

ปฏิบัติการดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิบัติการเชื่อมสภาพของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์



นายมน โฉมวณิช

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-347-194-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DECARBOXYLATION AND DETERIORATION REACTION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID



Mister Mano Limvoraphun

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-347-194-4

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของน้ำมัน เปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์
โดย	นายมนโน ลีมวรพันธุ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. วิทย์ สุนทรนนท์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อาจารย์ ธีรัฐพร โทณานนท์

---

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. วิวัฒน์ ตัณฑะพานิชกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(ดร. วิทย์ สุนทรนนท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(อาจารย์ ธีรัฐพร โทณานนท์)

..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.มล. ศุภกนก ทองใหญ่)

นายมน โฉมวรินทร์ : ปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิริยาการเสื่อมสภาพของน้ำมัน  
เปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์. (DECARBOXYLATION AND DETERIORATION  
REACTION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID) อ. ที่ปรึกษา : ดร. วิทย์ สุทธนนท์,  
อ. ที่ปรึกษาร่วม : อ. ณัฐพร โทณานนท์, 118 หน้า. ISBN 974-347-194-4.

น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (CNSL) เป็นวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถนำมา  
ทำเป็นผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีประโยชน์ได้หลายชนิด เช่น ฝาเบรคหรือวาล์วเป็นต้น ก่อนนำมา  
ใช้งาน CNSL ควรได้รับการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นโดยการทำปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันเพื่อให้  
กรดอานาครดิกถูกเปลี่ยนเป็นคาร์ดานอล เพื่อความง่ายและปลอดภัยในการใช้งานต่อไป แต่สิ่ง  
ที่มักเกิดขึ้นควบคู่ไปกับการดีคาร์บอกซิเลชันคือปฏิริยาการเสื่อมสภาพ ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่  
ได้มีปริมาณลดลง งานวิจัยนี้จะค้นหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน  
เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาสูงที่สุด และเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพน้อยที่สุด อีกทั้งยังเป็นการ  
ค้นหาวิธีการที่เหมาะสมสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ใน CNSL อีกด้วย

ในการทดลอง สภาวะของปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันที่เลือกศึกษาคือ ที่อุณหภูมิ 80°C,  
120°C, 160°C, 200°C และ 240°C โดยทำการเก็บตัวอย่างของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่  
เกิดขึ้นที่เวลาต่าง ๆ และนำตัวอย่าง CNSL ณ เวลาต่าง ๆ มาวิเคราะห์หาปริมาณสาร  
องค์ประกอบด้วยเทคนิค HPLC

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 80°C และ 120°C อัตราการเกิดปฏิริยา  
ดีคาร์บอกซิเลชันจะต่ำ ในขณะที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C ปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจะเกิด  
ได้รวดเร็ว แต่อัตราการเสื่อมสภาพก็จะเพิ่มขึ้นในระดับที่ค่อนข้างเด่นชัด ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสม  
ในการดีคาร์บอกซิเลชัน คือที่อุณหภูมิ 160°C และใช้ช่วงระยะเวลาสั้น เพื่อเพิ่มอัตราการเกิด  
ปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ในขณะที่เดียวกันก็ลดผลของปฏิริยาการเสื่อมสภาพ

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี  
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี  
ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อ นิสิต .....  
ลายมือชื่อ อาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่อ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

# # 4070381721 : MAJOR Chemical Engineering

KEY WORD: Cashew nut shell liquid / CNSL / Decarboxylation / Deterioration /

Mister Mano Limvoraphun : DECARBOXYLATION AND DETERIORATION REACTION OF CASHEW NUT SHELL LIQUID. THESIS ADVISOR : Wit Soontaranun Ph.D, THESIS COADVISOR : Nattaporn Tonanon, 118 pp. ISBN 974-347-194-4.

Cashew nut shell liquid (CNSL) is the natural raw material which can be used to produce various useful polymer products such as breaklining or coating material. Prior to any uses, CNSL should be modified via decarboxylation of Anacardic acid to Cardanol for the sake of ease and safety in further operations. Nevertheless deterioration has mostly been presented during decarboxylation. Which results in the decrease of decarboxylation product. This research focuses on the determination of appropriate conditions for decarboxylation in order to achieve high product yield and minimal deterioration. In addition, the proper method for analyses CNSL compositions is evaluated.

In the experiments, the chosen conditions for decarboxylation are at 80°C, 120°C, 160°C, 200°C and 240°C respectively. The resulted carbondioxide and water were collected at various reaction times. CNSL were then taken to analyze their compositions using HPLC method.

The results show that at 80°C and 120°C, the rate of decarboxylation is low, whereas at 200°C and 240°C, decarboxylation occurs more rapid, but the rate of deterioration has increased markedly. Consequently, the appropriate condition for decarboxylation is at 160°C and to use short period of reaction time in order to enhance the rate of decarboxylation while the deterioration reaction is suppressed.

Department Chemical Engineering	Student's signature.....
Field of study Chemical Engineering	Advisor's signature.....
Academic year 2000	Co-advisor's signature.....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้จะไม่สามารถเสร็จสมบูรณ์ได้ หากไม่ได้รับความกรุณาจาก ท่านอาจารย์และผู้มีพระคุณหลาย ๆ ท่าน

ผู้เขียนขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาอันได้แก่ อาจารย์ ดร.วิทย์ สุนทรนันท์ และ อาจารย์ ญัฐพร โทณานนท์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำและความช่วยเหลือทุกประการ ตลอดจนแนวทางในการวิจัย การเขียนรายงานวิจัย และตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ตั้งแต่ต้นจนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ บริษัท อุตสาหกรรมน้ำมันพืชสินเจริญ จำกัด ที่ได้ให้ความช่วยเหลือวัสดุที่ใช้ในงานวิจัยนี้ และเอื้อเฟื้ออุปกรณ์ที่จำเป็นสำหรับการทดลอง

ขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.เมตต์จ สิริสุนทร และ ดร.สันติ ทิพยวงศ์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำ และให้ยืมสถานที่และอุปกรณ์สำหรับการทดลองบางส่วน

ขอขอบคุณ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย ที่ให้ทุนในการจัดซื้ออุปกรณ์บางส่วนในการทำวิทยานิพนธ์

ท้ายสุดนี้ ผู้เขียนใคร่ขอขอบคุณพี่ ๆ และเพื่อน ๆ ทุกคนที่ให้ความช่วยเหลือและสนับสนุนในการดำเนินการทำวิทยานิพนธ์เป็นอย่างดี

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

ตาราง	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย) -----	ง
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) -----	จ
กิตติกรรมประกาศ -----	ฉ
สารบัญ -----	ช
สารบัญตาราง -----	ฅ
สารบัญภาพ -----	ญ
บทที่ 1 บทนำ -----	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา -----	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย -----	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย -----	2
1.4 ข้อตกลงเบื้องต้น -----	2
1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย -----	2
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ -----	3
1.7 วิธีดำเนินการวิจัย -----	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง -----	4
2.1 มะม่วงหิมพานต์ (Cashew, Anacardium occidentale L.) -----	4
2.2 น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ -----	5
2.3 การสกัดน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ -----	8
2.4 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันของ CNSL ที่สามารถเกิดขึ้นได้ -----	10
2.5 คุณลักษณะเด่นของสารพอลิเมอร์ที่ผลิตจาก CNSL -----	12
2.6 การใช้งานน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ในทางอุตสาหกรรม -----	12
2.7 ปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ -----	18
2.8 ปฏิกริยาการเสื่อมสภาพ (Deterioration) ของ CNSL -----	19
2.9 จลศาสตร์เคมีของปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันและการเสื่อมสภาพ -----	22
2.10 ทฤษฎีทางโครมาโตกราฟี -----	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย -----	32
3.1 วัตถุประสงค์ -----	32

	หน้า
3.2 วัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย .....	32
3.3 วิธีการทดลอง .....	35
3.3.1 การเตรียมตัวอย่าง CNSL .....	35
3.3.2 การทำโครมาโตกราฟฟีเพื่อใช้ในการแยกองค์ประกอบจากตัวอย่าง CNSL .....	36
3.3.3 การจำลองสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยา การเชื่อมสภาพ CNSL .....	38
3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของ CNSL ด้วยเทคนิค HPLC .....	41
3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิค HPLC .....	42
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล .....	48
4.1 ผลการทดลอง .....	48
4.2 ผลการวิเคราะห์ .....	62
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ .....	77
5.1 สรุปผลการวิจัย .....	77
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	78
รายการอ้างอิง .....	79
ภาคผนวก .....	82
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	118



## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
1. แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของ CNSL ตามมาตรฐานของ Indian Standard Institution -----	7
2. แสดงค่าเวลารีเทนชันโดยเฉลี่ยของสารองค์ประกอบแต่ละชนิด -----	53
3. แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิลเลชันของกรดอานาคาร์ดิก ( $k_1$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ -----	63
4. แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิก ( $k_2$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ -----	63
5. แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของคาร์ดานอล ( $k_3$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ -----	63
6. แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของคาร์ดอล ( $k_4$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ -----	64
7. แสดงค่า Initial Rate constant และค่า Activation energy ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิลเลชันของกรดอานาคาร์ดิกอนุพันธ์ต่าง ๆ -----	72

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
1. มะม่วงหิมพานต์	5
2. แสดงสูตรโครงสร้างและสัดส่วนโดยประมาณของสารองค์ประกอบของ CNSL	6
3. ตัวอย่างของชิ้นส่วนที่เกิดการเสียดสีและฉนวนของขดลวดสายไฟ	13
4. ภาชนะที่เคลือบผิวด้วยวาณิชจาก CNSL	14
5. ตัวอย่างของชิ้นงานที่ทำจากวัสดุคอมโพสิตจาก CNSL	17
6. ปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน	18
7. แสดงกลไกการเกิดปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน	19
8. การเกิด Free radical ของ CNSL	20
9. แสดงเรโซแนนซ์ของ Phenolic radical	20
10. แสดงการเกิด Carbocation dimerization	20
11. แสดงการเกิดปฏิริยา Hydroperoxidation ของ Phenolic radical	21
12. แสดงการเกิดปฏิริยา Thermal polymerization	21
13. แสดงอุปกรณ์การทดลองการจำลองปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิริยา การเสื่อมสภาพ	39
14. กราฟโครมาโตแกรมของ CNSL จากงานวิจัยของ Shobha S.V. และ Ravindranath B. (บน) เปรียบเทียบกับกราฟโครมาโตแกรมของ CNSL ที่ได้ ในงานวิจัยนี้ (ล่าง)	43
15. ตารางสารองค์ประกอบที่ใช้อ้างอิงกับโครมาโตแกรม	44
16. แสดงตัวอย่างรูปการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่แยกได้จากคอลัมน์ โครมาโตกราฟฟีด้วยเทคนิค TLC	48
17. แสดงปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดักจับได้ระหว่างการทำปฏิริยา	49
18. แสดงปริมาณของไอน้ำที่ดักจับได้ระหว่างการทำปฏิริยา	50
19. แสดงรูปผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบต่าง ๆ ใน CNSL ด้วย เทคนิค HPLC	52
20. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง ที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	54
21. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง ที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	54

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
22. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง ที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	55
23. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบอิมตัวที่มีอยู่ในตัวอย่าง ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	55
24. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่มีอยู่ ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	56
25. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งที่มี อยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	57
26. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งที่มี อยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	57
27. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบอิมตัวที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	58
28. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่มีอยู่ ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	60
29. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งที่มี อยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	60
30. แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งที่มีอยู่ ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน	61
31. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบ มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	65
32. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบ มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	65
33. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบ มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	66
34. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบ อิมตัวกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	66
35. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดานอลแบบ มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	67

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
36. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดานอลแบบ มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	67
37. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดานอลแบบ มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	68
38. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดานอลแบบ อิมตัวกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	68
39. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดอลแบบ มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	69
40. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดอลแบบ มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	69
41. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีคของ คาร์ดอลแบบ มีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	70
42. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันกับอุณหภูมิ	71
43. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอคการริ้มของค่าคงที่ของปฏิกิริยา ดีคาร์บอกซิเลชัน และ 1/อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน	71
44. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ กรดอานาคาร์ดิกกับอุณหภูมิ	73
45. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอคการริ้มของค่าคงที่ของปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิกและ 1/อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน	73
46. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ คาร์ดานอลกับอุณหภูมิ	74
47. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอคการริ้มของค่าคงที่ของปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของคาร์ดานอลและ 1/อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน	74
48. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ คาร์ดอลกับอุณหภูมิ	75
49. แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอคการริ้มของค่าคงที่ของปฏิกิริยา การเสื่อมสภาพของคาร์ดอลและ 1/อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน	75

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew Nut Shell Liquid, CNSL) เป็นที่รู้จักกันมานานในรูปของผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการผลิตเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ มีการค้นคว้าเพื่อนำมาใช้ในด้านต่าง ๆ เป็นเวลานานมาแล้ว ซึ่งพบว่า CNSL สามารถนำมาใช้งานได้อย่างดี เพราะองค์ประกอบส่วนใหญ่ของ CNSL คืออนุพันธ์ของฟีนอลที่มีสายโซ่ข้างเคียงซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบไม่อิ่มตัวจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดผลิตภัณฑ์เป็นสารพอลิเมอร์ที่ใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน แต่การนำ CNSL มาใช้มีข้อจำกัดอยู่หลายด้าน ได้แก่ สภาพความเป็นกรดของตัว CNSL อันเนื่องมาจากหมู่คาร์บอกซิลิกที่เป็นองค์ประกอบหนึ่งอยู่นอกจากความเป็นกรดแล้ว หมู่คาร์บอกซิลิกดังกล่าวยังสามารถเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาเมื่อได้รับความร้อน ก่อให้เกิดปัญหาตามมาในระหว่างการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ดังนั้นเพื่อให้สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน CNSL และความปลอดภัยในกระบวนการดังกล่าว การปรับปรุงคุณภาพในขั้นแรกโดยการกำจัดหมู่คาร์บอกซิลิกนี้ออกด้วยการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจึงเป็นสิ่งจำเป็น แต่อย่างไรก็ดีในระหว่างการทำปฏิกิริยานี้ จะมีปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพหลายรูปแบบเกิดขึ้นร่วมด้วย ซึ่งจะส่งผลให้ CNSL บางส่วนต้องสูญเสียไปมากหากไม่มีการควบคุมสภาวะในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันที่ดีพอ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งหวังที่จะทำการค้นคว้าหาสภาวะที่จะใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลของการดีคาร์บอกซิเลชันที่ดีที่สุด และควบคุมให้เกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพต่าง ๆ ให้ต่ำที่สุด เพื่อส่งเสริมการพัฒนาการนำ CNSL ซึ่งจัดเป็นวัตถุดิบที่สามารถเกิดใหม่ทดแทนได้รวดเร็วและมีอยู่ภายในประเทศนี้มาใช้งานอย่างจริงจัง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษากลไกของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้น และค้นหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาวิธีการที่ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบภายใน CNSL รวมถึงความเป็นไปได้ที่จะแยกองค์ประกอบต่าง ๆ ใน CNSL ออกมาโดยวิธีการอย่างง่าย ๆ เพื่อใช้เป็นสารมาตรฐานในการวิเคราะห์ตัวอย่าง CNSL อื่น ๆ ต่อไป

1.3.2 ศึกษาปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและการเสื่อมสภาพของ CNSL ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยทำการวัดอัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารองค์ประกอบ, ปริมาณของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันในช่วงระยะเวลาต่าง ๆ ระหว่างการทำปฏิกิริยา และทำการหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ต่ออุณหภูมิและเวลา

## 1.4 ข้อตกลงเบื้องต้น

ผลจากงานวิจัยนี้จะครอบคลุมแค่เพียงในสารตัวอย่างที่ได้ทำการทดลองเท่านั้น แต่จะไม่ครอบคลุมถึงตัวอย่างอื่น ๆ ที่นอกเหนือจากตัวอย่างที่ได้กล่าวมาข้างต้น

## 1.5 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย

1.6.1 CNSL หมายถึง Cashew Nut Shell Liquid หรือน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

1.6.2 HPLC หมายถึง High Performance Liquid Chromatography

1.6.3 TLC หมายถึง Thin-layer chromatography

## 1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบต่ออุณหภูมิและเวลา สามารถที่จะนำไปประกอบการออกแบบอุปกรณ์และระบบควบคุมกระบวนการแปรรูป CNSL ที่มีประสิทธิภาพต่อไป

## 1.7 วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมตัวอย่าง CNSL ที่ใช้ในการทดลองกระทำโดยอาศัยเครื่องบีบอัดระบบไฮดรอลิกเพื่อไม่ให้ตัวอย่าง CNSL ที่ได้เกิดปฏิกิริยาขึ้นก่อนที่จะเริ่มการทดลอง จากนั้นจึงเริ่มการทดลองโดยการจำลองสภาวะการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน ทำการเก็บตัวอย่างในช่วงเวลาต่าง ๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบและทำการวิเคราะห์ปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำควบคู่ไปด้วยเพื่อเป็นการเทียบเคียง การวัดปริมาณของคาร์บอนไดออกไซด์จะอาศัยวิธีการทางดูดซับทางเคมีและการวัดปริมาณของน้ำโดยอาศัยวิธีการดูดซับทางกายภาพ

การวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์จะดำเนินการโดยใช้เทคนิค High Performance Liquid Chromatography (HPLC) โดยข้อมูลขององค์ประกอบในช่วงระยะเวลาต่าง ๆ และที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จะถูกวิเคราะห์เพื่อหาความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์โดยอาศัยหลักการทางจุลศาสตร์เคมี

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

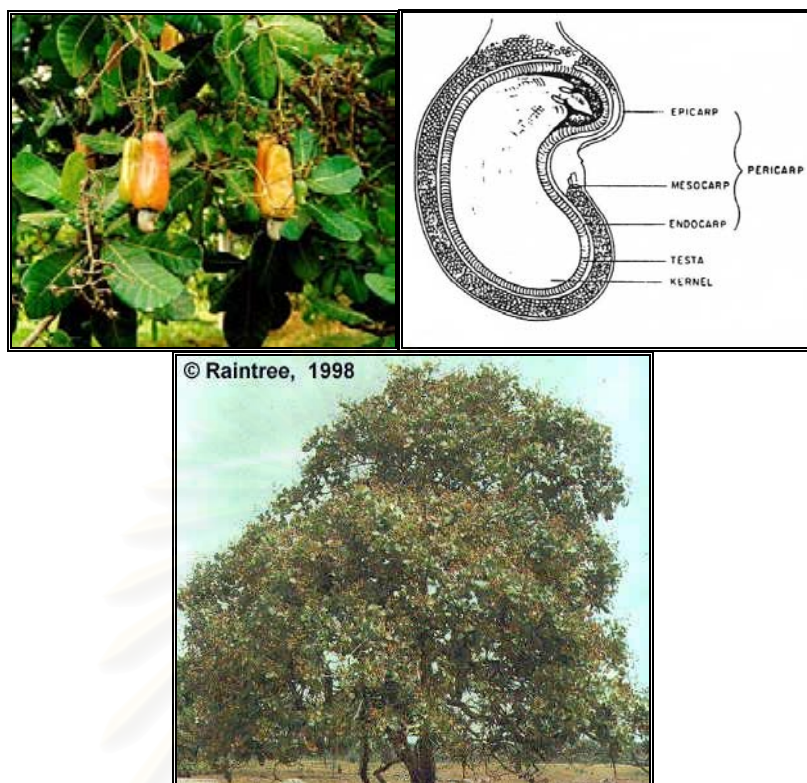
บทนี้จะทำการพิจารณารายละเอียดเกี่ยวกับมะม่วงหิมพานต์และ CNSL วิธีการสกัดนำเอา CNSL ออกมา, ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ของ CNSL, คุณลักษณะเด่นของผลิตภัณฑ์จาก CNSL และการนำมาประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ ที่มีอยู่ในปัจจุบันและที่กำลังอยู่ในระหว่างการพัฒนาวิจัย จากนั้นจึงกล่าวถึงทฤษฎีของการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและการเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ (Deterioration) ในรูปแบบต่าง ๆ และจลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเหล่านี้ สุดท้ายเป็นทฤษฎีเบื้องต้นของเทคนิคโครมาโตกราฟีซึ่งใช้ในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของ CNSL

#### 2.1 มะม่วงหิมพานต์ (Cashew, *Anacardium occidentale* L.)

มะม่วงหิมพานต์ (Cashew) หรือมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Anacardium Occidentale* L. ชื่อเรียกทางพื้นเมืองแตกต่างกันไปตามท้องถิ่นต่าง ๆ มะม่วงหิมพานต์เป็นต้นไม้ยืนต้นไม่ผลัดใบ สามารถขึ้นได้ดีในดินทุกชนิด โดยเฉพาะในดินทรายที่ขาดความอุดมสมบูรณ์เช่นในเขตเหมืองแร่เก่า ก็สามารถเจริญเติบโตได้ดี ความสูงของต้นโดยเฉลี่ยสูงประมาณ 15 เมตร มีลักษณะเป็นทรงพุ่ม เป็นพืชเขตร้อนที่ขึ้นในแถบเส้นศูนย์สูตร พบมากในบริเวณอเมริกาใต้แถบลุ่มน้ำอะเมซอน, ออฟริกา, เอเชียใต้และเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew nut) เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายทั่วโลกในฐานะของอาหารชั้นดี นอกจากนี้ชนพื้นเมืองถิ่นต่าง ๆ ต่างก็รู้จักนำเอาส่วนประกอบต่าง ๆ จากต้นมะม่วงหิมพานต์มาใช้งาน เช่น ใบและเปลือกลำต้นใช้เป็นยารักษาโรค , น้ำจากผลทำเป็นน้ำผลไม้และสุรา เป็นต้น

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





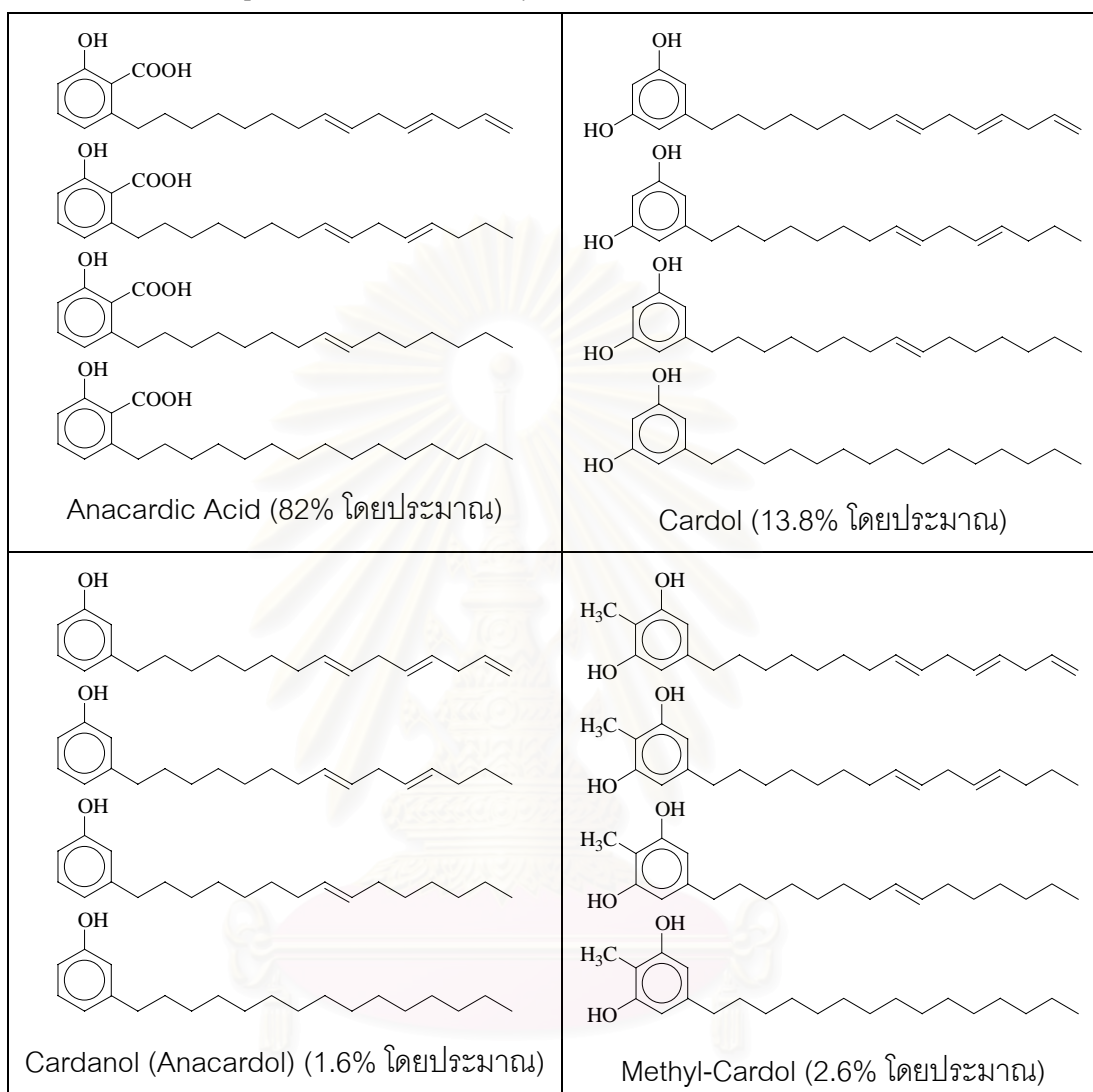
รูปที่ 1 มะม่วงหิมพานต์

ผลของมะม่วงหิมพานต์นั้นประกอบด้วย ผลปลอม (Cashew Apple) อยู่บริเวณด้านบน ส่วนเมล็ดจะมีลักษณะเป็นไตติดอยู่ที่ด้านล่างของผลปลอมอีกทีหนึ่ง เมล็ดจะประกอบด้วยผิวนอกหุ้มเมล็ด (Epicarp), ส่วนที่มีรูพรุนที่เป็นที่กักเก็บน้ำมัน (Mesocarp), กะลาหุ้มเมล็ดใน (Endocarp) (ซึ่งทั้ง 3 ส่วนนี้จะเรียกรวมกันว่า Pericarp), เยื่อบางหุ้มเมล็ดใน (Testa) และส่วนเมล็ดใน (Kernel) น้ำมันที่อยู่ในบริเวณส่วนที่มีรูพรุนบริเวณเปลือกชั้นนอกนั้น จะเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้ในระหว่างการกะเทาะเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ ในกระบวนการการผลิตเมล็ดมะม่วงหิมพานต์เพื่อการบริโภค ซึ่งจะขอล่าวถึงในส่วนต่อไป

## 2.2 น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ (Cashew Nut Shell Liquid, CNSL) เป็นของเหลวที่ถูกกักเก็บไว้ภายในเปลือกของเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ มีสีน้ำตาลเข้ม มีกลิ่นอ่อน ๆ หากสัมผัสถูกเป็นเวลานานจะทำให้ผิวหนังเปื่อยได้ เมื่อได้รับความร้อนจะเกิดเป็นไอระเหยที่ทำให้เกิดอาการระคายเคืองตาและจมูก ใน CNSL จะมีองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่เป็นอนุพันธ์ของฟีนอลอันได้แก่กรดอานาคาร์ดิก (Anacardic acid), คาร์ดอล (Cardol), เมทิลคาร์ดอล (Methyl cardol)

และคาร์ดินอลหรืออานาคาร์ดอล (Cardanol or Anacardol) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างและสัดส่วนโดยประมาณดังแสดงในรูปที่ 2 และ CNSL จะมีคุณสมบัติทางกายภาพดังแสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 2 แสดงสูตรโครงสร้างและสัดส่วนโดยประมาณของสารองค์ประกอบของ CNSL

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1 แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของ CNSL ตามมาตรฐานของ Indian Standard Institution (วิมลลักษณ์ หนุบุตร, 2535)

Properties	Untreated CNSL	Treated CNSL
Specific Gravity	0.950 – 0.970 (30°C/30°C)	0.955 – 0.975 (25°C/24°C)
Viscosity At 30°C, In Centipoises	550	800
Moisture, %By Weight	1.0	0.5 (Max)
Matter Insoluble In Toluene, %By Weight	1.0	--
Loss In Weight On Heating, %By Weight	2.0	--
Ash, %By Weight	1.0	1 (Max)
Iodine Value		240 (Min)
a) Wij's Method	250	
b) Catalytic Method	375	
Polymerization		
a) Time In Minutes	4	--
b) Viscosity At 30°C, In Centipoises	30	--
c) Viscosity After Acid Washing At 30°C, In Centipoises	200	--
Acid Value	--	14 (Max)

หมายเหตุ : *Untreated CNSL* หมายถึง CNSL ที่ไม่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพใด ๆ  
*Treated CNSL* หมายถึง CNSL ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นด้วยการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันแล้ว (*Technical CNSL*)

CNSL บางส่วนจะเล็ดลอดออกมาในระหว่างกระบวนการกะเทาะเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ได้ ซึ่งจะมีปริมาณไม่มากนัก แต่มีวิธีการที่ใช้ในการสกัดเอา CNSL ที่ยังหลงเหลืออยู่ในเปลือกจำนวนมากออกมาเพื่อนำมาใช้งานในด้านต่าง ๆ ที่จะได้กล่าวต่อไปจากนี้

## 2.3 การสกัดน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

CNSL จะอยู่บริเวณเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ในส่วนที่มีรูพรุนที่เป็นที่กักเก็บน้ำมัน (Mesocarp) ซึ่งจะมีอยู่โดยประมาณ 30 % ของน้ำหนักเปลือก บริเวณผิวนอกของเปลือก (Epicarp) จะแข็งและเหนียว แต่เมื่อแตกออกก็จะเป็นรูพรุนที่มีขนาดใหญ่และกักเก็บน้ำมันในปริมาณมากเอาไว้ ในประเทศที่มีผลผลิตเมล็ดมะม่วงหิมพานต์สูงเช่น อินเดีย หรือ บราซิล จะมีการผลิตน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ออกมามากด้วย ซึ่งผลผลิตที่ออกมาทั้งในรูปแบบของ Crude CNSL และ Distillated CNSL

การสกัดแยก CNSL ออกจากเปลือกสามารถทำได้หลายวิธีได้แก่

2.3.1 การใช้วิธีทางกล อันได้แก่ การบีบอัดโดยเครื่องบีบอัดแบบสกรู (Screw press) หรือการบีบอัดด้วยเครื่องบีบอัดระบบไฮดรอลิก (Hydraulic press) โดยระบบหลังจะเป็นเครื่องจักรแบบกะ ส่วนระบบแรกนั้นจะเป็นเครื่องจักรแบบต่อเนื่อง วิธีทางกลนี้เป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกรวดเร็ว หลักการจะเป็นการบีบอัดเปลือกมะม่วงหิมพานต์ที่ผ่านการกะเทาะเอาเมล็ดในออกแล้วด้วยเครื่องอัด ทำให้น้ำมันในเปลือกเมล็ดในไหลออกมา ขั้นตอนเริ่มด้วยการคัดเอาเศษฝุ่นผงออกก่อนให้หมด อาจเอาเปลือกไปคั่วก่อนประมาณ 20 นาที เพื่อให้ผิวนอกกรอบและช่วยให้น้ำมันไหลออกมามากขึ้น น้ำมันที่ออกมาต้องนำไปผ่านการกรองเอาเศษฝุ่นผงออกอีกครั้ง เปลือกที่ผ่านการบีบอัดด้วยวิธีนี้จะมีน้ำมันหลงเหลืออยู่ประมาณ 4 – 5 % โดยน้ำหนักกาก กากส่วนที่เหลือนี้สามารถนำมาใช้เผาเป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนได้ แต่การใช้เครื่องบีบอัดแบบสกรูจะทำให้เกิดความร้อนขึ้น ทำให้เกิดไอระเหยจาก CNSL ก่อเกิดอาการระคายเคืองต่อผู้ทำงานและอาจทำให้ CNSL ลุกติดไฟได้

2.3.2 การสกัด (Extraction) วิธีนี้สามารถสกัดเอาน้ำมันออกจากเปลือกได้ทั้งก่อนและหลังการกะเทาะเปลือก ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 แบบใหญ่ ๆ อันได้แก่

1). การสกัดด้วยไอน้ำร้อน (Steam extraction) วิธีนี้ทำโดยการนำเอาเมล็ดหรือเปลือกที่ผ่านการกะเทาะเปลือกออกแล้วบรรจุลงในหม้อทรงระบอบ แล้วผ่านไอน้ำที่อุณหภูมิประมาณ 200 – 250°C ลงไปประมาณ 2 – 3 นาที ก็จะสามารถสกัดเอา CNSL ออกมาได้ วิธีนี้จะทำให้มีน้ำมันหลงเหลือในเปลือกอยู่ประมาณ 7 – 12 % โดยน้ำหนักกากซึ่งมากที่สุดในการบรรดากรรมวิธีต่าง ๆ ที่ใช้ในการสกัด CNSL อีกทั้งยังต้องใช้พลังงานสูงเนื่องจากต้องผลิตไอน้ำที่อุณหภูมิสูง ทำให้วิธีนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากไม่คุ้มค่าการลงทุน

2). การสกัดด้วยการทอดในน้ำมันร้อน (Hot oil bath extraction) วิธีนี้เป็นวิธีที่มักจะใช้กับเมล็ดดิบก่อนการนำไปกะเทาะเปลือก มักพบการใช้วิธีนี้ในแถบภาคใต้ที่สามารถหา น้ำมันปาล์มได้ในราคาถูกกว่าภาคอื่น การทอดจะทอดด้วยอุณหภูมิประมาณ  $200^{\circ}\text{C}$  ซึ่งจะช่วยให้ผิวนอกของมะม่วงหิมพานต์กรอบและเปราะขึ้นและสามารถกะเทาะเอาเมล็ดในออกมาได้ง่ายขึ้น แต่อาจจะทำให้เมล็ดในสุกเกินไปหากไม่ควบคุมเวลาและอุณหภูมิให้ดี อีกทั้งยังอาจทำให้ CNSL ปนเปื้อนไปกับเมล็ดในที่กะเทาะออกมาได้ การแยกเอา CNSL ออกจากน้ำมันพืชทำได้ยากเนื่องจากทั้ง 2 ตัวจะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ยกเว้นแต่จะใช้ CNSL ร้อนมาเป็นตัวกลางในการสกัดเอง ส่วนของเปลือกสามารถนำมาเผาเป็นเชื้อเพลิงให้ความร้อนได้ วิธีนี้มีการประยุกต์โดยการใช้ CNSL เป็นตัวกลางในการให้ความร้อนกับมะม่วงหิมพานต์ที่จะนำไปกะเทาะเปลือกหรือเปลือกที่ผ่านการกะเทาะเอาเมล็ดในออกแล้ว ในอ่างที่มีทางให้น้ำมันส่วนที่ออกมาเพิ่ม ล้นออกไปได้ เปลือกที่สกัดแยกเอาน้ำมันออกแล้วจะถูกนำมาเผาให้ความร้อน ทำให้ต้นทุนการลงทุนต่ำมากเพราะไม่ต้องอาศัยแหล่งเชื้อเพลิงจากภายนอก แต่ CNSL ที่ได้ออกมาจะมีคุณภาพที่ไม่สม่ำเสมอ อีกทั้งอาจเกิดอันตรายเนื่องจากการที่ CNSL ลุกติดไฟขึ้นมาได้และไอรระเหยจาก CNSL ก็เป็นอันตรายต่อร่างกายของผู้ปฏิบัติงาน วิธีนี้จะทำให้มีน้ำมันหลงเหลืออยู่ในเปลือกประมาณร้อยละ 6 – 12 ของน้ำหนักาก

3). การสกัดด้วยตัวทำละลายเคมี (Solvent extraction) วิธีนี้เป็นการอาศัยตัวทำละลายเคมีซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนมาสกัด CNSL ออกจากเปลือกที่กะเทาะเมล็ดในออกแล้ว ไม่นิยมใช้กับเมล็ดดิบที่ยังไม่กะเทาะเปลือกเพราะอาจจะมีตัวทำละลายปนเปื้อนในเมล็ดในที่กะเทาะออกมาได้ เริ่มโดยการนำเปลือกที่จะสกัดมาทำความสะอาดเอาเศษฝุ่นผงออก แล้วทำไปบดเป็นชิ้นเล็ก ๆ เพื่อลดความชื้นและทำให้สามารถสกัด CNSL ได้ดียิ่งขึ้น หลังจากสกัดด้วยตัวทำละลายแล้ว นำเอาส่วนผสมของ CNSL และตัวทำละลายมากลั่นแยกเอาตัวทำละลายออกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่อีก วิธีนี้มีขั้นตอนที่ยุ่งยากและต้องอาศัยเครื่องจักรที่มีราคาสูง เหมาะกับอุตสาหกรรมที่มีขนาดใหญ่ที่มีตลาดรองรับเพียงพอและมีปริมาณของเปลือกบ่อนได้ตลอด อีกทั้งยังต้องใช้เงินลงทุนที่สูง

CNSL ที่ได้จากการสกัดด้วยกรรมวิธีต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้นนั้น โดยส่วนใหญ่แล้วจะถูกปรับปรุงคุณภาพก่อนการนำไปใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ซึ่งกระบวนการปรับปรุงคุณภาพขั้นต้นที่ใช้กันคือการต้มให้ความร้อนกับ CNSL เพื่อให้กรดอานาคาร์ดิกที่เป็นองค์ประกอบหลักใน CNSL เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันกลายเป็นคาร์ดานอล และเป็นการกำจัดความชื้นที่หลงเหลืออยู่ใน CNSL ออก แต่จะต้องมีการควบคุมอุณหภูมิและเวลาให้ดี เพราะ CNSL อาจเกิด

ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ (Deterioration) ขึ้นข้างเคียงอีกด้วย เมื่อ CNSL ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วจะมีความเหนียวและค่าความเป็นกรดลดลง ทำให้สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ง่ายและปลอดภัยมากยิ่งขึ้น

## 2.4 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ CNSL ที่สามารถเกิดขึ้นได้ (Menon A.R.R. et al.,1985)

2.4.1 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเพิ่มเข้า (Addition polymerization) ในตำแหน่งของพันธะคู่ที่สายโซ่ข้างเคียง โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบอนุมูลอิสระ (Free radical) หรือ แบบไอออนิก (Ionic). CNSL เกิดปฏิกิริยาได้ดีกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ), กรดเกลือ (HCl), หรือไดเอทิลซัลเฟต (Diethyl sulphate) ฯลฯ ซึ่งจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยผ่านทางกรเกิดคาร์บอนเนียมอัลลีย์ (Allylic carbonium ion) ที่บริเวณพันธะคู่แบบ 3 ตำแหน่ง ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง (พบว่า CNSL จะเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะคล้ายยางเมื่อให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $180^{\circ}C$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยมีไดเอทิลซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนที่ต้องมีการเสียดสี (Friction element) ด้วย CNSL นั้น จะทำปฏิกิริยาพรี-พอลิเมอไรเซชัน (Pre-polymerization) ที่บริเวณสายโซ่ข้างเคียงของโมเลกุลโดยใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบกรดนี้ ซึ่งจะมีไดเอทิลหรือไดเมทิลซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นจึงทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอย่างสมบูรณ์กับฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) อีกครั้งหนึ่ง

2.4.2 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบออกซิเดชัน (Oxidation polymerization) เมื่อ CNSL ถูกออกซิไดซ์จะทำให้ค่าไอโอดีน (Iodine value) ของ CNSL ลดลงอย่างรวดเร็ว และทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติการแข็งตัวเกิดขึ้นได้ในสภาวะอุณหภูมิปกติและที่อุณหภูมิสูง สารออกซิไดเซอร์ (Oxidizer) แบบกรดเช่นกรดไนตริก ( $HNO_3$ ) หรือสารออกซิไดเซอร์ที่อยู่ในสภาวะกรดจะมีความว่องไวสูงและเป็นที่ยอมรับในการนำมาทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาจะสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น น้ำมันสน (Turpentine), แนพธา (naphtha) หรือน้ำมันก๊าด (Kerosene) และนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวต่าง ๆ เช่น สี, วานิช และในอุตสาหกรรม การย้อมกระดาษและสิ่งทอ

2.4.3 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) ปฏิกิริยาแบบนี้จะเกิดได้ดีกับสารที่มีอะตอมไฮโดรเจนที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Active hydrogen atom) เช่น ฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) หรือ เฟอฟูรอล (Furfural) เป็นต้น ซึ่งจะเกิดที่ตำแหน่งออโธ (ortho) หรือพารา (para) ของวงฟีนอลแล้วแต่สภาวะในการเกิดปฏิกิริยาว่า

เป็นกรดหรือเบส ผลิตภัณฑ์ที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายคือรีโซล (Resole) ซึ่งเกิดขึ้นในสภาวะที่เป็นกรด และโนวาแลค (Novalac) ซึ่งเกิดในสภาวะที่เป็นเบส ถูกนำไปใช้อย่างหลากหลาย เช่น อุตสาหกรรมเคลือบผิว, กาว, พลาสติก, ส่วนผสมของยาง และการผลิตชิ้นส่วนที่มีการเสียดสี

2.4.4 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบกระตุ้นด้วยโลหะ (Metal activated polymerization) CNSL จะเกิดคุณสมบัติการแข็งตัวได้เมื่อถูกกระตุ้นด้วยโลหะหรือสารประกอบของโลหะ เมื่อ CNSL ได้รับความร้อนขณะที่สัมผัสกับโลหะเช่น ทองแดง, อะลูมิเนียม, หรือตะกั่ว ฯลฯ จะทำให้ CNSL ได้คุณสมบัติการแข็งตัวที่ดีกว่าการให้ความร้อนธรรมดา ผลิตภัณฑ์นี้เมื่อนำมารวมกับน้ำมันแข็งตัวได้จะถูกนำไปใช้เป็นวัสดุติดสำหรับการทำสารเคลือบผิว

2.4.5 ปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยความร้อน (Heat polymerization) CNSL เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ 160-300°C โดยมีตัวช่วยปฏิกิริยา (Accelerator) เล็กน้อย จะได้เป็นผลิตภัณฑ์ออกมา ซึ่งสามารถใช้สำหรับทำสีน้ำมันที่ต้องการการอบแห้ง การดีคาร์บออกซิเลชัน โดยทั่วไปจะทำให้ได้ Technical CNSL ที่มีพอลิเมอร์อยู่ประมาณ 20-25%

อย่างไรก็ดี ในปัจจุบันยังไม่พบรายงานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันของ CNSL ว่าจะเกิดปฏิกิริยาอย่างไรกับตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta หรือว่าจะสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้แสงเป็นการกระตุ้นได้

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าโอกาสที่สิ่งปนเปื้อนใน CNSL หรือตัววัสดุที่ใช้ทำภาชนะที่ใช้เป็นถังปฏิกรณ์ของปฏิกิริยาดีคาร์บออกซิเลชันหรือพอลิเมอไรเซชันอาจทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้กับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันข้างเคียงอื่น ๆ ได้ ดังนั้นในการผลิต Technical CNSL หรือการกลั่น CNSL มักจะเกิดการสูญเสีย CNSL บางส่วนเป็นตะกอนของ Residue ซึ่งจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกระบวนการกลั่น CNSL ซึ่งใช้อุณหภูมิที่สูง ถึงแม้ว่าจะทำการลดความดันบรรยากาศเพื่อลดจุดเดือดของสารแล้วก็ตาม ผลผลิตที่ได้ออกมาก็ต้องสูญเสียไปในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนี้มากกว่าครั้งที่เดียว

จากการที่ CNSL สามารถเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้พร้อมกันหลายรูปแบบ อีกทั้งยังมีโครงสร้างของโมเลกุลที่ซับซ้อนกว่าโมโนเมอร์ที่ใช้ผลิตเป็นพอลิเมอร์ที่มีใช้กันอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งการสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างซับซ้อนเช่นนี้ไม่สามารถทำได้โดยง่าย และจากเหตุผลต่าง ๆ นี้ทำให้พอลิเมอร์ที่ผลิตจาก CNSL มีคุณสมบัติที่ดีในเรื่องต่าง ๆ ดังที่จะกล่าวในส่วนต่อไป

## 2.5 คุณลักษณะเด่นของสารพอลิเมอร์ที่ผลิตจาก CNSL

เมื่อเปรียบเทียบกับพีนอลิกเรซินโดยทั่วไปพบว่า พอลิเมอร์ที่ผลิตด้วย CNSL จะมีคุณสมบัติการโค้งอ่อนตัวที่ดีกว่า อันเนื่องมาจากการมีสายโซ่ข้างเคียงที่มีขนาดยาวทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ (Plasticizer) ในโมเลกุล ซึ่งจะส่งผลให้การแปรรูปทำได้ง่ายกว่า ในขณะที่เดียวกัน สายโซ่ข้างเคียงนี้ก็ยิ่งส่งผลให้พอลิเมอร์ที่ได้มีค่าความเป็นขั้ว (Polarity) ต่ำ ทำให้เมื่อนำไปใช้เป็นสารเคลือบจะช่วยป้องกันความชื้นและเพิ่มความทนทานต่อสภาวะแวดล้อม คุณสมบัติที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของพอลิเมอร์ CNSL คือการทนทานต่อการสึกหรอ จึงทำให้สิ่งนี้กลายเป็นสารเติมแต่งที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตชิ้นส่วนที่ต้องมีการเสียดสี สำหรับพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นยางจะมีความเหนียวและมีลักษณะคล้ายหนัง ส่วนเรซินที่มี CNSL ผสมอยู่จะมีจุดเด่นในการต่อต้านการอ่อนตัวเมื่อสัมผัสกับน้ำมันแร่ (Mineral oil) และยังทนทานต่อกรดและด่าง คุณสมบัติอื่น ๆ ที่สำคัญได้แก่ คุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าและความร้อน คุณสมบัติต่อต้านการเจริญเติบโตของจุลชีพ ป้องกันการทำลายจากปลวกและแมลง เป็นต้น พอลิเมอร์ CNSL สามารถเข้ากันได้กับพอลิเมอร์อื่นได้หลายชนิด เช่นพลาสติกและยาง แต่อย่างไรก็ดี ในปัจจุบันยังไม่มีพัฒนาการใช้งานผลิตภัณฑ์จาก CNSL อย่างเต็มที่ ยกเว้นในงานด้านการผลิตชิ้นส่วนที่ต้องมีการเสียดสีต่าง ๆ

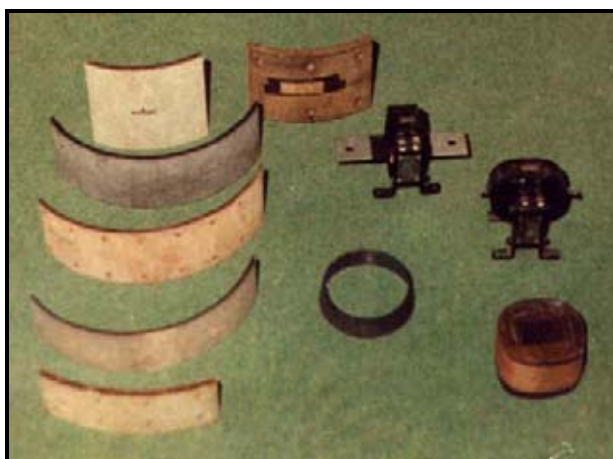
จากคุณสมบัติเด่นที่ได้กล่าวมาแล้วนี้ จึงมีการใช้งาน CNSL ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ มากมายหลายแขนง และมีรายงานผลการวิจัยและพัฒนาวัสดุที่มีการใช้ CNSL เป็นส่วนประกอบ ดังที่จะได้กล่าวถึงในส่วนต่อไป

## 2.6 การใช้งานน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ในทางอุตสาหกรรม

มีการค้นคว้าเพื่อนำเอา CNSL มาใช้งานเป็นเวลานาน แต่เนื่องจากสีที่เข้มและความเป็นพิษ ทำให้การนำไปใช้เป็นวัสดุดิบในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เป็นไปอย่างจำกัด ทั้งที่ในผลงานวิจัยต่าง ๆ ที่ผ่านมาระบุว่า ผลผลิตที่ได้จากการประยุกต์ใช้ CNSL มีคุณภาพที่ดีเยี่ยม สำหรับตัวอย่างการนำ CNSL มาใช้งานได้แก่

2.6.1 การใช้เป็นสารเติมแต่งสำหรับการผลิตชิ้นส่วนที่มีการเสียดสี (Friction Element) ต่าง ๆ เช่น ผ้าเบรก ฝาปะกับเพลลา, หน้าสัมผัสคลัตช์ เป็นต้น CNSL ที่ผลิตขึ้นมานั้นส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมด้านนี้ ทั้งนี้เพราะว่า CNSL จะช่วยให้ชิ้นส่วนเหล่านี้ทนทานต่อความร้อนและการสึกกร่อนได้ดียิ่งขึ้น งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้งาน CNSL ในด้านนี้มีอย่างกว้างขวาง เฉพาะในปี ค.ศ. 1976 มีการจดสิทธิบัตรเรื่องนี้มากกว่า 150 ฉบับ





รูปที่ 3 ตัวอย่างของชิ้นส่วนที่เกิดการเสียดสีและฉนวนของขดลวดสายไฟ

ชิ้นส่วนผ้าเบรกและหน้าสัมผัสของคลัทช์ที่มีส่วนประกอบของเรซินจาก CNSL จะมีคุณสมบัติการดูดซับความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเสียดสีในระหว่างการใช้งาน ซึ่งจะช่วยให้อายุการใช้งานยาวนานมากขึ้น อีกทั้งยังช่วยลดเสียงที่เกิดจากการเสียดสีลง เหมาะสำหรับยานยนต์ที่มีความเร็วไม่สูงมากนักและมีความร้อนที่เกิดจากการเสียดสีไม่เกิน  $250^{\circ}\text{C}$

ฟีนอลิกเรซินที่มี CNSL จะมีคุณสมบัติที่ดีกว่าเรซินที่ทำจาก CNSL อย่างเดียว หรือฟีนอลิกเรซินเพียงอย่างเดียว แต่จะมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่สูงกว่า แต่สำหรับผลิตภัณฑ์ CNSL-เฟอฟูรอล จะมีคุณสมบัติในการเสียดสีที่ไม่สม่ำเสมอเมื่ออุณหภูมิมีการเปลี่ยนแปลงไป

การนำมา CNSL มาใช้ในอุตสาหกรรมนี้อีกรูปแบบหนึ่งคือการผลิตออกมาในรูปแบบของ Friction dust ซึ่งก็คือ CNSL และแอลดีไฮด์ที่ทำปฏิกิริยาฟรี-พอลิเมอไรเซชันนำมาบดเป็นผงละเอียด แล้วจึงนำมาผสมเข้ากับเรซินอีกครั้งในการหล่อขึ้นเป็นชิ้นส่วนผ้าเบรก เมื่อมีการใช้งานเรซินจาก CNSL ในงานหล่อขึ้นส่วนบุฝาประกับเพลาทดแทนการใช้น้ำมันในอัตรา 15% พบว่าชิ้นส่วนจะมีอัตราการสึกหรอลดลงถึง 30-50% นอกจากนี้ หากนำฟีนอลิกเรซินที่ปรับปรุงด้วย CNSL มาผสมกับยางธรรมชาติจะช่วยลดเสียงดังที่เกิดจากการเสียดสีลงได้ และในช่วงหลังได้มีการศึกษาคุณสมบัติในการป้องกันการขีดข่วนเพิ่มเติมและมีการจดสิทธิบัตรในเรื่องนี้

2.6.2 สารเคลือบผิว สีและวานิช สารเคลือบที่ทำจาก CNSL จะมีคุณสมบัติที่ดีในด้านการป้องกันความชื้นและต่าง มีความยืดหยุ่นและการยึดเกาะที่ดี และสามารถป้องกันการกัดกินของสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กได้ อีกทั้งยังมีความเงางามและทนต่อสภาวะสิ่งแวดล้อมต่าง ๆ ได้ดี



รูปที่ 4 ภาพของที่เคลือบผิวด้วยวาณิชจาก CNSL

ในอุตสาหกรรมการผลิตสี เนื่องจาก CNSL มีสีเข้ม จึงมีการใช้งานในสีเข้มหรือดำเท่านั้น ผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานกันอย่างแพร่หลายคือ สีรองพื้นกันสนิม, สีน้ำมันสีดำและสีกันเปรียงที่ใช้สำหรับทาห้องเรือ มีรายงานเกี่ยวกับสูตรการผลิตสารเคลือบผิวจาก CNSL จากหลายแหล่งซึ่งได้รายงานผลในการป้องกันการสึกกร่อนว่าดีเยี่ยม

สีรองพื้นกันไฟที่มีการใช้ CNSL เป็นวัตถุดิบจะมีคุณสมบัติการโค้งอ่อนตัวที่ดีและมีความทนทานต่อต่าง ได้มีการพัฒนาสูตรการผลิตเป็นสีกันไฟและเป็นฉนวนความร้อนโดยใช้โซเดียมซิลิเกตและ CNSL หรือคลอริเนเตท CNSL

กากที่เหลือจากการกลั่น CNSL สามารถนำมาผลิตสีที่ต้องการอบแห้ง โดยฟิล์มสีที่ได้จะมีความแข็งสูง มีรายงานการพัฒนาสีดำจากกากที่เหลือจากการกลั่น CNSL นี้โดยการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นกับฟอร์มัลดีไฮด์ในตัวทำละลายน้ำมันลินสีดและน้ำมันสน

CNSL ฟอร์มัลดีไฮด์เมื่อทำปฏิกิริยาควบแน่นในตัวกลางที่เป็นด่างหรือสไตรีน จะได้วาณิชที่มีคุณสมบัติทนต่อต่างและน้ำเกลือ เมื่อต้ม CNSL กับโลหะบางชนิดเช่นทองแดง, อะลูมิเนียม, ตะกั่วหรือสารประกอบของสารเหล่านี้จะได้วัตถุดิบสำหรับสีเมื่อนำไปต้มกับน้ำมันแห้ง (Drying oil) ต่อ สำหรับสีที่ใช้ทาที่ต้องการเช็ดสีสรรต่าง ๆ นั้น สามารถผลิตได้จาก CNSL ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยกรดไนตริก ซึ่งจะมีคุณสมบัติแห้งตัวในอากาศได้เร็ว และสามารถนำไปใช้ทำเป็นสีเคลือบ, ฉนวนไฟฟ้า, สีย้อมกระดาษ, สีย้อมผ้า เป็นต้น สีรองพื้นผลิตโดยต้ม CNSL และพอสเฟตเป็นเวลา 12 ชั่วโมงจะสามารถแห้งตัวภายใน 2 ชั่วโมงและนำไปใช้เป็นสีกันสนิมที่มีสังกะสีเป็นส่วนประกอบ นอกจากนี้ยังมีบางรายงานที่พัฒนาสูตรการผลิตสีจาก CNSL ที่สามารถละลายในน้ำได้อีกด้วย

วานิชจาก CNSL ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยากับกำมะถัน จะทนต่อความชื้นและน้ำมันเบนซิน ถ้าหากทำปฏิกิริยากับตะกั่วเหลือง (Litharge) และเติมสารทำให้แห้งและทินเนอร์ลงไปได้วานิชที่ทนการกัดกร่อนได้ มีรายงานผลการวิจัยที่ใช้ CNSL ผลิตเป็นวานิชแบบอีพ็อกซีด้วย วานิชที่ผลิตจาก CNSL และฟอร์มัลดีไฮด์ จะสามารถใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าในงานไฟฟ้าแรงสูง สีนํ้ามันสำหรับกระสวยทอผ้าหรือสีเคลือบผิวโต๊ะในห้องปฏิบัติการ หากต้องการวานิชที่มีสีไม่เข้ม จะใช้คาร์ดานอลที่กลั่นออกจาก CNSL ทำปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์, น้ำมันแห้ง (Drying oil), อัลคิดเรซิน, สเตรีนและเรซินอื่น ๆ ซึ่งจะมีความทนทานต่อความชื้นและเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี สามารถนำไปใช้เคลือบกระป๋องบรรจุอาหาร, เคลือบผิวไม้และเคลือบเป็นฉนวนไฟฟ้า

แลคเกอร์จาก CNSL ใช้เป็นฉนวน, เคลือบผิวเพื่อการปกป้องหรือตกแต่งเฟอร์นิเจอร์, อาคาร, ยานยนต์ เป็นต้น ฟิล์มมีความเหนียวและความยืดหยุ่นที่เหมาะสม มีความเงางามและยึดเกาะพื้นผิวได้ดี มีคุณสมบัติทนต่อนํ้ามัน, จาระบี, ความชื้นและสารเคมีต่าง ๆ ได้ดีกว่าสีนํ้ามันโดยทั่วไป สามารถนำไปใช้งานได้ง่ายทั้งการทา, การพ่นหรือการชุบ และยังมีการพัฒนาเป็นแลคเกอร์สูตรละลายน้ำอีกด้วย

2.6.3 กาวสำหรับการผลิตไม้อัด เรซินที่ใช้ในอุตสาหกรรมด้านนี้มีหลายรูปแบบ ได้แก่ CNSL-แอลดีไฮด์ (CNSL-Aldehyde), กาว CNSL-ฟีนอล(Cashew phenol glue), CNSL-ไซลอล-แอลดีไฮด์ (CNSL-Xylol-Aldehyde) หรือ CNSL ชั้นเหนียว สามารถนำมาใช้งานได้ดี และมีการพัฒนาต่อไปอีกโดยใช้ คาร์ดานอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ (Cardanol-Formaldehyde) ทำปฏิกิริยากับออิพิคลอโรไฮดรีน (Epichlorohydrin) ผลิตเป็นกาวอีพ็อกซีซึ่งสามารถจะติดได้ทั้งเหล็ก, ไม้และกระจก นอกจากนี้ยังมีกาวในรูปของยูรีเทน และกาวที่ใช้ติดคอนกรีตกับไม้อีกด้วย

CNSL ที่ถูกออกซิไดซ์ด้วยโปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนตหรือแมงกานีสไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 100°C ทำปฏิกิริยากับพารา-ฟอร์มัลดีไฮด์ แล้วนำมาผสมกับคอปเปอร์คลอไรด์ (CuCl<sub>2</sub>) เป็นสูตรสำหรับกาวที่ใช้ในอุตสาหกรรมไม้อัด เช่นเดียวกับกาวที่ทำจาก CNSL, เฟอฟูรอล (Furfural), อะนิลีน (Aniline), ไซลอล (Xylol) เป็นต้น

2.6.4 สารเติมแต่งสำหรับอุตสาหกรรมยาง CNSL จะสามารถทำหน้าที่คล้ายกับพลาสติกไซเซอร์ (Plastisizer) หรือใช้ในลักษณะที่เป็น CNSL-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน ก็จะช่วยลดการเสื่อมสภาพของยางเนื่องจากการกรอบ และป้องกันการเกิดออกซิเดชัน ตัวอย่างเช่น CNSL ที่ผ่านการพอลิเมอไรซ์มาแล้วโดยกรดซัลฟูริก ทำปฏิกิริยากับเฮกซามีน (Hexamine) ที่อุณหภูมิ

135°C สามารถใช้เป็นพลาสติกไซเซอรส์สำหรับยาง, เมทิลหรือเอทิลหรือโพรพิลหรือบิวทิลอีเธอร์ของกรดอานาครดิก และกาก CNSL ที่เกิดจากการต้มเคี้ยว สามารถนำไปใช้ผสมกับยางประเภทคลอโรพรีน (Chloroprene rubber) ซึ่งจะช่วยให้การขาดย้วย (Shore hardness), เพิ่มการยึดตัวและอายุการใช้งานของยาง, เรซินที่เกิดจากการให้ความร้อน CNSL กับอะโครลีน (Acrolein) ในสภาวะกรดที่อุณหภูมิ 125°C สามารถนำไปใช้กับยางธรรมชาติ, ยางที่นำกลับมาใช้ใหม่และยางสังเคราะห์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการนำ CNSL และสารอื่น ๆ เช่น ครีซอล (Cresol) และฟอร์มัลดีไฮด์มาทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) เพื่อผลิตเป็นยางโดยตรงหรือมีส่วนช่วยในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันได้ดียิ่งขึ้น

2.6.5 สารเติมแต่งสำหรับใช้กับคอนกรีตเพื่อเพิ่มความทนทานแก่พื้น CNSL-ฟอร์มัลดีไฮด์ ใช้เป็นสารเร่งแข็งคอนกรีต (Concrete Hardener) และใช้สำหรับการเคลือบผิวภายนอก จะช่วยเพิ่มความทนทานต่อสารเคมีโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับกรดและด่าง แต่จะไม่ทนทานต่อ ตัวทำละลายอะโรมาติก (Aromatic Solvent) และตัวทำละลายคลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน (Chlorinated Hydrocarbon Solvent)

2.6.6 วัสดุเสริมสำหรับแม่พิมพ์หล่อโลหะ การเติมพอลิเมอร์ที่ทำจาก CNSL ประมาณ 1-2 % จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับแม่พิมพ์, ช่วยให้ผิวของชิ้นงานหล่อเรียบขึ้น, สามารถถอดชิ้นงานออกได้ง่ายขึ้นและทำให้แม่พิมพ์ทนทานต่อความชื้น โดยใช้ไอโซไซยาเนต (Isocyanates) ทำปฏิกิริยากับ คาร์บอนอล-พาราฟอร์มัลดีไฮด์ และ คาร์บอนอล-อัลคิลเรซิน

2.6.7 เป็นฉนวนสำหรับอุปกรณ์เชื่อมต่อทางไฟฟ้า ทำให้ทนทานต่อสภาพอากาศเพิ่มขึ้น สายไฟขดลวดที่ชุบด้วยวาณิชจาก CNSL จะช่วยเสริมคุณสมบัติทางกล ช่วยทำให้อัตราการกระจายความร้อนออกจากขดลวดสูง พิล์มของวาณิชจะไม่ละลายในน้ำมันและป้องกันน้ำได้ทนความร้อนสูงกว่า 250°C โดยไม่รบกวนค่าไดอิเล็กทริกของขดลวด

2.6.8 การผลิตแผ่นกระดาษเคลือบ (Laminate paper) และไฟเบอร์กลาส CNSL-ฟอร์มัลดีไฮด์เรซิน มีคุณสมบัติในการรับแรงกระแทกได้ดีกว่าฟีนอลิกเรซินปกติทั่วไป ในอุตสาหกรรมกระดาษคราฟท์ จะใช้ในรูปแบบของอิมัลชันของคาร์บอนอลเรซิน มาเคลือบผิวกระดาษ การใช้มีทั้งแบบนำไปผสมกับฟีนอลิกเรซินเดิมและนำมาใช้ทดแทน และมีการใช้งานเป็นจำนวนมากพอสมควร

2.6.9 อุตสาหกรรมยา มีการนำเอา CNSL ดิบมาใช้เป็นยารักษาโรคผิวหนังบางชนิด คลอรีเนตท CNSL และ ไฮโดรจีเนตท CNSL มีฤทธิ์เป็นยาฆ่าแมลงได้

สาขาที่มีการนำเอา CNSL มาใช้งานและกำลังอยู่ในระหว่างการพัฒนาได้แก่

2.6.10 การผลิตเป็นชิ้นงานหล่อแบบโดยทำเป็นวัสดุคอมโพสิต (Composite material) กับวัสดุชนิดอื่น ๆ เช่น ไฟเบอร์กลาส เป็นต้น



รูปที่ 5 ตัวอย่างของชิ้นงานที่ทำจากวัสดุคอมโพสิตจาก CNSL

2.6.11 การผลิตเป็นเชื้อเพลิงแข็งแบบถ่านหิน

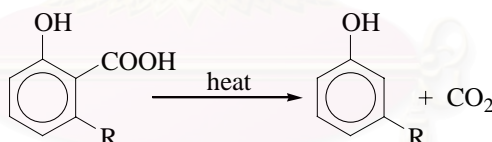
2.6.12 การผลิตเป็นโฟมสำหรับใช้เป็นฉนวนในตู้เย็น เป็นต้น

อย่างไรก็ดี เมื่อได้เปรียบเทียบปริมาณของ CNSL ที่มีการผลิตและการใช้งานในอุตสาหกรรมปัจจุบันกับปริมาณ CNSL ที่สามารถสกัดได้จากผลผลิตเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ทั้งหมดแล้ว จะพบว่าเป็นสัดส่วนที่น้อยมาก อันเนื่องมาจากสีที่เข้มและความเป็นพิษของ CNSL เอง ซึ่งวิธีการแก้ไขในจุดนี้สามารถทำได้โดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันก่อน เพื่อลดความเป็นกรดลง และทำให้สามารถนำไปใช้งานได้อย่างสะดวกปลอดภัยขึ้น และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้นี้สามารถกลั่นออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อนและเหมาะสมกับการนำไปใช้งานต่อไป ซึ่งกลไกของปฏิกิริยานี้จะได้นำมากล่าวในส่วนต่อไป

## 2.7 ปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันของ น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์

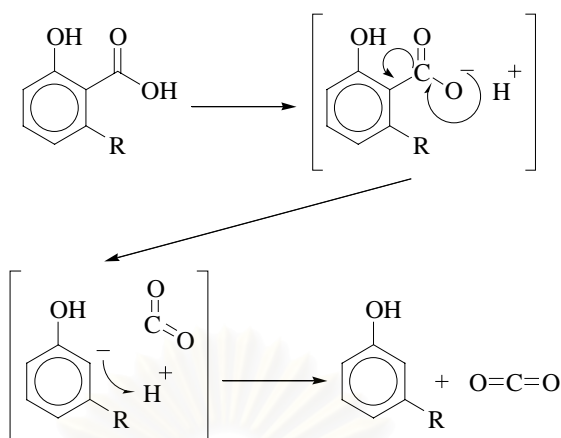
CNSL ที่ได้จากการสกัดด้วยกรรมวิธีต่าง ๆ โดยส่วนใหญ่แล้วจะมีการปรับปรุงคุณภาพก่อนการนำไปใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ กระบวนการปรับปรุงคุณภาพ CNSL ที่ใช้กันคือการต้มให้ความร้อนกับ CNSL ทำให้กรดอานาครดิกที่เป็นองค์ประกอบหลักใน CNSL เกิดปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันกลายเป็นคาร์ดานอล โดยเกิดผลิตภัณฑ์ร่วมเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น CNSL ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว (Technical CNSL) จะมีค่าความเป็นกรดลดลง ทำให้สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ได้ปลอดภัยมากยิ่งขึ้น และ CNSL ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วนี้สามารถควบคุมปฏิกริยาระหว่างนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า CNSL ดิบ เนื่องจากจะไม่เกิดเป็นฟองก๊าซพุ่งขึ้นท่วมภาชนะบรรจุ ทำให้การกวนผสมเพื่อให้ความร้อนกระจายได้สม่ำเสมอสามารถทำได้ดียิ่งขึ้น การควบคุมปฏิกริยาจึงทำได้ดี

เมื่อปี ค.ศ. 1937 ได้มีการจดสิทธิบัตรในประเทศสหรัฐอเมริกา สิทธิบัตรเลขที่ 2,098,824 (The cashew export promotion council, 1964) เรื่องการกลั่น CNSL ภายใต้สภาวะสูญญากาศ (10 มิลลิเมตรปรอท) ซึ่งสารที่ได้มีจุดเดือดอยู่ที่ 225°C และเรียกสารนี้ว่าคาร์ดานอล (Cardanol) ซึ่งเป็นสารที่เกิดขึ้นจากปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาครดิก สมการของปฏิกริยาเคมีจะเป็นไปดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ปฏิกริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

กลไกของปฏิกริยาจะเกิดผ่านอนุมูลอิสระ (Free radical) โดยเริ่มจากโปรตอนที่ปลายของสายโซ่หมู่คาร์บอกซิลิกถูกกระตุ้นให้แตกตัวออกมาเป็นอิออน และอิเล็กตรอนอิสระที่อะตอมออกซิเจนจะเปลี่ยนตำแหน่งไปสร้างเป็นพันธะคู่กับอะตอมของคาร์บอนที่อยู่ติดกัน ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระใหม่ขึ้นที่อะตอมของคาร์บอน และเกิดการเปลี่ยนตำแหน่งเข้าไปอยู่ในบริเวณที่วงของเบนซินซึ่งจะเสถียรกว่า และจบลงโดยการที่โปรตอนอิสระที่หลุดออกมาในตอนแรกเข้าสร้างพันธะใหม่กับอิเล็กตรอนอิสระที่วงเบนซิน โดยจะเป็นไปดังรูปกลไกด้านล่าง



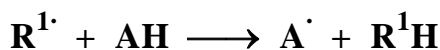
รูปที่ 7 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

ในระหว่างการให้ความร้อนเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันนี้ ยังมีปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพเกิดขึ้นข้างเคียงอีกด้วย ซึ่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนี้จะส่งผลให้เกิดการสูญเสียสารองค์ประกอบใน CNSL ไปกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่มีคุณค่าหรือสามารถนำไปใช้งานได้น้อยกว่า CNSL ดิบหรือคาร์บอนอลที่กลั่นออกมาแล้ว โดยปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นจะได้อธิบายในส่วนต่อไป

## 2.8 ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ (Deterioration) ของ CNSL

สำหรับปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนั้นจะแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นที่บริเวณของวงฟีนอลภายในโมเลกุล และปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบใช้ความร้อน (Thermal polymerization) ซึ่งเกิดที่ในตำแหน่งของพันธะคู่ในบริเวณสายโซ่ข้างเคียง โดยปฏิกิริยาทั้ง 2 แบบนี้สามารถเกิดได้กับทุกองค์ประกอบ Tychopoulos V. และ Tyman J.H.P. (1990) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนี้โดยการใช้ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันแล้วที่อุณหภูมิ 180°C และ 240°C ซึ่งได้เสนอว่า คาร์บอนอลที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ จะเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพแบบพอลิเมอไรเซชันและออกซิเดชันได้มากกว่าคาร์บอนอลที่มีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งและ 1 ตำแหน่งตามลำดับ และจะมีอันดับของปฏิกิริยาโดยรวมเป็นอันดับ 1 ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน ซึ่งสามารถตีความหมายได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีเพียงปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบความร้อนเพียงอย่างเดียว และจะเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 ภายใต้บรรยากาศของอากาศปกติ ซึ่งสรุปว่าได้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้นร่วมด้วย อีกทั้งยังได้เสนอว่า การดีคาร์บอกซิเลชันด้วยความร้อนนั้น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะมีส่วนช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ส่วนหนึ่ง

ในงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นได้เสนอกลไกของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในตัวเอง (Self-polymerization) ที่เกิดขึ้นนี้ โดยเริ่มจากการที่สารฟีนอลิก (AH) ที่มีคุณสมบัติเป็นสารป้องกัน การเกิดออกซิเดชัน (Antioxidant) จะรับอิเล็กตรอนเข้ามาจากอนุมูลอิสระที่มีอยู่ภายนอกเข้ามา ดังรูปที่ 8



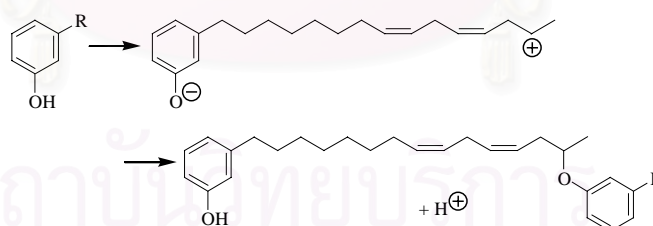
รูปที่ 8 การเกิด Free radical ของ CNSL

โดยที่อนุมูลอิสระ A ที่เกิดขึ้นนี้ จะมีความเสถียรเนื่องจากสามารถเกิดเรโซแนนซ์ (Resonance) ขึ้นได้ตามรูปที่ 9 แต่ก็ยังสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกลายเป็นไดไฮดริคฟีนอล (Dihydric phenol) ขึ้นได้เช่นกัน



รูปที่ 9 แสดงเรโซแนนซ์ของ Phenolic radical

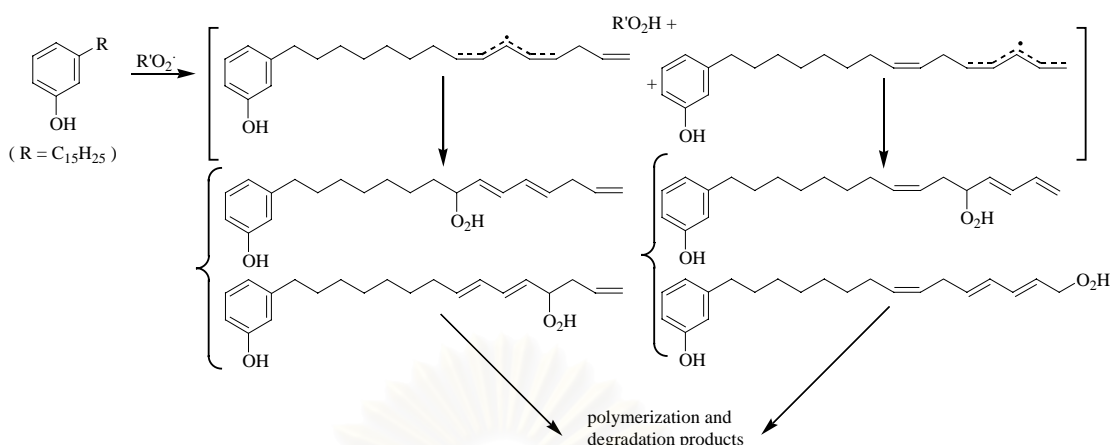
ยังมีอีกทางหนึ่งที่คาร์บอนอลสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้โดยเกิดผ่านกระบวนการปลดปล่อยโปรตอนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกลายเป็นคาร์โบแคทไอออน (Carbocation) ที่บริเวณตำแหน่งของพันธะคู่ของสายโซ่ ซึ่งจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างคาร์โบแคทไอออนกับพันธะที่ไม่อิ่มตัวหรือกับออกซิเจนได้ ดังรูปที่ 10



รูปที่ 10 แสดงการเกิด Carbocation dimerization

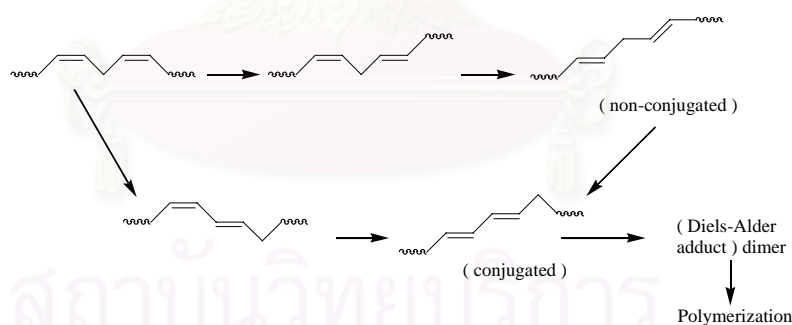
ปฏิกิริยาไฮโดรเพอร์ออกซิเดชัน (Hydroperoxidation) ที่ตำแหน่งอิเล็กตรอนอิสระ (Radical) ดังรูปที่ 11 จะทำให้เกิดสารขั้นกลาง (Intermediates) ขึ้นและสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้หรือกลายเป็นสารที่มีขั้ว (Polar) ขึ้น





รูปที่ 11 แสดงการเกิดปฏิกิริยา Hydroperoxidation ของ Phenolic radical

สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยความร้อนจะเกิดขึ้นผ่านกระบวนการเกิดการรวมตัว (Conjugation) ของพันธะคู่ในสายโซ่ข้างเคียงซึ่งถูกรบกวน (Methylene-interrupted double bonds) และตามด้วยการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มเข้า (Addition) แบบ Diels-Alder ขึ้นตามมา สารขั้นกลาง (Intermediate) ที่เกิดขึ้นแบบคอนจูเกต-ทราน-พอลิเอทเธนอยด์-แพตตี-เอสเตอ์ (Conjugated *trans* polyethenoid fatty esters) จะเกิดพอลิเมอไรเซชันเร็วกว่าแบบ นอน-คอนจูเกต-ซิส-พอลิเอทเธนอยด์-แพตตี-เอสเตอ์ (Non-conjugated *cis* polyethenoid fatty esters)



รูปที่ 12 แสดงการเกิดปฏิกิริยา Thermal polymerization

หลังจากที่เราได้ศึกษากลไกของการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่สามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการการปรับปรุงคุณภาพของ CNSL เบื้องต้นแล้วนั้น สิ่งสำคัญที่ตามมาที่จะต้องทราบเพื่อใช้ในการออกแบบระบบการควบคุมกระบวนการที่กล่าวมาข้างต้นก็คือ ทฤษฎีจลศาสตร์เคมีของการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 2 นี้ ที่ได้กล่าวต่อไป

## 2.9 จลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและการเสื่อมสภาพ

จากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกในรูปที่ 6



โดยมีสมมติฐานว่า ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นนี้ จะไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของอนุพันธ์ว่าเป็นอนุพันธ์ที่มีพันธะคู่ 3 หรือ 2 หรือ 1 ตำแหน่ง หรือแบบอิมิตัว เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งระเหยออกไปในทันที ทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดย้อนกลับได้ และปฏิกิริยาข้างต้นเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 (Ryzhkov L.R., 2001) ซึ่งจะสามารถเขียนเป็นสมการจลศาสตร์ได้ดังนี้

$$r[\text{Anacardic Acid}] = -\frac{dC_{An,t}}{dt} = \frac{dC_{Cn,t}}{dt} = \frac{dC_{CO_2,t}}{dt} = k_1 \cdot C_{An,t} \quad (2)$$

โดยที่  $C_{An}$ ,  $C_{Cn}$ ,  $C_{CO_2}$  คือความเข้มข้นของกรดอานาคาร์ดิก, คาร์ดานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามลำดับและแปรผันไปตามเวลา สมการข้างต้นเป็นสมการที่สามารถอินทิเกรตเพื่อหาค่าตอบได้โดยตรงดังนี้

$$\int r[\text{Anacardic Acid}] = - \int_{C_{An,t}=C_{An,0}}^{C_{An,t}} \frac{dC_{An,t}}{C_{An,t}} = \int_0^t k_1 \cdot dt$$

$$C_{An,t} = C_{An,0} \cdot e^{-k_1 t} \quad (3)$$

หากว่าเราสามารถทำการวัดค่าความเข้มข้นของกรดอานาคาร์ดิกที่เวลาต่าง ๆ กัน และนำค่าเหล่านั้นมาเขียนเป็นกราฟระหว่าง  $\ln \frac{C_{An,t}}{C_{An,0}}$  กับเวลา เราก็จะสามารถหาค่าคงที่  $k_1$  ได้จากค่าความชันของกราฟเส้นตรง ซึ่งค่า  $k_1$  นี้จะมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิตามสมการของอาร์เรเนียส

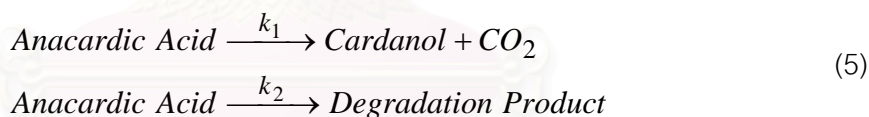
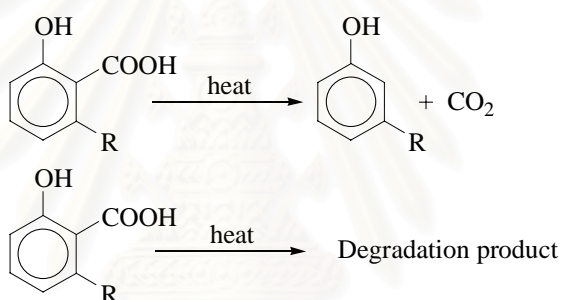
$$k_1 = k_{1,0} \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$

และจากสมการข้างต้น ถ้าเราสามารถทำการทดลองที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน และนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ  $\ln k_1$  กับ  $1/T$  เราจะสามารถหาค่าของ  $k_{1,0}$  ได้จากจุดตัดแกน Y และพลังงานกระตุ้น (Activation Energy  $E$ ) จากค่าความชันของกราฟได้

สำหรับปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนั้น จากรายงานวิจัยของ Tychopoulos V. และ Tyman J.H.P. (1990) ซึ่งได้ทำการทดลองวัดอัตราการลดลงของปริมาณคาร์ดานอลเมื่อให้ความ

ร้อนสูงในบรรยากาศแบบปกติและในบรรยากาศของไนโตรเจน และได้ผลสรุปออกมาว่า ภายใต้บรรยากาศปกติ นั้น อัตราการลดลงของคาร์ดานอลในทุกองค์ประกอบจะมีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 แต่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนจะมีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 1 ซึ่งได้มีการสรุปว่า ภายในบรรยากาศไนโตรเจน คาร์ดานอลจะเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยความร้อนเพียงอย่างเดียว ขณะที่ในบรรยากาศปกติ นั้น คาร์ดานอลจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันควบคู่ไปกับปฏิกิริยาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วยความร้อนด้วย และได้เสนอข้อสังเกตไว้ว่า ในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันนั้น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกมาจากปฏิกิริยาอาจจะเป็นตัวช่วยในการป้องกันการเกิดออกซิเดชันได้

กรณีที่กรดอานาคาร์ดิกสามารถเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพควบคู่กันไปกับปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน สมการที่กล่าวมาข้างต้นนี้จะเพิ่มขึ้นเป็น

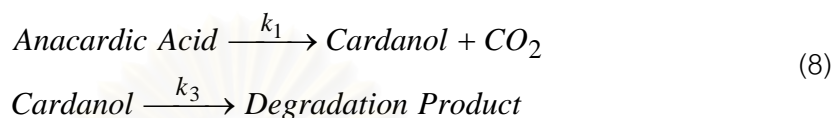
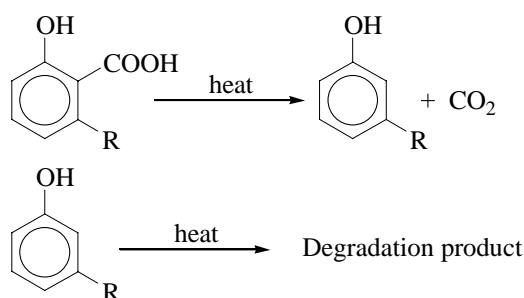


ซึ่งปฏิกิริยาที่ 2 นี้ จะเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ดังนั้น จะสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ออกมาได้เป็น

$$r[\text{Anacardic Acid}] = -\frac{dC_{An,t}}{dt} = k_1 \cdot C_{An,t} + k_2 \cdot C_{An,t} = (k_1 + k_2) \cdot C_{An,t} \quad (6)$$

$$C_{An,t} = C_{An,0} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \quad (7)$$

การหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาทั้ง 2 จากสมการนี้ จะต้องอาศัยการวิเคราะห์ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วย จึงจะหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาทั้ง 2 ออกมาได้ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นที่สามารถจะวัดได้คือคาร์ดานอล ซึ่งปฏิกิริยาสำหรับคาร์ดานอลที่เกิดขึ้นคือ



ในการตีคาร์บอกซิลเลชัน ปฏิริยาที่ 2 จะเป็นปฏิริยาอันดับที่ 1 จะสามารถเขียนเป็นสมการจลศาสตร์ได้ดังนี้

$$r[\text{Cardanol}] = \frac{dC_{Cn,t}}{dt} = k_1 \cdot C_{An,t} - k_3 \cdot C_{Cn,t} \quad (9)$$

เนื่องจาก  $C_{An,t}$  คือความเข้มข้นของกรดอานาคาร์ดิกซึ่งเราหาความสัมพันธ์มาได้จากสมการที่ 7 ว่า  $C_{An,t} = C_{An,0} \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t}$  ดังนั้นเมื่อแทนค่าลงไปและจัดสมการใหม่เราจะได้ว่า

$$\frac{dC_{Cn,t}}{dt} + k_3 \cdot C_{Cn,t} = k_1 \cdot C_{An,0} \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t} \quad (10)$$

ซึ่งเป็นสมการ First-order linear differential equation ที่อยู่ในรูปแบบของ

$$\frac{dy}{dx} + Py = Q$$

โดยคำตอบของสมการ First-order linear differential equation ในรูปแบบนี้ จะหาได้จากการใช้แฟคเตอร์ของการอินทิเกรต (Integrating factor)  $e^{\int P dx}$  เข้ามาช่วย ซึ่งคำตอบที่ได้คือ

$$y e^{\int P dx} = \int Q e^{\int P dx} dx + \text{constant}$$

เมื่อทำการแทนค่าต่าง ๆ ลงไปในสมการข้างต้นเราจะพบว่า Integrating factor คือ  $e^{-k_3 t}$  จะได้คำตอบออกมาเป็น

$$C_{Cn,t} = e^{-k_3 t} \left( -\frac{k_1 \cdot C_{An,0} \cdot e^{-(k_1+k_2-k_3) \cdot t}}{k_1+k_2-k_3} + C_1 \right) \quad (11)$$

และเมื่อแทนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของคาร์ดานอลให้เป็น 0 เราจะได้ว่าค่าคงที่  $C_1$  จะมีค่าเท่ากับ  $\frac{k_1 \cdot C_{An,0}}{k_1 + k_2 - k_3}$  ดังนั้นสมการการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของคาร์ดานอลในกรณีนี้คือ

$$C_{Cn,t} = C_{An,0} \cdot k_1 \cdot \left( \frac{e^{-(k_1+k_2) \cdot t}}{k_3 - k_1 - k_2} + \frac{e^{-k_3 t}}{k_1 + k_2 - k_3} \right) \quad (12)$$

ในกรณีที่ความเข้มข้นของคาร์ดานอลเริ่มต้นเท่ากับ  $C_{b,0}$  จะทำให้ค่าคงที่  $C_1$  ก็ จะเปลี่ยนเป็น  $C_{Cn,0} - \frac{k_1 \cdot C_{An,0}}{(k_2 - k_1)}$  ซึ่งคำตอบสำหรับกรณีนี้คือ

$$C_{Cn,t} = \frac{e^{-k_3 t} \left( k_1 \left( C_{An,0} \left( e^{-(k_1+k_2-k_3) \cdot t} - 1 \right) - C_{Cn,0} \right) + C_{Cn,0} (k_3 - k_2) \right)}{k_3 - k_1 - k_2} \quad (13)$$

ในกรณีของคาร์ดอลและเมทิลคาร์ดอล ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพเพียงอย่างเดียว และจากสมมติฐานที่ได้กล่าวไว้ว่า ในระหว่างกระบวนการดีคาร์บอกซิเลชัน ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพจะเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังนั้นความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของคาร์ดอลและเมทิลคาร์ดอลนั้นก็จะมีรูปแบบเช่นเดียวกับสมการปฏิกิริยาอันดับ 1 โดยทั่วไป คือ



$$r[\text{Cardol}] = -\frac{dC_{Cd,t}}{dt} = k_4 \cdot C_{Cd,t} \quad (15)$$

$$C_{Cd,t} = C_{Cd,0} \cdot e^{-k_4 t} \quad (16)$$



$$r[\text{Methyl cardol}] = -\frac{dC_{MCd,t}}{dt} = k_5 \cdot C_{MCd,t} \quad (18)$$

$$C_{MCd,t} = C_{MCd,0} \cdot e^{-k_5 t} \quad (19)$$

การที่เราได้ทราบถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาและจลศาสตร์ของปฏิกิริยาเหล่านี้แล้ว วิธีการที่จะใช้วิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเพื่อยืนยันทฤษฎีที่อ้างถึงนี้คือ การใช้เทคนิคทางโครมาโตกราฟี อันเป็นวิธีที่สะดวกและรวดเร็ว อีกทั้งยังให้ผลออกมาเป็นที่น่าเชื่อถือ และใน

งานวิจัยที่มีมาโดยส่วนใหญ่ที่ได้กล่าวถึงการวิเคราะห์องค์ประกอบของ CNSL นั้น ต่างก็ใช้เทคนิคทางโครมาโตกราฟีนี้ทั้งสิ้น และทฤษฎีของโครมาโตกราฟีก็จะได้กล่าวถึงต่อไป

## 2.10 ทฤษฎีทางโครมาโตกราฟี

โครมาโตกราฟีเป็นวิธีแยกสารผสมออกจากกัน และแยกสารหนึ่งออกจากสิ่งเจือปน (ทำสารให้บริสุทธิ์) นอกจากนั้นยังสามารถใช้พิสูจน์ทราบ (Identify) สารได้ด้วย ในกระบวนการโครมาโตกราฟีจะประกอบด้วยวัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) เคลื่อนผ่านวัฏภาคที่สองซึ่งอยู่กับที่ (Stationary phase) ส่วนผสมที่มีสารต่าง ๆ ซึ่งมีอัตราการกระจายตัวในวัฏภาคทั้ง 2 นั้นไม่เท่ากัน เมื่อวัฏภาคเคลื่อนที่ผ่านไปมากขึ้น จะทำให้สารผสมแยกออกจากกันเป็นแถบ (Band) อยู่บน Stationary phase แถบเหล่านี้ยิ่งเคลื่อนที่ไปไกลเท่าใด สารต่าง ๆ ก็แยกออกจากกันอย่างชัดเจนมากขึ้นเท่านั้น

โครมาโตกราฟีสามารถแบ่งออกตามลักษณะที่ใช้ในการแยกได้เป็น 4 แบบคือ โครมาโตกราฟีแบบดูดซับ (Adsorption chromatography), โครมาโตกราฟีแบบพาร์ติชัน (Partition chromatography), โครมาโตกราฟีแบบแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange chromatography) และ โครมาโตกราฟีแบบจำกัดขนาด (Size exclusion chromatography) แต่ที่เกี่ยวข้องและมีใช้กับงานวิจัยนี้และจะขอนำมากล่าวถึงคือ 2 แบบแรกเท่านั้น

2.10.1 โครมาโตกราฟีแบบดูดซับ (Adsorption chromatography) หรือ โครมาโตกราฟีแบบของเหลว-ของแข็ง (Liquid-solid chromatography) หลักการของการแยกสารนั้นอาศัยการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ที่ต่างกันระหว่างสารกับตำแหน่งซึ่งว่องไว (Active) บนผิวของตัวดูดซับที่ใช้เป็นวัฏภาคที่อยู่กับที่ ตัวดูดซับนั้นอาจจะถูกบรรจุอยู่ในคอลัมน์หรือเคลือบอยู่บนแผ่นเพลท (Plate) หรือซึมเข้าไปในส่วนของกระดาษที่มีรูพรุน ตัวดูดซับโดยทั่วไปแล้วจะเป็นของแข็งที่มีรูพรุนและมีพื้นที่ผิวมาก เช่น ผงซิลิกาเจล (Silica gel), ผงอะลูมินา (Alumina), หรือ ถ่าน (Charcoal) ตำแหน่งที่ว่องไวเช่นหมู่ซิลานอล (Silanol group) ที่อยู่บนผิวของซิลิกาเจล โดยทั่วไปแล้วสามารถเกิดอันตรกิริยาได้กับสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีขั้ว (Polar functional group) ส่วนที่ไม่มีขั้ว (Non-polar) ที่อยู่ในโมเลกุลนั้นจะมีอิทธิพลต่อการแยกสารน้อยมาก ดังนั้น โครมาโตกราฟีแบบของเหลว-ของแข็ง (Liquid-solid chromatography, LSC) จึงเหมาะสมมากสำหรับการแยกสารประกอบที่มีขั้ว เช่น การแยกสารประกอบพวกแอลกอฮอล์ออกจากอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน

2.10.2 โครมาโตกราฟีแบบพาร์ติชัน (Partition chromatography) บางครั้งจะเรียกว่า โครมาโตกราฟีแบบของเหลว-ของเหลว (Liquid-liquid chromatography, LLC) ก็ได้ หลักการแยกสารโดยวิธีนี้อาศัยหลักการที่ว่า โมเลกุลของสารจะกระจายตัวระหว่างวัฏภาคทั้งสองที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน คือวัฏภาคที่อยู่กับที่กับวัฏภาคเคลื่อนที่ต่างกัน วัฏภาคที่อยู่กับที่ จะกระจายเป็นฟิล์มบาง ๆ บนผิวของตัวพุงที่เฉื่อย (Inert support) ซึ่งในที่นี้อาจจะใช้อนุภาคซึ่งเป็นของแข็งที่มีรูพรุนหรือไม่มีรูพรุนก็ได้ หรืออาจจะใช้เป็นพวกกระดาษที่มีรูพรุนเพื่อหลีกเลี่ยงไม่ให้วัฏภาคทั้งสองละลายซึ่งกันและกัน ดังนั้น วัฏภาคเคลื่อนที่และวัฏภาคที่อยู่กับที่ จะต้องเลือกจากของเหลวที่มีสภาพขั้ว (Polarity) แตกต่างกันอย่างมา ๆ ถ้าวัฏภาคอยู่กับที่มีขั้ว (Polar) จะต้องเลือกวัฏภาคเคลื่อนที่ที่ไม่มีขั้ว (Non-polar) สารประกอบที่มีขั้วจะถูกยึดจับ (Retain) อยู่กับวัฏภาคอยู่กับที่อย่างแน่น เทคนิคนี้คือ Normal phase chromatography แต่ถ้าวัฏภาคอยู่กับที่มีสภาพที่ไม่มีขั้ว วัฏภาคเคลื่อนที่จะต้องมีขั้ว สารประกอบที่มีขั้วจะชอบวัฏภาคเคลื่อนที่ ดังนั้นสารประกอบดังกล่าวจะถูกชะล้างออกมาอย่างรวดเร็ว และเทคนิคนี้คือ Reverse-phase chromatography (RPC) ซึ่งเหมาะในการนำมาใช้แยกสารประกอบพวกไฮโมลอก (Homologs) และไอโซเมอร์ (Isomers)

ในปัจจุบันนี้อนุภาคที่ใช้บรรจุในคอลัมน์ (Packing) ที่นิยมใช้ใน LLC อย่างกว้างขวาง จะเป็นการนำเอาวัฏภาคอยู่กับที่ไปทำให้เกิดพันธะทางเคมีกับวัสดุหรืออนุภาคที่ใช้เป็นตัวพุง ซึ่งอนุภาคชนิดนี้เรียกว่าบอนด์เฟส (Bond-phase) มากกว่าการใช้ของเหลวเคลือบบนผิวของตัวพุงที่เฉื่อย วิธีการนี้เรียกว่าเทคนิคโครมาโตกราฟีแบบบอนด์เฟส (Bonded-phase chromatography, BPC) สำหรับกลไกในการแยกยังไม่เป็นที่เข้าใจแน่ชัด แต่อย่างไรก็ตาม กลไกที่ใช้ในการแยกสารโดยวิธีการนี้จะประกอบไปด้วยการดูดซับ และการพาร์ติชัน (Partition) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของการทดลอง วิธีการแยกสารโดย BPC นี้นิยมใช้กันมากในไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ ลิคควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

โครมาโตกราฟีชนิดที่สามารถทดลองได้ในห้องปฏิบัติการโดยไม่ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพงได้แก่ คอลัมน์โครมาโตกราฟี (Column chromatography), ธิน-เลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-layer chromatography) และเปเปอร์โครมาโตกราฟี (Paper chromatography) ซึ่งรายละเอียดวิธีการของโครมาโตกราฟีแต่ละชนิดสามารถอ่านได้จากภาคผนวก

หลังจากที่เราได้ทราบทฤษฎีพื้นฐานของโครมาโตกราฟีแล้ว สิ่งที่จะต้องรู้ต่อไป คือการทำคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ซึ่งจะได้กล่าวต่อไป

2.10.3 การทำคุณภาพวิเคราะห์ (Qualitative analysis) จุดประสงค์ที่สำคัญของการทำโครมาโตกราฟีก็เพื่อจะวิเคราะห์สารตัวอย่างว่าเป็นสารอะไร มีกี่ชนิด และเป็นสารใดบ้าง โดยทั่วไปในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโครมาโตกราฟีนั้น มักจะใช้วิธีเปรียบเทียบค่าเวลารีเทนชัน (Retention time) ของสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน โดยเริ่มต้นด้วยการวิเคราะห์สารตัวอย่างก่อนจนได้การแยกดี แล้วจึงใช้สารมาตรฐานวิเคราะห์ที่สภาวะเดียวกันเพื่อเปรียบเทียบ อย่างไรก็ตามการเปรียบเทียบนี้อาจจะเป็นเพียงการให้ข้อมูลขั้นแรกเท่านั้น เพราะสารต่างชนิดกันอาจจะให้ค่าเวลารีเทนชันเท่ากันได้ ดังนั้น อาจจะต้องวิเคราะห์อีกครั้งหนึ่งโดยการเปลี่ยนสภาวะของการแยก อาทิเช่น ใช้คอลัมน์ใหม่ ตัวทำละลาย และอัตราเร็วของการไหลใหม่ หรือมีฉะนั้นก็ใช้เทคนิคโครมาโตกราฟีอื่นเพื่อเป็นการตรวจสอบ เช่น ใช้ โครมาโตกราฟีแบบของเหลว-ของแข็ง, Reverse-phase chromatography, ก๊าซโครมาโตกราฟี หรือ อิน-เลย์เออร์โครมาโตกราฟี เป็นต้น

อีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันในการพิสูจน์ทราบพีก (Peak) ของกราฟโครมาโตแกรม คือใช้เทคนิคสปาคกิง (Spiking) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เหมาะสมในการบอกว่าเป็นของสารใดในของผสมที่ทราบชนิดต่าง ๆ ของสารแล้ว แต่ไม่ทราบตำแหน่งของพีก วิธีการทำได้โดยการเติมสารมาตรฐานลงไปในการวิเคราะห์ ถ้าโครมาโตแกรมที่ได้พีกใดมีพื้นที่มากขึ้นหรือสูงขึ้นก็แสดงว่าพีกนั้นเป็นพีกของสารที่เราเติมลงไป

เทคนิคอื่น ๆ ที่สามารถช่วยทำให้การวิเคราะห์นั้นถูกต้องแม่นยำขึ้น โดยนำสารละลายที่ได้จากการแยกเป็นส่วน ๆ จาก LC ไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่น ๆ เช่น Mass Spectrometry (MS), Infra-Red spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Ultraviolet Spectrophotometry (UV) หรือ Color reaction เป็นต้น

2.10.4 การทำปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) หลังจากได้ทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว ถ้าต้องการจะทำปริมาณวิเคราะห์ด้วย จำเป็นที่จะต้องมีการมีอุปกรณ์ที่สามารถอ่านค่าบางอย่างได้ เช่น อัตราการดูดกลืนแสง, ค่าการนำไฟฟ้า เป็นต้น เพื่อนำไปทำปริมาณวิเคราะห์ นั่นคือ เครื่อง LC จะต้องมีการมีเครื่องบันทึก (Recorder) หรือเครื่องรวบรวม (Integrator) เพื่อใช้คำนวณพื้นที่ของพีก หรือความสูงของพีก



ในการวิเคราะห์โดยทั่วไป วิธีที่จะใช้ในการคำนวณหรือหาปริมาณของสาร คือ การทำกราฟมาตรฐานเปรียบเทียบ (Calibration curve) ซึ่งใช้วิธีต่าง ๆ กัน คือ

- วิธีการนอร์มอลไลเซชัน (Normalization method) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 2 แบบ คือ

1). การหาพื้นที่นอร์มอลไลเซชัน (Area normalization)แบบทั่วไป การที่จะใช้วิธีนี้ได้ สารที่ทำการวิเคราะห์นั้นจะต้องมีการตอบสนองต่อเครื่องตรวจวัดคล้ายกัน และสารต่าง ๆ ที่ผสมกันอยู่ในสารตัวอย่างจะต้องถูกชะ (Elute) ออกมาหมด 100% และจากพื้นที่พีกที่ได้ออกมา สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของสารแต่ละชนิดได้โดยการคำนวณ

$$\%A = \frac{\text{พื้นที่พีกของ A}}{\text{ผลรวมของพื้นที่พีก}} \times 100 \quad (20)$$

2). การหา Area normalization โดยใช้แฟคเตอร์การตอบสนอง (Response factor) วิธีนี้จะนำค่า Response factor ของเครื่องตรวจวัดของสารแต่ละชนิดมาคูณกับค่าพื้นที่พีก เพื่อให้พื้นที่พีกเหล่านั้นอยู่ในสภาวะเดียวกัน การหาค่า Response factor ของสารแต่ละชนิดสามารถหาได้จากกราฟมาตรฐานเปรียบเทียบ โดยใช้สารที่ทราบปริมาณหรือน้ำหนักแน่นอน 3 ความเข้มข้นมาวิเคราะห์ด้วย LC เพื่อหาพื้นที่พีกออกมา แล้วนำมาเขียนกราฟระหว่างความเข้มข้นกับพื้นที่พีก จะได้กราฟเป็นเส้นตรง ค่าความชันของกราฟนี้คือ Response factor ของสารนั้น และพื้นที่พีกที่แก้ไขแล้ว (Corrected area) ของสารแต่ละชนิดสามารถคำนวณได้จาก

$$\frac{\text{พื้นที่พีกของสาร A}}{\text{Response factor ของสาร A}} = \text{Corrected area ของสาร A} \quad (21)$$

เมื่อหาค่า Response factor ได้แล้ว จะทำให้ง่ายต่อการหาปริมาณต่อไปในสารตัวอย่างอื่น ๆ ถ้าหากใช้สภาวะเดียวกัน

- วิธีการ Internal standard method การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ ใช้วิธีเติมสารมาตรฐานที่เป็นสารต่างชนิดกับสารตัวอย่างซึ่งเรียกว่า Internal standard ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนลงไปในการตัวอย่างเพื่อใช้เปรียบเทียบ การเติม Internal standard ลงไปนี้ ต้องคำนึงถึงความเข้มข้นและปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย เพราะจะต้องใช้ความสูงของพีกหรือพื้นที่พีกไปเปรียบเทียบกัน เทคนิคนี้มีข้อดีตรงที่ว่า สารต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างไม่จำเป็นที่จะต้องถูกชะล้างออกมาหมดทุกตัว เพียงแต่สารที่สนใจจะวิเคราะห์และ Internal standard ที่เติมลงไปถูกชะออกมาหมดก็พอแล้ว

สิ่งสำคัญที่ต้องพิจารณาในการเลือกใช้เทคนิคนี้ คือ

1. สารที่จะใช้เป็น Internal standard จะต้องเป็นสารที่ไม่เป็นองค์ประกอบหรือมีอยู่ในสารตัวอย่าง
2. สารที่เป็น Internal standard จะต้องแยกออกจากสารตัวอย่างได้อย่างสมบูรณ์
3. Internal standard จะต้องเป็นสารบริสุทธิ์
4. Internal standard จะต้องเป็นสารที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่างนั้น
5. Internal standard ที่เติมลงไปนั้น ควรจะมีความเข้มข้นใกล้เคียงกับสารที่ต้องการหาปริมาณ
6. Internal standard ที่ใช้ควรจะต้องมีการตอบสนองต่อเครื่องตรวจวัดเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรงในช่วงของความเข้มข้นที่ต้องการวิเคราะห์

Internal standard method ที่นิยมใช้กันมี 3 วิธี คือ

1. Classical method โดยซึ่งสารมาตรฐาน แล้วผสมกับสารตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแล้ว
2. Stock solution วิธีนี้ใช้ได้ดีเมื่อสารตัวอย่างนั้นทำการวิเคราะห์บ่อย ๆ สารมาตรฐานจึงเตรียมไว้สำหรับใช้หลายครั้ง เมื่อทำการวิเคราะห์ก็สามารถเปิดออกมาผสมกับสารละลายตัวอย่างได้เลย หรืออาจจะใช้เป็นสารละลายทำให้เจือจาง
3. Internal standard plot method สำหรับวิธีการนี้ใช้วิธีเตรียมสารละลายของสารมาตรฐานหลาย ๆ ความเข้มข้น โดยประกอบด้วย Internal standard เท่ากันหมด แต่จะมีปริมาณของสารที่สนใจแตกต่างกัน เมื่อนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่พีค จะเห็นว่าอัตราส่วนของพื้นที่พีคของสารที่สนใจต่อพื้นที่พีคของ Internal standard จะมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของน้ำหนักของสารที่สนใจต่อน้ำหนักของ Internal standard เป็นเส้นตรง โดยที่คอลัมน์จะต้องไม่ Over load กราฟที่เขียนขึ้นมาสามารถนำไปใช้หาปริมาณของสารตัวอย่างได้ เมื่อใช้ Internal standard ที่มีปริมาณเท่ากันเติมลงไปในการละลายตัวอย่างแต่ละชนิด แล้วนำของผสมเหล่านี้ไปวิเคราะห์ภายใต้สภาวะเดียวกัน อัตราส่วนของพื้นที่พีคสามารถคำนวณหาได้แล้วนำไปอ่านจากกราฟ แต่ความเข้มข้นของ Internal standard นั้นทราบแล้ว จึงสามารถคำนวณหาความเข้มข้นของสารตัวอย่างได้

- วิธีการ External standard method เทคนิคนี้ไม่ค่อยยุ่งยากเท่า Internal standard method และขึ้นอยู่กับผู้ใช้ที่ต้องการความถูกต้องมากน้อยเพียงใด วิธีการวิเคราะห์ที่ใช้การทำกราฟมาตรฐานเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่ใช้ความเข้มข้นต่าง ๆ กันกับความสูงของพีคหรือพื้นที่พีค การหาปริมาณของสารตัวอย่างนั้น ทำการวิเคราะห์โดยใช้สภาวะเดียวกันกับสารมาตรฐาน ความสูงของพีคหรือพื้นที่พีคนำไปอ่านจากกราฟมาตรฐานเปรียบเทียบได้เลย

- Standard addition method เทคนิคนี้อาจถือได้ว่าเป็นเทคนิครวมกันของ Internal และ External standard method โดยทั่วไป เทคนิคนี้จะใช้เมื่อเครื่องตรวจวัดให้ผลการวิเคราะห์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น และมักใช้วิเคราะห์เมื่อสารตัวอย่างมีเพียง 2-3 ชนิดปนกันเท่านั้น โดยครั้งแรกวิเคราะห์สารตัวอย่างก่อนแล้วนำสารตัวอย่างนี้มาเติมสารมาตรฐานที่ทราบปริมาณแน่นอนลงไป แล้ววิเคราะห์ใหม่ ซึ่งจะสามารถทำการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่างที่เราสนใจจากสัดส่วนพื้นที่ที่แตกต่างกันได้ หรืออาจใช้วิธีทำ Standard addition calibration curve โดยเติมสารมาตรฐานที่มีปริมาณต่าง ๆ กันลงในสารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ใหม่ วัดพื้นที่พีคแล้วเขียนกราฟกับปริมาณของสารมาตรฐานที่เติมลงไป และจะได้จุดตัดแกนเป็นปริมาณของสารตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคทางโครมาโตกราฟีเป็นวิธีหลักในการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของ CNSL โดยจะใช้โครมาโตกราฟีแบบ คอลัมน์โครมาโตกราฟี, อิน-เลย์เออร์โครมาโตกราฟีเพื่อแยกแต่ละองค์ประกอบออกมา และไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิคควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ทำปริมาณวิเคราะห์ของสารองค์ประกอบในตัวอย่างของ CNSL ดังที่จะกล่าวในบทที่ 3 ต่อไป

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย เริ่มตั้งแต่การเตรียมตัวอย่าง CNSL ที่จะนำมาใช้ในการทดลองทั้งหมด ขั้นตอนการใช้เทคนิคโครมาโตกราฟี เพื่อทำการแยกสารองค์ประกอบต่าง ๆ ใน CNSL ออกมาเพื่อทำการพิสูจน์ทราบและนำไปใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์ การจำลองสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพ ทำการเก็บตัวอย่างที่สภาวะต่าง ๆ และสุดท้ายคือการนำตัวอย่างที่ได้ไปทำการวิเคราะห์หาปริมาณของสารองค์ประกอบต่าง ๆ เพื่อนำไปใช้วิเคราะห์ทางจุลศาสตร์เคมีต่อไป

#### 3.1 วัตถุดิบ

น้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้จากการสกัดจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ที่ได้ทำการกะเทาะเมล็ดในออกเอง ซึ่งเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ที่ใช้ซื้อมาจากจังหวัดชลบุรี ซึ่งเป็นเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ที่ถูกปลูกขึ้นภายในประเทศ

#### 3.2 วัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

ในที่นี้จะขอแบ่งวัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยนี้ออกเป็นส่วน ๆ ตามลำดับขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยเพื่อให้ง่ายต่อความเข้าใจดังนี้

3.2.1 อุปกรณ์สำหรับการทำโครมาโตกราฟีเพื่อใช้ในการแยกสารองค์ประกอบจากสารตัวอย่าง CNSL ซึ่งในที่นี้จะใช้วิธีการคอลัมน์โครมาโตกราฟี และตรวจสอบสารที่ออกจากคอลัมน์อีกครั้งด้วย อิน-เลย์เออร์โครมาโตกราฟี ซึ่งจะมีวัสดุอุปกรณ์และสารเคมีดังต่อไปนี้

ก. คอลัมน์แก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร ความยาว 100 เซนติเมตรและมีวาล์วสำหรับเปิดปิดการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่

ข. วัฏภาคอยู่กับที่ใช้ผงซิลิกาเจล (Silica gel) ของบริษัท Merck ขนาดอนุภาค 60-200  $\mu\text{m}$  รหัสสินค้า 1.07734.1000 ขนาดบรรจุ 1 กิโลกรัม

ค. วัฏภาคเคลื่อนที่ใช้เป็นสารละลายผสมของเฮกเซน (Hexane, AR grade, จากบริษัท Mallinckrodt ขนาดบรรจุ 4 ลิตร รหัสสินค้า 5189) เอธิลอะซิเตท (Ethyl acetate, AR grade จากบริษัท Mallinckrodt ขนาดบรรจุ 4 ลิตร รหัสสินค้า 4992) และกรดอะซิติก (Acetic acid, AR grade จากบริษัท BDH ขนาดบรรจุ 2.5 ลิตร รหัสสินค้า 100015N)

ง. Thin-layer chromatography แบบสำเร็จรูปจากบริษัท Merck วิทยาศาสตร์ที่อยู่กับที่เป็นซิลิกาเจลแบบ 60 F<sub>254</sub> เคลือบอยู่บนแผ่นอะลูมิเนียม ขนาดกว้าง 20 เซนติเมตร ยาว 20 เซนติเมตร สามารถตัดแบ่งไปใช้ตามขนาดที่ต้องการได้ รหัสสินค้า 1.05554 ขนาดบรรจุ 25 แผ่นต่อ 1 กล่อง

จ. ขวดแก้วบรรจุสารขนาดเล็กสำหรับเก็บ fraction ที่ออกจากคอลัมน์ และใช้บรรจุ fraction ที่ได้ระเหยวิทยาศาสตร์เคลื่อนที่ออกไปแล้ว

ฉ. อุปกรณ์ระเหยวิทยาศาสตร์เคลื่อนที่ด้วยระบบสูญญากาศ อันประกอบด้วยแผ่นอะลูมิเนียมหนา 1 มิลลิเมตรสำหรับเป็นแผ่นรองพื้น ครอบแก้วสำหรับดูดสูญญากาศ ซึ่งได้ต่อท่อนำก๊าซไว้ ขวดแก้วที่มีท่อนำก๊าซเข้าและออกแช่อยู่ในอ่างน้ำแข็งเพื่อใช้ดักจับไอของตัว ทำละลายที่ระเหยออกมา และมีสูญญากาศระบบลูกสูบและมีน้ำมันหล่อลื่น

ช. อุปกรณ์ UV detector ชนิดประกอบเองอันประกอบด้วยหลอด UV จำนวน 2 หลอดที่ความยาวคลื่น 254 และ 365 นาโนเมตร

3.2.2 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทำการจำลองสภาวะการเกิดปฏิกิริยา ดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ ประกอบด้วย

ก. ถังปฏิกรณ์ใช้ขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร มีจุกยางปิดด้านบน เจาะรูไว้ 2 รูเพื่อใช้สำหรับใส่ท่อนำก๊าซและ เทอร์โมคัปเปิล

ข. เต้าให้ความร้อนระบบไฟฟ้า

ค. ชุดควบคุมอุณหภูมิประกอบด้วย เทอร์โมคัปเปิล ซึ่งต่อตรงลงไปในขวดชมพู่ และชุดตั้งและควบคุมอุณหภูมิชนิด on-off controlแบบหน้าปิดหมุน ที่เชื่อมต่อกับเต้า ให้ความร้อน

ง. อุปกรณ์วัดความดันของระบบ (Vacuum gauge)

จ. ชุดอุปกรณ์ดักจับความชื้นจากก๊าซที่ออกมาประกอบด้วย คอลัมน์ ทำจากท่อ PVC ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นิ้ว ยาว 30 เซนติเมตร จำนวน 3 ท่อ มีฝาสำหรับเปิด ปิดได้เพื่อบรรจุและเปลี่ยนตัวดูดซับได้ ส่วนตัวดูดซับใช้ซิลิกาเจลแบบเม็ดบรรจุอยู่ในถุงผ้าขนาดพอดีกับท่อ

ฉ. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่งสำหรับใช้หาน้ำหนักที่เปลี่ยนไปของถุง บรรจุซิลิกาเจล

ซ. ชุดอุปกรณ์ดักจับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ออกมาจากปฏิกิริยาประกอบไปด้วย หลอดทดลองขนาด 70 มิลลิลิตร จำนวน 3 หลอด เชื่อมอยู่ในน้ำแข็ง มีจุกยางที่เจาะรูไว้สำหรับท่อนำก๊าซเข้าและออก ภายในหลอดทดลองบรรจุไว้ด้วยสารละลาย NaOH (NaOH AR grade แบบของแข็งของบริษัท Merck ขนาดบรรจุ 1 กิโลกรัม รหัส 1.06498.1000) เข้มข้นประมาณ 2.5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร (ทำการไตเตรทเพื่อหาความเข้มข้นที่แน่นอนก่อนการใช้งาน)

ซ. สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ประกอบด้วยสารละลายมาตรฐาน Primary standard Potassium Hydrogen Phthalate, KHP (AR grade ของบริษัท Carlo Erba ขนาดบรรจุ 250 กรัม รหัส 471865) สำหรับหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH และสารละลายกรด HCl (HCl 37% by weight, AR grade ของบริษัท Merck ขนาดบรรจุ 2.5 ลิตร รหัส 1.00317.2500) ที่หาความเข้มข้นแน่นอนไว้แล้วสำหรับการหาความเข้มข้นของสารละลาย NaOH หลังจากใช้งานแล้ว และอินดิเคเตอร์ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนละลายในแอลกอฮอล์เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร

ฅ. อุปกรณ์สำหรับการไตเตรทอันได้แก่ บิวเรตขนาด 25 และ 50 มิลลิลิตร, ปิเปตขนาด 10 มิลลิลิตร และขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

ฉ. ชุดปั๊มสุญญากาศประกอบด้วย ชุดดักจับละอองน้ำก่อนเข้าปั๊มทำด้วยขวดรูปชมพู่ขนาด 500 มิลลิลิตร และปั๊มสุญญากาศ

ค. นาฬิกาจับเวลาสำหรับจับเวลาที่จะใช้ในการทำปฏิกิริยา

3.2.3 อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทำปริมาณวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณสารองค์ประกอบในสารตัวอย่าง CNSL ด้วยเครื่อง HPLC ในการทดลองขั้นตอนนี้ จะทำที่ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ซึ่งจะมีรายละเอียดอุปกรณ์และสารเคมีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ก. ชุดอุปกรณ์ HPLC อันประกอบด้วย

- ปั๊มวัฏภาคเคลื่อนที่สำหรับ HPLC ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น LC3A สามารถตั้งโปรแกรมทำ Gradient elution ได้ 2 ระบบสารละลาย, ชุด Microsampling valve สำหรับการฉีดสารตัวอย่างเข้าสู่คอลัมน์ และมี Electronic digital integrator ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น C-R1A สำหรับพิมพ์และคำนวณหาพื้นที่พีคของโครมาโตแกรมที่ได้ออกมา

- คอลัมน์แบบ Analytical column Spherisorp 5-ODS2 ภายในบรรจุวัสดุอยู่กับที่แบบ Reverse phase Octadecylsilane (ODS) ขนาดอนุภาค 5  $\mu\text{m}$  คอลัมน์มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.6 มิลลิเมตร ยาว 25 เซนติเมตร

- เครื่องตรวจวัดแบบ Variable UV-Visible detector ยี่ห้อ LDC รุ่น 4100 โดยปรับความยาวคลื่นให้คงที่อยู่ที่ 280 nm.

- Micro syringe ขนาด 10 ไมโครลิตร

ข. วัสดุภาคเคลื่อนที่จะประกอบด้วย Acetontrile (HPLC grade ของบริษัท BDH ขนาดบรรจุ 2.5 ลิตร รหัส 15285 6K) Acetic acid (AR grade จากบริษัท BDH ขนาดบรรจุ 2.5 ลิตร รหัสสินค้า 100015N) และน้ำกลั่น

ค. สารมาตรฐานสำหรับการพิสูจน์พีคได้แก่ Cardanol (15:0) Technical grade ของบริษัท Aldrich Chemical ขนาด 250 กรัม รหัส P440-2

ง. สารมาตรฐานสำหรับใช้เป็น Internal standard ได้แก่ m-Cresol (AR grade ของบริษัท Carlo Erba ขนาดบรรจุ 1 กิโลกรัม รหัส 440437)

จ. ชุดอุปกรณ์ในการเตรียมสารละลายสารตัวอย่างเพื่อที่จะวิเคราะห์ด้วย HPLC ได้แก่ ขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร, เครื่องชั่งสารแบบละเอียดตุนิยม 4 ตำแหน่ง, ปิเปตขนาด 25 มิลลิลิตร, หลอดหยด, หลอดทดลองแบบมีฝาปิดขนาด 25 มิลลิลิตร, เครื่องเหวี่ยงแยก (Centrifuge) และหลอดทดลองขนาดเล็กแบบมีฝาปิด

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การเตรียมตัวอย่าง CNSL

เนื่องจาก CNSL มีความไวต่ออากาศเกิดปฏิกิริยาสูง การเตรียม CNSL จากการสกัดด้วยความร้อนเช่นเดียวกับวิธีทั่วไปนั้น ถึงแม้ว่าจะสามารถสกัดเอา CNSL ออกมาจากเปลือกได้มาก แต่ก็อาจจะทำให้สารองค์ประกอบเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป อีกทั้งเพื่อเป็นการศึกษาองค์ประกอบที่แท้จริงของ CNSL ดังนั้นวิธีการบีบอัดด้วยเครื่องบีบอัดระบบไฮดรอลิกจึงเป็นวิธีการที่จะสามารถรักษาองค์ประกอบเดิมเอาไว้ได้มากที่สุด

เริ่มต้นจากการกะเทาะเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ออกมาเสียก่อน โดยปกติแล้วขั้นตอนที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในการกะเทาะเปลือกนั้น มักจะนำเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ไปคั่ว

หรือทอดก่อนเพื่อให้เปลือกชั้นนอกกรอบและง่ายต่อการกะเทาะ แต่การทำเช่นนี้อาจจะส่งผลให้ องค์ประกอบภายใน CNSL ที่ได้เปลี่ยนแปลงไป จึงได้ตัดชั้นตอนนี้ออก ซึ่งการกะเทาะเปลือกก็จะทำได้ยากขึ้นเนื่องจากเปลือกนอกจะมีลักษณะที่แข็งและเหนียวอยู่ และจากการที่เราไม่ได้สนใจ ต่อเมล็ดในที่ออกมา วิธีการที่ใช้คือการผ่าแบ่งครึ่งออกด้วยการใช้กรรไกรตัดกิ่งขนาดใหญ่ตัดเฉียง ออกตามแนวยาว และใช้เหล็กปลายแหลมจัดเอาเมล็ดในและเปลือกหุ้มเมล็ดในออก เปลือกที่ได้ ออกมาบางส่วนจะถูกสับให้เป็นชิ้นเล็ก ๆ เพื่อให้สามารถบีบอัด CNSL ออกมาได้ปริมาณมากขึ้น

หลังจากกะเทาะเปลือกแล้ว จึงนำเปลือกที่ได้บรรจุใส่ถุงและบรรจุลงในกระบอก อัดน้ำมันทรงกระบอกที่มีรูพรุน แล้วจึงทำการบีบอัด CNSL ที่ซึมออกมาจากเปลือกจะไหลออกมา จากกระบอกอัดน้ำมันและถูกกรองด้วยผ้าขาวบาง 3 ชั้น เพื่อกรองเอาเศษฝุ่นผงออก การเลือกใช้ ผ้าขาวบางในการกรองเนื่องจาก CNSL ที่ได้มีความหนืดสูงหากใช้กระดาษกรองที่มีความละเอียด มากจะไม่สามารถกรองได้ เมื่อกรองแล้วจึงเก็บ CNSL ที่ได้ในถังบรรจุขนาด 5 ลิตร จำนวน 2 ถังที่ทำจากพลาสติกสีทึบเพื่อป้องกันการก่อก้อน เก็บไว้ในที่มีดในอุณหภูมิห้อง

### 3.2.2 การทำโครมาโตกราฟีเพื่อใช้ในการแยกองค์ประกอบจากตัวอย่าง CNSL

เนื่องจากในปัจจุบันไม่มีบริษัทใดที่สกัดหรือสังเคราะห์สารมาตรฐานที่เป็นองค์ ประกอบของ CNSL ทั้งหมด ดังนั้นขั้นตอนนี้จึงมีขึ้นเพื่อวัตถุประสงค์ที่จะแยกเอาสารองค์ ประกอบใน CNSL ออกมาทำการวิเคราะห์หาโครงสร้างโมเลกุล และหากปริมาณที่แยกได้มีมาก พอ ก็จะใช้เป็นสารมาตรฐานที่จะใช้สำหรับการทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC อีกด้วย จากรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการทดลองแยกองค์ประกอบใน CNSL ออกมานั้นจะใช้วิธีการ โครมาโตกราฟีทั้งสิ้น วิธีการที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือการใช้คอลัมน์โครมาโตกราฟีขนาดใหญ่ เพื่อที่ สามารถแยกสารตัวอย่างได้ในปริมาณเพียงพอสำหรับการใช้งาน ซึ่งต้องใช้เวลามากในการแยก

คอลัมน์ที่ใช้เป็นคอลัมน์แก้ว มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 เซนติเมตร ยาว 100 เซนติเมตร วัสดุภาควิวที่อยู่กับที่ใช้ผงซิลิกาเจลที่มีขนาดอนุภาค 60-200  $\mu\text{m}$  จำนวน 300 กรัม ส่วน วัสดุภาควิวเคลือบที่ใช้เป็นสารละลายผสมของเฮกเซน, เอธิลอะซิเตทและกรดอะซิติกในอัตราส่วน โดยปริมาตร 3 อัตราส่วนได้แก่ 90:10:1, 80:20:1 และ 50:50:1 การบรรจุวัสดุภาควิวอยู่กับที่ลงใน คอลัมน์จะใช้วิธีผสมผงซิลิกาเข้ากับวัสดุภาควิวเคลือบที่ใช้ช่วงแรก (90:10:1) และกวนผสมจนกลายเป็นสารแขวนลอย จากนั้นจึงกรองลงคอลัมน์ที่มีก้นสำคัญที่สุดที่ปลายด้านในอย่างช้า ๆ เพื่อไม่ให้มี ฟองอากาศ เมื่อกรองลงไปหมดแล้วจึงเปิดวาล์วใต้คอลัมน์เพื่อให้วัสดุภาควิวเคลือบที่ไหลออกมาและ คอยเติมกลับเข้าไปเพื่อไม่ให้ระดับของวัสดุภาควิวเคลือบที่อยู่ต่ำกว่าระดับผิวหน้าของซิลิกาเจล แล้ว



จึงทิ้งให้ซิลิกาเจลภายในคอลัมน์มีการอัดเรียงตัวให้แน่นเป็นเวลา 1 คืน โดยปิดทางด้านบนของคอลัมน์ไว้เพื่อไม่ให้วัฏภาคเคลื่อนที่ระเหยออกจนมีระดับต่ำกว่าผิวของซิลิกาเจล

เมื่อคอลัมน์อัดตัวกันแน่นดีและไม่มีฟองอากาศ ในขั้นตอนต่อไปคือการใส่สารตัวอย่างลงในคอลัมน์ CNSL จำนวน 20 กรัมจะถูกทำให้เจือจางลงด้วยวัฏภาคเคลื่อนที่ที่ใช้ช่วงแรก (90:10:1) จำนวนเล็กน้อย จากนั้นจะทำการปรับให้ระดับของวัฏภาคเคลื่อนที่ในคอลัมน์อยู่ใกล้กับระดับผิวหน้าของซิลิกาเจลให้มากที่สุด แล้วจึงค่อย ๆ เติมสารละลาย CNSL ลงไปอย่างช้า ๆ เพื่อไม่ให้ผิวหน้าของซิลิกาเจลเกิดกระเพื่อมขึ้น ปล่อยให้วัฏภาคเคลื่อนที่ออกทางด้านล่างอีกครั้งหนึ่งเพื่อให้สารละลาย CNSL ซึมลงไปในผิวหน้าของซิลิกาเจลจนระดับของของเหลวอยู่ใกล้กับระดับผิวหน้าของซิลิกาเจลให้มากที่สุด จากนั้นจึงเติมวัฏภาคเคลื่อนที่ลงไปเพิ่มอย่างช้า ๆ และเริ่มทำการเก็บสารละลายที่แยกออกมาทางด้านล่างของคอลัมน์

ในรอบแรกจะเก็บสารละลายนี้ทุก ๆ ปริมาตร 100 มิลลิลิตร นำสารละลายแต่ละส่วนนี้มาทำการระเหยวัฏภาคเคลื่อนที่ออกด้วยเครื่องระเหยระบบสูญญากาศ โดยไม่ให้อุณหภูมิในการระเหยสูงเกิน 40°C เพื่อป้องกันไม่ให้สารองค์ประกอบต่าง ๆ เกิดปฏิกิริยาขึ้น หลังจากทีระเหยวัฏภาคเคลื่อนที่ออกเกือบหมด จึงนำสารที่เหลืออยู่นี้เติมลงบนแผ่น TLC ที่ได้ตัดแบ่งไว้จากแผ่นใหญ่ที่ตำแหน่งแนวที่ได้ทำเครื่องหมายเอาไว้ด้วยหลอดคาปิลารี (Capillary) และเก็บสารส่วนที่เหลือเอาไว้ในขวดแก้วขนาดเล็ก ทำการเก็บสารละลายนี้ไปเรื่อย ๆ จนสามารถเติมจุดสารตัวอย่างลงบนแผ่น TLC ได้ครบทุกจุดที่ทำเครื่องหมายไว้ แล้วจึงนำแผ่น TLC นี้มาทำการวิเคราะห์ต่อ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC จะกระทำโดยการนำแผ่น TLC ที่ได้เติมจุดของสารตัวอย่างแล้ว ใส่ลงในภาชนะที่มีวัฏภาคเคลื่อนที่อยู่ วัฏภาคเคลื่อนที่ที่ใช้จะเป็นชนิดเดียวกันกับที่ใช้ในการทดสอบโครมาโตกราฟีขั้นต้น ภาชนะนี้จะมีฝาปิดและใส่กระดาษกรองขนาดพอประมาณไว้ภายในเพื่อให้วัฏภาคเคลื่อนที่นี้ได้ซึมผ่านขึ้นมาและอิมตัวในบรรยากาศภายในภาชนะ โดยที่ระดับความสูงของวัฏภาคเคลื่อนที่นี้อยู่ในระดับที่ต่ำกว่าจุดที่ได้เติมบนแผ่น TLC เอาไว้ เมื่อใส่แผ่น TLC ลงไปจะสังเกตเห็นว่าวัฏภาคเคลื่อนที่ได้ซึมขึ้นมาด้านบนของแผ่น TLC อย่างรวดเร็ว และจะพาเอาจุดของสารตัวอย่างซึมตามขึ้นมาและแยกเป็นสัดส่วนต่าง ๆ บนแผ่น TLC รอจนวัฏภาคเคลื่อนที่ซึมขึ้นมาจนถึงแนวที่ได้ทำเครื่องหมายไว้ที่ด้านบนจึงนำแผ่น TLC ออกจากภาชนะ ทิ้งไว้สักครู่เพื่อให้วัฏภาคเคลื่อนที่ระเหยออกจากแผ่นจนหมด แล้วจึงนำไปส่องกับแสง UV ที่เครื่อง UV detector อันประกอบด้วยหลอด UV จำนวน 2 หลอดที่มีความยาวคลื่น 254

และ 365 นาโนเมตร สังเกตจุดที่แยกออกจากกันต่าง ๆ และทำการรวบรวมสารละลายที่มีรูปแบบของการแยกที่เหมือนกันเอาไว้ด้วยกัน ในบางครั้งจะสังเกตเห็นว่ายังมีสารตัวอย่างหลงเหลือตกค้างอยู่ที่จุดที่ได้แต้มเอาไว้ ในกรณีนี้จะทำการทดลองใหม่โดยจะเปลี่ยนวัฏภาคเคลื่อนที่ให้มีปริมาณของเอธิลอะซิเตทสูงขึ้น เพื่อให้สามารถพาส่วนที่ตกค้างอยู่ขึ้นมาตามแผ่น TLC นี้ได้

ทำการเก็บตัวอย่างสารละลายอย่างต่อเนื่อง และเมื่อใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ที่สัดส่วน 90:10:1 ครบ 1 ลิตร จึงทำการเปลี่ยนสัดส่วนของวัฏภาคเคลื่อนที่เป็นสัดส่วน 80:20:1 และ 50:50:1 ตามลำดับ

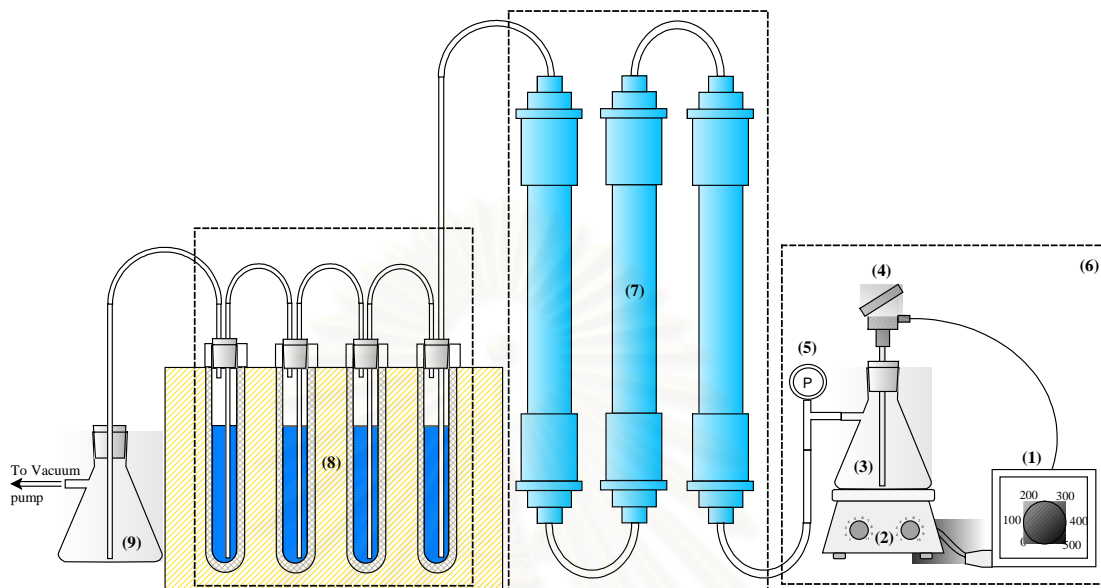
เมื่อเปลี่ยนวัฏภาคเคลื่อนที่จนครบแล้ว พบว่าสารละลายที่แยกออกมาได้แต่ละส่วนนั้น ยังมีสารองค์ประกอบผสมปะปนกันอยู่จึงทำการแยกอีกครั้งโดยใช้วิธีการเดิม แต่เพิ่มสัดส่วนตัวทำละลายขึ้นอีก 2 สัดส่วน คือเฮกเซน, เอธิลอะซิเตท และกรดอะซิติก ในอัตราส่วนโดยปริมาตร 20:80:1 และ 10:90:1 เพิ่มปริมาณวัฏภาคเคลื่อนที่ในแต่ละสัดส่วนจาก 1 ลิตร เป็น 2 ลิตร และเปลี่ยนการเก็บสัดส่วนจากเก็บทุก 100 มิลลิลิตร มาเป็นเก็บทุก ๆ 5 มิลลิลิตร เพื่อให้ความละเอียดในการตรวจสอบสูงขึ้น และให้ประสิทธิภาพการแยกสูงขึ้น

### 3.3.3 การจำลองสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ CNSL

หลังจากที่ทดลองแยกสารองค์ประกอบแต่ละตัวออกจาก CNSL แล้ว ในขั้นตอนนี้จะทำการจำลองสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ CNSL ตัวอย่างที่ได้เตรียมขึ้นมาตามหัวข้อ 3.3.1 ในขั้นตอนนี้จะทำการจำลองสภาวะทั้งสิ้น 5 อุณหภูมิด้วยกัน ได้แก่ 80°C, 120°C, 160°C, 200°C และ 240°C โดยที่แต่ละอุณหภูมิจะทำการเก็บตัวอย่างเป็นจำนวน 10 ตัวอย่างทุก ๆ ช่วงระยะเวลาที่เท่ากัน โดยช่วงเวลาที่ทำการเก็บตัวอย่างนั้นจะพิจารณาจากระยะเวลาที่ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันเกิดจนสิ้นสุดลง ซึ่งจะสามารถสังเกตได้จากการที่ไม่เห็นฟองก๊าซพุ่งผ่านขึ้นมาอีกและภายในภาชนะไม่มีกลุ่มหมอกควันหลงเหลืออยู่ ซึ่งจะทำให้แต่ละอุณหภูมิจะมีช่วงเวลาที่แตกต่างกันได้

การตั้งอุปกรณ์ต่าง ๆ นั้นจะเป็นไปดังรูปที่ 13 ซึ่งจะมีส่วนช่วยให้ภายในส่วนที่ทำปฏิกิริยามีบรรยากาศเฉื่อยครอบคลุมอยู่ เนื่องจากอากาศจากภายนอกที่อาจจะมีโอกาสหลุดรอดเข้ามาในระบบจะถูกดูดออกไปทันทีก่อนที่จะลงไปสัมผัสกับบริเวณผิวหน้าของ CNSL ที่ทำ

ปฏิกิริยาอยู่ จึงสามารถอนุมานให้ถือได้ว่าปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังที่กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.9 โดยการทดลองจะมีลำดับขั้นตอนดังต่อไปนี้



รูปที่ 13 แสดงอุปกรณ์การทดลองการจำลองปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาเสื่อมสภาพ

ในขั้นตอนแรกคือการเตรียมชุดดูดซับน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ ชุดดูดซับน้ำ (หมายเลข 7) ทำจากซิลิกาเจลบรรจุในถุงผ้าที่มีขนาดพอดีกับคอลัมน์ ก่อนการใช้งาน นำถุงซิลิกาเจลจำนวน 3 ถุง อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลาอย่างน้อย 3 ชั่วโมง นำออกมาพักให้เย็นในเดซิเคเตอร์ ทำการชั่งน้ำหนักแล้วจึงบรรจุลงคอลัมน์

การเตรียมชุดดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (หมายเลข 8) เริ่มต้นจากการเตรียมสารละลาย NaOH เข้มข้นประมาณ 2.5 โมลต่อลิตร โดยการชั่ง NaOH ประมาณ 100 กรัม ละลายเป็นสารละลายปริมาตร 1 ลิตร ทำการไตเตรทหาความเข้มข้นที่แน่นอนกับสารละลายมาตรฐานโปแตสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลท (KHP) ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนในเมทานอลเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตรเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว จึงนำหลอดทดลองขนาด 70 มิลลิลิตร บรรจุลงในขวดชั้นนอกซึ่งบรรจุน้ำเย็นไว้ ตวงสารละลาย NaOH ที่เตรียมไว้บรรจุลงในหลอดทดลองหลอดละ 50 มิลลิลิตร ปิดฝาหลอดทดลองด้วยจุกยางซึ่งมีท่ออากาศต่อไว้ และบรรจุลงในกล่องโฟมเพื่อรักษาความเย็นไว้ เป็นอันเสร็จสิ้นการเตรียม

เมื่อเตรียมชุดดูดซับทั้ง 2 เรียบร้อยแล้ว จึงเริ่มการทดลองโดยการ เตรียมขวดรูปชมพู่ที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยา (หมายเลข 3) ให้มีอุณหภูมิเท่ากับที่จะทำปฏิกิริยาเสียก่อน โดยการตั้งชุดอุปกรณ์ดังรูปในกลุ่มหมายเลข 6 ซึ่งประกอบไปด้วย เตาทำความร้อนระบบไฟฟ้า (หมายเลข

เลข 2) ต่อตรงเข้ากับชุดควบคุมอุณหภูมิ (หมายเลข 1) ที่มีเทอร์โมคัปเปิล (หมายเลข 4) ต่อลงไป ในขวดรูปชมพู่ ทำการตั้งอุณหภูมิไว้ที่อุณหภูมิที่จะทำการทดลอง เมื่อขวดรูปชมพู่มีอุณหภูมิเท่ากับที่จะทำการทดลองแล้ว จึงใช้หลอดฉีดยาขนาด 50 มิลลิลิตร ดูด CNSL ขึ้นมาด้วยปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วจึงถ่ายลงขวดรูปชมพู่ รีบทำการต่อชุดอุปกรณ์นี้เข้ากับชุดดูดซับน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้เตรียมไว้ และขวดดักน้ำ (หมายเลข 9) แล้วจึงรีบเปิดปั๊มลมสูญญากาศ โดยค่อย ๆ ปรับวาล์วหรือลม เพื่อระวังไม่ให้ความดันในระบบกระชากตัวเกินไป แล้วเริ่มทำการจับเวลา คอยสังเกตที่เกจวัดความดันไม่ให้เกิดสูญญากาศมากเกินไปเพราะจะทำให้ชุดดูดซับเกิดการรั่วซึมหรืออาจจะส่งผลกระทบต่อการทำงานได้ และเมื่อทำการทดลองเสร็จสิ้นก็นำขวดรูปชมพู่ออกจากเตาให้ความร้อนลงมาพักทิ้งไว้ให้อุณหภูมิลดลงเหลือประมาณ  $80^{\circ}\text{C}$  แล้วจึงปิดปั๊มลมสูญญากาศ ทำการถ่ายตัวอย่างออกจากขวดรูปชมพู่เก็บเอาไว้และทำการทดสอบหาปริมาณของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดูดซับได้

การหาปริมาณน้ำนั้นทำโดยการชั่งน้ำหนักของถุงซิลิกาเจลที่เพิ่มขึ้น เมื่อเสร็จสิ้นการทดลอง นำถุงซิลิกาเจลออกจากคอลัมน์ แล้วทำการชั่งน้ำหนักทันที เมื่อบันทึกน้ำหนักไว้แล้วก็นำซิลิกาเจลนี้ไปอบเพื่อเตรียมสำหรับใช้งานในการทดลองใหม่ต่อไป ส่วนการหาปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ หาโดยวิธีการไตเตรทหาปริมาณ NaOH ที่ถูกใช้ไปในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ตามปฏิกิริยา



เมื่อเสร็จสิ้นการทดลอง นำสารละลาย NaOH จากทั้ง 4 หลอดทดลองมารวมเข้าด้วยกัน จากนั้นจึงไตเตรทด้วยสารละลาย HCl ที่ได้ไตเตรทหาความเข้มข้นที่แน่นอนด้วยสารละลาย NaOH เอาไว้ เมื่อหักลบกับความเข้มข้นของ NaOH ที่เตรียมไว้ในตอนแรก จะได้ปริมาณของ NaOH ที่ถูกใช้ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ไป

ในครั้งแรกที่ทำปฏิกิริยาแต่ละอุณหภูมินั้น จะทำการจับเวลาที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูงสุดเสียก่อน การดูว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูงสุดหรือยังนั้น สังเกตจากการเกิดฟองก๊าซและหมอกควันภายในขวดรูปชมพู่ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นสูงสุดก็จะไม่เกิดฟองก๊าซหรือหมอกควันต่าง ๆ ขึ้นภายในภาชนะอีก จากนั้นจึงนำเวลาที่ใช้ในครั้งแรกนี้มาแบ่งออกเป็น 10 ช่วงเท่า ๆ กันเพื่อหาเวลาที่จะใช้ในการเก็บตัวอย่าง

ตัวอย่างที่ได้นี้จะถูกนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยละเอียดด้วยเครื่อง HPLC ซึ่งจะสามารถแสดงผลของการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบแต่ละชนิด และสามารถนำข้อมูลมาใช้ในการคำนวณทางจุลศาสตร์ต่อไป

### 3.3.4 การวิเคราะห์องค์ประกอบของ CNSL ด้วยเทคนิค HPLC

ตัวอย่าง CNSL ที่ได้จากตอนที่กล่าวมาข้างต้น จะถูกนำมาวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ โดยละเอียดอีกครั้งด้วยเครื่อง HPLC ซึ่งเครื่อง HPLC ที่ใช้ ได้รับความอนุเคราะห์จาก ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยรายละเอียดของส่วนประกอบต่าง ๆ นั้นได้กล่าวไว้ในส่วนของวัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยข้างต้น

เนื่องจาก HPLC เป็นเครื่องมือที่มีความไวสูง ดังนั้นสารเคมีต่าง ๆ ที่ใช้กับเครื่องนี้จะต้องผ่านการปรับสภาพให้เหมาะสมก่อนการนำมาใช้งาน เพื่อผลวิเคราะห์ที่ได้จะมีความเที่ยงตรงและแม่นยำ สำหรับการทดลองนี้ สารเคมีที่ใช้เป็นวัฏภาคเคลื่อนที่อื่นได้แก่ อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile) กรดอะซิติกและน้ำกลั่น จะต้องได้รับการปรับสภาพก่อน และ CNSL ที่จะวิเคราะห์จะต้องผ่านการเจือจางที่เหมาะสมก่อนที่จะถูกวิเคราะห์

วัฏภาคเคลื่อนที่ที่จะใช้สารละลายผสมระหว่าง อะซิโตไนไตรล์และสารละลายกรดอะซิติกเข้มข้น 3.37% โดยปริมาตร ในสัดส่วน 66:34 และ 90:10 อะซิโตไนไตรล์เป็นชนิดสำหรับใช้กับเครื่อง HPLC สามารถนำมาใช้ได้ทันที สำหรับกรดอะซิติกและน้ำกลั่นนั้นเป็นแบบ AR grade ซึ่งต้องนำมาผสมกันก่อนแล้วทำการกรองด้วยแผ่นกรองพิเศษสำหรับ HPLC หลังจากนั้นจึงนำมาผสมเข้าด้วยกัน

ทำการเตรียม Stock solution ของสารละลาย Internal standard m-Cresol สำหรับใช้เทียบเคียงในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง โดยการชั่ง m-Cresol 5.0023 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยอะซิโตไนไตรล์ จนได้ระดับ ปิดฝานึกฝาด้วยพาราฟินฟิล์ม และเก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อรอการใช้งาน และทำการเตรียมสารละลายคาร์ดานอลอิมตัว (Cardanol 15:0) โดยวิธีการเดียวกัน

เตรียม CNSL ที่จะทำการวิเคราะห์โดยการชั่งตัวอย่าง CNSL ประมาณ 0.5 กรัม ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 10 มิลลิลิตร เปิดสารละลาย Internal standard m-Cresol ที่เตรียมไว้ลงไป 0.5 มิลลิลิตร จากนั้นจึงปรับปริมาตรด้วยอะซิโตไนไตรล์ เขย่าให้เข้ากันดี จะพบตะกอนที่ไม่ละลายเกิดขึ้นมา ถ้ายสารละลายลงในหลอดทดลองที่มีฝาปิด นำไปเหวี่ยงแยกด้วยเครื่อง

เหยียงแยกเป็นเวลาประมาณ 30 นาทีเพื่อให้ตะกอนรวมตัวกัน จากนั้นจึงถ่ายเฉพาะสารละลายใส ออกมาใส่หลอดทดลองที่มีฝาปิดอีกชุดหนึ่ง เก็บไว้ในตู้เย็นเพื่อรอการนำมาวิเคราะห์

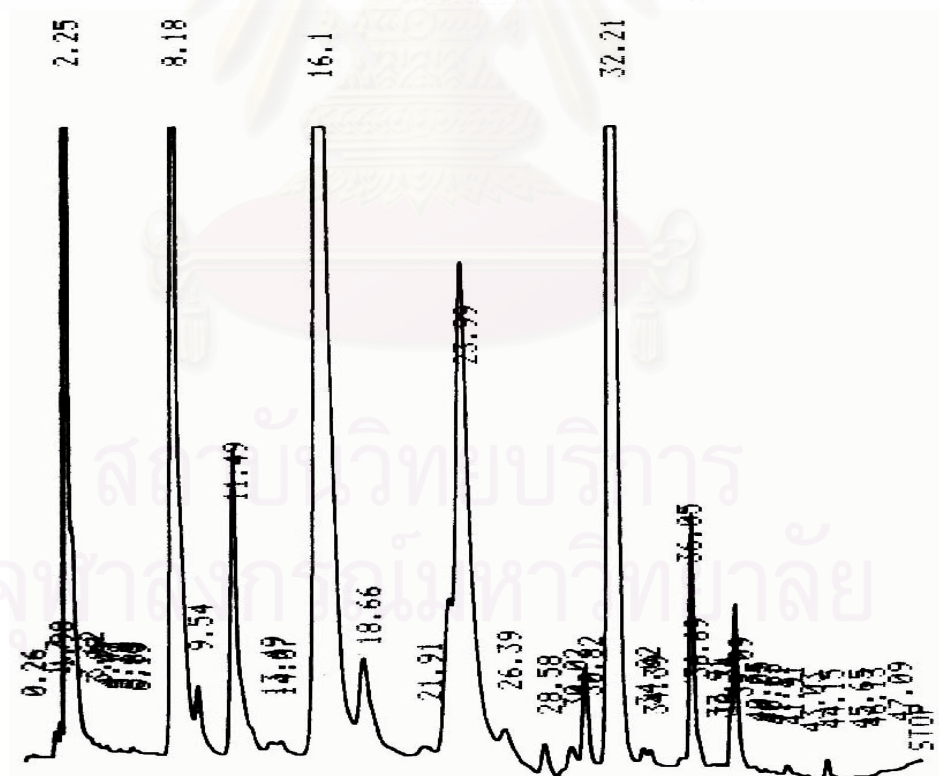
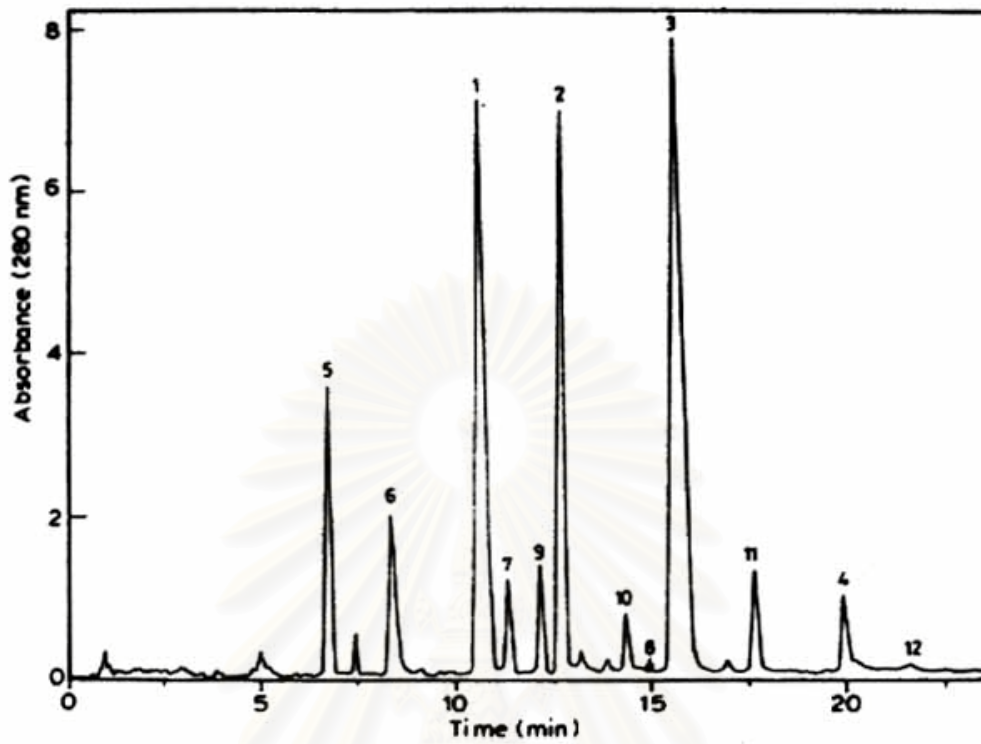
สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ จากการทดลองพบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่สามารถเห็น องค์ประกอบต่าง ๆ ของ CNSL ได้อย่างชัดเจนคือการทำ Gradient elution ของวัฏภาคเคลื่อนที่ 2 สัดส่วนตามที่ได้เตรียมไว้ในข้างต้น โดยจะเริ่มใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ อะซิโตไนโตรล์ต่อกรดอะซิติกเข้มข้น 3.37% ในสัดส่วนโดยปริมาตร 66:34 เป็นระยะเวลา 22 นาที จากนั้นจึงเพิ่มวัฏภาคเคลื่อนที่ที่มีสัดส่วน 90:10 โดยปริมาตรลงไปอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงของวัฏภาคเคลื่อนที่ชุดที่ 2 นี้ 5% ต่อนาที จนกระทั่งเปลี่ยนเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ชุดที่ 2 ทั้งหมด และพบว่าพีกของคาร์ดานอลิมัตว (Cardanol 15:0) ที่เป็นสารองค์ประกอบใน CNSL ตัวสุดท้ายจะออกมาในเวลา ประมาณ 44 นาที

เมื่อได้ค่าพื้นที่พีกจากกราฟโครมาโตแกรม จะมีการปรับค่าพื้นที่ที่ได้ออกมาโดยการคูณด้วยตัวคูณที่ได้จากการเทียบค่าน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ได้ซึ่งไว้ให้เทียบเท่ากับ 0.5 ทุกตัวอย่างด้วยสมการด้านล่างนี้ แล้วจึงค่อยนำไปหารด้วยพื้นที่พีกของ Internal standard เพื่อป้องกันการผิดพลาดจากเครื่องตรวจวัด

$$\text{Weight Factor} = \frac{0.5}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่างที่เตรียม}} \quad (23)$$

### 3.4 การวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิค HPLC

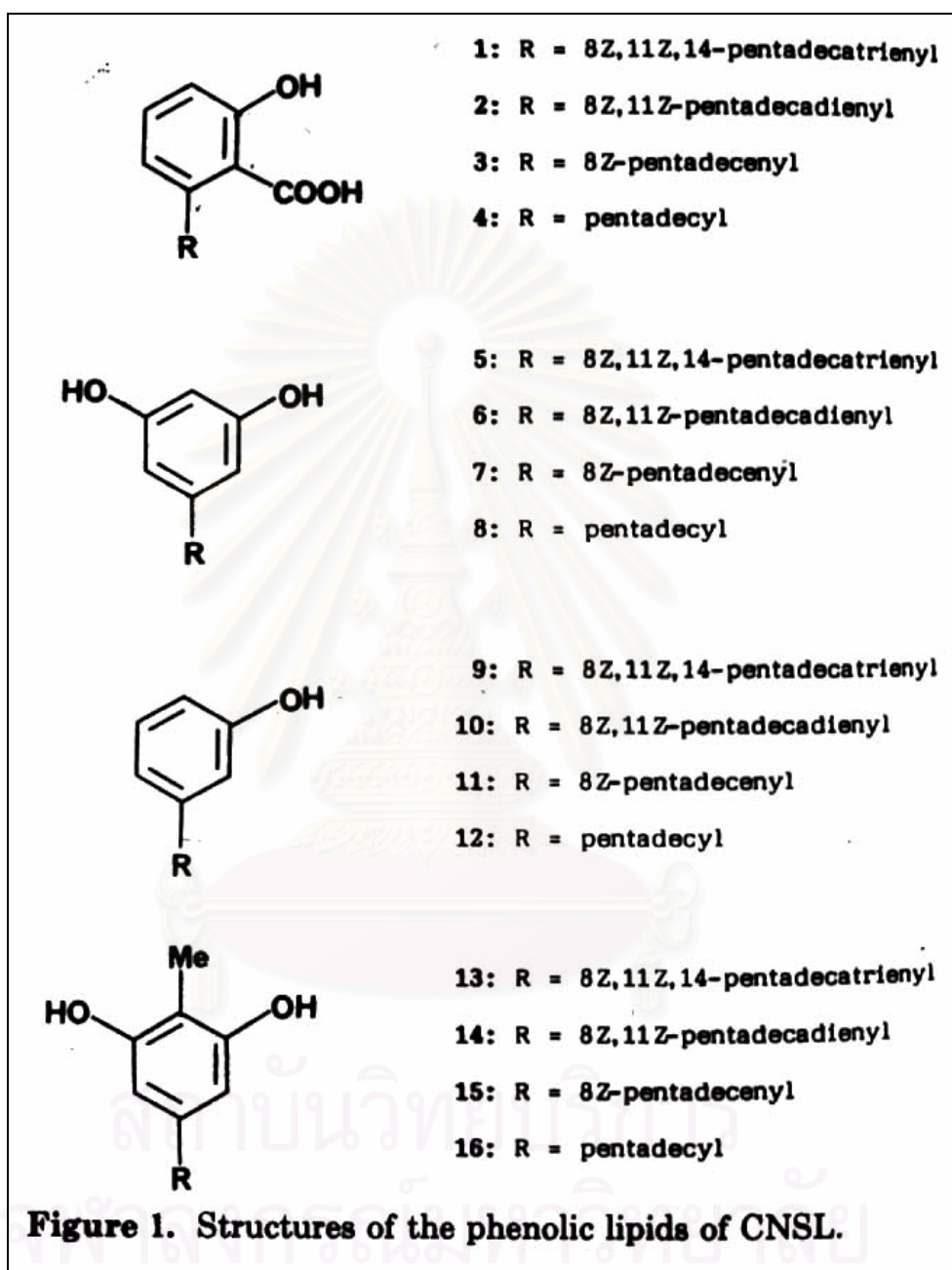
จากการวิเคราะห์ผลด้วย HPLC จะได้กราฟโครมาโตแกรมออกมา ซึ่งการบ่งชี้ว่า พีกไหนเป็นสารอะไร ตามปกติแล้วจะใช้สารมาตรฐานมาวิเคราะห์หาค่าเวลารีเทนชันที่สภาวะเดียวกันกับที่ใช้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่าง แต่สำหรับ CNSL สารมาตรฐานที่มีในปัจจุบัน มีเพียงคาร์ดานอลิมัตว ซึ่งมีจำหน่ายเป็นเกรดอุตสาหกรรม 90% เท่านั้น ดังนั้นการวิเคราะห์ด้วย HPLC จึงถูกนำมาใช้เพื่อบ่งชี้พีกต่าง ๆ โดยอาศัยการเทียบเคียงกับพีกที่มีในรายงานการวิจัยจากต่างประเทศ ซึ่งใช้สภาวะต่าง ๆ ในการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับสภาวะที่ใช้ในงานวิจัยนี้ที่สุด ซึ่งในที่นี้จะนำเอาผลจากรายงานวิจัยของ Shobha S.V. และ Ravindranath B. ซึ่งใช้คอลัมน์ Novapak C18 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4.6 mm. ยาว 15 cm. วัฏภาคเคลื่อนที่ใช้อะซิโตไนโตรล์+น้ำ+กรดอะซิติก สัดส่วน 66:33:1 และ 80:20:1 โดยปริมาตร ที่อัตราการไหล 1.8 มิลลิลิตร ต่อนาที ซึ่งใกล้เคียงกับในงานวิจัยนี้มากที่สุด ซึ่งกราฟที่ได้แสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 กราฟโครมาโตแกรมของ CNSL จากงานวิจัยของ Shobha S.V. และ Ravindranath B.

(บน) เปรียบเทียบกับกราฟโครมาโตแกรมของ CNSL ที่ได้ในงานวิจัยนี้ (ล่าง)

พีคแรกที่แตกต่างกันของงานวิจัยนี้คือ Internal standard ที่ได้เติมลงไป หมายถึง เลขที่ปรากฏบนรูปคือการบ่งบอกว่าเป็นสารตัวใด ซึ่งดูได้จากรูปที่ 15



รูปที่ 15 ตารางสารองค์ประกอบที่ใช้อ้างอิงกับโครมาโตแกรม

เมื่อทำการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการทดลอง จะเห็นได้ว่าลักษณะของพีคต่าง ๆ มีความใกล้เคียงกัน แต่มีความแตกต่างในเรื่องของเวลาริเทนชันค่อนข้างมาก อาจเป็นเพราะในงานวิจัยนี้ใช้คอลัมน์ที่มีความยาวสูงกว่าและมีปริมาณของวัฏภาคอยู่กับที่มากกว่า



การนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง HPLC โดยตรงมาสร้างความสัมพันธ์ทางจลศาสตร์เคมี จะมีผลทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ได้มีหน่วยที่แตกต่างไปจากปกติ ดังแสดงให้เห็นได้จากการวิเคราะห์สมการดังต่อไปนี้

จากความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนพื้นที่พีคของสารที่สนใจต่อพื้นที่พีคของสาร Internal standard และอัตราส่วนของน้ำหนักของสารที่สนใจต่อน้ำหนักของสาร Internal standard ซึ่งมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง

$$\frac{\text{พื้นที่พีคของสาร A}}{\text{พื้นที่พีคของ Internal standard}} = D_a \frac{\text{น้ำหนักของสาร A}}{\text{น้ำหนักของ Internal standard}} \quad (24)$$

ค่าคงที่ของการตอบสนองต่อเครื่องตรวจวัด ( $D_a$ ) นี้จะเป็นค่าคงที่เฉพาะสำหรับสารกับเครื่องตรวจวัดคู่หนึ่ง ๆ ณ ความยาวคลื่นที่ใช้ในการวิเคราะห์หนึ่ง ๆ และจะไม่แปรผันต่อปัจจัยภายนอกใด ๆ เช่น อุณหภูมิหรือเวลา อีกทั้งการใช้เทคนิค Internal standard จะช่วยป้องกันการผิดเพี้ยนของเครื่องตรวจวัดในการตรวจแต่ละครั้ง ค่า  $D_a$  นี้สามารถวัดได้โดยตรงจากค่าความชันของกราฟมาตรฐานดังที่กล่าวไว้ในบทที่ผ่านมา

ทำการเปลี่ยนแปลงค่าน้ำหนักของสารเป็นจำนวนโมลจะได้

$$\text{สัดส่วนพื้นที่ของสาร A (Area A')} = \frac{D_a \left[ \text{น้ำหนักโมเลกุลของสาร A (MW}_a \text{)} \right] \cdot [\text{โมล A}]}{\text{น้ำหนักของ Internal standard (Wt}_i \text{)}}$$

$$\text{หรือ โมล A} = \frac{Wt_i}{D_a MW_a} \text{Area A'} \quad (25)$$

ทำการเปลี่ยนเป็นค่าความเข้มข้นโดยการนำปริมาตรของระบบที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ( $V$ ) มาหารจะได้

$$\frac{\text{โมล A}}{V} = C_a = \frac{Wt_i}{D_a MW_a V} \text{Area A'} \quad (26)$$

เมื่อนำผลต่างของพื้นที่ก่อนและหลังทำปฏิกิริยามาหาผลต่างก็จะสามารถหาผลต่างของจำนวนโมลก่อนและหลังทำปฏิกิริยาได้ เนื่องจากสัมประสิทธิ์ข้างหน้าเป็นค่าคงที่ที่ไม่เปลี่ยนแปลงหากรักษาสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ไว้และสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$\Delta \text{โมล A} = \frac{Wt_i}{D_a MW_a} \Delta \text{Area A'} \quad (27)$$

และหากว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ( $V$ ) ก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยาก็จะสามารถเปลี่ยนจำนวนโมลเป็นความเข้มข้นได้

$$\frac{\Delta \text{โมล A}}{V} = \Delta C_a = \frac{Wt_i}{D_a MW_a V} \Delta \text{Area A}' \text{ หรือ}$$

$$dC_a = \frac{Wt_i}{D_a MW_a V} d \text{Area A}' \quad (28)$$

สมการที่ได้นี้สามารถใช้ได้ทั้งกรณีที่เป็นผลต่างระหว่างก่อนและหลังการเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ซึ่งสนใจการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกกลายเป็นคาร์ดานอล อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกจากสมการที่ 6 สามารถเขียนใหม่ออกมาได้เป็น

$$-\frac{dC_{An,t}}{dt} = -\frac{Wt_i}{D_{An} MW_{An} V} \frac{d \text{Area An}'_t}{dt} = (k_1 + k_2) \frac{Wt_i}{D_{An} MW_{An} V} \text{Area An}'_t$$

$$\frac{d \text{Area An}'_t}{dt} = (k_1 + k_2) \text{Area An}'_t \quad (29)$$

ซึ่งจะสามารถหาคำตอบออกมาได้เป็น

$$\text{Area An}'_t = \text{Area An}'_0 \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \quad (30)$$

ในกรณีนี้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะมีค่าเหมือนกันกับกรณีที่คิดด้วยการใช้ค่าความเข้มข้นทั่วไป ในกรณีของคาร์ดานอล สมการที่ 9 ที่ใช้คำนวณในกรณีที่ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพเป็นอันดับ 1 จะเป็นดังนี้

$$\frac{dC_{Cn,t}}{dt} = \frac{Wt_i}{D_{Cn} MW_{Cn} V} \frac{d \text{Area Cn}'_t}{dt}$$

$$= k_1 \frac{Wt_i}{D_{An} MW_{An} V} \text{Area An}'_t - k_3 \frac{Wt_i}{D_{Cn} MW_{Cn} V} \text{Area Cn}'_t$$

$$\frac{d \text{Area Cn}'_t}{dt} = k_1 \frac{D_{Cn} MW_{Cn}}{D_{An} MW_{An}} \text{Area An}'_t - k_3 \text{Area Cn}'_t$$

$$\frac{d \text{Area Cn}'_t}{dt} = k_1 K \text{Area An}'_t - k_3 \text{Area Cn}'_t \quad (31)$$

$$Area\ Cn'_t = \frac{e^{-k_3t} \{Area\ An'_0 \cdot K \cdot k_1 \cdot [e^{-(k_1+k_2-k_3)t} - 1] - Area\ Cn'_0 \cdot (k_1 + k_2 - k_3)\}}{-k_1 - k_2 + k_3} \quad (32)$$

และปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดอล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 จากสมการที่ 15 จะสามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$-\frac{dC_{Cd,t}}{dt} = -\frac{Wt_i}{D_{Cd}MW_{Cd}V} \frac{d\ AreaCd'_t}{dt} = k_4 \frac{Wt_i}{D_{Cd}MW_{Cd}V} AreaCd'_t$$

$$\frac{d\ AreaCd'_t}{dt} = k_4 AreaCd'_t \quad (33)$$

$$AreaCd'_t = AreaCd'_0 \cdot e^{-k_4t} \quad (34)$$

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่า เมื่อเปลี่ยนการติดตามผลจากค่าความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของพื้นที่พีคที่ได้ออกมาจากเครื่อง HPLC แล้ว จะสามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้หากเพียงทราบค่าคงที่ที่เป็นปัจจัยของสถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์ของ HPLC นี้ หรืออาจใช้วิธีการเทียบเคียงกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ได้จากการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกเพียงอย่างเดียวที่อุณหภูมิเดียวกัน ซึ่งก็สามารถหาค่าคงที่นี้ออกมาได้

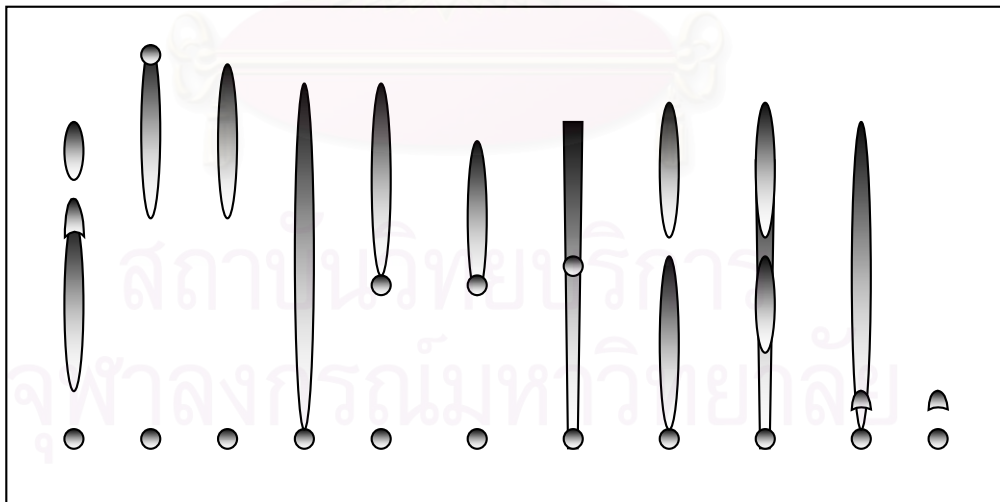
## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

#### 4.1 ผลการทดลอง

##### 4.1.1 การทดลองแยกสารองค์ประกอบจาก CNSL

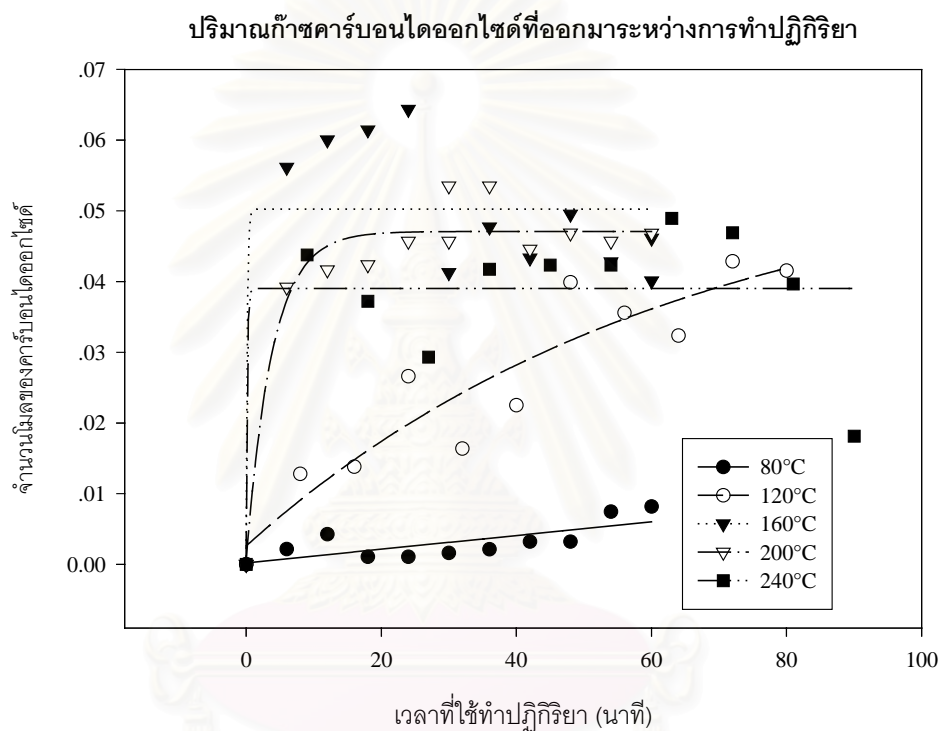
จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.2.2 พบว่า วิธีการแยกสารองค์ประกอบต่าง ๆ ของ CNSL ออกมาด้วยวิธีการทำคอลัมน์โครมาโตกราฟีที่ได้กล่าวมาในข้างต้นนั้น ไม่สามารถที่จะแยกเอาสารองค์ประกอบที่บริสุทธิ์ออกมาได้ ถึงแม้ว่าจะพยายามเพิ่มปริมาณของวัฏภาคเคลื่อนที่ในสัดส่วนต่าง ๆ ให้มีปริมาณมากขึ้นและพยายามเก็บสารละลายที่ได้ออกมาจากคอลัมน์ด้วยความถี่สูงมากแล้วก็ตาม เนื่องจากพบกลุ่มของสารที่มีความใกล้เคียงกันออกมาจากคอลัมน์พร้อมกันซึ่งสังเกตเห็นได้จากการนำสารละลายส่วนเล็ก ๆ นั้นมาทดสอบซ้ำด้วยเทคนิค TLC ดังตัวอย่างที่ได้แสดงในรูปที่ 16 หรือในบางครั้งเมื่อส่องดูด้วยแสง UV ที่ความยาวคลื่นหนึ่งแล้วพบว่าเป็นสารบริสุทธิ์ แต่เมื่อทำการเปลี่ยน UV เป็นอีกความยาวคลื่นหนึ่งหรือเพิ่มปริมาณสารที่จุดบนแผ่น TLC ขึ้น กลับพบว่ามีส่วนอื่นเจือปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยซึ่งหมายความว่าสารที่แยกออกมานั้นไม่บริสุทธิ์ และด้วยเหตุนี้เอง จึงไม่นำสารตัวอย่างที่ได้แยกออกมาแล้วนี้ไปทำการวิเคราะห์หาสูตรโครงสร้างโมเลกุล หรือนำมาใช้เป็นสารมาตรฐานในการทำปริมาณวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ต่อไป



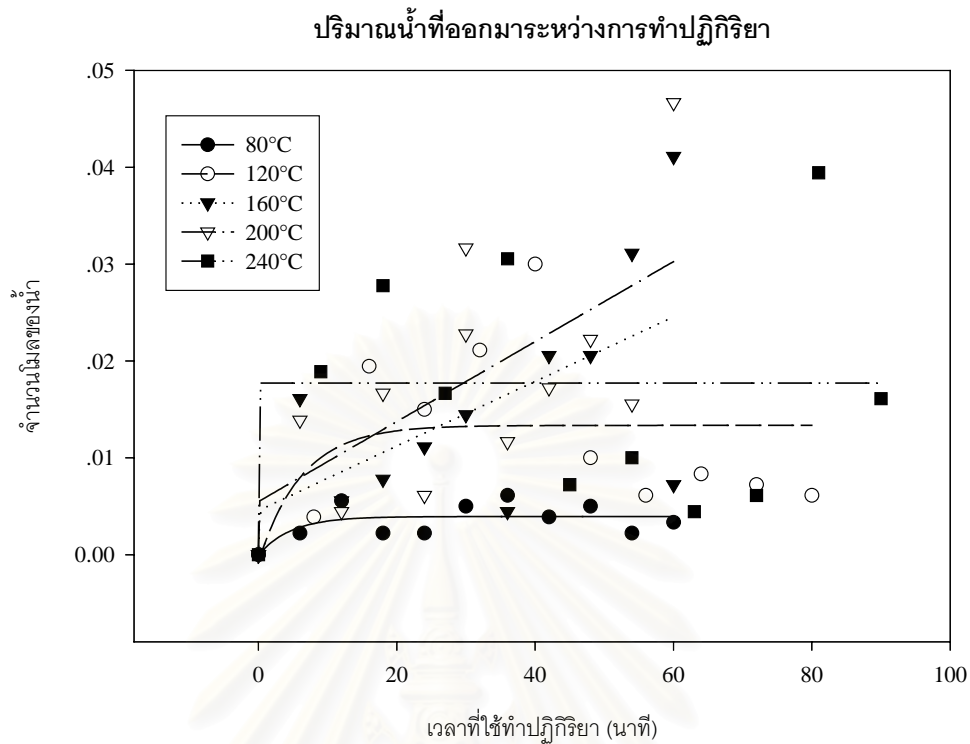
รูปที่ 16 แสดงตัวอย่างรูปการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่แยกได้จากคอลัมน์โครมาโตกราฟีด้วยเทคนิค TLC

#### 4.1.2 การจำลองปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ

กราฟที่จะแสดงต่อไปนี้เป็นกราฟแสดงผลการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำที่ได้ออกมาจากการจำลองการเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพ และตัวอย่างของ CNSL ที่ได้จากการทำปฏิกิริยานี้จะนำไปวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ซึ่งจะได้แสดงผลในหัวข้อ 4.1.3 ต่อไป



รูปที่ 17 แสดงปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ดักจับได้ระหว่างการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 18 แสดงปริมาณของไอน้ำที่ดักจับได้ระหว่างการทำปฏิกิริยา

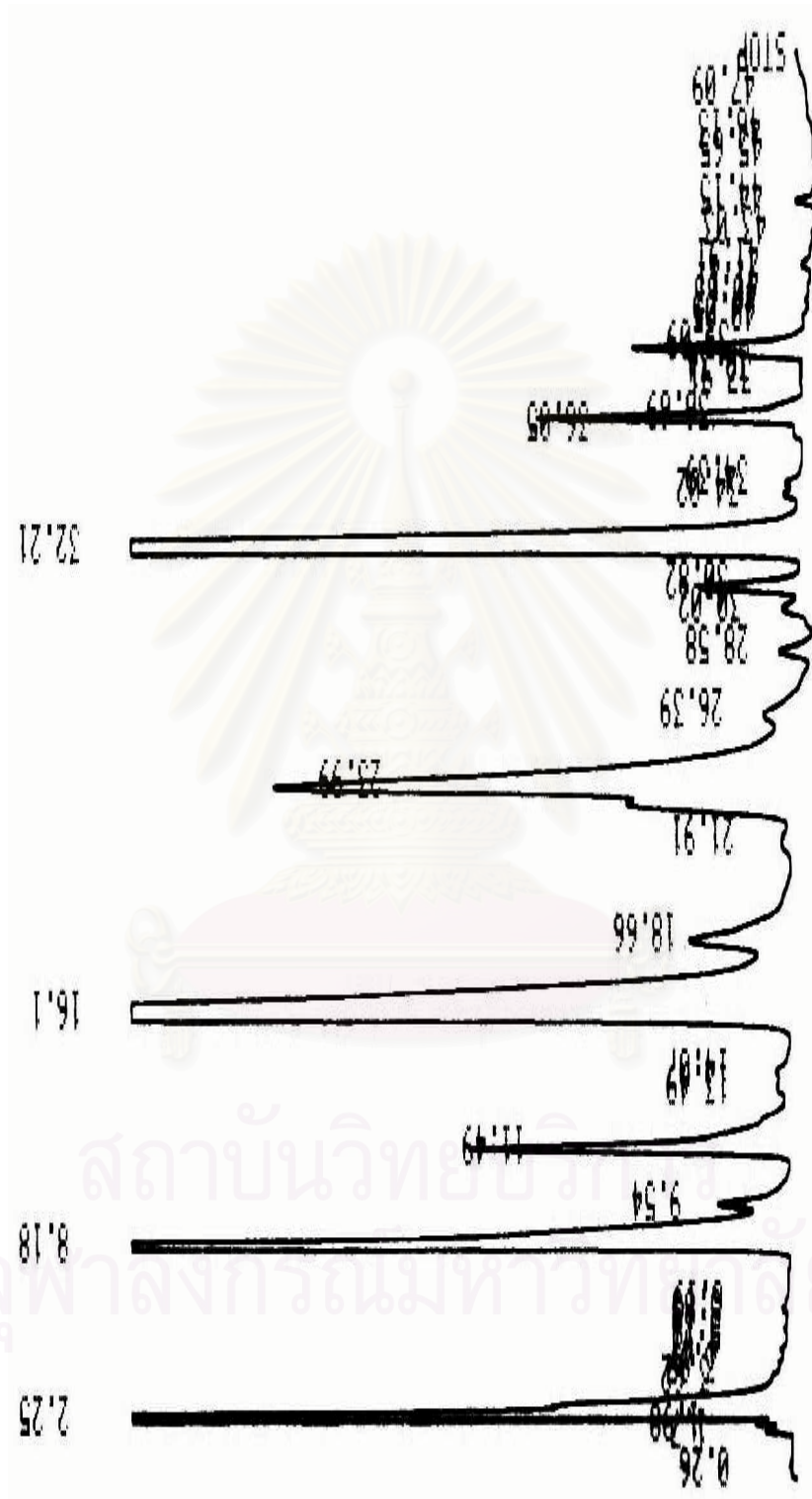
จากกราฟที่ได้พบว่า ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะแปรผันตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราการเกิดขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์นี้จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 160°C จะสามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ ในขณะที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเริ่มต้น หลังจากนั้นจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่มากนัก เป็นที่สังเกตอีกอย่างหนึ่งว่า ปริมาณของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นสูงสุดนั้น ที่อุณหภูมิ 160°C จะมีปริมาณที่สูงสุดซึ่งจะสูงกว่าที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C ซึ่งบ่งบอกได้ว่ากรดอานาครดิกอาจเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพขึ้นก่อนที่เกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน

ส่วนปริมาณน้ำที่วัดออกมาได้นั้น ที่อุณหภูมิ 80°C จะมีปริมาณไม่สูงมากนัก แต่เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 120°C ซึ่งเกินจุดเดือดของน้ำแล้ว ก็จะมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นมาจนถึงระดับเฉลี่ยคงที่ค่าหนึ่ง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีก ปริมาณน้ำที่ออกมามีค่าเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงไปไม่มากนัก ทำให้เห็นว่าจะไม่เกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพแบบควบแน่นที่จะมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ออกมา สาเหตุเพราะหมู่ฟีนอลในโครงสร้างโมเลกุลของกรดอานาครดิกไม่เอื้ออำนวยให้หมู่คาร์บอกซิลิกในโมเลกุลเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกับหมู่ไฮดรอกซีของฟีนอลอื่น ๆ ขึ้นได้

หลังจากทำการทดลองแล้วจึงนำตัวอย่างของ CNSL ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่ระยะเวลาและอุณหภูมิต่าง ๆ กันนี้มาทำการวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบอันได้แก่ กรดอานาคาร์ดิก, คาร์ดานอลและคาร์ดอลอนุพันธ์ต่าง ๆ ด้วย HPLC ซึ่งตัวอย่างบางส่วนของกราฟโครมาโตแกรมที่ได้จากเครื่อง HPLC จะแสดงอยู่ในส่วนของภาคผนวก

#### 4.1.3 การวิเคราะห์ปริมาณสารองค์ประกอบของ CNSL ด้วยเทคนิค HPLC

ในรูปที่ 19 จะเป็นรูปตัวอย่างของผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบต่าง ๆ ใน CNSL ด้วยเทคนิค HPLC ตามสภาวะที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 3.3.4 และตารางที่ 2 จะเป็นค่าเวลารีเทนชันเฉลี่ยของสารองค์ประกอบแต่ละชนิดที่วิเคราะห์ออกมาได้ตามการวิเคราะห์ในหัวข้อ 3.4 ซึ่งจะพบว่าลำดับของสารที่ออกมาได้แก่ Internal standard m-Cresol, คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง, คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง, กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง, คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง, คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง, กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง, คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง, กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง, คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง, อานาคาร์ดิกแบบอิมตัว และคาร์ดานอลแบบอิมตัว ตามลำดับ



รูปที่ 19 แสดงรูปผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารองค์ประกอบต่างๆ ใน CNSL ด้วยเทคนิค HPLC



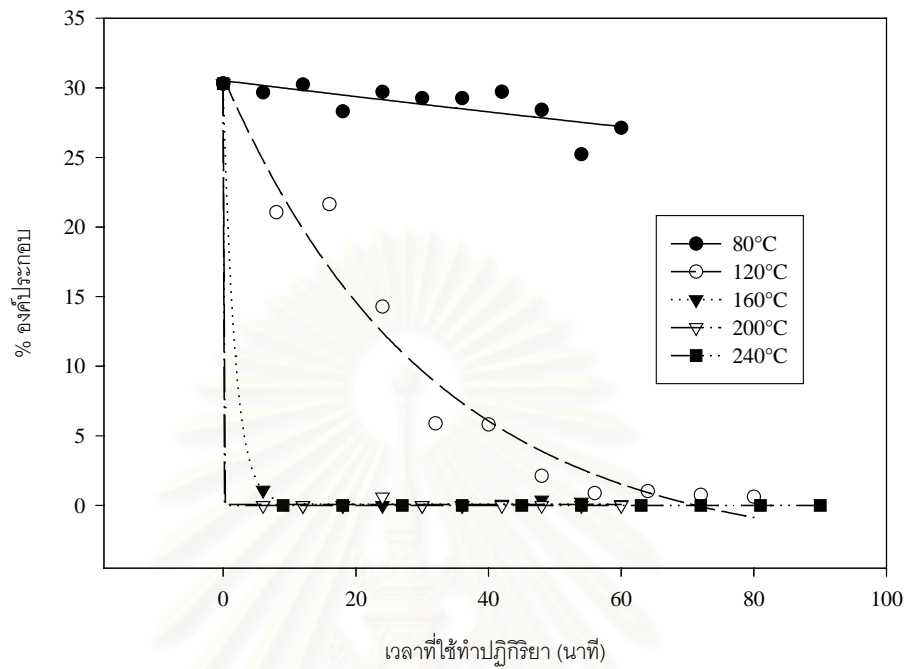
ตารางที่ 2 แสดงค่าเวลารีเทนชันโดยเฉลี่ยของสารองค์ประกอบแต่ละชนิด

สารองค์ประกอบ	เวลารีเทนชันโดยเฉลี่ย (นาที)
กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	16.52
กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	24.49
กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	33.08
กรดอานาคาร์ดิกแบบอิ่มตัว	39.63
คาร์ดินอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	23.08
คาร์ดินอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	30.87
คาร์ดินอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	36.73
คาร์ดินอลแบบอิ่มตัว	44.11
คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	8.23
คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	11.55
คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	18.69
Internal standard m-Cresol	2.25

สำหรับรูปที่ 20-30 จะเป็นการแสดงผลการวิเคราะห์สารองค์ประกอบแต่ละสารที่ได้ออกมาในรูปของ % องค์ประกอบซึ่งคำนวณโดยใช้วิธีการคำนวณแบบ %Normalization

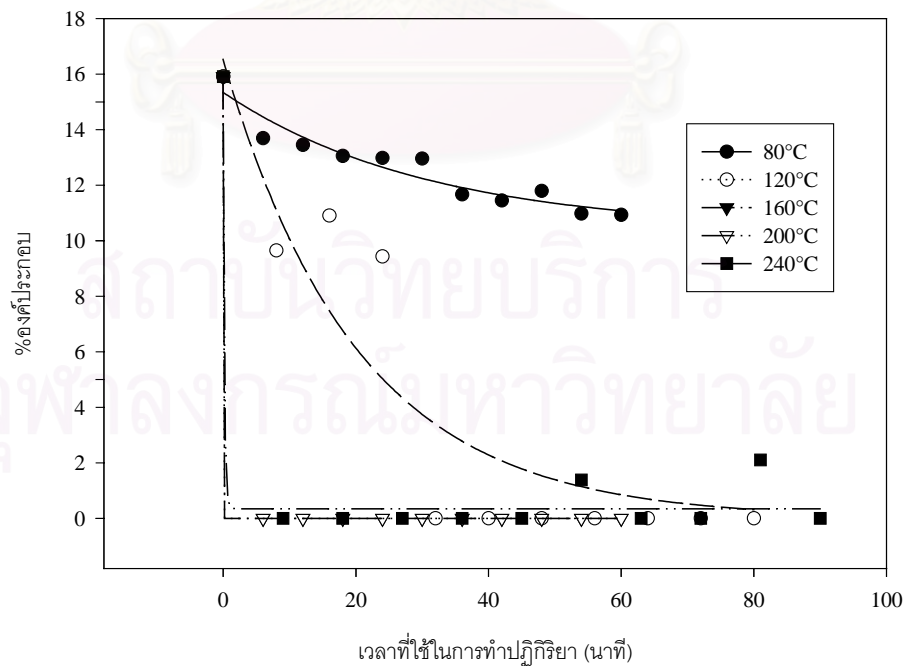
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ค่าเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของกรดอานาครดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง



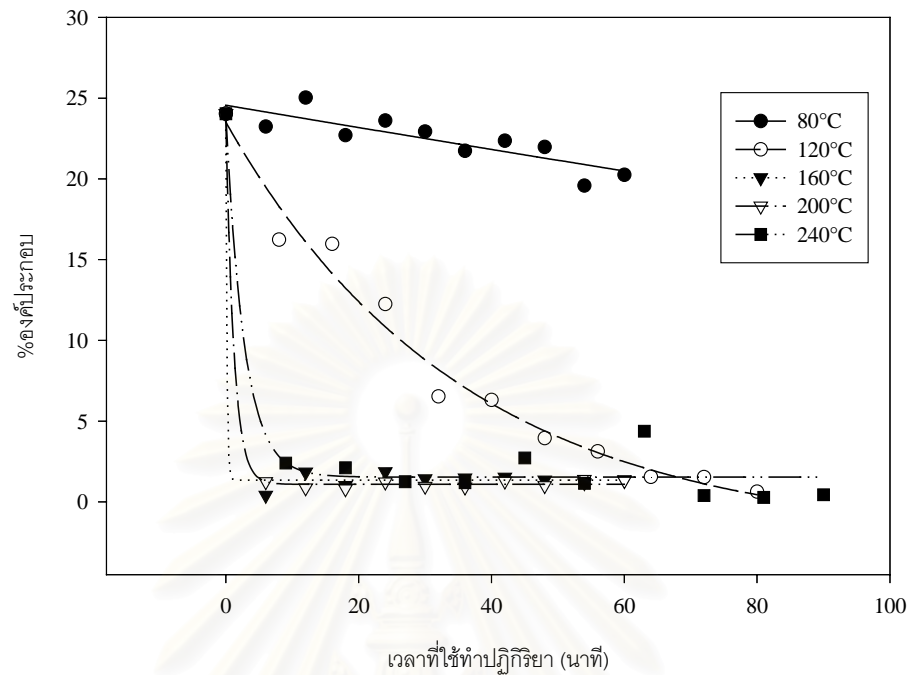
รูปที่ 20 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาครดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ค่าเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของกรดอานาครดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง



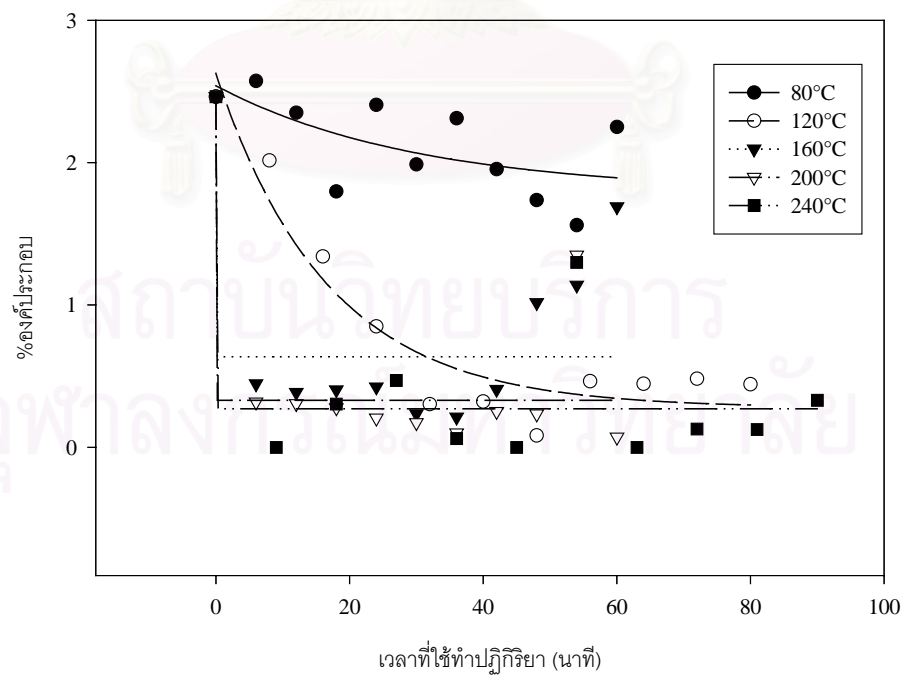
รูปที่ 21 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาครดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ค่าเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง



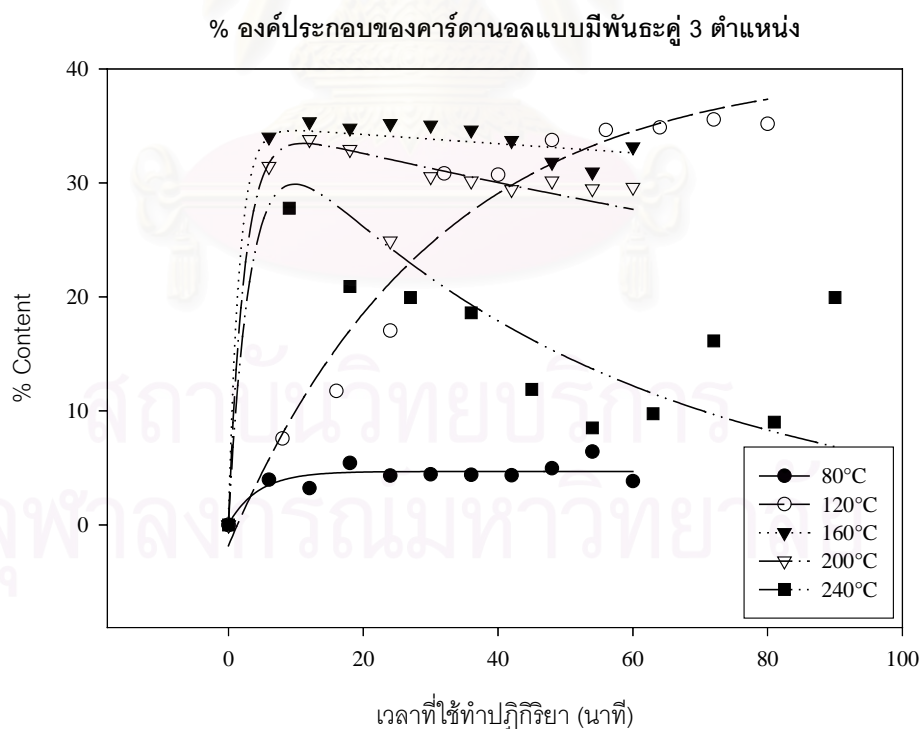
รูปที่ 22 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

ค่าเปอร์เซ็นต์องค์ประกอบของกรดอานาคาร์ดิกแบบอิ่มตัว

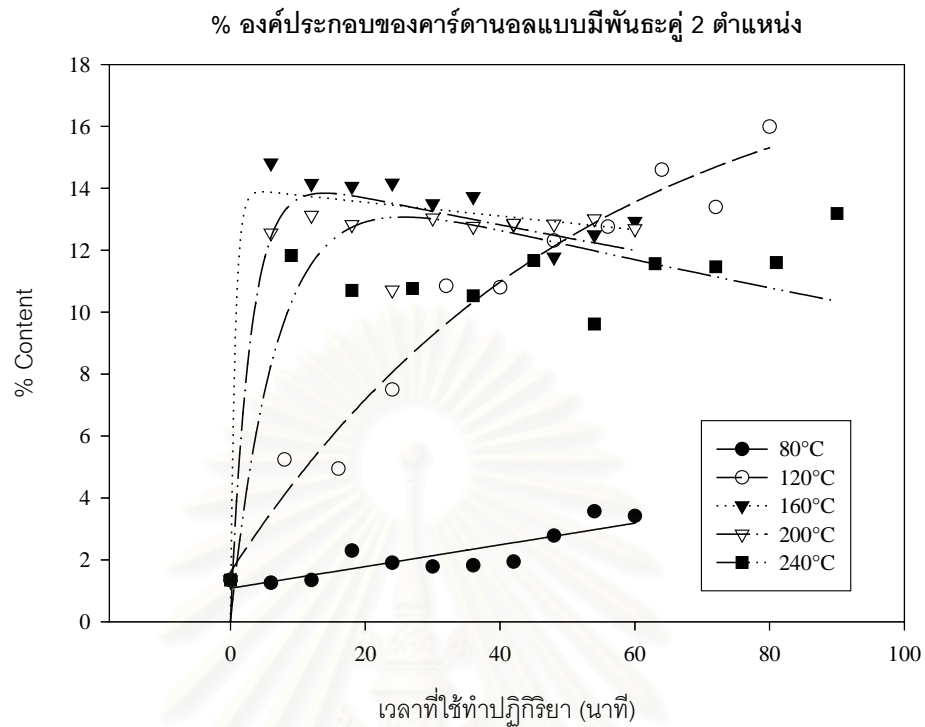


รูปที่ 23 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกแบบอิ่มตัวที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

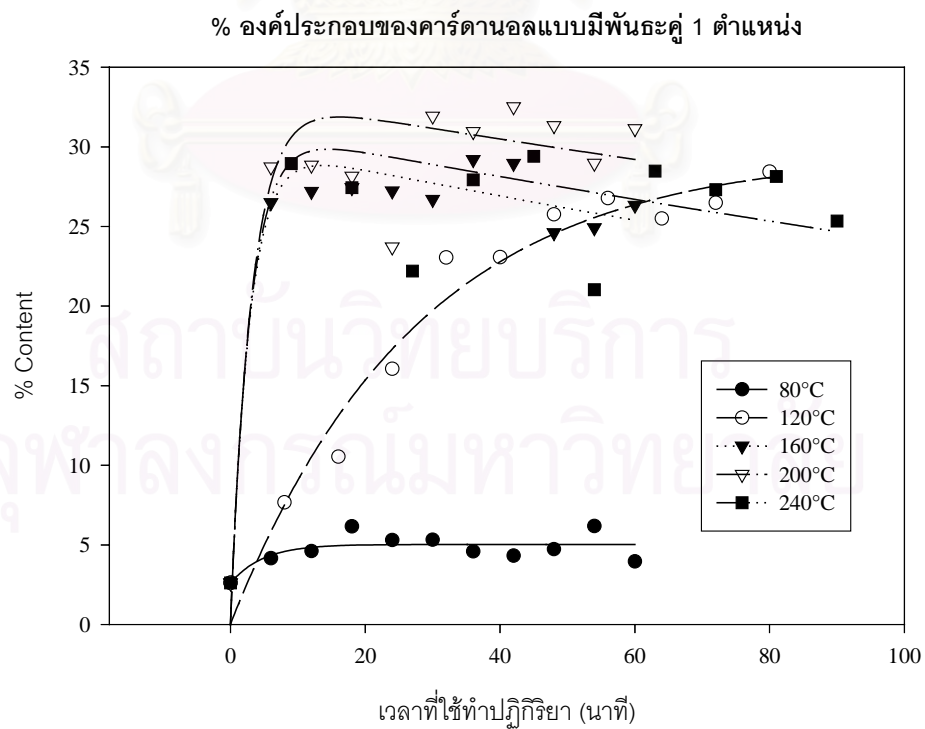
จากรูปที่ 20-23 แสดงให้เห็นถึงการลดลงของกรดอานาคาร์ดิกแต่ละชนิดที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งมีลักษณะที่ใกล้เคียงกันทั้งสิ้น โดยรวมแล้วที่อุณหภูมิ 80°C นั้น การลดลงจะยังไม่เกิดขึ้นสูง แต่ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 120°C จะเห็นการลดลงได้อย่างชัดเจน ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 120°C กรดอานาคาร์ดิกจะลดลงอย่างรวดเร็วมาก และหมดไปในระยะเวลาอันสั้น เมื่อผนวกเข้ากับผลการทดลองที่เกี่ยวข้องกับปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้น (หัวข้อ 4.1.2) จะพบว่าที่อุณหภูมิ 120°C จะมีลักษณะของการเพิ่มขึ้นของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่สอดคล้องกันกับการลดลงของปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกตลอดช่วงระยะเวลาที่ทำปฏิกิริยา ในขณะที่เมื่ออุณหภูมิตั้งแต่ 160°C เป็นต้นไป ปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกนั้นจะลดลงและหมดไปอย่างรวดเร็วมาก แต่ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กลับมีค่าลดลง ซึ่งหมายความว่ากรดอานาคาร์ดิกสามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพไปก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันขึ้นได้ ดังนั้นเป็นที่สังเกตได้ว่าสาเหตุที่ทำให้ปริมาณกรดอานาคาร์ดิกลดลงไปนั้นเกิดเนื่องจาก 1. ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันซึ่งจะเกิดขึ้นเป็นหลักและ 2. ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิกซึ่งจะมีอิทธิพลเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า 160°C ขึ้นไป รูปที่ 24-27 จะแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง



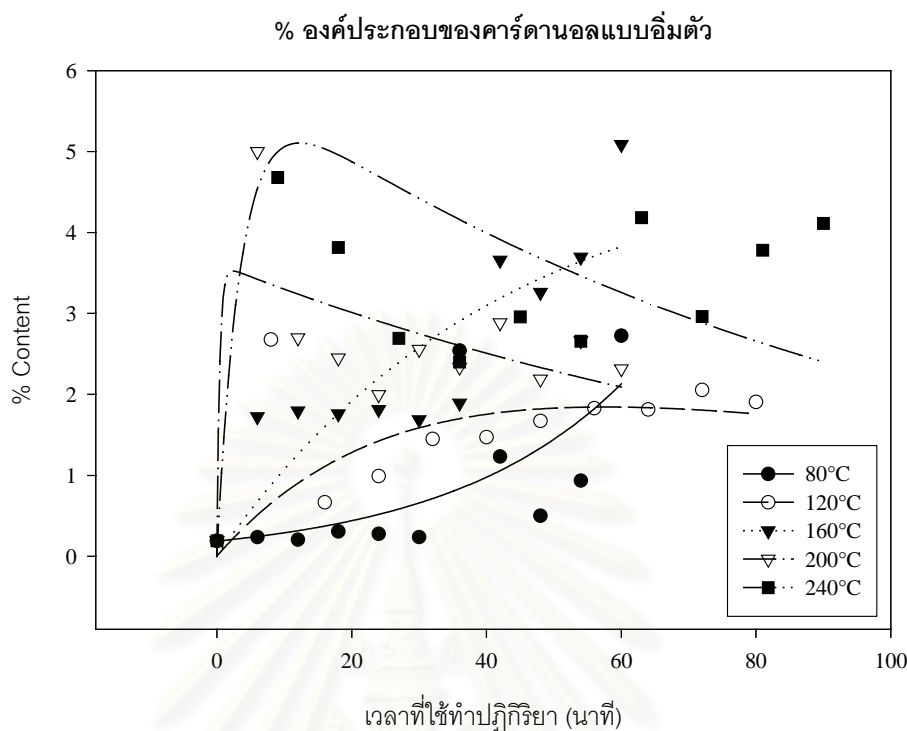
รูปที่ 24 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่าง ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 25 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์บอนอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่าง ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 26 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์บอนอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่าง ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 27 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดานอลแบบอิมิตัวที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

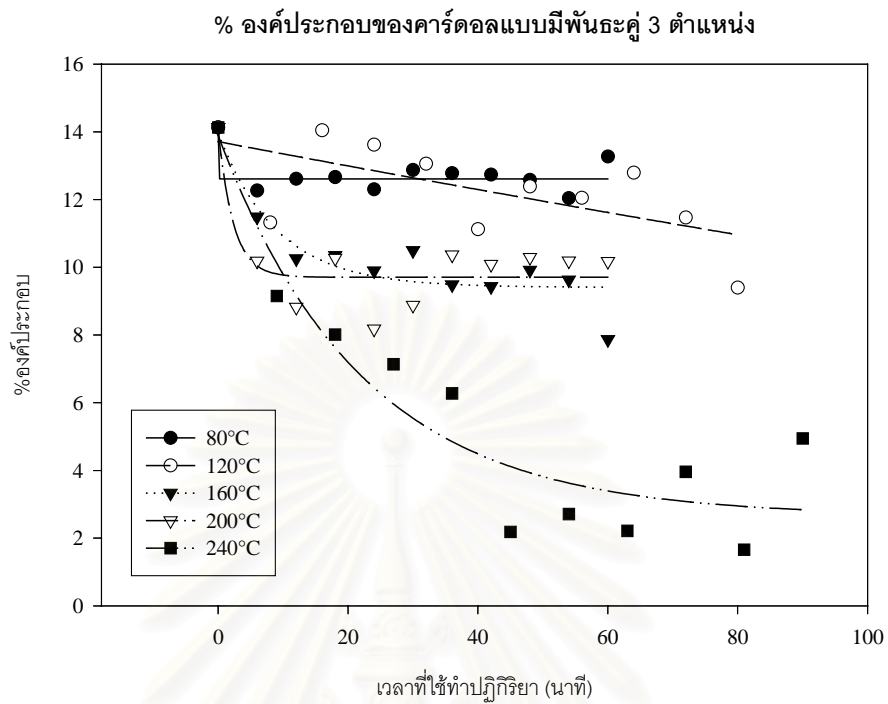
จากรูปที่ 24-27 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณคาร์ดานอลที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน พบว่าที่อุณหภูมิ 80°C ปริมาณคาร์ดานอลทุกอนุพันธ์มีปริมาณเพิ่มขึ้นไม่สูงมากนัก ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของกรดอานาคาร์ดิกที่มีการเปลี่ยนแปลงลดลงไม่มากเช่นเดียวกัน ที่อุณหภูมิสูงขึ้นมาคือ 120°C นั้นจะสามารถเห็นถึงการเพิ่มขึ้นของคาร์ดานอลได้อย่างชัดเจนและลักษณะของการเพิ่มขึ้นนี้จะสอดคล้องกันกับการลดลงของปริมาณกรดอานาคาร์ดิกเช่นกัน สำหรับคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3,2 และ 1 ตำแหน่งนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 160°C, 200°C และ 240°C จะพบว่าคาร์ดานอลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึงจุดสูงสุดและจะเริ่มมีการลดลงเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น สำหรับคาร์ดานอลแบบอิมิตัวนั้นจะพบลักษณะแบบเดียวกันนี้ที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C ส่วนที่อุณหภูมิ 160°C นั้นจะมีลักษณะการเปลี่ยนแปลงแบบเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 120°C แต่จะเพิ่มขึ้นไปในปริมาณที่สูงกว่า

การที่คาร์ดานอลมีปริมาณที่ลดลงเมื่อใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นนั้น น่าจะมีสาเหตุจากการที่คาร์ดานอลเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพโดยส่วนใหญ่แล้ว จะเกิดที่บริเวณพันธะคู่ในสายโซ่ข้างเคียงภายในโมเลกุล สังเกตได้จากคาร์ดานอลที่มี

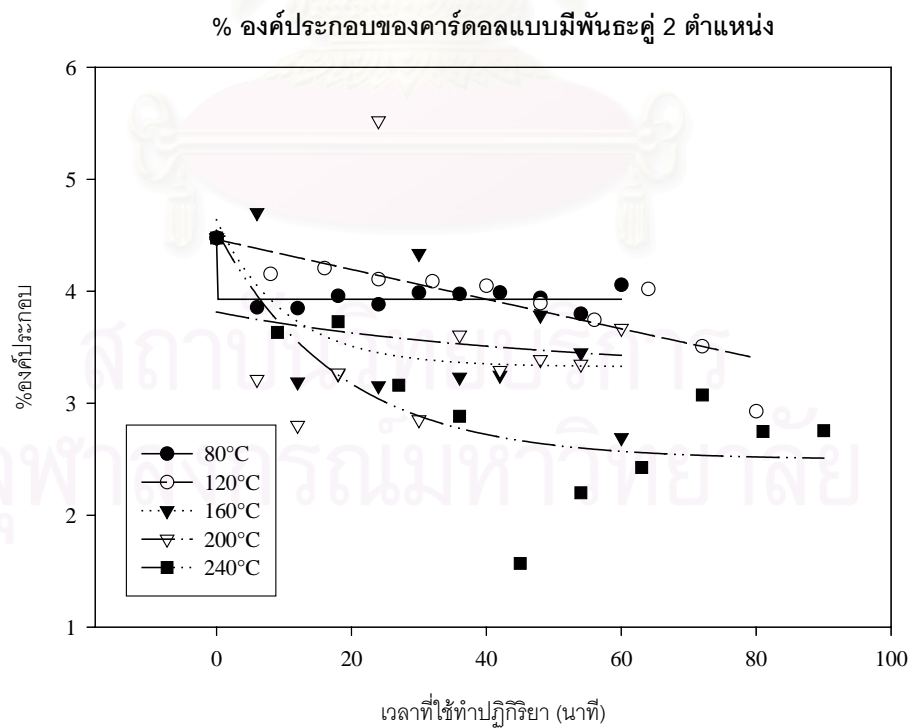
พันธะคู่ 3 ตำแหน่งนั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 200°C และ 240°C จะเห็นการลดลงอย่างชัดเจนมากกว่าที่ 160°C ในขณะที่คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 2 และ 1 ตำแหน่งจะมีการลดลงที่ใกล้เคียงกัน ส่วนคาร์ดานอลแบบอิมิตัวนั้น ที่ 160°C นั้นจะไม่พบการลดลง ในขณะที่ 200°C และ 240°C จะมีการลดลงที่ใกล้เคียงกันกับคาร์ดานอลแบบไม่อิมิตัว แสดงให้เห็นว่ารูปแบบของปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพที่อุณหภูมิ 160°C นั้นจะเกิดที่บริเวณพันธะคู่โดยส่วนใหญ่ ในขณะที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C นั้นปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพจะสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งที่หมู่ฟีนอลและบริเวณพันธะคู่ที่สายโซ่ข้างเคียงภายในโมเลกุล

เป็นที่สังเกตอีกจุดหนึ่งคือ คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งนั้น ปริมาณที่เกิดขึ้นสูงสุดนั้น ที่อุณหภูมิ 160°C จะมีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิ 200°C และ 240°C สำหรับแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งนั้นจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 160°C และ 200°C และแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งนั้นจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 200°C ส่วนคาร์ดานอลแบบอิมิตัวจะมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 240°C เหตุผลที่ทำให้เกิดผลลัพธ์แบบนี้ขึ้นน่าจะเกิดเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงนั้น กรดอานาคาร์ดิกบางส่วนจะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพขึ้นก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ทำให้คาร์ดานอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยามีค่าลดลง ซึ่งตรงกับที่ได้ยืนยันไว้ในส่วนของกรดอานาคาร์ดิกที่ได้กล่าวมาในข้างต้นที่ผ่านมา และสิ่งที่จะยืนยันการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพได้คือการลดลงของคาร์บอนที่ได้แสดงให้เห็นในรูปที่ 28-30

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

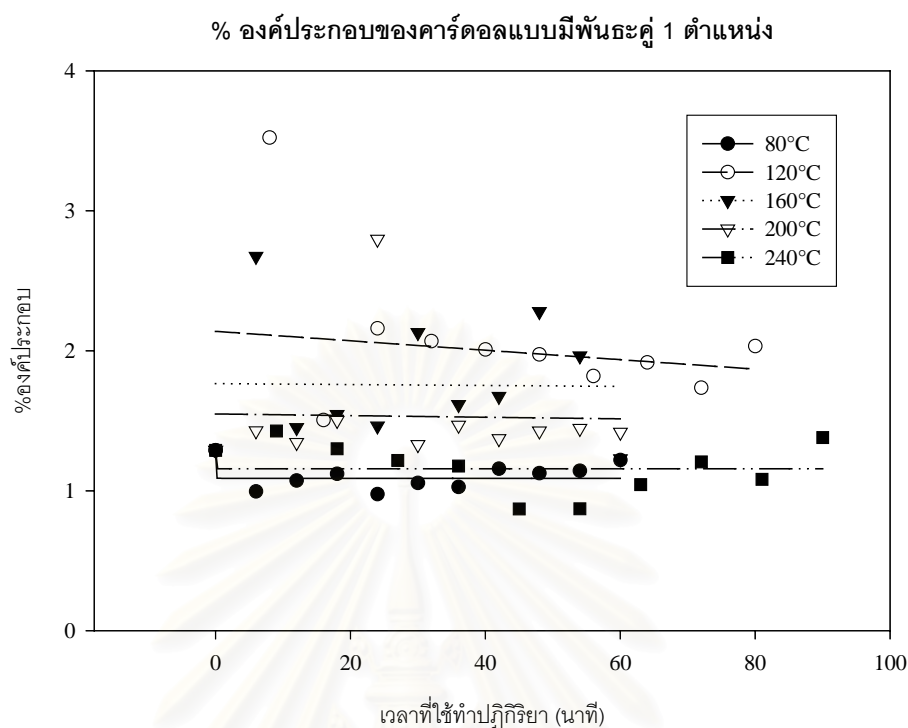


รูปที่ 28 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน



รูปที่ 29 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน





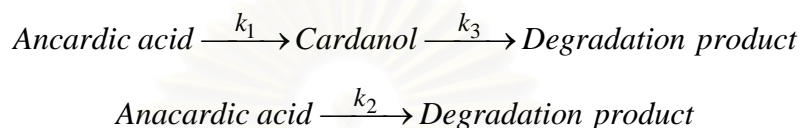
รูปที่ 30 แสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งที่มีอยู่ในตัวอย่างที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน

จากรูปที่ 28-30 ซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงปริมาณของคาร์ดอลนี้ จะแสดงให้เห็นถึงผลจากปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพได้อย่างชัดเจนที่สุด เนื่องจากคาร์ดอลเป็นสารองค์ประกอบใน CNSL ที่ไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิก จากรูปจะเห็นได้ว่าคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 และ 2 ตำแหน่งลดลงอย่างชัดเจนเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ซึ่งการลดลงจะสูงสุดและเห็นได้ชัดเจนที่สุดที่อุณหภูมิ 240°C และคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งนั้นจะลดลงมากกว่าแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง แต่สำหรับคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งนั้นกลับไม่พบเห็นการลดลงที่ชัดเจน ซึ่งหมายความว่าปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพนี้จะเกิดขึ้นได้ดีเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาสูง และอนุพันธ์ที่มีปริมาณพันธะคู่มากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพได้ดีกว่าอนุพันธ์แบบที่มีปริมาณพันธะคู่น้อยกว่า

ต่อไปนี้เป็นผลการวิเคราะห์จุลศาสตร์เคมีด้วยโปรแกรม Mlab ซึ่งจะหาค่าคงที่ที่ดีที่สุดของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกกลายเป็นคาร์ดานอลและปฏิกิริยาการเชื่อมสภาพของคาร์ดานอลและคาร์ดอลทั้งในแบบปฏิกิริยาอันดับ 1

## 4.2 ผลการวิเคราะห์

จากนี้จะเป็นการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้ทั้งหมดด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของ จลศาสตร์เคมี โดยอาศัยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่มีชื่อว่า Mlab ซึ่งผลิตโดย Civilized software ซึ่ง การประมวลข้อมูลจะใช้เทคนิค Marquardt-Levenberg iterative curve-fitting algorithm โดย แบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะใช้สมการของจลศาสตร์เคมีสำหรับการเกิดปฏิกิริยาในรูปแบบของ



โดยจะทำการคำนวณแยกตามชนิดของอนุพันธ์เป็นกรดอานาคาร์ดิกและคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3, 2, 1 และแบบอิ่มตัว ซึ่งมีสมมติฐานว่าอนุพันธ์ทั้ง 4 นี้เป็นอิสระต่อกัน และ จะไม่ส่งผลกระทบต่อซึ่งกันละกัน และทำการคำนวณค่าคงที่สำหรับปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของ คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3,2,1 ตามลำดับ ด้วยสมมติฐานเดียวกันกับกรณีของกรดอานาคาร์ดิกและ คาร์ดานอลด้วยแบบจำลอง



ซึ่งโปรแกรม Mlab นี้จะสามารถทำการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ดีที่สุดออกมา โดยรูปแบบของสมการที่ใส่ในโปรแกรม จะเป็นรูปแบบสมการอนุพันธ์ตามสมการที่ 29 สำหรับ กรดอานาคาร์ดิก, สมการที่ 31 สำหรับคาร์ดานอล และสมการที่ 33 สำหรับคาร์ดอล โดยจะแยก เป็นอนุพันธ์ที่มีพันธะคู่ 3, 2, 1 ตำแหน่ง และแบบอิ่มตัว เป็นอิสระจากกัน สำหรับผลการคำนวณ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกอนุพันธ์ชนิดต่าง ๆ ( $k_1$ ) จะแสดงไว้ใน ตารางที่ 3 และค่าคงปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิก ( $k_2$ ), คาร์ดานอล ( $k_3$ ) และ คาร์ดอล ( $k_4$ ) ชนิดต่าง ๆ จะได้แสดงไว้ในตารางที่ 4, 5 และ 6 ตามลำดับ ส่วนตัวอย่างของ รายละเอียดของโปรแกรมได้แสดงไว้ในภาคผนวก ค

$$\frac{d \text{AreaAn}'_t}{dt} = (k_1 + k_2) \text{AreaAn}'_t \quad (29)$$

$$\frac{d \text{AreaCn}'_t}{dt} = k_1 K \text{AreaAn}'_t - k_3 \text{AreaCn}'_t \quad (31)$$

$$\frac{d \text{AreaCd}'_t}{dt} = k_4 \text{AreaCd}'_t \quad (33)$$

ตารางที่ 3 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิก ( $k_1$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิที่ทำ ปฏิกิริยา ( $^{\circ}\text{C}$ )	พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	อิมิตัว
80	0.0021	0.0028	0.0028	0.0051
120	0.0368	0.0434	0.0335	0.0210
160	0.3028	1.3718	0.2929	0.0346
200	0.4007	0.5810	0.1807	1.5791
240	0.4795	0.2839	0.1498	0.3572

ตารางที่ 4 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิก ( $k_2$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิที่ทำ ปฏิกิริยา ( $^{\circ}\text{C}$ )	พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	อิมิตัว
80	0.0000	0.0050	0.0000	$9.8953 \cdot 10^{-10}$
120	$7.8871 \cdot 10^{-08}$	$1.1139 \cdot 10^{-07}$	0.0000	0.0202
160	0.6880	1.3385	0.7493	0.0067
200	0.4772	0.6611	0.5807	0.5411
240	0.2536	0.3024	0.1201	0.0634

ตารางที่ 5 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของคาร์ดานอล ( $k_3$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิที่ทำ ปฏิกิริยา ( $^{\circ}\text{C}$ )	พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	อิมิตัว
80	0.1179	$1.2100 \cdot 10^{-17}$	0.0956	0.0000
120	0.0000	0.0000	0.0000	0.0030
160	0.0019	0.0036	0.0010	$4.3400 \cdot 10^{-18}$
200	0.0018	$2.7100 \cdot 10^{-20}$	0.0000	0.0113
240	0.0148	0.0028	0.0050	0.0046

ตารางที่ 6 แสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาเสื่อมสภาพของคาร์ดอล ( $k_4$ ) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิที่ทำ ปฏิกิริยา ( $^{\circ}\text{C}$ )	พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง
80	0.0029	0.0034	0.0038
120	0.0029	0.0030	$6.9389 \cdot 10^{-18}$
160	0.0105	0.0074	0.0000
200	0.0101	0.0073	0.0000
240	0.0230	0.0085	0.0020

รูปที่ 31-41 ที่จะนำเสนอต่อไปนี้เป็นกรณำค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่โปรแกรม Mlab คำนวณออกมาได้ มาทำการวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์กัน โดยรูปที่ 31-34 จะแสดงความสัมพันธ์ของกรดอานาคาร์ดิกตามสมการที่ 30, รูปที่ 35-38 แสดงความสัมพันธ์ของคาร์ดานอลตามสมการที่ 32 และรูปที่ 39-41 แสดงความสัมพันธ์ของคาร์ดอลตามสมการที่ 34

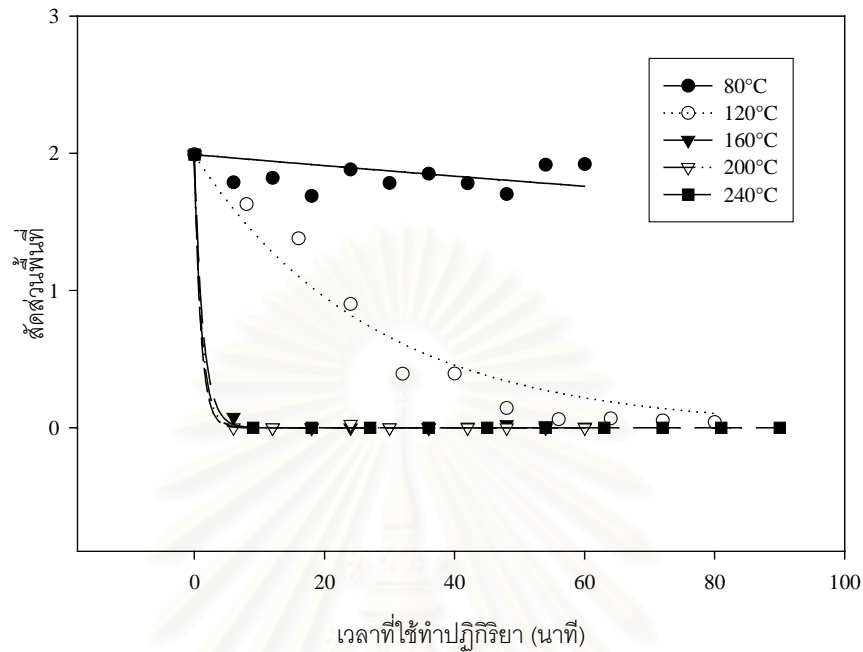
$$\text{Area An}'_t = \text{Area An}'_0 \cdot e^{-(k_1+k_2) \cdot t} \quad (30)$$

$$\text{Area Cn}'_t = \frac{e^{-k_3 t} \left\{ \text{Area An}'_0 \cdot K \cdot k_1 \cdot \left[ e^{-(k_1+k_2-k_3) \cdot t} - 1 \right] - \text{Area Cn}'_0 \cdot (k_1+k_2-k_3) \right\}}{-k_1-k_2+k_3} \quad (32)$$

$$\text{Area Cd}'_t = \text{Area Cd}'_0 \cdot e^{-k_4 t} \quad (34)$$

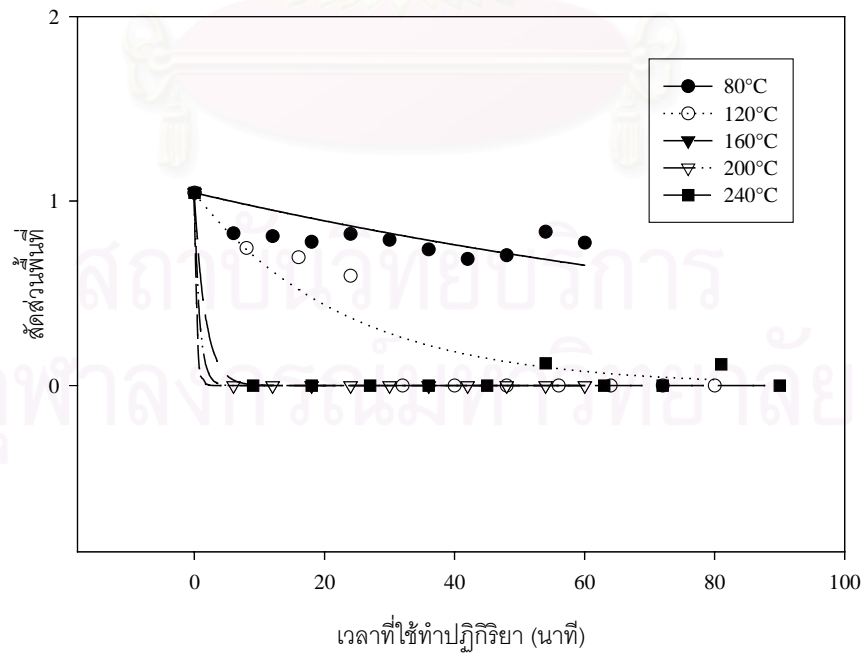
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง



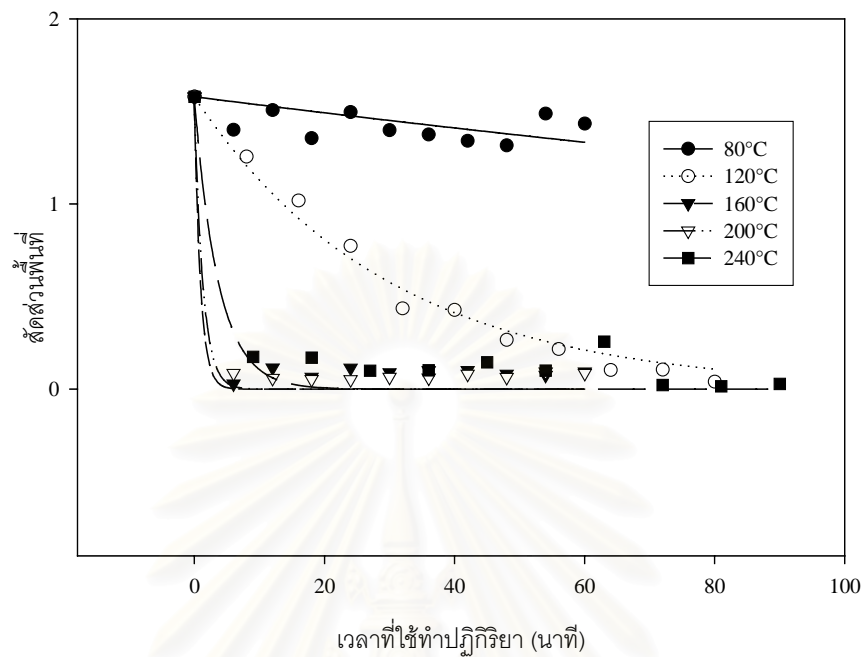
รูปที่ 31 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง



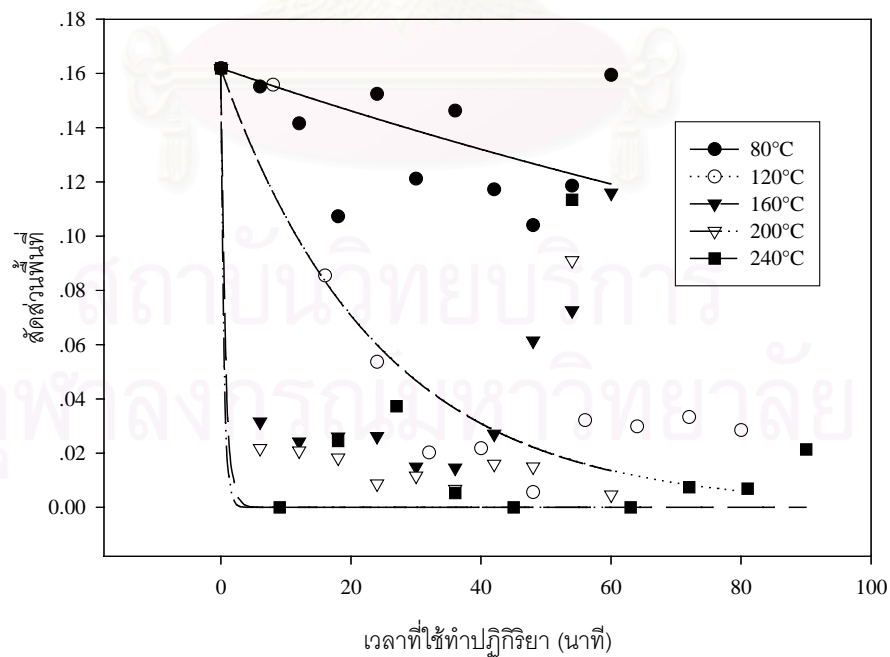
รูปที่ 32 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พีกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง



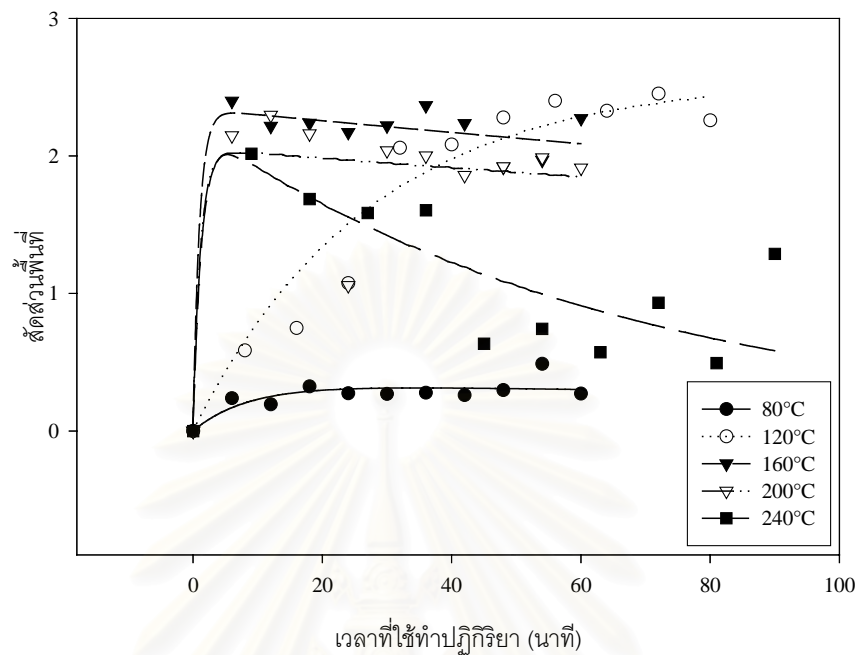
รูปที่ 33 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พิกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกแบบอิมิตัว



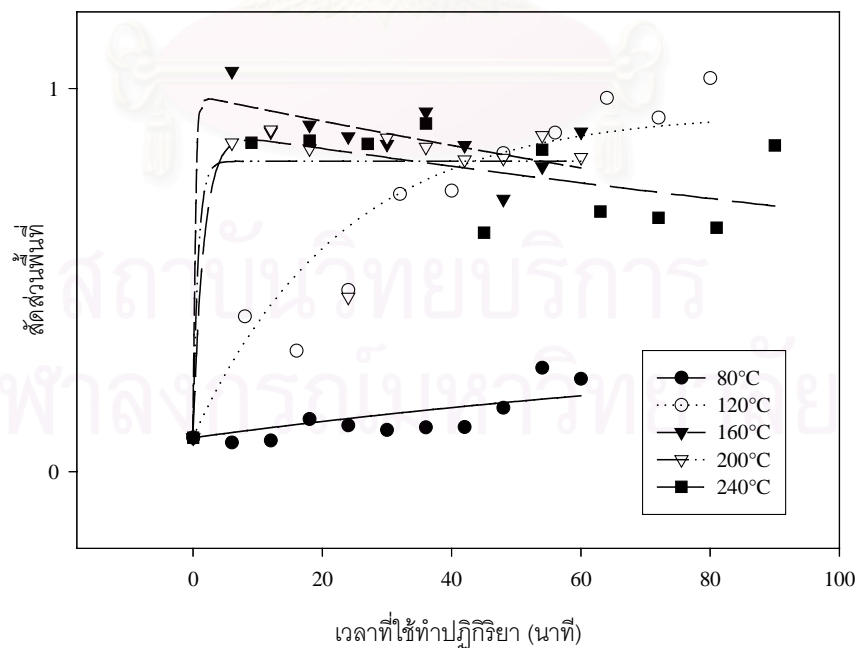
รูปที่ 34 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่พิกของ กรดอานาคาร์ดิกแบบอิมิตัวกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง



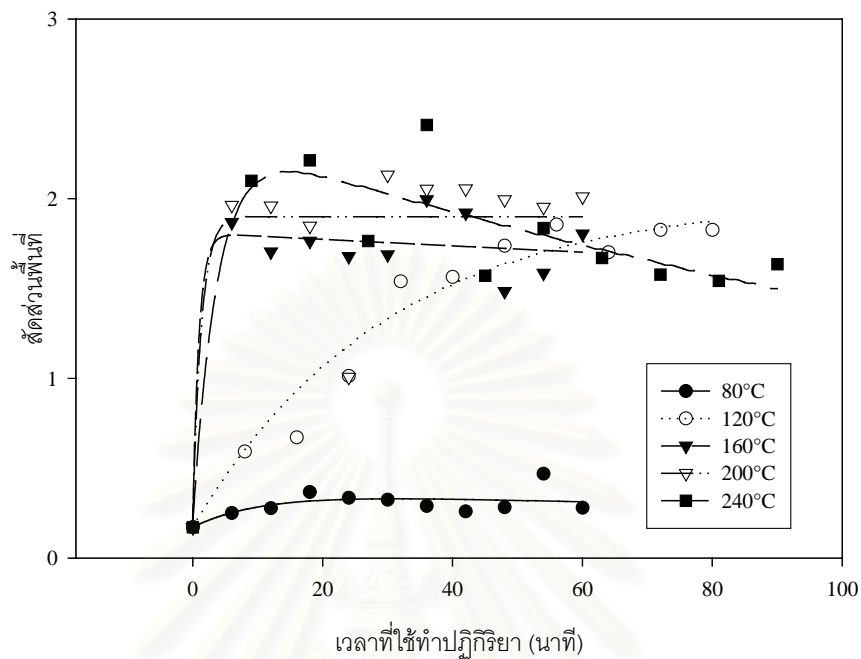
รูปที่ 35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ที่พิกของ คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง



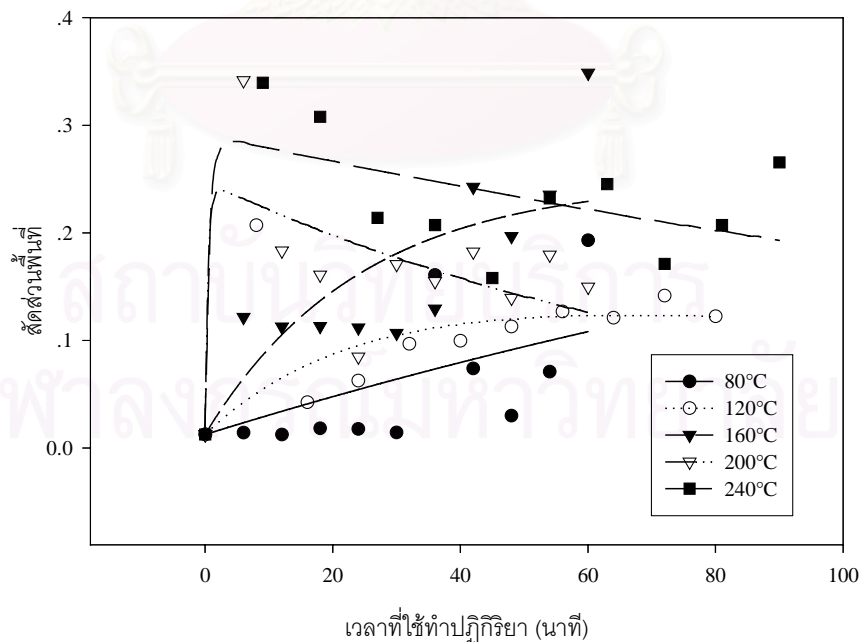
รูปที่ 36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ที่พิกของ คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง



รูปที่ 37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

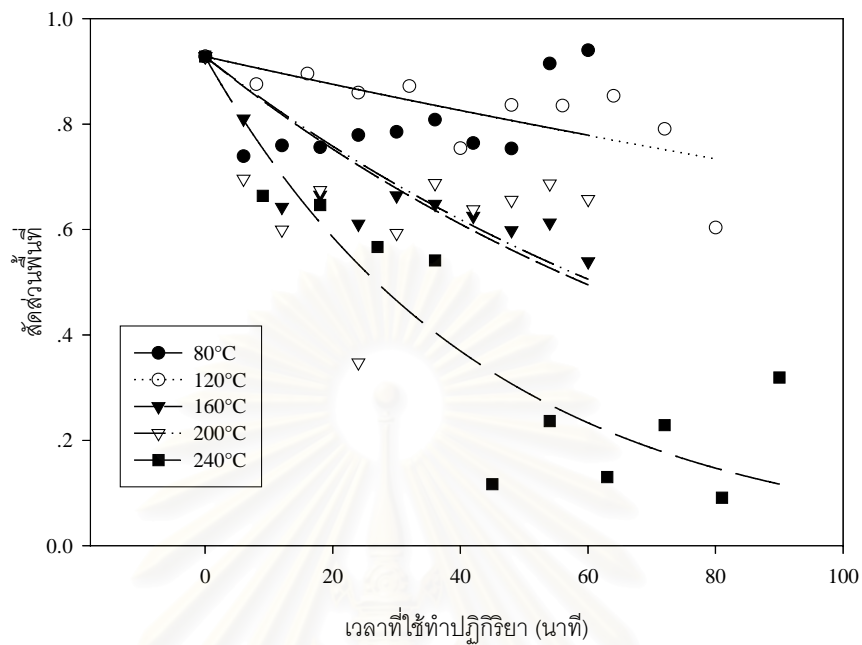
ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดานอลแบบอิมิตัว



รูปที่ 38 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดานอลแบบอิมิตัวกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

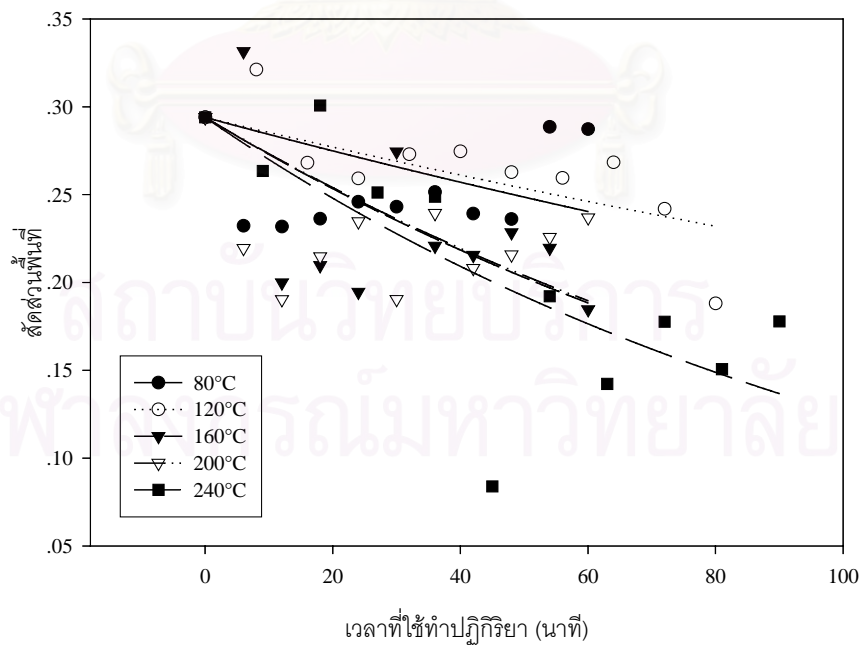


ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง



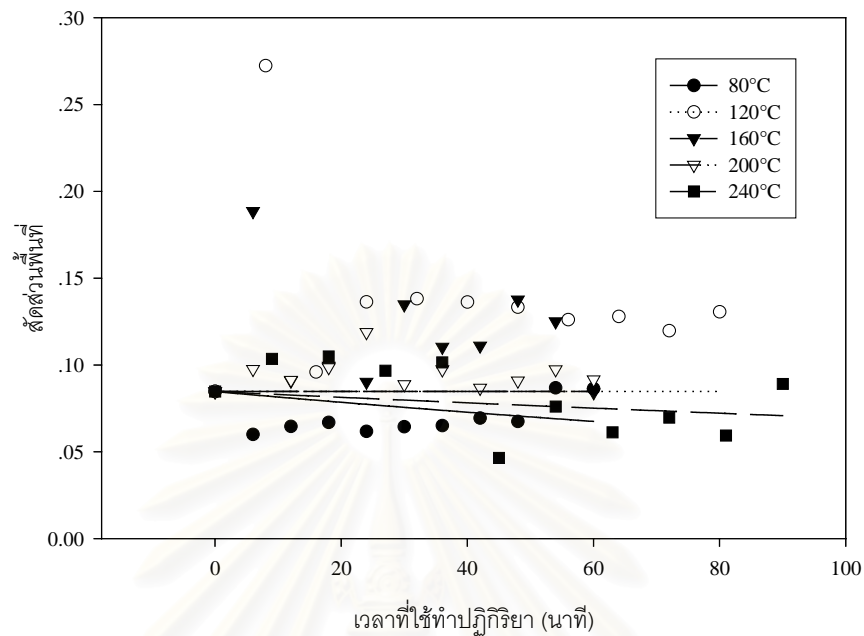
รูปที่ 39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่ง



รูปที่ 40 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 2 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

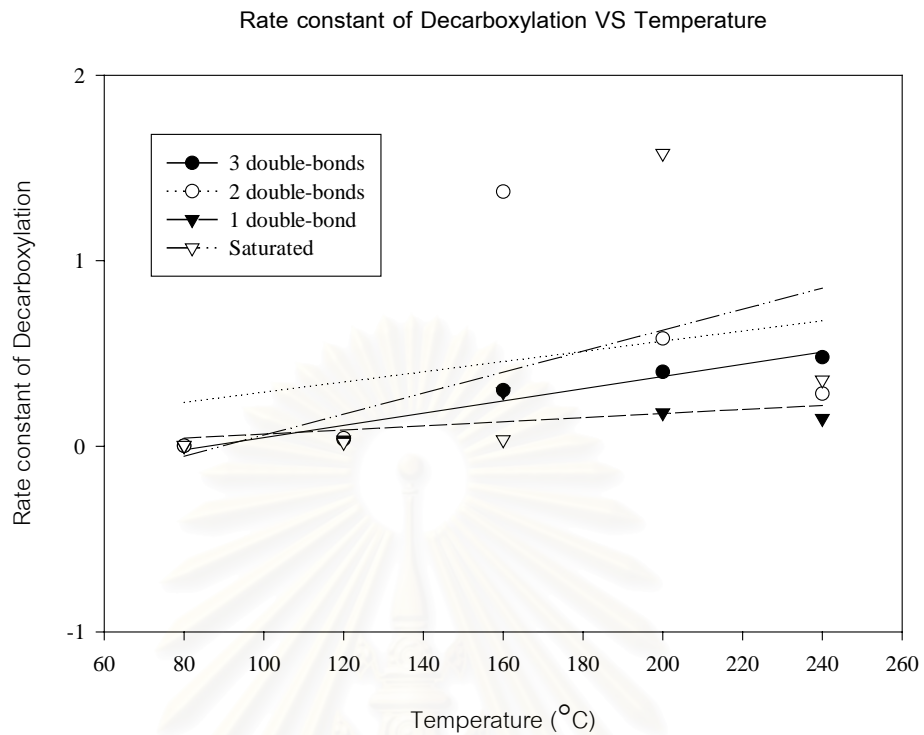
ผลการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่ง



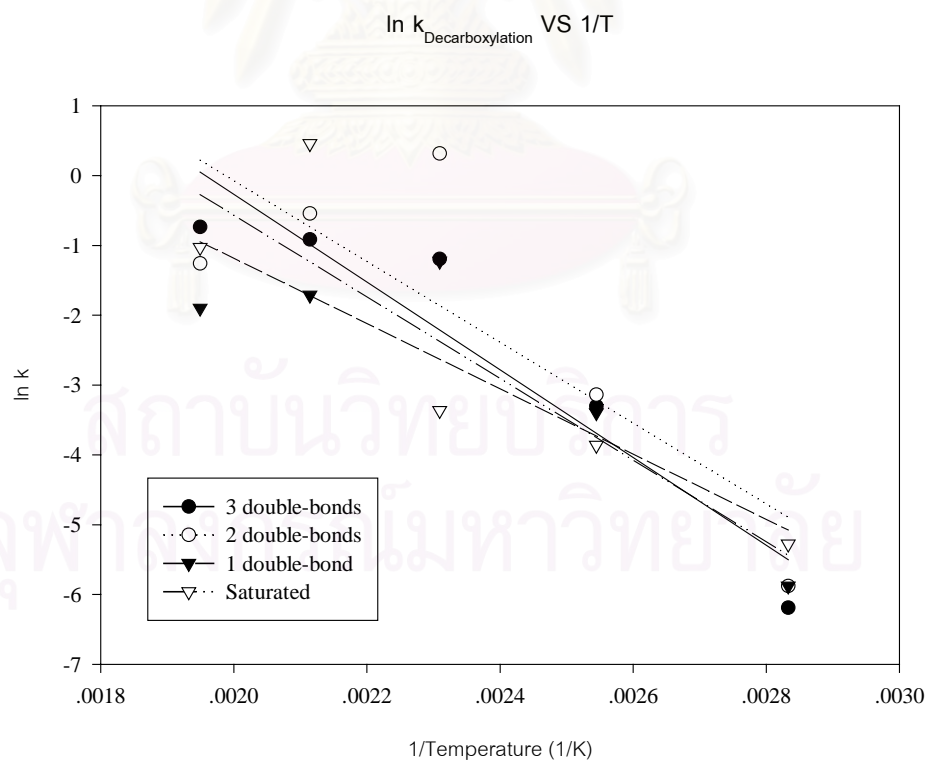
รูปที่ 41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนพื้นที่ฟีกของ คาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 1 ตำแหน่งกับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

รูปกราฟที่ได้นำเสนอต่อไปนี้เป็นกราฟแสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิ เลชันกับค่าอุณหภูมิและคู่กันกับกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ตามกฎของอาร์เรเนียส ในหัวข้อ 2.9 สมการที่ 4

$$k_1 = k_{1,0} \cdot e^{-E/RT} \quad (4)$$



รูปที่ 42 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันกับอุณหภูมิ



รูปที่ 43 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน และ  $1/\text{อุณหภูมิ}$  ในหน่วยเคลวิน

จากรูปกราฟที่ 31-32 นี้จะเห็นได้ว่า ค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของอนุพันธ์ทั้ง 4 ชนิดจะมีค่าใกล้เคียงกัน และมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ค่าคงที่ที่ได้จะมีความสัมพันธ์ตามกฎของอาร์เรเนียสตามสมการที่ 4 ซึ่งค่าของ  $k_{1,0}$  และค่า  $E$  ที่คำนวณได้ออกมาจะแสดงไว้ในตารางที่ 3 โดยใช้ค่าคงที่ของก๊าซ = 8.314 J/mol.K

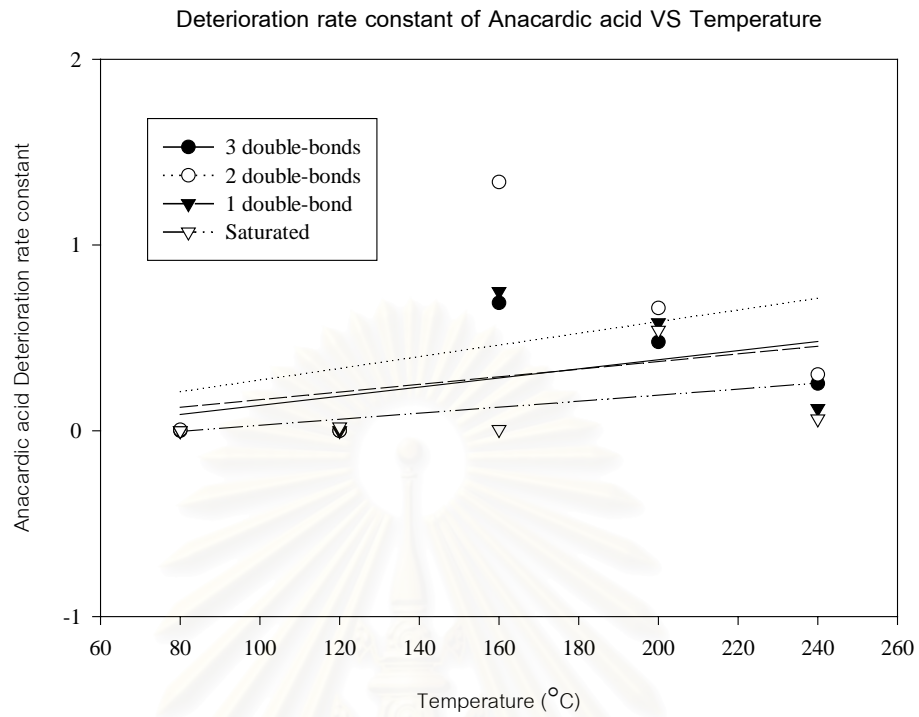
ตารางที่ 7 แสดงค่า Initial Rate constant และค่า Activation energy ของ

ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันของกรดอานาคาร์ดิกอนุพันธ์ต่าง ๆ

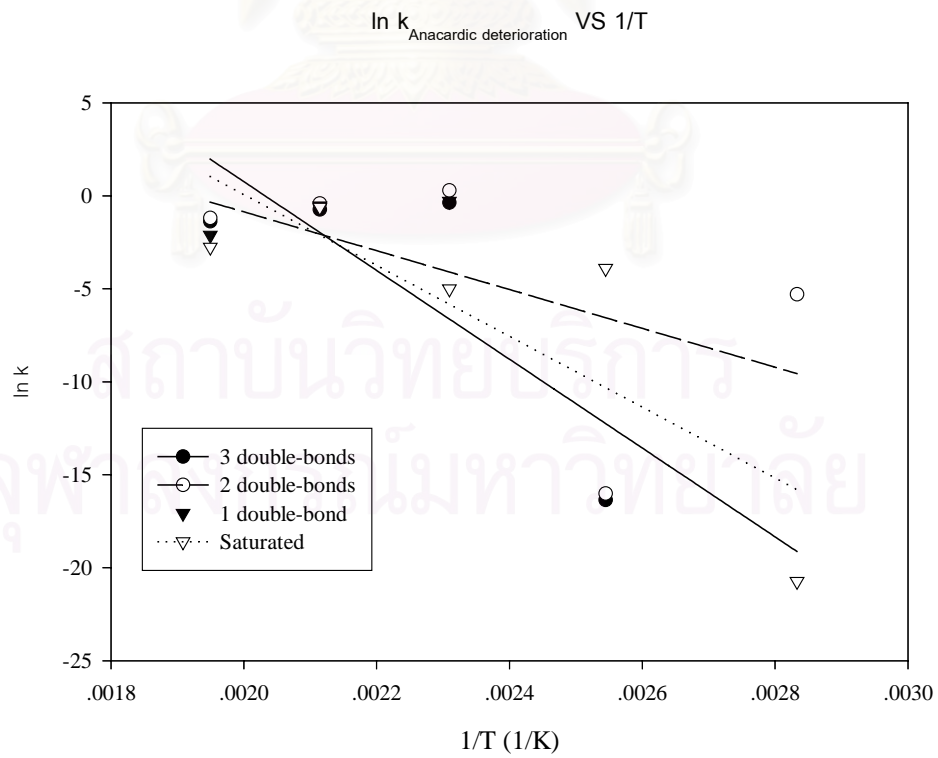
	Initial rate constant $k_{1,0}$ (1/min)	Activation energy $E$ (J/mole)
กรดอานาคาร์ดิกแบบมี พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	219,987.3941	52,247.9268
กรดอานาคาร์ดิกแบบมี พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	98,404.9777	48,103.5306
กรดอานาคาร์ดิกแบบมี พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	3,494.9289	38,849.6483
กรดอานาคาร์ดิกแบบอิ่มตัว	67,953.4946	48,616.8388

ในรูปที่ 44-49 จะแสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพสำหรับกรดอานาคาร์ดิก, คาร์ดานอล และคาร์ดอลอนุพันธ์ต่าง ๆ กับค่าอุณหภูมิและคู่กันกับกราฟซึ่งแสดงความสัมพันธ์ตามกฎของอาร์เรเนียส ในหัวข้อ 2.9 สมการที่ 4

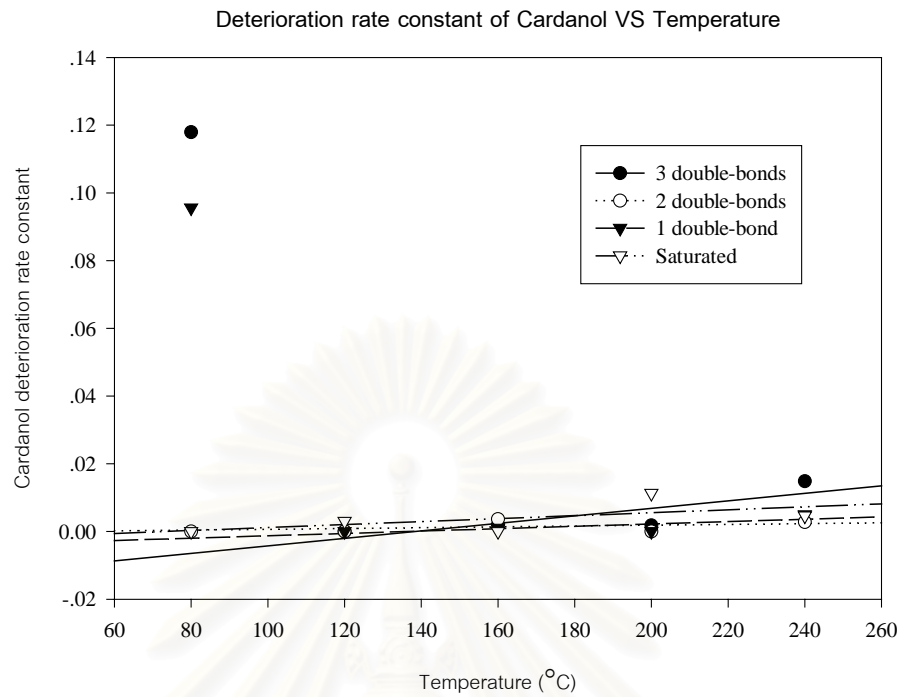
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



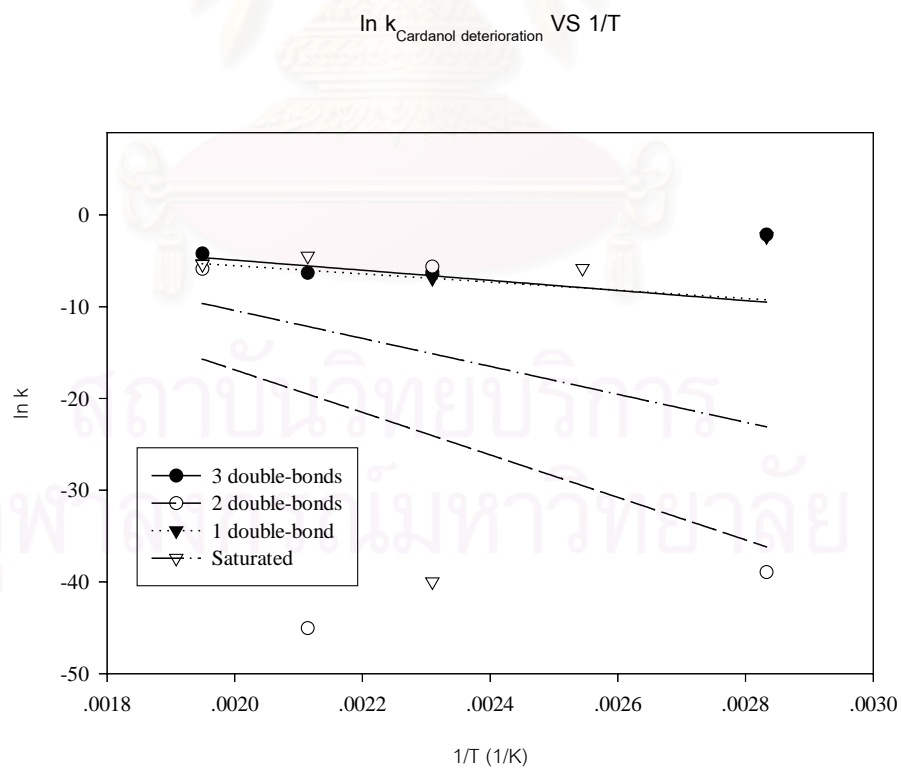
รูปที่ 44 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิกกับอุณหภูมิ



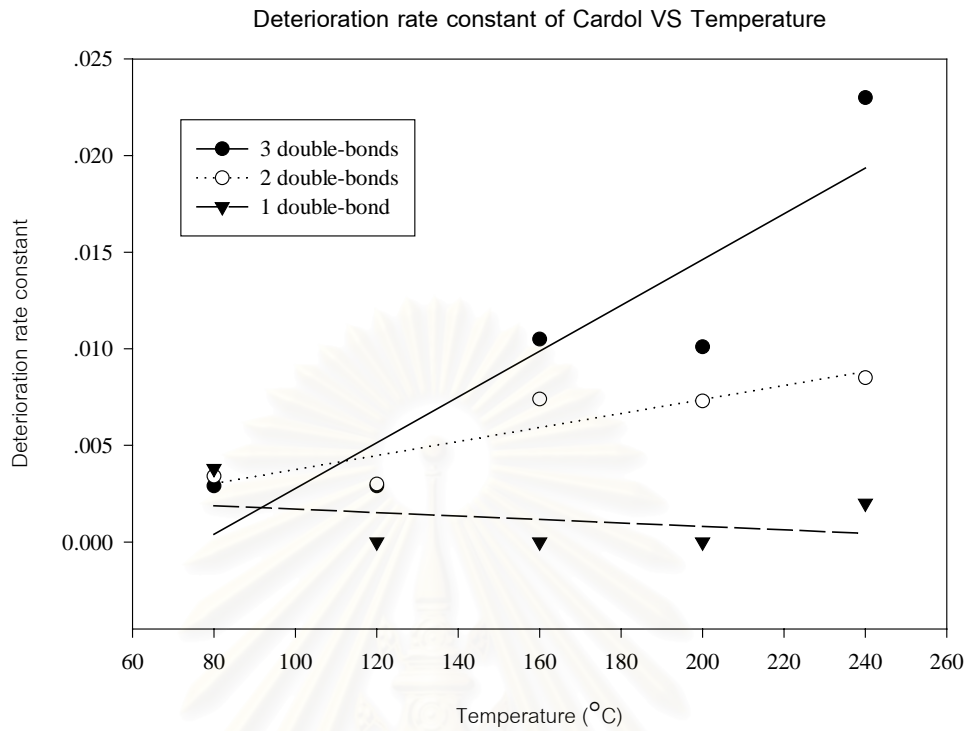
รูปที่ 45 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าล็อกการริ้มของค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิกและ 1/อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน



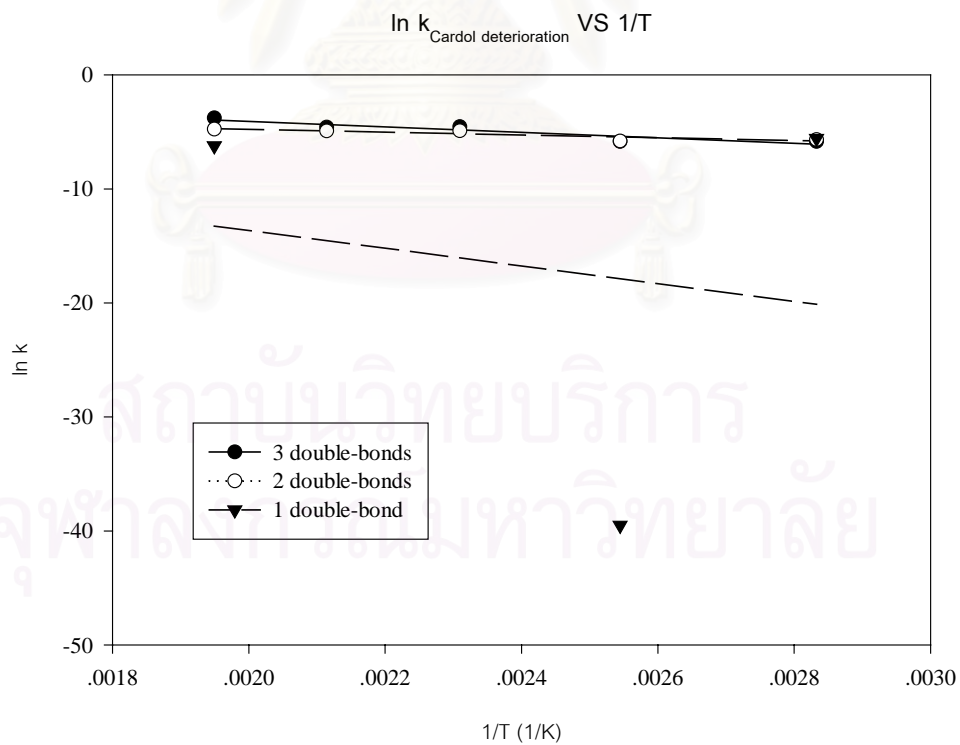
รูปที่ 46 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดานอลกับอุณหภูมิ



รูปที่ 47 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดานอลและ  $1/\text{อุณหภูมิ}$  ในหน่วยเคลวิน



รูปที่ 48 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดอลกับอุณหภูมิ



รูปที่ 49 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมของค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดอลและ  $1/\text{อุณหภูมิ}$  ในหน่วยเคลวิน

จากรูปที่ 44-49 ซึ่งแสดงให้เห็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิก, คาร์ดานอลและคาร์ดอลอนุพันธ์ต่าง ๆ นี้ชี้ให้เห็นว่า โดยรวมแล้วปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนั้นจะเกิดได้ไม่สูงมากในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ และมีแนวโน้มที่จะสูงขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาสูงมากขึ้น สำหรับคาร์ดอลที่เป็นตัวแทนของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่ดีที่สุดนั้น จะพบว่าคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งจะเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพได้รวดเร็วและมากกว่าแบบที่มีพันธะคู่ 2 และ 1 ตำแหน่ง ซึ่งหมายความว่าปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพโดยส่วนใหญ่แล้วมักจะไปเกิดที่ตำแหน่งพันธะคู่ที่สายโซ่ข้างเคียงภายในโมเลกุล ในขณะที่ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นที่หมู่ฟีนอลนั้นจะพบเห็นได้ที่อุณหภูมิสูง และเมื่อดูภาพโดยรวมทั้งหมดแล้วจะพบว่าถ้าใช้อุณหภูมิต่ำกว่า  $160^{\circ}\text{C}$  ในการทำปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันนั้น ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพจะเกิดขึ้นได้น้อย ในขณะที่หากใช้อุณหภูมิสูงกว่า  $160^{\circ}\text{C}$  ปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนี้จะเริ่มมีอิทธิพลมากขึ้นและส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันอย่างชัดเจน โดยปริมาณของคาร์ดานอลที่เป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาดีคาร์บอกซิเลชันลดลงอย่างเห็นได้ชัด



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดลองโดยรวมแล้วพบว่า ปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจะสามารถเกิดขึ้นได้ง่ายที่อุณหภูมิสูงกว่า  $120^{\circ}\text{C}$  และจะเกิดได้ใกล้เคียงกันในทุก ๆ อนุพันธ์ เมื่อใช้อุณหภูมิสูงกว่า  $160^{\circ}\text{C}$  ปฏิริยาการเสื่อมสภาพจะเริ่มมีอิทธิพล แต่ว่าปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจะเกิดได้รวดเร็วขึ้นเช่นกัน เมื่อสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงของกรดอานาคาร์ดิกควบคู่กับคาร์ดานอลแล้วพบว่า ที่อุณหภูมิ  $160^{\circ}\text{C}$  นี้กรดอานาคาร์ดิกจะเกิดปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันจนหมดไปกลายเป็นคาร์ดานอล และเมื่อทิ้งระยะเวลาต่อไปอีก คาร์ดานอลก็จะเริ่มเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพทำให้มีปริมาณลดลง

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิริยาให้สูงขึ้นเป็น  $200^{\circ}\text{C}$  และ  $240^{\circ}\text{C}$  จะพบว่ากรดอานาคาร์ดิกบางส่วนจะเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพขึ้นก่อนจะเกิดปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชัน ทำให้ปริมาณของคาร์ดานอลและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นสูงสุดนั้น มีปริมาณที่ต่ำกว่าที่อุณหภูมิ  $160^{\circ}\text{C}$  โดยกลไกของปฏิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นนี้ น่าจะเป็นในรูปแบบของคาร์โบแคทไอออน และ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์เช่น ดังที่ได้อธิบายไว้ตามรูปที่ 10 และ 11 ในหัวข้อ 2.8

ในกรณีของอนุพันธ์อิมตัวของกรดอานาคาร์ดิกและคาร์ดานอลนั้น พบว่าปฏิริยาการเสื่อมสภาพสามารถเกิดขึ้นได้เฉพาะในกรณีที่อุณหภูมิสูงกว่า  $200^{\circ}\text{C}$  เท่านั้น ทั้งนี้เพราะในอนุพันธ์นี้ไม่มีพันธะคู่ที่จะเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพขึ้น ปฏิริยาการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นจึงเกิดที่เฉพาะจากหมู่ฟีนอลเป็นหลัก ซึ่งจะเกิดได้น้อยกว่าปฏิริยาการเสื่อมสภาพที่พันธะคู่

คาร์ดอลที่เป็นสารองค์ประกอบอีกตัวหนึ่งที่สามารถเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพเพียงอย่างเดียว อนุพันธ์ที่มีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งนั้นจะเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพได้ดีกว่าอนุพันธ์ที่มีพันธะคู่ 2 และ 1 ตำแหน่งเพราะปฏิริยาการเสื่อมสภาพจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้มากกว่า ทำให้การเสื่อมสภาพนี้เกิดขึ้นเร็วกว่า

เมื่อดูภาพโดยรวมแล้ว การเลือกสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันนี้ ควรเลือกใช้ในช่วงที่เกิดปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันสูงและเกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพต่ำ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นคาร์ดานอลได้สูงที่สุด จึงน่าจะจะใช้อุณหภูมิไม่เกิน  $160^{\circ}\text{C}$  และใช้ระยะเวลาที่ไม่นานนัก เพื่อให้กรดอานาคาร์ดิกเกิดปฏิริยาดีคาร์บอกซิเลชันได้สูงที่สุด และคาร์ดานอลไม่เกิดปฏิริยาการเสื่อมสภาพมากนัก

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

การวิเคราะห์องค์ประกอบต่าง ๆ ของ CNSL ด้วยเทคนิค HPLC นี้เป็นวิธีการที่สะดวก แต่ถ้าจะให้สมบูรณ์แล้ว จะต้องมีการมาตรฐานสำหรับการเทียบเคียงในการวิเคราะห์นี้ด้วย ซึ่งในปัจจุบันยังไม่มีที่ใดจำหน่ายสารมาตรฐานเหล่านี้ แม้ว่าในงานวิจัยนี้จะพยายามแยกเอาสารองค์ประกอบออกมาด้วยเทคนิคทางโครมาโตกราฟีแล้วก็ตาม แต่ก็ยังไม่ประสบผลสำเร็จในการแยกนี้ ซึ่งหากจะทำการแยก จะต้องอาศัยเทคนิคและเครื่องมือในระดับสูงกว่านี้ขึ้นไป และทำการพิสูจน์ทราบโครงสร้างโมเลกุลที่แน่นอนของสารองค์ประกอบต่าง ๆ อีกครั้งหนึ่งด้วยเทคนิคอื่น เช่น Mass Spectrometry, Infra-Red spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance เป็นต้น และอาจจะทำการทดลองเพิ่มโดยการยืดระยะเวลาให้นานขึ้น เพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพสูงขึ้น และทำการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมาทำการพิสูจน์หาหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ เพื่อดูว่ากลไกของการเกิดปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพนี้แท้จริงจะเป็นเช่นไร

และหากทำงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่อไปจนถึงระดับผลิตภัณฑ์ที่ใช้งาน ก็ควรจะมีการเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ที่มีอยู่ในท้องตลาดเพื่อดูผลว่ามีข้อดีข้อด้อยที่แตกต่างกันอย่างไร อย่างไรก็ดี CNSL สมควรที่จะถูกนำมาพัฒนาใช้ในอุตสาหกรรมจริงมากกว่านี้ เพราะว่าเป็นสิ่งที่สามารถเกิดใหม่ขึ้นได้จากธรรมชาติ แตกต่างจากผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ที่มีที่มาจากปิโตรเลียมซึ่งนับวันจะหมดไปจากโลกนี้ลงเรื่อย ๆ

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

กวรรณิการ์ สถาปิตานนท์; กิ่งแก้ว เศรษฐภากรณ์; เสาวภาค สุขตระกูลเวช; ศิลปชัย อรัญยะนาค และ สุภัทรา มั่นสกุล. การทำวาร์นิจจากน้ำมันดิบจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ในระดับห้องปฏิบัติการ. กรุงเทพมหานคร : สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2523.

เผด็จ สิทธิสุนทร และคณะ. คู่มือปฏิบัติการเคมีอินทรีย์. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2543.

แม่น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ.

กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ ชวนพิมพ์, 2535.

วิมลลักษณ์ หนูบุตร. การผลิตกาวจากน้ำมันเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2535.

วิไลรัตน์ รัตนกุดัน. โพลิเมอร์ไรเซชันของกรดอนาคาคิคในน้ำมันจากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2527.

ส่งเสริมอุตสาหกรรม, กรม. อุตสาหกรรมสาร. ฉบับที่ 7. กรุงเทพมหานคร : กรมส่งเสริมอุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม, ปีที่ 34 (กรกฎาคม 2534).

### ภาษาอังกฤษ

Hughes S. and Tomkinson J. Industrial potential of Cashew Nutshell Liquid[Online].

Available from <http://www.bc.bangor.ac.uk/cnsl.htm>, [1999 July,5].

Isao K.; Sakae K. and Masamitsu O.. Molluscicides from the Cashew Anacardium occidentale and Their Large-Scale Isolation. J. Agric. Food Chem. 34 (1986) : 970-973.

Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering. 2<sup>nd</sup> Edition. Wiley International Edtion.

Singapore : John Wiley & Sons, 1972.

Menon A.R.R.; Pillai C.K.S.; Sudha J.D. and Mathew A.G.. Cashewnut Shell Liquid-Its

Polymeric and Other Industrial Products. J. Of Scientific and Industrial Research

44 (June 1985) : 324-338.

- Nagabhushana K.S. and Ravindranath B.. Efficient Medium-Scale Chromatographic Group Separation of Anacardic Acid from Solvent-Extracted Cashew Nut (Anacardium occidentale) Shell Liquid. J. Agric. Food Chem. 43 (1995) : 2381-2383.
- Ryzhkov L.R. Acyloxy Radicals[Online]. Available from:  
<http://www.toeson.edu/~ryzhkov/html-files/acyloxy.html>, [2001, February 2].
- Sood S. K.; Tyman J. H. P.; Durrani A. and Johnson R. A.. Practical Liquid Chromatographic Separation of the Phenols in Technical Cashew Nutshell Liquid from Anacardium occidentale. Lipids 21/3 (1986) : 241-246.
- Streitwieser A., Jr. and Heathcock C.H. Introduction to Organic Chemistry. Macmillan Publishing, 1976.
- The cashew export promotion council. Cashew Nut Shell liquid patents. India : The Marthomothus memorial printing & publishing house Ltd, 1964.
- Tychopoulos V. and Tyman J.H.P. Long-Chain Phenols-The Thermal and Oxidative Deterioration of Phenolic Lipids from the Cashew (Anacardium occidentale) Nut Shell. J. Sci Food Agric. 52 (1990) : 71-83.
- Tyman J.H.P. Treatment of Cashew Nut Shell Liquid. United States Patent (Oct.5 1982) : No. 4,352,944.
- Tyman J.H.P. Long-chain Phenols IX. Compositional Studies on the Unsaturated Phenols of Anacardium occidentale (Cashew Nut-shell Liquid). J. Chromatography 138 (1977) : 97-110.
- Tyman J.H.P. Long-chain Phenols. Part III. Identification of the Components of a Novel Phenolic Fraction in Anacardium occidentale (Cashew Nut-shell Liquid) and Synthesis of the saturated Member. J. Chem. Soc. Perkin I 15 (1973) : 1639-1647.
- Tyman J.H.P.; Tychopoulos V. and Chan P. Long-chain Phenols XXV. Quantitative Analysis of Natural Cashew Nut-shell Liquid (Anacardium occidentale) by High-Performance Liquid Chromatography. J. Chromatography 303/1 (1984) : 137-150.

- Tyman J.H.P.; Tychopoulos V. And Colenutt B.A. Long-Chain Phenols XXI. Quantitative Analysis of the Phenolic Lipids in Technical Cashew Nut-Shell Liquid, from *Anacardium Occidentale*, by High-Performance Liquid Chromatography. J. of Chromatography 213 (1981) : 287-300.
- Tyman J.H.P.; Wilczynski D. and Kashani M.A. Compositional Studies on Technical Cashew Nutshell Liquid (CNSL) by Chromatography and Mass Spectroscopy. J. of American Oil Chemist's Society 55 (1978) : 663-668.



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

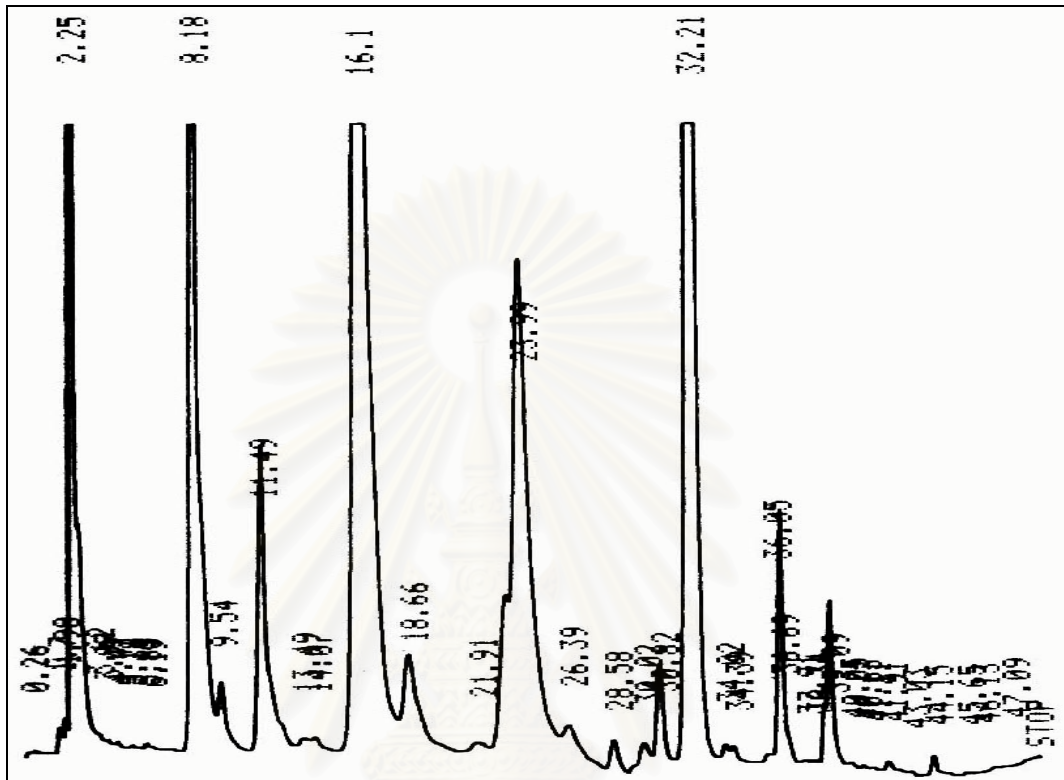


ภาคผนวก

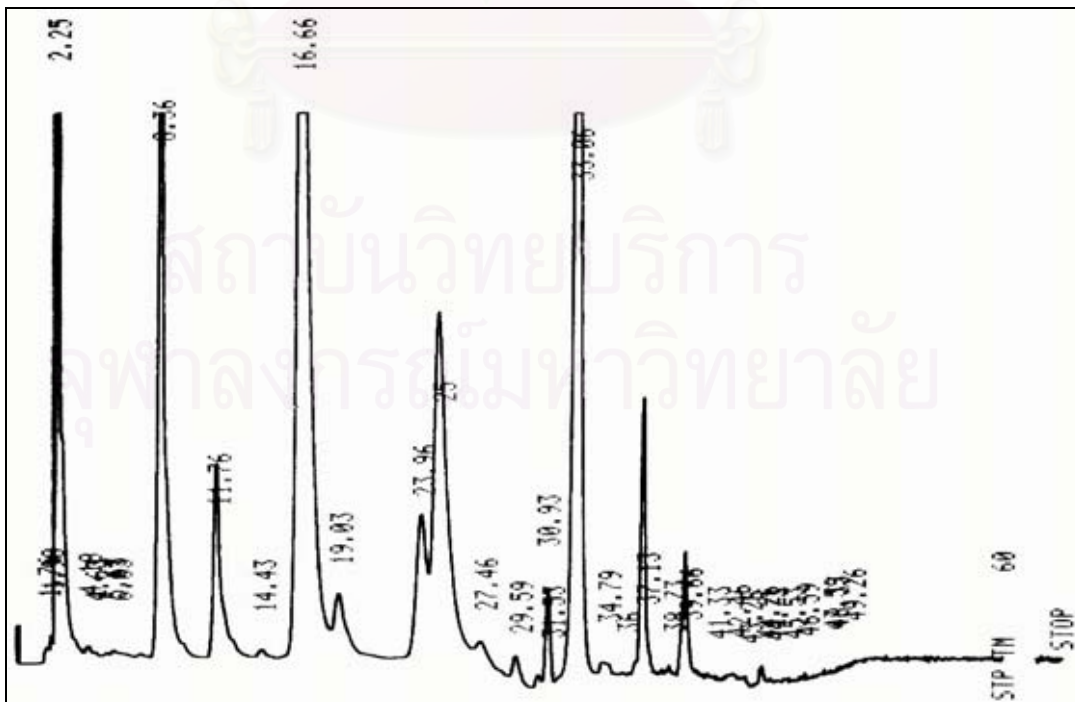
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

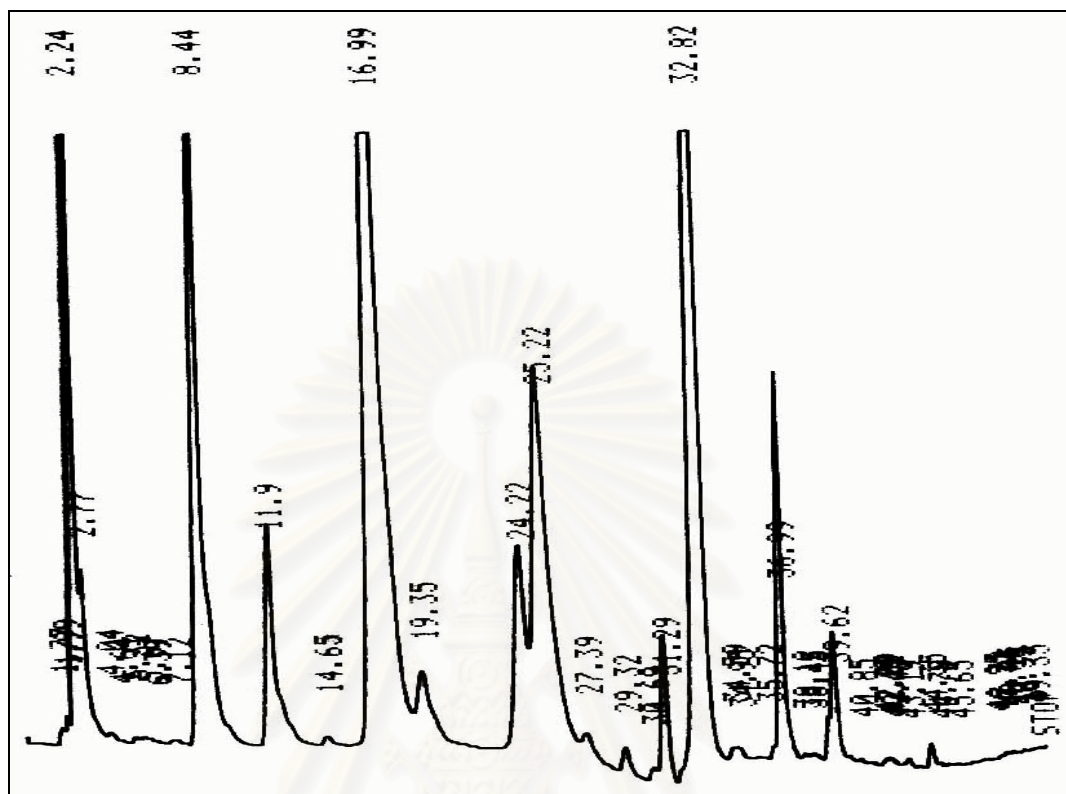
ตัวอย่างรูปภาพโครมาโตแกรมของตัวอย่าง CNSL ที่ทำการวิเคราะห์



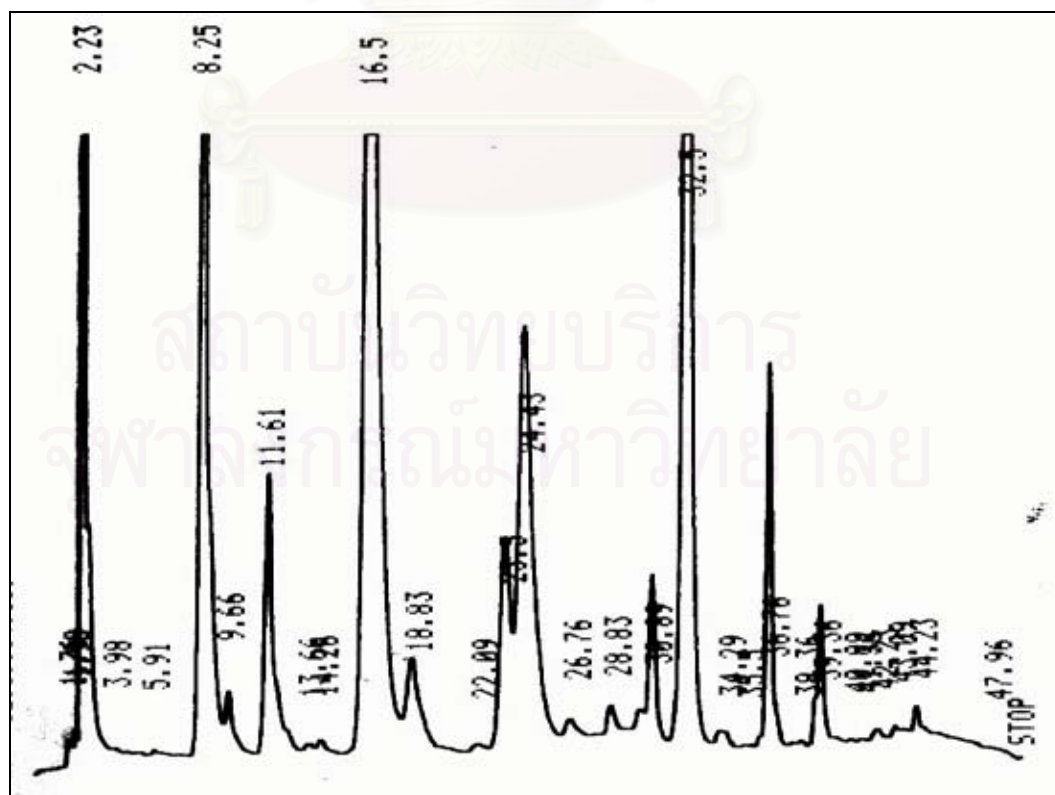
รูป ก.1 โครมาโตแกรมของวัตถุดิบ CNSL ที่ใช้ในการทดลอง



รูป ก.2 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 6 นาที

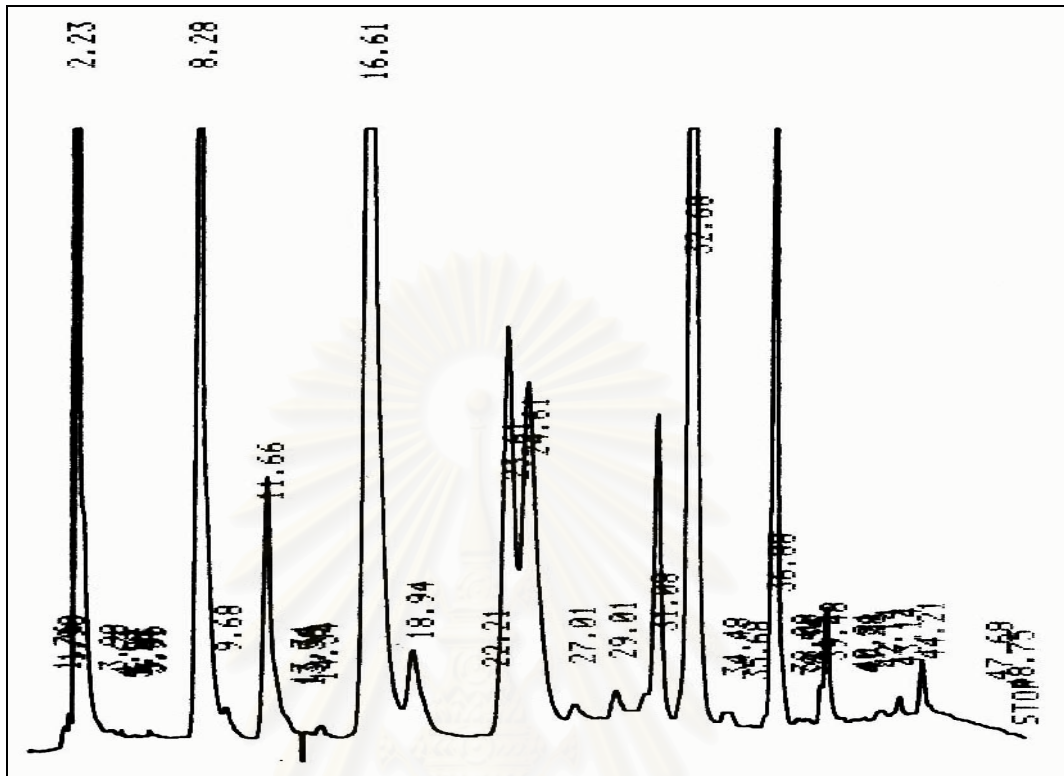


รูป ก.3 โคโรมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอซิเลชันที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 30 นาที

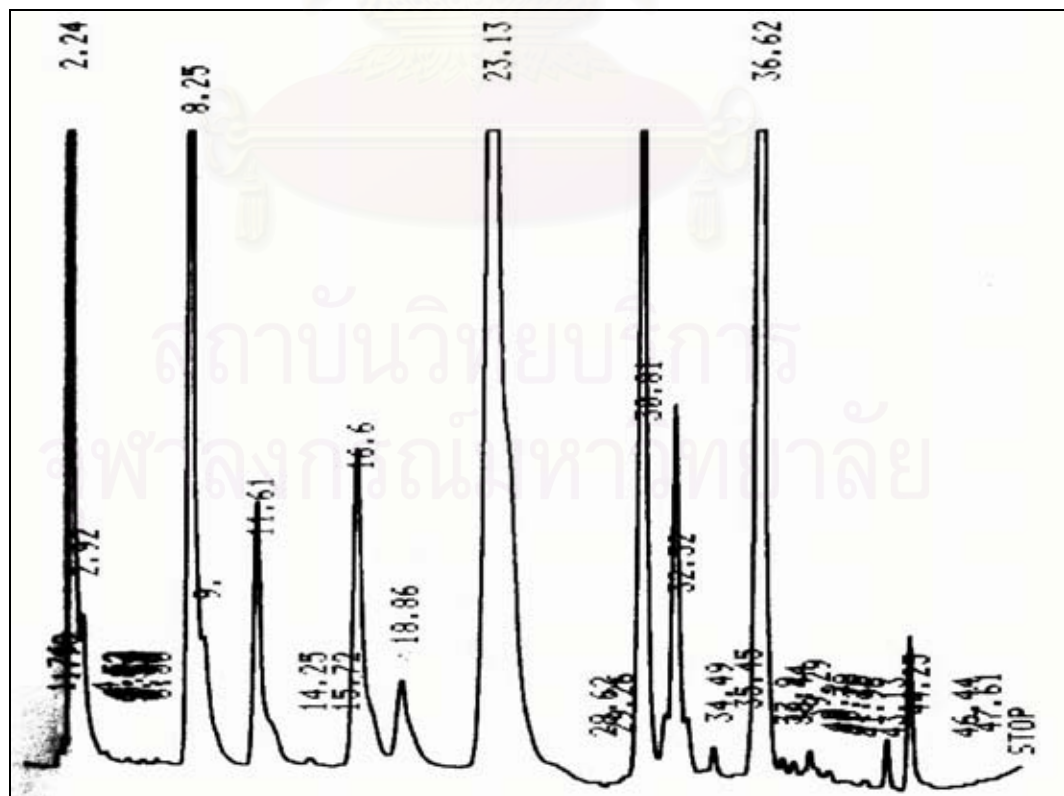


รูป ก.4 โคโรมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอซิเลชันที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 60 นาที

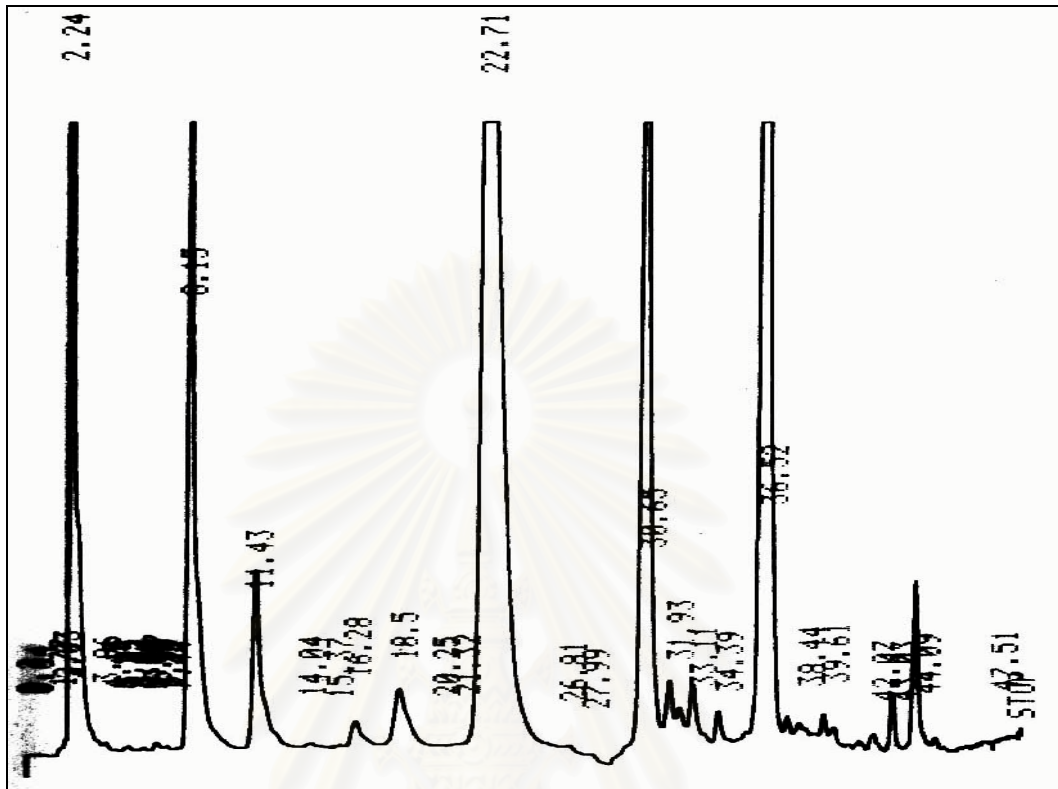




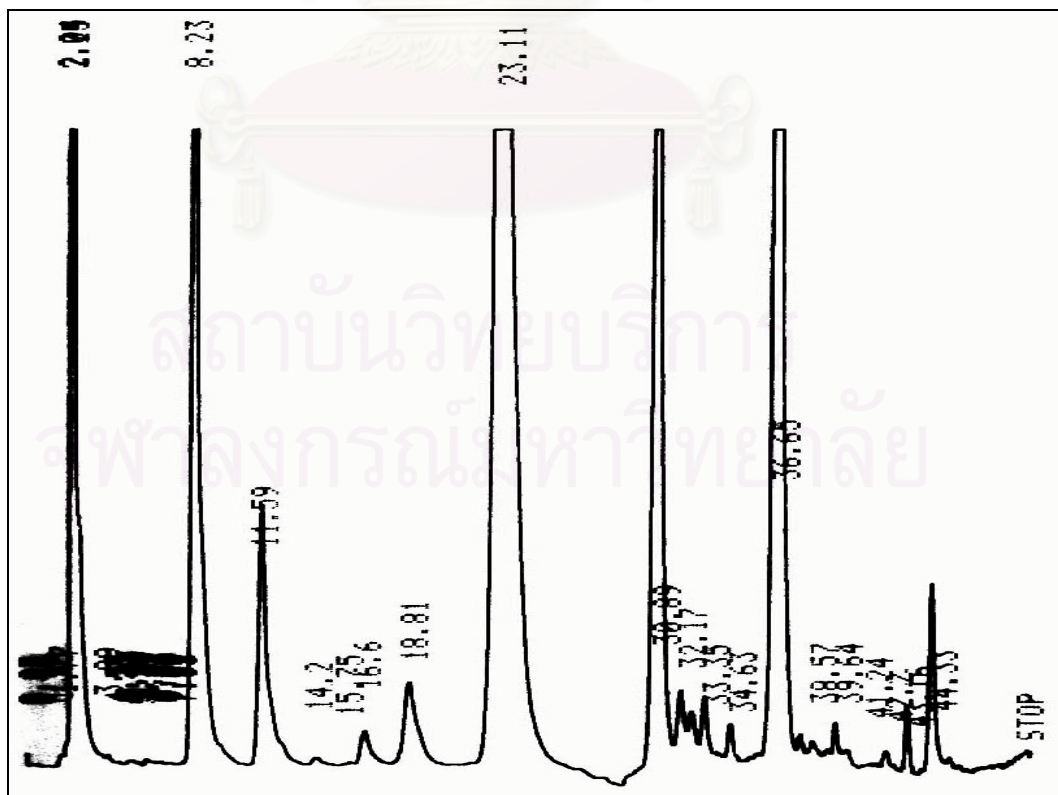
รูป ก.5 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 8 นาที



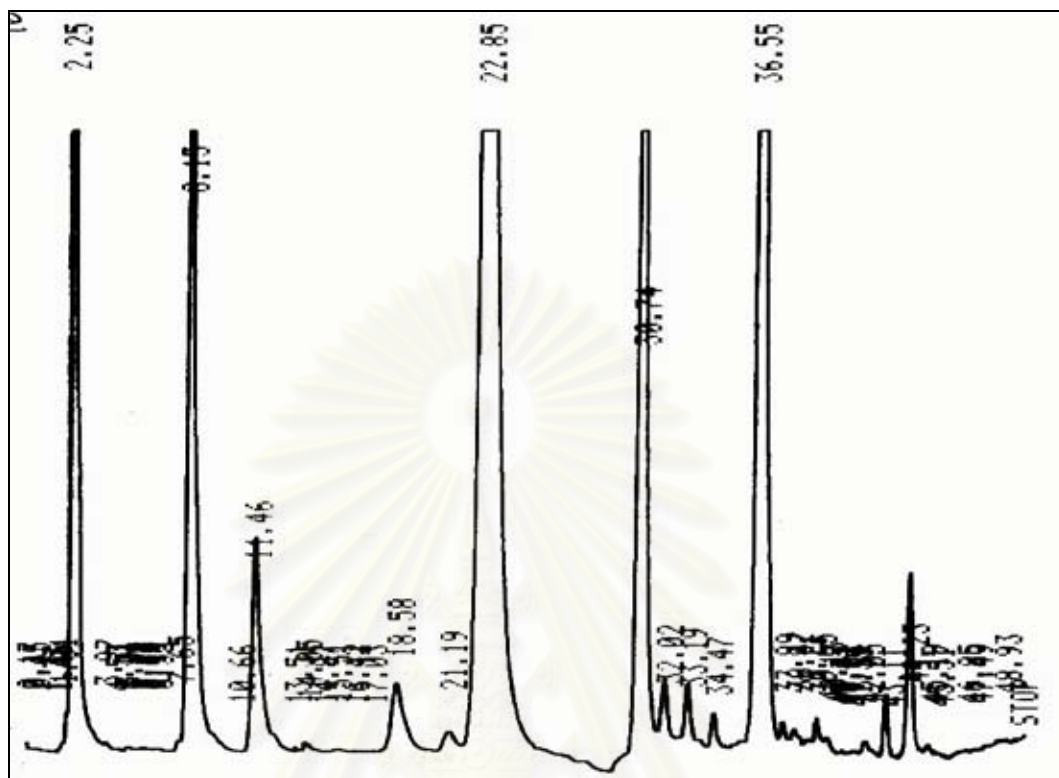
รูป ก.6 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 40 นาที



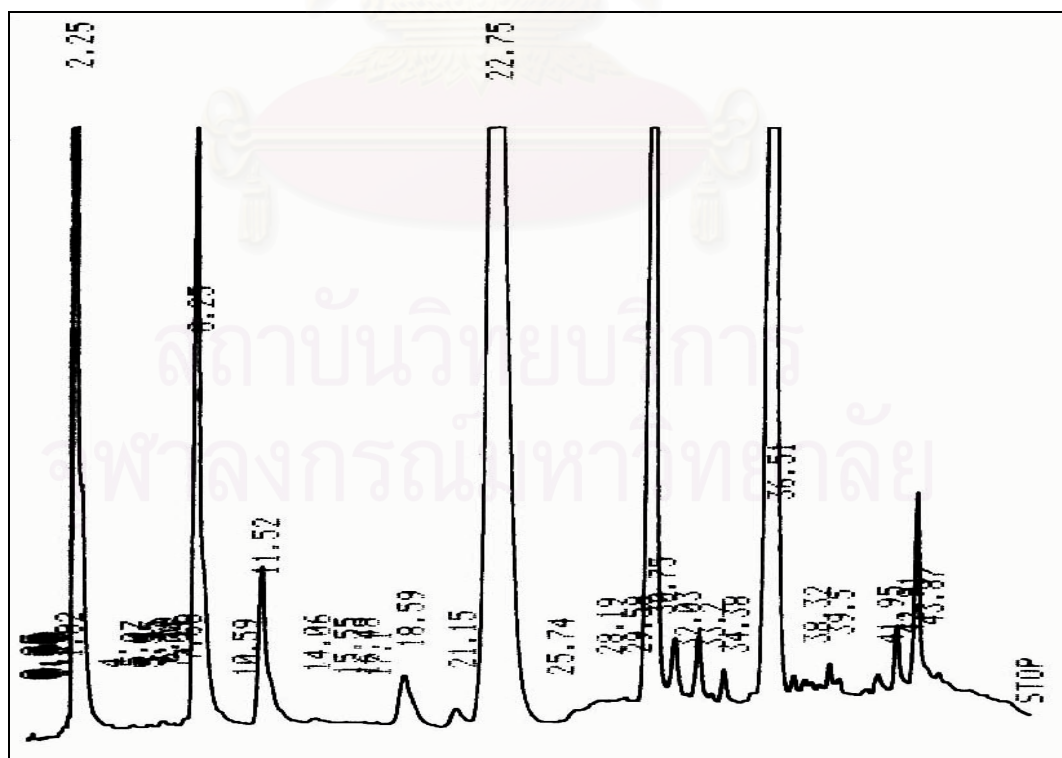
รูป ก.7 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 80 นาที



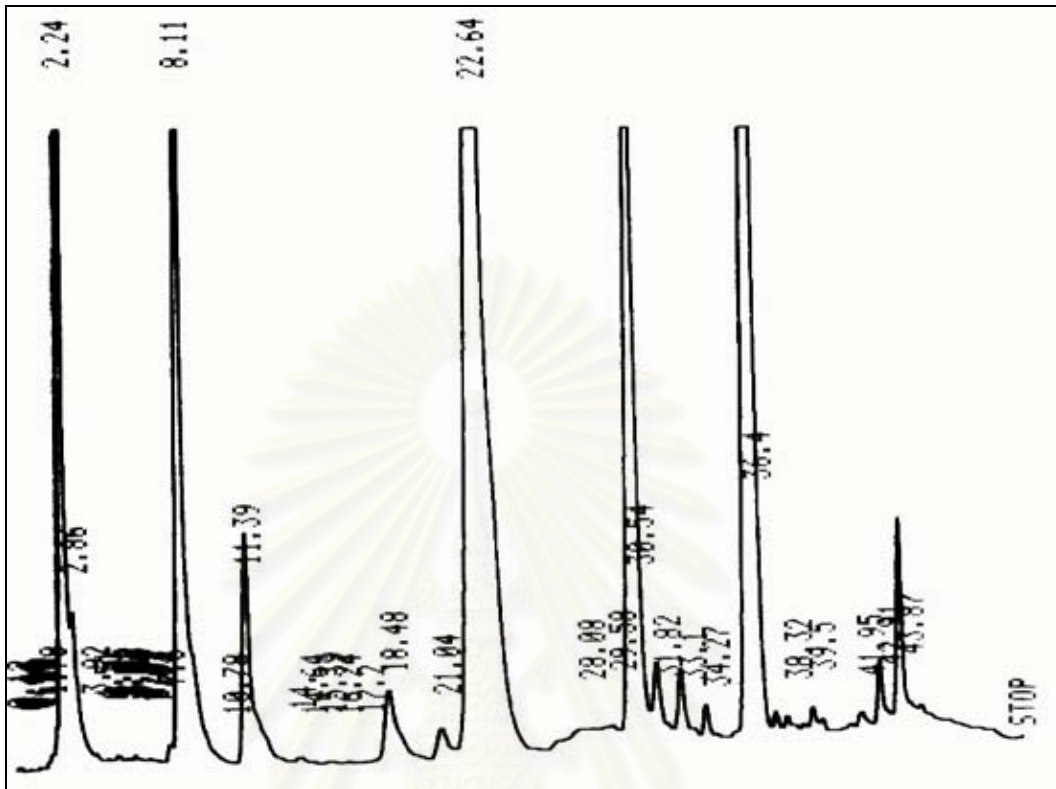
รูป ก.8 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 6 นาที



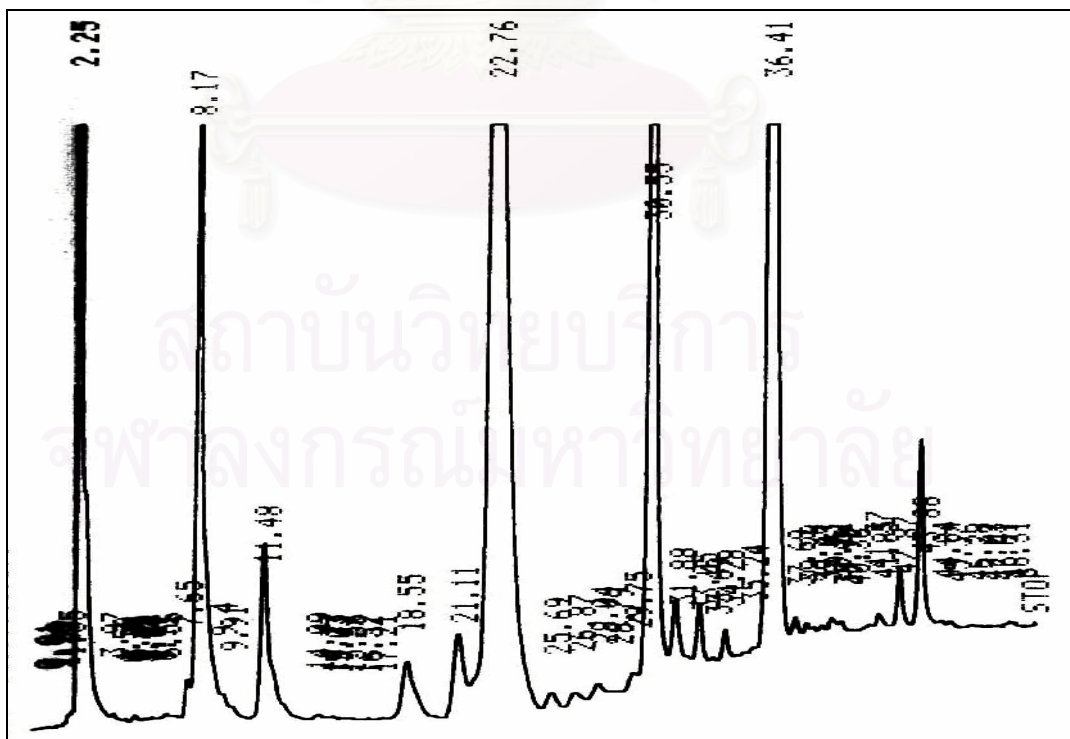
รูป ก.9 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 30 นาที



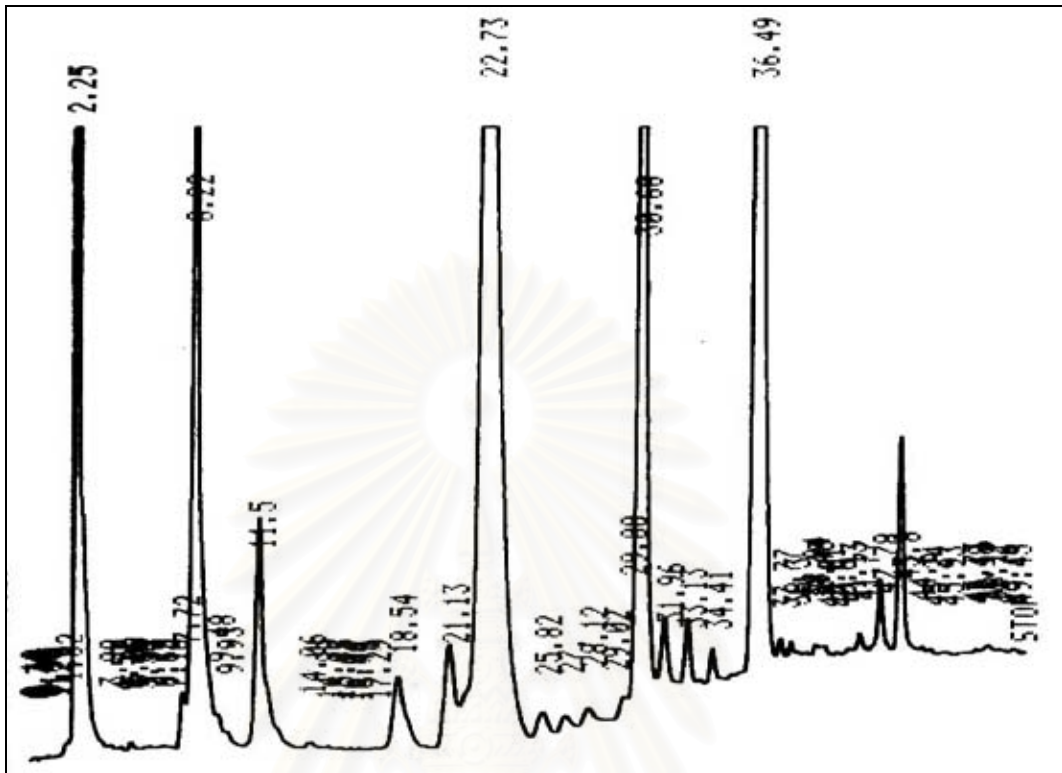
รูป ก.10 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 160°C เป็นเวลา 60 นาที



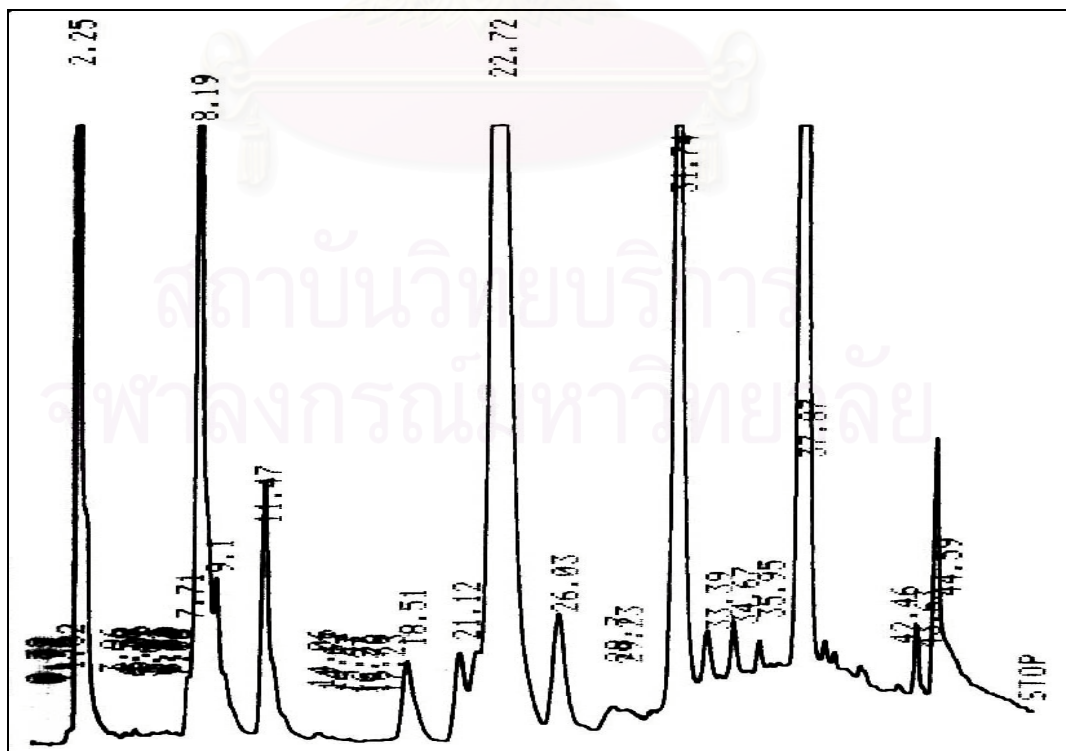
รูป ก.11 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 นาที



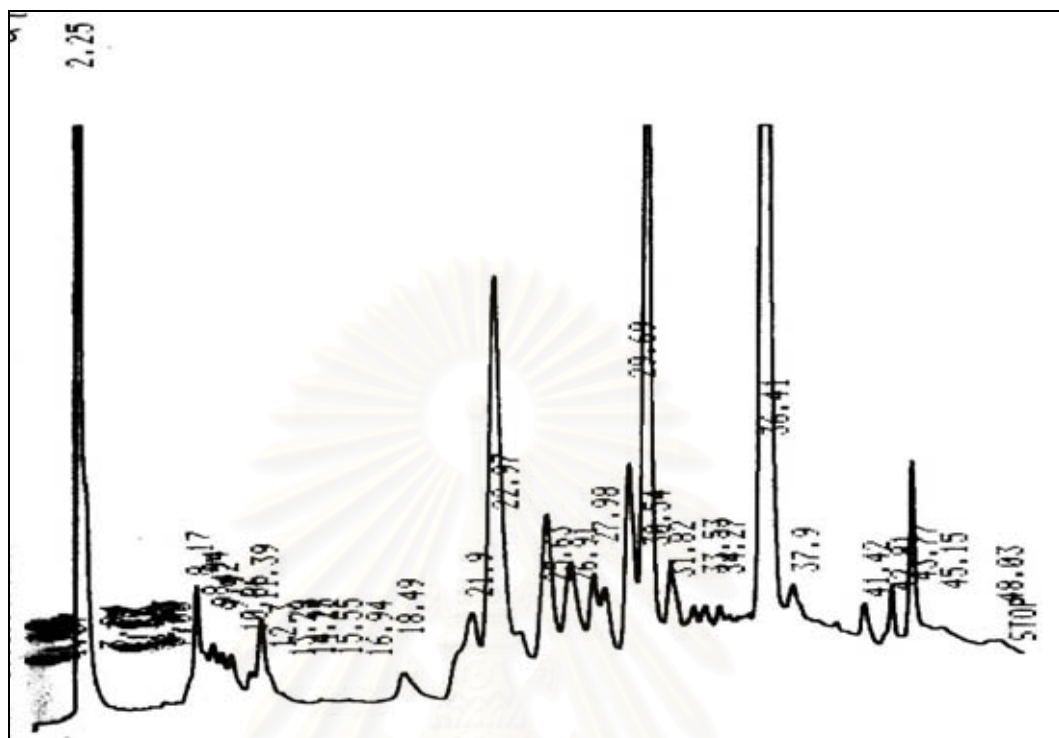
รูป ก.12 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 30 นาที



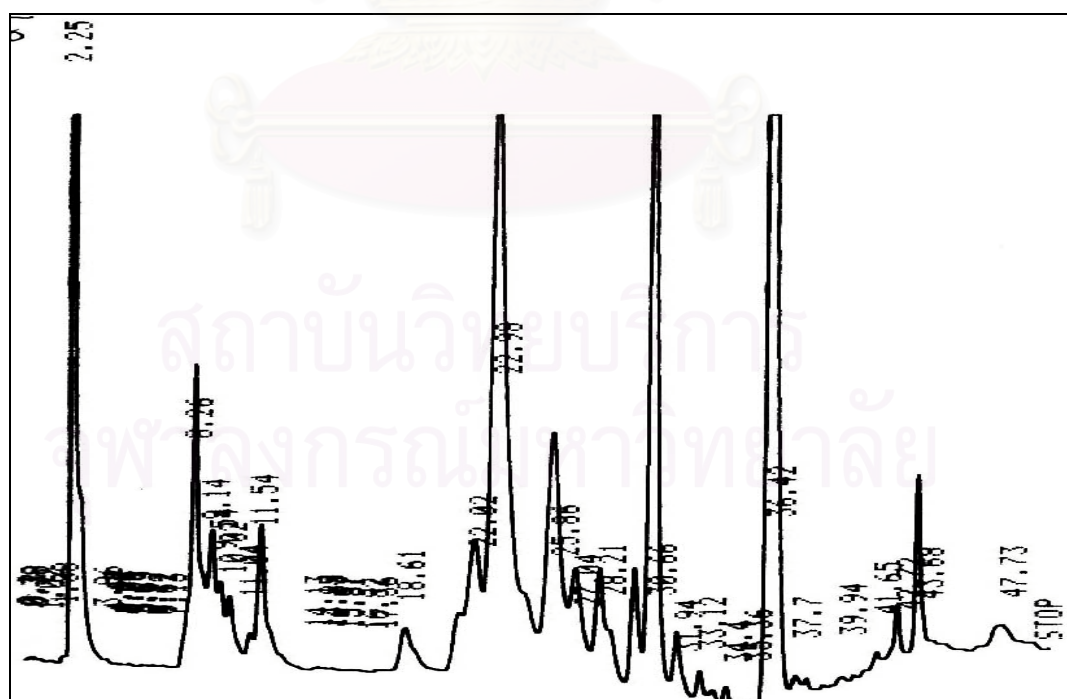
รูป ก.13 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 60 นาที



รูป ก.14 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 240°C เป็นเวลา 9 นาที



รูป ก.15 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 240°C เป็นเวลา 45 นาที



รูป ก.16 โครมาโตแกรมของ CNSL ที่ผ่านการดีคาร์บอกซิเลชันที่อุณหภูมิ 240°C เป็นเวลา 90 นาที

ภาคผนวก ข

ผลการคำนวณค่า % องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีก

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	80	Original	30.2970	1.9907
		6	29.6676	1.7882
		12	30.2270	1.8201
		18	28.3013	1.6892
		24	29.6998	1.8813
		30	29.2540	1.7838
		36	29.2553	1.8507
		42	29.7091	1.7818
		48	28.4092	1.7021
		54	25.2232	1.9165
		60	27.1129	1.9205
	120	8	21.0609	1.6286
		16	21.6313	1.3795
		24	14.2683	0.9008
		32	5.8901	0.3934
		40	5.8091	0.3941
		48	2.1228	0.1433
		56	0.8815	0.0611
		64	1.0222	0.0682
		72	0.7578	0.0523
	160	6	1.0938	0.0771
		12	0.0000	0.0000
		18	0.0000	0.0000
		24	0.0000	0.0000
		30	0.0000	0.0000

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่พีคของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard	
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	160	36	0.0000	0.0000	
		42	0.0884	0.0059	
		48	0.3866	0.0233	
		54	0.2396	0.0153	
		60	0.0703	0.0048	
	200	6	0.0000	0.0000	
		12	0.0000	0.0000	
		18	0.0000	0.0000	
		24	0.5966	0.0253	
		30	0.0000	0.0000	
		36	0.0000	0.0000	
		42	0.0000	0.0000	
		48	0.0000	0.0000	
		54	0.0000	0.0000	
	240	9	0.0000	0.0000	
		18	0.0000	0.0000	
		27	0.0000	0.0000	
		36	0.0000	0.0000	
		45	0.0000	0.0000	
		54	0.0000	0.0000	
		63	0.0000	0.0000	
		72	0.0000	0.0000	
	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	Original		15.9081	1.0452
		80	6	13.6926	0.8253
12			13.4462	0.8096	
18			13.0551	0.7792	
24			12.9818	0.8223	



ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	80	30	12.9539	0.7899
		36	11.6670	0.7380
		42	11.4446	0.6864
		48	11.7913	0.7065
		54	10.9739	0.8338
		60	10.9310	0.7743
	120	8	9.6465	0.7460
		16	10.9022	0.6953
		24	9.4321	0.5955
		32	0.0000	0.0000
		40	0.0000	0.0000
		48	0.0000	0.0000
		56	0.0000	0.0000
		64	0.0000	0.0000
		72	0.0000	0.0000
		80	0.0000	0.0000
	160	6	0.0000	0.0000
		12	0.0000	0.0000
		18	0.0000	0.0000
		24	0.0000	0.0000
		30	0.0000	0.0000
		36	0.0000	0.0000
		42	0.0000	0.0000
		48	0.0000	0.0000
		54	0.0000	0.0000
		60	0.0000	0.0000
	200	6	0.0000	0.0000
		12	0.0000	0.0000
		18	0.0000	0.0000

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard		
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	200	24	0.0000	0.0000		
		30	0.0000	0.0000		
		36	0.0000	0.0000		
		42	0.0000	0.0000		
		48	0.0000	0.0000		
		54	0.0000	0.0000		
		60	0.0000	0.0000		
	240	9	0.0000	0.0000		
		18	0.0000	0.0000		
		27	0.0000	0.0000		
		36	0.0000	0.0000		
		45	0.0000	0.0000		
		54	1.3861	0.1211		
		63	0.0000	0.0000		
		72	0.0000	0.0000		
		81	2.1057	0.1155		
		90	0.0000	0.0000		
		พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	Original		24.0325	1.5790
			80	6	23.2313	1.4002
12	25.0270			1.5070		
18	22.6977			1.3547		
24	23.6102			1.4955		
30	22.9319			1.3983		
36	21.7321			1.3747		
42	22.3573			1.3409		
48	21.9695			1.3163		
54	19.5798			1.4877		
60	20.2418			1.4338		

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พี้นะคู่ 1 ตำแหน่ง	120	8	16.2313	1.2552
		16	15.9666	1.0182
		24	12.2441	0.7730
		32	6.5242	0.4358
		40	6.3043	0.4277
		48	3.9437	0.2662
		56	3.1247	0.2165
		64	1.5465	0.1032
		72	1.5283	0.1054
		80	0.6287	0.0404
	160	6	0.4082	0.0288
		12	1.8474	0.1158
		18	1.0128	0.0651
		24	1.8618	0.1148
		30	1.4242	0.0901
		36	1.4743	0.1007
		42	1.5317	0.1016
		48	1.3536	0.0817
		54	1.1857	0.0755
		60	1.3676	0.0938
	200	6	1.2562	0.0859
		12	0.8689	0.0590
		18	0.8092	0.0531
		24	1.2352	0.0525
		30	0.9706	0.0648
		36	0.9161	0.0608
		42	1.2936	0.0818
		48	1.0019	0.0638

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	200	54	1.3937	0.0940
		60	1.3245	0.0856
	240	9	2.4025	0.1743
		18	2.1073	0.1701
		27	1.2543	0.0997
		36	1.1876	0.1025
		45	2.7215	0.1454
		54	1.1543	0.1008
		63	4.3746	0.2566
		72	0.3905	0.0226
		81	0.2752	0.0151
		90	0.4396	0.0284
		อิมิตัว	Original	
80	6		2.5738	0.1551
	12		2.3508	0.1416
	18		1.7975	0.1073
	24		2.4059	0.1524
	30		1.9875	0.1212
	36		2.3118	0.1462
	42		1.9548	0.1172
	48		1.7370	0.1041
	54		1.5606	0.1186
60	2.2508		0.1594	
120	8		2.0152	0.1558
	16		1.3409	0.0855
	24		0.8498	0.0537
	32		0.3025	0.0202
	40	0.3213	0.0218	

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
อิมิตัว	120	48	0.0836	0.0056
		56	0.4642	0.0322
		64	0.4471	0.0298
		72	0.4825	0.0333
		80	0.4429	0.0284
	160	6	0.4470	0.0315
		12	0.3859	0.0242
		18	0.4040	0.0260
		24	0.4245	0.0262
		30	0.2352	0.0149
		36	0.2130	0.0146
		42	0.4078	0.0271
		48	1.0173	0.0614
		54	1.1395	0.0725
		60	1.6907	0.1159
	200	6	0.3180	0.0217
		12	0.3076	0.0209
		18	0.2784	0.0183
		24	0.2056	0.0087
		30	0.1740	0.0116
		36	0.1011	0.0067
		42	0.2522	0.0159
		48	0.2346	0.0149
		54	1.3500	0.0910
		60	0.0719	0.0046
	240	9	0.0000	0.0000
		18	0.3035	0.0245
		27	0.4696	0.0373

ตาราง ข.1 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของกรดอานาคาร์ดิก (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
อิมิตัว	240	36	0.0619	0.0053
		45	0.0000	0.0000
		54	1.2989	0.1134
		63	0.0000	0.0000
		72	0.1287	0.0074
		81	0.1259	0.0069
		90	0.3302	0.0213

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	Original		0.0000	0.0000
	80	6	3.9567	0.2385
		12	3.2205	0.1939
		18	5.4305	0.3241
		24	4.3256	0.2740
		30	4.4268	0.2699
		36	4.3917	0.2778
		42	4.3495	0.2609
		48	4.9586	0.2971
		54	6.4148	0.4874
		60	3.8300	0.2713
	120	8	7.5729	0.5856
		16	11.7413	0.7488
		24	17.0314	1.0752
		32	30.8258	2.0589
		40	30.7047	2.0829
		48	33.7488	2.2780
		56	34.6301	2.3999
		64	34.8603	2.3271
		72	35.5558	2.4520
		80	35.1710	2.2590
	160	6	34.0205	2.3989
		12	35.3569	2.2160
		18	34.7962	2.2382
		24	35.2034	2.1712
		30	35.0702	2.2195
		36	34.6374	2.3668
		42	33.7028	2.2360
		48	31.8023	1.9192

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	160	54	30.9444	1.9701
		60	33.1520	2.2728
	200	6	31.4334	2.1483
		12	33.7908	2.2961
		18	32.9178	2.1619
		24	24.8961	1.0579
		30	30.5440	2.0394
		36	30.1667	2.0012
		42	29.4053	1.8591
		48	30.1719	1.9218
		54	29.4735	1.9874
		60	29.6055	1.9126
	240	9	27.7716	2.0151
		18	20.9066	1.6872
		27	19.9432	1.5850
		36	18.6006	1.6052
		45	11.8810	0.6349
		54	8.5060	0.7429
		63	9.7576	0.5722
		72	16.1313	0.9323
	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	80	Original	1.3467
6			1.2575	0.0758
12			1.3443	0.0809
18			2.2943	0.1369
24			1.9035	0.1206
30			1.7798	0.1085
36			1.8256	0.1155



ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	80	42	1.9402	0.1164
		48	2.7820	0.1667
		54	3.5655	0.2709
		60	3.4198	0.2422
	120	8	5.2398	0.4052
		16	4.9469	0.3155
		24	7.5020	0.4736
		32	10.8514	0.7248
		40	10.8035	0.7329
		48	12.3121	0.8310
		56	12.7629	0.8845
		64	14.6045	0.9749
		72	13.3960	0.9238
		80	15.9899	1.0270
	160	6	14.8210	1.0451
		12	14.1542	0.8871
		18	14.0615	0.9045
		24	14.1719	0.8741
		30	13.5049	0.8547
		36	13.7342	0.9385
		42	12.8326	0.8514
		48	11.7822	0.7110
		54	12.4973	0.7956
		60	12.9326	0.8866
	200	6	12.5579	0.8583
		12	13.1273	0.8920
		18	12.8299	0.8426
		24	10.7132	0.4552

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่พีคของคาร์บอนิล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard		
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	200	30	13.0385	0.8706		
		36	12.7706	0.8472		
		42	12.8699	0.8137		
		48	12.8443	0.8181		
		54	13.0128	0.8774		
		60	12.6929	0.8200		
	240	9	11.8288	0.8583		
		18	10.7042	0.8638		
		27	10.7641	0.8555		
		36	10.5298	0.9087		
		45	11.6723	0.6237		
		54	9.6200	0.8402		
		63	11.5705	0.6786		
		72	11.4646	0.6626		
		81	11.6049	0.6364		
		90	13.1902	0.8515		
		พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	Original		2.6098	0.1715
			80	6	4.1572	0.2506
12	4.6059			0.2773		
18	6.1507			0.3671		
24	5.2913			0.3352		
30	5.3180			0.3243		
36	4.5868			0.2902		
42	4.3188			0.2590		
48	4.7206			0.2828		
54	6.1779			0.4694		
60	3.9528			0.2800		
120	8		7.6645	0.5927		

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พี้นะคู่ 1 ตำแหน่ง	120	16	10.5327	0.6717
		24	16.0583	1.0138
		32	23.0498	1.5395
		40	23.0677	1.5648
		48	25.7513	1.7381
		56	26.7761	1.8556
		64	25.4953	1.7019
		72	26.4854	1.8265
		80	28.4361	1.8264
	160	6	26.4930	1.8681
		12	27.1981	1.7047
		18	27.4339	1.7646
		24	27.2205	1.6788
		30	26.6939	1.6894
		36	29.1999	1.9952
		42	28.9584	1.9213
		48	24.6067	1.4849
		54	24.9169	1.5863
	200	6	28.7389	1.9642
		12	28.8466	1.9601
		18	28.1503	1.8488
		24	23.7053	1.0073
		30	31.9288	2.1319
		36	30.9570	2.0536
		42	32.5148	2.0557
		48	31.3242	1.9952
	54	28.9619	1.9529	

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	200	60	31.1333	2.0113
	240	9	28.9406	2.0999
		18	27.4313	2.2137
		27	22.1967	1.7640
		36	27.9296	2.4103
		45	29.4098	1.5715
		54	21.0289	1.8366
		63	28.4749	1.6700
		72	27.3004	1.5777
		81	28.1359	1.5431
		90	25.3389	1.6358
อิมิตัว	Original		0.1909	0.0125
	80	6	0.2364	0.0142
		12	0.2052	0.0124
		18	0.3068	0.0183
		24	0.2776	0.0176
		30	0.2362	0.0144
		36	2.5417	0.1608
		42	1.2314	0.0739
		48	0.4999	0.0300
		54	0.9335	0.0709
		60	2.7240	0.1929
	120	8	2.6772	0.2070
		16	0.6671	0.0425
		24	0.9907	0.0625
		32	1.4491	0.0968
		40	1.4697	0.0997
		48	1.6715	0.1128

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
อิมิตัว	120	56	1.8304	0.1269
		64	1.8128	0.1210
		72	2.0544	0.1417
		80	1.9064	0.1224
	160	6	1.7240	0.1216
		12	1.7963	0.1126
		18	1.7597	0.1132
		24	1.8140	0.1119
		30	1.6880	0.1068
		36	1.8918	0.1293
		42	3.6571	0.2426
		48	3.2610	0.1968
		54	3.6949	0.2352
		60	5.0870	0.3488
	200	6	4.9993	0.3417
		12	2.6988	0.1834
		18	2.4512	0.1610
		24	1.9965	0.0848
		30	2.5570	0.1707
		36	2.3357	0.1549
		42	2.8841	0.1823
		48	2.1881	0.1394
		54	2.6641	0.1796
		60	2.3170	0.1497
	240	9	4.6807	0.3396
		18	3.8154	0.3079
		27	2.6927	0.2140
		36	2.4021	0.2073

ตาราง ข.2 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่พีคของคาร์ดานอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
อิมิตัว	240	45	2.9575	0.1580
		54	2.6567	0.2320
		63	4.1831	0.2453
		72	2.9616	0.1712
		81	3.7802	0.2073
		90	4.1124	0.2655

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	Original		14.1262	0.9282
	80	6	12.2629	0.7391
		12	12.6102	0.7593
		18	12.6625	0.7558
		24	12.2987	0.7790
		30	12.8723	0.7849
		36	12.7754	0.8082
		42	12.7340	0.7637
		48	12.5788	0.7536
		54	12.0382	0.9147
		60	13.2705	0.9400
	120	8	11.3223	0.8756
		16	14.0433	0.8956
		24	13.6165	0.8596
		32	13.0532	0.8718
		40	11.1183	0.7542
		48	12.3872	0.8361
		56	12.0492	0.8350
		64	12.7870	0.8536
		72	11.4653	0.7907
		80	9.3971	0.6036
	160	6	11.4866	0.8099
		12	10.2519	0.6426
		18	10.3457	0.6655
		24	9.8967	0.6104
		30	10.4948	0.6642
		36	9.4851	0.6481
		42	9.4264	0.6254
		48	9.9132	0.5982

ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard	
พันธะคู่ 3 ตำแหน่ง	160	54	9.6247	0.6128	
		60	7.8633	0.5391	
	200	6	10.1822	0.6959	
		12	8.8203	0.5993	
		18	10.2637	0.6741	
		24	8.1744	0.3473	
		30	8.8809	0.5930	
		36	10.3643	0.6875	
		42	10.0877	0.6378	
		48	10.2927	0.6556	
		54	10.1860	0.6868	
		60	10.1753	0.6574	
		240	9	9.1480	0.6638
	18		8.0094	0.6464	
	27		7.1316	0.5668	
	36		6.2724	0.5413	
	45		2.1831	0.1167	
	54		2.7065	0.2364	
	63		2.2169	0.1300	
	72		3.9578	0.2287	
	81		1.6579	0.0909	
	พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	Original		4.4744	0.2940
		80	6	3.8543	0.2323
			12	3.8484	0.2317
			18	3.9572	0.2362
			24	3.8827	0.2459
			30	3.9870	0.2431
36			3.9756	0.2515	



ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	80	42	3.9872	0.2391
		48	3.9390	0.2360
		54	3.7972	0.2885
		60	4.0562	0.2873
	120	8	4.1531	0.3212
		16	4.2045	0.2681
		24	4.1058	0.2592
		32	4.0872	0.2730
		40	4.0477	0.2746
		48	3.8927	0.2627
		56	3.7437	0.2594
		64	4.0195	0.2683
		72	3.5078	0.2419
		80	2.9280	0.1881
	160	6	4.7013	0.3315
		12	3.1896	0.1999
		18	3.2604	0.2097
		24	3.1551	0.1946
		30	4.3360	0.2744
		36	3.2317	0.2208
		42	3.2493	0.2156
		48	3.7844	0.2284
		54	3.4486	0.2196
		60	2.6922	0.1846
	200	6	3.2117	0.2195
		12	2.8017	0.1904
		18	3.2690	0.2147
		24	5.5225	0.2347
		30	2.8520	0.1904

ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard		
พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง	200	36	3.6082	0.2394		
		42	3.2919	0.2081		
		48	3.3886	0.2158		
		54	3.3482	0.2258		
		60	3.6672	0.2369		
	240	9	3.6316	0.2635		
		18	3.7272	0.3008		
		27	3.1609	0.2512		
		36	2.8835	0.2488		
		45	1.5699	0.0839		
		54	2.2001	0.1921		
		63	2.4265	0.1423		
		72	3.0739	0.1776		
		81	2.7477	0.1507		
		90	2.7547	0.1778		
		พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	Original		1.2889	0.0847
			80	6	0.9950	0.0600
				12	1.0728	0.0646
18	1.1211			0.0669		
24	0.9751			0.0618		
30	1.0560			0.0644		
36	1.0271			0.0650		
42	1.1572			0.0694		
48	1.1246			0.0674		
54	1.1421			0.0868		
120	60		1.2187	0.0863		
	8		3.5225	0.2724		
	16		1.5049	0.0960		
			24	2.1597	0.1363	

ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	120	32	2.0678	0.1381
		40	2.0084	0.1362
		48	1.9737	0.1332
		56	1.8187	0.1260
		64	1.9165	0.1279
		72	1.7356	0.1197
		80	2.0330	0.1306
	160	6	2.6733	0.1885
		12	1.4506	0.0909
		18	1.5446	0.0994
		24	1.4623	0.0902
		30	2.1292	0.1348
		36	1.6154	0.1104
		42	1.6734	0.1110
		48	2.2793	0.1375
		54	1.9634	0.1250
	200	6	1.4275	0.0976
		12	1.3441	0.0913
		18	1.5022	0.0987
		24	2.7959	0.1188
		30	1.3298	0.0888
		36	1.4676	0.0974
		42	1.3724	0.0868
		48	1.4274	0.0909
		54	1.4453	0.0975
		60	1.4176	0.0916
	240	9	1.4268	0.1035
		18	1.2999	0.1049

ตาราง ข.3 แสดงค่า% องค์ประกอบและอัตราส่วนพื้นที่ฟีกของคาร์ดอล (ต่อ)

ชนิดของอนุพันธ์	อุณหภูมิ (°C)	เวลาทำปฏิกิริยา (นาที)	% นอร์มอลไลซ์	พื้นที่ปรับค่า / พื้นที่ Internal standard
พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง	240	27	1.2169	0.0967
		36	1.1762	0.1015
		45	0.8706	0.0465
		54	0.8711	0.0761
		63	1.0441	0.0612
		72	1.2060	0.0697
		81	1.0818	0.0593
		90	1.3796	0.0891

## ภาคผนวก ค

### ข้อมูลสำหรับการคำนวณด้วยโปรแกรม Mlab และผลการคำนวณ

ตัวอย่างของข้อมูลที่ใช้ run บนโปรแกรม Mlab เพื่อคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา  
ดีคาร์บอกซิเลชันและปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของกรดอานาคาร์ดิกและคาร์ดานอลแบบมีพันธะคู่  
3 ตำแหน่งที่อุณหภูมิ 240°C เป็นดังนี้

```
reset; echodo = 3
ADATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&'\
list(1.9907,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000)
CDATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&'\
list(0.0000,2.0151,1.6872,1.5850,1.6052,0.6349,0.7429,0.5722,0.9323,0.4939,1.2873)
type adata&cdata
pause
fct a't(t)=-k1*a-k2*a
fct c't(t)=k1*k*a-k3*c
initial a(0)=1.9907
initial c(0)=0.0000
k1=.02;k3=.002;k=1;k2=.002
constraints q={k1>0,k3>0,k>0,k2>0}
fit(k1,k3,k,k2), a to adata, c to cdata, constraints q
pause
m=integrate(a't,c't,0:100!140)
draw m col (1,2) color black lt (1,0,0,0,.0075,0)
draw m col (1,4) color black lt (.01,.0075,.013,0,0,.0075,0)
draw adata pt circle lt none color black
draw adata pt "+" lt none color black
draw cdata pt square lt none color black
draw cdata pt crosspt lt none color black
top title "Fit of Kinetic Data for Dimer ODE Model" font 7 color black
bottom title "time in minutes" font 16 color black
left title "Area ratio (A and C)" font 16 color black
frame color white
imagebox color black
image color white
xaxis color black
yaxis color black
ofomat = nformat; nformat = "%4.4lf"
v=strval(stdest[1]); s=strval(k1)
title s at (.6,.8) ffrac size .015 color black
v=strval(stdest[2]); s=strval(k2)
title s at (.6,.75) ffrac size .015 color black
v=strval(stdest[3]); s=strval(k)
title s at (.6,.7) ffrac size .015 color black
v=strval(stdest[4]); s=strval(k3)
title s at (.6,.65) ffrac size .015 color black
nformat=ofomat
view
unview
echodo = 0; reset
```

ผลของการ run โปรแกรมจะแสดงในรูป ค.1 – ค.3

```

MLAB
* do r240a3t5.txt
* ADATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&'\'
: list(1.9907,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000,0.0000)
* CDATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&'\'
: list(0.0000,2.0151,1.6872,1.5850,1.6052,0.6349,0.7429,0.5722,0.9323,0.4939,1.2873)
* type adata&'cdata

: a 11 by 4 matrix

1: 0    1.9907    0    0
2: 9    0        9    2.0151
3: 18   0        18   1.6872
4: 27   0        27   1.5850
5: 36   0        36   1.6052
6: 45   0        45   0.6349
7: 54   0        54   0.7429
8: 63   0        63   0.5722
9: 72   0        72   0.9323
10: 81  0        81   0.4939
11: 90  0        90   1.2873

* pause
-

```

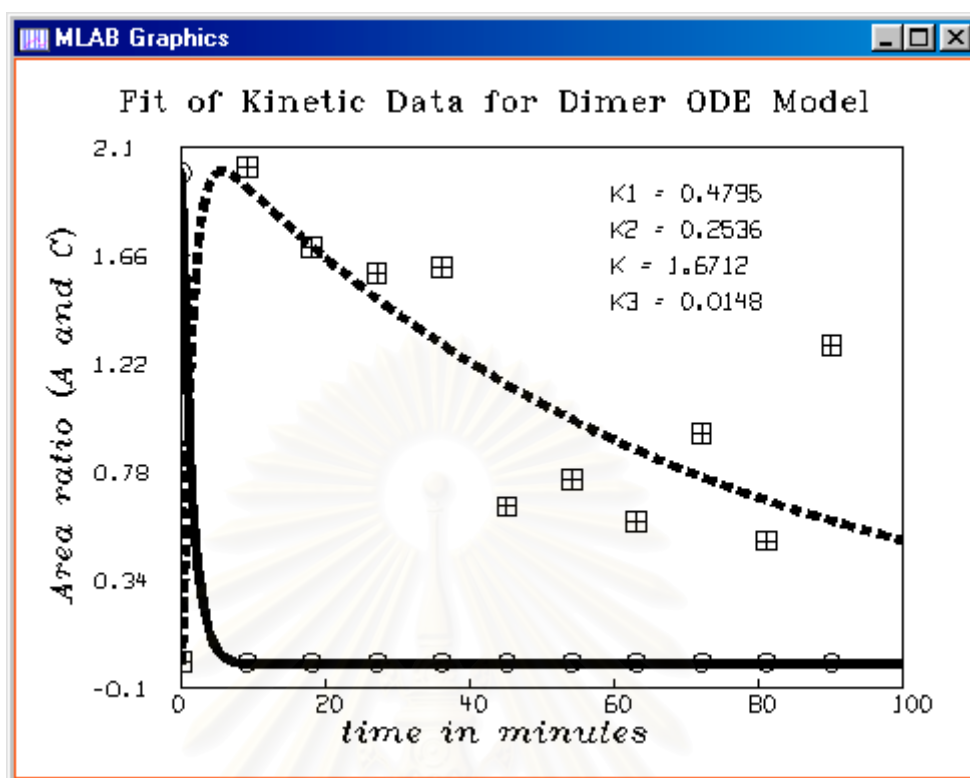
รูป ค.1 แสดงผลป้อนข้อมูลลงในโปรแกรม Mlab

```

MLAB
* pause
* fct a't(t)=-k1*a-k2*a
* fct c't(t)=k1*k*a-k3*c
* initial a(0)=1.9907
* initial c(0)=0.0000
* k1=.02;k3=.002;k=1;k2=.002
* constraints q={k1>0,k3>0,k>0,k2>0}
* fit(k1,k3,k,k2), a to adata, c to cdata, constraints q
final parameter values
      value          error      dependency      parameter
0.4795078959      73.1471399    0.9999985547      K1
0.01484162898      0.00441742106    0.8542766464      K3
1.671150439        259.4322679     0.9999998369      K
0.2535758461       71.88916239     0.9999996304      K2
9 iterations
CONVERGED
best weighted sum of squares = 1.069017e+00
weighted root mean square error = 2.437003e-01
weighted deviation fraction = 1.320900e-01
R squared = 9.083979e-01
no active constraints
*
*
* pause

```

รูป ค.2 แสดงผลลัพธ์จากการ run โปรแกรม Mlab



รูป ค.3 แสดงกราฟของผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Mlab

ตัวอย่างของข้อมูลที่ใช้ run บนโปรแกรม Mlab เพื่อคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาการเสื่อมสภาพของคาร์ดอลแบบมีพันธะคู่ 3 ตำแหน่งที่อุณหภูมิ 240°C เป็นดังนี้

```

reset; echodo = 3
ADATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&\'
list(0.9282,0.6638,0.6464,0.5668,0.5413,0.1167,0.2364,0.1300,0.2287,0.0909,0.3191)
type adata
pause
fct a't(t)=-k4*a
initial a(0)=0.9282
k4=.02
constraints q={k4>0}
fit(k4), a to adata, constraints q
pause
m=integrate(a't,0:100!140)
draw m col (1,2) color black lt (1,0,0,0,0,.0075,0)
draw adata pt circle lt none color black
draw adata pt "+" lt none color black
top title "Fit of Kinetic Data for Dimer ODE Model" font 7 color black
bottom title "time in minutes" font 16 color black
left title "Area ratio (A and C)" font 16 color black
frame color white
imagebox color black
image color white
xaxis color black
yaxis color black
ofomat = nformat; nformat = "%4.4lf"

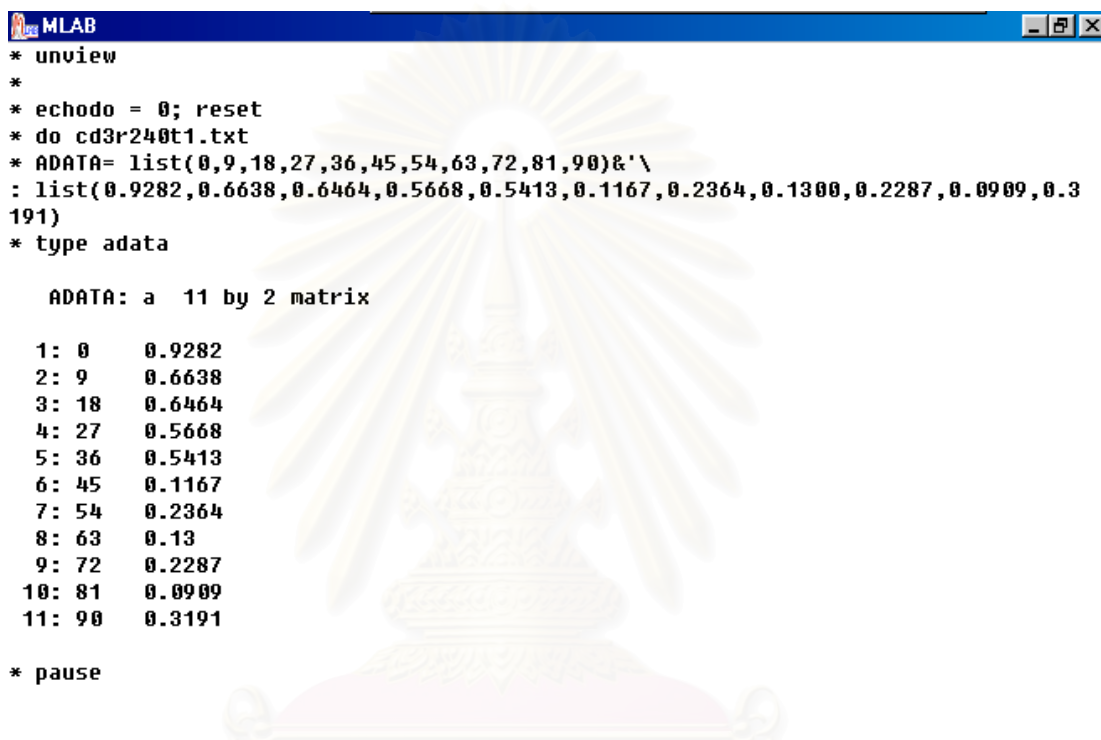
```

```

v=strval(stdest[1]); s=strval(k4)+" 25TF'R "+substr(v,7:strlen(v))
title s at (.6,.8) ffract size .015 color black
nformat=ofomat
view
unview
echodo = 0; reset

```

ผลของการ run โปรแกรมจะแสดงในรูป ค.4 – ค.6



```

MLAB
* unview
*
* echodo = 0; reset
* do cd3r240t1.txt
* ADATA= list(0,9,18,27,36,45,54,63,72,81,90)&'\
: list(0.9282,0.6638,0.6464,0.5668,0.5413,0.1167,0.2364,0.1300,0.2287,0.0909,0.3
191)
* type adata

  ADATA: a 11 by 2 matrix

  1: 0      0.9282
  2: 9      0.6638
  3: 18     0.6464
  4: 27     0.5668
  5: 36     0.5413
  6: 45     0.1167
  7: 54     0.2364
  8: 63     0.13
  9: 72     0.2287
 10: 81     0.0909
 11: 90     0.3191

* pause

```

รูป ค.4 แสดงผลป้อนข้อมูลลงในโปรแกรม Mlab

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



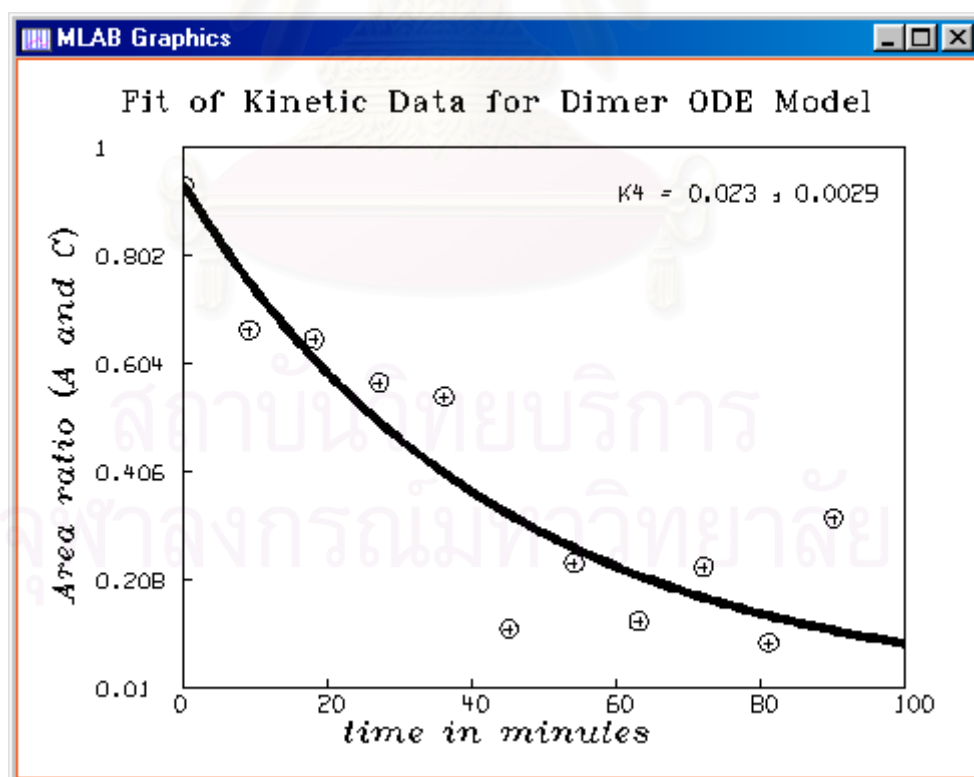
```

MLAB
6: 45  0.1167
7: 54  0.2364
8: 63  0.13
9: 72  0.2287
10: 81  0.0909
11: 90  0.3191

* pause
* fct a't(t)=-k4*a
* initial a(0)=0.9282
* k4=.02
* constraints q={k4>0}
* fit(k4), a to adata, constraints q
final parameter values
      value          error      dependency  parameter
0.02301099405    0.002888854908          0         k4
3 iterations
CONVERGED
best weighted sum of squares = 1.327694e-01
weighted root mean square error = 1.152256e-01
weighted deviation fraction = 1.233317e-01
R squared = 8.271272e-01
no active constraints
* pause
-

```

รูป ค.5 แสดงผลลัพธ์จากการ run โปรแกรม Mlab



รูป ค.6 แสดงกราฟของผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Mlab

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายมน โสุมวพันธ์ เกิดเมื่อวันที่ 1 มกราคม พ.ศ.2518 ณ กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี เมื่อปี พ.ศ.2538 เข้าทำงานที่บริษัท ไทยโพลีเอททิลีน จำกัด ในตำแหน่งวิศวกร Compounding และได้ลาออกเพื่อเข้าศึกษาต่อในระดับปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2540



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย