

ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ต้นฉบับส่งตีพิมพ์ใน วารสารวิจัย มข.

1. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ต้นแบบ

Preparation of Grafted Natural Rubber with Polyacrylonitrile in Pilot Reactor

2. สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ต้นแบบ

Optimum Conditions for Preparation of Natural Rubber Grafted with Polyacrylonitrile in Pilot Reactor

การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ต้นแบบ

Preparation of Grafted Natural Rubber with Polyacrylonitrile in Pilot Reactor

จรัญ บุญกาญจน์ (Charun Bunyakan)^{1*}

เสกสรรค์ พุ่มขจร (Sekson Poomkajorn)²

ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ (Pairote Klinpituksa)³

จันทิมา ชั่งสิริพร (Juntima Chungsiriporn)⁴

จูไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ (Jurivan Ratanapisit)⁵

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติเป็นสินค้าเศรษฐกิจสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทยที่สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย เช่น ท่อ ดุงมือยาง และยางรถยนต์ เป็นต้น แต่ข้อจำกัดของการใช้ยางธรรมชาติคือ มีความทนทานต่อน้ำมันปิโตรเลียมและตัวทำละลายไม่มีขั้วต่ำ จึงไม่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องสัมผัสกับน้ำมันหรือตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติการทนน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วของยางธรรมชาติโดยศึกษาผลของตัวแปรดำเนินการในปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการกราฟต์ และร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและใน โทลูอีน ผลการศึกษาชี้ชัดว่าสามารถเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ในปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบได้อย่างมีประสิทธิภาพ และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สามารถลดร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและใน โทลูอีน (เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ) ลงได้ ประมาณ 2.69 และ 1.86 เท่าตามลำดับ

คำสำคัญ : กราฟต์โคพอลิเมอร์,ยางธรรมชาติ, พอลิอะคริโลไนไตรล์, ปฏิกรณ์ต้นแบบ

¹รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

²นักศึกษาระดับปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

³รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

⁴ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*corresponding author

Abstract

Natural rubber (NR) is one of the most important economic products of Thailand. Therefore, it was employed to produce many products such as tubes, rubber gloves and tires. The limitation of usage of natural rubber is that it has low resistance to petroleum oil and non-polar solvents. Thus it could not apply to any application that has to contact with oil or non-polar solvent. The objectives of the reasearch were to improve petroleum oil and non-polar solvent resistance of natural rubber by studying the influence of the operating parameters on final conversion, grafting efficiency, grafting percentage and petroleum oil and non-polar solvent resistance of grafted natural rubber with polyacrylonitrile. The study confirms that the preparation of grafted natural rubber with polyacrylonitrile was efficiently achieved and the grafted natural rubber with polyacrylonitrile can reduce the percentage of swelling in toluene and diesel oil , as compared to natural rubber, by a factor of 2.69 and 1.86, respectively.

Key words : pilot reactor, polyacrylonitrile, natural rubber , mixing speed

1. บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นสินค้าเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์จะเกิดการบวมพองในน้ำมันปิโตรเลียมและในตัวทำละลายไม่มีขั้วทำให้ไม่สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้งานที่ต้องสัมผัสกับน้ำมันหรือตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ เพื่อเพิ่มมูลค่าและเพิ่มการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติให้มากขึ้น จึงจำเป็นต้องหาแนวทางปรับปรุงคุณสมบัติการทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมและตัวทำละลายไม่มีขั้วของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น โมเลกุลยางธรรมชาติสามารถคิดแปลงโดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรซ์แบบบล็อกและกราฟต์กับมอนอเมอร์หลายชนิด เช่น สไตรีน อะครีโลไนไตรล์ กรดเมทาคริลิก และ เมทิลเมทาครีเลต เป็นต้น (เจริญ และ คณะ, 2543; Ceresa, 1973; Campbell, 1988; Oliveira *et al.*, 2005) ในการปรับปรุงยางธรรมชาติให้มีสมบัติด้านการทนน้ำมันที่คืนันเนื่องจากยางธรรมชาติมีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ทำให้ต้องใช้วิธีการกราฟต์โคพอลิเมอไรเซชัน และมอนอเมอร์ที่จะนำมาเกาะติดบนโมเลกุลยาง คือ อะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูง จะทำให้ยางธรรมชาติสามารถทนน้ำมันได้ดีขึ้น แม้ว่าจะมีรายงานผลการศึกษากการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิอะครีโลไนไตรท์ไว้ก่อนหน้านี้ (Bunyakan and Phumnok, 2005a; Bunyakan and Phumnok, 2005b) แต่เป็นเพียงการศึกษาในปฏิกรณ์ขนาดห้องปฏิบัติการ ปริมาตร 2 ลิตร จึงจำเป็นต้องศึกษาเพิ่มเติมในปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบก่อนการนำไปสู่การขยายขนาดเชิงพาณิชย์หรือขนาดอุตสาหกรรมต่อไป การวิจัยนี้แตกต่างไปจากงานวิจัยที่มีรายงานไว้ก่อนหน้านี้คือการศึกษากการกราฟต์โคพอลิเมอรัของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์แบบกึ่งแบทช์ขนาดต้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร ซึ่งเป็นการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอรัของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ที่สุดที่เคยมีการศึกษา มา ซึ่งนอกจากจะได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอรัในปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบนี้แล้วยังแสดงถึงความเป็นไปได้ในการขยายขนาดการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอรัของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรท์จากปฏิกรณ์ขนาดห้องปฏิบัติการเป็นปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบอีกด้วย

2. อุปกรณ์ และวิธีวิจัย

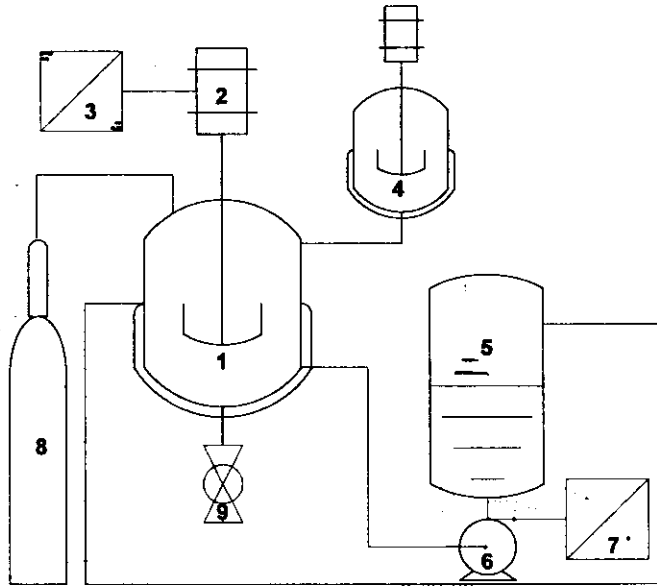
2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HA latex) มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์ (Chana Concentrate Latex, Co., Ltd., Thailand.), อะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ (Acrylonitrile monomer) ความบริสุทธิ์ 99.0% ใช้พาราไฮโดรควิโนน (p-Hydroquinone) เป็นตัวรักษาความเสถียร (Fluka Co. Ltd.), กิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide) ความบริสุทธิ์ 80.0% (Sigma Co., Ltd.), เตตระเอทิลีนเพนตามีน (Tetraethylene pentamine) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Fluka Co., Ltd.), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Merck Co., Ltd.), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Merck Co., Ltd.), กรดลอริก (Lauric acid, Tawan Thai Chemical Co. Ltd.), แคลเซียมไนเตรด (Calcium nitrate, Tawan Thai Chemical Co. Ltd.), ปิโตรเลียมอีเทอร์ (Petroleum ether) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ความบริสุทธิ์ 99.5% (Riedel-de Haen Co., Ltd.),

ไดเมทิล ฟอร์มมาไมด์ (Dimethyl formamide) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ความบริสุทธิ์ 99.5% (Lab-Scan Asia Co. Ltd.) และ น้ำกลั่น

2.2 อุปกรณ์

1. ถึงอุปกรณ์แบบกึ่งแบบทฤษฎีขนาดต้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร พร้อมระบบควบคุมความเร็วรอบของใบกวน และระบบอุณหภูมิของสารทำปฏิกิริยา โคอะแกรมแสดงถึงอุปกรณ์และอุปกรณ์ประกอบต่างๆแสดงดังภาพประกอบที่ 1



ภาพประกอบที่ 1 โคอะแกรมของชุดอุปกรณ์ขนาดต้นแบบสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ : 1. ถึงปฏิกรณ์หลักปริมาตร 50 ลิตร 2. มอเตอร์ปรับความเร็วรอบได้ 3. ตัวควบคุมความเร็วรอบของมอเตอร์ 4. ถึงมอดูเมอร์ 5. ถึงน้ำร้อน 6. ปั๊ม 7. ตัวควบคุมปั๊ม 8. ถึงไนโตรเจน และ 9. วาล์วสำหรับปล่อยผลิตภัณฑ์

2. ชุดสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย แบบ Soxhlet และ

3. เครื่องวิเคราะห์สเปกโตรสโกปี FTIR (FTIR spectroscopy) (รุ่น Hyper IR, Shimadzu Ltd., Japan.)

2.3 การเตรียมอะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

การเตรียมอะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์ เป็นขั้นตอนของการกำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยาออกจากมอนอเมอร์ ซึ่งทำได้โดยการสกัดมอนอเมอร์ด้วยไซโตลิมโซครอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จำนวน 2 ครั้ง หลังจากนั้นจึงนำมอนอเมอร์ที่ได้ไปสกัดด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดไซโตลิมโซครอกไซด์ออกจากมอนอเมอร์ แล้วใช้ไซโตลิมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำเติมลงไปเพื่อคูดน้ำที่ตกค้างอยู่ในมอนอเมอร์ออกก่อนนำมอนอเมอร์ที่ได้ไปทำการกลั่นแบบธรรมดาในช่วงจุดเดือดของอะครีโลไนไตรท์ (75-78 °C) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นคืออะครีโลไน

ไตรหมอนอเมอร์ที่ปราศจากตัวยับยั้งซึ่งต้องนำมอนอเมอร์ที่กลั่นได้นี้ไปเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยตัวเอง

2.4 ปฏิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน

ปฏิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรล์ในไตรท์ดำเนินการในปฏิริยาขนาดต้นแบบ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรล์ ตัวแปรอิสระที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเร็วรอบในการกวนผสม (V_{mix} , rpm) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ([M], % by mol) ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิริยา ([I], mmol/L) ส่วนตัวแปรตามที่ศึกษาประกอบด้วย ร้อยละการเปลี่ยน (conversion, %) ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (grafting efficiency, %) ร้อยละการกราฟต์ (grafting percentage, %) และร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอิน (%swelling)

การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรล์ ในปฏิริยาต้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร เริ่มด้วยการเตรียมสารผสมในถังปฏิริยาหลัก โดยการเติมน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง ที่มีเนื้อยางแห้ง ร้อยละ 60 และน้ำกลั่นลงในถังปฏิริยาหลักแล้วกวนสารผสมทั้ง 2 ให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการพ่นก๊าซไนโตรเจนลงไปในสารผสมข้างต้นเป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนออกจากสารผสม จากนั้นจึงเติมเตตระเอธิลีนเพนตามีนลงในสารผสมและทำการกวนผสมด้วยความเร็วรอบต่ำ เพื่อให้สารผสมเข้ากันดีพร้อมกับให้ความร้อนกับสารผสมดังกล่าวจนมีอุณหภูมิ 50°C ก็จะได้สารผสมในถังปฏิริยาหลักที่พร้อมจะทำปฏิริยา จึงทำการเตรียมสารผสมในถังมอนอเมอร์โดยการเติมอะครีโลไนไตรล์ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 30% โฟแคส เข็มลดเรต และน้ำกลั่น ลงในถังมอนอเมอร์ ปริมาตร 5 ลิตร กวนสารผสมดังกล่าวให้เข้ากันดีเป็นเวลา 30 นาที เมื่อได้สารผสมในถังปฏิริยาหลักและสารผสมในถังมอนอเมอร์เรียบร้อยแล้ว จึงเริ่มปฏิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยทำการป้อนสารผสมในถังมอนอเมอร์ เข้าสู่ถังปฏิริยาหลักอย่างต่อเนื่องและหมดในเวลา 90 นาที จากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินต่อไปอีก 90 นาที โดยในช่วง 90 นาทีหลังนี้จะทำการเก็บตัวอย่างสารทำปฏิริยาจากถังปฏิริยาทุกๆ 30 นาทีเพื่อนำไปวิเคราะห์หาคุณสมบัติต่าง ๆ ต่อไป สภาวะที่ใช้ในการทดลองเพื่อศึกษาผลของความเร็วรอบ ผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิริยา ต่อร้อยละการเปลี่ยน ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการกราฟต์ และร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอิน แสดงดังตารางที่ 1

2.5 การวิเคราะห์หาสมบัติการกราฟต์

การหาสมบัติการกราฟต์โดยใช้วิธีการสกัด (Soxhlet extraction)

การหาสมบัติการกราฟต์ของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ หาได้โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ Soxhlet (soxhlet extraction) การสกัดเริ่มต้นโดยชั่ง และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนของกราฟต์โคพอลิเมอร์แห้งที่เตรียมได้ (A) ใส่ลงไปในชุดสกัดทำการสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเธอร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดยางธรรมชาติที่ไม่ได้กราฟต์ออก หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40°C นำไปชั่งและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน (B) หลังจากนั้นนำ

กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ซั่งน้ำหนักที่แน่นอนแล้วไปสกัดโดยใช้ไดเมซิลฟอร์มาไมด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดเอาพอลิอะคริโลไนไตรล์ (PAN) ที่ไม่ได้กราฟต์ออก แล้วนำไปอบอุณหภูมิ 40 °C นำไปซั่ง และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน (C) โดยที่ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting Efficiency, %) และร้อยละการกราฟต์ (Grafting percentage, %) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 1 และ 2 ดังนี้

$$\text{Grafting Efficiency} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์หลังการสกัด (C)}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์ก่อนการสกัด (A)}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Grafting percentage} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์หลังการสกัด (C)}}{\text{น้ำหนักของยางแห้ง}} \times 100 \quad (2)$$

การวิเคราะห์การกราฟต์ด้วยวิธีทางสเปกโตรสโคปี โดยเครื่อง *Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)*

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลาย มาทำเป็นแผ่นพอลิเมอร์บาง โดยการอัดเข้าที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 10 นาที แล้วตัดแผ่นดังกล่าวให้เป็นแผ่นตัวอย่างขนาดกว้าง 10 มม. ยาว 50 มม. จำนวน 2 ชิ้น นำแผ่นตัวอย่าง ดังกล่าวไปประกบกับ KRS-5 crystal แล้วใส่ในชุด variable angle ATR จากนั้นจึงใส่ชุดดังกล่าวลงใน FTIR spectroscopy เพื่อทำการวิเคราะห์สเปกตรัมของกราฟต์โคพอลิเมอร์

ตารางที่ 1 แสดงสภาวะการทดลองสำหรับศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของอะคริโลไนไตรท์โคบนยางธรรมชาติในปฏิกรณ์ขนาดดันแบบ ที่อุณหภูมิ 50 °C

การทดลองที่	V_{mix} (rpm)	R_M (%mol)	[I] (mmol/L)
1	280	13	23
2	340	13	23
3	376	13	23
4	400	13	23
5	340	5	23
6	340	17	23
7	340	20	23
8	340	13	5
9	340	13	33
10	340	13	40

2.5 ร้อยละการเปลี่ยน

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สุ่มออกมาจากถังปฏิกรณ์ที่เวลาต่าง ๆ ปริมาตร 10 มล. ใส่ในงานแก้ว ทำการเติม 10 % w/v แคลเซียมไนเตรด ปริมาณ 20 มล. ลงในกราฟต์โคพอลิเมอร์ เพื่อให้กราฟต์โคพอลิเมอร์จับตัวเป็นแผ่นบาง เมื่อการจับตัวสมบูรณ์แล้ว นำแผ่นยางที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัดส่วนที่ไม่ใช่ยางออก จากนั้นจึงนำแผ่นยางไปอบในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40°C ความดัน 2.5 mmHg เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และเก็บไว้ในตู้ดูดความชื้นอีก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงชั่งน้ำหนัก โดยใช้เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนได้จากสมการที่ 3

$$\% \text{Conversion} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์แห้ง}}{\text{น้ำหนักยางแห้ง} + \text{น้ำหนักของอะครีโลไนไตรล}} \times 100 \quad (3)$$

2.6 การศึกษาการทนต่อน้ำมันปิโตรเลียม และตัวทำละลายไม่มีขั้ว

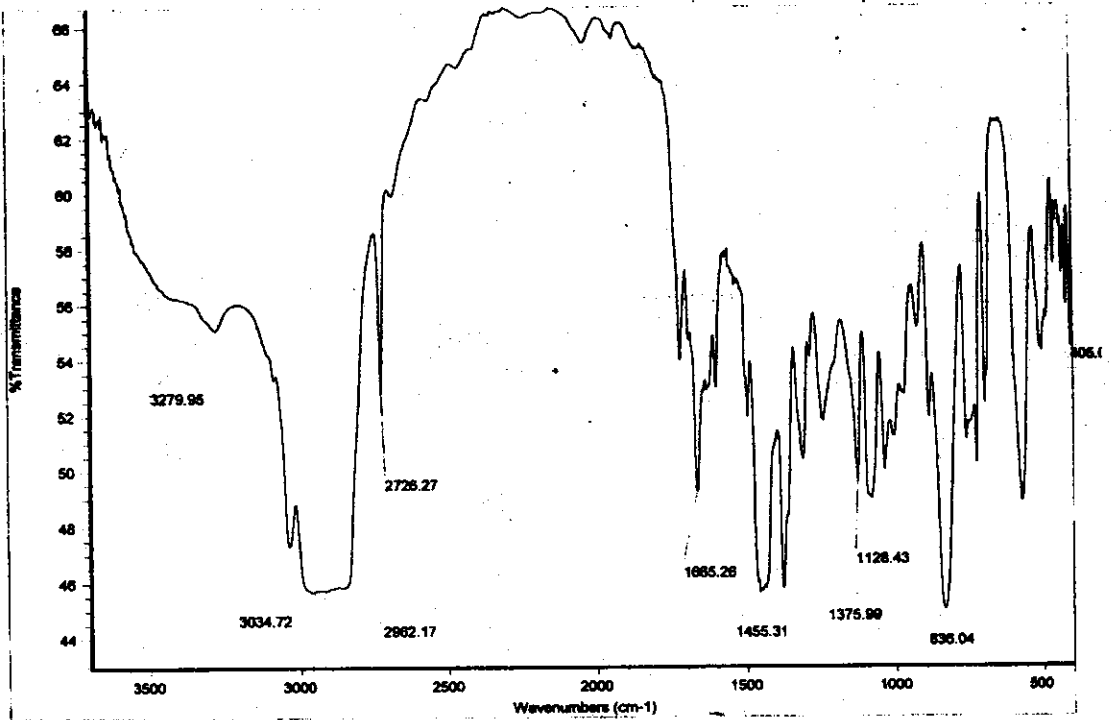
การศึกษาการทนต่อน้ำมันดีเซล และ โทลูอิน ตามมาตรฐาน ASTM D 471-98e1 ทำโดยนำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มาทำการจับตัวและเตรียมให้เป็นแผ่น โดยใช้วิธีเดียวกับการหาร้อยละการเปลี่ยนที่กล่าวถึงข้างต้น จากนั้นจึงนำแผ่นยางที่แห้งสนิทแล้วไปตัดเป็นชิ้นทดสอบขนาด 2 ซม. x 2 ซม. จำนวน 3 ชิ้น และวัดขนาดในมิติความกว้าง ความยาว และความหนา ก่อนทดสอบซึ่งจะแทนด้วย L_0 , W_0 และ T_0 ตามลำดับ หลังจากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในตัวทำละลายที่ต้องการทดสอบ (น้ำมันดีเซล หรือ โทลูอิน) ปริมาตร 20 มล. ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดแล้วจึงนำชิ้นทดสอบออกจากสารละลาย ทำให้แห้งและนำชิ้นทดสอบมาวัดขนาดในมิติความยาว ความกว้าง และความหนา อีกครั้ง ซึ่งจะแทนด้วย L , W และ T ตามลำดับ จากข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาร้อยละการบวมพองของชิ้นตัวอย่างได้จากสมการที่ 4

$$\% \text{การบวมพอง} = \frac{L \times W \times T}{L_0 \times W_0 \times T_0} \times 100 \quad (4)$$

3. สรุปและวิจารณ์ผลการวิจัย

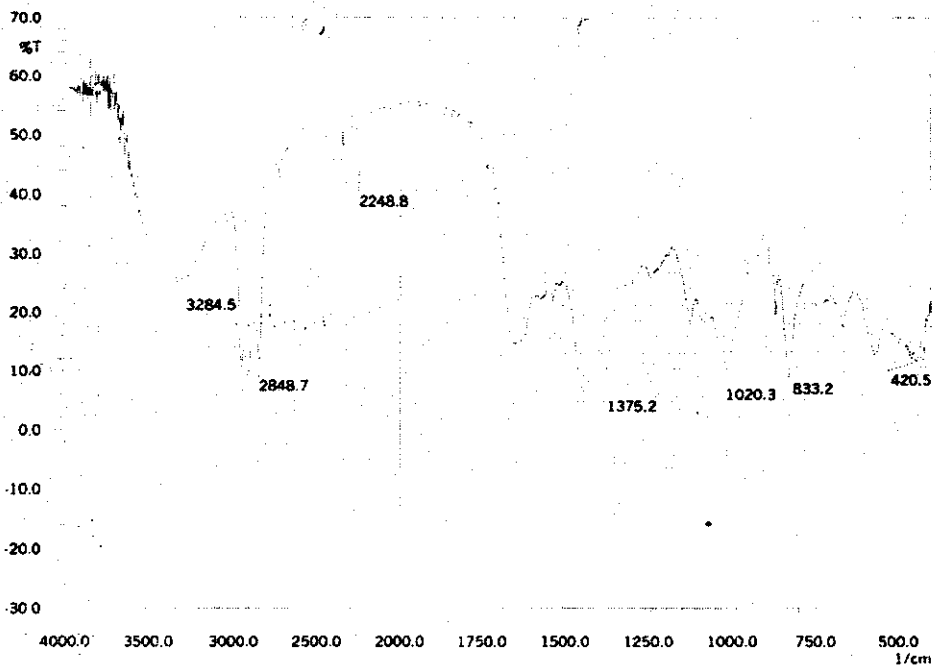
3.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติและของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรล์

แถบการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติที่วัดโดยเครื่อง FT-IR แสดงดังภาพประกอบ 2 พบว่าแถบการดูดกลืนแสงของหมู่แสดงสมบัติของยางธรรมชาติมีหมู่ที่สำคัญ คือ =CH Stretching ที่ 3034.72 cm^{-1} , C-H Stretching of $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2$ ที่ 2962.17 cm^{-1} , C=C Stretching in cis-RCH=CHR ที่ 1665.26 cm^{-1} และ C-H Bending of CH_3 ที่ 1375.99 cm^{-1} ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ พิมพ์จิตร และวัชรินทร์ (2542)



ภาพประกอบที่ 2 แสดงแถบการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติที่ได้จากเครื่อง FT-IR

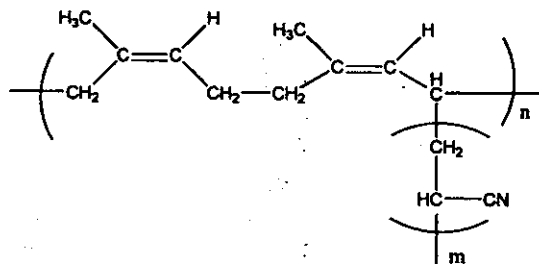
แถบการดูดกลืนแสงของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์ที่วัดโดยเครื่อง FT-IR แสดงดังภาพประกอบ 3 พบว่าในส่วนของยางธรรมชาติมีหมู่ที่สำคัญ คือ =CH Stretching ที่ 3020 cm^{-1} , C-H Stretching of CH_3 and $-\text{CH}_2$ ที่ $2990\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ และ C-H Bending of CH_3 ที่ 1380 cm^{-1} และในส่วนของแถบดูดกลืนแสงของหมู่ไนไตรล์นั้นจะแสดงแถบที่เป็นลักษณะเฉพาะของ $\text{C}\equiv\text{N}$ Stretching ซึ่งมีความเข้มต่ำถึงปานกลางของอะซิฟาติกไนไตรล์ที่ $2300\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ แสดงให้เห็นว่าในโครงสร้างของยางธรรมชาติมีหมู่ไนไตรล์เกาะติดอยู่ในโมเลกุล แถบการดูดกลืนแสงของหมู่แสดงสมบัติที่สำคัญของยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์ เปรียบเทียบได้ดังแสดงในตารางที่ 2 และจากการพิสูจน์โครงสร้างของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์นั้น สามารถทำนายสูตรโครงสร้างที่เป็นไปได้ของโมเลกุลของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4



ภาพประกอบที่ 3 แสดงแถบการดูดกลืนแสงของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะคริโลไนไตรล์ที่ได้จากเครื่อง FT-IR

ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบแถบการดูดกลืนแสงของยางธรรมชาติกับของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์

Functional Groups	Wavenumber (cm ⁻¹)	
	Natural rubber	NR-g-PAN
=CH Stretching	3034.72	3284.50
C-H Stretching of CH ₃ and -CH ₂	2962.17	2848.70
C-H Bending of CH ₃	1375.99	1375.20
C-H Wagging	836.04	833.20
C≡N Stretching	-	2248.80

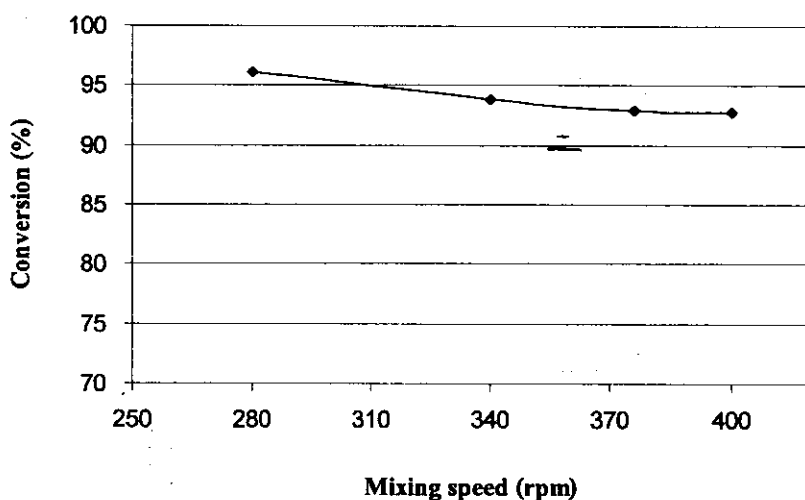


ภาพประกอบที่ 4 สูตร โครงสร้างที่เป็นไปได้ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์

3.2 อิทธิพลของความเร็วยรอบในการกวนผสม

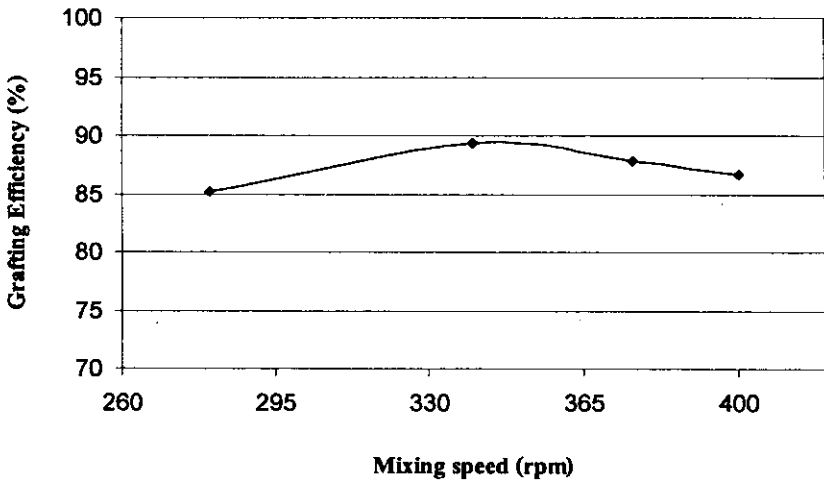
ในส่วนนี้จะอภิปรายผลของของความเร็วยรอบในการกวนผสมที่มีต่อ ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการกราฟต์ และร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ในน้ำมันดีเซลและในโทลูอีน

ภาพประกอบ 5 แสดงผลของความเร็วยรอบในการกวนผสมต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ จากภาพประกอบ 5 พบว่าการเพิ่มความเร็วยรอบในการกวนผสมทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาลดลงเพราะการเพิ่มความเร็วยรอบในการกวนจะเพิ่มความสามารถในการละลายของมอนอเมอร์ในน้ำ ซึ่งจะกีดกันการเกิดไมเซลล์ และส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรท์เกิดเป็นพอลิอะครีโลไนไตรท์มากกว่าการกราฟต์ลงบนยางธรรมชาติ ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนซึ่งคิดเฉพาะการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาของอะครีโลไนไตรท์ไปเป็นพอลิอะครีโลไนไตรท์ที่กราฟต์ลงบนยางธรรมชาติเท่านั้นร้อยละการเปลี่ยนจึงมีค่าลดลงกับความเร็วยรอบในการกวนซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Ramirez et al. (2005)



ภาพประกอบที่ 5 อิทธิพลของความเร็วยรอบในการกวนผสมต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $R_m = 13\%$ and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

ภาพประกอบที่ 6 แสดงผลของความเร็วยรอบในการกวนผสมต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์พบว่า ประสิทธิภาพในการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเร็วยรอบที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่งก่อนที่จะลดลงกับความเร็วยรอบที่เพิ่มขึ้น การกวนผสมด้วยความเร็วยรอบที่สูงขึ้นในช่วงแรกส่งเสริมให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงขึ้นเพราะการกวนด้วยความเร็วยรอบที่เหมาะสมนั้นสนับสนุนให้มีการถ่ายโอนมวลของมอนอเมอร์จากอนุภาคของมอนอเมอร์ไปยังอนุภาคของพอลิเมอร์ได้เร็วขึ้น แต่เมื่อความเร็วยรอบในการกวนผสมเพิ่มสูงกว่า 340 rpm จะเพิ่มความสามารถในการละลายของมอนอเมอร์ในน้ำ ซึ่งจะกีดกันการเกิดไมเซลล์ และส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรท์เกิดเป็นพอลิอะครีโลไนไตรท์มากกว่าการกราฟต์ ประสิทธิภาพในการกราฟต์จึงลดลง

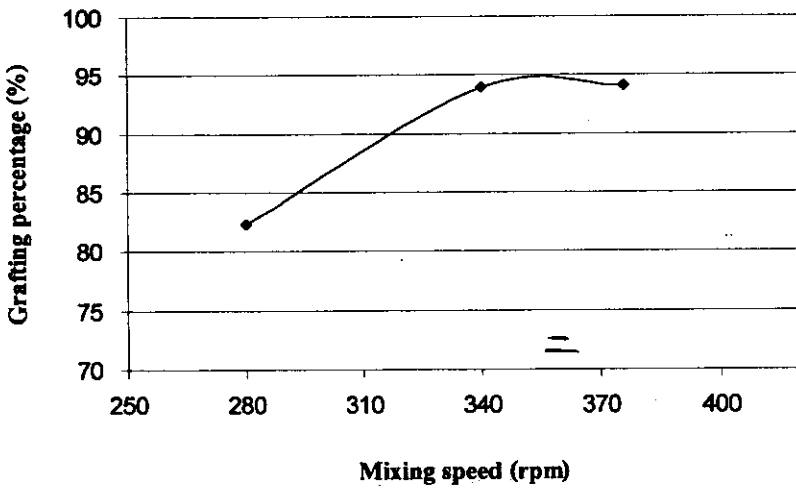


ภาพประกอบที่ 6 อธิบายผลของความเร็วรอบในการควบคุมต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $R_m = 13\%$ and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

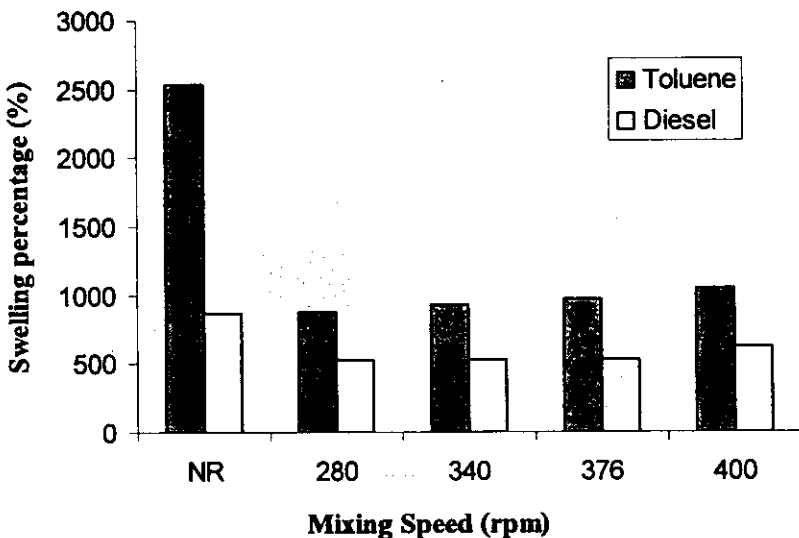
ภาพประกอบที่ 7 แสดงผลของความเร็วรอบต่อร้อยละการกราฟต์ของพอลิอะคริโลไนไตรท์ ซึ่งแสดงถึงร้อยละของโมเลกุลของพอลิอะคริโลไนไตรท์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ พบว่าการเพิ่มความเร็วรอบทำให้ร้อยละการกราฟต์มีค่าสูงขึ้น จนถึงความเร็วรอบค่าหนึ่งร้อยละการกราฟต์ก็จะคงตัวไม่ขึ้นอยู่กับความเร็วรอบอีกต่อไป สนับสนุนการอธิบายผลของความเร็วรอบต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์คือการเพิ่มความเร็วรอบส่งเสริมการถ่ายโอนมวลทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ประสิทธิภาพการกราฟต์และร้อยละการกราฟต์สูงขึ้น แต่เมื่อความเร็วรอบสูงถึงจุดหนึ่งการเกิดปฏิกิริยาไม่ได้ถูกควบคุมด้วยกระบวนการถ่ายโอนมวลอีกต่อไป แม้จะมีอะคริโลไนไตรท์ส่วนหนึ่งไปเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพในการกราฟต์ลดลงแต่ก็มีปริมาณเพียงพอที่จะครอบคลุมลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติ ดังนั้นร้อยละการกราฟต์ยังคงสูงและไม่ขึ้นอยู่กับความเร็วรอบในการควบคุมอีกต่อไป ดังภาพประกอบ 7

ภาพประกอบ 8 แสดงผลของความเร็วรอบในการควบคุมต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอีน พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วรอบในการควบคุมโดยเฉพาะในช่วงที่ความเร็วรอบสูงๆนั้น ค่าร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ในน้ำมันดีเซลและในโทลูอีนไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก ทั้งนี้เพราะการทนต่อการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซลและในโทลูอีนขึ้นอยู่กับปริมาณของพอลิอะคริโลไนไตรท์ที่กราฟต์ลงบนโซ่ของยางธรรมชาติ ผลการศึกษาที่ความเร็วรอบสูงๆซึ่งให้ร้อยละการกราฟต์คงตัวที่ประมาณร้อยละ 95 ส่งผลให้ร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ทั้งในน้ำมันดีเซลและในโทลูอีนในช่วงของความเร็วรอบนี้ไม่เปลี่ยนแปลงกับความเร็วรอบ ส่วนที่ความเร็วรอบต่ำคือ 280 rpm จะมีความต้านทานต่อการบวมพองในน้ำมันดีเซลและในโทลูอีนต่ำกว่าที่ความเร็วรอบสูงเล็กน้อยซึ่งสอดคล้องกับร้อยละการกราฟต์ที่มีค่าต่ำสุดที่ความเร็วรอบนี้เช่นกัน นอกจากนี้ผลการทดสอบการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอีน แสดงให้เห็นว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์

ลิเธครีโตน ไครล์สามารถทนต่อตัวทำละลายไม่มีขั้วและน้ำมันปิโตรเลียมได้ดีกว่ายางธรรมชาติ จากการที่ศึกษาผลของความเร็วยกในการกวนผสมต่อสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติพบว่าความเร็วยกในการกวนที่เหมาะสมคือ 340 rpm ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์และร้อยละการกราฟต์ที่เหมาะสม และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติการทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ดีที่สุดคือสามารถลดร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและในโทลูอินเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ลงได้ประมาณ 1.62 และ 2.67 เท่า ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 7 อิทธิพลของความเร็วยกในการกวนผสมต่อร้อยละการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, $R_m = 13\%$ and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

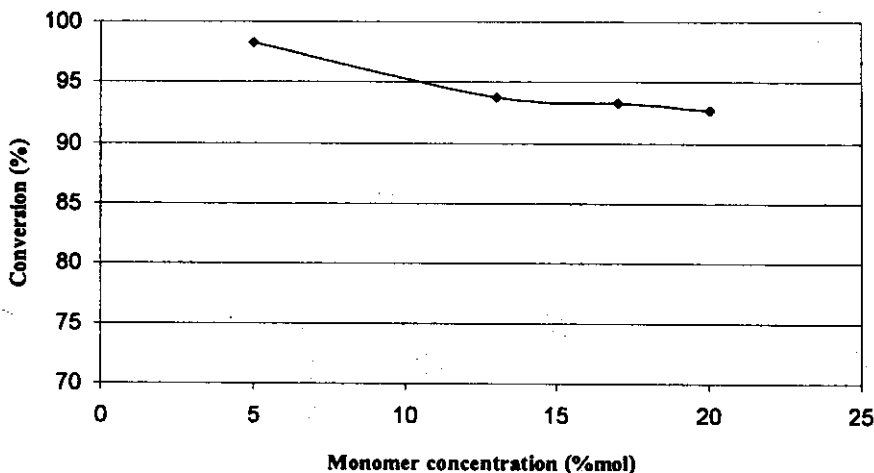


ภาพประกอบที่ 8 อิทธิพลของความเร็วรอบในการกวนผสมต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรล์ ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอิน ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R_{\text{m}} = 13\%$ and $[I]_0 = 23\text{ mmol/L}$)

3.2 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์

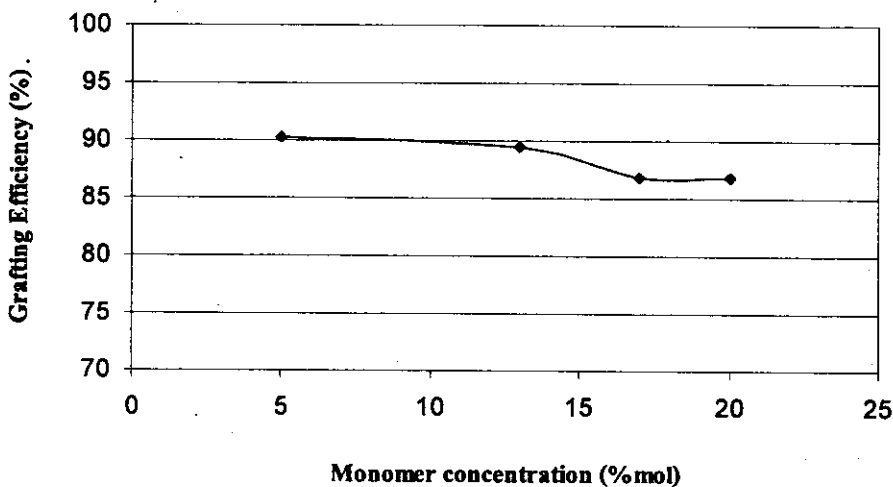
ในหัวข้อนี้จะอภิปรายผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการกราฟต์ และร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและโทลูอินของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะคริโลไนไตรท์

ภาพประกอบ 9 แสดงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (ในรูปร้อยละ โดยโมล) ทั้งนี้เพราะเมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงขึ้น โดยที่กำหนดให้เวลาการป้อนเท่าเดิมทำให้อัตราการป้อนของมอนอเมอร์เข้าสู่ปฏิกรณ์สูงขึ้น จนปฏิกิริยาการกราฟต์ไม่สามารถที่จะใช้มอนอเมอร์ได้หมดในทันที เมื่อมอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันไม่ทัน จึงสามารถปฏิกิริยาอื่นๆ เช่น ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาการพอลิเมอร์ไรเซชันของอะคริโลไนไตรท์เกิดเป็นพอลิอะคริโลไนไตรท์ ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย และแข่งขันกับปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันได้ ดังนั้นจึงทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนลดลง นอกจากนี้แล้วเนื่องจากอะคริโลไนไตรท์ เป็นมอนอเมอร์ที่มีสมบัติที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) เมื่อหลงเหลืออยู่ในปฏิกรณ์มาก ก็จะดึงเอาน้ำที่ห่อหุ้มอนุภาคของยางไว้จนน้ำที่ห่อหุ้มนั้นเหลืออยู่น้อย เมื่อยางจึงแข็งกลับกันได้มากขึ้นจึงมีความหนืดสูงขึ้นมาก และพอลิอะคริโลไนไตรท์ที่มีขนาดโมเลกุลสั้นๆที่เกิดจากปฏิกิริยาการพอลิเมอร์ไรเซชันของอะคริโลไนไตรท์ สามารถละลายน้ำได้ จะเป็นตัวแกนหลักในการให้เม็ดยางเข้ามาเกาะกัน ทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการกราฟต์ของพอลิอะคริโลไนไตรท์บนยางธรรมชาติได้อีกทางหนึ่งด้วย ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนลดลงตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น โดยจะเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อความเข้มข้นสูงกว่าร้อยละ 13 โดยโมลดังภาพประกอบ 10 การลดลงของร้อยละการเปลี่ยนกับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของมอนอเมอร์สอดคล้องกับผลการศึกษานักวิจัยหลายท่านที่ได้ศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ในหลายๆระบบ (เจริญ, 2547; เจริญ และคณะ, 2543; Grigoryeva and Karger-Kocsis, 2000; Chauhan et al., 2000; Aggour and Abdel-Razik, 1999)



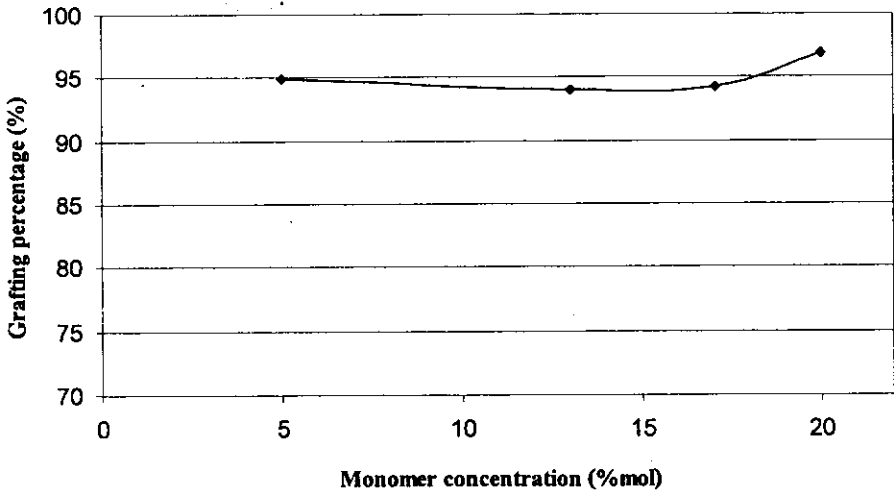
ภาพประกอบที่ 9 อิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

ภาพประกอบที่ 10 แสดงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อประสิทธิภาพการกราฟต์พบว่า ประสิทธิภาพการกราฟต์ลดลงกับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ การลดลงของประสิทธิภาพการกราฟต์กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการลดลงของร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาและสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกัน การลดลงของประสิทธิภาพการกราฟต์กับการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของมอนอเมอร์สอดคล้องกับงานวิจัยของนักวิจัยหลายท่าน (Kiatkamjornwong et al. 2002, Nakason et al. 2000, Chauhan et al. 2000, Kumar et al. 2002, Xu et al. 1999, Aggour et al. 1999)



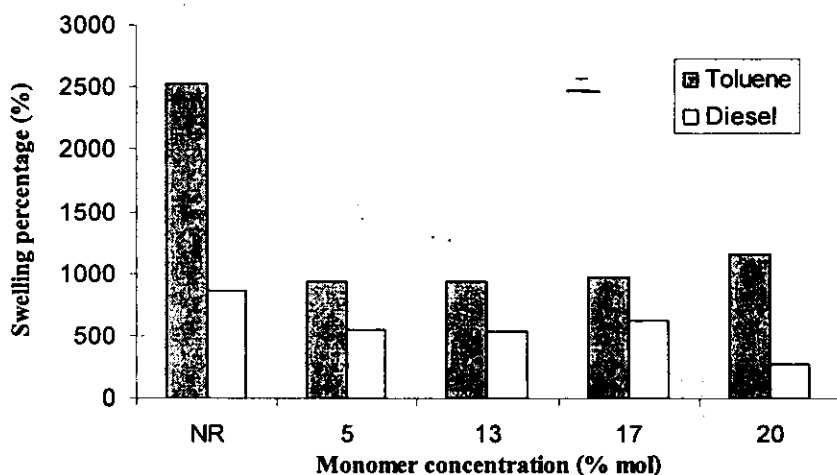
ภาพประกอบที่ 10 อิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

ภาพประกอบที่ 11 แสดงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละของการกราฟต์พบว่าในช่วงความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในช่วง ร้อยละ 5-17 โดยโมลนั้น ร้อยละการกราฟต์ประมาณได้ว่าคงที่ตลอดช่วงของความเข้มข้นดังกล่าว และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ให้สูงขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดย โมล จึงเห็นแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของร้อยละการกราฟต์กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ การเปลี่ยนของร้อยละการกราฟต์กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในสองช่วงสามารถอธิบายได้ดังนี้คือ ในช่วงที่ร้อยละการกราฟต์มีค่าคงที่นั้นแสดงว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้นในช่วงนี้ไม่สูงพอจึงที่เพิ่มจำนวนของพอลิอะคริโลไนไตรท์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติได้เพราะมอนอเมอร์ส่วนที่เพิ่มขึ้นในช่วงนี้ส่วนใหญ่สนับสนุนการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมไรเซชันซึ่งเพิ่มมากขึ้นตามความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงด้วยหลักฐานการลดลงของทั้งร้อยละการเปลี่ยนและประสิทธิภาพในการกราฟต์ดังที่ได้กล่าวถึงในหัวข้อที่ผ่านมา ดังนั้นจึงไม่มีมอนอเมอร์มากพอที่จะเอาชนะปฏิกิริยาเหล่านั้นทำให้ร้อยละการกราฟต์อยู่ในสถานะที่คงตัวหรือมีแนวโน้มจะลดลงเล็กน้อยดังภาพประกอบ 11 อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์เพิ่มสูงขึ้นเป็นร้อยละ 20 โดย โมล พบว่ามีการเพิ่มขึ้นของร้อยละการกราฟต์ในช่วงความเข้มข้นดังกล่าวอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นเพราะมีมอนอเมอร์สูงมากพอที่จะเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอไรเซชันให้สามารถแข่งขันกับปฏิกิริยาข้างเคียงได้ทำให้ร้อยละการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าของนักวิจัยหลายท่าน (Chowdhury and Pal, 1999; Grigoryeva and Karger-Kocsis, 2000; Benny, Maiti and Vamar, 2006; เจริญ และคณะ, 2543; จริญญา, 2547)



ภาพประกอบที่ 11 อิทธิพลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

ภาพประกอบที่ 12 แสดงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันปิโตรเลียม และตัวทำละลายไม่มีขั้ว ซึ่งแสดงดังภาพประกอบที่ 12 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ทำให้อัตราการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ใน โทลูอีนและในน้ำมันดีเซลคงตัวในช่วงความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในช่วง ร้อยละ 5-17 โดยโมล สอดคล้องกับร้อยละการกราฟต์ที่คงตัวในช่วงดังกล่าวและและร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซลลดลงอย่างชัดเจนที่ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เป็นร้อยละ 20 สอดคล้องกับร้อยละการกราฟต์ที่เพิ่มขึ้น แต่อัตราการบวมพองใน โทลูอีน ไม่ได้ขึ้นแม้ว่าจะมีอัตราการกราฟต์ที่สูงขึ้นแสดงว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติสามารถทนต่อน้ำมันดีเซลได้ดีกว่าโทลูอีนซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับผลการศึกษาค่าผลของความเร็วยวอบที่กล่าวถึงในหัวข้อก่อนหน้านี้ จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติพบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่เหมาะสมคือร้อยละ 5 ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์ และร้อยละการกราฟต์ ที่เหมาะสม และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติการทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ดีที่สุดคือสามารถลดร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและใน โทลูอีนเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ลงได้ประมาณ 1.62 และ 2.65 เท่า ตามลำดับ

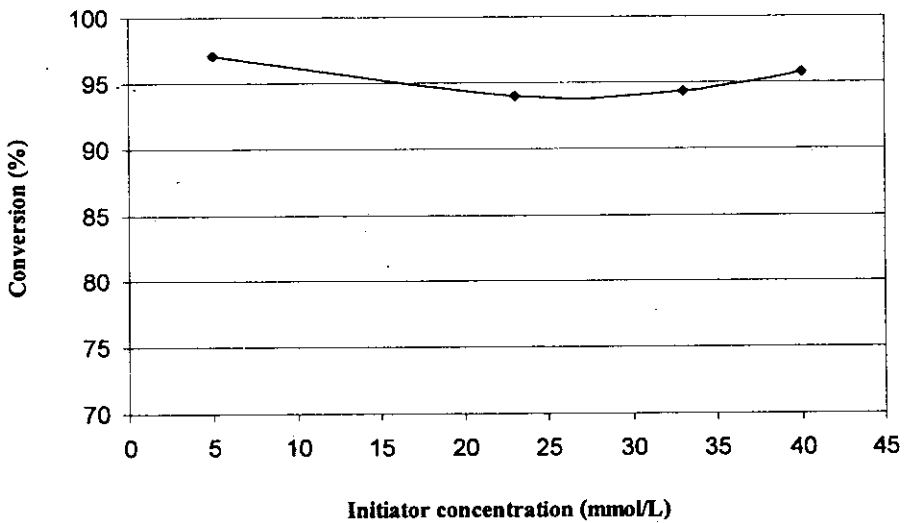


ภาพประกอบที่ 12 อธิบายผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซลและโทลูอีน ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[I]_0 = 23 \text{ mmol/L}$)

3.3 การศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา

ในหัวข้อนี้จะอภิปรายผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการกราฟต์ และค่าร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและโทลูอีนของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์

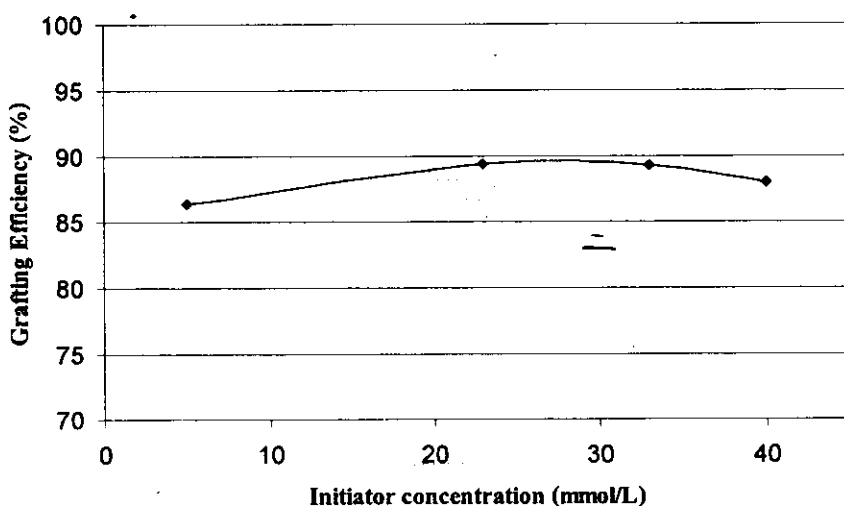
ภาพประกอบ 13 แสดงผลของความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนลดลงถึงค่าหนึ่งก่อนที่จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพประกอบที่ 14 การลดลงของร้อยละการเปลี่ยนเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในช่วง 5 ถึง 23 mmol/L นั้น แสดงว่าความเข้มข้นของตัวริเริ่มในช่วงดังกล่าวสูงกว่าความต้องการในการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้มีอนุพลอิสระที่ได้จากการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยามีมากจนใช้โดยปฏิกิริยาการกราฟต์ใช้ไม่หมด อนุพลอิสระที่เหลือเหล่านี้จะไปทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเคลื่อนย้าย ปฏิกิริยาการสิ้นสุด และปฏิกิริยาโฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรท์ ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนลดลง แต่เมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาสูงมากถึงค่าหนึ่งคือสูงกว่า 23 mmol/L เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนกลับเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวริเริ่มที่เพิ่มขึ้น อธิบายได้ว่าในช่วงความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่สูงกว่า 23 mmol/L จะให้อนุพลอิสระมากพอที่จะใช้ทั้งในส่วนของปฏิกิริยาข้างเคียงและปฏิกิริยาหลัก ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยากราฟต์พอลิเมอร์ไรเซชันสามารถแข่งขันได้กับปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังแสดงด้วยหลักฐานจากผลการทดลองในภาพประกอบที่ 13 นอกจากนี้แล้วการแปรเปลี่ยนของร้อยละการเปลี่ยนกับตัวริเริ่มปฏิกิริยาในลักษณะที่พบในการศึกษานี้ยังสอดคล้องกับผลการศึกษาลงของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนในการศึกษาปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันในระบบอื่นอีกด้วย (Grigoryeva and Karger-Kocsis, 2000)



ภาพประกอบที่ 13 อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[M]_0 = 13\%$)

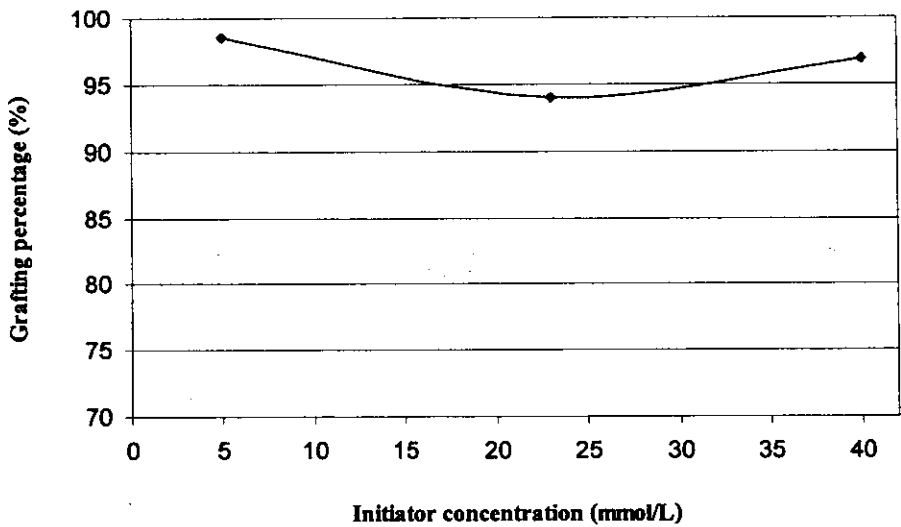
ภาพประกอบที่ 14 แสดงผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพการกราฟต์ พบว่าประสิทธิภาพในการกราฟต์มีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่งก่อนที่จะลดลงกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นในช่วงแรกส่งเสริมให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงขึ้นเพราะที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาในช่วงดังกล่าวทำให้มีอนุพลอิสระที่

เหมาะสมและสนับสนุนการเกิดปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันมากกว่าการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์เพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยามีค่าสูงกว่า 23 mmol/L อนุพลิสระที่สร้างขึ้นมากเกินไปไม่สามารถใช้ในปฏิกิริยากราฟต์ได้หมด อนุพลิสระที่มากเกินไปจะส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ เช่นปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายปฏิกิริยาการสิ้นสุด และปฏิกิริยาไฮโมพอลิเมอร์ไรเซชันของอะครีโลไนไตรท์ ซึ่งสามารถเกิดได้ง่าย แข่งขันกับปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน ทำให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์ในช่วงความเข้มข้นของตัวริเริ่มสูงๆ มีค่าลดลงดังหลักฐานที่แสดงในภาพประกอบ 15 และแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงของประสิทธิภาพในการกราฟต์กับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่พบในการศึกษานี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของนักวิจัยท่านอื่นๆ ที่พบจากการตรวจเอกสาร (Chowdhury and Pal, 1999)



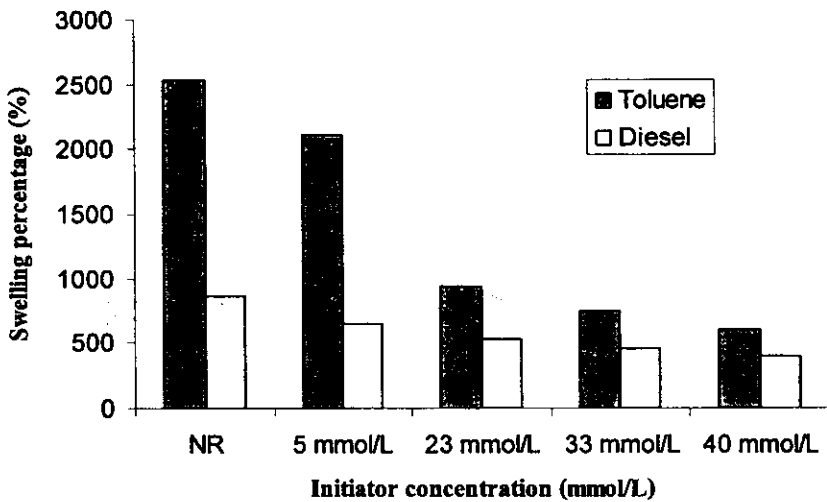
ภาพประกอบที่ 14 อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[M]_0 = 13\%$)

ภาพประกอบที่ 15 แสดงผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการกราฟต์ พบว่าร้อยละของการกราฟต์มีค่าลดลงเล็กน้อยตามความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นจนถึงค่าต่ำสุดค่าหนึ่งก่อนที่จะเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบภาพประกอบ 15 กับภาพประกอบ 13 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าลักษณะการแปรเปลี่ยนของร้อยละการกราฟต์กับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นไปในลักษณะเดียวกับผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานั้นคือปริมาณของพอลิอะครีโลไนไตรท์ที่กราฟต์ลงบนสายโซ่ของยางธรรมชาติในช่วงของความเข้มข้นของตัวริเริ่มที่ศึกษาแปรผันโดยตรงอยู่กับร้อยละการเปลี่ยนแปลง และเมื่อเทียบผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มตัวปฏิกิริยา ผลของของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ ผลของความเร็วยวรอบในการกวนต่อร้อยละการกราฟต์ พบว่าผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มและผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ต่อร้อยละการกราฟต์ให้ผลที่สอดคล้องกัน แต่ทั้งสองให้ผลที่ตรงข้ามกับผลของความเร็วยวรอบ



ภาพประกอบที่ 15 อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการกราฟต์ ($T = 50^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[M]_0 = 13\%$)

ภาพประกอบที่ 16 แสดงผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในโทลูอินและในน้ำมันดีเซล พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะทำให้ร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในน้ำมันดีเซล และ โทลูอินมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ จากภาพประกอบที่ 16 จะเห็นได้ว่าในช่วงที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มสูงกว่า 23 mmol/L ค่าร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและในโทลูอินลดลงกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น เพราะร้อยละการกราฟต์ในช่วงที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มสูงกว่า 23 mmol/L มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ทั้งในน้ำมันดีเซลและในโทลูอินลดลงกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ส่วนที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มต่ำ แม้จะมีร้อยละการกราฟต์สูงแต่มีความต้านทานในการบวมพองในโทลูอินต่ำ เป็นการยืนยันว่ากราฟต์คอปอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไครท์ทนต่อน้ำมันดีเซลได้ดีกว่าโทลูอินซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับผลการทดสอบการบวมพองของกราฟต์คอปอลิเมอร์ในหัวข้อก่อนหน้านี้นี้ในทุกกรณีที่ทดสอบ จากการศึกษาผลของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติพบว่าความเข้มข้นของตัวริเริ่มที่เหมาะสมคืออยู่ในช่วง 23-40 mmol/L ซึ่งให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ประสิทธิภาพในการกราฟต์ และร้อยละการกราฟต์ ที่เหมาะสม และกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติการทนทานต่อน้ำมันและตัวทำละลายไม่มีขั้วได้ดีที่สุดคือสามารถลดร้อยละการบวมพองในน้ำมันดีเซลและในโทลูอินเมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ ลงได้ประมาณ 1.62 และ 2.67 เท่า ตามลำดับ



ภาพประกอบที่ 16 อิทธิพลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ ในน้ำมันดีเซลและโทลูอีน ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, Agitation speed = 340 and $[M]_0 = 13\%$)

โดยสรุปงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ใน ปฏิกิริยกึ่งแบบพหุขนาดคั่นแบบ จากการศึกษาสรุปได้ว่าสภาวะการผลิตที่ให้ค่า ร้อยละการเปลี่ยน ประสิทธิภาพ ในการกราฟต์ และร้อยละการกราฟต์ที่เหมาะสม คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เท่ากับร้อยละ 5 โคโยโมล ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 23 mmol/L ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 340 rpm และ อุณหภูมิสำหรับ ปฏิกิริยาเท่ากับ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ผลิตได้สามารถทนต่อการบวมพองในน้ำมันดีเซลและโทลูอีนได้ คึกกว่ายางธรรมชาติ ประมาณ 1.6 และ 2.6 เท่าตามลำดับ

4. กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการวิจัยที่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยแห่งชาติ ประจำปี งบประมาณ 2548-2549 ของขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์ของนักศึกษาปริญญาโท และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือวิเคราะห์ สาธารณูปโภค จนการวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

5. เอกสารอ้างอิง

เจริญ พุ่มนง. 2547. "การกราฟต์โคพอลิเมอร์ไอเซนซ์ของอะครีโลไนไตรท์บนยางธรรมชาติโดยกระบวนการอิมัลชัน", วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

เจริญ นาคะสรรค์ อาชีวัน แกสมาน และนิกร ยัมวัลย์. 2543. "การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติโพรตีนต่ำและน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูงด้วยเมทิลเมทาคริเลท", วารสารยางและพอลิเมอร์. 4 (2543), 20-34.

พิมพ์ฉัตร คามพวรรณ และ วัชรินทร์ รุกขไชยศิริกุล. 2542. สเปกโทรสโกปีของสารอินทรีย์. พิมพ์ครั้งที่ 3.

สงขลา : คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

- The American Society for Testing and Materials. 2003. Standard test method for rubber property : Effect of liquids. ASTM : D 471-98e1. Part 9.
- Aggour, Y.A., Abdel-Razik, E.A. 1999. "Graft copolymerization of end allenoxy polyoxyethylene macro monomer onto ethyl cellulose in a homogeneous system", Eur. Polym. J. 35 (1999), 2225-2228.
- Benny, G., Maiti, S.N. and Vamar, I. K. 2006. "Graft copolymerization of methyl methacrylate on to natural rubber: effect of polymerization conditions on particle morphology". Journal of Elastomers and Plastics. 36. (206), 319-331.
- Bunyakan, C. and Phumnok, J. 2005a. "The Influence of Reaction Condition on Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Natural Rubber. PSU-UNS international conference on engineering and environmental. 2005.
- Bunyakan, C. and Phumnok, J. 2005b. "The Influence of Reaction Condition on the Properties of Grafted Natural Rubber with Acrylonitrile. PSU-UNS international conference on engineering and environmental. 2005.
- Campbell, D.S., 1998. "Chapter 10 Chemical Modification of Natural Rubber Science and Technology, Oxford, Oxford University Press.
- Campbell, D.S., 1998. "Chapter 14 Graft Copolymer from of Natural Rubber in Natural Rubber Science and Technology, Oxford, Oxford University Press.
- Chauhan, G., Dhiman, S.K., Guleria, L.K., Misra, B.N. and Kaur, I. 2000. "Polymer from renewable resources: kinetics of 4-vinyl pyridine radiochemical grafting onto cellulose extracted from pine needles". Radiat. Phys. Chem. 58 (2000), 181-190.
- Chowdhury, P. and Pal C.M. 1999. "Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV) initiator". Eur. Polym. J. 35 (1999), 2207-2213.
- Coresa, R.J., 1973. "Chapter 3 Synthesis and Characterization of Natural Rubber Block and Graft Copolymer In Block and Graft Copolymerization". London, John Wiley and Sons.
- Grigoryeva, O.P. and Karger-Kocsis, J. 2000. "Melt grafting of maleic anhydride onto and ethylene-propylene-diene terpolymer (EDPM)", Eur. Polym. J. 36 (2000), 1419-1429.
- Kiatkumjornwong, S., Sonskuk, M., Wittayapichet, S., Pasaassarakich, P. and Vejjanukroh, P.C., 1999. "Degradation of Styrene-g-Cassava Strach Filled Polystyrene Plastics". Polym. Degrad. Stabi., 66 (1999). 323-335.

- Kumar, M.S.C. and Alaka, M., 2002. "Development and Characterization of Vinyloxyaminosilane Grafted Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer (EPDM-g-VOS) for Engineering Applications". *Eng. Aspects*. 207 (2002), 169-176.
- Nakason, C., Kaesman, A. and Yimwan, N., 2000. "Preparation Graft Copolymers of Deproteinised Natural Rubber Latex and High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latices with Methyl Methacrylate". *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 22 (2000). 467-476.
- Oliveira, P.C., Guimaraes, A., Cavaille, J.Y., Chazeau, L., Gilbert, R.G. and Santos, A.M. 2005. "Poly(dimethylaminoethyl methacrylate) grafted natural rubber from seeded emulsion polymerization". *Polym.* 46 (2005), 1105-1111.
- Ramirez, J.C., Herrera-Ordonez, J. and Maldonado-Textle, H. 2005. "Kinetics of the styrene emulsion polymerization above cmc. II. agitation effect on molecular weight". *Polymer Bulletin*. 53 (2005), 333-337.
- Xie, D. L., Chen, D., Jiang, B. and Yang, C. Z. 2000. "Synthesis of novel compatibilizers and their application in PP/nylon-66 blends I. synthesis and characterization", *Polym.* 41 (2000), 3599-3607.
-

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรด์ ในปฏิกรณ์ต้นแบบ

Optimum Conditions for Preparation of Natural Rubber Grafted with Polyacrylonitrile in Pilot Reactor

จรัญ บุญกาญจน์ (Charun Bunyakan)^{1*}

เสกสรรค์ พุ่มขจร (Sekson Poomkajorn)²

ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ (Pairote Klinpituksa)³

จันทิมา ชั่งสิริพร (Juntima Chungsiriporn)⁴

จูไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ (Jurivan Ratanapisit)⁵

บทคัดย่อ

ยางธรรมชาติเป็นสินค้าเศรษฐกิจสำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทยที่สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย เช่น ท่อ ถุงมือยาง และยางรถยนต์ เป็นต้น ข้อจำกัดประการหนึ่งของการใช้ยางธรรมชาติคือ การบวมพองในตัวทำละลายไม่มีขั้วทำให้ไม่สามารถนำยางธรรมชาติไปประยุกต์ใช้กับงานที่ต้องสัมผัสกับตัวทำละลายประเภทนี้ได้ การปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติให้ทนต่อตัวทำละลายไม่มีขั้วสามารถทำได้โดยการกราฟต์ยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ที่มีความเป็นขั้วสูง การวิจัยนี้เลือกปรับปรุงสมบัติการบวมพองของยางธรรมชาติในตัวทำละลายไม่มีขั้วโดยการกราฟต์ยางธรรมชาติด้วยพอลิอะครีโลไนไตรท์ วัตถุประสงค์หลักของการวิจัย คือหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ต้นแบบปริมาตร 50 ลิตร โดยออกแบบการทดลองตามวิธีการของ RSM และใช้เทคนิคการหาผลเลิศเพื่อหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรท์ที่ให้ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา และ ค่า 300% โมดูลัส สูงสุด แต่มีร้อยละการบวมพองในทูลออินต่ำสุด จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรท์ คือ ความเร็วรอบในการกวนผสมเท่ากับ 300 rpm ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์เท่ากับ 5 % โดยโมล และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 21 mmol/L โดยที่สภาวะดังกล่าวจะได้กราฟต์โคพอลิเมอร์ที่มีร้อยละการบวมพองในทูลออินเท่ากับ 781% ซึ่งน้อยกว่าของยางธรรมชาติ ประมาณ 3.24 เท่า

คำสำคัญ : กราฟต์โคพอลิเมอร์,ยางธรรมชาติ, พอลิอะครีโลไนไตรล์, ร้อยละการบวมพอง, สภาวะที่เหมาะสม

¹รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

²นักศึกษานิพนธ์โท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

³รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

^{4*}ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

*corresponding author

Abstract

Natural rubber (NR) is one of the most important economic products of Thailand. Therefore, it was employed to produce many products such as tubes, rubber gloves and tires. The limitation of usage of natural rubber is that it has low resistance to non-polar solvents. Thus it could not apply to any application that has to contact with such solvent. The resistance to non-polar solvent of NR can be improved by grafting it with polar polymer. Polyacrylonitrile was then selected for grafting on NR. The main objectives of the reasearch were to determine the optimum conditions for preparing of grafted NR with polyacrylonitrile in a pilot sacle reactor with a volume of 50 L. The response surface method (RSM) was used to design the experimental conditions. The optimization technique was employed to determine the optimum conditions which gave the maximum value of the grafting efficiency, the final conversion and the 300% modulus but yielded the minnimum in percent of swelling in toluene. From the experimental results, it can be concluded that the optimum conditions were the mixing speed of 300 rpm, the acrylonitrile concentration of 5% by mole, and the initiator concentration of 21 mmol/L. These conditions gave the grafted natural rubber with polyacrylonitrile that has percent of swelling in toluene of 781% which is 3.24 time less than that of natural rubber.

Key words : graft copolymer, polyacrylonitrile, natural rubber, percent swelling, optimum condition

1. บทนำ

ยางธรรมชาติเป็นสินค้าเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทย ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติที่ไม่ผ่านการวัลคาไนซ์จะเกิดการบวมพองในตัวทำลายไม่มีขั้ว เช่น ทูโลอิน และ เบนซีน ทำให้ไม่สามารถนำยางธรรมชาติไปใช้งานที่ต้องสัมผัสกับตัวทำลายดังกล่าวได้ จึงจำเป็นต้องหาแนวทางปรับปรุงสมบัติการบวมพองในตัวละลายไม่มีขั้วของยางธรรมชาติให้ดีขึ้น วิธีการคิดแปลงโมเลกุลยางธรรมชาติสามารถทำได้โดยการทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรซ์แบบบล็อกและแบบกราฟต์กับพอลิเมอร์หลายชนิด เช่น พอลิไสตริน พอลิอะคริโลไนไตรล์ และ พอลิเมทิลเมทาคริเลต เป็นต้น (เจริญ และ คณะ, 2543; Ceresa, 1973; Campbell, 1988) สำหรับการปรับปรุงสมบัติการบวมพองในตัวทำลายไม่มีขั้วของยางธรรมชาติสามารถทำได้โดยการกราฟต์ยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ที่มีขั้วสูง โดยในงานวิจัยนี้เลือกศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์เพราะมีรายงานจากการศึกษาในระดับห้องปฏิบัติการว่ากราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์สามารถทนการบวมพองต่อทูโลอินได้ (Bunyakan and Phumnok, 2005a; Bunyakan and Phumnok, 2005b) การวิจัยนี้แตกต่างไปจากงานวิจัยที่มีรายงานไว้ก่อนหน้านี้คือเป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์แบบกึ่งแบตช์ขนาดค้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร โดยใช้เทคนิค Response Surface Method (RSM) ในการออกแบบการทดลอง หาแบบจำลอง และหาสภาวะที่เหมาะสมจากผลการทดลอง ซึ่งเป็นศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะคริโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ที่สุดที่เคยมีการศึกษา ข้อมูลที่ได้จึงมีความเหมาะสมสำหรับใช้เป็นแนวทางในการขยายขนาดการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์ไปสู่การผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้

2. อุปกรณ์ และวิธีวิจัย

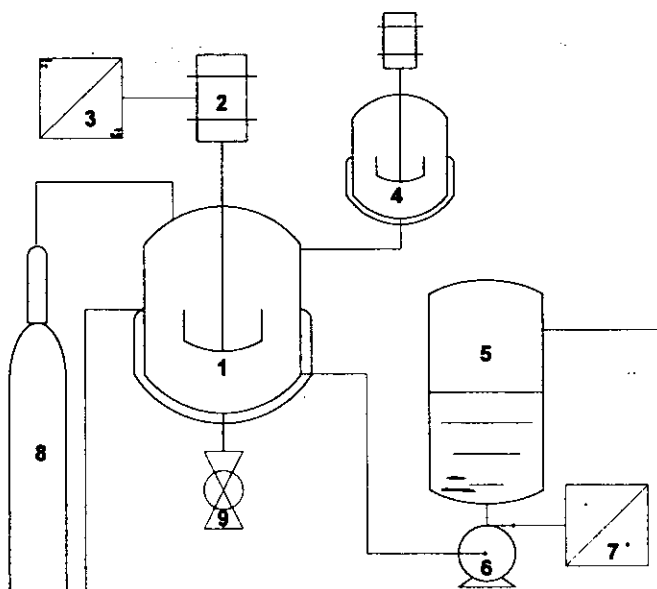
2.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ประกอบด้วย น้ำยางชั้นชนิดแอมโมเนียสูง (HA latex) มีเปอร์เซ็นต์เนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์ (Chana Concentrate Latex, Co., Ltd., Thailand.), อะคริโลไนไตรล์มอนอเมอร์ (Acrylonitrile monomer) ความบริสุทธิ์ 99.0% ใช้พาราไฮโดรควิโนโนน (p-Hydroquinone) เป็นตัวรักษาความเสถียร (Fluka Co. Ltd.), คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide) ความบริสุทธิ์ 80.0% (Sigma Co., Ltd.), เตตระเอทิลลิ้นเพนตามีน (Tetraethylene pentamine) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Fluka Co., Ltd.), โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Merck Co., Ltd.), โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) ความบริสุทธิ์ 85.0% (Merck Co., Ltd.), กรดลอริก (Lauric acid, Tawan Thai Chemical Co. Ltd.), แคลเซียมไนเตรด (Calcium nitrate, Tawan Thai Chemical Co. Ltd.), ปิโตรเลียมอีเธอร์ (Petroleum ether) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ความบริสุทธิ์ 99.5% (Riedel-de Haen Co., Ltd.), ไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethyl formamide) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ความบริสุทธิ์ 99.5% (Lab-Scan Asia Co. Ltd.) และ น้ำกลั่น

2.2 อุปกรณ์

อุปกรณ์หลักๆสำหรับการทดลองประกอบด้วย

1. ตั้งปฏิกรณ์แบบกึ่งแบตช์ขนาดต้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร หรือระบบควบคุมความเร็วรอบของใบกวน และระบบควบคุมอุณหภูมิของสารทำปฏิกิริยา โคอะแกรมแสดงถึงปฏิกรณ์และอุปกรณ์ประกอบต่างๆแสดงดังภาพประกอบที่ 1



ภาพประกอบที่ 1 โคอะแกรมของชุดปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบสำหรับการเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ : 1. ตั้งปฏิกรณ์หลักปริมาตร 50 ลิตร 2. มอเตอร์ปรับความเร็วรอบได้ 3. อุปกรณ์ควบคุมความเร็วรอบของมอเตอร์ 4. ถังมอนอเมอร์ 5. ถังน้ำร้อน 6. ปั๊ม 7. ตัวควบคุมปั๊ม 8. ถังไนโตรเจน และ 9. วาล์วสำหรับปล่อยผลิตภัณฑ์

2. ชุดสกัด โดยใช้ตัวทำละลาย แบบ Soxhlet และ
3. เครื่องทดสอบการดึงยืด (universal testing machine)

2.3 การเตรียมอะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์

การเตรียมอะครีโลไนไตรล์มอนอเมอร์ให้บริสุทธิ์ เป็นขั้นตอนของการกำจัดตัวยับยั้งปฏิกิริยาออกจากมอนอเมอร์ ซึ่งทำได้โดยการสกัดมอนอเมอร์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จำนวน 2 ครั้ง หลังจากนั้นจึงนำมอนอเมอร์ที่ได้ไปสกัดด้วยน้ำกลั่นเพื่อกำจัดโซเดียมไฮดรอกไซด์ออกจากมอนอเมอร์ แล้วใช้โซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำเติมลงไปเพื่อลดน้ำที่ตกค้างอยู่ในมอนอเมอร์ออกก่อนนำมอนอเมอร์ที่ได้ไปทำการกลั่นแบบธรรมดาในช่วงจุดเดือดของอะครีโลไนไตรล์ (75-78 °C) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นคืออะครีโลไนไตรท์ที่ปราศจากตัวยับยั้งซึ่งต้องนำมอนอเมอร์ที่กลั่น ใ้ไปเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อป้องกันการเกิดพอลิเมอร์ขึ้นด้วยตัวเอง

2.4 ปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน

ปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรต์ดำเนินการในปฏิกรณ์ขนาดต้นแบบ เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติต่าง ๆ ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรต์ ตัวแปรอิสระที่ทำการศึกษา ได้แก่ ความเร็วรอบในการกวนผสม (V_{mix} , rpm) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ([M], % by mol) ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกริยา ([I], mmol/L) ส่วนตัวแปรตามที่ศึกษาประกอบด้วย ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกริยา (final conversion, %) ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (grafting efficiency, %) 300% โมดูลัส และร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลออิน (%swelling)

การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรต์ ในปฏิกรณ์ต้นแบบ ปริมาตร 50 ลิตร เริ่มด้วยการเตรียมสารผสมในถังปฏิกรณ์หลักโดยการเติมน้ำยางธรรมชาติชนิดแอมโมเนียสูง ที่มีเนื้อเยื่อแห้ง ร้อยละ 60 และน้ำกลั่นลงในถังปฏิกรณ์หลักแล้วกวนสารผสมทั้ง 2 ให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการพ่นก๊าซไนโตรเจนลงไปในการผสมข้างต้นเป็นเวลา 30 นาที เพื่อไล่ออกซิเจนออกจากสารผสม จากนั้นจึงเติมเตตระเอทิลลิทเนียมลงในสารผสมและทำการกวนผสมด้วยความเร็วรอบต่ำ เพื่อให้สารผสมเข้ากันดีพร้อมกันให้ความร้อนกับสารผสมดังกล่าวจนมีอุณหภูมิเท่ากับ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ก็จะได้สารผสมในถังปฏิกรณ์หลักที่พร้อมจะทำปฏิกริยา จึงทำการเตรียมสารผสมในถังมอนอเมอร์โดยการเติมอะครีโลไนไตรต์ คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ 30 % โปแตสเซียมลอรเรต และน้ำกลั่น ลงในถังมอนอเมอร์ ปริมาตร 5 ลิตร กวนสารผสมดังกล่าวให้เข้ากันดีเป็นเวลา 30 นาที เมื่อได้สารผสมในถังปฏิกรณ์หลักและสารผสมในถังมอนอเมอร์เรียบร้อยแล้ว จึงเริ่มปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยทำการป้อนสารผสมในถังมอนอเมอร์ เข้าสู่ถังปฏิกรณ์หลักอย่างต่อเนื่องและหมดในเวลา 90 นาที จากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิกริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันดำเนินต่อไปอีก 90 นาที โดยในช่วง 90 นาทีหลังนี้จะทำการเก็บตัวอย่างสารทำปฏิกริยาจากถังปฏิกรณ์ทุกๆ 30 นาทีเพื่อนำไปวิเคราะห์หาสมบัติต่าง ๆ ของกราฟต์โคพอลิเมอร์ต่อไป

2.5 สภาวะการทดลอง

สภาวะการทดลองทั้งหมดจะทำการออกแบบโดยใช้ Response Surface Method (RSM) RSM เป็นเครื่องมือสำหรับการออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการ โดยใช้หลักการทางสถิติในการออกแบบการทดลองอย่างเหมาะสม สำหรับการทดลองที่มีหลายตัวแปร RSM จะช่วยในการหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการ โดยไม่จำเป็นต้องทำการทดลองในทุกความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งหมดที่เป็นไปได้ โดยในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของสภาวะดำเนินการ ซึ่งเป็นตัวแปรอิสระในการทดลอง คือ ความเร็วรอบในการกวนผสม (V_{mix} , rpm) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ([M], % by mol) และ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกริยา ([I], mmol/L) ที่มีผลต่อตัวแปรตาม ซึ่งประกอบด้วย ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกริยา (final conversion, %) ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (grafting efficiency, %) ร้อยละการบวมพองในทูลออิน (swelling, %) และ 300 % โมดูลัส ($300\text{ \% Modulus, N/mm}^2$) จากการออกแบบการทดลองโดยใช้ RSM แบบ CCD (central composite design) ได้การทดลองทั้งหมด 18 การทดลอง โดยมีการทดลองที่สภาวะซ้ำทั้งหมด 3 การทดลอง แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะการทดลองจากการออกแบบด้วย RSM เพื่อศึกษาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับ พอลิอะคริโลไนไตรท์ ในปฏิกรณ์ขนาด 50 L ที่อุณหภูมิ 50 °C

Experimental No.	V_{mix} (rpm)	[M] (%mol)	[I] (mmol/L)
1	340	13	5
2	340	13	40
3	340	20	23
4	280	13	23
5	304	8	12
6	340	13	23
7	376	17	12
8	340	13	23
9	376	8	33
10	304	17	33
11	376	17	33
12	340	5	23
13	376	8	12
14	400	13	23
15	304	8	33
16	376	13	23
17	340	17	23
18	340	13	33

2.6 การวิเคราะห์สมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์

การหาสมบัติการกราฟต์โดยใช้วิธีการสกัด (Soxhlet extraction)

การหาสมบัติการกราฟต์ของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ หาได้โดยการสกัดด้วยตัวทำละลายโดยใช้ Soxhlet (soxhlet extraction) การสกัดเริ่มต้นโดยซัง และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอนของกราฟต์โคพอลิเมอร์แห้งที่เตรียมได้ (A) ใส่ลงไปในชุดสกัดทำการสกัดด้วยปิโตรเลียมอีเธอร์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัดยางธรรมชาติที่ไม่ได้กราฟต์ออก หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 40 °C นำไปซังและบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน (B) หลังจากนั้นนำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ซังน้ำหนักที่แน่นอนแล้วไปสกัดโดยใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อสกัด

เอพอลิอะครีโลไนไตรล์ (PAN) ที่ไม่ได้กราฟต์ออก แล้วนำไปอบอุณหภูมิ 40 °C นำไปซั่ง และบันทึกน้ำหนักที่แน่นอน (C) โดยที่ประสิทธิภาพการกราฟต์ (Grafting Efficiency, %) และร้อยละการกราฟต์ (Grafting percentage, %) สามารถคำนวณได้ตามสมการที่ 1

$$\text{Grafting Efficiency} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์หลังการสกัด (C)}}{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์ก่อนการสกัด (A)}} \times 100 \quad (1)$$

ร้อยละการเปลี่ยน

นำกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่สุ่มออกมาจากถังปฏิกรณ์ที่เวลาต่าง ๆ ปริมาตร 10 มล. ใส่ในงานแก้ว ทำการเติม 10 % w/v แคลเซียมไนเตรด ปริมาณ 20 มล. ลงในกราฟต์โคพอลิเมอร์ เพื่อให้กราฟต์โคพอลิเมอร์จับตัวเป็นแผ่นบาง เมื่อการจับตัวสมบูรณ์แล้ว นำแผ่นยางที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง เพื่อกำจัดส่วนที่ไม่ใช่ยางออก จากนั้นจึงนำแผ่นยางไปอบในตู้อบสูญญากาศ ที่อุณหภูมิ 40°C ความดัน 2.5 mmHg เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง และเก็บไว้ในตู้สุญญากาศเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วจึงชั่งน้ำหนัก โดยใช้เครื่องชั่งความละเอียด 4 ตำแหน่ง และคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนได้จากสมการที่ 2

$$\% \text{Conversion} = \frac{\text{น้ำหนักกราฟต์โคพอลิเมอร์แห้ง}}{\text{น้ำหนักยางแห้ง} + \text{น้ำหนักของอะครีโลไนไตรล}} \times 100 \quad (2)$$

การศึกษาการทนต่อตัวทำละลายไม่มีขั้ว

ในการศึกษานี้เลือกทูโลอินเป็นตัวทำละลายไม่มีขั้ว เพราะเป็นตัวทำละลายที่ใช้กันมาก การศึกษาการทนต่อทูโลอิน ตามมาตรฐาน ASTM D 471-98e1 (2003) ทำโดยนำน้ำยางกราฟต์โคพอลิเมอร์ที่ได้มาทำการจับตัวและเตรียมให้เป็นแผ่นโดยใช้วิธีเดียวกับการหาลักษณะการเปลี่ยนที่กล่าวถึงข้างต้น จากนั้นจึงนำแผ่นยางที่แห้งสนิทแล้วไปตัดเป็นชิ้นทดสอบขนาด 2 ซม. x 2 ซม. จำนวน 3 ชิ้น และวัดขนาดในมิติความกว้าง ความยาว และความหนา ก่อนทดสอบซึ่งจะแทนด้วย L_0 , W_0 และ T_0 ตามลำดับ หลังจากนั้นนำชิ้นทดสอบไปแช่ในตัวทำละลายที่ต้องการทดสอบ ปริมาตร 20 มล. ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดแล้วจึงนำชิ้นทดสอบออกจากสารละลาย ทำให้แห้งและนำชิ้นทดสอบมาวัดขนาดในมิติความยาว ความกว้าง และความหนาอีกครั้ง ซึ่งจะแทนด้วย L , W และ T ตามลำดับ จากข้อมูลที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาร้อยละการบวมพองของชิ้นตัวอย่างได้จากสมการที่ 3

$$\% \text{การบวมพอง} = \frac{L \times W \times T}{L_0 \times W_0 \times T_0} \times 100 \quad (3)$$

การทดสอบการดึงยืด (tensile properties testing)

การทดสอบการดึงยืดใช้วิธีการตามมาตรฐาน ASTM D882-02a (2003) เครื่องทดสอบการดึงยืด (tensile machine) ประกอบด้วยที่จับชิ้นทดสอบ (grip) ที่สามารถแยกออกจากกันได้ด้วยอัตราเร็วคงที่ 500 ± 50 มม. ต่อ นาที ความห่างระหว่างชิ้นทดสอบน้อยกว่า 750 มิลลิเมตร และการวัดแรงมีความแม่นยำผิดพลาดไม่เกิน $\pm 2\%$ และสามารถที่จะแสดงค่าแรงที่ใช้ทำให้ขาดได้ เครื่องทดสอบการดึงยืดจะมีตัววัดการยืด (extensometer) เพื่อวัดการยืดของยางทุก ๆ การยืดออก 10% การทดสอบเริ่มด้วยเตรียมชิ้นทดสอบเป็นรูปคัมเบล ตามมาตรฐาน ASTM D638-02a ชิ้นทดสอบคัมเบลต้องเรียบ และหนาอย่างน้อย 1.5 มิลลิเมตร แต่หนาไม่เกิน 3 มิลลิเมตร และการตัดชิ้นทดสอบต้องตัดให้ขาดภายในครั้งเดียว การทดสอบการดึงยืด ทำโดยจับชิ้นทดสอบกับที่จับชิ้นทดสอบของเครื่อง โดยจับให้อยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางของชิ้นทดสอบ เพื่อรักษาการกระจายแรงที่กระทำต่อชิ้นทดสอบ ทำการดึงยืดชิ้นทดสอบโดยใช้อัตราเร็วในการแยกออก เท่ากับ 500 มิลลิเมตรต่อ นาที แล้วบันทึกแรงที่ระยะยืดต่าง ๆ เนื่องจากชิ้นทดสอบของทั้งยางธรรมชาติและกราฟต์โคพอลิเมอร์ไม่สามารถดึงให้ขาดได้ในการทดสอบนี้จึงใช้ค่า 300% โมดูลัสเป็นค่าเปรียบเทียบ

3. ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

ผลของ ความเร็วรอบในการกวนผสม (V_{mix} , rpm) ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ([M], % by mol) และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ([I], mmol/L) ที่มีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา (final conversion, %) ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (grafting efficiency, %) ร้อยละการบวมพองในตัวทำละลายไม่มีขั้ว (swelling, %) และ 300 % โมดูลัส (300 % Modulus, N/mm²) ของทุกการทดลองที่ออกแบบการทดลองโดยใช้ RSM แสดงดังตาราง 2 จากผลการทดลองในตารางที่ 2 สามารถนำมาวิเคราะห์เพื่อหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายสถานะการดำเนินการต่อสมบัติการกราฟต์ได้ดังนี้

3.1 แบบจำลองอธิบายสถานะการทดลองที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์

จากข้อมูลประสิทธิภาพในการกราฟต์ที่ได้จากการทดลองที่สถานะการดำเนินการต่าง ๆ สามารถนำมาสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้โดยใช้โปรแกรม Essential regression ได้ความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการกราฟต์กับตัวแปรดำเนินการต่าง ๆ ดังแสดงในสมการที่ 4

$$y_1 = 51.20 + 0.305x_{11} - 0.712x_{21} - 0.985x_{31} - 0.000513x_{11}^2 + 0.00222x_{11}x_{31} + 0.02336x_{21}x_{31} \quad (4)$$

เมื่อ	y_1	=	ประสิทธิภาพในการกราฟต์ (%)
	x_{11}	=	ความเร็วรอบในการกวนผสม (rpm)
	x_{21}	=	ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%mol)
	x_{31}	=	ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (mmol/L)

ตารางที่ 2 สมบัติการกราฟต์และสมบัติของกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับอะครีโลไนไตรท์ในปฏิกรณ์ขนาด 50 L ที่อุณหภูมิ 50 °C

Experimental No.	Final conversion (%)	Grafting efficiency (%)	Swelling in toluene (%)	300% modulus (N/mm ²)
1	96.48	86.42	1448	0.35
2	99.28	88.05	836	0.49
3	89.48	86.87	1155	0.41
4	96.14	85.17	880	0.47
5	98.47	89.74	1104	0.42
6	94.08	88.35	1093	0.45
7	98.84	84.80	1256	0.39
8	96.12	87.67	994	0.45
9	97.37	88.53	812	0.52
10	95.73	87.87	813	0.44
11	93.52	89.98	838	0.42
12	99.93	90.31	933	0.54
13	95.24	87.34	1407	0.44
14	92.80	86.76	1046	0.43
15	99.32	87.08	795	0.51
16	92.89	87.84	965	0.47
17	92.72	86.74	973	0.33
18	97.68	89.31	955	0.49

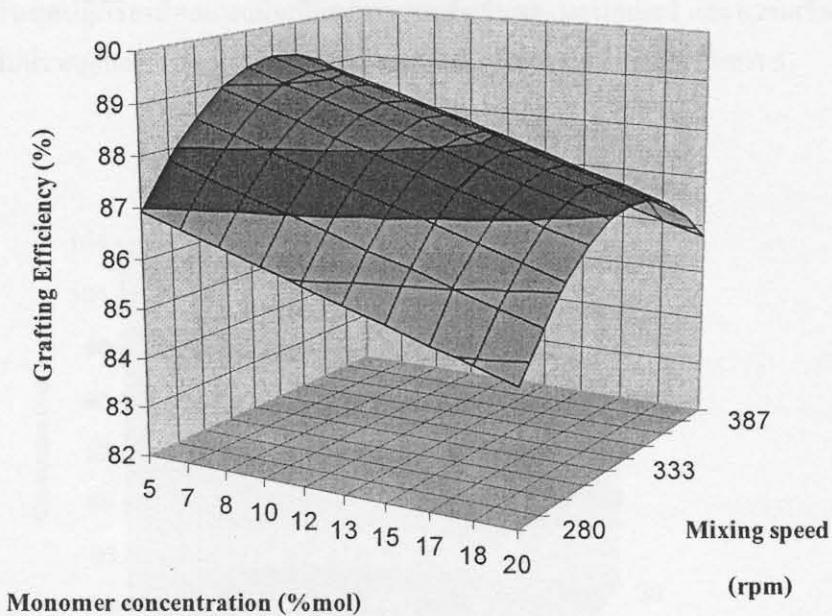
สมการที่ 4 แสดงผลของความเร็วยรอบในการการกวนผสม ผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์พอลิอะครีโลไนไตรล์ลงบนยางธรรมชาติ สมการ 4 แสดงให้เห็นว่าประสิทธิภาพในการกราฟต์เพิ่มขึ้นกับความเร็วยรอบ (มีเครื่องหมายหน้าตัวแปรเป็น +) แต่ลดลงกับการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (มีเครื่องหมายหน้าตัวแปรเป็น +) ส่วนอันตรปฏิกิริยา (interaction) ระหว่างสองตัวแปรค่าเนินการ คือ ระหว่างความเร็วยรอบกับความเข้มข้นของตัวริเริ่ม และระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์กับความเข้มข้นของตัวริเริ่ม มีผลในทิศทางที่เพิ่มประสิทธิภาพในการกราฟต์ อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจาก P value ของแต่ละเทอมพบว่าตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์มากที่สุดคือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ซึ่งมีค่า P value เท่ากับ 5.57×10^{-4} ดังนั้น การเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์จะทำให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของนักวิจัยอื่น (Chauhan et al. 2000; Benny et al. 2006;) จากข้อมูลของแบบจำลองสามารถแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรค่าเนินการกับค่าประสิทธิภาพในการกราฟต์ในรูปของกราฟพื้นผิว (surface plot) ได้ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2 ซึ่งเมื่อนำแบบจำลองตามสมการ 4 ไปวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลเลิศพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรล์เมื่อพิจารณาจากค่าของประสิทธิภาพในการกราฟต์ คือ ความเร็วยรอบในการกวนผสม 300 rpm ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรล์ร้อยละ 5 โดยโมล และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา 5 mmol/L โดยที่สภาวะดังกล่าวจะทำให้ประสิทธิภาพในการกราฟต์สูงสุดเท่ากับ 91.99%

3.2 แบบจำลองอธิบายสภาวะการทดลองที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา

จากข้อมูลร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองที่สภาวะการดำเนินการต่างๆ สามารถนำมาสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้โดยใช้โปรแกรม Essential regression ได้ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยากับตัวแปรดำเนินการต่างๆดังแสดงในสมการที่ 5

$$y_2 = 99.61 - 0.02812x_{22}^2 + 0.00238x_{32}^2 \quad (5)$$

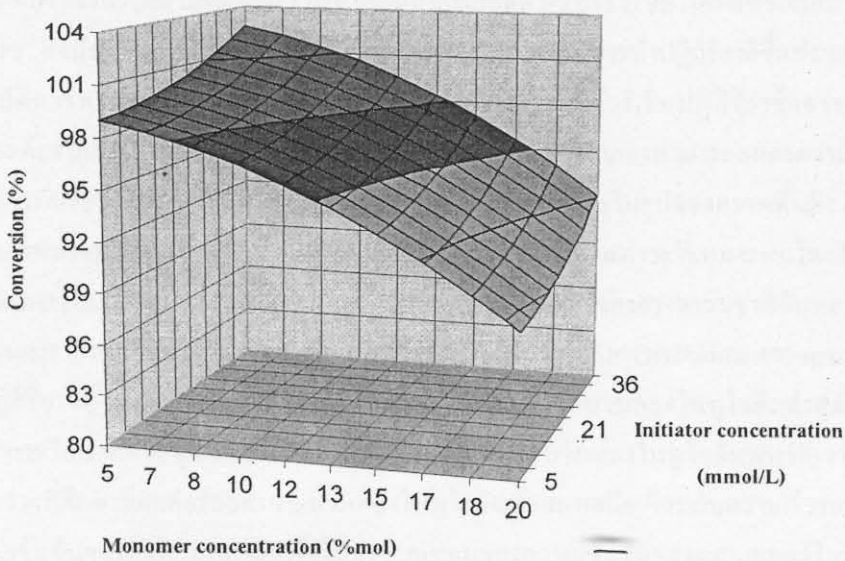
เมื่อ	y_2	=	ร้อยละการเปลี่ยน (%)
	x_{22}	=	ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%mol)
	x_{32}	=	ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (mmol/L)



ภาพประกอบที่ 2 กราฟพื้นผิวแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[M]$ และ V_{mix} ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการกราฟต์ของปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยพอลิอะคริโลไนไตรท์ ที่อุณหภูมิ 50°C

สมการที่ 5 แสดงผลของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และผลของความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาในการกราฟต์พอลิอะคริโลไนไตรด์ลงบนยางธรรมชาติ จากสมการที่ 5 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแปรผันกับกำลังสองของทั้งความเข้มข้นของมอนอเมอร์และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา แต่ในทิศทางที่ตรงข้ามกันคือการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่การเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาจาก P value ของแต่ละเทอมพบว่าตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายมากที่สุดคือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ซึ่งให้ค่า P value เท่ากับ 1.06×10^{-3} ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนสุดท้ายเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Aggour and Abdel (1999) และ Grigoryeva and Karger (2000) จากข้อมูลของแบบจำลองสามารถแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรดำเนินการกับค่าประสิทธิภาพในการกราฟต์ในรูปของกราฟพื้นผิว (surface plot) ได้ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3 ซึ่งเมื่อนำแบบจำลองที่ได้ไปวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลเลิศพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะคริโลไนไตรท์เมื่อพิจารณาจากค่าร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา คือ ความเข้มข้นของอะคริโลไนไตรด์เท่ากับร้อยละ 5 โดยโมล และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 21 mmol/L โดยที่สภาวะดังกล่าวจะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาสูงสุดเท่ากับ 99.99% และจากการทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาแบบจำลองของร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาพบว่าความเร็วรอบในการกวนผสมมีผลต่อร้อยละการ

เปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา จึงไม่ปรากฏเทอมของความเร็วยวรอบในการกวนในแบบจำลองดังแสดงในสมการ 5



ภาพประกอบที่ 3 กราฟพื้นผิวแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[M]$ และ $[I]$ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ของปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยพอลิอะครีโลไนไตรท์ ที่อุณหภูมิ 50°C

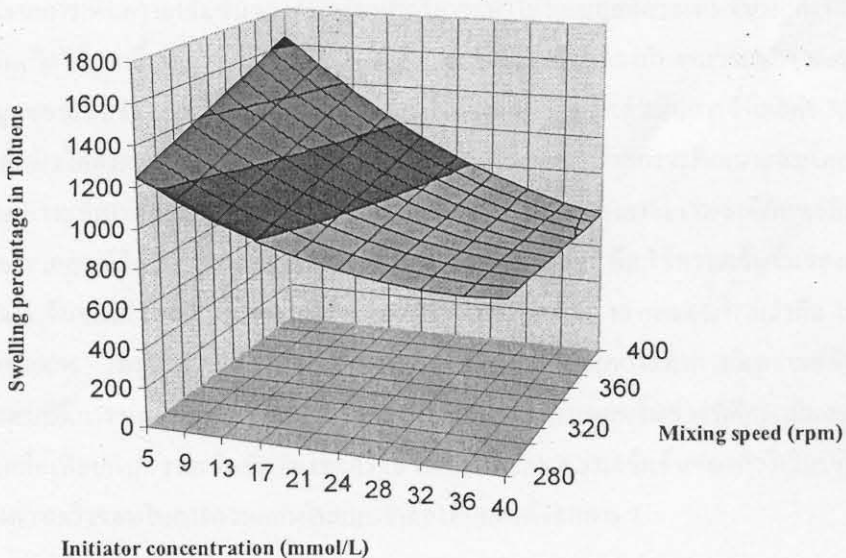
3.3 แบบจำลองอธิบายสภาวะการทดลองที่มีผลต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลออิน

จากข้อมูลร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลออินที่ได้จากการทดลองที่สภาวะการดำเนินงานต่างๆ สามารถนำมาสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้โดยใช้โปรแกรม Essential regression ได้ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลออินกับตัวแปรดำเนินการต่างๆดังแสดงในสมการที่ 6

$$y_3 = 31805 + 3.83x_{13} - 0.109x_{13}x_{33} + 0.422x_{33}^2 \quad (6)$$

- เมื่อ
- y_3 = ร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลออิน (%)
 - x_{13} = ความเร็วยวรอบในการกวนผสม (rpm)
 - x_{33} = ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (mmol/L)

สมการที่ 6 แสดงผลของตัวแปรดำเนินการที่มีผลต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลูอีน จากสมการที่ 6 พบว่าร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลูอีนแปรผันโดยตรงกับความเร็วยรอบในการกวนผสม และแปรผันตรงกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ยกกำลังสอง แต่แปรผกผันกับอัตราปฏิกิริยาระหว่างตัวแปรทั้งสอง และเมื่อพิจารณาจาก P value ของแต่ละเทอมพบว่าตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลูอีนมากที่สุดคือ ความเร็วยรอบในการกวนผสม ซึ่งมี P value เท่ากับ 3.30×10^{-4} ดังนั้นการเพิ่มความเร็วยรอบในการกวนผสมจะส่งผลให้การทำปฏิกิริยาดึขึ้นส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติการทนต่อการบวมพองในทูลูอีนได้ดีกว่าการเพิ่มตัวริเริ่มปฏิกิริยาซึ่งอาจส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้มากกว่าการเพิ่มความเร็วยรอบ จากข้อมูลของแบบจำลองสามารถแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรดำเนินการกับร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลูอีนในรูปของกราฟพื้นผิว (surface plot) ได้ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4 เมื่อนำแบบจำลองที่ได้ไปวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลเลิศพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรท์ เมื่อพิจารณาจากสมบัติการบวมพองในทูลูอีน คือ ความเร็วยรอบในการกวนผสม 400 rpm ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา 40 mmol/L โดยที่สภาวะดังกล่าวจะให้ร้อยละการบวมพองในทูลูอีนต่ำสุดเท่ากับ 78.1% และจากการทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาแบบจำลองของร้อยละการบวมพองในทูลูอีนพบว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในช่วงที่ศึกษามีผลต่อร้อยละการบวมพองในทูลูอีนน้อยมากเมื่อเทียบกับความเร็วยรอบในการกวนผสม และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจึงไม่ปรากฏเทอมของความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในแบบจำลองที่แสดงดังสมการ 6



ภาพประกอบที่ 4 กราฟพื้นผิวแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง [I] และ V_{mix} ที่มีต่อร้อยละการบวมพองของกราฟต์โคพอลิเมอร์ในทูลูอีน สำหรับปฏิกิริยาการกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยพอลิอะครีโลไนไตรท์ ที่อุณหภูมิ 50 °C

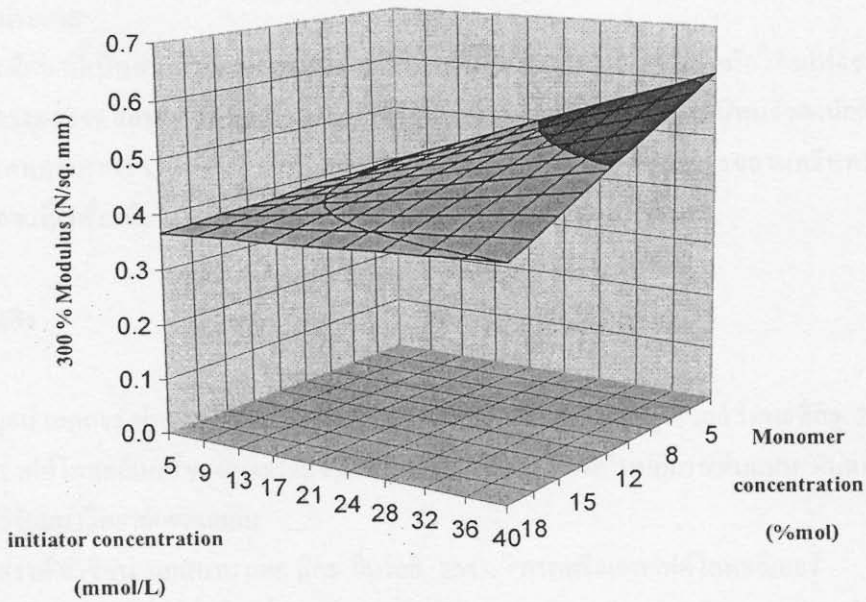
3.4 แบบจำลองอธิบายสภาวะการทดลองที่มีผลต่อสมบัติการทนต่อการดึงยืด

จากข้อมูลสมบัติการดึงยืดของกราฟต์โคพอลิเมอร์โดยวัดออกมาในรูปแบบของ 300 % โมดูลัส ที่ได้จากการทดลองสามารถนำมาสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้โดยใช้โปรแกรม Essential regression ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรในการทดลองที่มีผลต่อค่า 300 % โมดูลัส ดังแสดงได้ดังสมการที่ 7

$$y_4 = 0.363 + 0.00807x_{34} - 0.000357x_{24}x_{34} \quad (7)$$

เมื่อ	y_4	=	300 % โมดูลัส (N/mm ²)
	x_{24}	=	ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ (%mol)
	x_{34}	=	ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (mmol/L)

จากสมการที่ 7 แสดงให้เห็นว่าตัวแปรค่าเงินการที่มีผลต่อสมบัติการดึงยืดในรูปแบบของ 300% โมดูลัส คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา โดยที่สมบัติการดึงยืดของกราฟต์โคพอลิเมอร์แปรผันตรงกับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแต่แปรผกผันกับอันตรปฏิกิริยาระหว่างความเข้มข้นของมอนอเมอร์กับความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาจาก P value ของแต่ละเทอม พบว่าตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติการดึงยืดมากที่สุดคือ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งมี P value เท่ากับ 6.53×10^{-6} ดังนั้นการเพิ่มตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะทำให้กราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรต์ที่มีสมบัติการดึงยืดดีขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะทำให้มีอนุโมลติสระเพิ่มขึ้นปฏิกิริยากราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันเกิดได้มากขึ้นส่งผลให้ค่า 300% โมดูลัสเพิ่มสูงขึ้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bunyakan et al. (2005b) จากข้อมูลของแบบจำลองที่ได้สามารถแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรค่าเงินการที่มีผลต่อ 300% โมดูลัสในรูปแบบของกราฟพื้นผิวได้ดังภาพประกอบที่ 5 เมื่อนำแบบจำลองไปทำการหาสภาวะที่เหมาะสมโดยเทคนิคการหาผลเลิศ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชันของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรต์เมื่อพิจารณาจากสมบัติการดึงยืดซึ่งวัดในเทอมของค่า 300% โมดูลัส คือ ใช้ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรต์ และ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา เท่ากับ ร้อยละ 5 โดยโมล และ 40 mmol/L ตามลำดับ โดยที่สภาวะดังกล่าวจะให้ค่า 300% โมดูลัสสูงสุดสุดเท่ากับ 0.614 N/mm² และจากการทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาแบบจำลองของสมบัติการทนต่อแรงดึงพบว่าความเร็วรอบต่อการกวนผสมในช่วงที่ศึกษามีผลต่อค่า 300% โมดูลัสน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรต์ และ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจึงไม่ปรากฏเทอมของความเร็วรอบในการกวนผสมในแบบจำลองที่แสดงดังสมการ 7



ภาพประกอบที่ 5 กราฟพื้นผิวแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง [I] และ [M] ที่มีต่อค่า 300% โมดูลัสของกราฟต์ โพลีเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยพอลิอะครีโลไนไตรท์ ที่อุณหภูมิ 50 °C

4. สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเตรียมกราฟต์โพลีเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ในปฏิกิริยาลูกโซ่แบบพหุขั้นตอน โดยออกแบบการทดลองตามวิธีการของ RSM และหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โพลีเมอร์ไรเซชันโดยวิธีการหาผลผลิตจากแบบจำลองที่พิจารณาจากผลของตัวแปรดำเนินการต่อสมบัติการกราฟต์ที่สำคัญๆ 4 ประการคือ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา ร้อยละการบวมพองในทูลออิน และ 300% โมดูลัส เมื่อพิจารณาในภาพรวม เพื่อให้ได้ ประสิทธิภาพในการกราฟต์ ร้อยละการเปลี่ยนเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา และค่า 300% โมดูลัส สูงสุด โดยที่ กราฟต์โพลีเมอร์ที่ได้ต้องมีร้อยละการบวมพองในทูลออินต่ำสุด โดยมีต้นทุนทั้งในแง่ของค่าพลังงานที่ใช้ในการกวนผสมและค่าวัสดุสารเคมีต่างๆต่ำสุด จะได้สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมกราฟต์โพลีเมอร์ คือ ความเร็วรอบในการกวนผสมเท่ากับ 300 rpm ความเข้มข้นของอะครีโลไนไตรท์เท่ากับ 5 % โดยโมล และความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับ 21 mmol/L โดยที่สภาวะดังกล่าวจะได้กราฟต์โพลีเมอร์ที่มีร้อยละการบวมพองในทูลออินเท่ากับ 781% ซึ่งเมื่อเทียบกับร้อยละการบวมพองของยางธรรมชาติในทูลออินที่มีค่าเท่ากับ 2530 % (จริฐ และ คณะ, 2550) แสดงว่ากราฟต์โพลีเมอร์ของยางธรรมชาติด้วยอะครีโลไนไตรท์ที่เตรียมได้ที่สภาวะดังกล่าวสามารถลดการบวมพองในทูลออิน(เมื่อเทียบกับยางธรรมชาติ) ได้ ประมาณ 3.24 เท่า

5. กิตติกรรมประกาศ

การศึกษานี้เป็นส่วนหนึ่งของการวิจัยที่ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยแห่งชาติ ประจำปีงบประมาณ 2548-2549 ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัยที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์ของนักศึกษาปริญญาโท และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือวิเคราะห์ สาธารณูปโภค จนการวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

- จรัญ บุญกาญจน์ เสกสรร พุ่มขจร ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ จันทิมา ชั่งสิริพร และ จุไรวัลย์ รัตนะพิสิฐ. 2550. การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติกับพอลิอะครีโลไนไตรล์ในปฏิกรณ์คั่นแบบ คั่นบับส่งวารสารวิจัยมหาวิทยาลัยขอนแก่น
- เจริญ นาคะสรรค์ อาชีขัน แกสमान และ นิกร ยิ้มวัลย์. 2543. “การเตรียมกราฟต์โคพอลิเมอร์ของยางธรรมชาติโปรตีนค้ำและน้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูงด้วยเมทิลเมทาคริเลท”. วารสารยางและพอลิเมอร์.4, 20-34.
- Benny, G., Maiti, S.N., and Vamar, I.K. 2006. “Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate on to Natural Rubber: Effect of Polymerization Conditions on Particle Morphology”. *Journal of Elastomers and Plastics*. 36, 319-331.
- Bunyakan, C., and Phumnok, J. 2005a. “The Influence of Reaction Conditions on Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Natural Rubber”. PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment-ICEE-2005. 18-20 May 2005. Novi Sad. Serbia & Montenegro.
- Bunyakan, C., and Phumnok, J. 2005b. “The Influence of Reaction Conditions on the Properties of Grafted Natural Rubber with Acrylonitrile”. PSU-UNS International Conference on Engineering and Environment-ICEE-2005. 18-20 May 2005. Novi Sad. Serbia & Montenegro.
- The American Society for Testing and Materials. 2003. Standard test method for Rubber Property: Effect of Liquid. ASTM : D 471-98e1. Part 9.
- The American Society for Testing and Materials. 2003. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM : D 638-02a.
- Chauhan, G., Dhiman, S.K., Guleria, L.K., Misra, B.N. and Kaur, I. 2000. “Polymer from renewable resources: kinetics of 4-vinyl pyridine radiochemical grafting onto cellulose extracted from pine needles”. *Radiat. Phys. Chem.*, 58, 181-190.
- Grigoryeva, O.P. and Karger-Kocsis, J. 2000. “Melt grafting of maleic anhydride onto and ethylene-propylene-diene terpolymer (EDPM)”. *Eur. Polym. J.*, 36, 1419-1429.
- Aggour, Y.A., Abdel-Razik, E.A. 1999. “Graft copolymerization of end allenoxy polyoxyethylene macro monomer onto ethyl cellulose in a homogeneous system”. *Eur. Polym. J.*, 35, 2225-2228.