลีเมอร์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา กับยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์.....	57
ค 1 คุณสมบัติเบื้องต้นของยางแผ่น (raw rubber).....	110
ค 2 คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของยางเริ่มต้น, ยางควบคุม และยางผลิตภัณฑ์.....	110
ค 3 คุณสมบัติในด้านรูปท้าวของยางเอ็มจี.....	111
ค 4 ข้อมูลการทดลองหาปริมาณการกราฟต์โคโพลีเมอร์.....	112
ค 5 ปริมาตรก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่วัดได้จากแผ่นยาง.....	116
ค 6 ผลการคำนวณข้อมูลต่างๆ ในการทดลอง.....	117

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดันและความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์..	7
2.2 ความสัมพันธ์ของความดันลดทอน อุณหภูมิลดทอน และความหนาแน่นลดทอน.....	8
2.3 การดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยถ่านไม้.....	11
2.4 โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ.....	17
2.5 สถานะการเป็นสารแวนดอลอย ของน้ำยางสด.....	18
2.6 น้ำยางเสียสภาพจับเป็นก้อนยาง.....	19
2.7 ผังการผลิตยางแผ่นรมควัน.....	23
2.8 ผังการผลิตยางเครพ.....	25
2.9 ผังการผลิตน้ำยางข้นโดยใช้เครื่องปั่น.....	31
2.10 ผลของอุณหภูมิต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติ.....	37
2.11 การเตรียมยางเอ็มจี.....	47
2.12 การกราฟต์โคโพลิเมอร์โดยใช้ฟังก์ชันล็กกรุปของอะซิไคคาร์บอกไซด์เลต.....	57
3.1 แผนผังการกราฟต์โคโพลิเมอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤต.....	61
3.2 เครื่องมือการกราฟต์โคโพลิเมอร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤต.....	62
3.4 ถังพักคาร์บอนไดออกไซด์.....	63
3.5 เครื่องสูบลมแรงดันสูง.....	63
3.6 เครื่องปฏิกรณ์เคมี.....	64
3.6 อุปกรณ์วัดปริมาตรก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์.....	64
3.7 การตกตะกอนของยางที่ไม่ทำปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์หาปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	65
3.8 ตะกอนที่กรองได้ของยางที่ไม่เกิดการกราฟต์(1) และตะกอนโพลีเมทิลเมทาคริเลตที่ไม่เกิดการกราฟต์ (2).....	65
3.9 ขั้นตอนการทดลองการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	67



สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1 ตัวอย่างยางแผ่นเริ่มต้น(raw rubber), ยางแผ่นที่ไม่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ (rubber control), และยางแผ่นที่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ (rubber product).....	70
4.2 ยางแผ่นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ (rubber control) และยางแผ่นผลิตภัณฑ์ที่ผ่านคาร์บอนไดออกไซด์ (rubber product).....	71
4.3 IR สเปกตรัมของกราฟต์โคโพลิเมอร์ยางธรรมชาติด้วยเมทิลเมทาคริเลต.....	71
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกราฟต์โคโพลิเมอร์ และความดัน ที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที.....	74
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกราฟต์โคโพลิเมอร์ และอุณหภูมิ ที่ความดัน 80 บาร์ เวลา 15, 30, 60 และ 120 นาที.....	75
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกราฟต์โคโพลิเมอร์ และเวลา ที่ความดัน 80 บาร์ อุณหภูมิ 35, 45, 55, 65 และ 75 องศาเซลเซียส.....	75
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อน้ำหนักยาง และความดันที่อุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียส เวลา 60 นาที.....	77
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อน้ำหนักยาง และ อุณหภูมิ ที่ความดัน 80 บาร์ เวลา 15, 30, 60 และ 120 นาที.....	78
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อน้ำหนักยาง และเวลา ที่ความดัน 80 บาร์ อุณหภูมิ 35, 45, 55, 65 และ 75 องศาเซลเซียส.....	78
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ และสัดส่วนของน้ำหนักคาร์บอนไดออกไซด์ต่อน้ำหนักยาง.....	79
4.11 สมบัติทางฟิสิกส์ของยางที่ผ่านการกราฟต์โคโพลิเมอร์.....	81
4.12 การเปรียบเทียบคุณสมบัติในรูปกายภาพของยางที่ปริมาณยางที่ปริมาณการกราฟต์โคโพลิเมอร์ต่างๆ.....	82
4.13 การเปรียบเทียบคุณสมบัติในรูปกายภาพของยางชนิดต่างๆ.....	83
5.1 สมมุติฐานการกราฟต์โคโพลิเมอร์ ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะเหนือวิกฤต.....	86
5.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\log \eta$ กับ $\log P_r$ ในการหาสมการเส้นตรงในรูป $y = ax^b$ .....	89



## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\lambda$ กับ $\eta$ ในการหาสมการในรูป $y = a + bx$ .....	90
5.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \lambda_{(p)}$ กับ $1/T_r$ ในการหาสมการเส้นตรงในรูปสมการ เฮกไปเนนเซียล.....	92
5.5 การเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณ และผลการทดลอง.....	93
ก.1 แผนผังวิฤภาคของคาร์บอนไดออกไซด์.....	104
ก.2 ผลของความดันที่มีต่อความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่บริเวณวิกฤต.....	104
ก.3 แผนผัง Compressibility factor ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความดันต่ำ.....	105
ก.4 แผนผัง Compressibility factor ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความดันปานกลาง.....	106
ก.5 แผนผัง Compressibility factor ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีความดันสูง.....	107
ข.1 ขนาดและลักษณะชั้นทดสอบความต้านแรงเฉือน.....	109

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย