

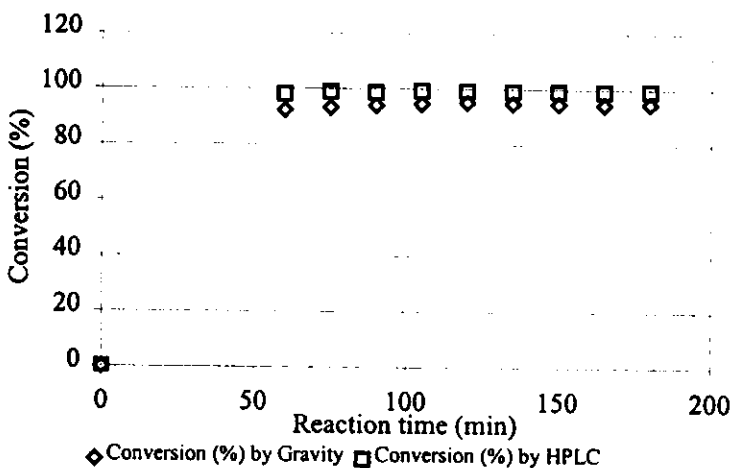
บทที่ 5

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

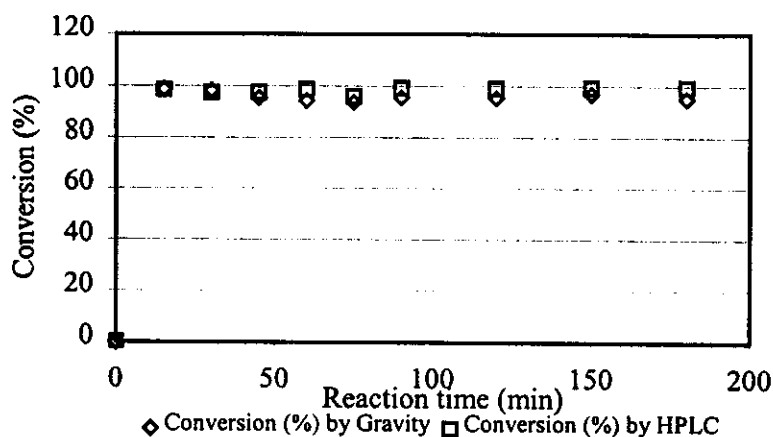
บทนี้รายงาน ผลการทดลอง และการวิจารณ์ผลการทดลองในเรื่องของ การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion) โดยใช้เทคนิคทางโครมาโตกราฟี (High performance liquid chromatography (HPLC) technique) อิทธิพลของตัวแปรของปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน สมบัติของพอลิเมอร์ จลนพลศาสตร์และกลไกปฏิกิริยา ดังต่อไปนี้

5.1 การเปรียบเทียบการหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion) ที่ได้จากวิธีทาง High performance liquid chromatography (HPLC technique) กับที่ได้จากวิธีการชั่ง (Gravity technique)

ผลของการหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion) ของอะคริโลไนไตรล์ในกระบวนการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันกับยางธรรมชาติที่อัตราส่วนโมลของยางธรรมชาติต่ออะคริโลไนไตรล์ (NR/AN mole ratio) = 93/7 และ 90/10 โดยใช้วิธีทาง HPLC เปรียบเทียบกับ วิธีการชั่ง ดังแสดงไว้ในภาพ 5.1 และ 5.2



ภาพ 5.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของอัตราส่วนโมลของ NR/AN=93/7 ที่อุณหภูมิ 50°C



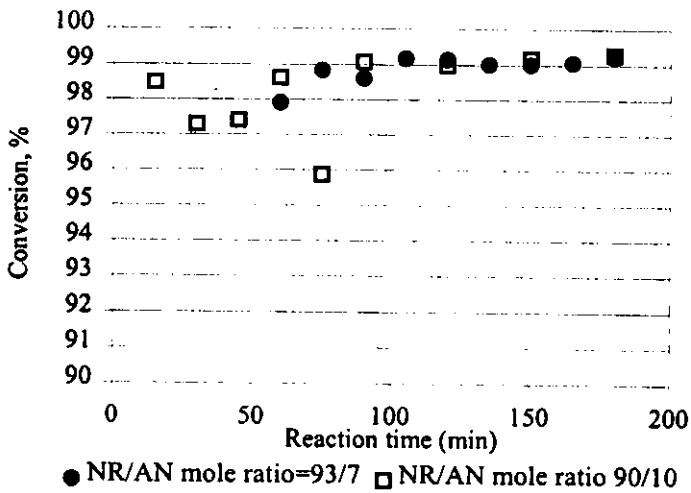
ภาพ 5.2 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของอัตราส่วนโมลของ NR/AN=90/10 ที่อุณหภูมิ 50°C

จากภาพ 5.1 และ 5.2 จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่ได้จากวิธีทาง HPLC และจากวิธีการชั่งนั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกัน ในทั้งสองอัตราส่วนโมล จึงสรุปได้ว่าวิธีทาง HPLC สามารถนำมาใช้ในการหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติได้ ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้จึงเลือกใช้วิธีทาง HPLC ในการหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน เนื่องจากวิธีนี้ทำได้สะดวกและรวดเร็ว และจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาด้วย จำเป็นต้องใช้ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่วัดได้จากเครื่อง HPLC ในการศึกษา

5.2 การศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ (AN-g-NR)

5.2.1 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN = 93/7 และ 90/10.

ผลของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของอะครีโลไนไตรล์กับเวลาในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 50°C โดยใช้ อัตราส่วนโมลของ NR/AN เท่ากับ 93/7 และ 90/10 ดังแสดงไว้ในภาพ 5.3



ภาพ 5.3 เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกับเวลาการทำปฏิกิริยา ของอัตราส่วนโมลของ NR/AN=93/7 และ 90/10 ที่อุณหภูมิ 50°C

จากภาพ 5.3 แสดงให้เห็นว่าที่ตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาการกราฟต์นั้นค่าของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสูงแต่เมื่อเวลาผ่านไปพบว่าค่าของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจะลดลง ที่เป็นเช่นนี้เป็นเพราะตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา มอนอเมอร์เฟืองเริ่มป้อนเข้าไปในถังปฏิกรณ์ ความเข้มข้นของ มอนอเมอร์ในถังปฏิกรณ์ มอนอเมอร์จึงถูกใช้เกือบหมดโดยปฏิกิริยาการกราฟต์ ดังนั้นจึงให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมีค่าสูงพอ แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นความเข้มข้นของมอนอเมอร์ก็จะมีมากขึ้น ทั้งจากการป้อนมอนอเมอร์เข้ามาในถังปฏิกรณ์ และจากการที่มอนอเมอร์ในถังปฏิกรณ์เองทำปฏิกิริยาไม่หมด จึงมีปริมาณของมอนอเมอร์ที่เหลือสะสมอยู่ในถังปฏิกรณ์เพิ่มขึ้น และอาจจะมีปฏิกิริยาข้างเคียง (Side reaction) อื่นๆ เกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย (Transfer reaction) เกิดขึ้น จึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลง แต่เมื่อเวลาผ่านไปจนกระทั่งมีปริมาณมอนอเมอร์ในถังปฏิกรณ์มากขึ้น ก็จะทำให้อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มมากขึ้นอย่างชัดเจน จึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์ที่เพิ่มมากขึ้นอีกครั้ง และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจะคงที่เมื่อการป้อนมอนอเมอร์สิ้นสุดลง แสดงให้เห็นว่าการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันนั้นเกิดได้สมบูรณ์ตั้งแต่การป้อนมอนอเมอร์สิ้นสุดลง ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกับเวลาที่พบในการศึกษานี้ให้ผลสอดคล้องกับลักษณะการเปลี่ยนแปลงของการเปลี่ยนกับเวลาจากปฏิกิริยาการกราฟต์เมธิลเมธาไครเลตบนน้ำยางธรรมชาติ โดย Nakason et al. (2000)

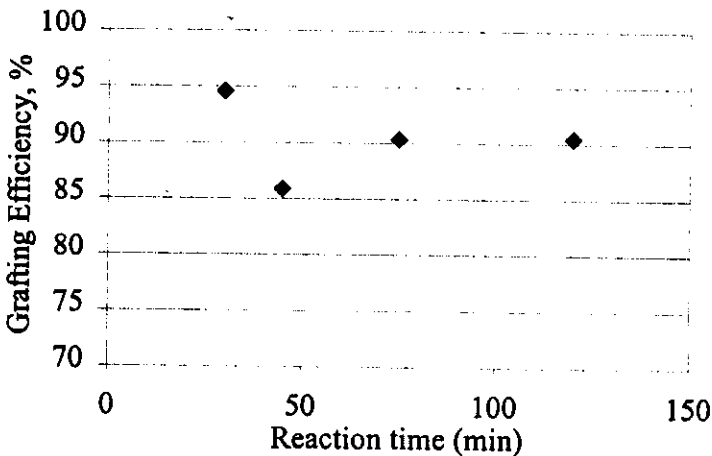
5.2.2 ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting Efficiency) ที่ได้จากการกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN = 97:3 และ 90/10.

ตารางที่ 5.1 ประสิทธิภาพการกราฟต์ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วนโมล NR/AN=93/7 และ 90/10 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา และอุณหภูมิ 50°C

อัตราส่วนโมลของ NR/AN	ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting Efficiency)
93/7	94.45
90/10	93.17

ดังแสดงในตารางที่ 5.1 ประสิทธิภาพการกราฟต์ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของทั้งสองอัตราส่วนโมลของ NR/AN มีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่อัตราส่วนโมล 90/10 มีค่าที่ต่ำกว่าเล็กน้อย และค่าประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ได้มีค่าสูงกว่า 90 ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวคล้ายคลึงกันกับที่ Patel et al. (2000) ได้รายงานไว้

ผลของเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ แสดงดังภาพ 5.4

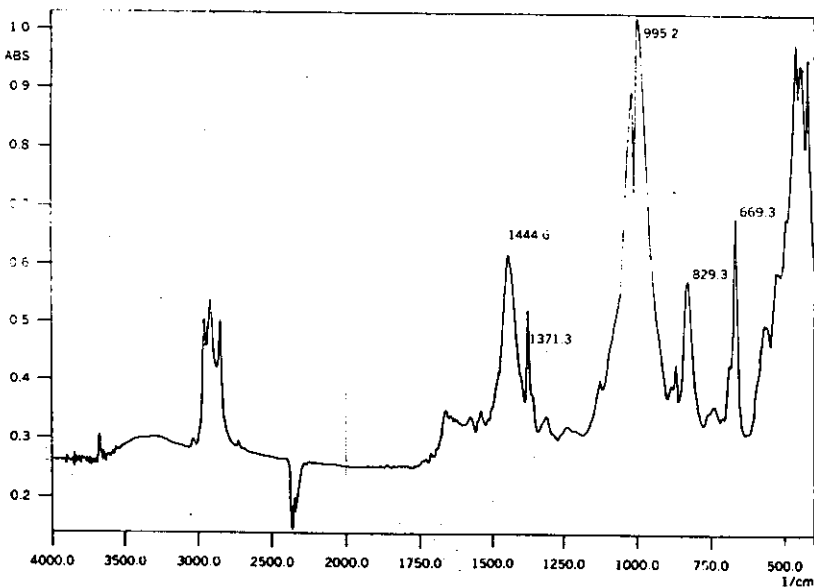


ภาพ 5.4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN=90/10 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา=50°C

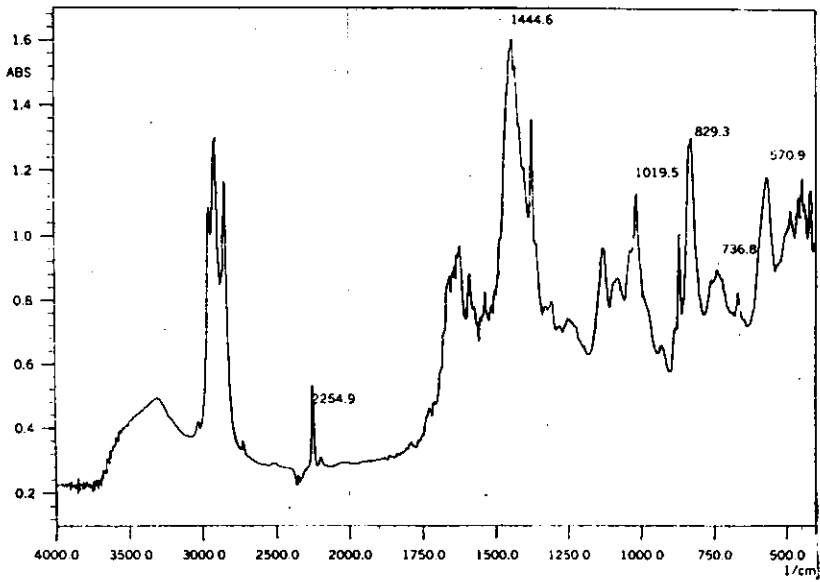
ดังแสดงในภาพ 5.4 พบว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาค่าของประสิทธิภาพการกราฟต์มีค่าสูงสุด เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปประสิทธิภาพการกราฟต์จะลดลง จากนั้นจะเพิ่มขึ้นและคงที่ในที่สุด จากปรากฏการณ์นี้สรุปได้ว่าบริเวณที่เกิดการกราฟต์นั้นจะเกิดขึ้นที่ผิวของอนุภาค

ยาง ซึ่งในตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา ผิวของอนุภาคยางมีที่ว่างสำหรับการกราฟต์มากทำให้การกราฟต์เกิดได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูง แต่เมื่อเวลาดำเนินไปที่ว่างสำหรับการกราฟต์บริเวณผิวก็จะลดลงทำให้การกราฟต์บริเวณผิวน้อยลง มอนอเมอร์บางส่วนจึงถูกใช้ในขยายตัวของพอลิเมอร์ที่กราฟต์บนผิวอนุภาคยางเท่านั้น ทำให้มีมอนอเมอร์เหลือจากการทำปฏิกิริยาการกราฟต์อยู่มาก ซึ่งมอนอเมอร์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เช่น โอลิโพลิเมโรเซชัน เกิดเป็นโฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) หรืออาจเกิดปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการอื่นๆ เกิดขึ้น ปนอยู่ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ (Grafted copolymer) ทำให้ได้ประสิทธิภาพการกราฟต์ที่ต่ำลง แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนมอนอเมอร์ถูกใช้จนเหลือน้อยลง ปฏิกิริยาก็จะดำเนินไปในทางการกราฟต์เพิ่มมากขึ้นโดยอาจมีมอนอเมอร์ที่เหลือเข้าไปทำปฏิกิริยาการกราฟต์มากขึ้น หรือเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุด (Termination reaction) ของอนุมูลอิสระของโฮโมพอลิเมอร์กับอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ที่อยู่บนอนุภาคเม็ดยาง ทำให้ได้ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้น และสุดท้ายเมื่อปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินต่อไปได้อีกเนื่องจากไม่มีมอนอเมอร์ หรืออนุมูลอิสระอื่นทำปฏิกิริยาได้อีก จึงทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์คงที่ ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลการศึกษากลไกปฏิกิริยาและปฏิกิริยาการกราฟต์ในการโพลิเมโรเซชันแบบอิมัลชัน โดย Xu et al. (1999)

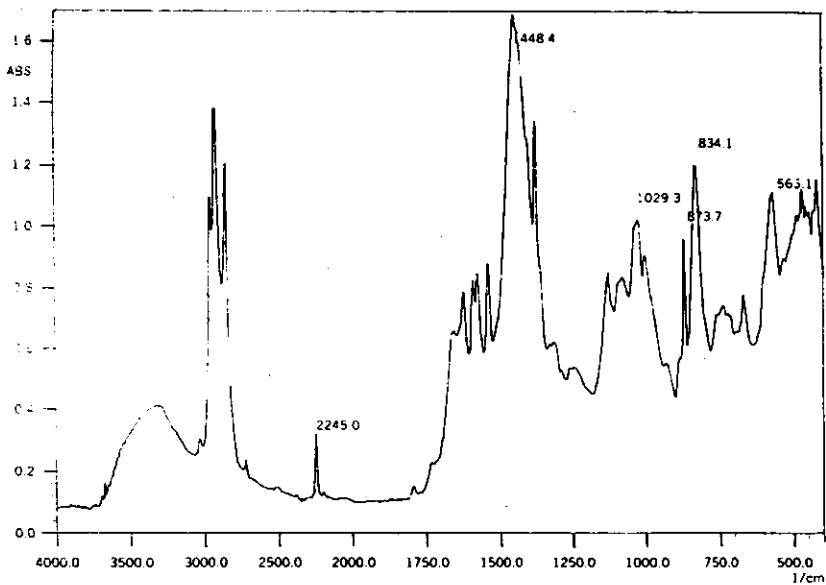
5.2.3 สเปกตรัมจากการศึกษาทางสเปกโตรสโคปี ด้วยเครื่อง Fourier transform Infrared spectroscopy (FITR) ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN=93/7 และ 90/10



(ก)



(ข)



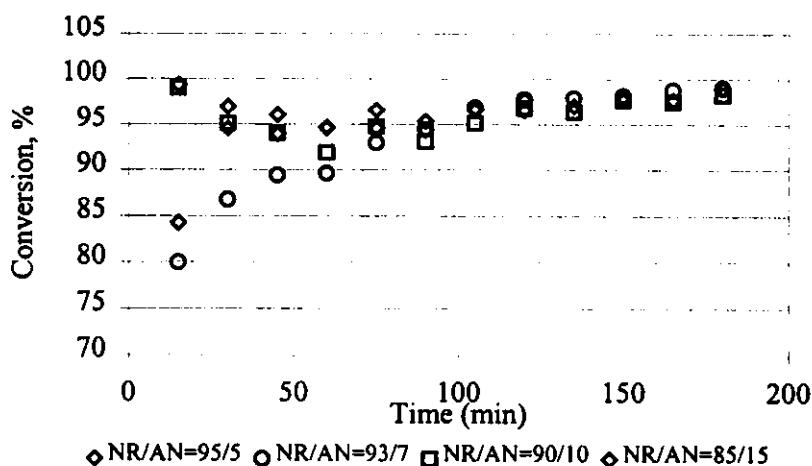
(ค)

ภาพ 5.5 สเปกตรัมที่ได้จาก FTIR ของ (ก) ยางธรรมชาติ (ข) กราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วน โมล NR/AN=93/7 (ค) กราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่อัตราส่วนโมล NR/AN=90/10

จากภาพ 5.5 (ก)-(ค) พบว่าสเปกตรัมของยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ เกิดยอดแหลม (Peak) ที่ช่วงการดูดกลืนคลื่นที่ 833.2 ซึ่งเป็นช่วงการดูดกลืนคลื่นของ ไอโซพรีน ($R_2C=CHR$ stretching) และสำหรับสเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นเกิดยอดแหลมในช่วงการดูดกลืนคลื่นที่ 2238.8 และ 2248.8 cm^{-1} ที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN=93/7 และ 90/10 ตามลำดับ ซึ่งอยู่ระหว่างช่วงการดูดกลืนคลื่นของไนไตรล์ ($C\equiv N$ stretching) ที่มีค่าอยู่ในช่วงระหว่าง 2210-2260 cm^{-1} การเกิดยอดแหลมที่บริเวณดังกล่าวเป็นการยืนยันว่าเกิดการกราฟต์ของโพลีอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Prasassarakich et al. (2001) ที่ได้ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไอโซพรีนของไนไตรล์และอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ โดยพบพบยอดแหลมของหมู่ $C\equiv N$ stretching ของอะครีโลไนไตรล์เกิดขึ้นที่ 2238 cm^{-1} บน FTIR สเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังมีหลายรายงานที่กล่าวถึงการยืนยันการกราฟต์ของพอลิเมอร์ลงบนสายโซ่หลักของยางธรรมชาติโดยใช้วิธีทางสเปกโตรสโคปี โดยใช้ FTIR โดยนักวิจัยอีกหลายท่าน ได้แก่ Nakason et al. (2000) และ Oommen et al. (1996)

5.3 การศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN หรือความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์ มอนอเมอร์

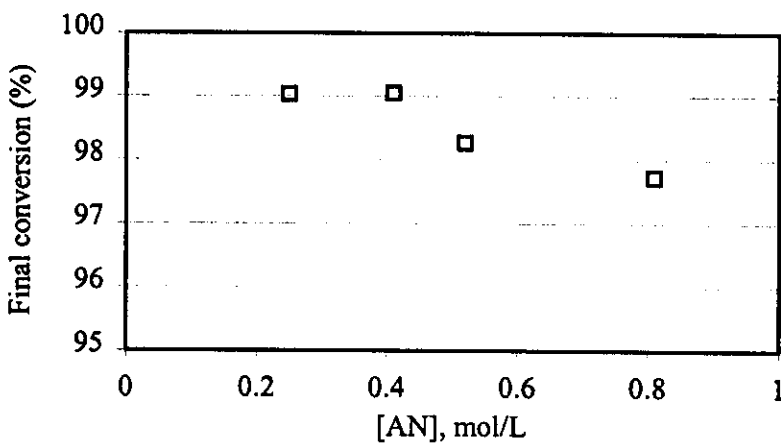
5.3.1 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion)



ภาพ 5.6 การเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (HPLC technique) ตามเวลาของอัตราส่วนโมล NR/AN ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 50°C

ภาพ 5.6 แสดงให้เห็นว่า เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่อัตราส่วนโมลต่างๆ นั้น จะมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ต่างกันออกไป กล่าวคือที่อัตราส่วนโมลที่มีจำนวนโมลของอะครีโลไนไตรล์ (AN) ต่ำ (NR/AN=95/5 และ 93/7) นั้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้นตามเวลาของปฏิกิริยา และคงที่ในตอนท้ายของปฏิกิริยา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการที่ในตอนเริ่มความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์ ในถังปฏิกรณ์มีค่าต่ำ ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่น้อย แต่เมื่อเริ่มป้อนมอนอเมอร์จากถังป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง ทำให้ความเข้มข้นของ AN ในถังปฏิกรณ์สูงขึ้น ทำให้มีอัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเพิ่มมากขึ้นด้วย เมื่อหยุดป้อนมอนอเมอร์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนก็ยังคงเพิ่มขึ้น จนกระทั่งในตอนท้ายของปฏิกิริยา มอนอเมอร์ถูกใช้จนหมดทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนคงที่ตามเวลา แต่สำหรับที่อัตราส่วนโมลที่มีจำนวนโมลของ AN สูง (NR/AN=90/10 และ 85/15) นั้นจะต่างออกไป กล่าวคือเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสูงในตอนต้นแล้วลดลงในช่วงของการป้อนมอนอเมอร์สู่ถังปฏิกรณ์ แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนก็จะเพิ่มขึ้นมาเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากการที่ในถังป้อนมอนอเมอร์นั้นมีความเข้มข้นของ AN สูงพอสมควร เมื่อป้อนมอนอเมอร์เข้าสู่ถังปฏิกรณ์ จะทำให้ความเข้มข้นของ AN ในถังปฏิกรณ์สูงขึ้นทันที เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจึงสูง แต่เมื่อทำการป้อนมอนอเมอร์เข้าสู่ถังปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีในถังปฏิกรณ์ก็จะสูงมาก จนปฏิกิริยาการกราฟต์ไม่สามารถที่จะใช้ได้หมดใน

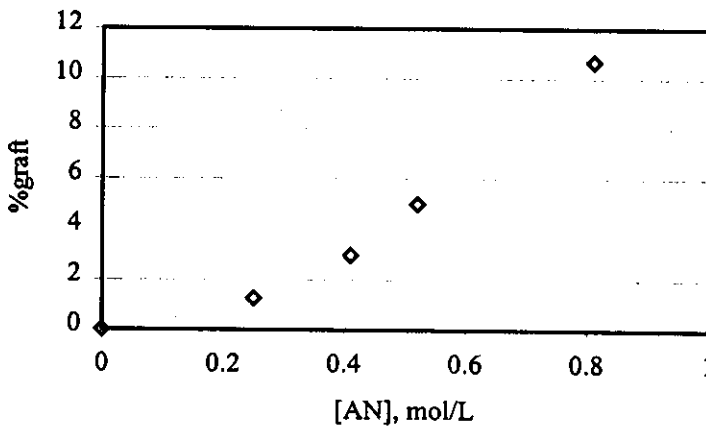
ทันที จำนวนมอนอเมอร์ก็จะเหลืออยู่มากในถังปฏิกรณ์ มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันไม่ทัน จึงสามารถปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาการพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรล์เกิดเป็นพอลิอะครีโลไนไตรล์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย และแข่งขันกับปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ดังนั้นจึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์ มอนอเมอร์จะถูกใช้ไปในในการกราฟต์และปฏิกิริยาอื่นด้วยดังนั้นจะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย และเมื่อมอนอเมอร์ถูกใช้จนหมด เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงก็จะคงที่ สำหรับที่ความเข้มข้นของ AN สูงมาก (NR/AN=85/15) นั้นพบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันไม่สามารถดำเนินไปได้จนสิ้นสุดเวลาการทำปฏิกิริยา เนื่องจากความหนืดของน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสูงมากจนไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ และน้ำยางเกิดการเจล (Gelation) ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจาก AN มอนอเมอร์ เป็นมอนอเมอร์ที่มีสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) ดังนั้นเมื่อมันหลงเหลืออยู่มากก็จะดึงเอาน้ำที่ห่อหุ้มอนุภาคของยางไว้จนน้ำที่ห่อหุ้มนั้นเหลืออยู่น้อย เม็ดยางจึงเข้าใกล้กันได้มากขึ้นจึงมีความหนืดสูงขึ้นมา นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันของ AN เป็นพอลิอะครีโลไนไตรล์ที่มีขนาดโมเลกุลสั้นๆ สามารถละลายน้ำได้ จะเป็นตัวแกนหลักในการให้เม็ดยางเข้ามาเกาะกัน ทำให้ความหนืดเพิ่มมากขึ้นและเกิดการเจล ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการทดลองของ Nakason et al. (2000) ที่ได้กระทำไว้ในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของเมซิลเมทาไครเลตกับน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูงและน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ นอกจากนี้ Rusdan et al. (1989) ยังได้รายงานว่าในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ที่เป็นสารไม่มีขั้วและชอบน้ำบนยางธรรมชาตินั้นความเสถียรของน้ำยางลดลงเมื่อใช้มอนอเมอร์ความเข้มข้นสูง



ภาพ 5.7 การเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา กับความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์ (mol/L) เริ่มต้น

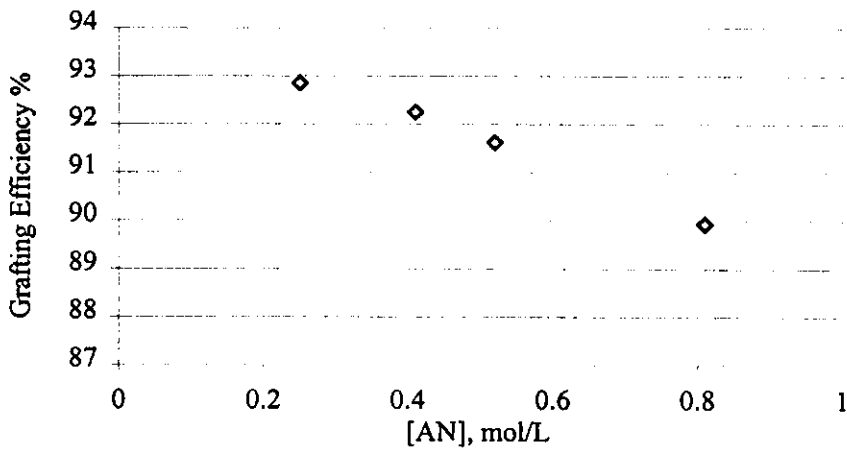
จากภาพ 5.7 จะเห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้ายจะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ AN เพิ่มขึ้นถึง 0.4 โมล/ลิตร ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้น โอกาสที่มอนอเมอร์ทำปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย และปฏิกิริยาสิ้นสุด เกิดขึ้น แข่งขันกับปฏิกิริยาการกราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันมีมากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลง ซึ่งลักษณะของการเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในลักษณะเช่นนี้สอดคล้องกับผลการศึกษานักวิจัยหลายท่าน (Grigoryeva and Karger-Kocsis (2000), Chuahan et al. (2000))

5.3.2 ผลของความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์ ต่อสมบัติการกราฟต์



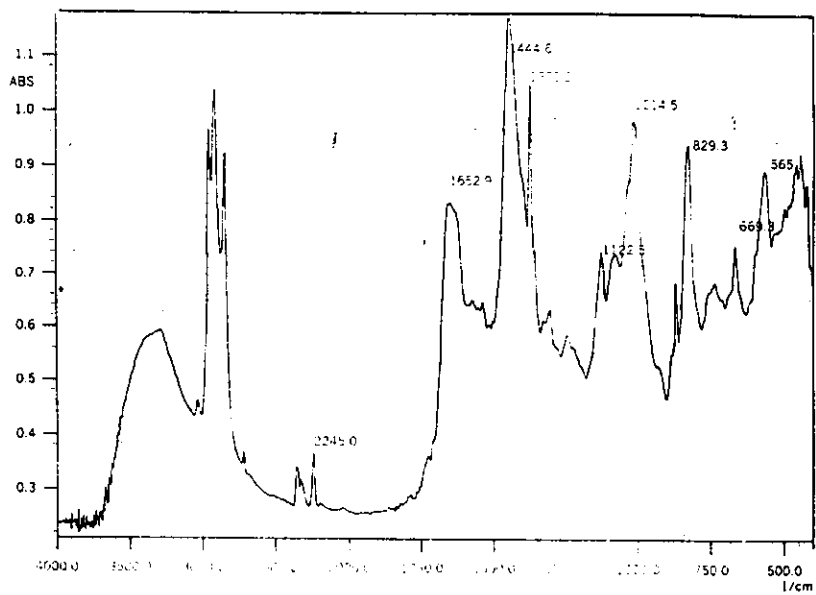
ภาพ 5.8 ผลของความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์ ต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์

จากรูป 5.8 แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ การที่มีความเข้มข้นมอนอเมอร์สูงจะทำให้มีอัตราการโพลิเมอไรเซชันสูงขึ้นด้วย ยังผลให้มีเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่สูงตาม ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Deacon and Wikie, 1996 ที่ได้แสดงให้เห็นว่าเปอร์เซ็นต์การกราฟต์จะเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ในกระบวนการกราฟต์โคโพลิเมอไรเซชันของกรดอะคริลิก บนเทอร์โพลิเมอร์ของอะคริโลไนไตรล์-มีวตะไดอิน-สไตรีน นอกจากนี้ยังมีนักวิจัยอีกหลายท่านที่ได้ศึกษาและรายงานผลการศึกษาลักษณะดังกล่าว (Nakason et al. (2000), Ghost et al. (1998), Chen et al. (2000), Das et al. (2000), Lenka et al. (1985 and 1980), Chowdhury et al. (1999), Grigoryeva et al. (2000), Patel et al. (2000), Izumi et al. (2001), และ Xie et al. (2000))

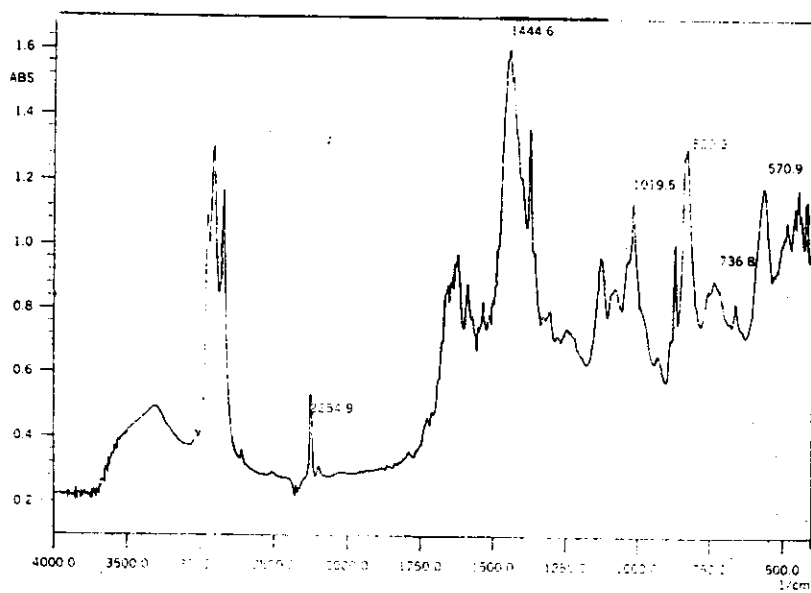


ภาพ 5.9 ผลของความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์ที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์

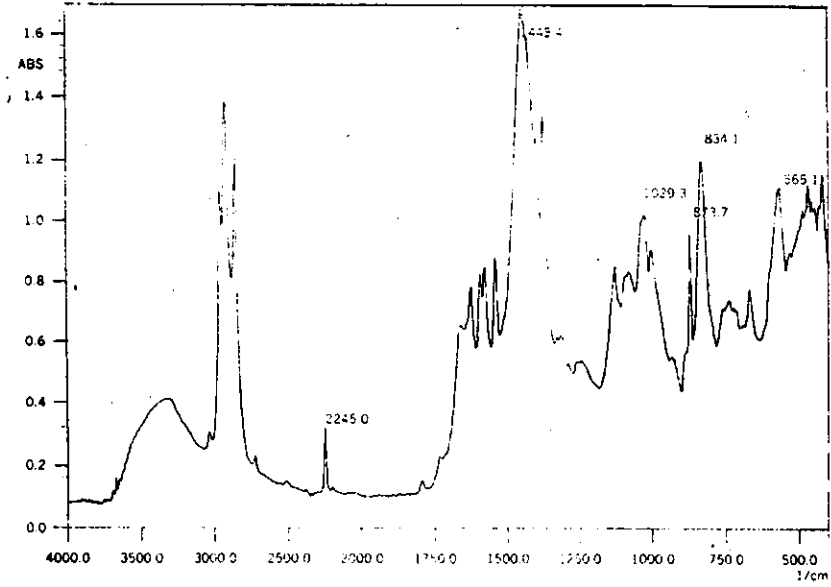
ภาพ 5.9 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงตามความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น สำหรับการลดลงของประสิทธิภาพการกราฟต์นี้อาจจะเป็นมาจากการที่ปฏิกิริยาข้างเคียง นั่นคือปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย และปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอไรเซชัน มีโอกาสเกิดได้มากขึ้น เมื่อมีความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์สูงขึ้น ดังนั้นจึงทำให้ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยหลายท่าน ได้แก่ Klatkamjornwong et al. (2002) พบการลดลงของประสิทธิภาพการกราฟต์เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์เพิ่มมากขึ้น ในการกราฟต์ของ poly[acrylamide-co-(maleic acid)] บนแป้งมันสำปะหลัง นอกจากนี้ยังมีรายงานของ Nakason et al. (2000), Chauhan et al. (2000), Kumar et al. (2002), Xu et al. (1999) และ Aggour et al. (1999) ที่รายงานถึงการลดลงของประสิทธิภาพการกราฟต์เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงขึ้น



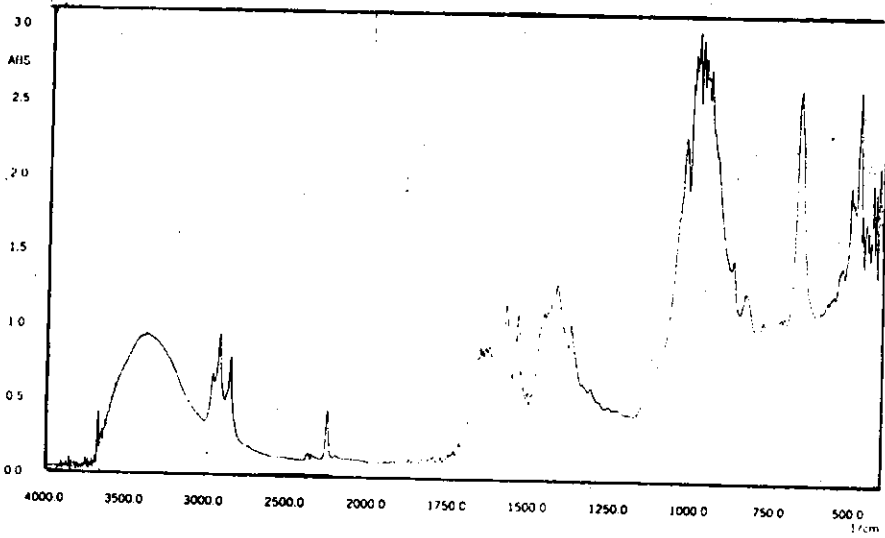
(n)



(n)



(ค)



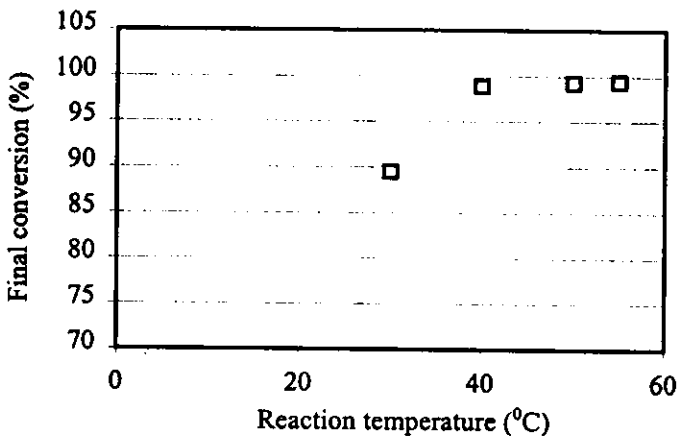
(ง)

ภาพ 5.10 สเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่อัตราส่วนโมลของ NR/AN ต่างๆ (ก) NR/AN=95/5 (ข) NR/AN=93/7 (ค) NR/AN=90/10 (ง) NR/AN=85/15

จากภาพ 5.10 (ก)-(ง) พบว่าขนาดของยอดแหลมของหมู่ไนไตรล์ ที่ 2248.8 cm^{-1} จะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโมลของอะครีโลไนไตรล์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งขนาดของยอดแหลมที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลมาจากการที่มีความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันไนไตรล์มากขึ้นในกราฟต์โคพอลิเมอร์ นั้นหมายความว่าโคพอลิอะครีโลไนไตรล์กราฟต์อยู่บนยางธรรมชาติมากขึ้นเมื่อใช้ปริมาณของ AN มากขึ้น ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกันกับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่ได้เคยแสดงให้เห็นภาพ 5.8 ซึ่งการศึกษาของ Nakason et al. (2000) ก็ให้ผลในลักษณะเดียวกันคือ ขนาดของยอดแหลมของเมธิลเมทาไครเลตที่ 1732 cm^{-1} จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของเมธิลเมทาไครเลตที่เพิ่มขึ้น (จากการศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันของเมธิลเมทาไครเลตบนน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ) ดังนั้นจากการทดลองอัตราส่วนโมลของ NR/AN ที่เหมาะสมคือ 90/10

5.4 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา

5.4.1 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา ต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion)

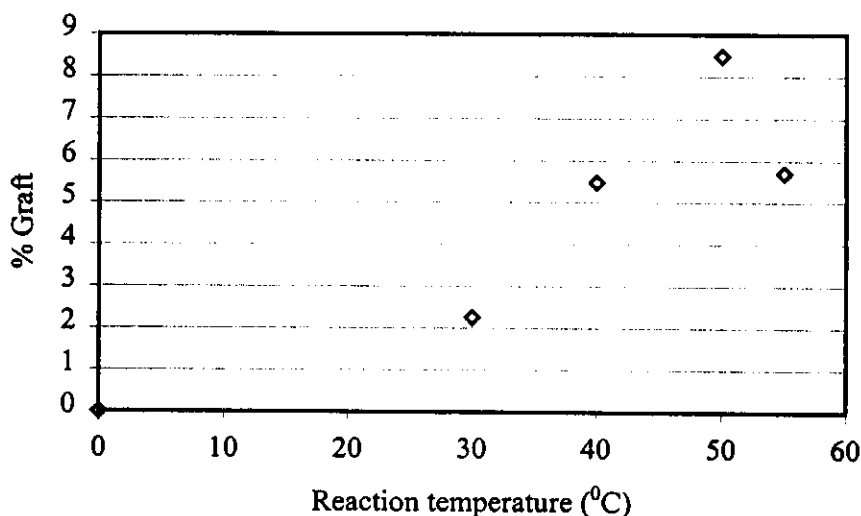


ภาพ 5.11 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้าย (Final conversion) โดยใช้อัตราส่วนโมลของ NR/AN = 90/10

จากภาพ 5.11 ที่แสดงความสัมพันธ์ของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้ายกับอุณหภูมิ นั้นพบว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงของ $0-40^{\circ}\text{C}$ จะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับสมการของ Arrhenius ที่แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาการโคพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น และค่าที่ของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นก็จะทำให้อัตราเร็วของการโคพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเพิ่มขึ้นในที่สุด และเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้าย จะคงที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 40°C จนไปถึง 55°C อาจเป็นเพราะที่ช่วงอุณหภูมินี้ ปฏิกิริยาการโคพอลิเมอไรเซชันสามารถเกิดขึ้นได้รวดเร็ว และมอนอเมอร์ถูกใช้ไปจนหมดภายใน

ในเวลาของปฏิกิริยาจึงทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้ายที่ใกล้เคียงกันมาก อุณหภูมิ 30°C และ 40°C นั้น น้ำยางโคพอลิเมอร์นั้นจะมีความหนืดสูง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการที่มีความเข้มข้นของ AN มอนอเมอร์เหลืออยู่ในถังปฏิกรณ์มาก จึงทำให้มอนอเมอร์บางส่วนไปตั้งน้ำที่ห่อหุ้มเม็ดยางออกจนกระทั่งเม็ดยางมีโอกาสเข้าใกล้กันได้มากขึ้น และน้ำยางเสียความเสถียรไป ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Prasassarakich et al. (2001), Shirai et al. (1999), Aggour et al. (1999), Grigoryeva และ Karger-Kocsis (2000), Deng et al. (2002) และ Ghost et al. (1998) ที่ได้รายงานไว้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนเพิ่มขึ้น

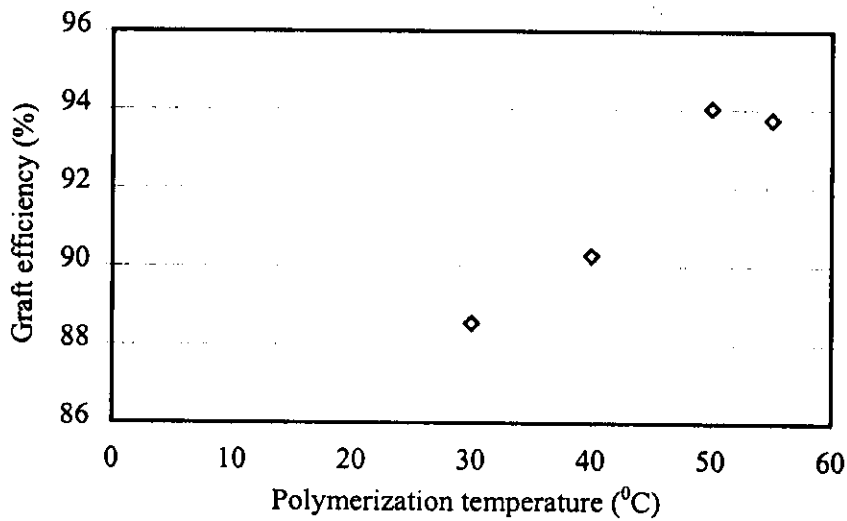
5.4.2 ผลของอุณหภูมิ ต่อสมบัติการกราฟต์



ภาพ 5.12 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (%Graft)

ภาพ 5.12 แสดงให้เห็นว่า ในช่วง 30-50°C เปอร์เซ็นต์การกราฟต์เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับผลของเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่แสดงไว้ในภาพ 5.11 ซึ่งจะเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน แสดงว่าการเปลี่ยนของอะคริไลไนไตรล์จะเกิดเป็นโคพอลิอะคริไลไนไตรล์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเชื่อมโยงบนสายโซ่หลักของยางธรรมชาติเป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 50°C เปอร์เซ็นต์การกราฟต์จะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุมาจาก ที่อุณหภูมิสูงนั้น มีปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาไฮโมโคพอลิเมอร์ และปฏิกิริยาการสิ้นสุด เกิดขึ้นได้มาก เนื่องจากมีอนุภาคนิวเคลียสในระบบที่เกิดจากการแตกตัวของตัวเริ่มต้นอย่างรวดเร็ว จนทำปฏิกิริยาบนผิวของ

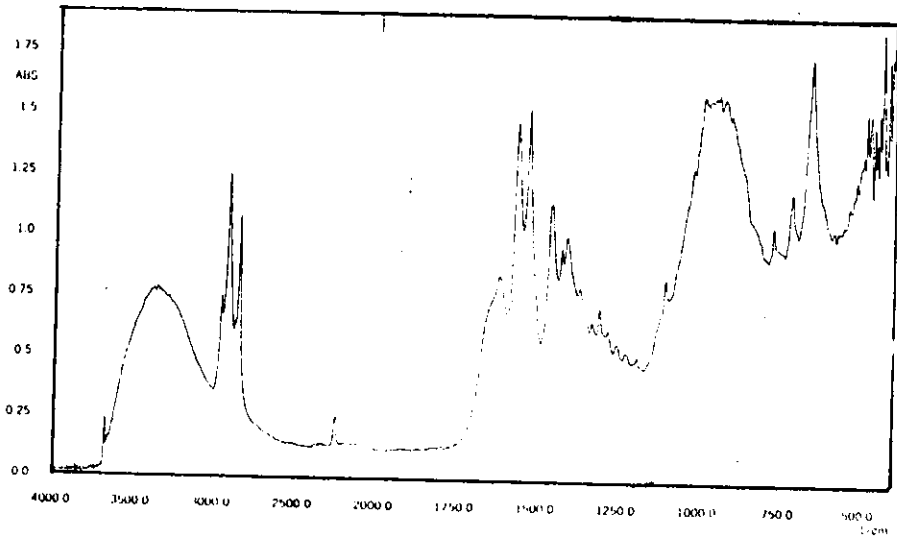
ยางได้ไม่หมดในเวลานั้น อนุมูลอิสระส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยาการกราฟต์จึงไปเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย และปฏิกิริยาลิ้นสุดได้ง่ายขึ้น ทำให้ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์น้อยลง และมีผลิตภัณฑ์อื่นปนมากขึ้น ซึ่งการลดลงของเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ที่อุณหภูมิสูง สอดคล้องกับงานของนักวิจัยหลายท่าน (Wang et al. (2002), Chowdhury et al. (1999), Patel et al. (2000), Chen et al. (2000), และ Das and Saikia (2000))



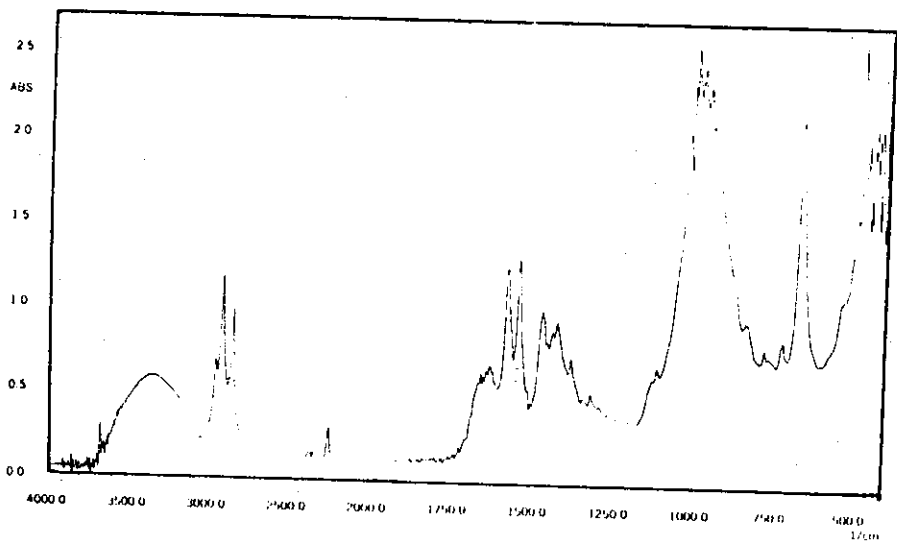
ภาพ 5.13 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ ของอัตราส่วนโมล NR/AN=90/10

จากภาพ 5.13 พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการโคพอลิเมอไรเซชันที่เพิ่มขึ้นและจะเกิดจุดสูงสุดที่ 50°C และจากนั้นจะลดลงเล็กน้อย ซึ่งผลการทดลองนี้ สัมพันธ์กันกับเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ ดังนั้นการที่ประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิการโคพอลิเมอไรเซชันและลดลงเมื่ออุณหภูมิเกินกว่า 50°C นั้นน่าจะมาจากสาเหตุเดียวกัน นั่นคือ ที่อุณหภูมิจาก 0 ถึง 50°C นั้นปฏิกิริยาการกราฟต์เกิดขึ้นมากจากการที่ตัวเริ่มต้นสามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้มากขึ้น และอัตราเร็วในการโคพอลิเมอไรเซชันมีมากขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นตามสมการของ Arrhenius แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 50°C การแตกตัวของตัวเริ่มต้นจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ในระบบมีอนุมูลอิสระมากเกินไปที่จะใช้ในปฏิกิริยาการกราฟต์ได้หมดในขณะนั้น อนุมูลอิสระที่เหลือจึงไปทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาไฮโมโคพอลิเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย และปฏิกิริยาลิ้นสุดมากขึ้น จึงทำให้ได้กราฟต์โคพอลิเมอร์น้อยลง และมีผลิตภัณฑ์อื่นปนเพิ่มขึ้น เป็นผลให้มีประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลง ผลการทดลองดังกล่าวคล้ายคลึงกันกับผลการศึกษาปฏิกิริยาการกราฟต์ของนักวิจัยท่าน

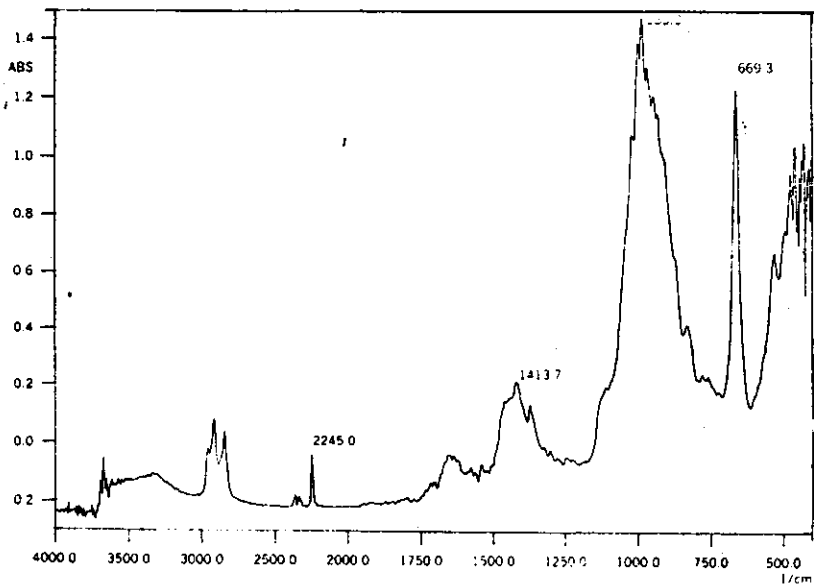
อินทรีย์ (Wang et al. (2002), Shirai et al. (1999), Kumar and Alagar (2002), Aggour and Abdel-Razik (1999) และ Chowdhury and Pal (1999))



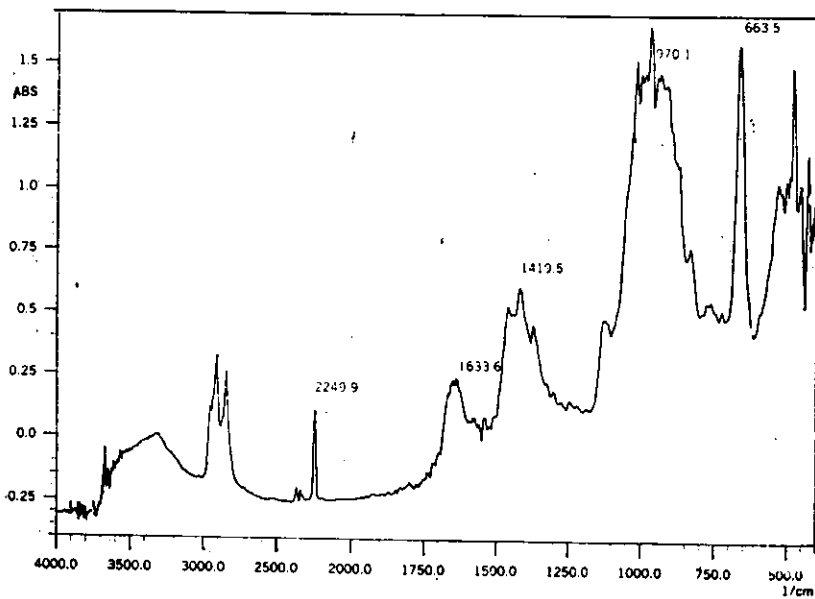
(n)



(2)



(ค)



(ง)

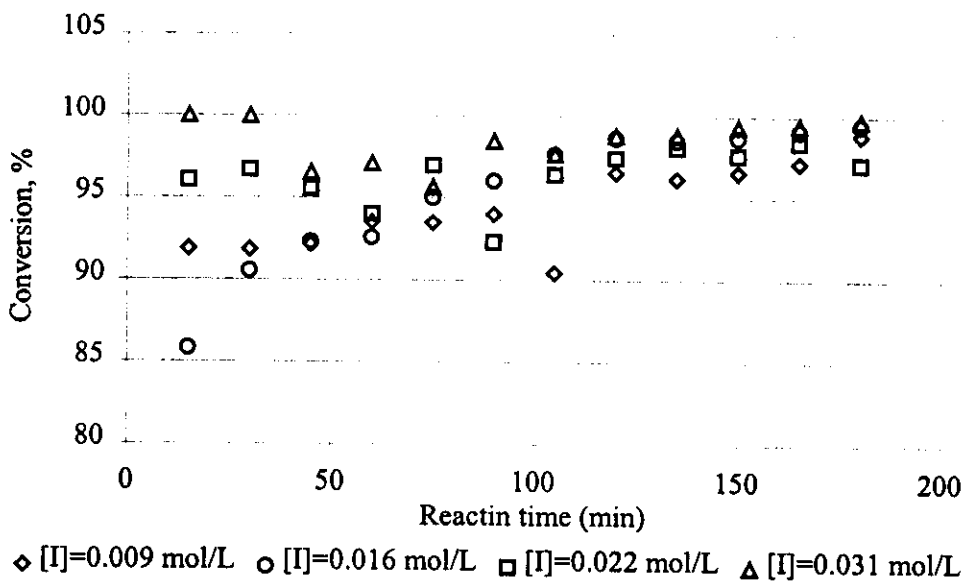
ภาพ 5.14 สเปกตรัมจาก FTIR ของอัตราส่วนโมลของ NR/AN = 90/10 ที่อุณหภูมิ
(ก) 30°C (ข) 40°C (ค) 50°C (ง) 55°C

จากภาพ 5.14 พบว่าขนาดของยอดแหลม (Peak) ของหมู่ไนไตรล์ ที่ 2248.8 cm^{-1} จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งขนาดของยอดแหลมที่เพิ่มขึ้นนี้เป็นผลมา

จากการที่มีความเข้มข้นของหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลในกราฟด์โคพอลิเมอร์ในปริมาณที่มากขึ้น แสดงว่าปริมาณของโคพอลิอะคริลาไมด์กราฟด์อยู่บนยางธรรมชาติเพิ่มมากขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกันกับผลการทดลองในเรื่องอิทธิพลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟด์และประสิทธิภาพการกราฟด์ที่ได้กล่าวถึงก่อนหน้านี้อแล้ว

5.5 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น (Initiator)

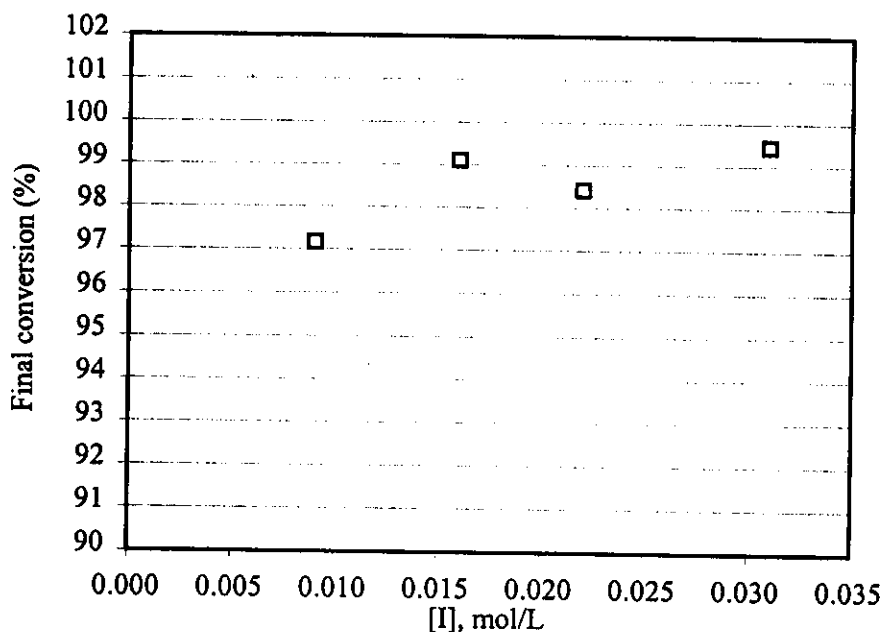
5.5.1 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น (Initiator) ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยน (%Conversion)



ภาพ 5.15 เปอร์เซนต์การเปลี่ยน กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่างๆ

จากภาพ 5.15 จะเห็นว่าในช่วงของการป้อนมอนอเมอร์เข้าสู่ถังปฏิกรณ์นั้น ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซนต์การเปลี่ยนกับเวลานั้นที่ปริมาณตัวเริ่มต้นต่างๆ นั้น จะต่างกันออกไป นั่นคือ ที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น $[I]$ ต่ำ คือที่ $[I]=0.009$ และ 0.016 โมล/ลิตร เปอร์เซนต์การเปลี่ยนจะเพิ่มขึ้นตามเวลา ซึ่งน่าจะเป็นเพราะสัดส่วนของตัวเริ่มต้นต่อมอนอเมอร์ยังไม่พอतिकันจึงทำให้เกิดการกราฟด์ของมอนอเมอร์บนยางธรรมชาติไม่หมดในขณะนั้น ดังนั้นเปอร์เซนต์เปลี่ยนจึงเพิ่มขึ้นตามเวลาในการป้อนมอนอเมอร์และตัวเริ่มต้น แต่เมื่อป้อนมอนอเมอร์จากถังป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์จนหมดแล้วเปอร์เซนต์การเปลี่ยนจึงเริ่มที่จะคงที่นั้น แสดงว่าปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว สำหรับที่ $[I]=0.022$ โมล/ลิตร เปอร์เซนต์การเปลี่ยนจะคงที่ตลอด

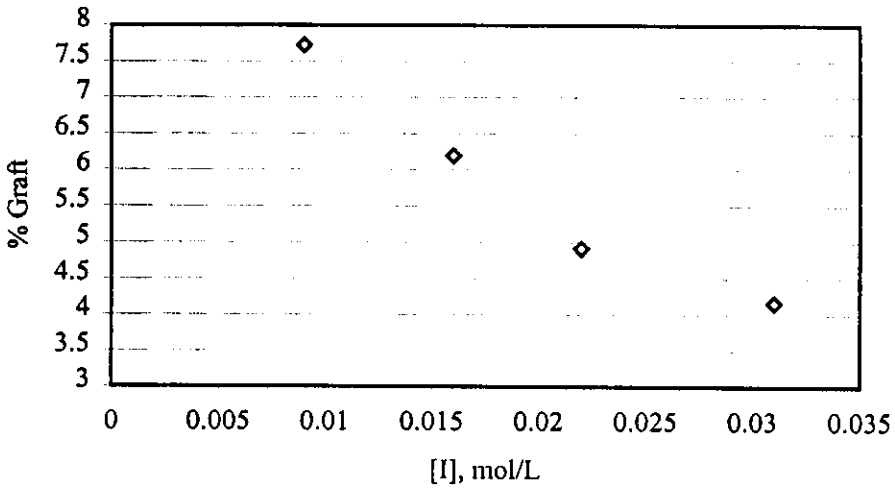
เวลาการทำปฏิกิริยา แสดงว่าที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นนี้นั้น ปริมาณของตัวเริ่มต้นที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาการกราฟต์นั้นพอดีกันกับมอนอเมอร์ที่ป้อนเข้าไปในปฏิกิริยาการกราฟต์ มอนอเมอร์ถูกใช้หมดในเวลานั้นทันที ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนคงที่ตลอดเวลาการทำปฏิกิริยา แต่สำหรับที่ปริมาณของตัวเริ่มต้นสูงนั้น ($[I]=0.031$ โมล/ลิตร) ในตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจะสูง แต่ที่เวลาการป้อนเพิ่มมากขึ้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนก็จะลดลงตามเวลาการป้อน ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการที่ในถังปฏิกรณ์นั้นมีตัวเริ่มต้นมากเกินไป ทำให้มีอนุมูลอิสระที่ได้จากการแตกตัวของตัวเริ่มต้นมากเกินไปโดยปฏิกิริยาการกราฟต์ใช้ไม่หมด ดังนั้นอนุมูลอิสระที่เหลือจะไปทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาการสิ้นสุด เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดต่ำลง แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนสารผสมเข้าสู่ปฏิกรณ์ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนก็จะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง อาจเป็นเพราะอนุมูลอิสระที่เกินพอนั้นถูกใช้โดยปฏิกิริยาข้างเคียงไปจนหมด ทำให้ปฏิกิริยาหลักเป็นปฏิกิริยาการกราฟต์อีกครั้ง



ภาพ 5.16 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น ที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้าย

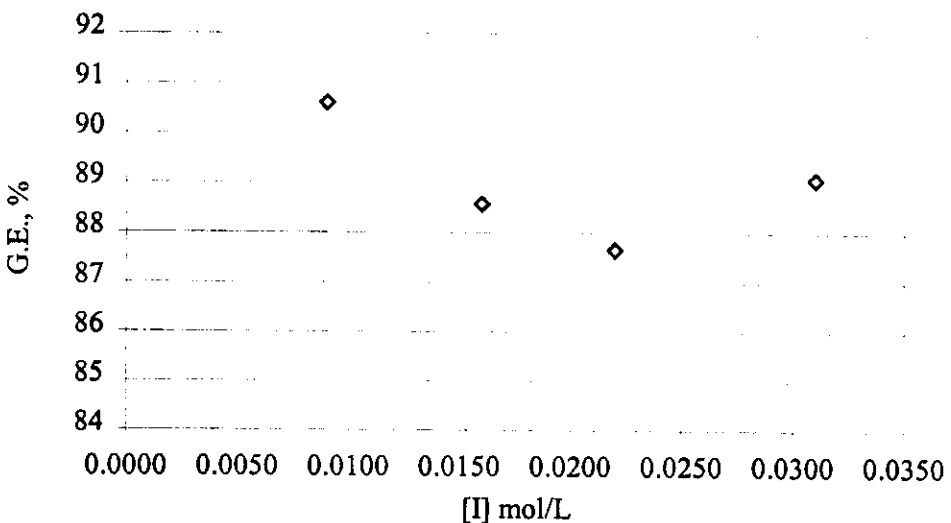
ภาพ 5.16 แสดงผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนสุดท้าย พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนที่ได้เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ในถังปฏิกรณ์มีอนุมูลอิสระจากการแตกตัวของตัวเริ่มต้นมากเกินไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้มากขึ้น ดังนั้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนของมอนอเมอร์จึงมากขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกันกับรายงานการวิจัยของ Prasassarakich et al. (2001), Aggour and Abdel-Razik (1999) และ Grigoryeva et al. (2000).

5.5.2 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น (Initiator) กับสมบัติการกราฟต์



ภาพ 5.17 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่มีต่อเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ (%Graft)

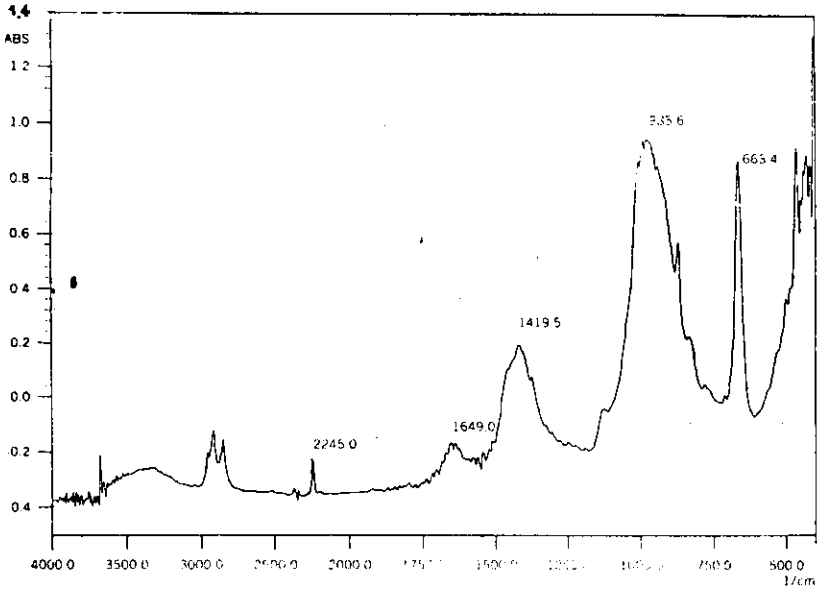
จากภาพ 5.17 พบว่าเปอร์เซ็นต์การกราฟต์ลดลงกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นทั้งนี้อาจเป็นเพราะปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาสิ้นสุด ปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์ไรเซชัน สามารถเกิดได้ง่ายขึ้น จากการที่มีอนุมูลอิสระที่ได้จากการแตกตัวของตัวเริ่มต้นมากขึ้นจนเกินพอที่จะใช้ในการทำปฏิกิริยาการกราฟต์ ซึ่งสอดคล้องกันกับรายงานการวิจัยของ Xie et al. (2000), Das and Saikai (2000), Wang et al. และ Chowdhury and Pal (1999)



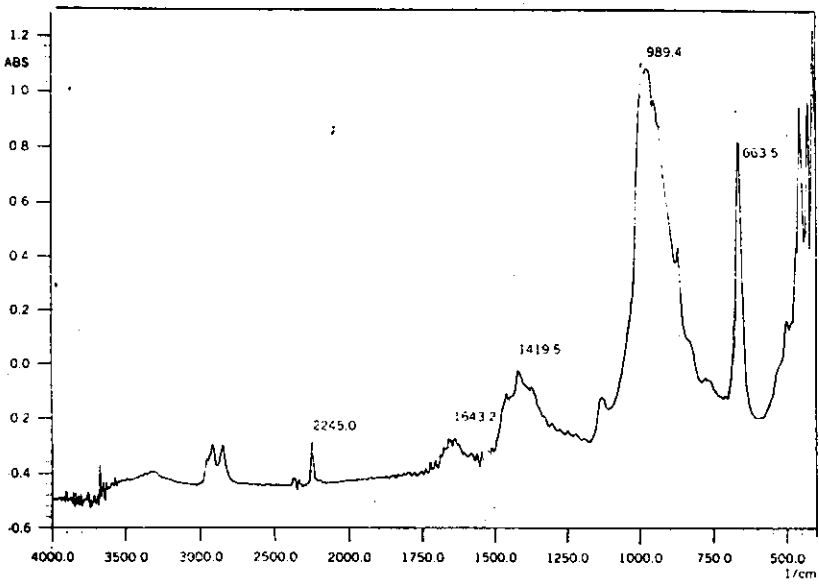
ภาพ 5.18 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่มีต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ (%G.E.)

ในภาพ 5.18 ประสิทธิภาพการกราฟต์จะลดลงกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น [I] เท่ากับ 0.022 โมล/ลิตร จากนั้นจะเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้อาจเนื่องมาจากเมื่อตัวเริ่มต้นมีปริมาณเพิ่มมากขึ้น จะทำให้มีอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยามากเกินพอทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาลิ้นสุด ปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันมากขึ้น แต่หลังจาก [I] เท่ากับ 0.022 โมล/ลิตร พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์เพิ่มขึ้นอีกครั้งอาจเป็นเพราะตัวเริ่มต้นมีจำนวนมาก ทำให้อนุมูลอิสระมีอยู่มากจนสามารถที่จะทำปฏิกิริยากันเอง ดังนั้นในระบบจึงมีตัวเริ่มต้นที่น้อยลง ประสิทธิภาพการกราฟต์จึงเพิ่มขึ้น Chowdhury and Pal (1999) และ Kumar and Alagar (2002) พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น และมีค่าสูงที่สุดที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นค่าหนึ่ง แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นขึ้นไปอีก พบว่าประสิทธิภาพการกราฟต์จะลดลง ดังนั้นในงานวิจัยครั้งนี้ปริมาณของตัวเริ่มต้นที่ใช้น่าจะเกินจุดที่จะให้ประสิทธิภาพการกราฟต์สูงที่สุดมาแล้ว

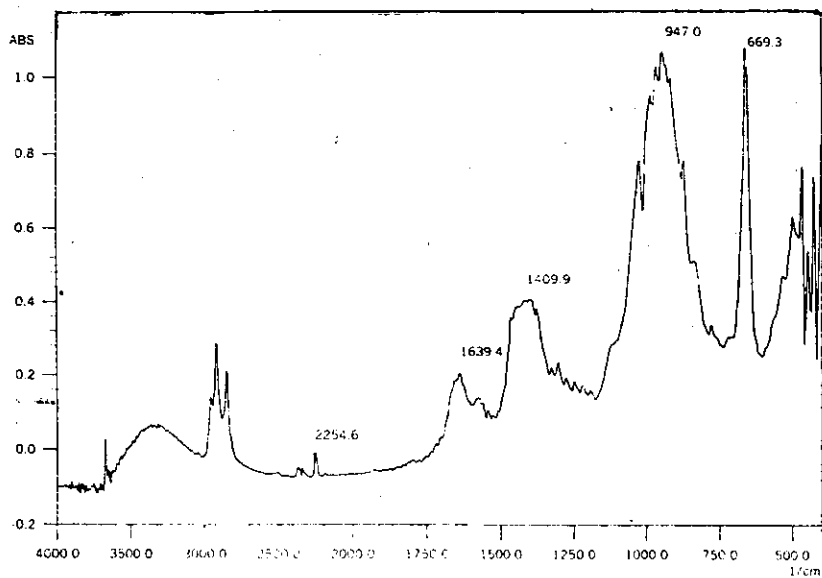
จากภาพ 5.17 และ 5.18 ทำให้สามารถสรุปได้ว่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เหมาะสมในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันคือ 0.009 โมล/ลิตร



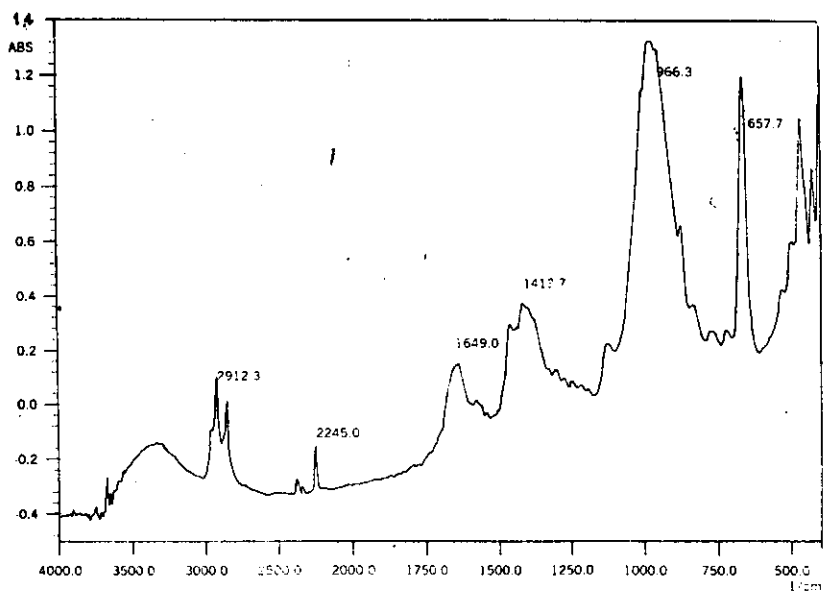
(n)



(n)



(ค)



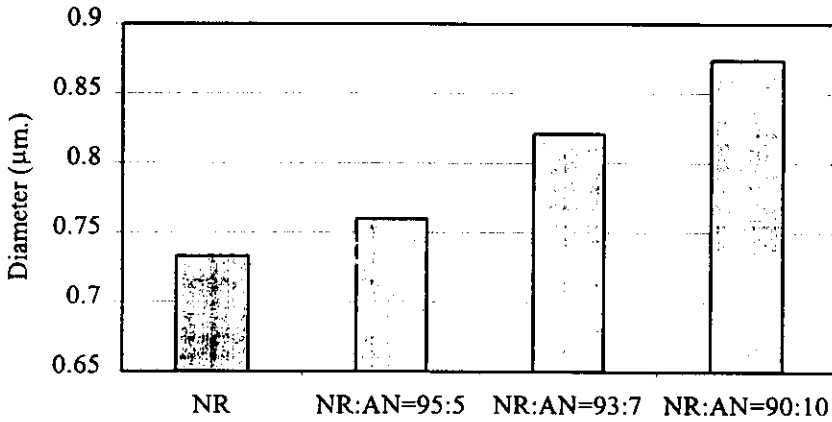
(ง)

ภาพ 5.19 สเปกตรัมจาก FTIR ของอัตราส่วนโมลของ NR/AN = 90/10 ที่อุณหภูมิ 50°C โดยที่ $[\eta] =$ (ก) 0.009 (ข) 0.016 (ค) 0.022 และ (ง) 0.031 โมล/ลิตร

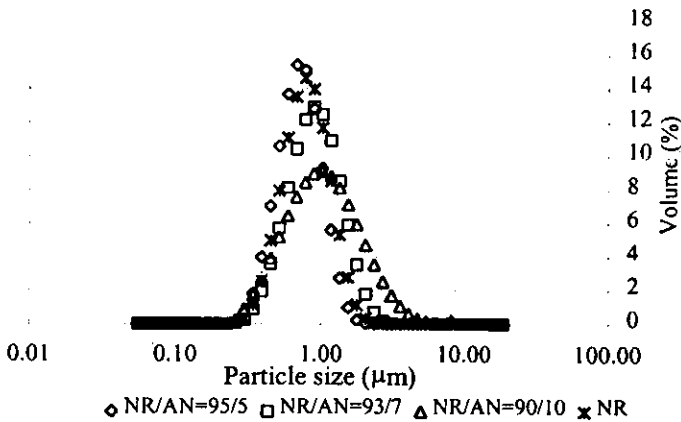
จากรูป 5.19 (ก)-(ง) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของขนาดของยอดแหลมที่ได้จากสเปกตรัมของ FTIR นั้น ไม่ชัดเจน เมื่อเทียบกับผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ อุณหภูมิ อาจเป็นเพราะเนื่องจากตัวเริ่มต้นมีผลต่อปฏิกิริยาการพอลิเมอร์ไรเซชันน้อยกว่าตัวแปรอื่นๆ ในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน หรืออาจเป็นเพราะช่วงของปริมาณตัวเริ่มต้นที่ใช้ในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันในงานวิจัยครั้งนี้เกินช่วงที่มีผลต่อการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันไปแล้ว

5.6 การศึกษาขนาดของอนุภาคและการกระจายของอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์

5.6.1 อิทธิพลของมอนอเมอร์



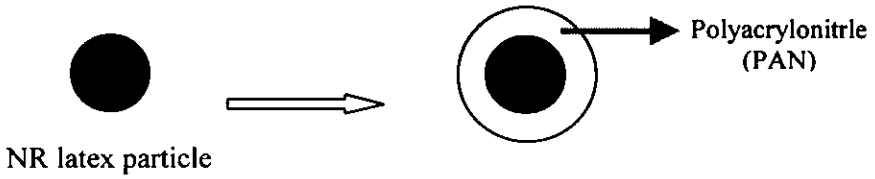
ภาพ 5.20 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN ที่มีต่อขนาดของอนุภาคเฉลี่ยของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (μm)



ภาพ 5.21 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN ที่มีต่อการกระจายของอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์

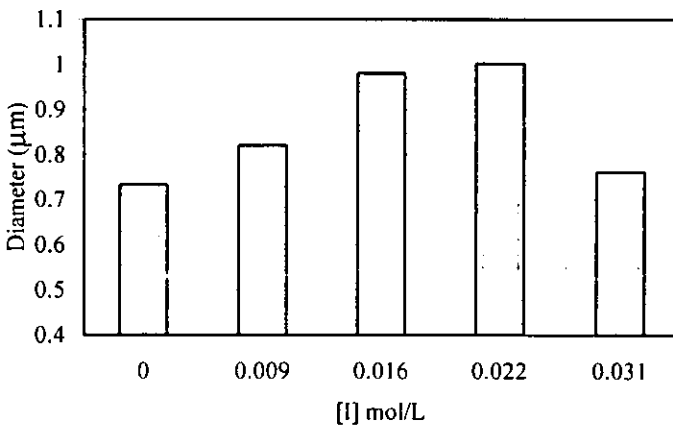
จากภาพ 5.20 และ 5.21 แสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคพอลิเมอร์นั้นเพิ่มขึ้นอย่างเป็นนัยสำคัญกับการเพิ่มขึ้นสัดส่วนของอะครีโลไนไตรล์ที่เพิ่มขึ้น และการกระจายของขนาดอนุภาคนั้นจะกว้างขึ้นเมื่อปริมาณของมอนอเมอร์มากขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสนับสนุนสมมติฐานที่ว่า การเกิดการกราฟต์นั้นยางธรรมชาติจะเปรียบเสมือนเป็นแกนกลางให้พอลิอะครีโลไนไตรล์มาเกาะเคลือบบริเวณผิวของยาง ทำให้เป็นเปลือกของพอลิอะครีโลไนไตรล์หุ้มอยู่ภายนอกอนุภาคยาง ดังแสดงในภาพ 5.22 ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกันกับผลการทดลองของนักวิจัยหลายท่าน (Kim et al., (2002) Rutot et al., (2000) และ

Nakason et al., (2000) ที่ได้นำเสนอไว้ว่าขนาดของอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น

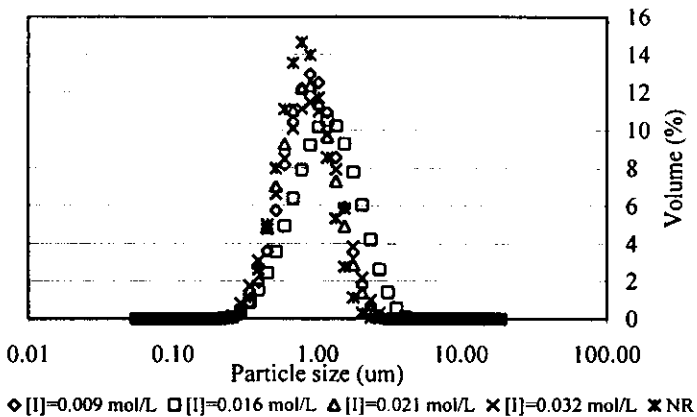


ภาพ 5.22 ลักษณะการกราฟต์ของอะคริโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ

5.6.2 อิทธิพลของตัวเริ่มต้น



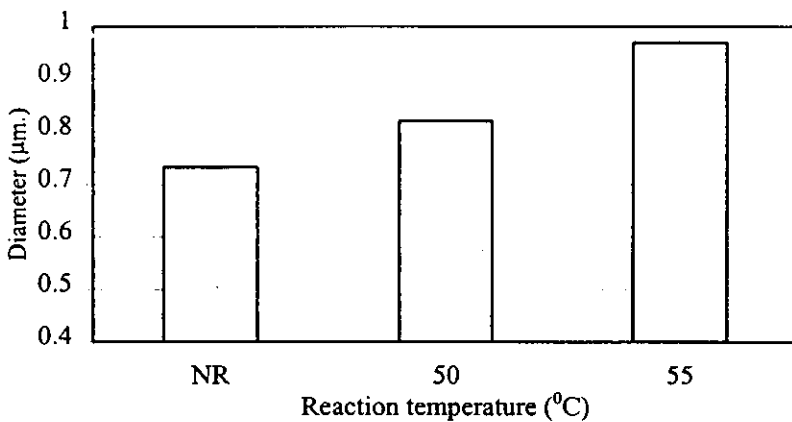
ภาพ 5.23 ผลของตัวเริ่มต้นที่มีต่อขนาดของอนุภาคเฉลี่ยของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (μm)



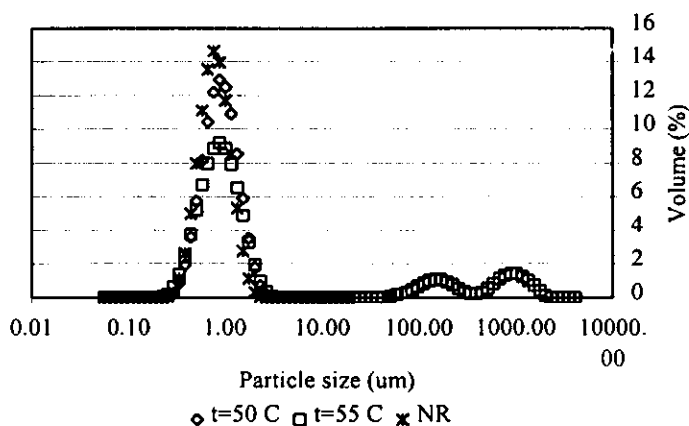
ภาพ 5.24 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น ที่มีต่อการกระจายของอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์

ดังแสดงในภาพ 5.23 และ 5.24 ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของตัวเริ่มต้น แต่เมื่อความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นสูงกว่า 2.2×10^{-2} โมล/ลิตร ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจะลดลง การกระจายตัวของขนาดอนุภาคก็จะกว้างขึ้นตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น และจะกลับมาแคบอีกที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นสูงกว่า 2.2×10^{-2} โมล/ลิตร ซึ่งอาจเนื่องมาจากการที่อนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้นจะเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น อนุมูลอิสระเหล่านี้จะไปทำให้จุดที่เป็นอนุมูลอิสระบนผิวของยางได้มากขึ้น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาการกราฟต์บนยางธรรมชาติได้มากขึ้น ดังนั้นขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นและการกระจายของขนาดอนุภาคก็จะกว้างขึ้นเช่นกัน แต่เมื่อความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นสูงกว่า 2.2×10^{-2} โมล/ลิตร จะมีปริมาณของอนุมูลอิสระที่ได้จากตัวเริ่มต้นมากเกินไปจนไปเกิดปฏิกิริยาแข่งขันอื่น เช่น ปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย และการสิ้นสุดของอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ที่กำลังเติบโต (Chain transfer reaction and termination of oligomer free radical) จึงทำให้ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเล็กลงและมีการกระจายตัวที่แคบกว่า

5.6.3 ผลของอุณหภูมิ



ภาพ 5.25 ผลของตัวเริ่มต้นที่มีต่อขนาดของอนุภาคเฉลี่ยของกราฟต์โคพอลิเมอร์ (µm)

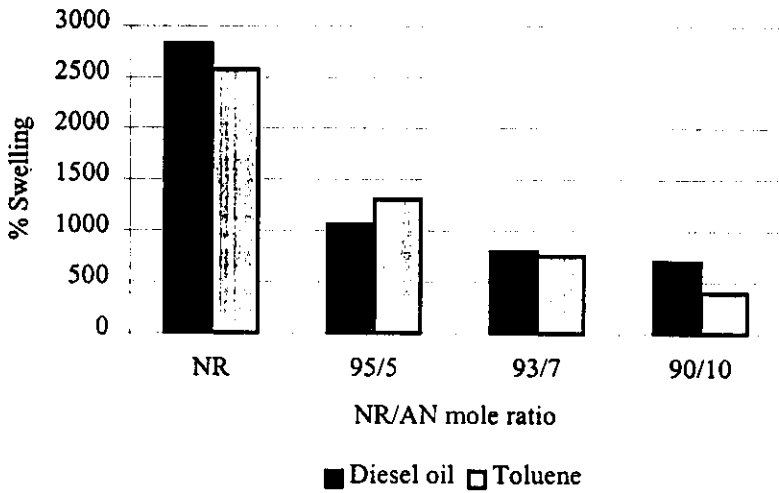


ภาพ 5.26 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา ที่มีต่อการกระจายของอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์

จากภาพ 5.25 และ 5.26 ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเนื่องมาจากการแตกตัวของตัวเริ่มต้นสามารถแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้มากขึ้น เมื่อมีอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มากขึ้น ดังนั้นทำให้ที่อุณหภูมิสูงสามารถเกิดจุดที่เกิดการกราฟต์บริเวณผิวของยางธรรมชาติ ได้มากกว่าที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นพบว่าที่ 55°C นั้นมีการกระจายตัวที่กว้างมากกว่าที่ 50°C อย่างไรก็ตามพบว่าที่อุณหภูมิ 55°C ได้มีอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ (> 45 μm) เกิดขึ้นถึง 19 เปอร์เซ็นต์ของปริมาตรทั้งหมด ซึ่งเกิดจากความเสถียรของน้ำยางนั้นจะลดลงกับอุณหภูมิของน้ำยาง ดังนั้นน้ำยางจึงเกิดการเสียสภาพ และเกิดการจับตัวเป็นก้อนขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันคือ 50°C เนื่องจากน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีความเสถียรสูงสุด

5.7 การศึกษาการทนทานต่อน้ำมันปิโตรเลียม และตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว

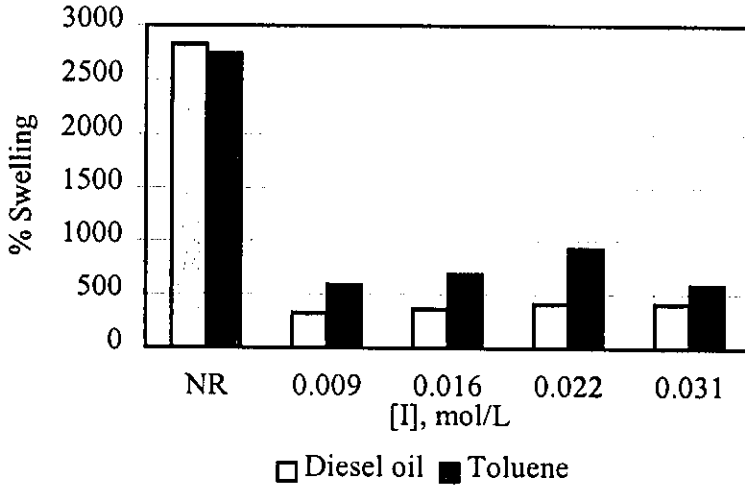
5.7.1 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN



ภาพ 5.27 เปอร์เซ็นต์การบวมพอง (Swelling percentage) ในน้ำมันดีเซล และโทลูอิน ของ กราฟต์โคพอลิเมอร์ ที่มีอัตราส่วนโมลต่างๆ โดยแช่นาน 24 ชั่วโมง

จากภาพ 5.27 พบว่าเปอร์เซ็นต์การบวมพองจะลดลงตามปริมาณของอะคริไลโนไตรล์ที่เพิ่มขึ้น พอลิอะคริไลโนไตรล์เป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้ว และไม่ละลายในน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์มากขึ้นก็จะทำให้มีปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริไลโนไตรล์มากขึ้นทำให้กราฟต์โคพอลิเมอร์มีเปอร์เซ็นต์การบวมพองที่ลดลงกับปริมาณ AN ที่เพิ่มขึ้น

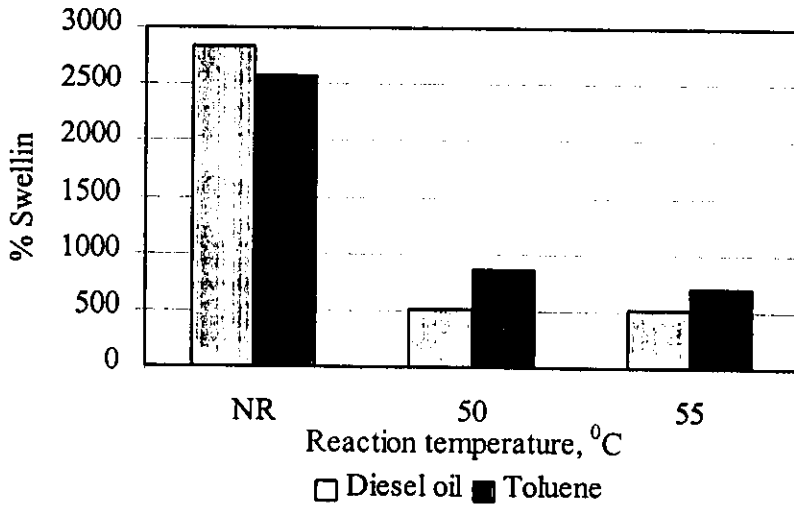
5.7.2 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น



ภาพ 5.28 เปอร์เซนต์การบวมพอง (Swelling percentage) ในน้ำมันดีเซล และโทลูอิน ที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่างๆ โดยแช่นาน 24 ชั่วโมง

ในภาพ 5.28 นั้นพบว่าการบวมพองในน้ำมันดีเซลนั้นเปลี่ยนแปลงน้อยมากกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น แต่สำหรับการบวมพองในโทลูอินนั้น จะเห็นได้ว่าเปอร์เซนต์การบวมพองในโทลูอินนั้นมากกว่าเปอร์เซนต์การบวมพองในน้ำมันดีเซล และพบว่าเมื่อใช้ปริมาณของตัวเริ่มต้นเพิ่มขึ้นจะทำให้ได้เปอร์เซนต์การบวมพองที่เพิ่มมากขึ้น อาจเป็นเพราะการเพิ่มขึ้นของตัวเริ่มต้นจะเป็นการเพิ่มอนุมูลอิสระในระบบการพอลิเมอไรเซชัน อนุมูลอิสระในระบบบางส่วนอาจจะไปทำปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย หรือ ปฏิกิริยาสิ้นสุด ดังนั้นเมื่อมีอนุมูลอิสระในระบบเพิ่มมากขึ้น โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเหล่านี้ก็จะมากขึ้นด้วย จึงทำให้การกราฟต์ของพอลิอะคริไลนไครอสบยางธรรมชาตินั้นลดลง การทนต่อการบวมพองในโทลูอินจึงลดลง

5.7.3 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา

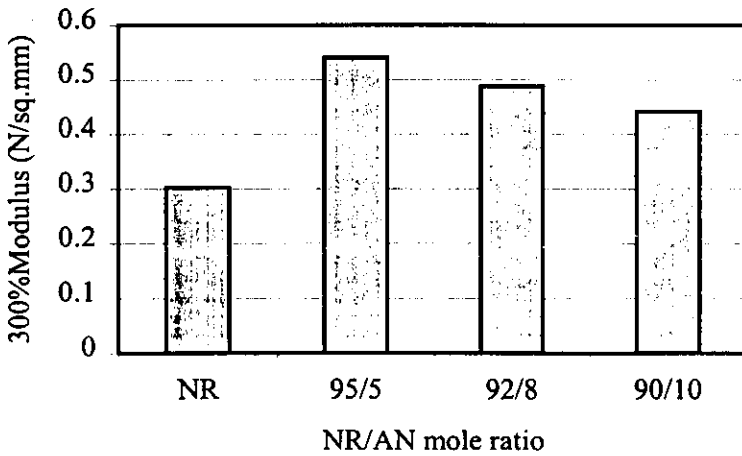


ภาพ 5.29 เปอร์เซ็นต์การบวมพอง (Swelling percentage) ในน้ำมันดีเซล และโทลูอีน ที่อุณหภูมิของการพอลิเมอไรเซชันต่างๆ โดยแช่นาน 24 ชั่วโมง

จากภาพ 5.29 เปอร์เซ็นต์การบวมพองนั้นจะลดลงเมื่อทำการกราฟต์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งจะได้ชัดจากการบวมพองในโทลูอีน ซึ่งสาเหตุมากจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นก็จะทำให้การแตกตัวของตัวเริ่มต้นมากขึ้น และการแพร่ผ่านของอนุมูลอิสระและมอนอเมอร์บนผิวยางธรรมชาติมากขึ้น ทำให้ปริมาณการกราฟต์ของพอลิอะคริโลไนไตรล์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน เปอร์เซ็นต์การบวมพองจึงลดลงเมื่อทำการกราฟต์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น

5.9 การศึกษาสมบัติด้านการทนต่อแรงดึง

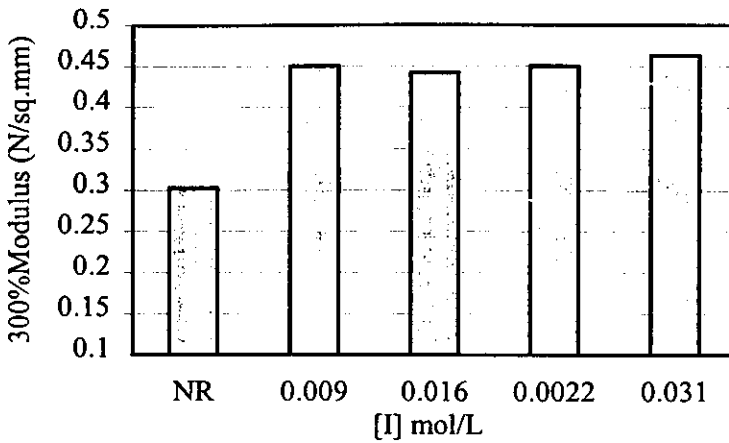
5.9.1 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN



ภาพ 5.30 ผลของอัตราส่วนโมลของ NR/AN ที่มีต่อ 300% โมดูลัส

ดังแสดงในภาพ 5.30 จะพบว่า 300% โมดูลัสของกราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นสูงกว่าของยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตามจากการทดลองพบว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์นั้นยังสามารถดึงยืดได้มากโดยไม่มีการขาดของยางในการทดสอบครั้งนี้ ซึ่งสมบัติการมีโมดูลัสสูงมากนั้นเป็นสมบัติของพอลิอะครีโลไนไตรล์ และการดึงยืดได้มากโดยไม่ขาดนั้นเป็นสมบัติของยางธรรมชาติ นั้นแสดงว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์มีสมบัติของพอลิอะครีโลไนไตรล์ และยางธรรมชาติรวมกัน นอกจากนี้จากรูปจะพบว่าเมื่อปริมาณของอะครีโลไนไตรล์ที่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ 300% โมดูลัสลดลง ซึ่งน่าจะมาจากสาเหตุที่ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์เพิ่มมากขึ้น จะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆเช่น ปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอไรเซชัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิอะครีโลไนไตรล์ที่ไม่กราฟต์บนยางธรรมชาติ อยู่ในกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้ ซึ่งยังผลให้ความเป็นเนื้อเดียวกันของกราฟต์ โคพอลิเมอร์ลดลงเมื่อนำไปทดสอบการดึงยืดจึงทำให้ได้ 300% โมดูลัสลดลง ซึ่งสอดคล้องกันกับรายงานการวิจัยของ Ghosh et al., (1998) ที่ว่า ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สูงขึ้นจะทำให้สมบัติในการดึงยืดนั้นลดลง เช่น แรงดึงที่ส่วนยืดต่างๆ (Elastic modulus), ความเค้น (Yield stress) แรงดึงเมื่อขาด (Tensile strength) และ ส่วนยืดเมื่อขาด (Elongation at break) ลดลง

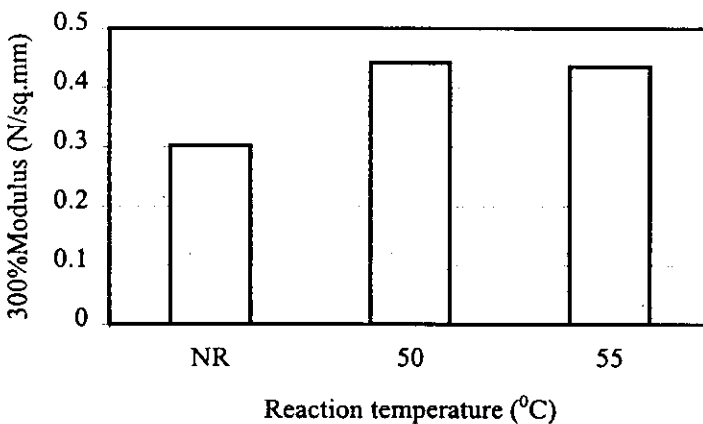
5.9.2 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น



ภาพ 5.31 ผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น (โมล/ลิตร) ที่มีต่อ 300% โมดูลัส

จากภาพ 5.31 จะเห็นว่า 300% โมดูลัส นั้นเปลี่ยนแปลงกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้นน้อยมาก ซึ่งทำให้พอสรุปได้ว่าปฏิกิริยาการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่ (Chain crosslinking) โดยอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้นนั้น แทบจะไม่เกิดขึ้นเลยในการกราฟต์โคพอลิเมอร์เชนครั้งนี้ จึงทำให้ความแข็งแรงไม่เปลี่ยนไปตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น

5.9.3 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา



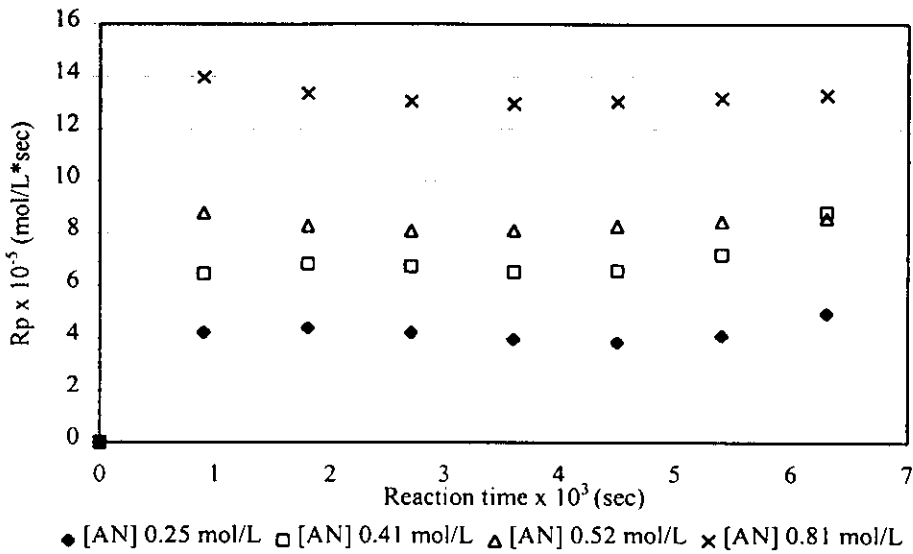
ภาพ 5.32 ผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยา (°C) ที่มีต่อ 300% โมดูลัส

ภาพ 5.32 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 50 ถึง 55°C นั้น 300% โมดูลัส ไม่เปลี่ยนแปลงเลย ดังนั้น จึงพอสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 50°C นั้นน่าจะทำการกราฟต์โคพอลิเมอร์เชนได้สมบูรณ์

5.10 การศึกษาจลนพลศาสตร์และกลไกของปฏิกิริยา

5.10.1 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน

อิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีต่ออัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน (R_p)



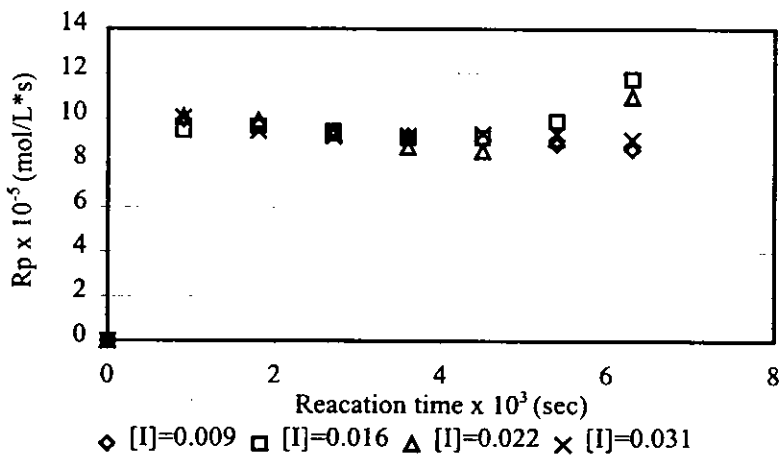
ภาพ 5.33 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่างๆ

จากภาพ 5.33 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน (R_p) จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 2.14 ที่แสดงให้เห็นถึงอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะแปรผันตรงกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (O'dian, 1991) และนอกจากนี้ยังมีรายงานการวิจัยหลายชิ้นที่รายงานว่าอัตราการพอลิเมอไรเซชันนั้นเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (Liu et al. (2002), Chauhan et al. (2000), Zhou et al. (2001), Luffor et al. (2000), Samal and Nayak (1981) และ Lenka et al. (1985))

สำหรับการเปลี่ยนแปลงของอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน ตามเวลาในการพอลิเมอไรเซชัน พบว่าความเข้มข้นของอะคริโลไนไตรล์ ([AN]) ต่ำ ([AN]=0.52 และ 0.81 โมล/ลิตร) อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะเพิ่มขึ้นในช่วงของการป้อนมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นผลมาจากการที่มีมอนอเมอร์ในถังปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อมีการป้อนมอนอเมอร์เข้าไปอีก พบว่าอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะลดลง และเมื่อหยุดป้อนอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะเพิ่มขึ้นอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งอาจเป็นเพราะการป้อนมอนอเมอร์ทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ใน

ถึงปฏิกรณ์สูง และอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย (Transfer reaction) ปฏิกิริยาสิ้นสุด (Termination reaction) เกิดขึ้นทำให้อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันลดลง แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์ มอนอเมอร์จะถูกใช้ไปจนกระทั่งทิศทางของปฏิกิริยากลับมาดำเนินในทิศทางของการพอลิเมอไรเซชันมากขึ้นจึงทำให้อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น หลังจากสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์ และสำหรับที่ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูง ($[AN]=0.52$ และ 0.81 โมล/ลิตร) พบว่าอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะลดลงตามการป้อนมอนอเมอร์เข้าสู่ปฏิกรณ์ และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่อสิ้นสุดการป้อน นั่นคือที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงนั้นอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันเริ่มต้นจะสูงทันที แต่เมื่อการป้อนมอนอเมอร์ดำเนินไป ปฏิกิริยาข้างเคียงจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้มากตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกรณ์ที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงทำให้อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันลดลง แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์ มอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกรณ์จะถูกใช้ไปเรื่อยๆ ทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์น้อยลง ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันก็จะค่อยๆ เพิ่มขึ้นด้วย

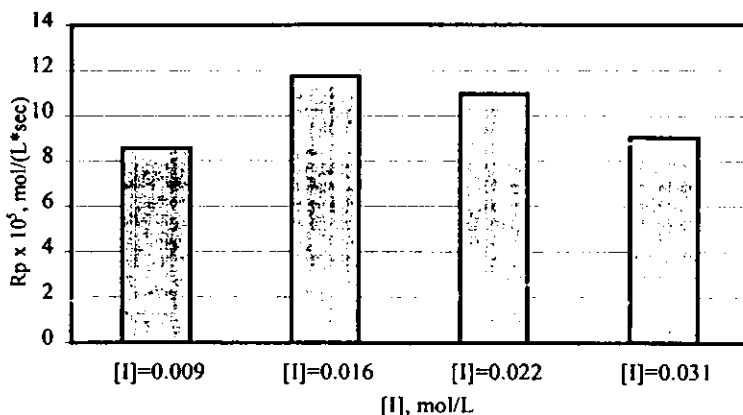
อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่มีต่ออัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน (R_p)



ภาพ 5.34 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่างๆ

จากภาพ 5.34 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันจะมีค่าที่ใกล้เคียงกันมาก อาจเป็นเพราะความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันน้อยกว่าผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ในตอนท้ายของปฏิกิริยาจะเห็นว่าอัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันเริ่มแยกห่างกัน อาจเป็นเพราะความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในถังปฏิกรณ์เหลืออยู่น้อยมาก ในขณะที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นนั้นยังมีเหลืออยู่มาก ดังนั้นผลความเข้มข้นของตัว

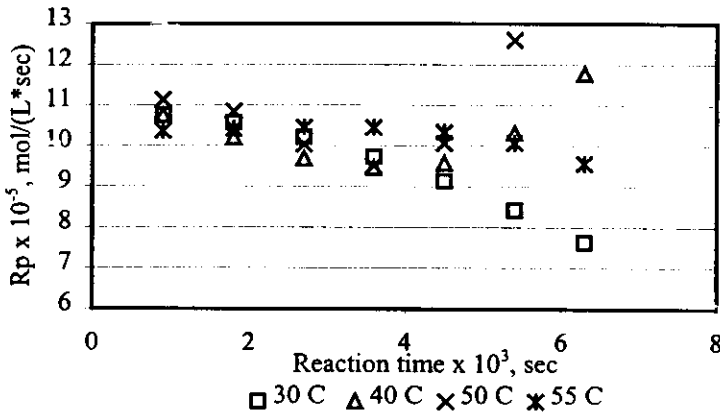
เริ่มต้นต่ออัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจึงเห็นได้ชัดขึ้นในตอนท้ายของปฏิกิริยา ซึ่งผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน แสดงในภาพ 5.35



ภาพ 5.35 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันในตอนท้ายปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่าง ๆ

ภาพ 5.35 แสดงให้เห็นว่าอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันนั้นจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นจนถึงความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่ 0.016 โมล/ลิตร อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจึงลดลงตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันนั้นมาจากการที่มีอนุมูลอิสระเพิ่มขึ้นจากการที่มีตัวเริ่มต้นเพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวตั้งต้นมากขึ้น จนก่อให้เกิดอนุมูลอิสระมีจำนวนมากเกินไป ก็จะทำให้ปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายปฏิกิริยาลิ้นสุด เกิดขึ้นได้มากขึ้น ยังผลให้อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันลดลงตามการเพิ่มขึ้นของการเพิ่มของความเข้มข้นของตัวตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของนักวิจัยหลายท่านที่รายงานว่าอัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันจะเพิ่มขึ้น และมีจุดสูงสุดในการเพิ่มที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นค่าหนึ่งจากนั้นจะลดลง (Samal et al. (1981), Lenka et al. (1984), Lui et al. (2002) และ Chowdhury and Pal (1999))

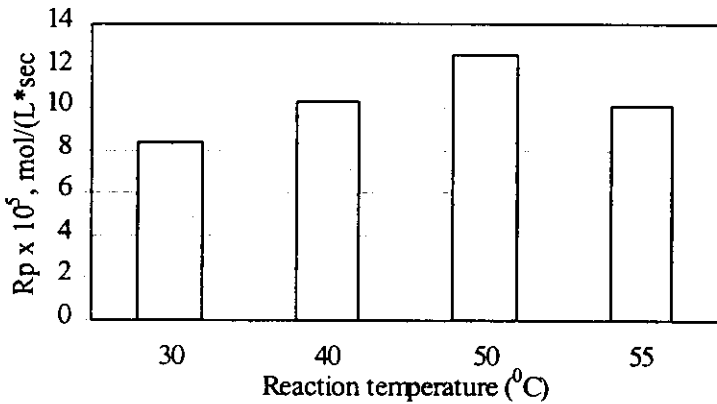
อิทธิพลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่มีต่ออัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน
(R_p)



ภาพ 5.36 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ

จากภาพ 5.36 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชัน (R_p) ในช่วงของการป้อนมอนอเมอร์ พบว่าจะมีค่าที่ใกล้เคียงกัน โดยที่อุณหภูมิเท่ากับ 30 และ 55°C อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันจะลดลงตามเวลาการทำปฏิกิริยา ซึ่งเกิดขึ้นจากที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาเท่ากับ 30°C นั้นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้น้อยลง จึงทำให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันต่ำลงมาก ในกรณีของอุณหภูมิของปฏิกิริยาเท่ากับ 40 และ 50°C นั้นพบวาระหว่างที่ป้อนมอนอเมอร์เข้าสู่ถังปฏิกรณ์นั้นอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะลดลงตามเวลาการป้อน เนื่องจากการมีมอนอเมอร์ในระบบเพิ่มมากขึ้นจนทำให้มีปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นเกิดขึ้นแข่งขันกับปฏิกิริยาการกราฟต์ แต่เมื่อสิ้นสุดการป้อนมอนอเมอร์ อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นเนื่องจากมอนอเมอร์ถูกใช้ไปบางส่วนทำให้ปฏิกิริยาข้างเคียงลดลง แต่สำหรับที่ 55°C นั้นอัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันจะลดลงตามเวลาการทำปฏิกิริยา ซึ่งเกิดจาก ที่อุณหภูมิสูงนั้นอัตราการแตกตัวของตัวเริ่มต้นเกิดขึ้นเร็วเกินไป จนอาจจะเกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย หรือปฏิกิริยาสิ้นสุด แข่งขันกับการพอลิเมอไรเซชันขึ้น จึงทำให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันต่ำลงเช่นกัน

เพื่อให้เห็นความชัดเจนของอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชัน จึงได้แสดงอัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันสุดท้าย ที่อุณหภูมิต่างๆ ไว้ในภาพ 5.37



ภาพ 5.37 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันสุดท้าย ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ

ในภาพ 5.37 แสดงอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันสุดท้าย พบว่า R_p เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 50°C อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจะลดลง เป็นเพราะอุณหภูมิสูงมากขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นตามสมการของ Arrhenius และอุณหภูมิของปฏิกิริยายังเพิ่มการแพร่ผ่านของอะคริโลไนไตรล์และตัวเริ่มต้นบนผิวของยางธรรมชาติด้วย แต่ที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 50°C นั้น จะเกิดการแตกตัวของตัวเริ่มต้นเป็นอนุมูลอิสระเร็วเกินไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย และปฏิกิริยาการสิ้นสุดของอนุมูลอิสระ เพิ่มมากขึ้น ดังนั้นอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันจึงลดลง ซึ่งผลการศึกษาจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lui et al. (2002) และ Chowdhury and Pal (1999) ซึ่งรายงานว่าอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิ และสูงสุดที่อุณหภูมิหนึ่ง จากนั้นจึงลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น

5.10.2 กลไกของปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในถังปฏิกรณ์พร้อมทั้งสมการของอัตราเร็วของปฏิกิริยา แสดงไว้ในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.2 ปฏิกิริยาที่ผลต่ออนุมูลอิสระต่างๆในการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชัน

1a. decomposition by redox.	$Red. + I \xrightleftharpoons{K} Complex$	$R_{red} = K[reductant][oxidant]$
1b.	$complex \xrightarrow{k_r} R^* + red. + H^*$	$R_r = k_r[complex]$
2. monomer initiation	$R^* + M \xrightarrow{k_{IM}} M^*$	$R_{IM} = k_{IM}[R^*][M]$
3. polymer initiation	$R^* + P \xrightarrow{k_{IP}} P^*$	$R_{IP} = k_{IP}[R^*][P]$
4. deactivation by impurity	$R^* + impur. \rightarrow dead\ prod.$	$R_{deac} = k_{deac}[R^*][impur.]$
5a. termination of free radical	$R^* + R^* \xrightarrow{k_{IRR}} R-R$	$R_{IRR} = k_{IRR}[R^*][R^*]$
5b.	$R^* + M^* \xrightarrow{k_{IRM}} R-M$	$R_{IRM} = k_{IRM}[R^*][M^*]$
5c.	$R^* + P^* \xrightarrow{k_{IRP}} R-P$	$R_{IRP} = k_{IRP}[R^*][P^*]$
6a. radical transfer to initiator	$M^* + I. \xrightarrow{k_{IMI}} R^* + M$	$R_{IMI} = k_{IMI}[M^*][I]$
6b. produce R^*	$P^* + I. \xrightarrow{k_{IPI}} R^* + P$	$R_{IPI} = k_{IPI}[P^*][I]$
7a. radical transfer to monomer	$R^* + M. \xrightarrow{k_{IRM}} M^* + RH$	$R_{IRM} = k_{IRM}[R^*][M]$
7b. produce M^*	$P^* + M. \xrightarrow{k_{IPM}} M^* + P$	$R_{IPM} = k_{IPM}[P^*][M]$
8a. radical transfer to polymer	$R^* + P. \xrightarrow{k_{IRP}} P^* + RH$	$R_{IRP} = k_{IRP}[R^*][P]$
8b. produce P^*	$M^* + P. \xrightarrow{k_{IMP}} P^* + M$	$R_{IMP} = k_{IMP}[M^*][P]$
9a. propagation of homopolymer	$M^* + M. \xrightarrow{k_{pM}} M_2^*$ $M_2^* + M. \xrightarrow{k_{pM}} M_3^*$ $M_n^* + M. \xrightarrow{k_{pM}} M_{n+1}^*$	$R_{pM} = k_{pM}[M^*][M]$
9b. propagation of graft Copolymer	$P^* + M. \xrightarrow{k_{pPM}} PM^*$ $PM_n^* + M. \xrightarrow{k_{pPM}} PM_{n+1}^*$	$R_{pPM} = k_{pPM}[P^*][M]$
10a. capture of initiator and	$R^* + P_i \xrightarrow{k_{cPai}} P_{ii}^*$	$R_{cPai} = k_{cPai} \bar{N}_p [R^*]$
10b. oligomer radicals by particle	$M^* + P_i \xrightarrow{k_{cPaiM}} P_{iM}^*$	$R_{cPaiM} = k_{cPaiM} \bar{N}_p [M^*]$
11a. desorption of radicals	$P_{ii}^* \xrightarrow{k_{desPai}} R^* + par.$	$R_{desPai} = k_{desPai} (\bar{N}_p \bar{n} / N_A)$
11b. from radicals from particles	$P_{iM}^* \xrightarrow{k_{desPaiM}} M^* + par.$	$R_{desPaiM} = k_{desPaiM} (\bar{N}_p \bar{n} / N_A)$
12a. termination of	$M^* + M^* \xrightarrow{\sigma k_t} M-M$	$R_{tMM} = \sigma k_t [M^*]^2$
12b. oligomer radical	$P^* + M^* \xrightarrow{\sigma k_t} P-M$	$R_{tMP} = \sigma k_t [P^*][M^*]$
12c.	$P^* + P^* \xrightarrow{\sigma^2 k_t} P-P$	$R_{tPP} = \sigma^2 k_t [P^*]^2$
13a. capture of initiator and	$R^* + D. \xrightarrow{k_{cDi}} P_{Di}^*$	$R_{cDi} = k_{cDi} \bar{N}_D [R^*]$
13b. oligomer radicals by droplets	$M^* + D. \xrightarrow{k_{cDM}} P_{DM}^*$	$R_{cDM} = k_{cDM} \bar{N}_D [M^*]$
14a. desorption of initiator and	$P_{Di}^* \xrightarrow{k_{desDi}} R^* + par.$	$R_{desDi} = k_{desDi} (\bar{N}_D \bar{n} / N_A)$
14b. oligomer radical from droplets	$P_{DM}^* \xrightarrow{k_{desDM}} M^* + par.$	$R_{desDM} = k_{desDM} (\bar{N}_D \bar{n} / N_A)$
15a. capture of initiator and	$R^* + M_c \xrightarrow{k_{cMci}} P_{Mci}^*$	$R_{cMci} = k_{cMci} \bar{N}_{Mc} [R^*]$
15b. oligomer radicals by micelles	$M^* + M_c \xrightarrow{k_{cMciM}} P_{MciM}^*$	$R_{cMciM} = k_{cMciM} \bar{N}_{Mc} [M^*]$
16a. desorption of initiator and	$P_{Mci}^* \xrightarrow{k_{desMci}} R^* + par.$	$R_{desMci} = k_{desMci} (\bar{N}_{Mc} \bar{n} / N_A)$
16b. oligomer radical from micelles	$P_{MciM}^* \xrightarrow{k_{desMciM}} M^* + par.$	$R_{desMciM} = k_{desMciM} (\bar{N}_{Mc} \bar{n} / N_A)$

P และ M ในตารางที่ 5.1 คืออย่างธรรมชาติ และอะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ ตามลำดับ ใน 10a – 10c, เทอมของ σ เป็นค่าคงที่ของการสิ้นสุดแบบข้าม (Cross-termination constant) เพื่อให้ง่ายที่สุด อาจจะทำให้ การสิ้นสุดแบบ P/P มีค่าคงที่ปฏิกิริยาเป็น $\sigma^2 k_p$, ซึ่งก่อนหน้านี้ Zhou et al. ได้นำเสนอไว้ (2001).

อัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลงอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้นในงานวิจัยนี้สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 5.1

$$d[R^*]/dt = R_r - R_{iM} - R_{iP} - R_{deac} - R_{iRR} - R_{iRM} - R_{iRP} + R_{iMI} + R_{iPI} - R_{iRM} - R_{iRP} - R_{cParl} + R_{desParl} - R_{cDI} + R_{desDI} - R_{cMcl} + R_{desMcl} \quad (5.1)$$

เพื่อให้การแก้สมการที่ 5.1 ง่ายขึ้น จึงขอสมมติว่า ความเข้มข้นอย่างธรรมชาตินั้นสูงมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น และตัวเริ่มต้นมีความว่องไวสูงและอายุสั้น และไม่มีสิ่งเจือปนอื่น (Impurity) ทำให้ปฏิกิริยาการสิ้นสุดโดยอนุมูลอิสระด้วยกัน ปฏิกิริยาการลดปริมาณของอนุมูลอิสระโดยสิ่งเจือปนอื่น ปฏิกิริยาการจับและการซีมออกของอนุมูลอิสระ เกิดขึ้นน้อยมาก ดังนั้น อัตราเร็วในการสิ้นสุดด้วยอนุมูลอิสระอื่น (R_{iRR}) อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยากับสิ่งเจือปนอื่น (R_{deac}) อัตราเร็วในการจับและการซีมออกของอนุมูลอิสระโดยหยุดมอนอเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์ และ ไมเซลล์ (R_{cParl} , $R_{desParl}$, R_{cDI} , R_{desDI} , R_{cMcl} and R_{desMcl}) ในสมการที่ 5.1 สามารถที่จะละทิ้งได้ และสมมติให้ปฏิกิริยาการถ่ายโอนต่างๆ ไม่เกิดขึ้น ทำให้สามารถตัดเทอมของอัตราเร็วในปฏิกิริยาการถ่ายโอน (เทอมที่ 8-11) ในสมการที่ 5.1 ได้เป็นสมการใหม่ นั่นคือ สมการที่ 5.2

$$d[R^*]/dt = R_r - R_{iM} - R_{iP} \quad (5.2)$$

การเปลี่ยนแปลงของอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 5.3

$$d[M^*]/dt = R_{iM} - R_{iRM} - R_{iMI} + R_{iRM} + R_{iPM} - R_{iMP} - R_{cParM} + R_{desParM} - R_{iMM} - R_{iMP} - R_{cDM} + R_{desDM} - R_{cMcM} + R_{desMcM} \quad (5.3)$$

จากเหตุผลเดียวกับกับการทำให้ง่ายขึ้นของสมการที่ 5.1 ดังนั้น ปฏิกิริยาการสิ้นสุดโดยอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้นกับอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์ ตลอดจนปฏิกิริยาการจับและการซีมออกของอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์เกิดขึ้นน้อยมาก ทำให้อัตราเร็วในการสิ้นสุดของอนุมูลอิสระของโอลิโกเมอร์ (Oligomer) ที่กำลังเติบโตด้วยอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้น (R_{iRM}) อัตราเร็ว

ในการจับและการซีมออกของอนุมูลอิสระของโอลิโกเมอร์โดยหยมอนอเมอร์ อนุภาคพอลิเมอร์ และ ไมเซลล์ (R_{cParM} , $R_{desParM}$, R_{cDM} , R_{desDM} , R_{cMcM} and R_{desMcM}) ในสมการที่ 5.3 สามารถที่จะละทิ้งได้ และสมมติให้ปฏิกิริยาการถ่ายโอนต่างๆ ไม่เกิดขึ้น ทำให้สามารถตัดเทอมของอัตราเร็วในปฏิกิริยาการถ่ายโอน (เทอมที่ 3-6) ในสมการที่ 5.3 ได้เป็นสมการใหม่ นั่นคือ สมการที่ 5.4

$$d[M^*]/dt = R_{iM} - R_{iMM} - R_{iMP} \quad (5.4)$$

การเปลี่ยนแปลงของอนุมูลอิสระของมอนอเมอร์สามารถแสดงได้ดังสมการที่ 5.3

$$d[P^*]/dt = R_{iP} - R_{iRP} - R_{iPI} - R_{iPM} + R_{iRP} + R_{iMP} - R_{iMP} - R_{iPP} \quad (5.5)$$

เช่นเดียวกับกับการทำให้ง่ายขึ้นของสมการที่ 5.1 ดังนั้น ปฏิกิริยาการสิ้นสุดโดยอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้นกับอนุมูลอิสระของพอลิเมอร์ เกิดขึ้นน้อยมาก ทำให้อัตราเร็วในการสิ้นสุดของอนุมูลอิสระของโอลิโกเมอร์ที่กำลังเติบโตด้วยอนุมูลอิสระของตัวเริ่มต้น (R_{iRP}) ในสมการที่ 5.5 สามารถที่จะละทิ้งได้ และสมมติให้ปฏิกิริยาการถ่ายโอนต่างๆ ไม่เกิดขึ้น ทำให้สามารถตัดเทอมของอัตราเร็วในปฏิกิริยาการถ่ายโอน (เทอมที่ 3-6) ในสมการที่ 5.5 ได้เป็นสมการใหม่ นั่นคือ สมการที่ 5.6

$$d[P^*]/dt = R_{iP} - R_{iMP} - R_{iPP} \quad (5.6)$$

สมมติให้ การเกิดและการหายไปของอนุมูลอิสระทุกชนิดเท่ากัน (Stationary state hypothesis) ทำให้ได้สมการดังนี้

$$d[R^*]/dt = K[\text{reductant}][\text{oxidant}] - k_{iM}[R^*][M] - k_{iP}[R^*][P] = 0 \quad (5.7)$$

$$d[M^*]/dt = k_{iM}[R^*][M] - \sigma k_t[P^*][M^*] - \sigma k_i[M^*]^2 = 0 \quad (5.8)$$

$$d[P^*]/dt = k_{iP}[R^*][P] - \sigma^2 k_i[P^*]^2 - \sigma k_t[P^*][M^*] = 0 \quad (5.9)$$

แก้สมการที่ 5.7 5.8 และ 5.9 ได้เป็น

$$[R^*] = k_t K [\text{TEPA}][\text{CHP}] / (k_{iM}[M] + k_{iP}[P]) \quad (5.10)$$

$$[M^*] = (k_p/k_t \sigma k_i)^{0.5} \frac{k_{iM}[M][TEPA]^{0.5}[CHP]^{0.5}}{k_{iM}[M] + k_{iP}[P]} \quad (5.11)$$

$$[P^*] = (k_p/k_t)^{0.5} \frac{k_{iP}[P][TEPA]^{0.5}[CHP]^{0.5}}{\sigma(k_{iM}[M] + k_{iP}[P])} \quad (5.12)$$

สมการ 7b ในตารางที่ 5.1 เป็นปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์เซชันของอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติเท่านั้น ดังนั้นอัตราเร็วในการกราฟต์ คือ

$$R_{pPM} = k_{pPM}[P^*][M] \quad (5.13)$$

$$R_p = (k_p/k_t)^{0.5} \frac{k_{pPM}[M][P][TEPA]^{0.5}[CHP]^{0.5}}{k_{iM} \sigma ([M] + k_{iP}/k_{iM}[P])} \quad (5.14)$$

สมการที่ 5.14 สามารถเขียนใหม่เป็น

$$R_p = A[M]/([M] + B) \quad (5.15)$$

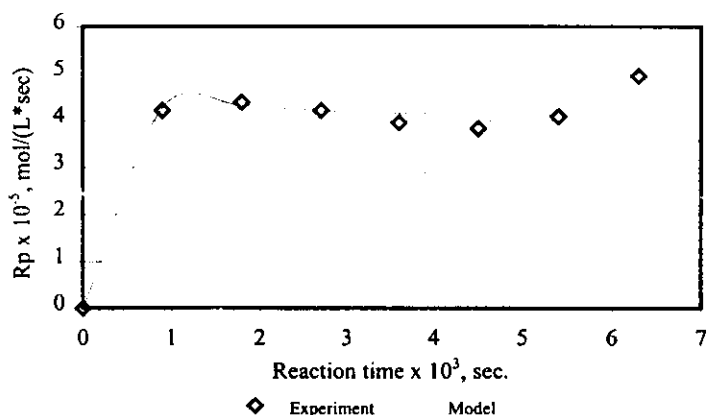
โดยที่

$$A = (k_p K / k_t)^{0.5} k_p [P][TEPA]^{0.5} [CHP]^{0.5} / (k_M \sigma)$$

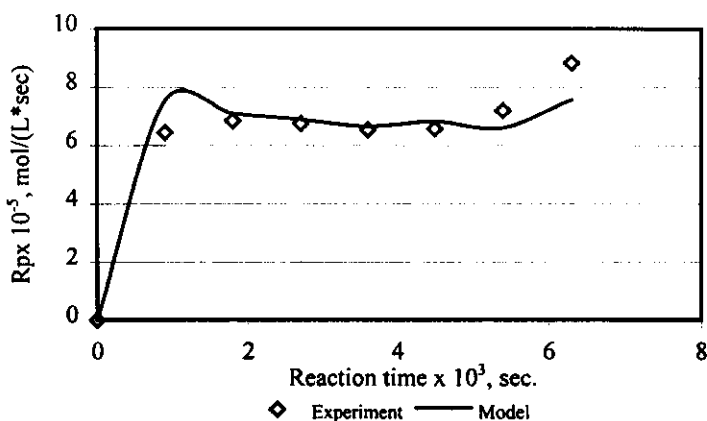
$$B = k_{IP}[P]/k_M$$

ซึ่งสมการที่ 5.15 จะนำไปใช้ในการจำลองของเครื่องคอมพิวเตอร์ (Computer simulation) เพื่อหาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน โดยจะใช้โปรแกรม Mathematica ในการจำลองสมการ ซึ่งผลการคำนวณจากแบบจำลองที่พัฒนาขึ้น แสดงเปรียบเทียบข้อมูลการทดลองดังแสดงในหัวข้อ 5.10.3, 5.10.4 และ 5.10.6

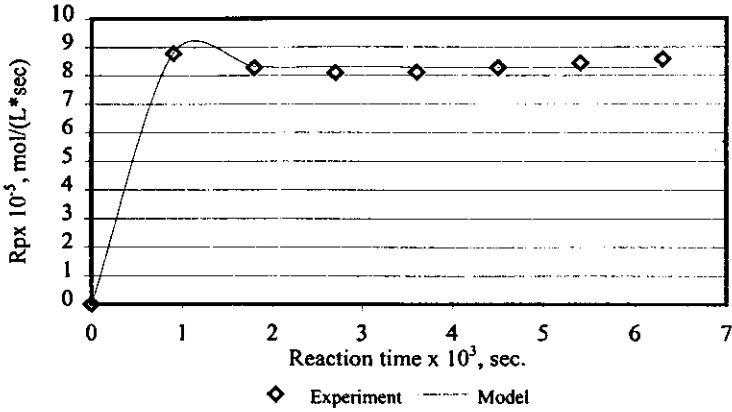
5.10.3 การแปรความเข้มข้นของอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์



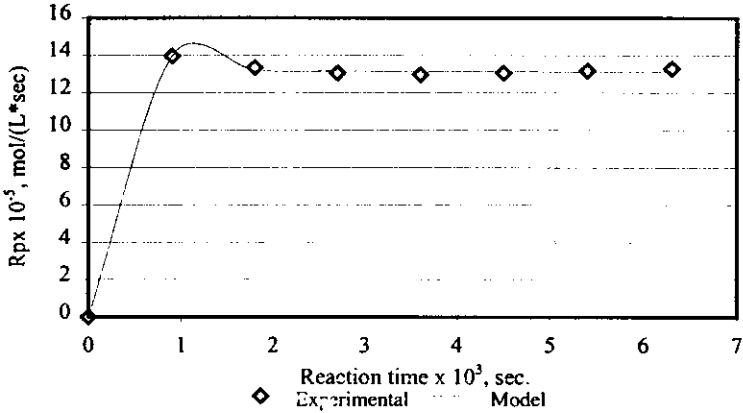
(ก)



(ข)



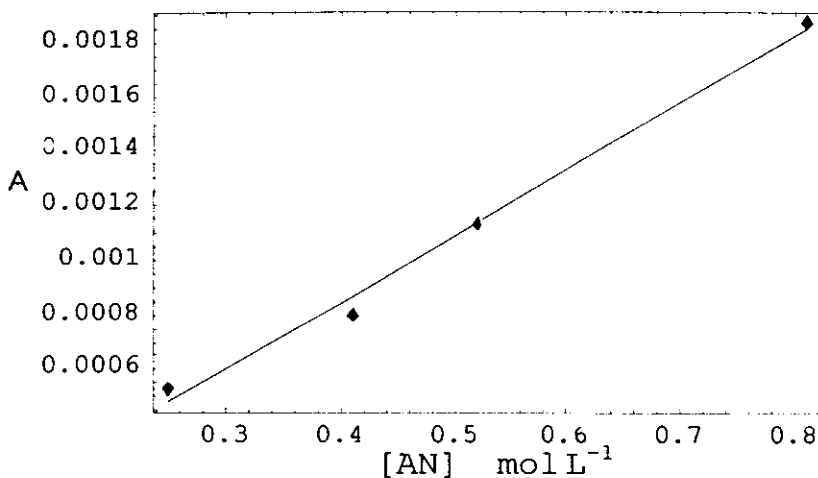
(ค)



(ง)

ภาพ 5.38 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันที่ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์ต่างๆ
 (ก) 0.25 โมล/ลิตร (ข) 0.41 โมล/ลิตร (ค) 0.52 โมล/ลิตร (ง) 0.81 โมล/ลิตร

จากภาพ 5.38(ก)-(ง) จะเห็นว่าผลการคำนวณจากแบบจำลองในคอมพิวเตอร์นั้น ให้ค่าที่ใกล้เคียงกันกับผลที่ได้จากการทดลองจริงมาก ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่ากลไกปฏิกิริยาของการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองนี้นั้น เป็นกลไกที่น่าจะเกิดขึ้นจริงในการกราฟต์ของอะครีโลไนไตรล์บนยางธรรมชาติ อย่างไรก็ตาม ค่า A และ B ที่ได้จากแบบจำลองของแต่ละความเข้มข้นของมอนอเมอร์นั้น มีค่าที่ไม่เหมือนกัน ซึ่งค่าของ A นั้นพบว่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ดังแสดงในภาพ 5.39



ภาพ 5.39 ค่าของ A ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์

จากการวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงเส้น (Linear regression analysis) พบว่าค่าของ A มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงกับความเข้มข้นของอะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ ซึ่งดูได้จากการที่ค่าของ R^2 ที่ได้จากการวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงเส้นมีค่า $\cong 1.0$ ดังสมการที่ 5.16

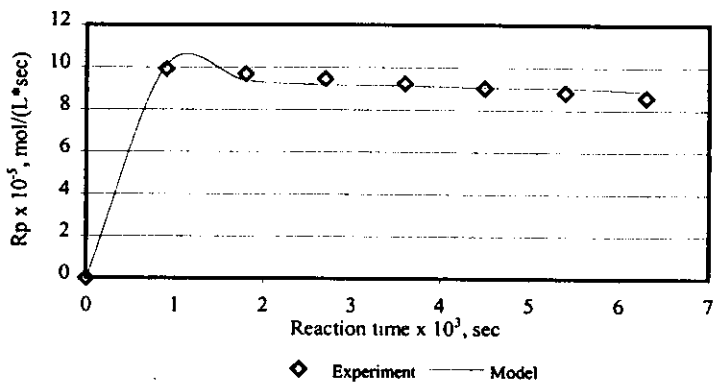
$$A \text{ value} = -0.000132314 + 0.00244661[M] \quad (5.16)$$

โดยมีค่า $R^2 = 0.99199$

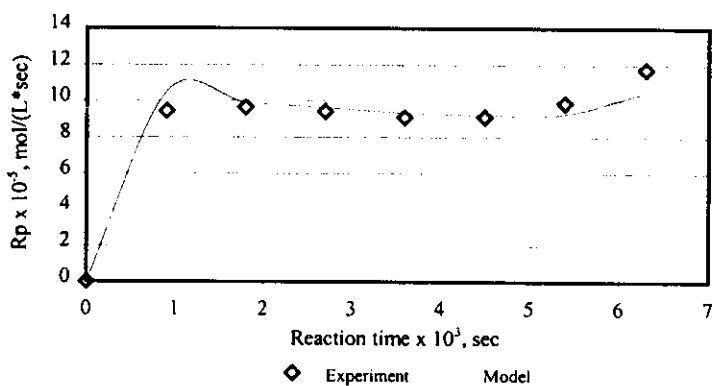
การที่ค่าของ A มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกันกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์นี้ น่าจะมาจากอิทธิพลของปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นในการกราฟต์ นั่นคือ ปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอไรเซชัน ปฏิกิริยาการกักขังอนุภาคลิอิสระโดยอนุภาคพอลิเมอร์หรือหยดมอนอเมอร์ (Capture of radical by particle or droplet) และปฏิกิริยาการปล่อยอนุภาคลิอิสระโดยอนุภาคพอลิเมอร์หรือหยดมอนอเมอร์ (Desorption of radical by particle or droplet) ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะมีเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น แต่ในการจำลองนี้ปฏิกิริยาเหล่านี้ได้ถูกละเลย เพื่อให้สมการของอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันง่ายต่อการนำไปใช้มากขึ้น

สำหรับค่าของ B พบว่าไม่มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ โดยค่าของ B จะอยู่ในช่วง -2.78×10^{-3} ถึง -5.25×10^{-3} ซึ่งเครื่องหมายลบหน้าค่า B อาจจะเป็นผลมาจากการช่วงปฏิกิริยาการเริ่มต้น ที่ควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถแตกตัวเป็นอนุภาคลิอิสระได้สมบูรณ์ ทำให้ควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ส่วนที่เหลือ เข้าทำปฏิกิริยากับอนุภาคลิอิสระต่างๆ ที่มีอยู่ในถังปฏิกรณ์ดังแสดงในตารางที่ 5.1 (6a - 6c)

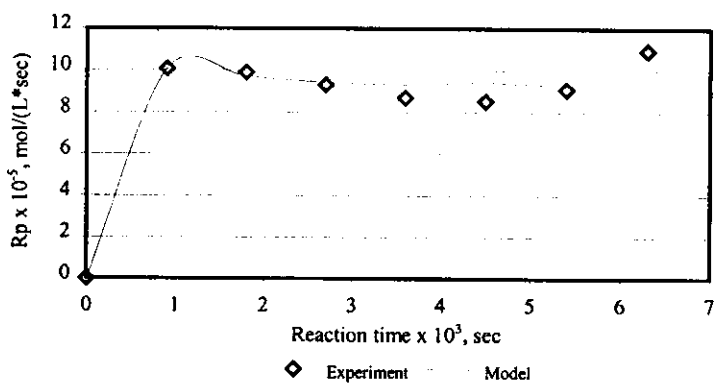
5.10.5 การแปรความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น



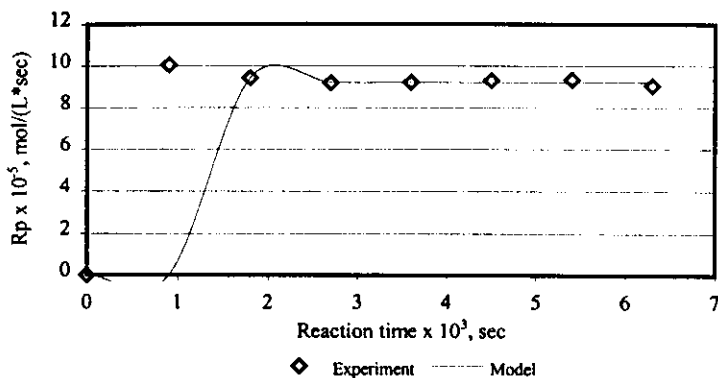
(ก)



(ข)



(ค)

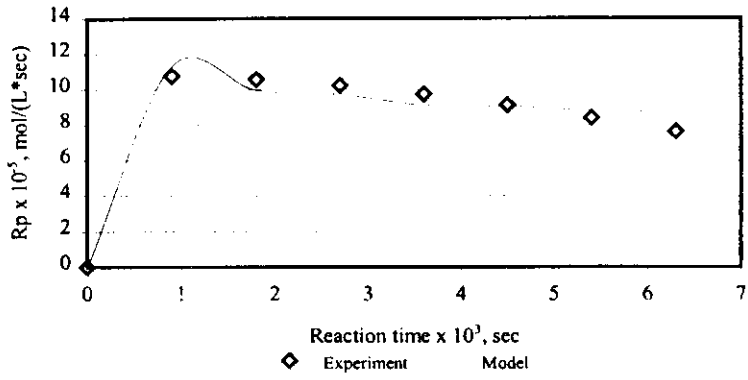


(ง)

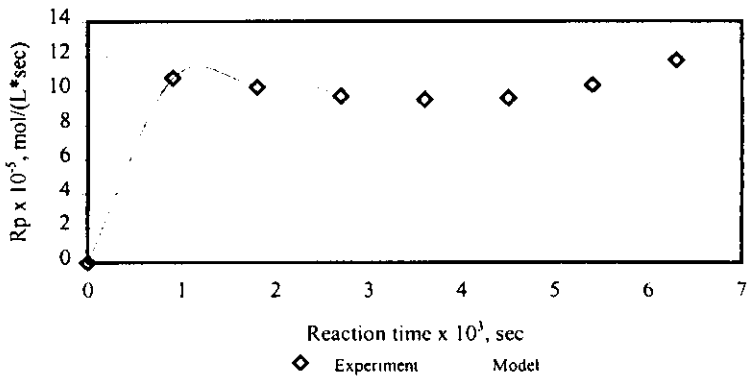
ภาพ 5.40 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่างๆ
 (ก) 0.009 โมล/ลิตร (ข) 0.016 โมล/ลิตร (ค) 0.022 โมล/ลิตร (ง) 0.031 โมล/ลิตร

จากภาพ 5.40 พบว่าค่าของอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ค่าของ A และ B ที่ได้จากแต่ละความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นนั้นไม่เหมือนกัน อย่างไรก็ตาม ค่าของ A นั้นอยู่ในช่วงแคบๆ นั่นคือ $8.36 \times 10^{-4} - 9.21 \times 10^{-4}$ ทำให้สรุปได้ว่าค่าของ A นั้นไม่น่าจะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น แต่มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 5.10.1 สำหรับค่า B นั้นพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายของอนุมูลอิสระ หรือพอลิเมอร์ที่กำลังเจริญเติบโตไปยังตัวเริ่มต้นที่หลงเหลืออยู่ในปฏิกิริยา (สมการ 6a-6c ตารางที่ 5.1) ซึ่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถที่จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น และแข่งขันกับปฏิกิริยาการเริ่มต้นของการพอลิเมอไรเซชัน

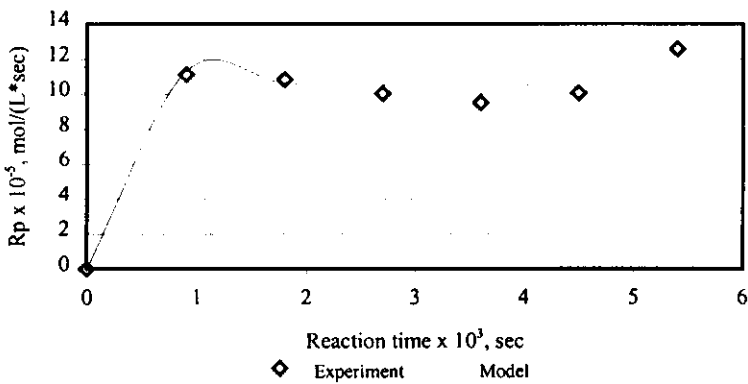
5.10.5 การแปรอุณหภูมิของปฏิกิริยา



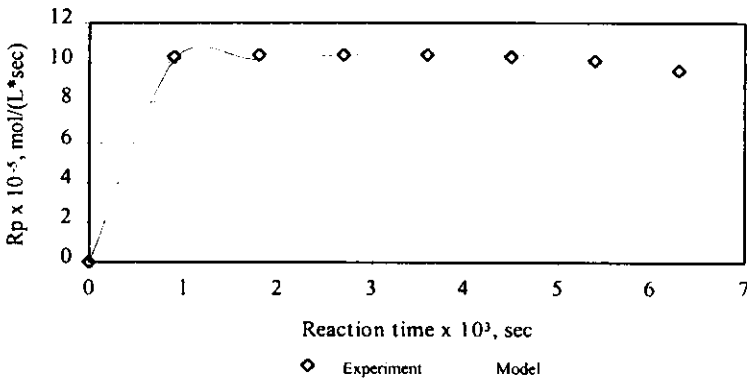
(ก)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพ 5.41 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิการพอลิเมอไรเซชันต่างๆ
(ก) 30°C (ข) 40°C (ค) 50°C (ง) 55°C

ภาพ 5.41 ในแต่ละอุณหภูมิของปฏิกริยานั้น การทำนายอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันนั้นสามารถทำนายได้ใกล้เคียงกับการทดลองมาก โดยที่ค่าของ A และ B ซึ่ง จากสมการที่ 5.15 นั้นจะเห็นว่าแปรผันกับอุณหภูมิของปฏิกริยา และจากการทดลองก็พบว่าค่า A และ B ก็ จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวนี้สอดคล้องกันกับที่ Arrhenius ได้ แสดงไว้ว่าค่าคงที่ของปฏิกริยาจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น (Fogler, 1992)

สำหรับพารามิเตอร์ A นั้น ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ เตตระเอธิลีนเพนตามีน (TEPA) และควินไฮโดรเปอร์ออกไซด์นั้นจะถูกแทนที่ ดังแสดง

$$A = (k_p/k_t)^{0.5} k_p [P][TEPA]^{0.5} [CHP]^{0.5} / (k_{IM} \sigma)$$

ให้ $[P] = 5.49$ โมล/ลิตร, $[TEPA]$ และ $[CHP] = 0.02$ โมล/ลิตร จะได้

$$A/0.1098 = (k_p/k_t)^{0.5} k_p / (k_{IM} \sigma)$$

ให้ $K_{app} = A/0.1098$ ดังนั้น

$$K_{app} = A/0.1098 = (k_p/k_t)^{0.5} k_p / (k_{IM} \sigma) \quad (5.17)$$

จากสมการของ Arrhenius

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}(1/T)$$

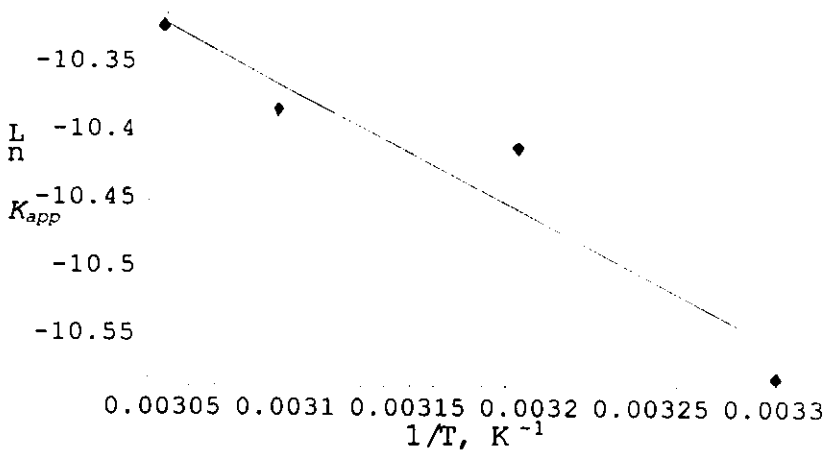
แทน k ด้วย K_{app} จะได้

$$\ln K_{app} = \ln A - \frac{E_a}{R}(1/T) \quad (5.18)$$

สมการที่ 5.18 จะใช้เพื่อที่จะหาความสัมพันธ์ระหว่าง K_{app} และอุณหภูมิ ตัวแปร Preexponential หรือ Frequency factor (A) และ Activation energy (E_a) สำหรับ K_{app} . ถูกหาโดยใช้การวิเคราะห์ความสัมพันธ์เชิงเส้นได้ดังสมการที่ 5.19

$$\ln[K_{app}] = -7.45836 - 938.408/T \quad (\text{โดย R squared} = 0.915) \quad (5.19)$$

ดังนั้น Frequency factor (A) = 5.77×10^{-4} และ Activation energy (E_a) = 1864.62 cal/mol



ภาพ 5.42 $\ln[K_{app}]$ และ $1/T$.

สำหรับค่าของ B พบว่าเพิ่มขึ้นแต่ไม่เป็นไปตามสมการของ Arrhenius ซึ่งอาจจะเกิดจากการที่ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย การกักขัง และการปลดปล่อยนั้น เปลี่ยนแปลงไม่เหมือนกันในแต่ละอุณหภูมิทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ใช้ในค่า B เพิ่มขึ้นกับอุณหภูมิโดยไม่เป็นไปตามสมการของ Arrhenius