



การสังเคราะห์และสมบัติของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไคซ์และพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

โดย

นางสาวสุวิญาน์ กองอาษา



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

การสังเคราะห์และสมบัติของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และพอลิเอทิลีนซัคซิเนต



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2562

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF RESIN FROM EPOXIDIZED OIL
AND POLY(BUTYLENE SUCCINATE)



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for Master of Engineering (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Graduate School, Silpakorn University

Academic Year 2019

Copyright of Graduate School, Silpakorn University

หัวข้อ	การสังเคราะห์และสมบัติของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และพอลิ บิวทิลีนซัคซิเนต
โดย	สุวิษญาน์ กองอาษา
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผนก ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

	คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)	
พิจารณาเห็นชอบโดย	
	ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส)	
	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(อาจารย์ ดร.อำนาจ สีหัตถะตระกูล)	
	ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิริย์)	

59402209 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : เรซิน, โอลิโกเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์, น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์, การเชื่อมขวาง

นางสาว สุวิญญาน กองอาษา: การสังเคราะห์และสมบัติของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และพอลิไวนิลคลอไรด์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตร จรัส

เทอร์โมเซตเรซินจากชีวมวลถือเป็นพอลิเมอร์ที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถสังเคราะห์ได้จากวัตถุดิบที่มาจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถสร้างขึ้นทดแทนใหม่ได้ ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมเรซินจากชีวมวลจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิกซ์ โดยใช้ N,N-dimethyl-4-aminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาอิทธิพลของความยาวของสายโซ่หรือน้ำหนักโมเลกุลโอลิโกเมอร์ของพอลิไวนิลคลอไรด์ และชนิดของน้ำมันที่ใช้การสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินที่ส่งผลต่อพฤติกรรม การเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สัดส่วนที่เป็นเจล สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้ โอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันจะเตรียมได้โดยผ่านการควบคุมอัตราส่วนโดยโมล ระหว่าง 1,4-butanediol ต่อกรด ซัคซินิกเป็น 2:3 (OPBS23), 4:5 (OPBS45) และ 7:8 (OPBS78) ทำให้ได้โอลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนัก โมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 435, 773 และ 978 กรัมต่อโมลตามลำดับ น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ที่มีระดับ อีพ็อกไซด์แตกต่างกันได้รับการสังเคราะห์ขึ้นจากน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมัน ลินสีด จากการศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลจะพบว่า การเชื่อมขวางด้วย น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ด้วยโอลิโกเมอร์จะมี induction time น้อยที่สุด ใช้เวลาในการเชื่อมขวาง น้อยที่สุด นอกจากนี้เรซินที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ยังมีค่า maximum storage modulus มากที่สุดด้วย อีกทั้งยังพบว่า induction time และเวลาในการเชื่อมขวางจะเพิ่มขึ้น ตามน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์ที่มากขึ้น เรซินที่เตรียมมาจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์และ OPBS23 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างหมู่อีพอกไซด์ของน้ำมันพืชและหมู่อีพอกไซด์ของโอลิโกเมอร์ เป็น 1:1 จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลมากที่สุดเท่ากับ 83% ลักษณะโครงสร้างผลึกของโอลิโกเมอร์ไม่เกิด การเปลี่ยนแปลงหลังการเชื่อมขวางแต่จะพบการลดลงของความเป็นผลึก เรซินที่มีความหนาแน่น ของการเชื่อมขวางสูงและมีความเป็นผลึกสูงจะมีค่า tensile strength มากด้วย

59402209 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : resin, oligomer of poly(butylene succinate), epoxidized oil, curing process

MISS SUWITCHAYA GONGARSA : SYNTHESIS AND PROPERTIES OF RESIN FROM EPOXIDIZED OIL AND POLY(BUTYLENE SUCCINATE) THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR WANCHAI LERDWIJITJARUD, Ph.D.

Bio-based resins have been an interesting polymer since they can be derived from renewable resources. In this research, the bio-based resin was prepared by a reaction between epoxidized vegetable oil and an oligomer of poly(butylene succinate) with the dicarboxylic terminal group by using N,N-dimethyl-4-aminopyridine as a catalyst. The effects of the molecular weight of oligomer and type of vegetable oil on isothermal curing behavior, gel fraction, thermal properties, thermal stability, crystallinity, and mechanical properties of the synthesized thermoset resins were investigated. The oligomer of poly(butylene succinate) with different molecular weight were prepared by controlling the molar ratio between 1,4-butanediol to succinic acid as 2:3 (OPBS23), 4:5 (OPBS45) and 7:8 (OPBS78), resulting in oligomers with an average molecular weight of 435, 773 and 978 respectively. The epoxidized vegetable oils with different epoxidation degrees were synthesized from palm oil, soybean oil, and linseed oil. From isothermal crosslinking investigation, the curing process of the epoxidized linseed oil with oligomer resulted in the shortest induction time and curing time. Moreover, the resin prepared from epoxidized linseed oil showed the highest value of maximum storage modulus. The induction time and curing time increased with an increased molecular weight of oligomer. The resin prepared from epoxidized linseed oil and OPBS23 with the molar ratio between the epoxide group of oil and carboxyl group of the oligomer as 1:1 exhibited the highest in gel fraction around 83%. The crystalline structure of the oligomer did not change after the curing process, but the reduction in crystallinity was observed. The higher in the tensile strength of cured materials were obtained when the gel fraction and crystallinity of resin increased.

กิตติกรรมประกาศ

การที่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงมาได้ด้วยดีนั้น ผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.อำนาจ สิทธิตระกูล อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ให้การช่วยเหลือ ให้คำแนะนำ และชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการทำงานวิจัยเป็นอย่างดีเสมอมา

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิริย์ ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้ และยังทำการตรวจสอบข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัย รวมทั้งการให้คำแนะนำสำหรับการแก้ไขข้อบกพร่องดังกล่าว ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้อบรมสั่งสอน ประสิทธิ์ประสาทความรู้ความเข้าใจในด้านต่าง ๆ และขอขอบพระคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการสนับสนุนงานวิจัยในด้านต่าง ๆ ทั้งห้องปฏิบัติการเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษา และการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา

ขอขอบพระคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชา คุณไพโรจน์ ตั้งสุขธวัช วิศวกรประจำภาควิชา และบุคลากรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่าน ที่คอยช่วยเหลือในการจัดเตรียม อุปกรณ์ สารเคมี รวมถึงการดำเนินการด้านการจัดซื้อ จัดจ้าง และดำเนินการเอกสารต่าง ๆ ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้สามารถดำเนินมาได้ด้วยความสะดวกสบาย

ขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ นักศึกษาปริญญาโททุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา คอยรับฟัง รวมทั้งคอยเป็นกำลังใจให้กันเสมอมา ขอขอบคุณสำหรับมิตรภาพที่ดีที่มีให้กันมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ ยายและครอบครัว ที่คอยอบรม สั่งสอน ให้กำลังใจ สนับสนุน และเป็นทุกอย่างให้กันมาโดยตลอด ทั้งเรื่องการดำเนินชีวิต เรื่องเรียน ตลอดการจัดทำวิทยานิพนธ์นี้ ทำให้สามารถก้าวผ่านอุปสรรคต่าง ๆ มาได้ด้วยดี

สุวิษญาน์ กองอาษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเนื้อเรื่อง.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 กรอบแนวคิดของงานวิจัย.....	2
1.4 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดงานของงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป.....	3
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากผลงานวิจัย.....	5
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 น้ำมันพืช.....	6
2.1.1 น้ำมันปาล์ม (palm oil).....	8
2.1.2 น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil).....	9
2.1.3 น้ำมันลินสีด (linseed oil).....	11
2.1.4 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันพืช (epoxidation of vegetable oils).....	12
2.2.5 การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์ (Polymerization of epoxidized vegetable oils).....	13
2.2 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate); PBS).....	17
2.2.1 การสังเคราะห์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Synthesis of PBS).....	18

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	27
3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง	27
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย.....	28
3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	29
3.3.1 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล ของโอลิโกเมอร์	29
3.3.1.1 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	29
3.3.1.2 การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์	30
3.3.2 การสังเคราะห์น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์.....	30
3.3.3 การศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal curing) ของเรซิน จากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต.....	31
3.3.4 การขึ้นรูปเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	33
3.3.5 การทดสอบและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ โอลิโกเมอร์ของพอลิ -บิวทิ ลีนซัคซิเนต และเรซินที่ได้.....	33
3.3.5.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี	33
3.3.5.2 การวัดสัดส่วนที่เป็นเจล.....	33
3.3.5.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อน.....	34
3.3.5.4 ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน	34
3.3.5.5 ศึกษาความเป็นผลึก	34
3.3.5.6 การทดสอบสมบัติการดึงยึด	35
3.3.5.7 การทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา.....	35
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	36
4.1 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและการพิสูจน์เอกลักษณ์โอลิโกเมอร์ที่ สังเคราะห์ได้.....	37

4.2 การสังเคราะห์น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และการพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ที่สังเคราะห์ได้	40
4.3 อิทธิพลของชนิดน้ำมันและผลของความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ ที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินที่ส่งผลต่อ พฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สมบัติทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้	50
4.3.1 การศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal curing) ของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	50
4.3.2 การขึ้นรูปเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของชิ้นงานที่ได้	59
4.3.2.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	61
4.3.2.2 การศึกษาสัดส่วนที่เป็นเจลของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	64
4.3.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	67
4.3.2.4 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	72
4.3.2.5 การศึกษาความเป็นผลึกของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	76
4.3.2.6 สมบัติเชิงกลของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิ - บิวทิลีนซัคซิเนต	80
4.3.2.7 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	85
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	87
ภาคผนวก.....	90
ภาคผนวก ก. ข้อมูล และผลการทดสอบต่าง ๆ	91
ภาคผนวก ข. ตัวอย่างการคำนวณ	96

รายการอ้างอิง	103
ประวัติผู้เขียน	108



สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันที่พบโดยทั่วไปในน้ำมันพืช.....	7
ตารางที่ 2.2 ระดับความไม่อิ่มตัวและองค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันพืช	8
ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ผ่านและผ่านการทำให้บริสุทธิ์	10
ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันลินสีดที่สกัดได้.....	12
ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของ PBS และ PBSA เปรียบเทียบกับ PLA และพลาสติกบางชนิด	19
ตารางที่ 2.6 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาค่าแรงบิด	20
ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วนระหว่างโอเลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซีไดซ์ ...	32
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของโอเลิโกเมอร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis)	38
ตารางที่ 4.2 Chemical shift และโครงสร้างที่เกี่ยวข้องที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันพืช และน้ำมันพืชอีพอกซีไดซ์ที่ใช้ในงานวิจัย	47
ตารางที่ 4.3 จำนวนพันธะคู่ของน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด.....	49
ตารางที่ 4.4 ร้อยละของการอีพอกซีไดซ์ของน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์.....	49
ตารางที่ 4.5 induction time และ Maximum storage modulus ของการเชื่อมขวางแบบ ไอโซเทอร์มอลระหว่างน้ำมันอีพอกซีไดซ์ และโอเลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่ได้จากการ ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน แบบ cone and plate.....	56
ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) และ ความร้อนแฝงของการหลอมผลึก (ΔH_m) ของ โอเลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่างโอเลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซีไดซ์.....	71
ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิเริ่มเกิดการสลายตัว (T_{onset}) และ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) ของ โอเลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่างโอเลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซีไดซ์.....	75

สารบัญภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 สูตรโครงสร้างโดยทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์	6
ภาพที่ 2.2 เทอร์โมแกรมที่ได้จากกระบวนการหลอมและกระบวนการตกผลึก	9
ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของน้ำมันพืช.....	12
ภาพที่ 2.4 ปฏิกิริยาข้างเคียงในกระบวนการอีพอกซิเดชัน	13
ภาพที่ 2.5 การเตรียมไดเอไมด์ผ่านปฏิกิริยา amidification ของ grapeseed.....	14
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยา blocking ของกรดคาร์บอกซิลิกกับ alkyl vinyl ethers และตามด้วยปฏิกิริยา ระหว่าง blocked carboxylic acid กับหมู่อีพอกซิ.....	15
ภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์ glycidyl ester ของกรดเอลิโอเตียริก และการสังเคราะห์ พอลิเมอร์ด้วยแอนไฮไดรด์และ dienophiles.....	16
ภาพที่ 2.8 การเตรียมสารเคลือบ waterbone coating material จากน้ำมันลินสีด.....	17
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของการสังเคราะห์ PBS (a) Esterification ของกรดซัคซินิกและ 1,4- butanediol หรือ (b) transesterification ของ dimethyl succinate และ 1,4-butanediol เพื่อให้ได้เป็นโพลิเอสเตอร์. (c) โพลิเอสเตอร์เกิดปฏิกิริยา polycondensed ทำให้ได้ PBS resin	18
ภาพที่ 2.10 แผนผังการสังเคราะห์ PBS.....	19
ภาพที่ 2.11 ค่า impact strength (J/m) ของ PLA และ PLA ที่มีการเติม EPO และ ESO เป็น พลาสติกไซเซอร์ที่ปริมาณต่าง ๆ.....	22
ภาพที่ 2.12 DSC thermograms (a) DSC thermograms ของ plasticized neat PLA และระบบ ผสมระหว่าง PLA/native starch ที่มี 10 wt.% ESO, (b) DSC thermograms ของระบบผสม PLA/MGST/ESO (80/10/10) ที่มี DS ใน MGST ในระดับที่แตกต่างกัน (c) คือ DSC thermograms ของระบบผสม PLA/30 wt.% MGST3 ที่มีปริมาณ ESO ที่แตกต่างกัน	23
ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของ DGEBA และการสังเคราะห์ DGEDVCP	24
ภาพที่ 2.14 ^1H NMR spectrum ของ DVCP ใน DMSO-d_6	25
ภาพที่ 2.15 ^1H NMR spectrum ของ DGEDVCP ใน CDCl_3	25
ภาพที่ 2.16 การสังเคราะห์ MPA.....	26

ภาพที่ 2.17 สมบัติเชิงกลของเรซินที่ใช้สารเชื่อมขวางต่างชนิดกัน	26
ภาพที่ 4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและโพลีคอนเดนเซชันของกรดซัคซินิก และ 1,4-butanediol	37
ภาพที่ 4.2 photo image ของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่สังเคราะห์ได้	38
ภาพที่ 4.3 FTIR spectrum ของกรดซัคซินิก, 1,4-butanediol และโอลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต	39
ภาพที่ 4.4 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์น้ำมันอีพอกซีไดซ์ (a) การเกิดเปอร์ฟอร์มิก และ (b) การเกิดปฏิกริยาอีพอกซีเดชัน	40
ภาพที่ 4.5 FTIR spectra ของน้ำมันปาล์ม, น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์, น้ำมันถั่วเหลือง, น้ำมัน ถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์, น้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์	42
ภาพที่ 4.6 ¹ H-NMR spectra ของ (a) น้ำมันปาล์ม, (b) น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์, (c) น้ำมัน ถั่วเหลือง, (d) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์, (e) น้ำมันลินสีด และ (f) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์	44
ภาพที่ 4.7 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซิน	51
ภาพที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลง storage modulus ตามเวลาของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล ระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ (b) น้ำมันถั่วเหลือง อีพอกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ที่อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมันเป็น 1:1	54
ภาพที่ 4.9 อัตราการเชื่อมขวางของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาว สายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ (b) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีด อีพอกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมัน เป็น 1:1	57
ภาพที่ 4.10 photo image ของแผ่นซีทตัวอย่าง (a) EPO23, (b) EPO45, (c) EPO78, (d) ESO23, (e) ESO45, (f) ESO78, (g) ELO23, (h) ELO45, (i) ELO78, (j) ELO23(1:1), (k) ELO45(1:1), (l) ELO78(1:1) และ (m) แผ่นรองรูปตรามหาวิทยาลัย	60
ภาพที่ 4.11 FTIR spectra ของ (a) EPO และ OPBS23 เทียบกับ EPO23, EPO45 และ EPO78, (b) ESO และ OPBS23 เทียบกับ ESO23, ESO45 และ ESO78, (c) ELO และ OPBS23 เทียบกับ ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1)	62

ภาพที่ 4.12 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนที่เป็นเจลและน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนที่เป็นเจล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของเรซินชนิดต่าง ๆ	66
ภาพที่ 4.13 DSC thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1).....	69
ภาพที่ 4.14 TG thermogram และ DTG thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)	73
ภาพที่ 4.15 XRD pattern ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1).....	77
ภาพที่ 4.16 ความเป็นผลึกของโอลิโกเมอร์และเรซินชนิดต่าง ๆ ซึ่งหาได้จากผลการทดสอบ XRD .	79
ภาพที่ 4.17 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า tensile strength และน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า tensile strength และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของเรซินชนิดต่าง ๆ.....	81
ภาพที่ 4.18 (a) กราฟ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า elongation at break และน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า elongation at break และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของ เรซินชนิดต่าง ๆ.....	84
ภาพที่ 4.19 ภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค SEM แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทเรซินที่กำลังขยาย 500 เท่า.....	86

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของเนื้อเรื่อง

เทอร์โมเซตเรซินถือเป็นพอลิเมอร์ที่มีบทบาทและมีความสำคัญเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากสามารถปรับปรุงหรือกำหนดสมบัติต่าง ๆ ตามต้องการได้ นอกจากนี้เทอร์โมเซตเรซินยังมีความแข็งแรงเชิงกลและมีความอดุลีสูง อีกทั้งยังสามารถด้านทานสารเคมีได้ดี [1] จึงนิยมนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวางและหลากหลาย เช่น อีพ็อกซีเรซิน นิยมนำมาใช้งานในด้านงานเคลือบ กาว แผงวงจรไฟฟ้า และวัสดุเสริมองค์ประกอบต่าง ๆ [2] โดยอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ในปัจจุบันมีการผลิตเทอร์โมเซตเรซินกว่า 100 ล้านตันซึ่งคิดเป็น 10% ของการผลิตพอลิเมอร์ทั้งหมด [3] และอย่างที่ทราบกันดีว่าเทอร์โมเซตเรซินโดยทั่วไปนั้นสังเคราะห์มาจากวัตถุดิบที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรที่ไม่สามารถสร้างขึ้นมาทดแทนได้ในระยะเวลานาน [2] จึงมีงานวิจัยต่าง ๆ มากมายที่พยายามศึกษาการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินโดยใช้วัตถุดิบที่มาจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถสร้างขึ้นมาทดแทนใหม่ได้ จากเหตุผลดังกล่าวทำให้น้ำมันพืชเป็นวัตถุดิบที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมาก ในการเป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซิน เนื่องจากน้ำมันพืชจะมีโครงสร้างทางเคมีที่ไม่อิ่มตัวซึ่งสามารถทำการปรับปรุงทางเคมีให้มีหมู่อีพ็อกซีในโครงสร้างแล้วเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเป็นเรซินผ่านการใช้สารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ได้ [4] ซึ่งจากการศึกษาของ Chen และคณะ [5] ที่ทำการสังเคราะห์เทอร์โมเซตพอลิเมอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการปรับปรุงทางเคมีให้มีหมู่อีพ็อกซีในโครงสร้างโดยใช้สารเชื่อมขวางชนิดต่าง ๆ กัน จะพบว่าชนิดของสารเชื่อมขวางนั้นเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ที่ได้ โดยทั่วไปแล้วเทอร์โมเซตเรซินที่ได้จะมีความยืดหยุ่นไม่สูงมากนัก ทำให้การนำไปใช้งานยังมีข้อจำกัดอยู่บ้าง

ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการเตรียมเทอร์โมเซตเรซินจากน้ำมันพืชที่มีความอิ่มตัวในโครงสร้างต่าง ๆ กัน ซึ่งความอิ่มตัวในโครงสร้างจะส่งผลต่อสมบัติของเทอร์โมเซตเรซินที่ได้ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้สารเชื่อมขวางที่มีความยืดหยุ่น อย่างที่ทราบกันดีว่าพอลิไวนิลแอลกอฮอล์เป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง และเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพที่สังเคราะห์จากวัตถุดิบที่มาจากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถสร้างขึ้นมาทดแทนใหม่ได้ นอกจากนี้พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ยังเป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง มีความแข็งแรงเชิงกลใกล้เคียงกับกับ

พอลิโพรไฟลีน และมีค่ามอดูลัสในช่วงกว้างขึ้นอยู่กับระดับความเป็นผลึก [6] โดยพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตจะเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง 1,4-butanediol และกรดซัคซินิก โดยโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก หรือหมู่ไฮดรอกซิลที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว สามารถใช้เป็นสารเชื่อมขวางระหว่างหมู่อีพอกซีของน้ำมันพืชที่ผ่านการอีพอกซีไดซ์ได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมเทอร์โมเซตเรซินจากน้ำมันพืชที่ผ่านการอีพอกซีไดซ์โดยใช้โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นสารเชื่อมขวาง โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมันพืชที่ใช้ และความยาวของสายโซ่โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สัดส่วนที่เป็นเจล สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินจากน้ำมันพืชโดยใช้โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นสารเชื่อมขวาง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมันพืชที่ใช้ และความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สัดส่วนที่เป็นเจล สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

1.3 กรอบแนวคิดของงานวิจัย

อย่างที่ทราบกันดีว่าโดยทั่วไปแล้วอีพอกซีเรซินจะสังเคราะห์ได้จาก bisphenol A และ epichlorohydrin ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม [2] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินจากชีวมวล โดยจะเลือกใช้โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซีไดซ์เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากทั้งโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซีไดซ์สามารถสังเคราะห์ได้จากชีวมวล ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง 1,4-butanediol และกรดซัคซินิก และนอกจากนี้จะเลือกใช้น้ำมันพืชที่

แตกต่างกัน 3 ชนิด ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวหรือจำนวนพันธะคู่ที่ต่างกัน โดยจะเลือกใช้ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด

1.4 ขอบเขตการศึกษาและข้อจำกัดงานของงานวิจัย

- 1.4.1 ทำการอีพอกซิไดซ์น้ำมันพืชโดยใช้กรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยมีกรด ซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.4.2 สังเคราะห์โพลิโกลีเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตโดยใช้สารตั้งต้นเป็น 1,4-butanediol และ กรดซัคซินิก โดยใช้ titanium butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.4.3 ทำการศึกษากาหิพลของชนิดน้ำมันพืชที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซิน โดยจะใช้น้ำมันปาล์ม (palm oil) น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil) และน้ำมันลินสีด (linseed oil)
- 1.4.4 ศึกษาปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันพืชที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์ และโพลิโกลีเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต โดยมีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง 1,4-butanediol ต่อ กรดซัคซินิก 3 อัตราส่วนคือ 2:3, 4:5 และ 7:8
- 1.4.5 ใช้ 4-N,N-dimethylaminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโพลิโกลีเมอร์ ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพอกซิไดซ์

1.5 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยโดยสรุป

- 1.5.1. ทำการค้นคว้าและศึกษาข้อมูลเบื้องต้น
- 1.5.2. รวบรวมข้อมูลที่สำคัญ และสอดคล้องกับงานวิจัย
- 1.5.3. ออกแบบ และวางแผนการสำหรับงานวิจัยพร้อมทั้งจัดซื้อ แล้วเตรียมสารเคมี และอุปกรณ์ที่ เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
- 1.5.4. ดำเนินงานวิจัย โดยในงานวิจัยนี้ได้แบ่งการทดลองออกเป็น 3 ตอนดังนี้

ตอนที่ 1 การสังเคราะห์โพลิโกลีเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และการพินิจเอกลักษณะ โพลิโกลีเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์โพลิโกลีเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่านการทำปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้น ของ 1,4-butanediol และ กรดซัคซินิก โดยมี titanium butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งขั้นแรกเป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสภายใต้

บรรยากาศไนโตรเจน ส่วนขั้นที่ 2 เป็นการเกิดปฏิกิริยาโพลีคอนเดนเซชันที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะสุญญากาศ

ขั้นตอนที่ 2 นำโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis) และศึกษาด้วยเทคนิค FTIR, DSC, TGA และ XRD

ตอนที่ 2 สังเคราะห์น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ที่สังเคราะห์ได้

ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ ผ่านการทำปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันระหว่างน้ำมัน และเปอร์ฟอร์มิก โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 2 นำน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบด้วยเทคนิค FTIR และ $^1\text{H-NMR}$

ตอนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมัน และผลของความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินที่ส่งผลต่อพฤติกรรมของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สมบัติทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

ขั้นตอนที่ 1 ศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิฟลิโนลีนซัคซินेटโดยมี DMAP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยเครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน แบบ cone and plate ในการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus ตามเวลา

ขั้นตอนที่ 2 ทำการขึ้นรูปเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิฟลิโนลีนซัคซินेटด้วยเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก แล้วนำชิ้นงานเรซินไปทดสอบด้วยเทคนิค FTIR, การวิเคราะห์สัดส่วนตัวเป็นเจล, DSC, TGA, XRD และการทดสอบสมบัติการดึงยึด

1.5.5 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

1.5.6 จัดทำรายงานผลงานวิจัย

1.5.7 เสนอผลงานวิจัย

(1) การสอบโครงการวิจัย

(2) บทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ ที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากผลงานวิจัย

- 1.6.1 สามารถสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันพืช และ โอลิโกเมอร์ของพอลิวิทิลีนซัคซิเนตได้
- 1.6.2 ทราบถึงอิทธิพลของชนิดน้ำมันพืชที่ใช้ และความยาวของสายโซ่โอลิโกเมอร์ของพอลิวิทิลีนซัคซิเนตที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สัดส่วนที่เป็นเจล สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

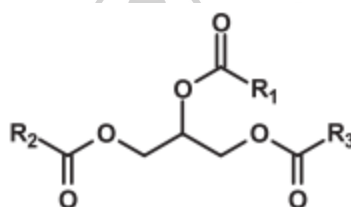


บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันพืช

น้ำมันพืชจะมีองค์ประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ ดังที่แสดงสูตรโครงสร้างในภาพที่ 2.1 โดยไตรกลีเซอไรด์จะประกอบไปด้วยกรดไขมันประมาณ 95% ของน้ำหนักโดยรวมทั้งหมด ซึ่งปริมาณกรดไขมันดังกล่าวจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืช ที่แต่ละชนิดจะมีปริมาณกรดไขมันที่แตกต่างกัน โมเลกุลของกรดไขมันประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอน 8-24 อะตอม และมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน 0-7 พันธะคู่ [7, 8]



R = fatty acid chain

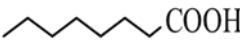
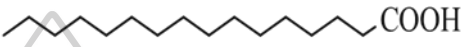
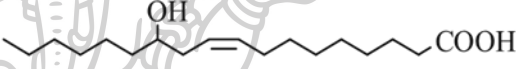
ภาพที่ 2.1 สูตรโครงสร้างโดยทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์ [7]

โครงสร้างของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชโดยทั่วไปแล้วจะมีโครงสร้างตามตารางที่ 2.1 ตารางที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชแต่ละชนิด รวมทั้งจำนวนพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนต่อไตรกลีเซอไรด์หนึ่งหมู่ และความไม่อิ่มตัว หรือค่าไอโอดีน (iodine values; IV) โดยน้ำมันพืชนั้นสามารถแบ่งประเภทด้วยค่าไอโอดีน ที่บ่งบอกถึงความไม่อิ่มตัวหรือจำนวนพันธะคู่ในโครงสร้าง ซึ่งจะแบ่งออกเป็น drying oils มีค่าไอโอดีนมากกว่า 130, semi-drying oils มีค่าไอโอดีนอยู่ในช่วง 90-130 และ non-drying oils มีค่าไอโอดีนน้อยกว่า 90 [8]

โดยทั่วไปแล้วจะพบตำแหน่งพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันพืชในระหว่างอะตอมของคาร์บอนตำแหน่งที่ 9 และ 16 ซึ่งน้ำมันพืชที่พบในธรรมชาติส่วนใหญ่จะไม่เกิดการคอนจูเกชันของพันธะคู่ ทำให้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่ต่ำ แต่ในน้ำมันพืชบางชนิด เช่น น้ำมันมะเยา (tung oil) จะพบการคอนจูเกชันของพันธะคู่ ทำให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิเมอร์ (polymerization) สำหรับน้ำมันพืชชนิดอื่น ๆ อาจจะประกอบไปด้วยหมู่เอสเทอร์, หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่อีพอกซี แตกต่างกันไปในน้ำมันแต่ละชนิด เช่น ในน้ำมันละหุ่งจะประกอบไปด้วยกรด ricinoleic acid ประมาณ 90% ซึ่งจะประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลหนึ่งหมู่

บนอะตอมของคาร์บอนตำแหน่งที่ 12 หรือในน้ำมันเวอร์โนเนีย (vernonia oil) จะประกอบไปด้วยกรดไขมันเวอร์โนลิก (vernolic acid) อยู่ในช่วงระหว่าง 72-80% โดยมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล 2.4 หมู่ต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 หมู่ [8]

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันที่พบโดยทั่วไปในน้ำมันพืช [8]

กรดไขมัน	สูตรเคมี	โครงสร้าง
Caprylic	$C_8H_{16}O_2$	
Palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolenic	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ricinoleic	$C_{18}H_{34}O_3$	
α -Eleostearic	$C_{18}H_{30}O_2$	
Vernolic	$C_{18}H_{32}O_2$	

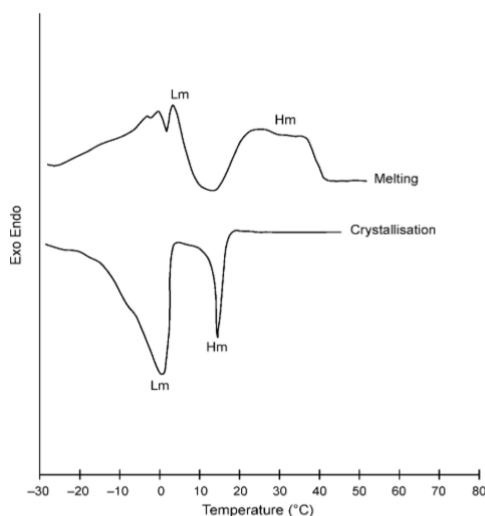
อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วว่าในน้ำมันพืชบางชนิดจะมีหมู่ฟังก์ชัน ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ในสายโซ่ของกรดไขมัน เช่นหมู่ไฮดรอกซิล (ในน้ำมันละหุ่ง) หรือหมู่ฟังก์ชัน (ในน้ำมันเวอร์โนเนีย) ทำให้สามารถนำมาสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ได้โดยตรง แต่ความสามารถในการนำไปใช้งานค่อนข้างจำกัดเนื่องจากมีจำนวนหมู่ฟังก์ชันค่อนข้างต่ำ ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วน้ำมันพืชจะถูกนำมาผ่านการปรับปรุงทางเคมีก่อนแล้วจึงนำไปเป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ ซึ่งการปรับปรุงทางเคมีนั้น จะเกิดขึ้นผ่านตำแหน่งที่มีความว่องไวในไตรกลีเซอไรด์ (เช่น หมู่เอสเทอร์ และพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน) [8, 9]

ตารางที่ 2.2 ระดับความไม่อิ่มตัวและองค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันพืช [8, 9]

ชนิดน้ำมัน	องค์ประกอบของกรดไขมัน					Iodine value (มก./100 ก.)
	Palmitic C 16:0	Stearic C 18:0	Oleic C 18:1	Linoleic C 18:2	Linolenic C 18:3	
Castor	2	1	7	3	0.5	81–91
Corn	11	2	25.4	59.6	1.2	118–128
Linseed	6	4	22	16	52	>177
Olive	9	2.7	80.3	6.3	0.7	76–88
Palm	44	4.1	39.3	10	0.4	50–55
Soybean	11	4	23.3	53.7	7.6	123–139
Rapeseed	3.8	1.2	18.5	14.5	11	100–115
Sunflower	7	4.5	18.7	67.5	0.8	125–140
Canola	4	1.8	60.9	21	8.8	100–115
Cottonseed	22	2.6	18.6	54.4	0.7	98–118
Peanut	11	2.4	46.7	32		84–100

2.1.1 น้ำมันปาล์ม (palm oil)

น้ำมันปาล์มเป็นน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวเท่ากับปริมาณกรดไขมันอิ่มตัว ซึ่งองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มจะประกอบไปด้วย กรดปาล์มมิติก 44-45% และกรดโอเลอิก 39-40% เป็นองค์ประกอบหลัก และจะมีกรดไลโนเลอิก ประมาณ 10-11% รวมถึงมีกรดไลโนเลนิก อีกปริมาณเล็กน้อย โดยการมีปริมาณกรดไลโนเลอิก และกรดไลโนเลนิกปริมาณน้อยนี้ ทำให้มีความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลดลง โดยน้ำมันปาล์มนั้นจะมีลักษณะเฉพาะคือมีกรดไขมันอิ่มตัว 10-15% อยู่ในไตรกลีเซอไรด์ 2 ตำแหน่ง ซึ่งความไม่อิ่มตัวและความอิ่มตัวเชิงเดียวนั้นจะส่งผลให้เกิดส่วนที่มีจุดหลอมเหลวสูง และส่วนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อทดสอบด้วยเทคนิค DSC (differential scanning calorimetry) ซึ่งแสดงเทอร์โมแกรมที่ทดสอบได้ดังภาพที่ 2.2 ทำให้น้ำมันสามารถแยกออกเป็น 2 ผลิตภัณฑ์ได้ง่าย คือแยกออกเป็นน้ำมันปาล์มโอเลอิน (palm olein) และน้ำมันปาล์มสเตียรีน (palm stearin) [9]



ภาพที่ 2.2 เทอร์โมแกรมที่ได้จากกระบวนการหลอมและกระบวนการตกผลึกของ
น้ำมันปาล์ม [9]

น้ำมันปาล์มจะมีลักษณะเป็นกึ่งของแข็งเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิห้อง (25-30 องศาเซลเซียส) และมีจุดหลอมเหลว 32-40 องศาเซลเซียส ซึ่งจากเทคนิค DSC ไขมันจะเกิดการหลอมเหลวได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 39-40 องศาเซลเซียส โดยปริมาณกรดไขมันอิสระ และ diacylglycerol จะส่งผลต่อจุดหลอมเหลวของน้ำมันปาล์ม ดังนั้นน้ำมันปาล์มดิบจึงมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่าน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามมาแล้วว่าเมื่อทำการแยกน้ำมันปาล์มจะได้เป็นส่วนที่เป็นของเหลวคือน้ำมันปาล์มโอเลอิน และส่วนที่เป็นของแข็งคือน้ำมันปาล์มสเตียรีน โดยน้ำมันปาล์มโอเลอินจะประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดโอเลอิก 39-45% และไลโนเลอิก 10-13% นอกจากนี้เมื่อแยกน้ำมันปาล์มโอเลอินจะทำให้ได้ส่วนที่มีความไม่อิ่มตัวเพิ่มขึ้นซึ่งจะเรียกว่า ซูเปอร์โอเลอิน (super-olein) สำหรับน้ำมันปาล์มสเตียรีนจะเป็นส่วนของน้ำมันปาล์มที่มีกรดไขมันอิ่มตัวสูง โดยจะมีค่าไอโอดีนในช่วงกว้างตั้งแต่ 21-49 ส่งผลให้มีจุดหลอมเหลวในช่วงกว้างเช่นกัน คือตั้งแต่ 44-56 องศาเซลเซียส โดยน้ำมันปาล์มสเตียรีนนี้นั้นจะประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดปาล์มมิติก 47-74% และกรดโอเลอิก 15-37% [9, 10]

2.1.2 น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil)

น้ำมันถั่วเหลืองเป็นน้ำมันที่สกัดมาจากเมล็ดถั่วเหลือง โดยทั่วไปแล้วกระบวนการสกัดน้ำมันถั่วเหลืองนั้นจะมี 2 วิธี คือการสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย และการสกัดโดยใช้การกดอัดเชิงกล วิธีการที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ การสกัดโดยใช้ตัวทำละลายที่เป็นเฮกเซน (hexane) น้ำมันถั่วเหลืองจะมีปริมาณกรดไลโนเลอิกสูง และมีปริมาณกรดไลโนเลนิกต่ำ โดยในน้ำมันถั่วเหลืองจะประกอบ

ไปด้วย tri-, di- และ mono-acylglycerols, กรดไขมันอิสระ และไขมันที่มีหัวเช่น phospholipids รวมถึงยังประกอบไปด้วยองค์ประกอบรองที่เป็น phytosterols, tocopherols, และ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนยกตัวอย่างเช่น squalene โดยองค์ประกอบรองเหล่านี้จะมีปริมาณลดลงเมื่อน้ำมันถั่วเหลืองผ่านการทำให้บริสุทธิ์ (ผ่านการกลั่น) องค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ผ่าน และผ่านการทำให้บริสุทธิ์นั้นแสดงดังตารางที่ 2.3 [8, 9, 11]

triacylglycerols เป็นไขมันที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันถั่วเหลือง เนื่องจากในน้ำมันถั่วเหลืองมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง ซึ่งในแต่ละโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์จะต้องประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างน้อย 2 หมู่ ทำให้น้ำมันถั่วเหลืองไม่เสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยกระบวนการที่ใช้ปรับปรุงสมบัติทางเคมีของกรดไขมัน เช่น การทำ hydrogenation และ lipid modification จะช่วยให้น้ำมันถั่วเหลืองเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากขึ้น การปรับปรุงทางเคมีด้วยการ hydrogenation จะเกิดผ่านการปฏิกิริยาใช้แก๊สไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่ง (อาจจะใช้นิกเกิล) ภายใต้สภาวะที่มีความดันสูงพร้อมทั้งมีการกวนอย่างรุนแรง และอุณหภูมิที่เหมาะสม น้ำมันถั่วเหลืองจะเปลี่ยนลักษณะเป็นกึ่งของแข็งหรือ plastic fat ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวให้มีความอิ่มตัวเพิ่มขึ้นตามแผนผังด้านล่าง [9, 11]



ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบต่าง ๆ ในน้ำมันถั่วเหลืองที่ยังไม่ผ่านและผ่านการทำให้บริสุทธิ์ [11]

องค์ประกอบ	น้ำมันดิบ	น้ำมันบริสุทธิ์
Triacylglycerols (%)	95–97	>99
Phospholipids (%)	1.5–2.5	0.003–0.045
Unsaponifiable matter (%)	1.6	0.3
Phytosterols	0.33	0.13
Tocopherols	0.15–0.21	0.11–0.18
ไฮโดรคาร์บอน	0.014	0.01
กรดไขมันอิสระ (%)	0.3–0.7	<0.05
โลหะหนัก (ppm)		
เหล็ก	1–3	0.1–0.3
ทองแดง	0.03–0.05	0.02–0.06

2.1.3 น้ำมันลินสีด (linseed oil)

น้ำมันลินสีด หรือน้ำมันจากเมล็ดป่านหรือปอ มีชื่อในทางวิทยาศาสตร์ว่า (*Linum usitatissimum* L.) ซึ่งต้นแฟล็กซ์หรือป่าน/ปอ นั้นจะเป็นที่รู้จักกันดีในด้านการนำมาใช้งาน เป็นเส้นใยลินิน ลินสีดนั้นเป็นอีกชื่อหนึ่งของแฟล็กซ์ [9] ต้นแฟล็กซ์ *Linum* นั้นมีหลากหลายสายพันธุ์ แต่มีเพียงสายพันธุ์ที่เป็น *usitatissimum* L. เท่านั้นที่สามารถผลิตเป็นน้ำมันได้ [12]

น้ำมันลินสีดนั้นเป็นน้ำมันที่มีขายในเชิงการค้า โดยในเมล็ดลินสีดจะมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันในปริมาณที่หลากหลาย ตั้งแต่ 33-47% มีองค์ประกอบที่เป็นโปรตีน 18-25% และมีองค์ประกอบของคาร์โบไฮเดรต 23-30% โดยจะเห็นว่าองค์ประกอบต่าง ๆ ในเมล็ดลินสีดนั้นจะมีปริมาณที่หลากหลายขึ้นอยู่กับสภาพแวดล้อมหรือภูมิประเทศที่ใช้เพาะปลูก นอกจากนี้ไตรกลีเซอไรด์ ในน้ำมันลินสีดจะประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดไลโนเลอิกปริมาณมาก ซึ่งอาจจะสูงกว่า 50% อีกทั้งยังมีกรดไขมันชนิดแอลฟาไลโนเลนิก (alpha-linolenic) ดังนั้นน้ำมันลินสีดจึงเหมาะที่จะผลิตเป็น drying oil [9, 13, 14]

อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วว่าเมล็ดลินสีดจะมีองค์ประกอบที่เป็นน้ำมันปริมาณ 33-47% ของน้ำหนักเมล็ด โดยกรดไขมันที่พบในน้ำมันลินสีดคือ กรดปาล์มมิติก (6%) กรดสเตียริก (2.5%) กรดโอเลอิก (19%) กรดไลโนเลอิก (13%) และกรดแอลฟา-ไลโนเลนิก (55%) การที่น้ำมันลินสีดมีปริมาณของกรดแอลฟา-ไลโนเลนิกที่สูงนั้น จะส่งผลให้น้ำมันไม่มีความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในอุตสาหกรรมเคมีจึงนิยมนำมาใช้เป็นองค์ประกอบของสี, หมึกพิมพ์ และน้ำมันเคลือบเงา ทั้งนี้จะสามารถปรับปรุงเสถียรภาพในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดไขมันในน้ำมัน เช่นลดปริมาณกรดแอลฟา-ไลโนเลนิกและเพิ่มปริมาณกรดไลโนเลอิก นอกจากนี้อาจจะใช้กระบวนการ Ethyl methane sulfonate (EMS) ในการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความอิมตัวของกรดไขมันซึ่งจะเกิดการลดความว่องไวของหมู่ฟังก์ชันด้วยเอมไซม์ ส่งผลให้ปริมาณกรดแอลฟา-ไลโนเลนิก ลดลงและมีการสะสมกรดไลโนเลอิก [13]

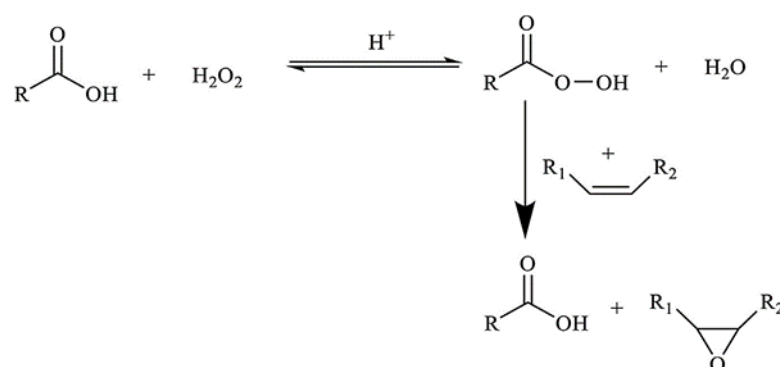
สำหรับองค์ประกอบของน้ำมันลินสีดที่สกัดได้แสดงดังตาราง 2.4 โดยจากงานวิจัยต่าง ๆ ได้ศึกษา และแนะนำถึงการนำวัตถุดิบจากลินสีดไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง ทั้งในด้านอุตสาหกรรมและด้านสุขภาพ โดยก่อนหน้านี้ประโยชน์ของลินสีดจะมีเพียงการใช้งานในด้านเส้นใย สิ่งทอ และน้ำมัน แต่ในปัจจุบันมีการนำมาใช้งานในด้านวัสดุเสริมองค์ประกอบที่สามารถย่อยสลายได้ในทางชีวภาพ วัสดุที่ใช้ในทางการแพทย์ เช่นผ้าปิดแผล ยาปฏิชีวนะ เป็นต้น [13, 14]

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันลินสีดที่สกัดได้ [14]

ตัวแปร	น้ำมันดิบ	น้ำมันบริสุทธิ์
ค่าไอโอดีน (cg/g, Wijs method)	$187 \pm 0.4 + B2:C26$	144 ± 0.2
กรดไขมันอิสระ (%)	0.25 ± 0.01	0.02 ± 0.01
จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$)	-20 ± 0.2	-15.1 ± 0.2
ความหนาแน่น (g/mL) ที่ $25^{\circ}C$	0.926 ± 0.1	0.918 ± 0
ความถ่วงจำเพาะ (g/mL) ที่ $25^{\circ}C$	0.929 ± 0	0.920 ± 0.4
ความหนืด (cP) ที่ $25^{\circ}C$	39.0 ± 0.4	42 ± 0.2
กรดไขมัน (Wt% of total FA)		
16:0 (palmitic)	7 ± 0	6.3 ± 0
16:1 (palmitoleic)	0 ± 0	0.1 ± 0
18:0 (stearic)	2.9 ± 0	3.6 ± 0
18:1 (oleic)	16.1 ± 0.2	14.6 ± 0.1
18:2 (linoleic)	14.7 ± 0	79.2 ± 0.1
18:3 (linolenic)	58.5 ± 0.1	2.4 ± 0.4

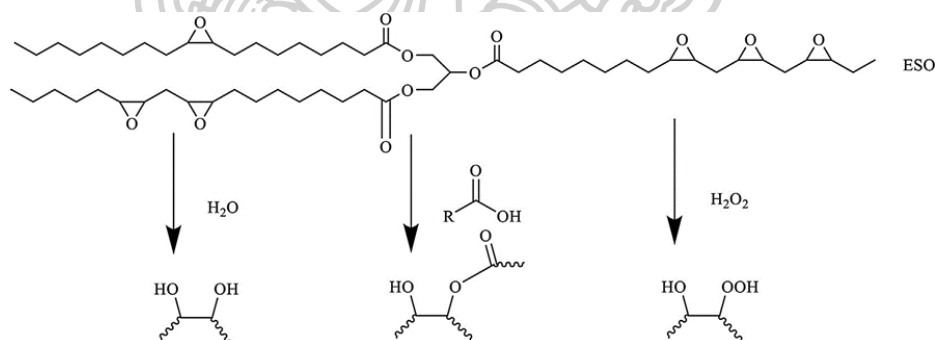
2.1.4 การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันพืช (epoxidation of vegetable oils)

การสังเคราะห์ให้มีหมู่พอกซีในโครงสร้างของน้ำมันพืช จะทำได้โดยทำปฏิกิริยาเคมีหรือใช้เอนไซม์ผ่านตำแหน่งที่ไม่อิ่มตัวในโครงสร้างของน้ำมัน โดยวิธีการที่ประหยัดที่สุดและนิยมใช้โดยทั่วไปในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันพืชจะทำได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของอัลคีนด้วยเปอร์แอซิด (peracids) ดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันพืช [8]

จากการศึกษาของ Wool และคณะ [15] ที่ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ พบว่าความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาของพันธะคู่จากกรดโอเลอิกและกรดไลโนเลอิกมีความคล้ายคลึงกัน แต่จะมีความว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าพันธะคู่ในกรดลิโนลินิกประมาณสามเท่า เนื่องจากอิทธิพลของ steric hindrance และจากการศึกษาของ Jagtap และคณะ [16] ที่ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ซึ่งจะพบว่าสามารถเปลี่ยนพันธะคู่ให้กลายเป็นหมู่อีพอกไซด์ได้ถึง 80% เมื่อใช้สภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมภายใต้อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และมีอัตราส่วนโดยโมลของพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน ไฮโดรเจน เปอร์ออกไซด์และกรดอะซิติก เป็น 1:1.1:0.5 Hazmi และคณะ [17] ได้รายงานว่าเมื่อความเข้มข้นของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์สูงขึ้น (50%) จะทำให้เกิดการเปลี่ยนพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอนในน้ำมันสบู่ดำไปเป็นวงแหวนออกซิเรน (oxiranes ring) ได้ประมาณ 70% เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยวิธีดังกล่าวจะนิยมใช้ในการเตรียมน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์หลากหลายชนิด เช่น น้ำมันคาโนลาที่มีหมู่อีพอกไซด์ น้ำมันลินสีดที่มีหมู่อีพอกไซด์ และน้ำมันละหุ่งมีหมู่อีพอกไซด์ แต่จะพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะมีความเลือกสรรต่ำ (75-85%) และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงได้หลากหลาย เช่นเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของอีพอกไซด์ ซึ่งจะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีหมู่อีพอกไซด์น้อยลง โดยปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.4 นอกจากนี้กรดที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันที่มีหมู่อีพอกไซด์นั้นอาจทำให้เกิดการกัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ [8]



ภาพที่ 2.4 ปฏิกิริยาข้างเคียงในกระบวนการอีพอกซิเดชัน [8]

2.2.5 การเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์

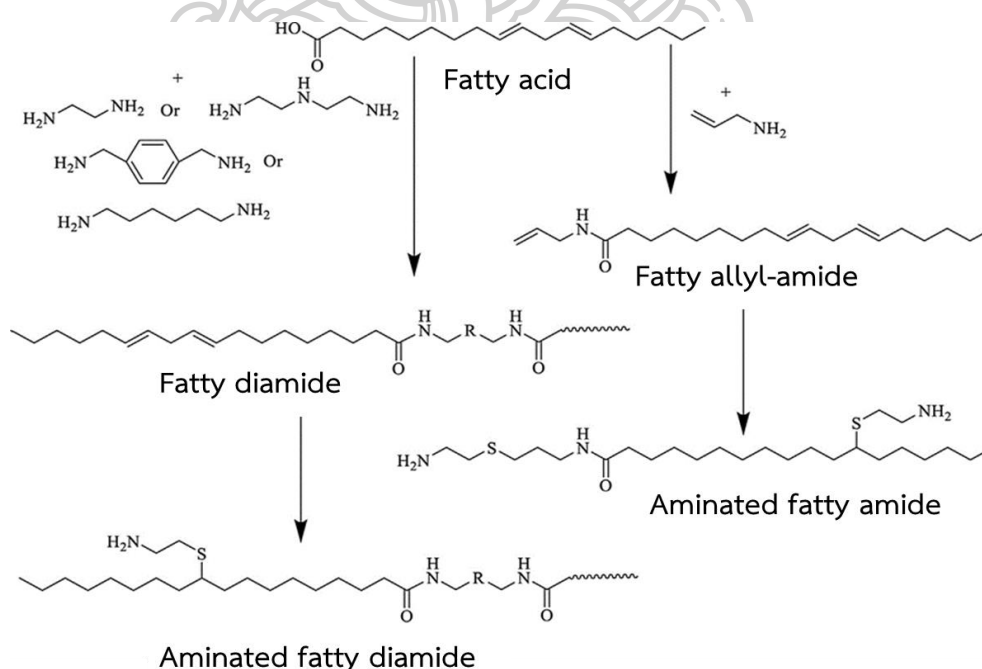
(Polymerization of epoxidized vegetable oils)

สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์สามารถทำได้โดยตรง ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทำให้เกิดอันตรกิริยาที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของน้ำมันที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์ โดย Park และคณะ [18] ได้สังเคราะห์พอลิเมอร์ชีวภาพจาก ESO และน้ำมันละหุ่งที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์ ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate พบว่าในระบบที่

ใช้น้ำมันละหุ่งที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์จะมีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) สูงกว่า และมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำกว่าระบบที่ใช้ ESO

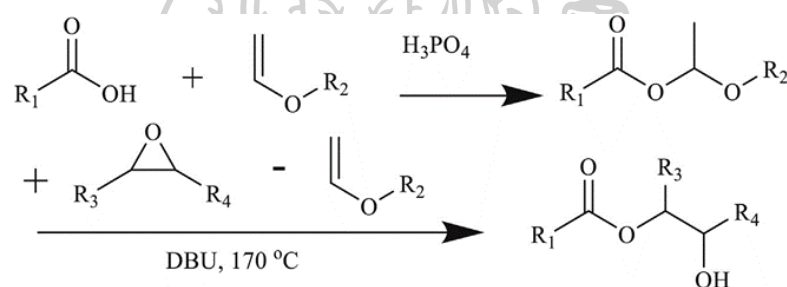
นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์ ผ่านการใช้สารเชื่อมขวาง (crosslinking agents) หรือสารทำให้แข็ง (hardeners) (เช่น เอมีน กรด และแอนไฮไดรด์) ซึ่งจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้นในน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์ โดยมีงานวิจัยอย่างหลากหลายที่ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์ ผ่านการใช้สารเชื่อมขวางหรือสารทำให้แข็ง ดังกล่าว [8]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพอกไซด์ ที่มีการใช้สารเชื่อมขวางจำพวกเอไมด์ เช่น ในการศึกษาของ Lapinte และคณะ [19] ที่สังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันลินสีดที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์ โดยใช้ไดเอมีนที่ได้จากแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่สามารถสร้างขึ้นมาทดแทนใหม่ได้เป็นสารทำให้แข็ง ซึ่งไดเอมีนดังกล่าวจะเตรียมได้จากปฏิกิริยา amidification ของ grapeseed ดังภาพที่ 2.5 ตามด้วยการ coupling ระหว่าง thiol-ene กับ cysteamine hydrochloride โดยไดเอมีนที่เตรียมได้ จะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันลินสีดที่ผ่านการออกซิไดซ์ สูงกว่าไดเอมีนที่เตรียมได้จากวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม รวมทั้งยังทำให้ได้เรซินที่มีความแข็งมากกว่าเรซินที่ใช้ไดเอมีนที่มาจากวัตถุดิบในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม



ภาพที่ 2.5 การเตรียมไดเอไมด์ผ่านปฏิกิริยา amidification ของ grapeseed [19]

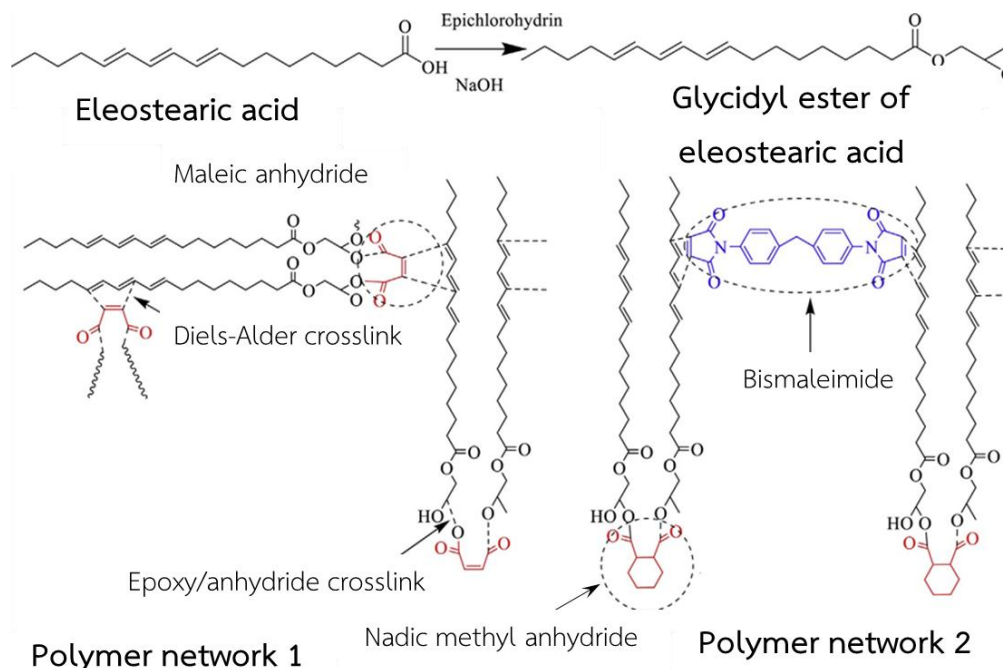
อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วว่านอกจากจะใช้เอมีนเป็นสารเชื่อมขวางหรือสารที่ทำให้แข็งแล้ว ก็ยังสามารถใช้กรดหรือแอนไฮไดรต์ในการเชื่อมขวางได้เช่นกัน โดยจากการศึกษาของ Misra และคณะ [20] ที่ใช้กรด sebacic เป็นสารทำให้แข็งในการเชื่อมขวางระหว่าง diglycidyl ether ของ BPA กับ ESO (0-30 % wt.) โดยจะพบว่าการใช้กรด sebacic เป็นสารเชื่อมขวางจะช่วยเพิ่มเอนทัลปี รวมทั้งพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้ดีกว่า เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่มีการใช้ไดเอมีนเป็นสารเชื่อมขวาง นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Sibi และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์เทอร์โมเซตจาก sucrose soyate ที่ผ่านการอีพ็อกซิไดส์ซึ่งทำการเชื่อมขวางด้วย blocked bio-based dicarboxylic acid โดยมี 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.6 โดยจะพบว่าปฏิกิริยาระหว่างกรดกับ alkyl vinyl ethers ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดต่ำ และได้ blocked carboxylic acids alkyl ซึ่งทำให้เกิดความเข้ากันได้ระหว่างกรดดังกล่าวกับสารประกอบอีพ็อกไซด์



ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยา blocking ของกรดคาร์บอกซิลิกกับ alkyl vinyl ethers และตามด้วยปฏิกิริยาระหว่าง blocked carboxylic acid กับหมู่อีพ็อกไซด์ [21]

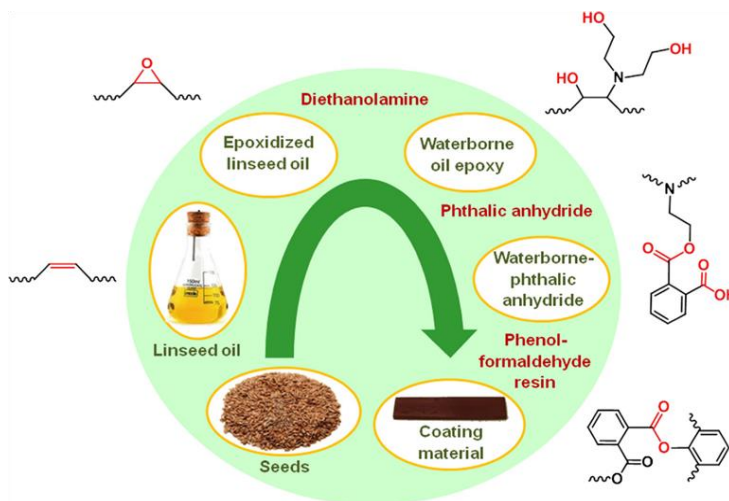
สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ โดยใช้สารเชื่อมขวางที่เป็นแอนไฮไดรต์นั้น จะคล้ายคลึงกับการสังเคราะห์พอลิเมอร์จากสารที่มีหมู่อีพ็อกไซด์ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเลียม จากงานวิจัยของ Samper และคณะ [22] ได้เตรียมวัสดุพอลิเมอร์จากน้ำมันพืชที่ผ่านการอีพ็อกซิไดส์ โดยใช้สารละลายผสมระหว่าง phthalic anhydride (PA) (17 %โมล) และ maleic anhydride (MA) (83 %โมล) เป็นสารเชื่อมขวาง โดยให้มีอัตราส่วนการผสมระหว่าง epoxidized soybean oil (ESO) และ epoxidized linseed oil (ELO) หลายอัตราส่วน พบว่า ค่า T_g และ flexural strength จะมีค่าลดลงและค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณ ESO นอกจากนี้ยังมีการศึกษาของ Liu และคณะ [23] ที่ทำการเตรียม glycidyl esters จากปฏิกิริยาระหว่างกรดเอลิโอสเตอริกซึ่งเป็นกรดไขมันในน้ำมัน tung oil กับ epichlorohydrin จากนั้นทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder ของ dienophiles และปฏิกิริยา anhydride ring-opening ดังภาพที่ 2.7 จากการศึกษาพบว่าการเกิดการเชื่อมขวางด้วย Diels-Alder crosslinking จะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า

ปฏิกิริยา anhydride ring-opening รวมทั้งสามารถเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซต เรซิน ที่ได้จากการปรับเปลี่ยนองค์ประกอบของสารเชื่อมขวางทั้งสอง



ภาพที่ 2.7 การสังเคราะห์ glycidyl ester ของกรดเอลิโอสเตียริก และการสังเคราะห์ พอลิเมอร์ด้วยแอนไฮไดรด์และ dienophiles [23]

นอกจากนี้เทอร์โมเซตเรซินที่สังเคราะห์ได้ จากน้ำมันพืชที่ผ่านการอีพอกซิไดซ์สามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวางและหลากหลาย เช่น การเตรียมสารเคลือบผิวจาก waterborne epoxidized linseed oil ดังที่แสดงในภาพที่ 2.8 โดยจะเริ่มจากการนำน้ำมันลินสีดมาผ่านการอีพอกซิไดซ์แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับ diethanolamine เพื่อผลิตเป็น waterborne oil ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งจะสามารถทำปฏิกิริยากับ phthalic anhydride ทำให้ได้เรซินที่ไม่มีกรดคาร์บอกซิลิกเป็นองค์ประกอบ ในขั้นสุดท้ายจะทำการเชื่อมขวาง (curing) สารผสมของเรซินดังกล่าว กับ phenol-formaldehyde resin [24]



ภาพที่ 2.8 การเตรียมสารเคลือบ waterbone coating material จากน้ำมันลินสีด [24]

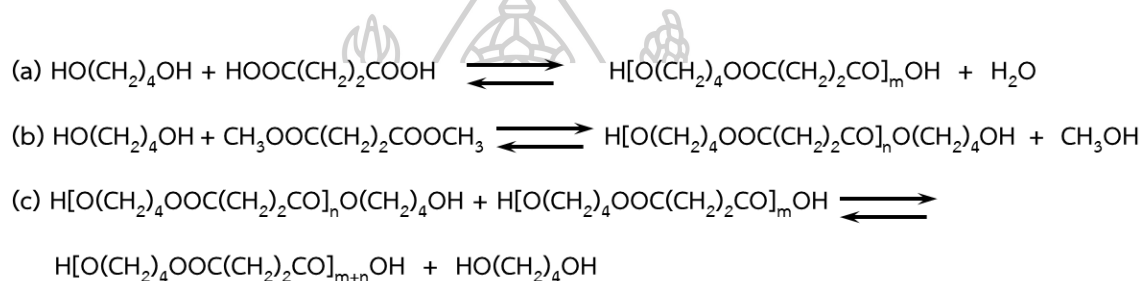
2.2 พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Poly(butylene succinate); PBS)

จากการตระหนักถึงปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน ทำให้พอลิเมอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพเข้ามามีบทบาทมากขึ้นในอุตสาหกรรมพลาสติก โดยพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเป็นพอลิ-เอสเตอร์ที่สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยจากการศึกษาที่มีมาก่อนหน้านี้ได้รายงานว่พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต สามารถย่อยสลายได้โดยใช้จุลินทรีย์ชนิด *Amycolatopsis* sp HT-6 นอกจากนี้ PBS จะมีความสามารถในการย่อยสลายทางชีวภาพดีขึ้น เมื่อย่อยสลายภายใต้สภาวะที่มีเชื้อราสายพันธุ์ WF-6 ซึ่งอยู่ในตระกูลของ *F. solani* ที่มีการเพาะเชื้อด้วยแบคทีเรียสายพันธุ์ *Stenotrophomonas maltophilia* YB-6 [25]

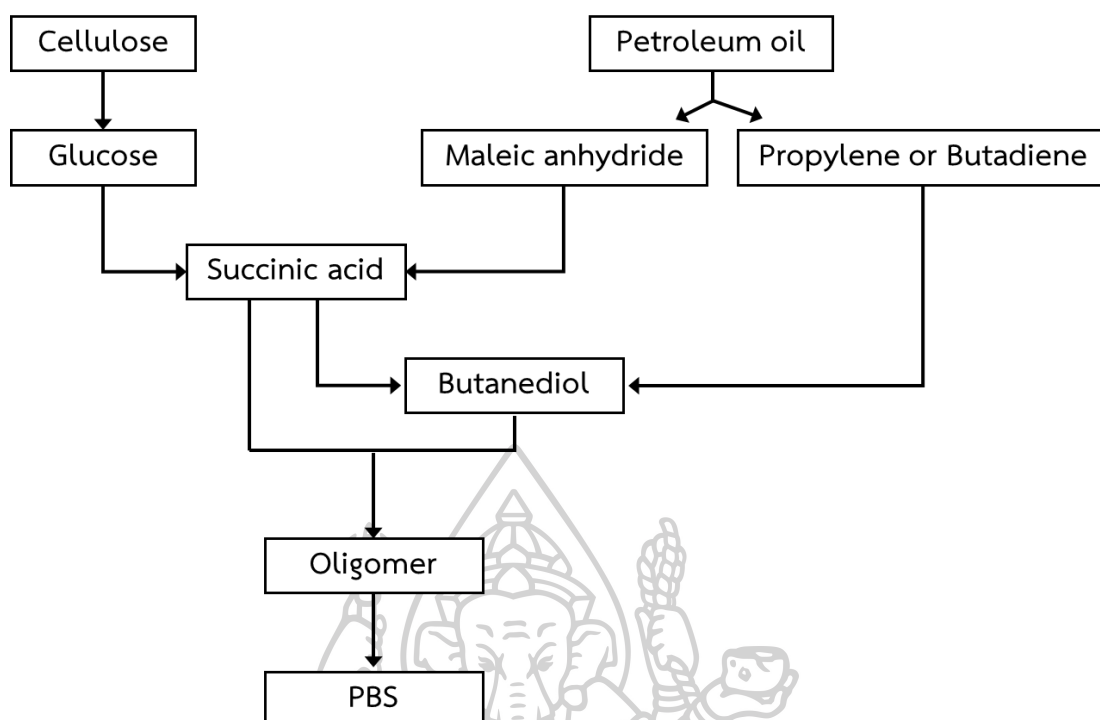
พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตหรือ PBS นั้น สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น โดยใช้มอนอเมอร์เป็น กรดซัคซินิก (succinic acid; SA) และ 1,4-butanediol (BD) ซึ่งมอนอเมอร์ทั้งสองโดยปกติแล้วจะได้มาจากแหล่งทรัพยากรฟอสซิลและมีการจัดจำหน่ายโดยทั่วไปตามท้องตลาด แต่จากการศึกษาในปัจจุบันพบว่า กรดซัคซินิก และ 1,4-butanediol (BD) ไม่เพียงแต่จะได้จากอุตสาหกรรมน้ำมันเท่านั้น แต่ยังสามารถเตรียมได้จากกระบวนการหมักอีกด้วย โดยในช่วงหลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาและทดสอบจุลินทรีย์ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้สำหรับผลิตกรดซัคซินิกด้วยกระบวนการทางชีวภาพเพื่อให้ได้ผลผลิตที่มีคุณภาพ โดยกรดซัคซินิก ที่ได้จะสามารถเปลี่ยนเป็น 1,4-butanediol ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชัน จากกระบวนการดังกล่าวทำให้สามารถผลิต PBS ในทางชีวภาพได้อย่างสมบูรณ์ [6, 25]

2.2.1 การสังเคราะห์พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต (Synthesis of PBS)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว PBS สามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น ซึ่งจะเกิดผ่านสองขั้นตอน โดยในขั้นแรกจะเป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (หรือทรานส์ - เอสเทอร์ฟิเคชัน ในกรณีที่ปฏิกิริยาเป็น dimethylsuccinate, DMS) ปฏิกิริยาจะเกิดการกำจัดน้ำ (หรือเมทานอล) ในขณะที่ขั้นที่ 2 จะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดภายใต้อุณหภูมิที่สูงขึ้นและภายใต้การลดความดัน เพื่อกำจัด 1,4-butanediol (โดยทั่วไปจะมีการใช้ไกลคอลในปริมาณที่มากเกินไปประมาณ 10-20%) จะทำให้ได้ PBS ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังแสดงในภาพที่ 2.9 โดยการสังเคราะห์ PBS จะสรุปไว้ดังภาพที่ 2.10 [6, 26] PBS ที่สังเคราะห์ได้จะมีสมบัติโดยทั่วไปตามตารางที่ 2.5



ภาพที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของการสังเคราะห์ PBS (a) Esterification ของกรดซัคซินิกและ 1,4-butanediol หรือ (b) transesterification ของ dimethyl succinate และ 1,4-butanediol เพื่อให้ได้เป็นโพลิโเมอร์. (c) โพลิโเมอร์เกิดปฏิกิริยา polycondensed ทำให้ได้ PBS resin [26]



ภาพที่ 2.10 แผนผังการสังเคราะห์ PBS [26]

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางกายภาพของ PBS และ PBSA เปรียบเทียบกับ PLA และพลาสติกบางชนิด [26]

Items	PBS					
	PLA	(Bionolle)	PBSA	PP	HDPE	LDPE
	(LACEA)	#1000	#3000	MA210		F082
Glass transition temperature (°C)	55	-32	-45	-5	-120	-120
Melting point (°C)	170-180	114	96	163	129	110
Heat distortion temperature (°C)	55	97	69	110	82	49
Tensile strength (Mpa)	66	34	19	33	28	10
Elongation at break (%)	4	560	807	415	700	300
Izod impact strength (J/m)	29	300	>400	20	40	>400
Degree of crystallinity (%)		35-45	20-30	56	69	49

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Tee และคณะ [27] ที่ทำการศึกษาการนำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการอีพอกไซด์ (epoxidized palm oil; EPO) และน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการอีพอกไซด์ (epoxidized soybean oil; ESO) มาเป็นพลาสติกไซเซอ์ให้กับพอลิแลคติกแอซิด (Poly(lactic acid)) เพื่อช่วยปรับปรุงความเหนียวและช่วยในกระบวนการหลอมของพอลิแลคติกแอซิด โดยจะทำการผสม EPO และ ESO ลงไปใน PLA ในอัตราส่วนต่าง ๆ จากนั้นทำการหลอมผสมแล้วนำไปขึ้นรูปเป็นแผ่น (sheet) เพื่อใช้ทดสอบความทนทานต่อแรงกระแทก จากการศึกษาค่าแรงบิด (torque) พบว่าให้ผลดังตารางที่ 2.6 โดยจะพบว่าเมื่อทำการเติม EPO และ ESO ลงไปจะทำให้ค่าแรงบิดของ PLA ลดลงเนื่องจาก EPO และ ESO ที่เติมลงไปจะทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอ์ ส่งผลให้เกิดการหล่อลื่นขึ้นและทำให้สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้มากขึ้น โดยจะพบว่า EPO จะมีประสิทธิภาพในการลดค่าแรงบิดและอุณหภูมิระหว่างการผสมพอลิเมอร์หลอมเหลวได้ดีกว่า และ PLA/EPO ผสมจะมีเวลาในการเข้าสู่สมดุลของค่าแรงบิดสั้นกว่า ซึ่งผลดังกล่าวอาจจะเป็นผลมาจากการที่ EPO มีความหนืดต่ำกว่า ESO นั่นเอง

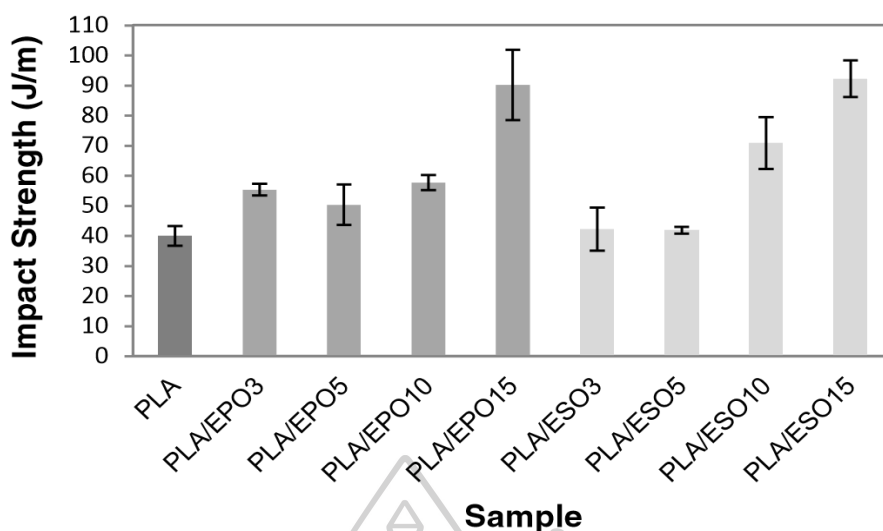
ตารางที่ 2.6 ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาค่าแรงบิด [27]

Samples	Maximum torque (Nm)	End torque (Nm)	Time from maximum torque to equilibrium torque (mm:ss)	Time from maximum torque to gelation due to plasticizer (mm:ss)
PLA	37.2	11.4	07:08	
PLA/EPO3	17.7	8.4	04:30	1:18
PLA/ESO3	18.8	9.2	05:27	0:38
PLA/EPO5	15.8	4.9	04:40	1:48
PLA/ESO5	19.8	8.7	05:19	1:04
PLA/EPO10	18.8	2.5	02:18	2:08
PLA/ESO10	21.7	7.2	04:42	1:28
PLA/EPO15	20.0	3.2	02:10	2:14
PLA/ESO15	25.2	4.4	02:10	2:24

ตารางที่ 2.6 (ต่อ) ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาค่าแรงบิด [27]

Samples	Initial stock temperature (°C)	Temperature during loading (°C)	End stock temperature (°C)
PLA	167	157	179
PLA/EPO3	167	151	179
PLA/ESO3	167	150	176
PLA/EPO5	167	140	175
PLA/ESO5	167	153	177
PLA/EPO10	167	143	170
PLA/ESO10	167	149	176
PLA/EPO15	167	138	173
PLA/ESO15	167	146	173

นอกจากนี้เมื่อศึกษาค่า impact strength ของ PLA และ PLA ที่มีการเติม EPO และ ESO เป็นพลาสติกไฮเซอรส์จะได้ผลดังภาพที่ 2.11 ซึ่งจะพบว่าเมื่อทำการเติม EPO และ ESO ลงไปใน PLA จะช่วยปรับปรุงค่า impact strength หรือความเหนียวของ PLA ซึ่งปริมาณการเติมพลาสติกไฮเซอรส์ต่ำ ๆ EPO จะช่วยปรับปรุงความเหนียวของ PLA ได้ดีกว่า ESO แต่ที่ปริมาณเติมพลาสติกไฮเซอรส์สูง ๆ ESO จะช่วยปรับปรุงความเหนียวของ PLA ได้ดีกว่า EPO



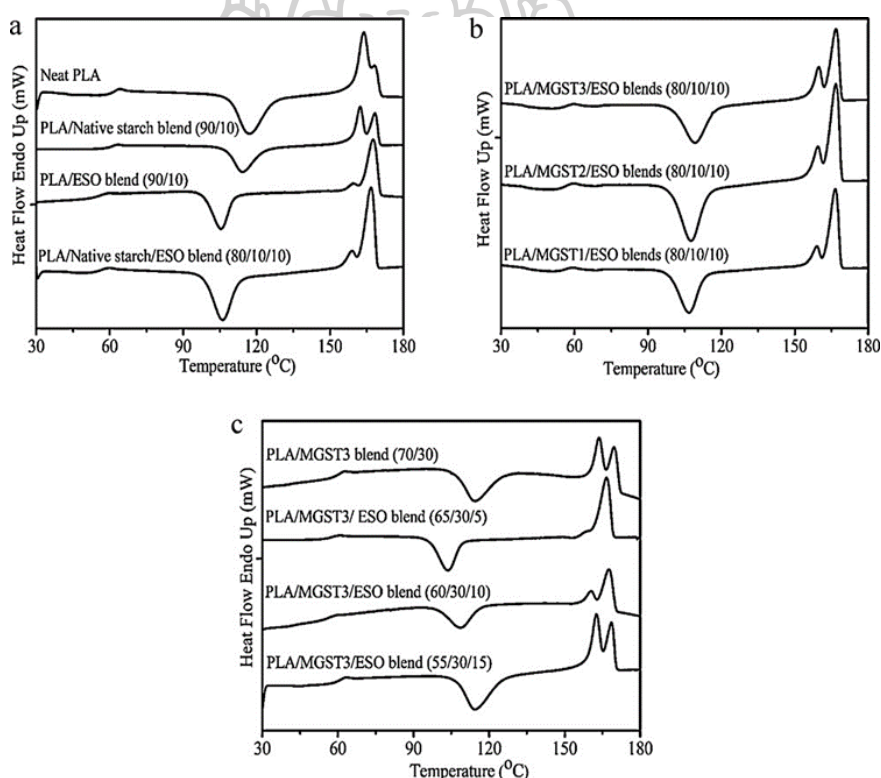
ภาพที่ 2.11 ค่า impact strength (J/m) ของ PLA และ PLA ที่มีการเติม EPO และ ESO เป็นพลาสติกไฮเซอรที่ปริมาณต่าง ๆ [27]

จากงานวิจัยของ Xiong และคณะ [28] ที่ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง poly(lactic acid) และ starch โดยใช้ไขมันถั่วเหลืองที่ผ่านการอีพอกไซด์ (epoxidized soybean oil; ESO) เป็นสารเพิ่มความเข้ากันได้ด้วยการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งในการศึกษานี้จะนำ starch มาทำการกราฟต์ด้วย maleic anhydride (MA) เพื่อช่วยเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาระหว่าง starch กับ ESO โดยในการผสมจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกไซด์ของ ESO กับหมู่ MA ของ MA-grafted starch (MGST) และ หมู่คาร์บอกซิลิกใน PLA ทำให้ในการผสมทุกอัตราส่วนจะมีความเข้ากันได้ของทุกองค์ประกอบดีขึ้น โดยจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ซึ่งผลที่ได้เป็นดังภาพที่ 2.12 จะพบว่าเมื่อทำการเติม ESO ลงไปใน PLA และ PLA/native starch blend ค่า T_g และ T_c ของ PLA จะลดลง เนื่องจาก ESO จะไปทำหน้าที่เป็นพลาสติกไฮเซอรให้กับ PLA ในขณะที่พิก T_m ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะมีค่าลดลง แสดงให้เห็นว่า ESO จะช่วยให้เกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกของ PLA สอดคล้องกับพิก T_m ของ PLA หรือ PLA/native starch ที่มีค่าสูงขึ้น

สำหรับ MA ที่กราฟต์ลงบน starch นั้น จะไม่ส่งผลให้พฤติกรรมทางความร้อนของ PLA/starch/ESO เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่จะพบการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย เมื่อทำการเพิ่มระดับการแทนที่ของ MA บน starch (DS) ซึ่งจะพบว่าค่า T_c จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และพิก T_m ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะมีค่าสูงขึ้น ซึ่งเหตุการณ์ทั้งสองนั้นเนื่องมาจากการเคลื่อนไหวของสายโซ่โมเลกุล PLA ทำได้ยากขึ้น แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเป็นพลาสติกไฮเซอรให้กับ PLA ของ ESO นั้นลดลง

เนื่องมาจากเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่าง หมู่ฟังก์ชันของ MA ที่กราฟต์อยู่บน starch กับ ESO ทำให้ ESO ไม่กระจายเข้าไปในเฟสของ PLA

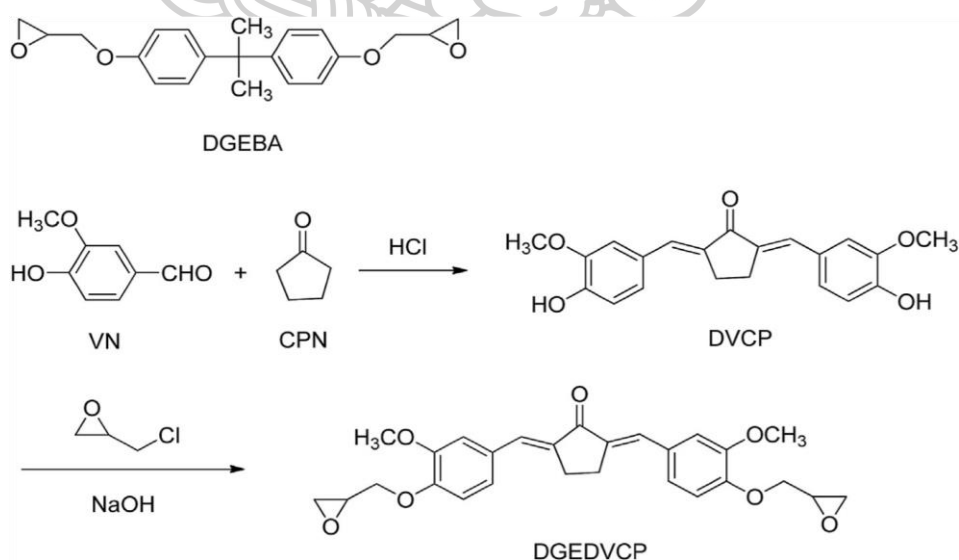
สำหรับการศึกษาการ crosslink ของการผสม PLA/MGST/ESO จะทำได้โดยทำการปรับเปลี่ยนปริมาณ ESO ที่เติมลงไปในระบบการผสม โดยจะพบว่าเมื่อทำการเติม ESO ลงไปในระบบ PLA/MGST3 ปริมาณ 5 wt.% ค่า T_g และ T_c ของ PLA จะย้ายไปยังอุณหภูมิที่ต่ำลง เมื่อเทียบกับระบบการผสม PLA/MGST3 รวมทั้งพิกัด T_m ที่อุณหภูมิสูงจะมีค่าสูงขึ้นซึ่งแสดงให้เห็นถึง plasticizing effect ของ ESO แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ ESO ลงไปจะพบว่า ESO จะสามารถเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับ PLA ได้ลดลง ส่งผลให้ค่า T_g และค่า T_c เพิ่มขึ้น ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเกิดการเชื่อมขวางหรือ crosslink ขึ้นส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลของ PLA เคลื่อนที่ได้ลดลง



ภาพที่ 2.12 DSC thermograms (a) DSC thermograms ของ plasticized neat PLA และระบบผสมระหว่าง PLA/native starch ที่ผสม 10 wt.% ESO, (b) DSC thermograms ของระบบผสม PLA/MGST/ESO (80/10/10) ที่มี DS ใน MGST ในระดับที่ต่างกัน (c) คือ DSC thermograms ของระบบผสม PLA/30 wt.% MGST3 ที่มีปริมาณ ESO ที่แตกต่างกัน [28]

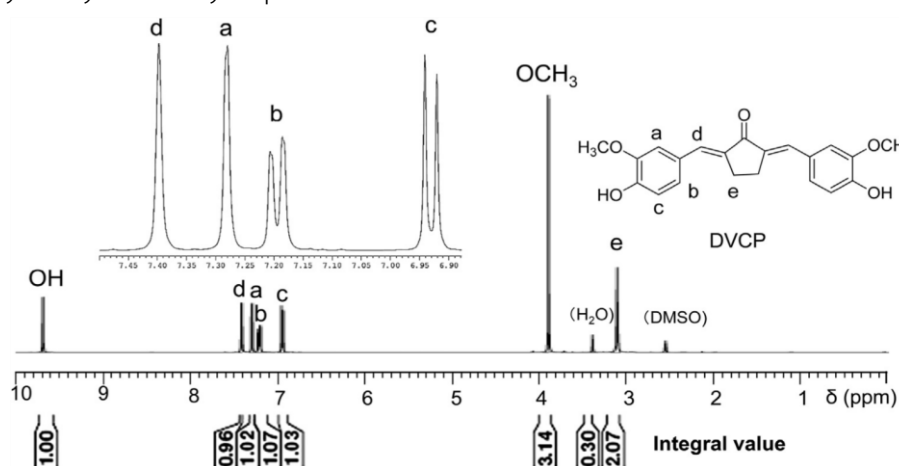
งานวิจัยของ Fourati และคณะ [4] ได้ทำการเตรียม โพลียูรีเทนที่มีโครงสร้างเป็นร่างแหจาก วัตถุดิบชีวมวล โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง epoxidized rapeseed oil (ERO) กับ isophorone diisocyanate (IPDI) ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง โดยจากการศึกษาด้วยเทคนิค FTIR เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ที่เกิดระหว่างกระบวนการเชื่อมขวาง โดยผลที่ได้พบว่า จะเกิดการเปลี่ยนแปลงหลัก ๆ แค่วงเดียวคือ จะเห็นว่าความเข้มของพีค isocyanate ลดลงตามเวลา แสดงให้เห็นว่ามีการใช้ $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ในระหว่างกระบวนการเชื่อมขวาง นอกจากนี้ยังจะพบว่ามีพีคใหม่เกิดขึ้นมาที่บริเวณเลขคลื่นซึ่งสัมพันธ์กับพีคของ $\text{C}=\text{O}$ ที่อยู่ใน ERO อาจเป็นไปได้ว่าพีคดังกล่าวจะเกี่ยวข้องกับ carbonyl stretching vibration (ใน amide I) และ N-H deformation vibration (ใน amide II) ของยูรีเทนที่เกิดขึ้น นอกจากนี้จะพบว่าพีคของ oxirane หรือ C-O-C stretching ใน oxirane ring จะลดลงเช่นกัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่าง ERO และ IPDI ที่เกี่ยวข้องกับการเปิดแหวน oxirane ด้วย isocyanate เพื่อเกิดการเชื่อมขวางด้วย carbamate linkage

จากงานวิจัยของ Shibata และคณะ [2] ที่ศึกษาการสังเคราะห์อีพ็อกซีเรซินชนิดใหม่โดยใช้วัตถุดิบจากทรัพยากรทดแทน (bio-based epoxy resin; DGEDVCP) ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้ glycidylation of 2,5-bis(4-hydroxy-3-methoxybenzylidene) cyclopentanone (DVCP) ที่เตรียมได้จาก crossed-aldol condensation ของ vanillin และ cyclopentanone ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังกล่าวแสดงดังภาพที่ 2.13

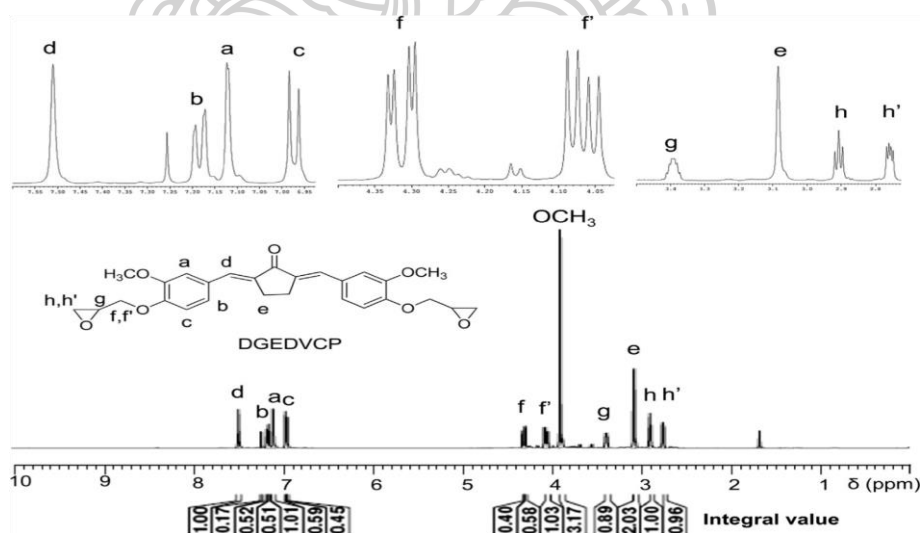


ภาพที่ 2.13 โครงสร้างทางเคมีของ DGEBA และการสังเคราะห์ DGEDVCP [2]

จากการศึกษาด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ได้ผลดังภาพที่ 2.14 และ ภาพที่ 2.15 โดยพบว่า DVCP นั้นจะมี $^1\text{H-signal}$ ของ olefinic protons ที่เกิดจากปฏิกิริยา dehydration หลังจากการเกิดปฏิกิริยา cross-aldol condensation และจะพบ $^1\text{H-signals}$ ของวงแหวนเบนซีนที่มีลักษณะเป็น broad singlet และจากการศึกษา $^1\text{H-NMR}$ spectrum ของ DGEDVCP จะช่วยยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์ DGEDVCP ผ่านการเกิด glycidylation ของ 2,5-bis(4- hydroxy-3-methoxybenzylidene) cyclopentanone (DVCP) ได้



ภาพที่ 2.14 ^1H NMR spectrum ของ DVCP ใน DMSO-d_6 [2]

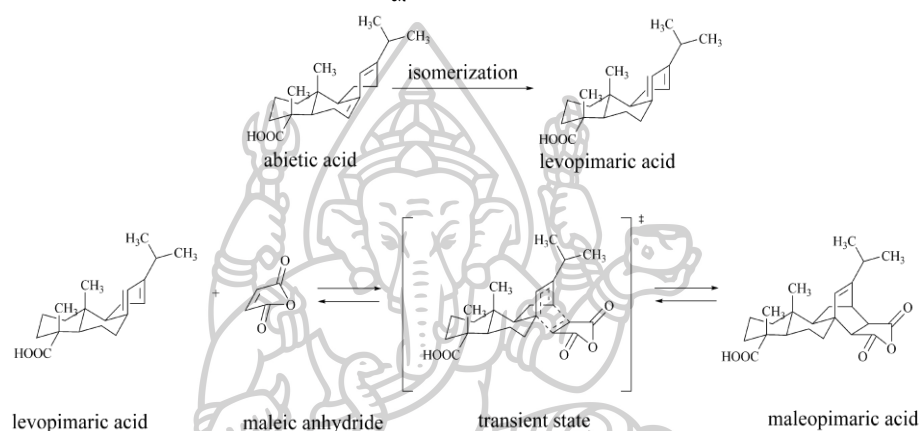


ภาพที่ 2.15 ^1H NMR spectrum ของ DGEDVCP ใน CDCl_3 [2]

และจากการศึกษาด้วยเทคนิค FT-IR จะพบพีกเอกลักษณ์ของหมู่อีพอกซี ในขณะที่จะไม่พบพีกเอกลักษณ์ O-H stretching แสดงให้เห็นว่าหมู่ phenolic hydroxyl ของ DVCP จะเกิด

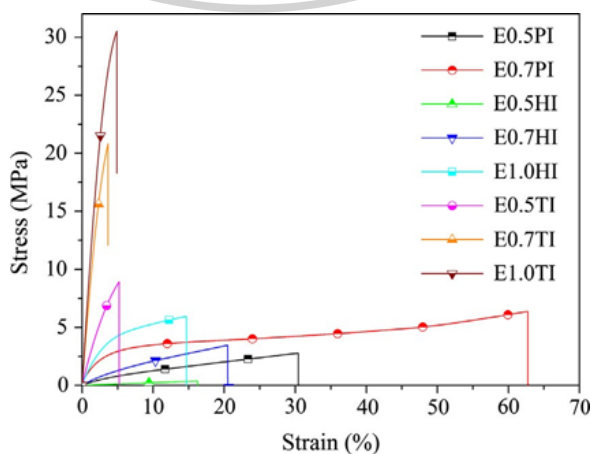
glycidylated อย่างสมบูรณ์ โดยจากการศึกษาด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ และ เทคนิค FTIR คาดว่า DGEDVCP ที่สังเคราะห์ได้จะมีสูตรโมเลกุลเป็น $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_7$

จากการศึกษาของ Chen และคณะ [5] ที่ทำการสังเคราะห์เทอร์โมเซตพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยารing-opening polymerization ของ epoxidized soybean oil และ maleopimaric acid ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ได้จากแหล่งทรัพยากรทดแทน โดยใช้ตัวเร่งเป็น 2-ethyl-4-methylimidazole ซึ่งจะทำให้การสังเคราะห์ maleopimaric acid โดยใช้ abietic acid และ maleic anhydride ที่มี p-toluene sulfonic acid เป็นตัวเร่งโดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 การสังเคราะห์ MPA [5]

จากการศึกษาสมบัติเชิงกลที่ได้แสดงดังภาพที่ 2.17 พบว่าสมบัติการดึงยึดของเทอร์โมเซตที่ทำการเชื่อมขวางโดยใช้ maleopimaric acid จะใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเชื่อมขวางด้วย cycloaliphatic ring ในขณะที่ elongation at break ของเทอร์โมเซตที่ทำการเชื่อมขวางโดยใช้ maleopimaric acid จะมีค่าสูงกว่า



ภาพที่ 2.17 สมบัติเชิงกลของเรซินที่ใช้สารเชื่อมขวางต่างชนิดกัน [5]

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง

- น้ำมันปาล์ม (palm oil, PO) เกรดสำหรับประกอบอาหาร จากบริษัท Morakot Industries Pcl. ประเทศไทย
- น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil, SO) เกรดสำหรับประกอบอาหาร จากบริษัท Thai Vegetable Oil Pcl. ประเทศไทย
- น้ำมันลินสีด (linseed oil, LO) เกรด virgin organic จากบริษัท Tropicalife Pcl. ประเทศไทย
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) เกรดวิเคราะห์ ความเข้มข้น 30% w/w จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- กรดฟอร์มิก (formic acid) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 90% จากบริษัท UNIVAR ประเทศออสเตรเลีย
- กรดซัลฟิวริก (sulfuric acid) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 98% จากบริษัท UNIVAR ประเทศออสเตรเลีย
- กรดซัคซินิก (succinic acid) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
- 1,4-butanediol เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
- titanium butoxide เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
- N,N-dimethyl-4-aminopyridine (DMAP) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมนี
- ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalein) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท LABCHEM ประเทศออสเตรเลีย
- โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide, KOH) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย
- โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (potassium hydrogen phthalate, KHP) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Loba Chemie ประเทศอินเดีย
- โทลูอีน (toluene) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 95% จากบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย

- คลอโรฟอร์ม (chloroform) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 95% จากบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย
- เอทานอล (ethanol) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 95% จากบริษัท RCL Labscan จำกัด ประเทศไทย
- น้ำกลั่น (distilled water)

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

3.2.1 เครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมและขึ้นรูปชิ้นงาน

- ตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) รุ่นเครื่อง VO200 จากบริษัท Memmert ประเทศเยอรมนี
- เครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (rotary evaporator) รุ่นเครื่อง HB/G3 จากบริษัท Heidolph ประเทศเยอรมนี
- เครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก (compression molding) รุ่นเครื่อง LP20-B จากบริษัท Labtech Engineering Company ประเทศไทย

3.2.2 เครื่องมือสำหรับทดสอบสมบัติต่าง ๆ

- เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (fourier transform spectrophotometer, FTIR) รุ่นเครื่อง VERTEX70 จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมนี
- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance, NMR) รุ่นเครื่อง ADVANCE III HD จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมนี
- เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่นเครื่อง DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เครื่องวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่นเครื่อง TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) รุ่นเครื่อง MAXima_X XRD-7000 บริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่นเครื่อง Tabletop Microscope TM3030 จากบริษัท Hitachi High-Technologies จำกัด ประเทศไทย

- เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (tensile testing machine) รุ่นเครื่อง NRI-TS500-5S จากบริษัท นรินทรอินสทรูเมนต์ จำกัด ประเทศไทย
- เครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน (rheometer) รุ่นเครื่อง ARES G2 จากบริษัท TA Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 การสังเคราะห์โพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลิโกเมอร์

3.3.1.1 การสังเคราะห์โพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

จะทำการสังเคราะห์โพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตผ่าน 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification reaction) และขั้นตอนการเกิดพอลิคอนเดนเซชัน (polycondensation) โดยในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันนั้นจะควบคุมให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง 1,4-butanediol และกรดซัคซินิก มีค่าเท่ากับ 2:3 ทำการเติมกรดซัคซินิก 1,4-butanediol แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar) และ boiling chip ลงในขวดก้นกลมขนาด 1000 ml แล้วต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ (condenser) และท่อนำแก๊สไนโตรเจน (N_2) จากนั้นไล่อากาศด้านในขวดก้นกลมด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที แล้วค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิไปยัง 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิเป็น 160 องศาเซลเซียส โดยจะทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนพร้อมกับทำการกวนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในขั้นการการเกิดพอลิคอนเดนเซชันจะทำการเติม titanium butoxide ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป แล้วทำปฏิกิริยาภายใต้สุญญากาศที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 10 มิลลิบาร์ (mbar) เป็นเวลา 10 ชั่วโมง โพลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะถูกทำให้บริสุทธิ์ โดยนำมาละลายในคลอโรฟอร์มและตกตะกอนในเอทานอล พร้อมทั้งทำการล้างตะกอนด้วยเอทานอลซ้ำ 2 ครั้ง โพลิโกเมอร์ที่ได้จะถูกทำให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำมาบรรจุลงในกล่องที่มีซิลิกาเจล (silica gel) เพื่อเก็บไว้ใช้ในการทดลองขั้นต่อไป นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์โพลิโกเมอร์ให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง 1,4-butanediol และกรดซัคซินิก ให้มีค่าเท่ากับ 4:5 และ 7:8 ตามลำดับ โพลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จาก 1,4-butanediol และกรดซัคซินิกที่อัตราส่วน 2:3, 4:5 และ 7:8 จะใช้ชื่อย่อเป็น OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 ตามลำดับ

3.3.1.2 การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์

จะคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis) โดยจะทำการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในเอทานอลซึ่งเป็นสารละลายมาตรฐานอันดับที่สองที่มีความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ (M) แล้วนำมาไตเตรต (titration) เทียบกับสารละลายมาตรฐานอันดับหนึ่งคือโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) เพื่อให้ทราบความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่แน่นอน จากนั้นนำมาไตเตรตกับตัวอย่างโอลิโกเมอร์ปริมาณ 0.1 กรัมที่ละลายอยู่ในคลอโรฟอร์ม 5 มิลลิลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ (indicator) เมื่อถึงจุดยุติจะสามารถคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้ดังสมการ [29]

$$\overline{M}_n = \frac{W_{\text{oligomer}}}{0.5 \times V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 0.001}$$

เมื่อ

W_{oligomer} คือน้ำหนักของตัวอย่างโอลิโกเมอร์ที่ใช้ในการไตเตรต (กรัม)

V_{KOH} คือปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรต (มิลลิลิตร)

N_{KOH} คือความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมล/ลิตร)

3.3.2 การสังเคราะห์น้ำมันอีพอกซีไดซ์

จะทำการสังเคราะห์น้ำมันอีพอกซีไดซ์ (epoxidized oil) จากน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีดผ่านการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation) ของหมู่ที่ไม่อิ่มตัวในกรดไขมัน (unsaturated fatty acid) ที่เป็นองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) โดยเติมน้ำมัน 400 กรัม ไทลูอิน 200 กรัม กรดฟอร์มิก 47.2 กรัม และกรดซัลฟิวริก 2 มิลลิลิตร ลงในขวดก้นกลม ขนาด 2,000 มิลลิลิตร ที่มีการต่อเข้ากับชุดคอนเดนเซอร์ และกรวยหยดแบบปรับความดัน (pressure equalizing dropping funnel) ทำการให้ความร้อนแก่สารผสมที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พร้อมทำการกวนอย่างต่อเนื่อง จากนั้นค่อย ๆ หยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 334.8 กรัม ลงไปอย่างช้า ๆ ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการแยกน้ำมันออกมาโดยใช้กรวยแยก แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำมันอีพอกซีไดซ์มี pH เท่ากับ 7 จากนั้นทำการกำจัดน้ำและตัวทำละลายที่หลงเหลืออยู่ โดยการระเหยออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (rotary evaporator) จะได้น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ที่ใช้ในการทดลองขั้นต่อไป

3.3.3 การศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal curing) ของเรซิน จากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

ทำการศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลโดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยี ชนิดจานหมุน แบบ cone and plate (cone and plate rheometer) ซึ่งจะนำน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ โอลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ N,N-dimethyl-4-aminopyridine ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการผสมก่อน (pre-mixing) ในขวดก้นกลมที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นเทลงบนแม่พิมพ์รูปร่างกลมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร นำตัวอย่างที่ได้มาทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน [ARES G2, TA Instrument, America] ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส โดยใช้ความถี่ที่ 40 rad/s และ %strain คงที่ที่ 50 % โดยจะทำการวัดค่า Storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา ซึ่งอัตราส่วนระหว่างโอลิโกเมอร์และน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ที่ใช้แสดงดังตารางที่ 3.1 โดยมีการเติม N,N-dimethyl-4-aminopyridine ที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2% โดยน้ำหนัก

โดยระดับของการเชื่อมขวาง (degree of curing) และอัตราของการเชื่อมขวาง (curing rate) สามารถคำนวณได้ตามวิธีของ Sun [30] ดังสมการ

$$r = \frac{d\alpha}{dt}$$

$$\alpha = \frac{G'_t}{G'_{max}}$$

เมื่อ r คืออัตราการเชื่อมขวาง (curing rate)

α คือระดับการเชื่อมขวาง (degree of curing)

G'_t คือค่า Storage modulus ที่เวลาใด ๆ

G'_{max} คือค่า Storage modulus ของระบบที่ศึกษา

ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วนระหว่างโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์

ชื่อย่อ	โอลิโกเมอร์	ชนิดน้ำมัน อีพ็อกซีไดซ์	โอลิโกเมอร์ ของพอลิบิว - ทิลีนซัคซิเนต (%wt)	น้ำมัน อีพ็อกซี - ไดซ์ (%wt)	-COOH (mol)	-C-O-C- (mol)
EPO23	OPBS23	palm oil	60	40	5	1
EPO45	OPBS45	palm oil	60	40	2.5	1
EPO78	OPBS78	palm oil	60	40	2	1
ESO23	OPBS23	soybean oil	60	40	2	1
ESO45	OPBS45	soybean oil	60	40	1	1
ESO78	OPBS78	soybean oil	60	40	0.8	1
ELO23	OPBS23	linseed oil	60	40	1.4	1
ELO45	OPBS45	linseed oil	60	40	0.8	1
ELO78	OPBS78	linseed oil	60	40	0.6	1
ELO23(1:1)	OPBS23	linseed oil	52	48	1	1
ELO45(1:1)	OPBS45	linseed oil	66	34	1	1
ELO78(1:1)	OPBS78	linseed oil	70	30	1	1

3.3.4 การขึ้นรูปเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

นำน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ N,N-dimethyl-4-aminopyridine ในอัตราส่วนที่ใช้ในการศึกษาใส่ลงในขวดก้นกลมปริมาตร 500 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปผสมก่อน (premixing) ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 160 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางบางส่วนที่ทำให้ storage modulus มีค่าเท่ากับ 10% แต่ตัวอย่างที่ใช้ น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์นั้นจะใช้เวลา 10 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาแล้วนำสารผสมเทลงบนแม่พิมพ์ขนาด 300 x 200 x 0.5 ลูกบาศก์มิลลิเมตร ที่รองด้วยแผ่นเทฟลอน (teflon) ปริมาณ 30 กรัม จากนั้นทำการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ภายในเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก [LP20-B, Labtech Engineering Company, Thailand] โดยใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการหลอม 50 วินาที ระยะเวลาในไล่อากาศ 50 วินาที ทำซ้ำ 2 รอบ ระยะเวลาในการกดอัด 2 ชั่วโมงสำหรับเรซินจากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ ระยะเวลาในการกดอัด 40 นาทีสำหรับเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ และใช้เวลาในการหล่อเย็น 10 นาที ทำให้ได้แผ่นซีทเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิ - บิวทิลีนซัคซิเนต

3.3.5 การทดสอบและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ โอลิโกเมอร์ของพอลิ - บิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินที่ได้

3.3.5.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมี

นำโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เรซิน และ KBr มาอบไล่ความชื้น จากนั้นนำตัวอย่างที่ใช้ศึกษามาผสมกับ KBr ในอัตราส่วนตัวอย่างต่อ KBr เป็น 1:9 แล้วนำไปกดอัดด้วยแท่นอัดไฮดรอลิกให้มีลักษณะเป็นแผ่นกลมบาง แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง FTIR [VERTEX70, BRUKER, Germany] ที่ช่วงเลขคลื่น 3900–400 cm^{-1} จำนวนสแกน 32 สแกน

3.3.5.2 การวัดสัดส่วนที่เป็นเจล

จะทำการวัดสัดส่วนที่เป็นเจล (gel fraction) ตามวิธีของ Ding และคณะ [31] โดยเริ่มจากตัดชิ้นงานเรซินให้มีขนาด 2 x 2 ตารางเซนติเมตร แล้วทำการชั่งน้ำหนัก นำชิ้นงานเรซินไปใส่ในถุงตะแกรงที่ทราบน้ำหนัก แล้วนำไปจุ่มในคลอโรฟอร์มที่บรรจุอยู่ในขวดที่มีฝาปิด ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องพร้อมกับทำการกวนด้วยแท่งแม่เหล็กกวนสารเบา ๆ เป็นเวลา 1 สัปดาห์ จากนั้นนำส่วนที่ไม่ละลายไปอบให้แห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้วนำตัวอย่างแห้งไปชั่งน้ำหนัก โดยสัดส่วนที่เป็นเจลจะคำนวณได้จาก

$$\text{Gel fraction (\%)} = \frac{W_t}{W_i} \times 100$$

เมื่อ W_t น้ำหนักแห้งของส่วนที่ไม่ละลายในชิ้นงานเรซิน

W_i น้ำหนักเริ่มต้นของชิ้นงานเรซิน

3.3.5.3 ศึกษาสมบัติทางความร้อน

นำตัวอย่างที่ศึกษามาบรรจุลงในถาดบรรจุอลูมิเนียม (alumina pan) ปริมาณ 7-10 มิลลิกรัม แล้วนำมาศึกษาด้วยเครื่อง DSC [DSC1, Mettler Toledo, Switzerland] แบบอุณหภูมิไม่คงที่ (temperature scan) ในโหมดให้ความร้อน-เย็นตัว-ให้ความร้อน (heat-cool-heat) ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในขั้นแรกให้อุณหภูมิคงอยู่ที่ -40 องศาเซลเซียส 1 นาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วคงที่อุณหภูมิดังกล่าว 1 นาที จากนั้นขั้นที่ 2 เป็นการลดอุณหภูมิจาก 120 องศาเซลเซียสไปยัง -40 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความเย็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นคงที่อุณหภูมิดังกล่าว 1 นาที ในขั้นที่ 3 ทำการเพิ่มอุณหภูมิจาก -40 องศาเซลเซียส ไปยังอุณหภูมิจาก 120 องศาเซลเซียสด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.3.5.4 ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อน

ทำการชั่งตัวอย่างที่ศึกษา 7-10 มิลลิกรัมใส่ลงในถ้วยเซรามิก (crucible pan) แล้วนำไปทดสอบด้วยเครื่อง TGA [TGA/DCS1, Mettler Toledo, Switzerland] โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 30-600 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยในขั้นแรกทำการคงอุณหภูมิที่ 30 องศาเซลเซียส 1 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปยัง 600 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาทีแล้วทำการคงไว้ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 1 นาที

3.3.5.5 ศึกษาความเป็นผลึก

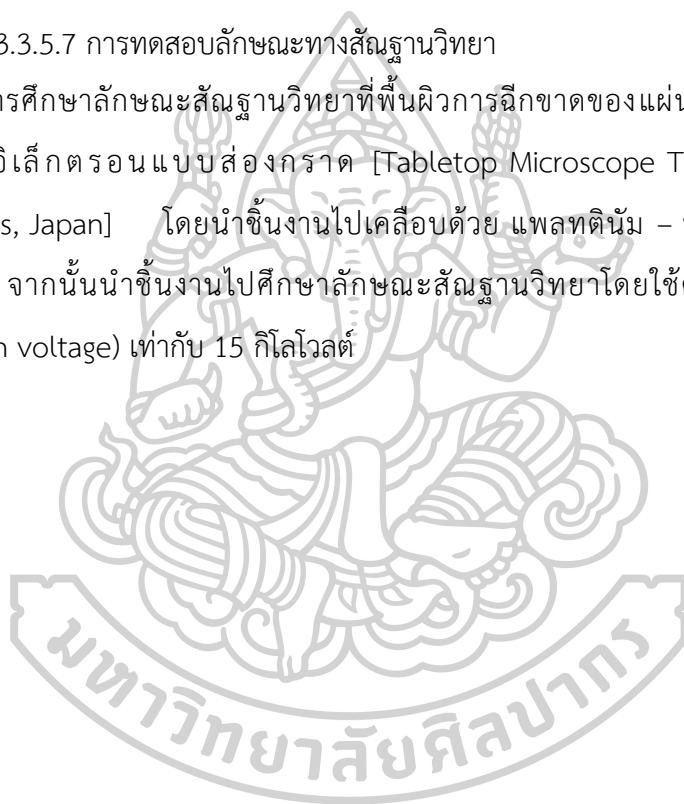
สำหรับตัวอย่างที่เป็นผงจะบรรจุตัวอย่างลงในแท่นบรรจุตัวแล้วทำการอัดให้แน่น แต่สำหรับตัวอย่างที่เป็นฟิล์มจะตัดชิ้นงานเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้าที่มีความกว้าง 2.5 เซนติเมตร ความยาว 3 เซนติเมตร จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมไว้ไปทดสอบด้วย เครื่อง XRD [MAXima_X XRD-7000, Shimadzu, Japan] ที่มีแหล่งกำเนิดแสง X-ray เป็น Copper $K\alpha$ ที่มีความยาวคลื่น 1.5418 Å° โดยใช้ความต่างศักย์ (voltage) 30.0 kV กระแส (current) 20.0 mA และใช้มุม 2theta ตั้งแต่ 5 ถึง 40 องศา ด้วยความเร็วในการสแกนเป็น 2 องศา/นาที

3.3.5.6 การทดสอบสมบัติการดึงยึด

ทำการทดสอบสมบัติการดึงยึด ด้วยเครื่องทดสอบการดึงยึด [NRI-TS500-5S, Narin Instrument, Thailand] ตามมาตรฐาน ASTM D882 ทำการเตรียมตัวอย่างที่ใช้ทดสอบโดยตัดแผ่นซีทเรซินให้มีขนาด 1×6 ตารางนิ้ว ทำการวัดความหนาฟิล์ม 5 จุด แล้วหาค่าเฉลี่ย นำชิ้นงานที่เตรียมได้ไปทดสอบโดยใช้แรงดึง (load cell) ขนาด 5 กิโลนิวตัน ระยะห่างระหว่าง grip เท่ากับ 4 นิ้ว และใช้อัตราการดึง 5 มิลลิเมตรต่อนาที โดยใช้ชิ้นงานในการทดสอบตัวอย่างละ 10 ชิ้น

3.3.5.7 การทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ทำการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาที่พื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทเรซิน โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [Tabletop Microscope TM3030, Hitachi High-Technologies, Japan] โดยนำชิ้นงานไปเคลือบด้วย แพลทตินัม – ทอง ด้วยกระบวนการ sputtering จากนั้นนำชิ้นงานไปศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้ค่าความเร่งศักย์ไฟฟ้า (acceleration voltage) เท่ากับ 15 กิโลโวลต์



บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมเทอร์โมเซตเรซินจากน้ำมันพืชที่ออกซิไดซ์ กับโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต โดยใช้ N,N-dimethyl-4-aminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งทั้งชนิดของน้ำมันและความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์จะส่งผลกระทบต่อสมบัติของเรซินที่ได้ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้น้ำมันพืช 3 ชนิดประกอบไปด้วย น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด และจะใช้โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีความยาวสายโซ่ต่างกัน ซึ่งมีการควบคุมความยาวสายโซ่ผ่านการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งก็คือ 1,4-butanediol และกรดซัคซินิก โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน 1,4-butanediol ต่อกรดซัคซินิก เป็น 2:3, 4:5 และ 7:8 ซึ่งในงานวิจัยนี้จะแบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ตอนคือ

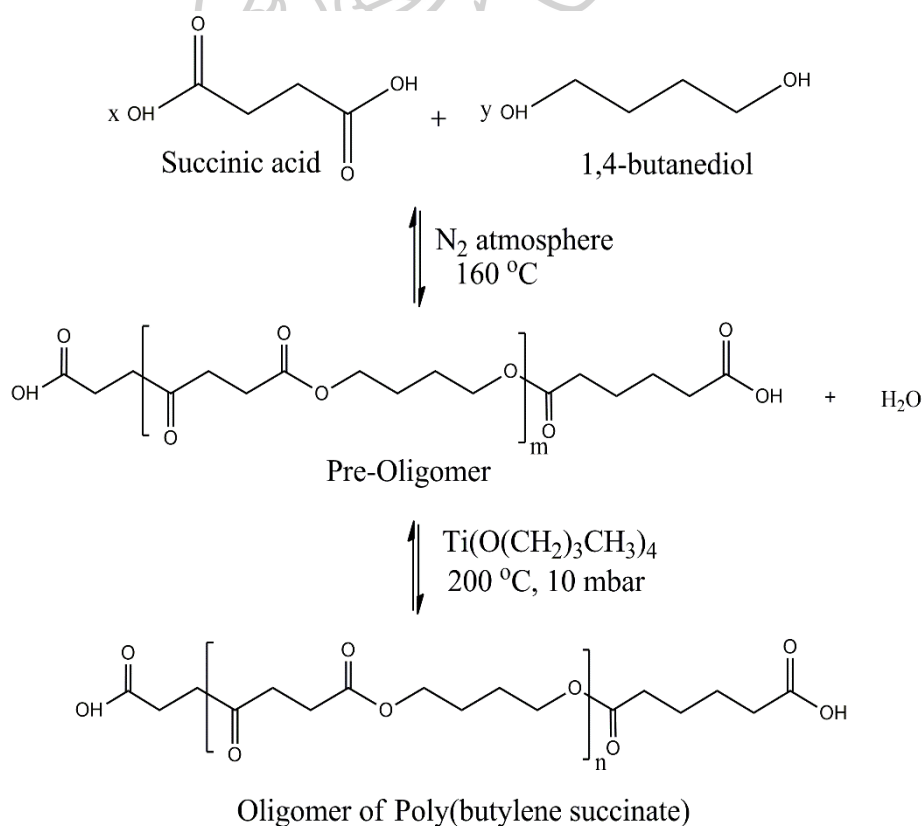
ตอนที่ 1 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและการพิสูจน์เอกลักษณ์โอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ตอนที่ 2 การสังเคราะห์น้ำมันอีพ็อกไซด์ และการพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันอีพ็อกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

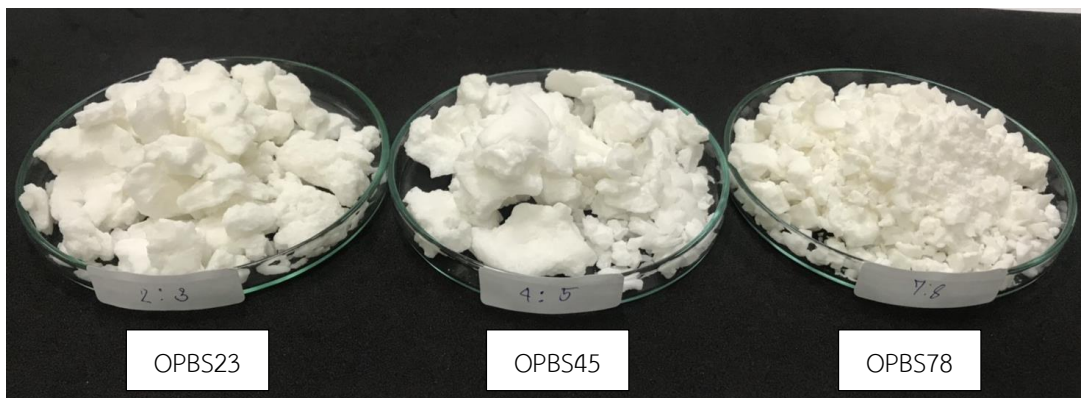
ตอนที่ 3 ศึกษาอิทธิพลของชนิดน้ำมันและผลของความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินที่ส่งผลกระทบต่อ พฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สมบัติทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

4.1 การสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิবিທີลีนซัคซินेटและการพิสูจน์เอกลักษณ์โอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

โอลิโกเมอร์ของพอลิবিທີลีนซัคซินेटที่มีหมู่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้างเป็นกรด (dicarboxylic) สามารถเตรียมผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และโพลิคอนเดนเซชันของกรดซัคซินิกและ 1,4-butanediol โดยใช้ titanium butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.1 ซึ่งโอลิโกเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว ดังภาพที่ 4.2 และเมื่อนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์ที่ได้ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis) ได้ผลดังตารางที่ 4.1 จะพบว่าเมื่อปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง 1,4-butanediol ต่อกรดซัคซินิก เป็น 2:3, 4:5 และ 7:8 จะทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 435, 773 และ 978 กรัมต่อโมล ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่าง 1,4-butanediol ต่อกรดซัคซินิกเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ได้โอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่เพิ่มขึ้นนั่นเอง โดยปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต และตัวอย่างการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของ OPBS ที่สังเคราะห์ได้จะแสดงดังภาคผนวก ก.1 และ ภาคผนวก ข.1 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและโพลิคอนเดนเซชันของกรดซัคซินิก และ 1,4-butanediol



ภาพที่ 4.2 photo image ของโพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่สังเคราะห์ได้

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของโพลิโกเมอร์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis)

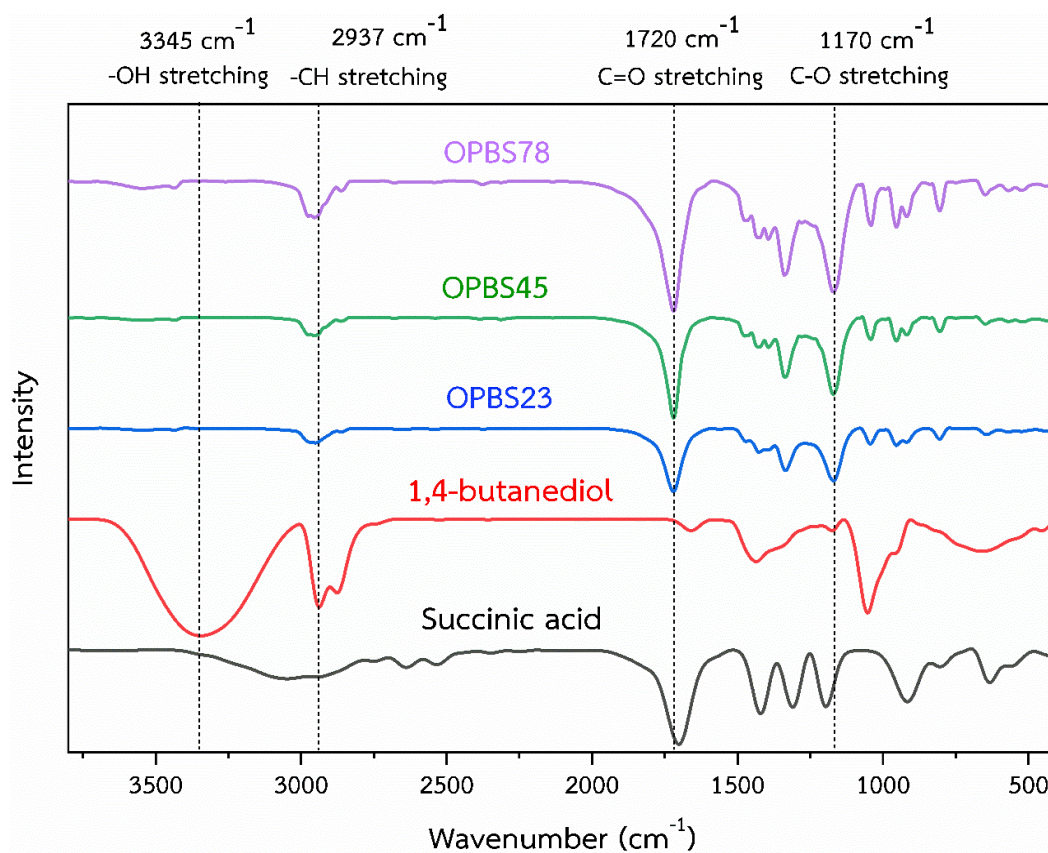
	ตัวอย่าง		
	OPBS23	OPBS45	OPBS78
$\overline{M}_n$ (g/mol)	435	773	978
$\frac{\overline{M}_n}{\text{MW. of repeating unit}}$	1.8	3.8	5.0

เมื่อนำโพลิโกเมอร์มาวิเคราะห์ทางเคมีจะได้ FTIR spectra ดังภาพที่ 4.3 จาก FTIR spectrum ของกรดซัคซินิค แสดงพีคเอกลักษณ์ที่เลขคลื่น 3048 cm^{-1} , 1701 cm^{-1} และ 1196 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching, C=O stretching และ C-O stretching ของกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ตามลำดับ

เมื่อพิจารณา FTIR spectrum ของ 1,4-butanediol จะพบพีคเอกลักษณ์ที่สำคัญที่เลขคลื่นต่าง ๆ คือ ที่เลขคลื่น 3345 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching ในแอลกอฮอล์ (alcohol) พบพีคที่เลขคลื่น 2937 cm^{-1} และ 1495 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-H stretching และ C-H bending ในอัลเคน (alkane) ตามลำดับ และจะพบการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O stretching ในแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ (primary alcohol) ที่เลขคลื่น 1053 cm^{-1}

เมื่อพิจารณา FTIR spectra ของโพลิโกเมอร์ทั้งสามความยาวสายโซ่คือ OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 พบว่ามี FTIR spectrum ที่คล้ายคลึงกัน โดยจะพบพีคเอกลักษณ์ที่แสดงถึงการสั่นของ

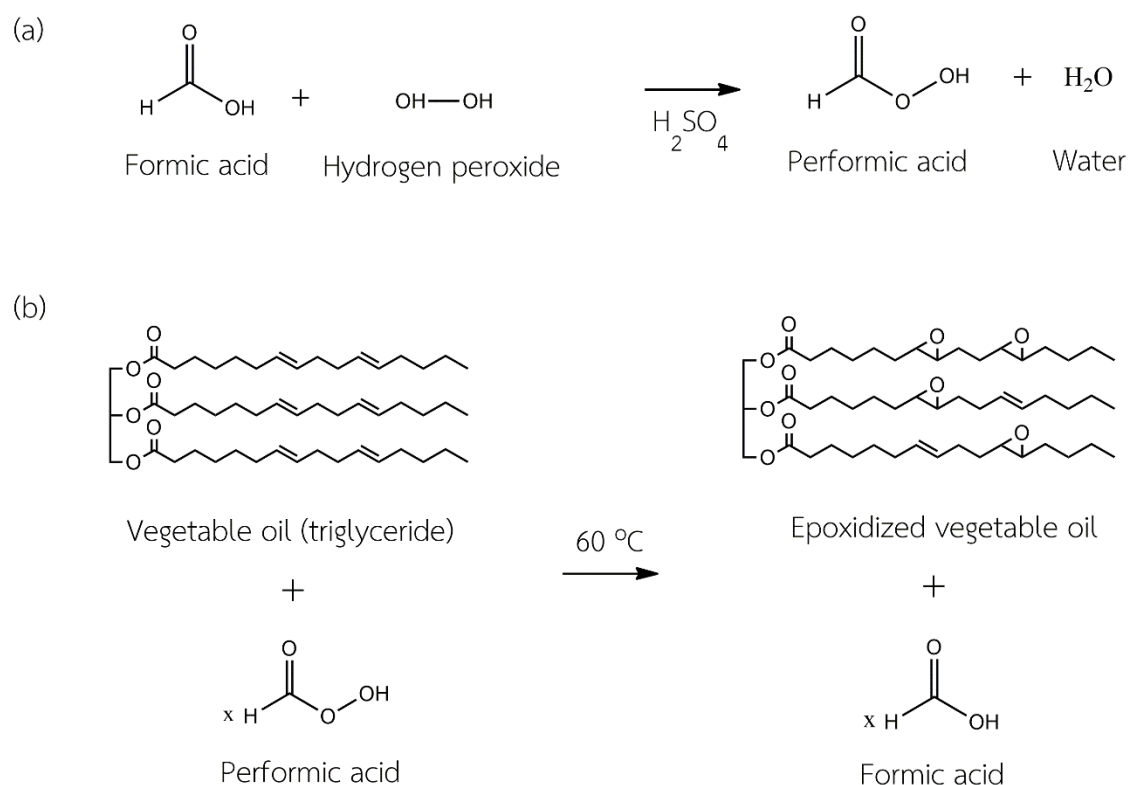
หมู่ฟังก์ชัน C=O stretching และ C-O stretching ของเอสเทอร์ (ester) ที่เลขคลื่น 1720 cm^{-1} และ 1170 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งจะช่วยยืนยันถึงการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่าง กรดซัคซินิกและ 1,4-butanediol ได้ นอกจากนี้จะพบว่าความเข้มของพีค (intensity) -OH stretching ในแอลกอฮอล์ที่เป็นพีคเอกลักษณ์ของ 1,4-butanediol และ พีค -OH stretching ใน กรดคาร์บอกซิลิก ที่เป็นพีคเอกลักษณ์ของกรดซัคซินิก มีความเข้มพีคลดลงซึ่งช่วยยืนยันได้ถึง ความสำเร็จในการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตได้



ภาพที่ 4.3 FTIR spectrum ของกรดซัคซินิก, 1,4-butanediol และโอลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

4.2 การสังเคราะห์น้ำมันอีพอกไซด์และการพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันอีพอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

น้ำมันพืชอีพอกไซด์ จะถูกสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ที่ประกอบไปด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) กับกรดเปอร์ฟอร์มิก (performic) โดยพันธะคู่ในกรดไขมันนั้นจะถูกเปลี่ยนไปเป็นหมู่อีพอกไซด์ (epoxide group) ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (epoxidation reaction) โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.3



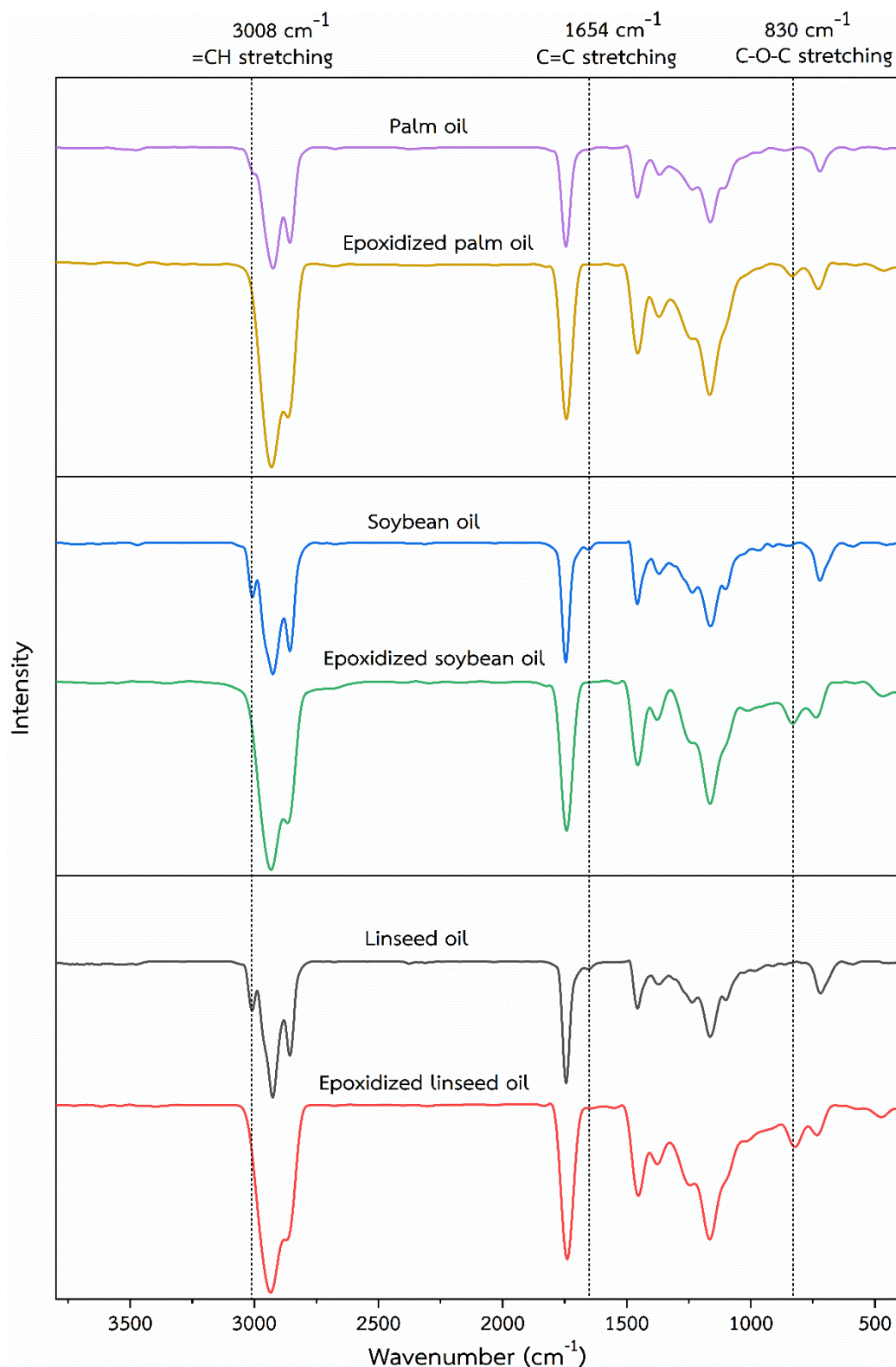
ภาพที่ 4.4 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์น้ำมันอีพอกไซด์ (a) การเกิดเปอร์ฟอร์มิก และ (b) การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน

โดยในงานวิจัยนี้ จะทำการสังเคราะห์น้ำมันอีพอกไซด์จากน้ำมันพืช 3 ชนิด คือน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด ซึ่งน้ำมันพืชทั้ง 3 ชนิดจะมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวแตกต่างกัน

เมื่อนำน้ำมันอีพอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาทำการศึกษาทางเคมี ด้วยเทคนิค FTIR จะได้ FTIR spectra ดังภาพที่ 4.5 โดยเมื่อพิจารณา FTIR spectra ของน้ำมันพืชทั้ง 3 ชนิดทั้งน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีดจะพบพิกเอกลักษณ์ที่คล้ายคลึงกันคือ จะพบพิกที่เลขคลื่น 3008 cm^{-1} , 1654 cm^{-1} และ 720 cm^{-1} สัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน $=\text{CH}$, $\text{C}=\text{C}$, และ cis-

CH=CH ตามลำดับ แต่เมื่อพิจารณา FTIR spectra ของน้ำมันปาล์มอีพอกไซด์ น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์ และน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ จะพบว่าพีคเอกลักษณ์ดังกล่าวหายไป แต่จะพบพีคเอกลักษณ์ใหม่ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 832 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O-C ใน oxirane ring ซึ่งจะช่วยยืนยันได้ถึงการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ที่ตำแหน่งพันธะคู่ในกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวให้กลายเป็นหมู่อีพอกไซด์ โดยจากงานวิจัยของ Gamage และคณะ [32] ที่ทำการศึกษาการเกิดอีพอกซิเดชันของน้ำมันพืชบางชนิดด้วยเปอร์ฟอร์มิก ก็แสดงผลที่สอดคล้องกันคือจะพบว่า น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวแสดงพีคเอกลักษณ์ของ =CH ที่เลขคลื่น 3010 cm^{-1} และพีคดังกล่าวจะหายไปเมื่อผ่านกระบวนการอีพอกซิไดซ์ แต่จะพบพีคใหม่ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ $820\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ แทน ซึ่งสัมพันธ์กันกับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O-C ใน *cis*-epoxides



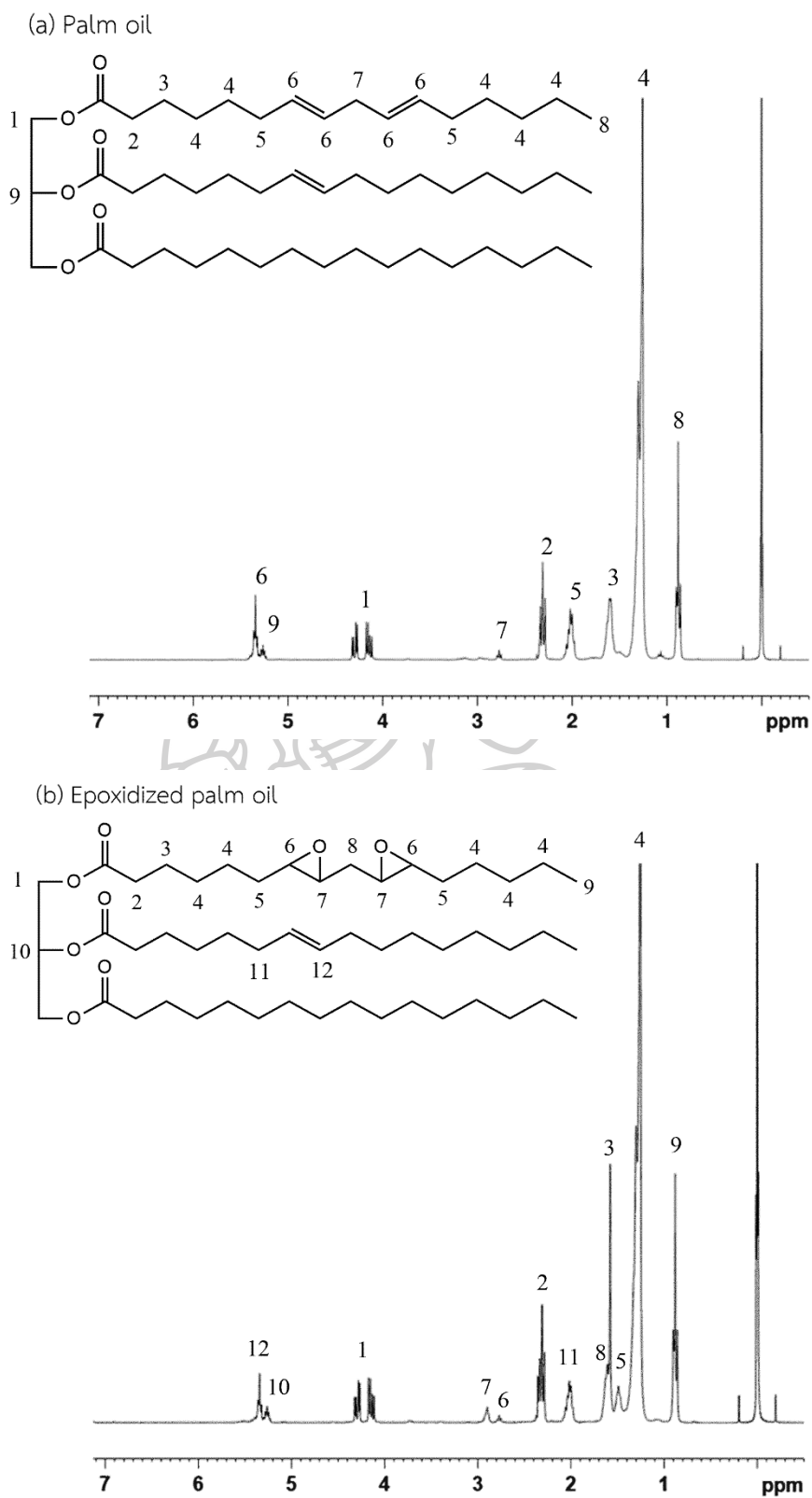


ภาพที่ 4.5 FTIR spectra ของน้ำมันปาล์ม, น้ำมันปาล์มอีพอกไซด์, น้ำมันถั่วเหลือง, น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์, น้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

นอกจากนี้ จะทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของน้ำมัน และน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์เพิ่มเติม ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์แบบโปรตอน ($^1\text{H-NMR}$) ซึ่งจะได้ $^1\text{H-NMR}$ spectra ดังภาพที่ 4.6 โดย chemical shift และโครงสร้างที่เกี่ยวข้องที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra จะถูกสรุปไว้ดังตารางที่ 4.3

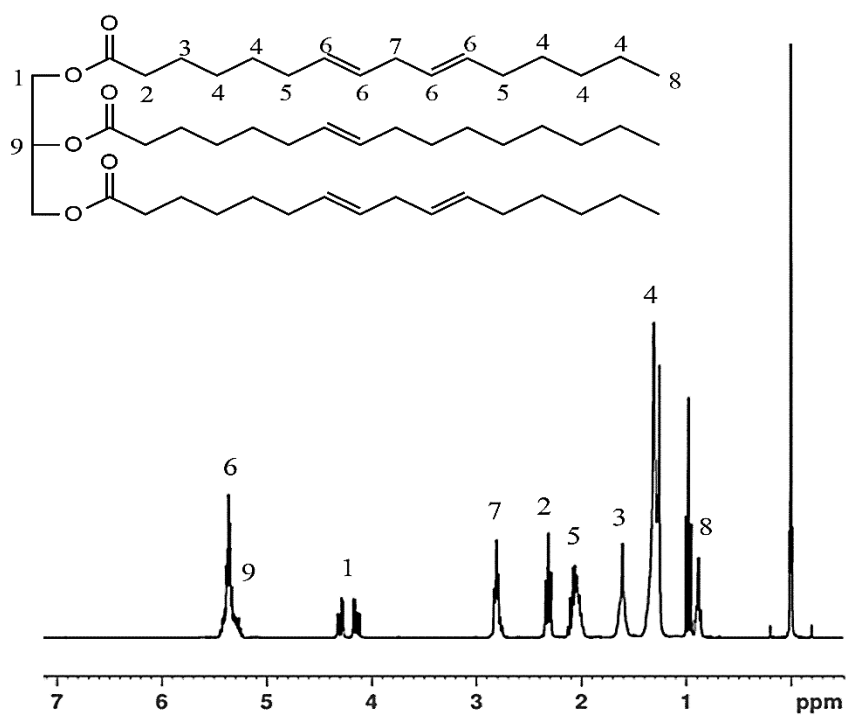
จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันพืชทั้ง 3 ชนิดคือ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด จะมีลักษณะที่คล้ายคลึงกันคือ จะพบการเรโซแนนซ์ (resonance) ที่ chemical shift เท่ากับ 2.1 ppm, 2.8 ppm, และ 5.3 ppm ซึ่งสอดคล้องกับการเรโซแนนซ์ของอัลลิลโปรตอน (allyl proton) ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) เมทิลีนโปรตอน (methylene proton) ระหว่างสองพันธะคู่ ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) และไวนิลโปรตอน (vinyl proton) ($-\text{CH}=\text{CH}-$) ตามลำดับ นอกจากนี้ ยังพบการเรโซแนนซ์ของ เมทิลีนโปรตอน (methylene proton) ในตำแหน่งอัลฟาของหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) ที่ chemical shift เท่ากับ 4.1–4.4 ppm อีกทั้งยังพบการเรโซแนนซ์ของ เมทิลีนโปรตอนบนสายโซ่หลักของกลีเซอรอล ($-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$) ที่ตำแหน่ง chemical shift 5.3 ppm

เมื่อนำน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีดที่ผ่านการอีพ็อกซิไดซ์มาศึกษาด้วยเทคนิค นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์แบบโปรตอน จะพบว่าน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ทั้ง 3 ชนิดมี chemical shift ที่คล้ายคลึงกัน แต่จะแตกต่างจากน้ำมันพืชเดิมก่อนการเกิดอีพ็อกซิเดชัน โดยจะพบว่าในน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ความเข้มของพีคที่ chemical shift เท่ากับ 5.3 ppm มีความเข้มพีคลดลง ซึ่งการเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งดังกล่าวเกี่ยวข้องกับ การเรโซแนนซ์ของไวนิลโปรตอน ($-\text{CH}=\text{CH}-$) นอกจากนี้ในน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ยังพบการเรโซแนนซ์ใหม่ที่ chemical shift เท่ากับ 1.5 ppm, 1.7 ppm, 2.9 ppm และ 3.1 ppm ซึ่งเกี่ยวข้องกับการเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่ตำแหน่งเบต้าของหมู่อีพอกไซด์ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) เมทิลโปรตอนระหว่างหมู่อีพอกไซด์สองหมู่ ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) และโปรตอนของหมู่อีพอกไซด์ ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) ตามลำดับ ซึ่งการเกิดเรโซแนนซ์ใหม่ที่ตำแหน่ง chemical shift ต่าง ๆ เหล่านี้จะช่วยยืนยันได้ว่าสามารถสังเคราะห์น้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ได้สำเร็จ

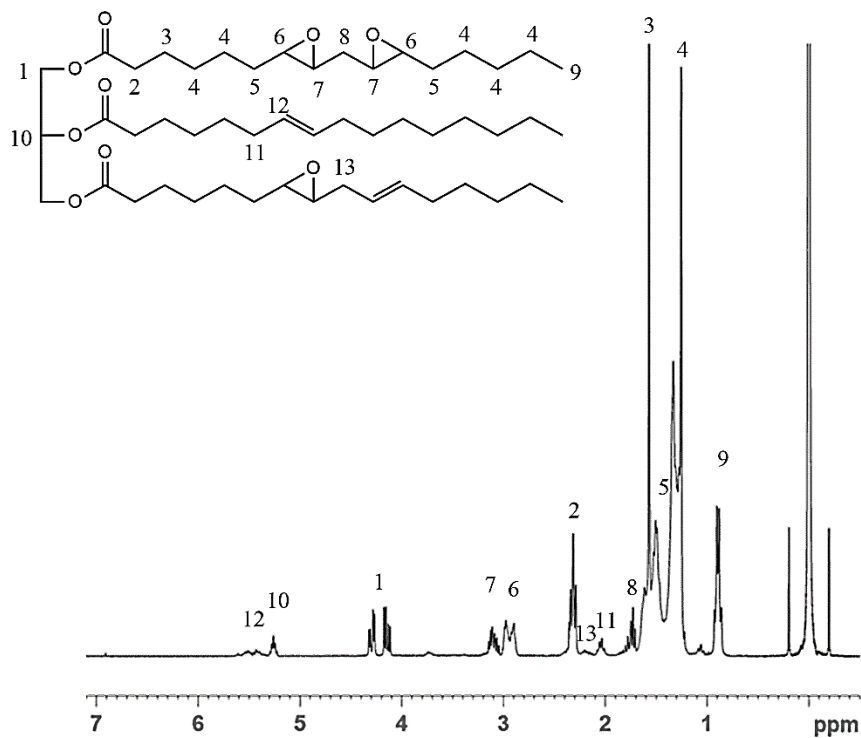


ภาพที่ 4.6 ^1H -NMR spectra ของ (a) น้ำมันปาล์ม, (b) น้ำมันปาล์มอีพอกไซด์, (c) น้ำมันถั่วเหลือง, (d) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์, (e) น้ำมันลินสีด และ (f) น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

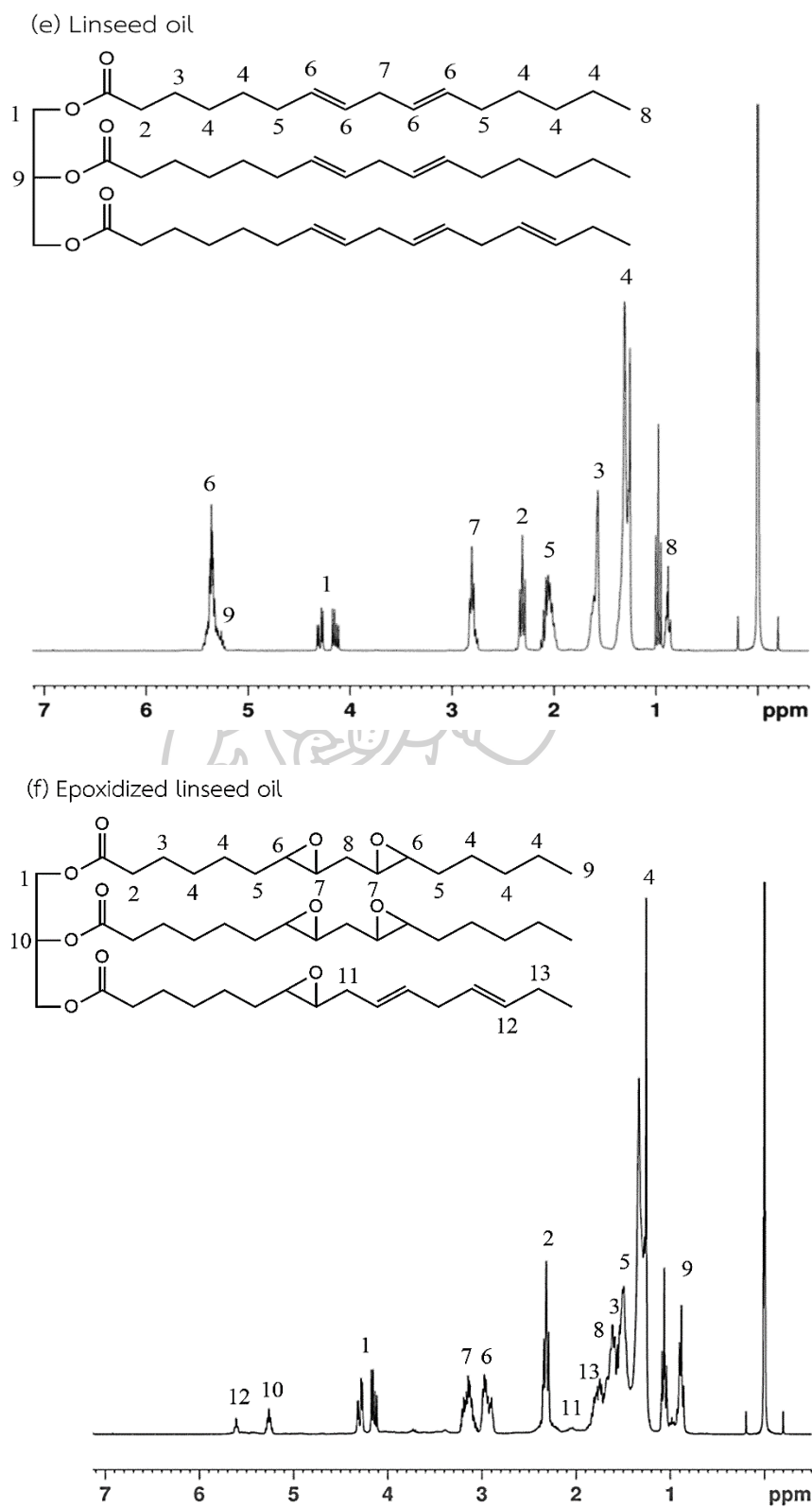
(c) Soybean oil



(d) Epoxidized soybean oil

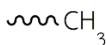
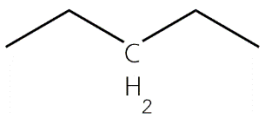
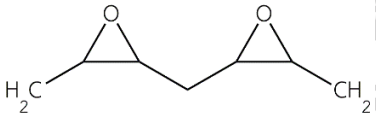
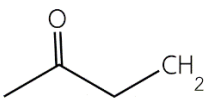
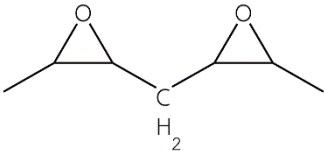
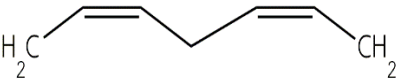
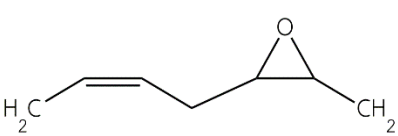
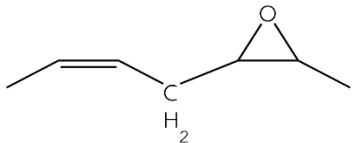


ภาพที่ 4.6 (ต่อ) ^1H -NMR spectra ของ (a) น้ำมันปาล์ม, (b) น้ำมันปาล์มอีพอกไซด์, (c) น้ำมันถั่วเหลือง, (d) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์, (e) น้ำมันลินสีด และ (f) น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

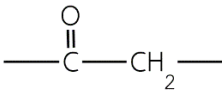
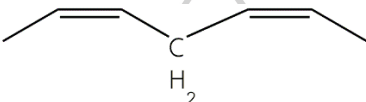
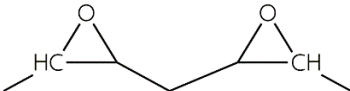
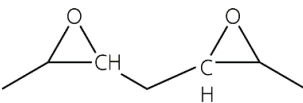
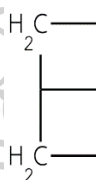
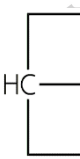
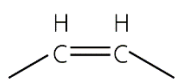


ภาพที่ 4.6 (ต่อ) ^1H -NMR spectra ของ (a) น้ำมันปาล์ม, (b) น้ำมันปาล์มอีพอกไซด์, (c) น้ำมันถั่วเหลือง, (d) น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์, (e) น้ำมันลินสีด และ (f) น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

ตารางที่ 4.2 Chemical shift และโครงสร้างที่เกี่ยวข้องที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันพืช และน้ำมันพืชออกซิไดซ์ที่ใช้ในงานวิจัย [33]

Chemical shift, δ (ppm)	Structure	Assignment
0.8-0.9		terminal $-\text{CH}_3$
1.3-1.4		$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
1.5		$\beta\text{-CH}_2-$ to epoxy group
1.6		$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
1.7		$-\text{CH}_2-$ adjacent to two epoxy group
2.0		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
2.0		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
2.0		$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$
2.1-2.0		$-\text{CH}_2-$ adjacent to one epoxy group and one $\text{C}=\text{C}$ group

ตารางที่ 4.2 (ต่อ) Chemical shift และโครงสร้างที่เกี่ยวข้องที่ได้จาก $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันพืชและน้ำมันพืชอีพอกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัย [33]

Chemical shift, δ (ppm)	Structure	Assignment
2.3		$\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
2.8		$-\text{CH}_2-$ adjacent to two $\text{C}=\text{C}$ group
2.8-2.9		$-\text{CH}-$ proton of epoxy group
2.9-3.1		$-\text{CH}-$ proton of epoxy group
4.1-4.3		$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ proton of glycerol backbone
5.2-5.3		$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ proton of glycerol backbone
5.3-5.5		$-\text{CH}-$ proton of $\text{C}=\text{C}$

โดยจากการคำนวณจำนวนพันธะคู่ตามวิธีของ Jaillet และคณะ [34] และการคำนวณร้อยละของการอีพอกไซด์ ตามวิธีของ Campanella [35] ได้ผลดังตารางที่ 4.3 และตารางที่ 4.4 ตามลำดับ ซึ่งตัวอย่างการคำนวณจะแสดงดังภาคผนวก ข.2 โดยจะพบว่าน้ำมันลินสีดนั้นมีจำนวนพันธะคู่ใน 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์สูงที่สุดเท่ากับ 4.8 รองลงมาคือน้ำมันถั่วเหลืองที่มี

จำนวนพันธะคู่ใน 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์เท่ากับ 3.8 และน้ำมันปาล์มนั้นจะมีจำนวนพันธะคู่ใน 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์น้อยที่สุดเท่ากับ 1.6 โดย Dupont และคณะ [36] ได้รายงานว่าน้ำมันลินสีดประกอบไปด้วยกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวมากกว่าน้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันปาล์ม โดยจะพบกรดไขมันชนิดไลโนเลนิก (linolenic acid, C18:3) ในสัดส่วนร้อยละ 53 ในขณะที่น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันปาล์มจะพบกรดไขมันดังกล่าวร้อยละ 6.8 และร้อยละ 0.2 ตามลำดับ เมื่อนำน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด มาผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน จะได้น้ำมันปาล์มไฮโดรจีเนชัน น้ำมันถั่วเหลืองไฮโดรจีเนชัน และน้ำมันลินสีดไฮโดรจีเนชัน ที่มีร้อยละของการไฮโดรจีเนชันแตกต่างกัน โดยน้ำมันปาล์มไฮโดรจีเนชันจะมีร้อยละของการไฮโดรจีเนชันเท่ากับ 77% ในขณะที่น้ำมันถั่วเหลืองไฮโดรจีเนชัน และน้ำมันลินสีดไฮโดรจีเนชันจะมีร้อยละของการไฮโดรจีเนชันที่สูงกว่าเท่ากับ 80 และ 82 ตามลำดับ เนื่องจากในน้ำมันปาล์มและน้ำมันลินสีดมีจำนวนพันธะคู่มาก ทำให้โอกาสในเข้าทำปฏิกิริยาของเปอร์ออกไซด์ที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดได้ง่ายกว่า ร้อยละของการไฮโดรจีเนชันจึงสูงกว่า

ตารางที่ 4.3 จำนวนพันธะคู่ของน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีด

ชนิดน้ำมัน	จำนวนพันธะคู่เฉลี่ยในหนึ่งโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (พันธะ)
น้ำมันปาล์ม	1.6
น้ำมันถั่วเหลือง	3.8
น้ำมันลินสีด	4.8

ตารางที่ 4.4 ร้อยละของการไฮโดรจีเนชันของน้ำมันปาล์มไฮโดรจีเนชัน น้ำมันถั่วเหลืองไฮโดรจีเนชัน และน้ำมันลินสีดไฮโดรจีเนชัน

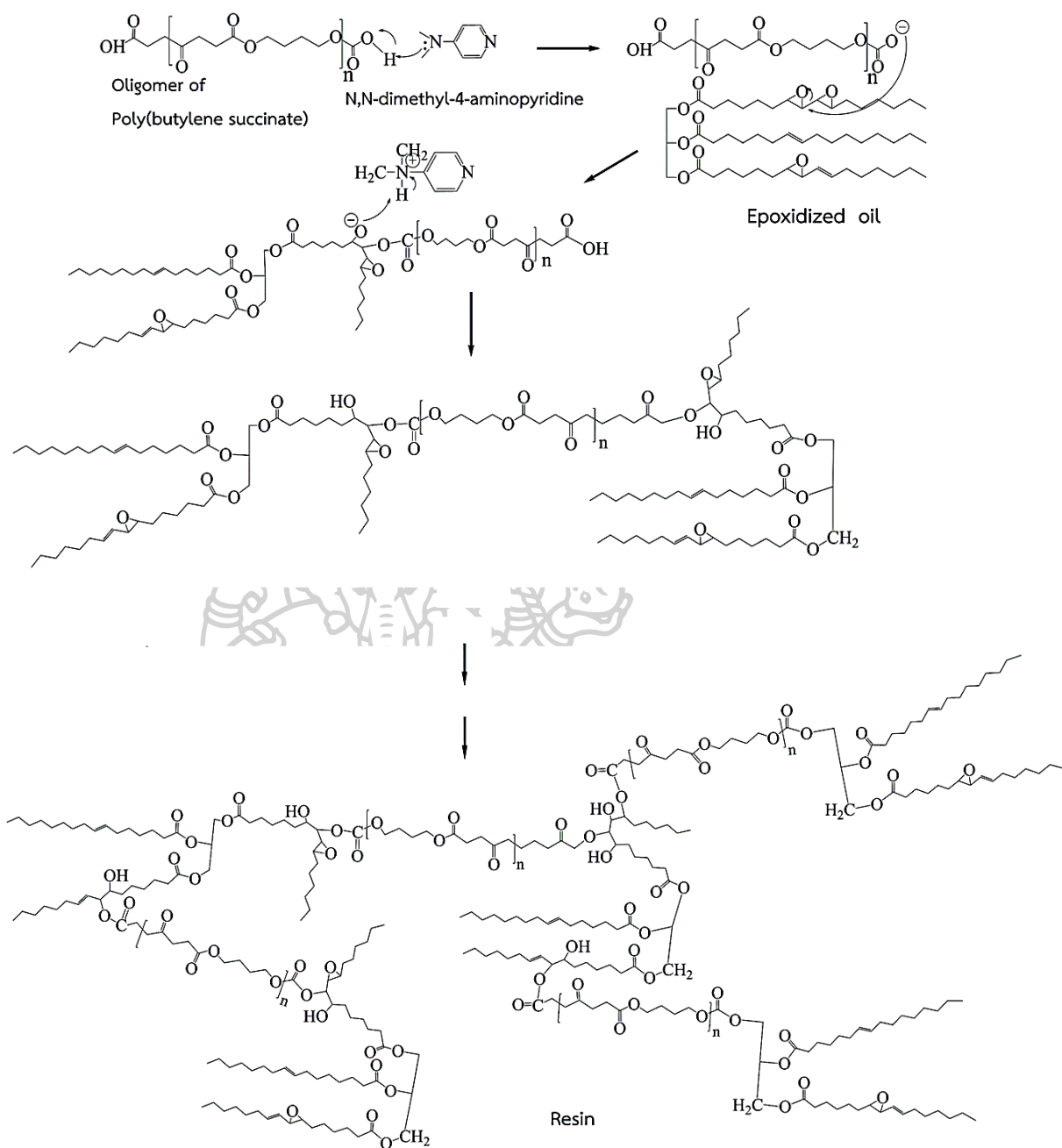
ชนิดน้ำมัน	ร้อยละของการไฮโดรจีเนชัน (%)	จำนวนหมู่ไฮดรอกซิลเฉลี่ยในหนึ่งโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (หมู่)	จำนวนพันธะคู่เฉลี่ยในหนึ่งโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ (พันธะ)
น้ำมันปาล์มไฮโดรจีเนชัน	77	1.23	0.37
น้ำมันถั่วเหลืองไฮโดรจีเนชัน	80	3.02	0.78
น้ำมันลินสีดไฮโดรจีเนชัน	82	3.94	0.86

4.3 อิทธิพลของชนิดน้ำมันและผลของความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ ที่ใช้ในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซินที่ส่งผลต่อ พฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล สมบัติทางความร้อน ความเป็นผลึก และสมบัติเชิงกลของเทอร์โมเซตเรซินที่เตรียมได้

4.3.1 การศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล (isothermal curing) ของเรซิน จากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต โดยใช้เครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน แบบ cone and plate ซึ่งจะทำการบันทึกค่า storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา การศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลนั้นสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องมาจากการเตรียมตัวอย่างเทอร์โมเซตเรซินนั้นจะเตรียมในสภาวะไอโซเทอร์มอล ปฏิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.7 โดยปฏิกิริยาจะเริ่มจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยว (lone pair) ของ N,N-dimethyl-4-aminopyridine จะเข้าไป attack ไฮโดรเจนอะตอมของหมู่คาร์บอกซิลิก ซึ่งเป็นหมู่ปลายสายโซ่ของโอลิโกเมอร์ ทำให้ที่ตำแหน่งดังกล่าวมีความเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ที่แรงขึ้น จากนั้น O^- ของหมู่คาร์บอกซิเลตที่ปลายสายโซ่โอลิโกเมอร์จะไป attack วงแหวนอีพ็อกไซด์ ของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวง (ring opening reaction) จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่อง จนเกิดการเชื่อมขวางกลายเป็นเรซินที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห





ภาพที่ 4.7 ปฏิกริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการสังเคราะห์เทอร์โมเซตเรซิน

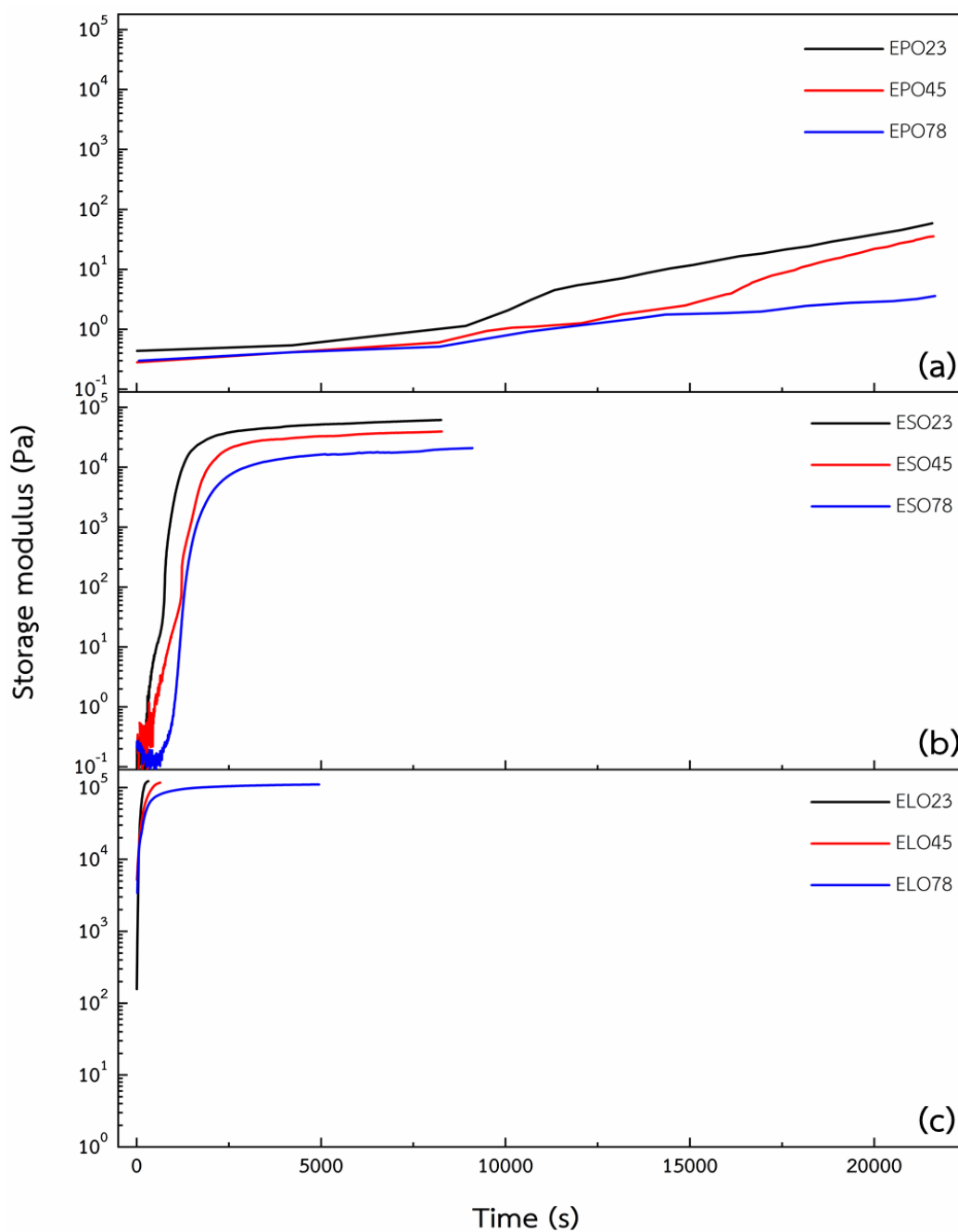
จากการทดสอบพฤติกรรมการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล ที่มีการบันทึก storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลา แสดงผลดังภาพที่ 4.8 และตารางที่ 4.5 จากภาพที่ 4.8 แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลง storage modulus ตามเวลา โดยการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus ดังกล่าวจะสัมพันธ์กันกับการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางในระบบ ซึ่งในระหว่างกระบวนการเชื่อมขวางของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์นั้นจะส่งผลให้พฤติกรรมการไหล (rheological behavior) ของพอลิเมอร์เปลี่ยนแปลงไป เนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพจากสถานะที่เป็นของเหลวจนกลายเป็นของแข็งของวัสดุ [37]

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของชนิดน้ำมันที่ส่งผลต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางจะพบว่า เมื่อใช้น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ในการเชื่อมขวาง จะมีเวลาก่อนเริ่มเกิดการเพิ่มขึ้นของค่า storage modulus หรือ induction time น้อยที่สุด และใช้เวลาในการเชื่อมขวางน้อยที่สุด นั่นหมายถึงสามารถเกิดการเชื่อมขวางได้เร็วที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ และน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ โดยจะพบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ (ELO) กับโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 435 g/mol (OPBS23) ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $\text{-COOH} : \text{-C-O-C-}$ เท่ากับ 1:0.7 จะเกิดการเพิ่มขึ้นของค่า storage modulus ตั้งแต่เริ่มทำการทดสอบ และใช้เวลาในการเชื่อมขวาง 316 วินาที แต่เมื่อนำน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ (ESO) และน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ (EPO) มาทำปฏิกิริยากับ OPBS23 พบว่าจะมี induction time เท่ากับ 300 วินาที และ 8,000 วินาทีตามลำดับ และใช้เวลาในการเชื่อมขวาง 8,253 วินาที และ มากกว่า 21,600 วินาที ตามลำดับ เนื่องมาจากน้ำมันลินสีดนั้นมีสัดส่วนของกรดไขมัน ที่ไม่อิ่มตัวปริมาณมาก ทำให้เมื่อผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน จะได้น้ำมันอีพอกซีไดซ์ที่มีหมู่อีพอกไซด์ปริมาณมาก จึงมี reactive site ในการเข้าทำปฏิกิริยาหลายตำแหน่ง การเข้าทำปฏิกิริยาในช่วงแรกจึงเกิดขึ้นได้เร็ว และจะเห็นว่าเมื่อใช้น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ ในการสังเคราะห์เรซินจะต้องใช้เวลาก่อนเกิดปฏิกิริยานาน เนื่องมาจากน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์มีหมู่อีพอกไซด์น้อยมาก ทำให้การเข้า attack ของหมู่คาร์บอกซิเลตที่ปลายสายโซ่โอลิโกเมอร์ ไปยังวงแหวนอีพอกไซด์เกิดขึ้นได้ยาก นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่า maximum storage modulus ของการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันอีพอกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จะพบว่าค่า maximum storage modulus ของการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์มีค่าสูงที่สุด รองลงมาคือการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ และน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์ตามลำดับ อย่างไรก็ตามแล้วในข้างต้นว่าน้ำมันลินสีดนั้นมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์มาก ทำให้เมื่อผ่าน

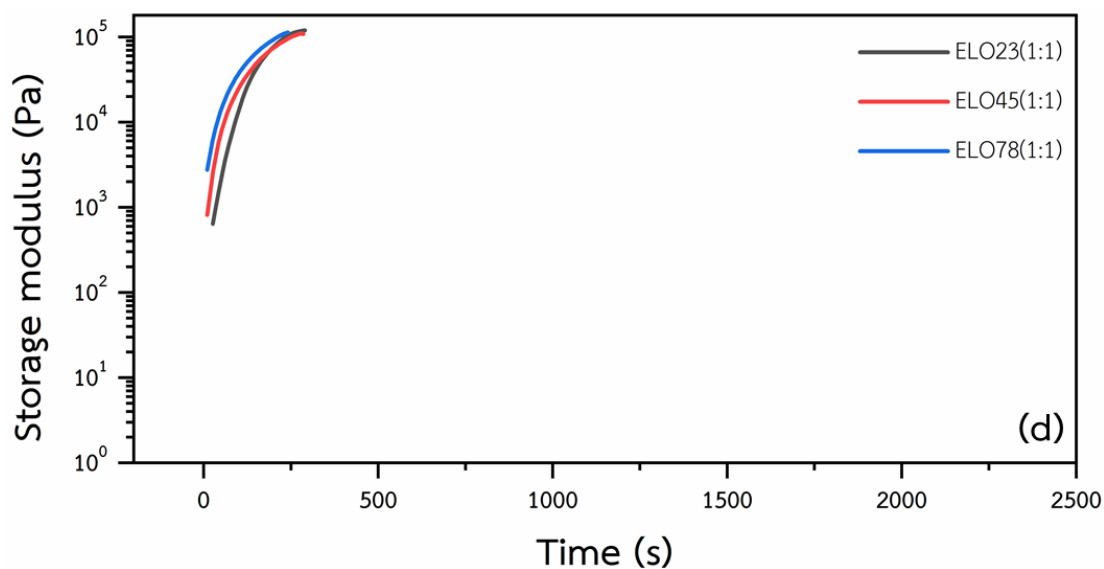
กระบวนการเชื่อมขวางจะได้เรซินที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง (crosslink density) สูงค่า maximum storage modulus จึงมีค่ามากด้วย

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความยาวสายโซ่ จะเห็นว่าเมื่อทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่าง น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิเบทิลีนซัคซิเนตที่มีความยาวสายโซ่ต่างกัน พบว่าการใช้โอลิโกเมอร์ OPBS23 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสุด หรือความยาวสายโซ่สั้นที่สุด จะทำให้มี induction time น้อย หรือเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้เร็ว และมีค่า maximum storage modulus สูงที่สุด และเมื่อใช้ OPBS45 และ OPBS78 ที่มีความยาวสายโซ่เพิ่มขึ้นจะทำให้ induction time นานขึ้น และค่า maximum storage modulus ลดลงตามความยาวสายโซ่ เนื่องจากเมื่อโอลิโกเมอร์มีความยาวสายโซ่ที่มากขึ้นจะส่งผลให้มีความเกะกะ (steric hindrance) มาก ความสามารถในการเคลื่อนไหวของสายโซ่ (chain mobility) ลดลง ทำให้ความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา (reactivity) ลดลง จึงต้องใช้เวลาในการเข้าทำปฏิกิริยานานขึ้น induction time จึงมีค่าเพิ่มขึ้นตามความยาวสายโซ่ อีกทั้งเมื่อความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาลดลง จะส่งผลให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลง ค่า maximum storage modulus จึงลดลง ตามความยาวสายโซ่ที่เพิ่มขึ้น จากงานวิจัยของ Nakka และคณะ [38] ที่ศึกษาผลของความยืดหยุ่นของสารเชื่อมขวางในระบบการเชื่อมขวางอีพ็อกซีด้วยเอมีน (epoxy-amine crosslinked network) โดยใช้สารเชื่อมขวางเอมีนที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ กันคือ 1,2-diamino ethane, 1,4-diamino butane, 1,6-diamino hexane และ 1,8-diamino octane จะพบผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยนี้คือ เมื่อใช้สารเชื่อมขวางที่มีความยืดหยุ่นในโครงสร้างสูง หรือมีความยาวสายโซ่มากจะส่งผลให้ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางลดลงด้วย

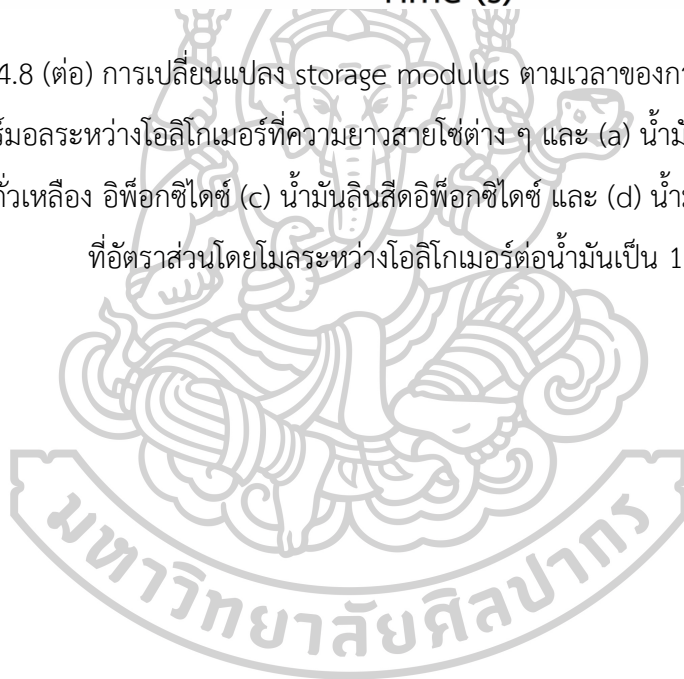
เมื่อทำการคำนวณอัตราการเชื่อมขวาง (curing rate) ดังภาพที่ 4.9 จะแสดงให้เห็นถึงอิทธิพลของชนิดน้ำมัน และความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์ที่ส่งผลต่อการเชื่อมขวางได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้น จะเห็นว่าเมื่อใช้น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ในการเชื่อมขวาง ทำให้มีอัตราการเชื่อมขวางสูงที่สุดและใช้เวลาก่อนเริ่มเกิดการเชื่อมขวางน้อยที่สุด รองลงมาคือการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ตามลำดับ และเมื่อใช้โอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่สั้นในการเชื่อมขวางจะทำให้มีอัตราการเชื่อมขวางสูงกว่าการเชื่อมขวางด้วยโอลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว



ภาพที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลง storage modulus ตามเวลาของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล ระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ (b) น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมันเป็น 1:1



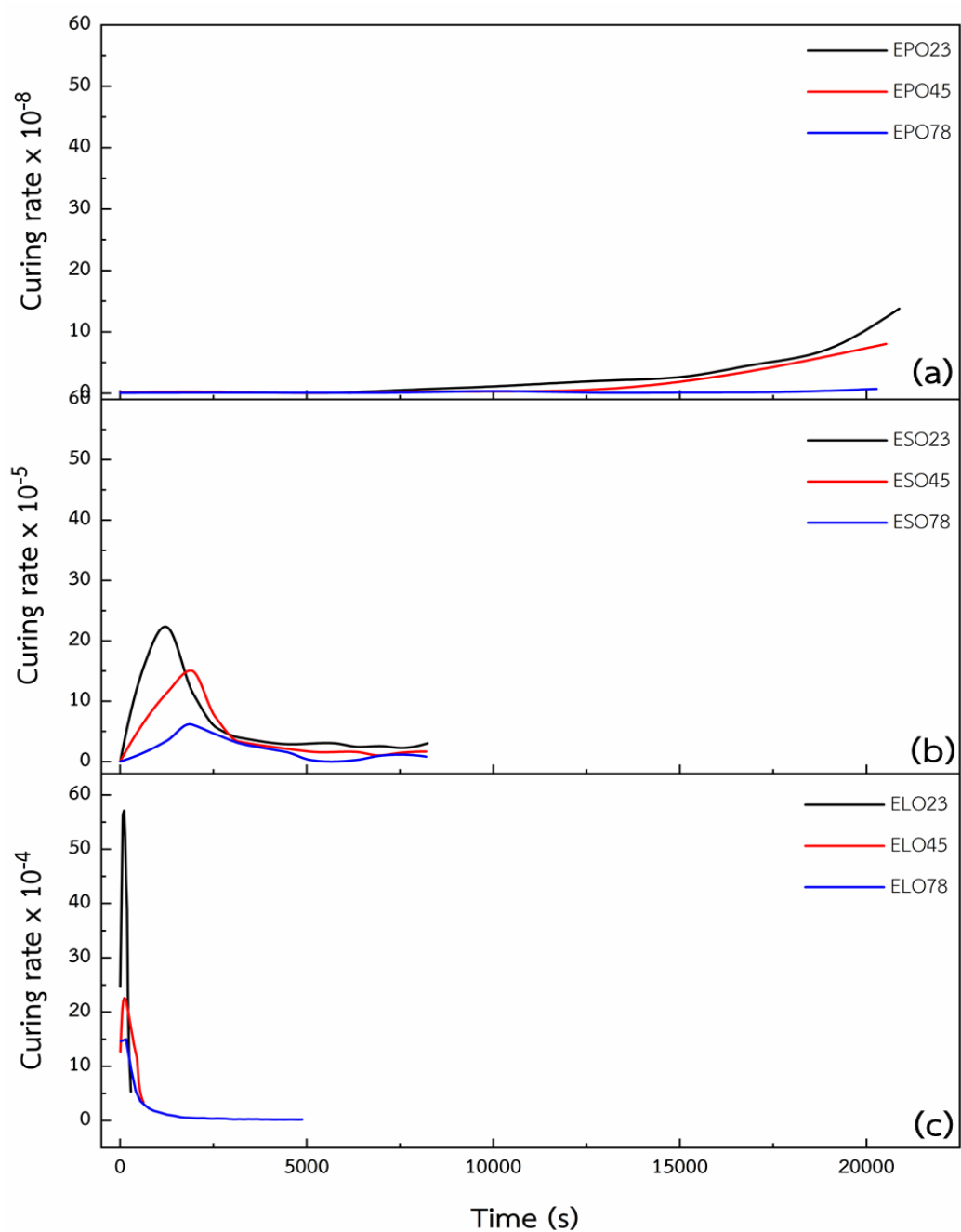
ภาพที่ 4.8 (ต่อ) การเปลี่ยนแปลง storage modulus ตามเวลาของการเชื่อมขวางแบบ
ไอโซเทอร์มอลระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์
(b) น้ำมันถั่วเหลือง อีพ็อกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์
ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมันเป็น 1:1



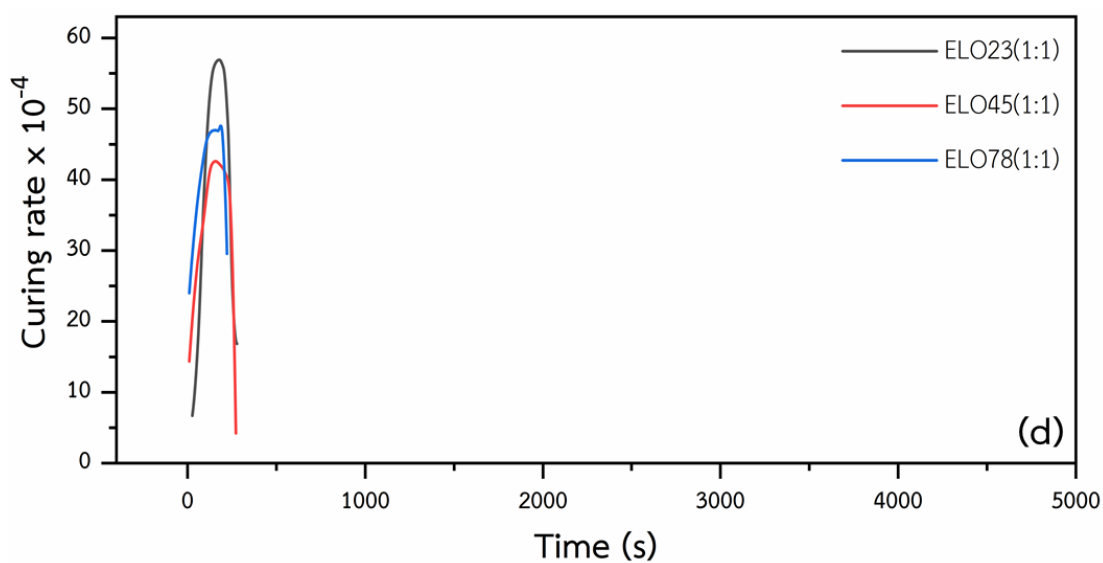
ตารางที่ 4.5 induction time และ Maximum storage modulus ของการเชื่อมขวางแบบ ไอโซเทอร์มอลระหว่างน้ำมันอีพอกซีไดซ์ และโพลิโกเมอร์ของพอลิอีทิลีนซัคซิเนต ที่ได้จากการ ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบสมบัติรีโอโลยีชนิดจานหมุน แบบ cone and plate

	ตัวอย่าง	Induction time (s)	Maximum storage modulus (Pa)	ระยะเวลาในการเชื่อมขวาง (s)
น้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์	EPO23	8000	5.83×10^1	>21,600
	EPO45	11,000	3.54×10^1	>21,600
	EPO78	12,000	3.58×10^0	>21,600
น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์	ESO23	300	6.11×10^4	8,253
	ESO45	490	3.92×10^4	8,271
	ESO78	1,000	2.07×10^4	82,71
น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์	ELO23	0	$>1.22 \times 10^5$	316
	ELO45	0	$>1.16 \times 10^5$	639
	ELO78	0	$>1.10 \times 10^5$	4,946
	ELO23(1:1)	0	$>1.20 \times 10^5$	290
	ELO45(1:1)	0	$>1.09 \times 10^5$	285
	ELO78(1:1)	0	$>1.13 \times 10^5$	241

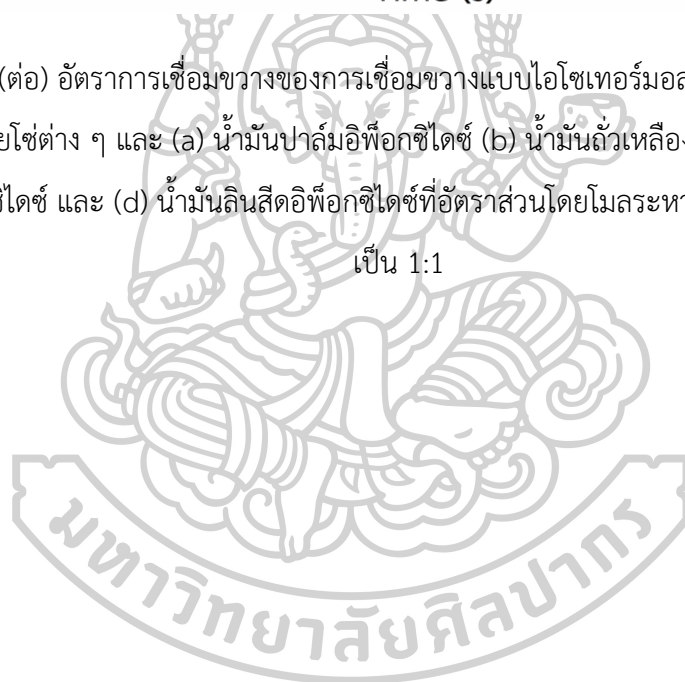
*หมายเหตุ สำหรับการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันปาล์มอีพอกซีไดซ์จะหยุดทดสอบที่เวลาเดียวกันคือ 21,600 วินาที (6 ชั่วโมง), สำหรับการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์จะหยุดทดสอบเมื่อค่า storage modulus คงที่ และสำหรับการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์เครื่องจะหยุดทดสอบเองเนื่องจากมีค่า storage modulus เกินขีดจำกัดของเครื่อง



ภาพที่ 4.9 อัตราการเชื่อมขวางของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ (b) น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมันเป็น 1:1

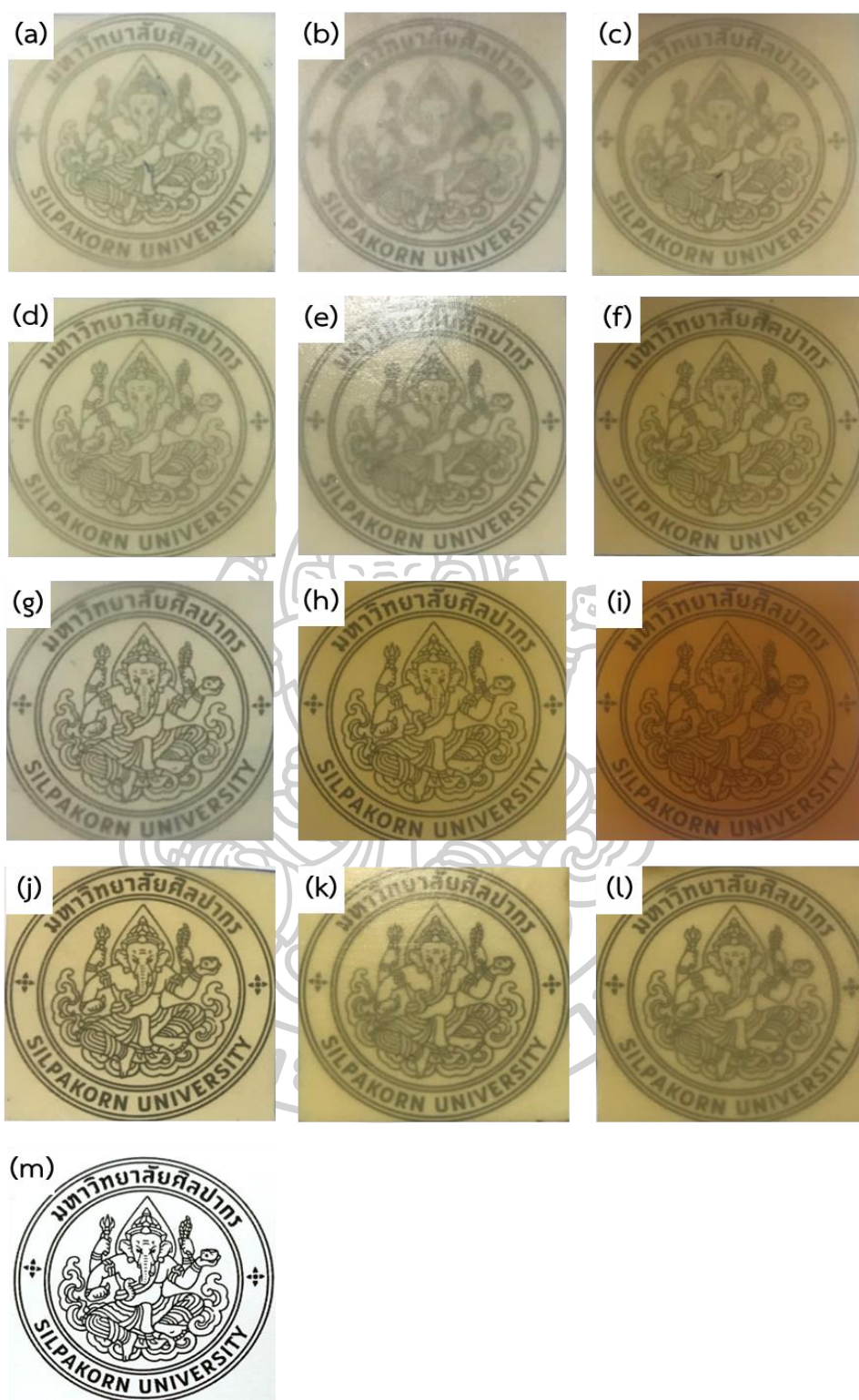


ภาพที่ 4.9 (ต่อ) อัตราการเชื่อมขวางของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอลระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ และ (a) น้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ (b) น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ (c) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ และ (d) น้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโอลิโกเมอร์ต่อน้ำมันเป็น 1:1



4.3.2 การขึ้นรูปเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิฟทิลีนซัคซิเนตและการพิสูจน์เอกลักษณ์ของชิ้นงานที่ได้

อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วว่าชิ้นงานเรซินจะสามารถเตรียมผ่าน 2 ขั้นตอน คือขั้นตอนแรกจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางไปบางส่วนภายในขวดก้นกลม ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ส่วนเวลาที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์ที่ใช้ โดยที่เวลาดังกล่าวจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางจนค่า storage modulus ที่วัดได้จากเครื่องวัดสมบัติการไหลมีค่าเท่ากับ 10% ของค่า maximum storage modulus จากนั้นในขั้นที่ 2 จะเป็นการทำให้เกิดการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ภายในเครื่องอัดขึ้นรูปพลาสติก โดยใช้อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ชิ้นงานตัวอย่างเป็นแผ่นซีท (sheet) ที่มีความหนาสม่ำเสมอเท่ากันทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งลักษณะทางกายภาพของชิ้นงานเรซินที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าชิ้นงานที่ได้มีลักษณะโปร่งแสง และมีสีเหลืองเนื่องมาจากสีของน้ำมัน ซึ่งในบางตัวอย่างจะเห็นเป็นแผ่นฟิล์มที่มีลักษณะเป็นสีเหลืองเข้มอาจจะเนื่องมาจากมี titanium butoxide ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์หลงเหลืออยู่ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีองค์ประกอบเป็นโลหะทรานซิชัน เมื่อได้รับความร้อนในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปจะเกิดเป็น TiO_2 ที่มีสีเหลืองเข้ม [39] ทำให้แผ่นฟิล์มเรซินที่ได้จึงมีลักษณะเป็นสีเหลืองเข้มซึ่งเป็นสีของโลหะออกไซด์ดังกล่าว อีกทั้งจะพบว่าตัวอย่างเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์จะมีความขุ่นน้อยกว่าตัวอย่างเรซินจากน้ำมันชนิดอื่น เนื่องมาจากเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูง ทำให้สายโซ่โอลิโกเมอร์แตกหักได้ยากขึ้น ปริมาณผลึกของเรซินชนิดดังกล่าวจึงน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเรซินจากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ ซึ่งบริเวณที่เป็นผลึกจะทำให้เกิดการทึบแสง หรือทำให้แสงไม่สามารถส่องผ่านได้ [40] ทำให้ตัวอย่างที่มีปริมาณผลึกต่ำจึงมีความโปร่งแสงมากกว่าตัวอย่างที่มีปริมาณผลึกสูง



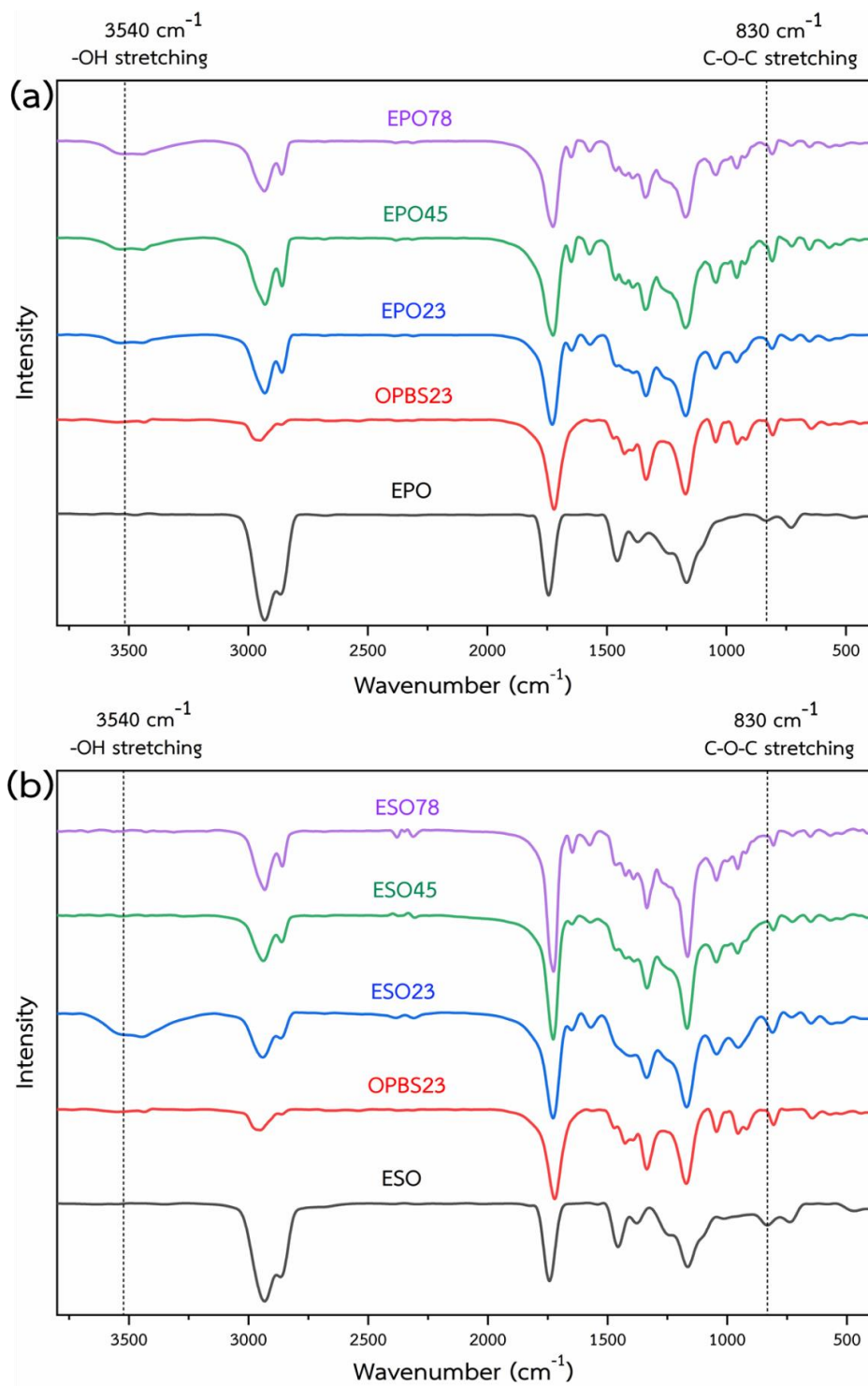
ภาพที่ 4.10 photo image ของแผ่นซีดีตัวอย่าง (a) EPO23, (b) EPO45, (c) EPO78, (d) ESO23, (e) ESO45, (f) ESO78, (g) ELO23, (h) ELO45, (i) ELO78, (j) ELO23(1:1), (k) ELO45(1:1), (l) ELO78(1:1) และ (m) แผ่นรอรูปตรามมหาวิทยาลัย

4.3.2.1 การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิอีพ็อกไซด์

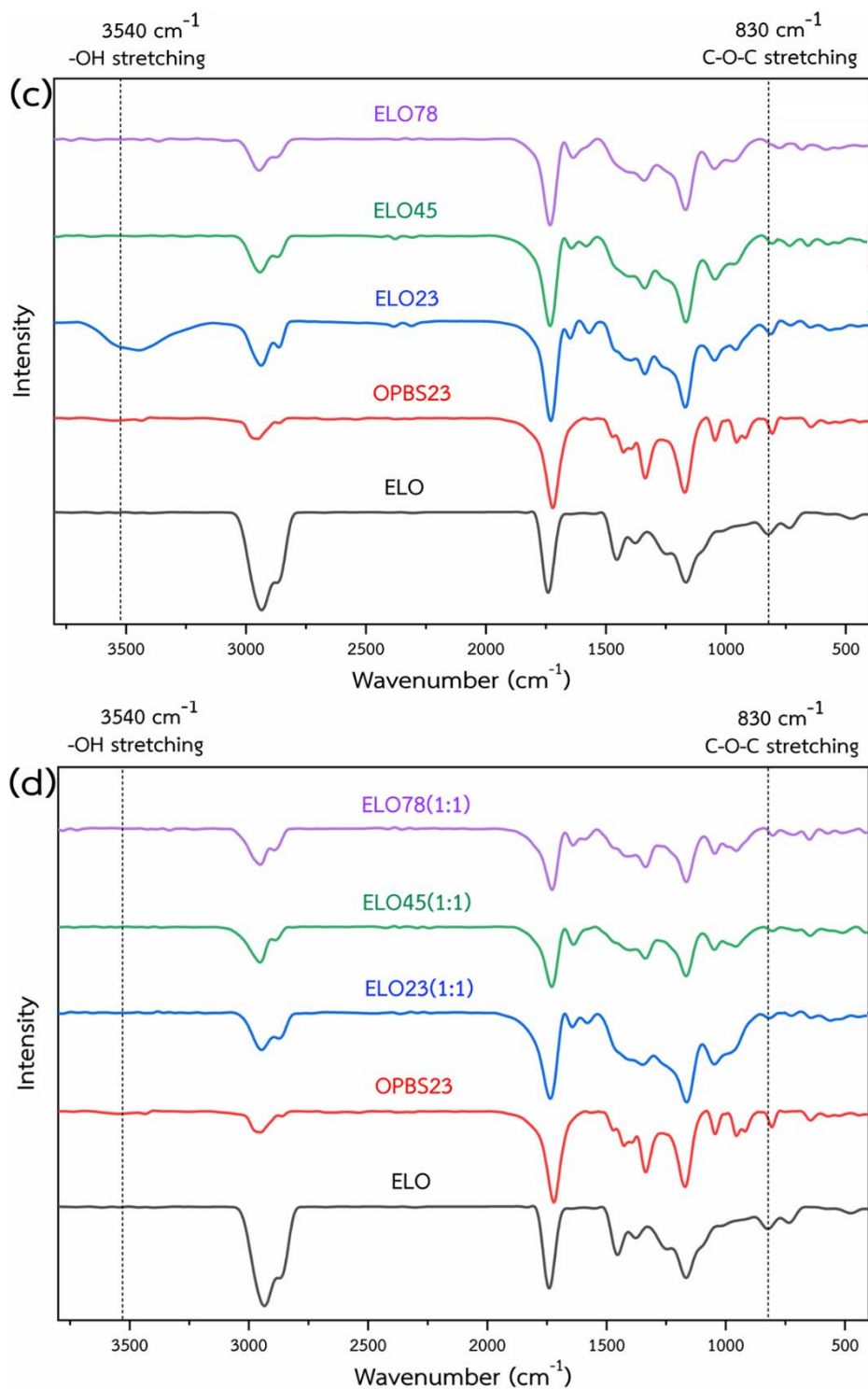
อย่างที่ได้อธิบายมาแล้วในขั้นตอนการพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ว่า น้ำมันอีพ็อกซีไดซ์นั้นจะมีพิกเอกลักษณ์ที่สำคัญที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 830 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O-C ในหมู่อีพ็อกไซด์ โดยในน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ทั้ง 3 ชนิดจะพบพิกเอกลักษณ์ดังกล่าว และสำหรับโอลิโกเมอร์ของพอลิอีพ็อกไซด์ที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นกรดคาร์บอกซิลิก จะพบพิกเอกลักษณ์การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน -OH ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3540 cm^{-1} เมื่อพิจารณา FTIR spectra ของเรซิน ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ กัน และน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ แสดงดังภาพที่ 4.11a, 4.11b, 4.11c และ 4.11d ตามลำดับ

พบว่าเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์จะไม่พบพิกเอกลักษณ์ของ C-O-C ในหมู่อีพ็อกไซด์ แต่ยังคงพบพิกเอกลักษณ์การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน -OH ในกรดคาร์บอกซิลิก ที่เป็นหมู่ปลายสายโซ่ของโอลิโกเมอร์ ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3530 cm^{-1} อาจจะเป็นเนื่องมาจากการเติมโอลิโกเมอร์ลงไปมากเกินไป ทำให้เมื่อทำปฏิกิริยายังคงหลงเหลือโอลิโกเมอร์บางส่วนอยู่ โดยเมื่อพิจารณาอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่ต่าง ๆ คือ OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 พบว่ามีค่าเท่ากับ 1:0.2, 1:0.4 และ 1:0.5 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่ามีส่วนของกรดมากเกินไป ทำให้ยังพบพิกเอกลักษณ์ของ -OH ในกรดคาร์บอกซิลิกที่เป็นหมู่ปลายสายโซ่ของโอลิโกเมอร์อยู่

และเมื่อพิจารณา FTIR spectra ของเรซิน ที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ ก็จะพบผลเช่นเดียวกันคือ ในตัวอย่างเรซินจะไม่พบพิกเอกลักษณ์การสั่นของ C-O-C ในหมู่อีพ็อกไซด์ และไม่พบพิกการสั่นของ -OH ในกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งจะช่วยยืนยันได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง หมู่อีพ็อกไซด์ในน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และกรดคาร์บอกซิลิกที่หมู่ปลายสายโซ่โอลิโกเมอร์



ภาพที่ 4.11 FTIR spectra ของ (a) EPO และ OPBS23 เทียบกับ EPO23, EPO45 และ EPO78, (b) ESO และ OPBS23 เทียบกับ ESO23, ESO45 และ ESO78, (c) ELO และ OPBS23 เทียบกับ ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1)



ภาพที่ 4.11 (ต่อ) แสดง FTIR spectra ของ (a) EPO และ OPBS23 เทียบกับ EPO23, EPO45 และ EPO78, (b) ESO และ OPBS23 เทียบกับ ESO23, ESO45 และ ESO78, (c) ELO และ OPBS23 เทียบกับ ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1)

4.3.2.2 การศึกษาสัดส่วนที่เป็นเจลของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

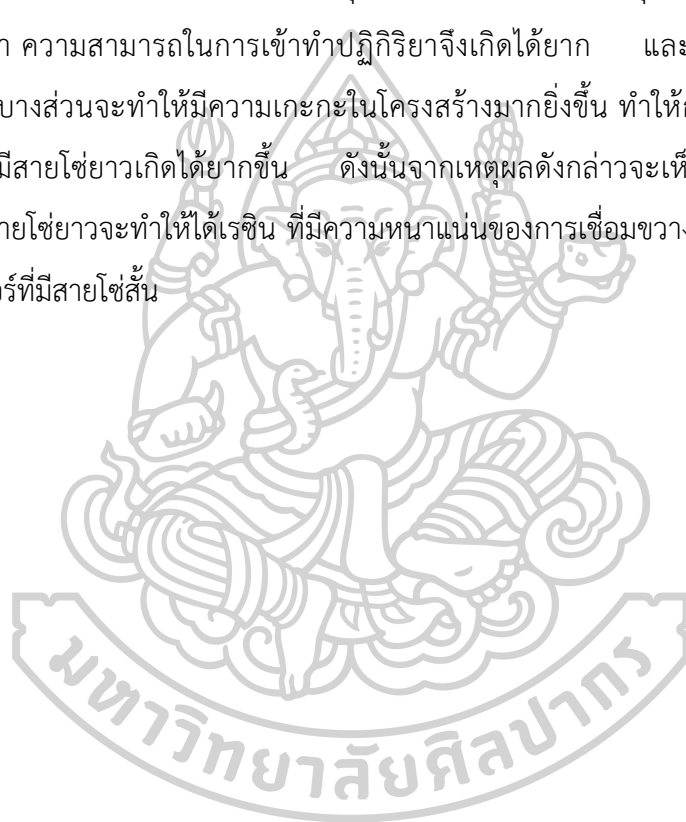
การวัดสัดส่วนที่เป็นเจล จะทำได้โดยนำชิ้นงานเรซินไปแช่ไว้ในคลอโรฟอร์มซึ่งเป็นตัวทำละลายเป็นเวลา 1 สัปดาห์ จากนั้นชั่งน้ำหนักส่วนที่ไม่ละลายที่แห้งแล้ว เทียบกับน้ำหนักของตัวอย่างเริ่มต้น โดยสัดส่วนที่เป็นเจลนั้นจะบ่งบอกถึงสัดส่วนของส่วนที่เกิดการเชื่อมขวางเมื่อเทียบกับชิ้นงานเรซินที่ทำการทดสอบทั้งหมด เนื่องจากส่วนที่เกิดการเชื่อมขวางแล้วจะมีโครงสร้างเป็นร่างแหซึ่งจะไม่ละลายในตัวทำละลายที่ใช้ [41] โดยผลที่ได้จากการวัดสัดส่วนที่เป็นเจล แสดงดังภาพที่ 4.12 ซึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตประกอบไปด้วย น้ำหนักโมเลกุลหรือความยาวสายโซ่โอลิโกเมอร์, ชนิดของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และสัดส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ของกรด ต่อ หมู่อีพอกไซด์ของน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ (C-O-C)

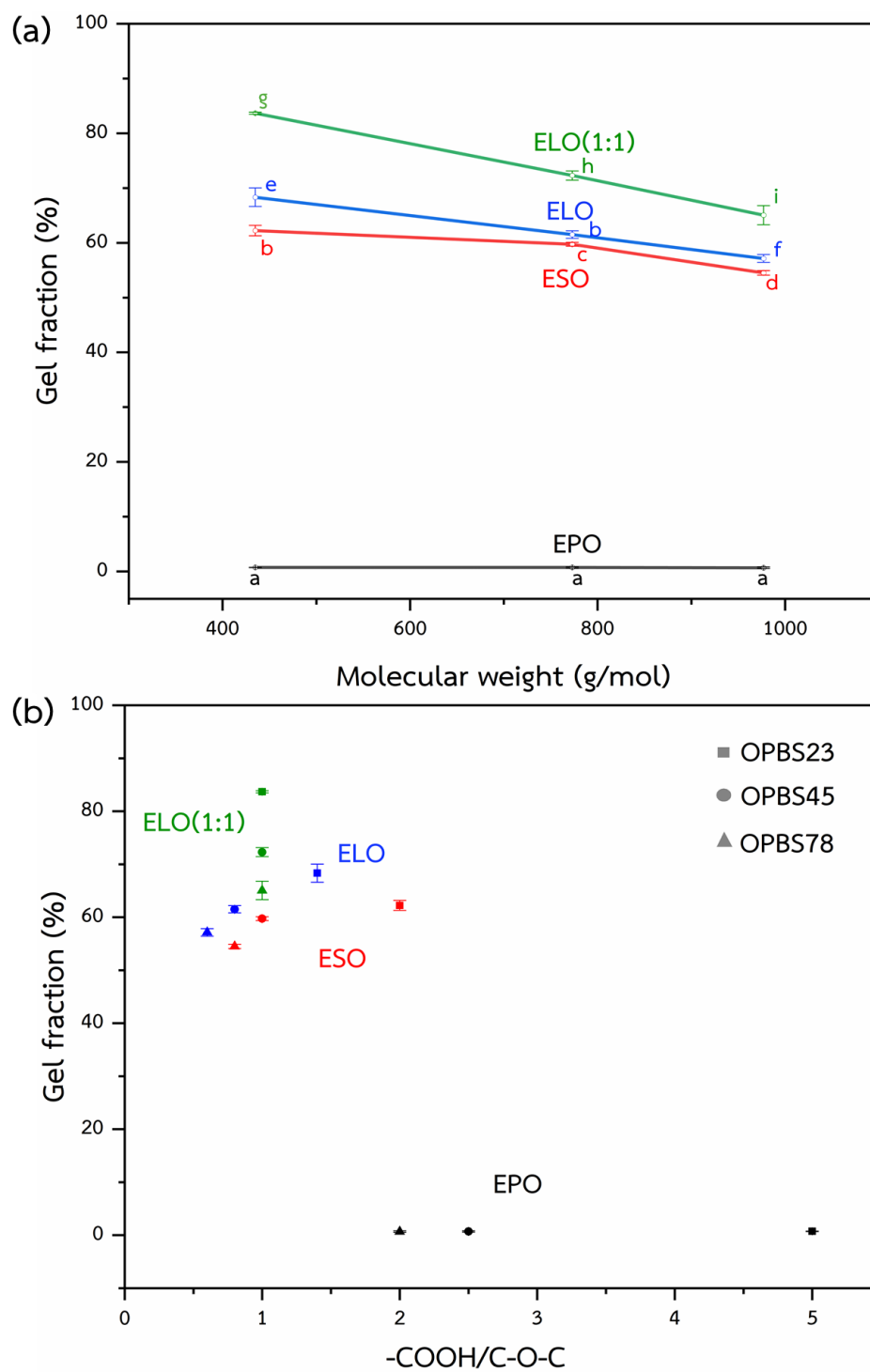
เมื่อเปรียบเทียบสัดส่วนที่เป็นเจลของการเชื่อมขวางระหว่างโอลิโกเมอร์และน้ำมันลินสิดอีพ็อกซีไดซ์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ C-O-C ที่แตกต่างกันจะพบว่า ตัวอย่างเรซิน ELO23 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ C-O-C เท่ากับ 1.4:1 จะมีสัดส่วนที่เป็นเจล 68% ในขณะที่ตัวอย่างเรซิน ELO23(1:1) ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ C-O-C เป็น 1:1 จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลเท่ากับ 83% ดังนั้นจะเห็นว่าเมื่อให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ C-O-C เป็น 1:1 จะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้ดีกว่า เมื่อเทียบกับที่สัดส่วนอื่น ๆ เนื่องจากเกิดการเข้าทำปฏิกิริยากันเกือบพอดี โดยมีสัดส่วนของโอลิโกเมอร์หรือน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์หลงเหลืออยู่น้อยมาก

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของชนิดน้ำมันที่ส่งผลต่อสัดส่วนที่เป็นเจล พบว่า EPO23, ESO23 และ ELO23 จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลเท่ากับ 0.7%, 62%, และ 68% ตามลำดับ และนอกจากนี้จะพบว่า ESO45 (มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เป็น 1:1) และ ELO45(1:1) (มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เป็น 1:1) จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลเท่ากับ 60% และ 72% ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าเมื่อทำการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสิดอีพ็อกซีไดซ์ จะทำให้ได้ชิ้นงานเรซินที่มีสัดส่วนความเป็นเจลมากที่สุด รองลงมาคือชิ้นงานเรซินที่เชื่อมขวางด้วยน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และชิ้นงานเรซินที่เชื่อมขวางด้วยน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ตามลำดับ ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่า น้ำมันลินสิดเป็นน้ำมันที่มีพันธะคู่จำนวนมาก (4.8 พันธะต่อ 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์) เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง (3.8 พันธะต่อ 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์) และน้ำมันปาล์ม (1.6 พันธะต่อ 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์) ดังนั้นเมื่อผ่านการอีพ็อกซีไดซ์จะได้น้ำมันที่มีจำนวนหมู่อีพอกไซด์ต่อ 1

โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์มาก ทำให้เมื่อผ่านกระบวนการเชื่อมขวางจะทำให้ได้โครงสร้างร่างแหที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมาก ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางที่จะพบว่าการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดจะทำให้มีค่า maximum storage มากที่สุด

และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลพบว่า ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1) จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลเท่ากับ 84%, 72%, และ 65% ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าสัดส่วนที่เป็นเจลจะลดลง ตามน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก จะมีสายโซ่โมเลกุลที่ยาว ทำให้มี chain mobility ที่ต่ำ ความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาจึงเกิดได้ยาก และนอกจากนี้เมื่อเกิดการเชื่อมขวางไปบางส่วนจะทำให้ความเคอะกะในโครงสร้างมากยิ่งขึ้น ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของโอลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวเกิดได้ยากขึ้น ดังนั้นจากเหตุผลดังกล่าวจะเห็นว่าการเชื่อมขวางด้วยโอลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวจะทำให้ได้เรซิน ที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางน้อยกว่าการเชื่อมขวางด้วยโอลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่สั้น





ภาพที่ 4.12 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนที่เป็นเจลและน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนที่เป็นเจล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของเรซินชนิดต่าง ๆ

4.3.2.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของโพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

เมื่อทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนของ โพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์และโพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ด้วยเทคนิค DSC โดยให้ความร้อนจากอุณหภูมิ -40 องศาเซลเซียส ไปยังอุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จะได้ DSC thermogram ของการให้ความร้อนครั้งแรก ดังภาพที่ 4.13 และสรุปอุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) และ ความร้อนแฝงของการหลอมผลึก (enthalpy of fusion, ΔH_m) แสดงดังตารางที่ 4.6

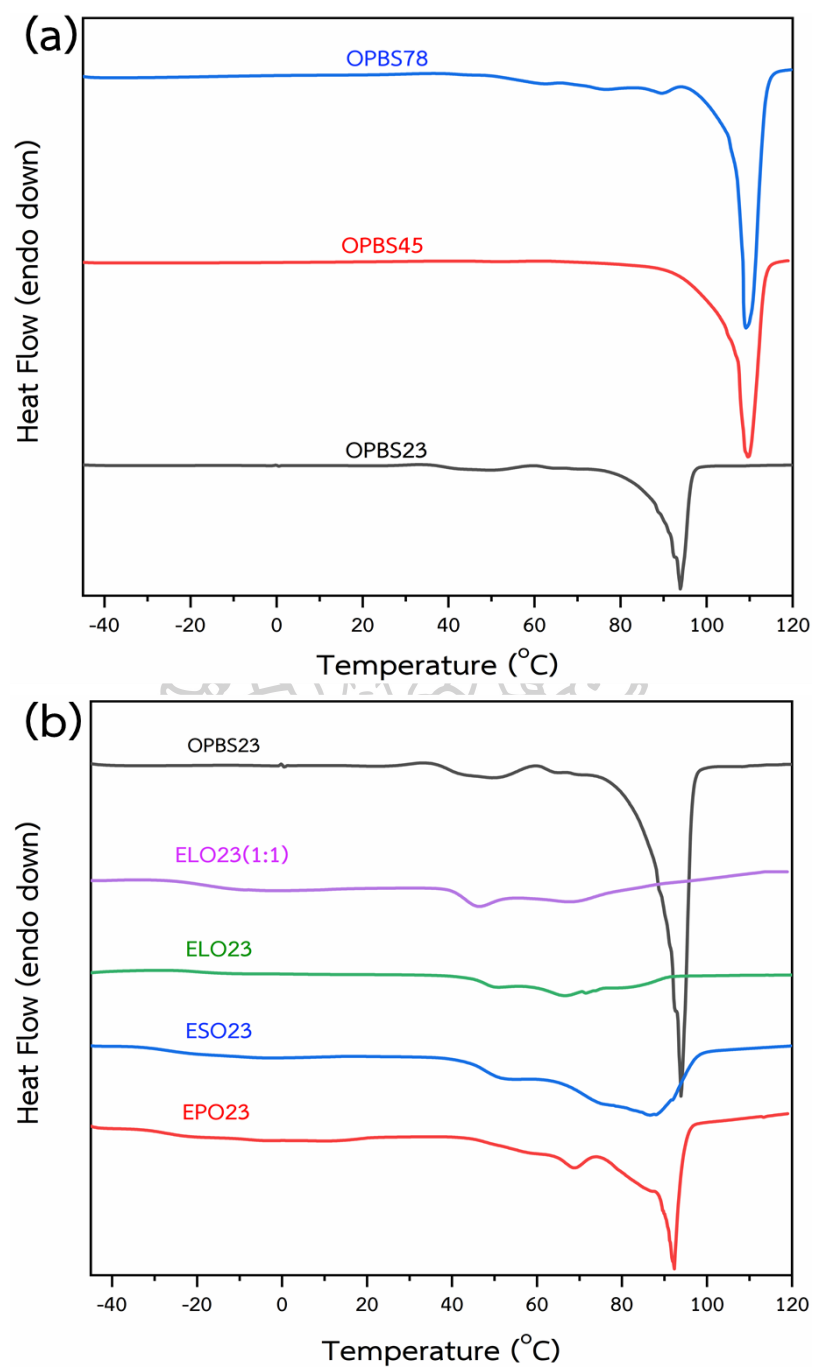
เมื่อพิจารณา DSC thermogram ของโพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กันคือ OPBS23 (435 g/mol), OPBS45 (773 g/mol) และ OPBS78 (978 g/mol) ดังภาพที่ 4.13a และตารางที่ 4.6 จะพบว่า OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 มี T_m เท่ากับ 94 องศาเซลเซียส, 109 องศาเซลเซียส และ 109 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และนอกจากนี้ยังมี ΔH_m เท่ากับ 77.7 จูลต่อกรัม, 106.8 จูลต่อกรัม และ 116.6 จูลต่อกรัม โดยจะเห็นว่าทั้ง T_m และ ΔH_m นั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากโพลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่สั้นเมื่อเกิดการก่อตัวเป็นผลึกจะได้ผลึกที่มีขนาดเล็กกว่าโพลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่ยาว ทำให้อุณหภูมิในการหลอมผลึกมีค่าต่ำกว่า [42]

เมื่อพิจารณาภาพที่ 4.13b-4.13d และตารางที่ 4.6 ที่แสดงการเปรียบเทียบระหว่าง DSC thermogram ของโพลิโกเมอร์และเทอร์โมเซตเรซิน จะพบว่าทั้งค่า T_m และ ΔH_m ของเรซินนั้นมีค่าน้อยกว่า T_m และ ΔH_m ของโพลิโกเมอร์ เนื่องจากเมื่อเกิดการเชื่อมขวางจะทำให้สายโซ่โพลิโกเมอร์มีความสามารถในการเคลื่อนไหวได้อย่างจำกัด การก่อตัวเป็นผลึกจึงเกิดได้ยากขึ้น ทำให้ขนาดหรือความหนาของผลึกน้อยลง อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมผลึก (T_m) และ ความร้อนแฝงของการหลอมผลึก (ΔH_m) จึงมีค่าลดลง

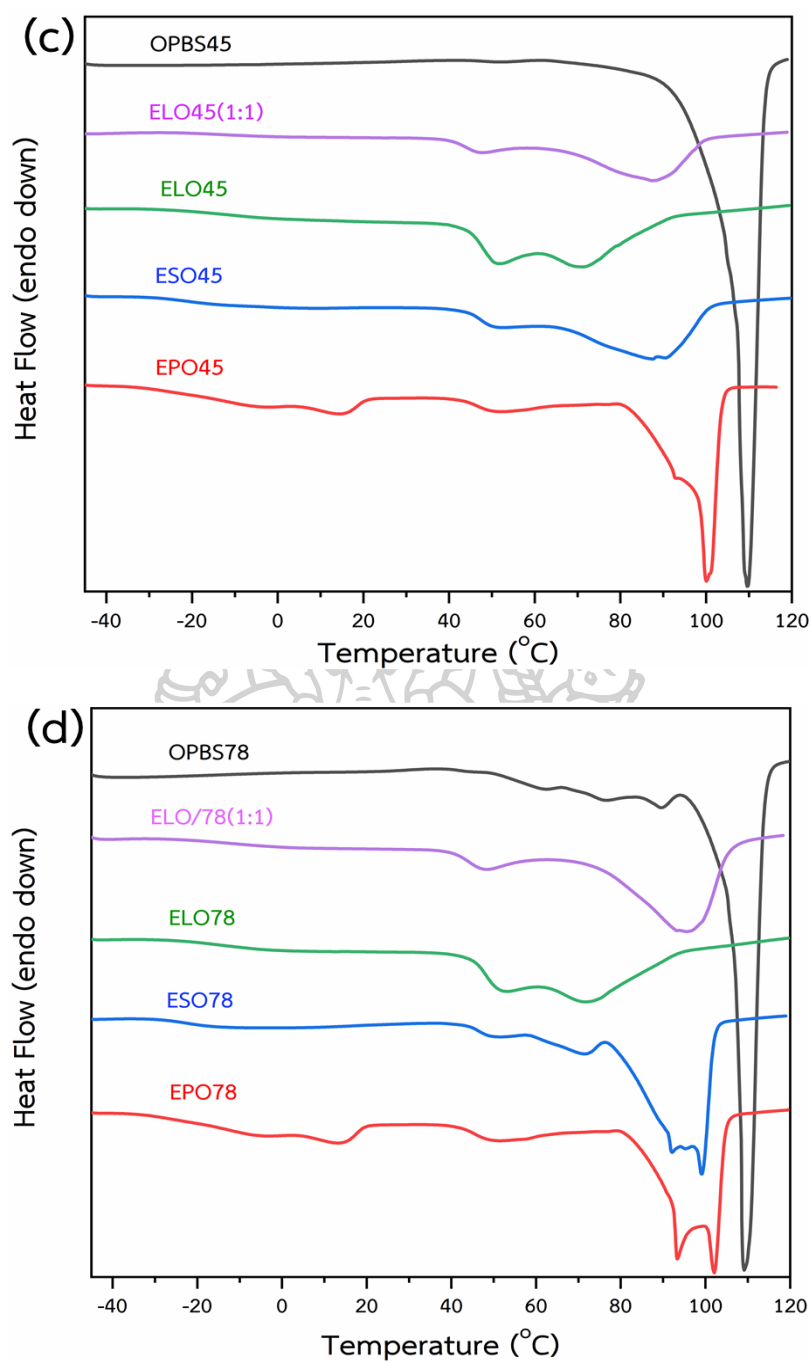
เมื่อพิจารณา DSC thermogram ของเรซินที่เชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่แตกต่างกันจะพบว่า การเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวนั้นจะทำให้ทั้งค่า T_m และ ΔH_m ของเรซินมีค่าเพิ่มมากขึ้น ซึ่งจากการศึกษาสัดส่วนที่เป็นเจลนั้นจะเห็นว่า เมื่อเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์สายโซ่ยาวจะทำให้สัดส่วนที่เป็นเจลลดลง ดังนั้นเมื่อทำการเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์ที่มีความยาวสายโซ่มากจะทำให้ได้เรซินที่มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางต่ำ สายโซ่โพลิโกเมอร์มีความสามารถในการเคลื่อนไหวมายิ่งขึ้น การก่อตัวเป็นผลึกจึงเกิดได้ง่ายขึ้น ปริมาณผลึกจึงมากกว่าการเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์สายโซ่สั้น ค่า T_m และ ΔH_m จึงมีค่าเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

และนอกจากนี้เมื่อพิจารณา DSC thermogram ของตัวอย่างเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไคซ์ ชนิดต่าง ๆ กัน จะพบว่าเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไคซ์มีค่า T_m และ ΔH_m น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเรซินจากน้ำมันชนิดอื่น เนื่องจากเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไคซ์มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูง สายโซ่โพลิเมอร์จึงถูกจำกัดการเคลื่อนไหว ส่งผลให้การก่อตัวเป็นผลึกเกิดขึ้นได้ยาก ปริมาณผลึกน้อยลง ค่า T_m และ ΔH_m จึงมีค่าลดลง





ภาพที่ 4.13 DSC thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)



ภาพที่ 4.13 (ต่อ) DSC thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิในการหลอมผลึก (T_m) และ ความร้อนแฝงของการหลอมผลึก (ΔH_m) ของ โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่างโอลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์

ตัวอย่าง	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔH_{m3} (J/g)
OPBS23	94	-	-	77.7	-	-
OPBS45	109	-	-	106.8	-	-
OPBS78	109	-	-	116.6	-	-
EPO23	69	91	-	8.1	33.5	-
EPO45	15	53	100	2.3	9.5	41.0
EPO78	14	52	102	2.4	11.5	42.5
ESO23	60	86	-	7.1	39.5	-
ESO45	64	88	-	10.5	38.1	-
ESO78	52	72	99	2.7	9.1	47.7
ELO23	51	66	71	3.1	5.3	5.3
ELO45	52	71	-	11.9	19.8	-
ELO78	53	72	-	12.7	26.6	-
ELO23(1:1)	46	68	-	5.6	7.7	-
ELO45(1:1)	48	87	-	4.6	21.5	-
ELO78(1:1)	49	96	-	7.7	44.2	-

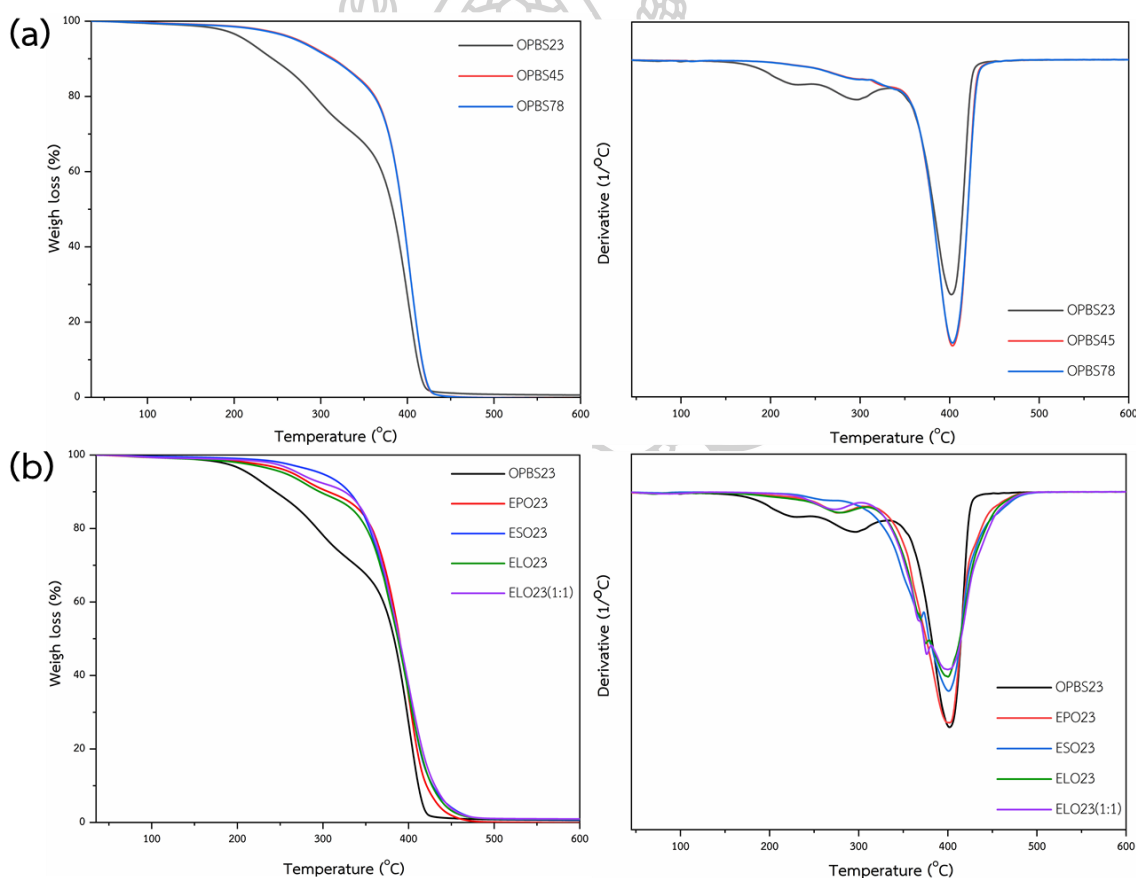
4.3.2.4 การศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินที่ได้ ด้วยเทคนิค TGA ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อุณหภูมิในช่วง 30–600 องศาเซลเซียส ซึ่งจะได้ TG thermogram และ DTG thermogram ดังภาพที่ 4.14 และสรุปอุณหภูมิเริ่มเกิดการสลายตัว (T_{onset}) และ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) ไว้ดังตารางที่ 4.7

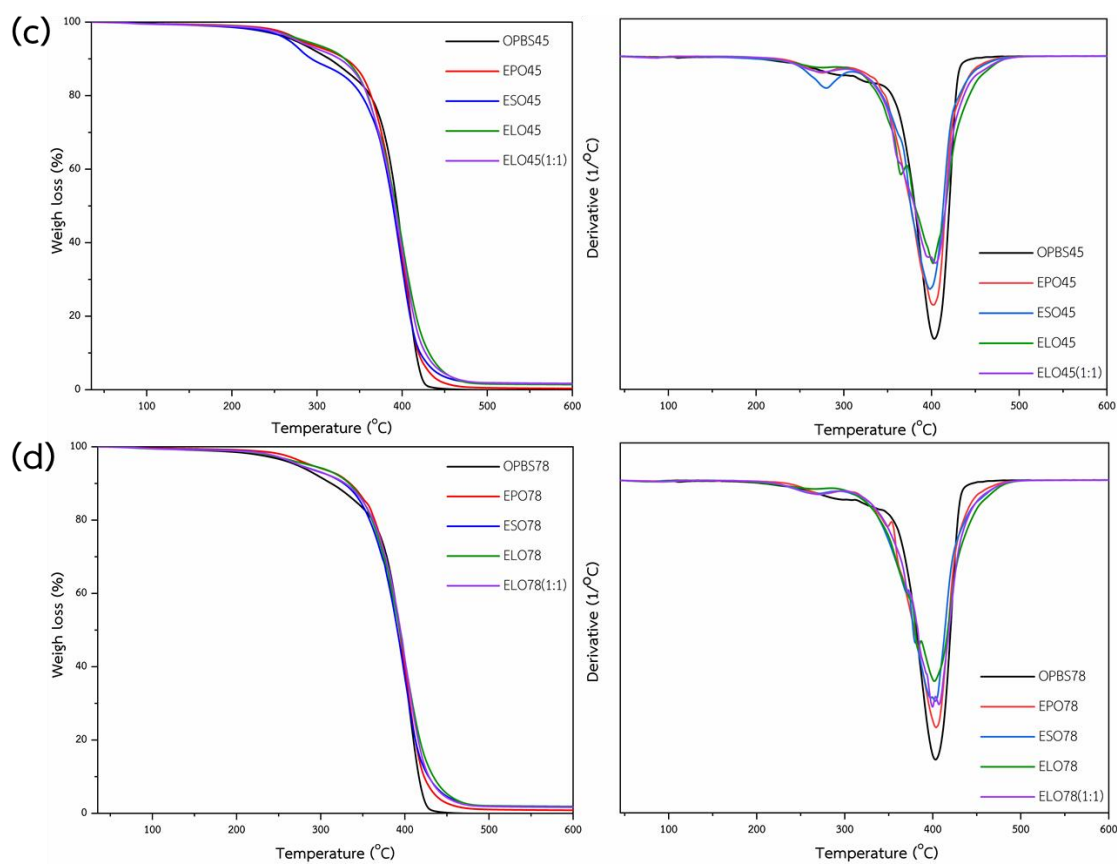
จากกราฟ TG thermogram และ DTG thermogram ของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตดังภาพที่ 4.14a จะพบการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วง โดย OPBS23 มีการสลายตัวช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 180-225 องศาเซลเซียส ในขณะที่ OPBS45 และ OPBS78 เกิดการสลายตัวช่วงแรกที่อุณหภูมิ 260-378 องศาเซลเซียส ซึ่งการสลายตัวในช่วงแรกนี้ เป็นการสลายตัวของสารโมเลกุลเล็กเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ รวมทั้งการสลายตัวของหมู่ diol และ diacid ที่เกิดการแตกออกจากบริเวณหมู่ปลายสายโซ่ของโอลิโกเมอร์ [42] โดยจะเห็นว่า OPBS23 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยที่สุด มีอุณหภูมิเริ่มเกิดการสลายตัวที่ต่ำ และมีการสลายตัวในช่วงนี้มากกว่า เมื่อเทียบกับ OPBS45 และ OPBS78 ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่า เนื่องจาก OPBS23 มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เมื่อใช้ตัวอย่างในการทดสอบในปริมาณที่เท่ากัน ตัวอย่าง OPBS23 จะมีปริมาณหมู่ปลายสายโซ่ที่มากกว่า ทำให้เกิดการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมากกว่า OPBS23 จะเกิดการสลายตัวในขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิ 225-420 องศาเซลเซียส ในขณะที่ OPBS45 และ OPBS78 เกิดการสลายตัวในขั้นที่ 2 ที่อุณหภูมิ 378-420 องศาเซลเซียส และทั้ง 3 ตัวอย่างมีอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) เท่ากันที่ประมาณ 400 องศาเซลเซียส โดยการสลายตัวในขั้นที่ 2 นี้ จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักไปจนหมดไม่มีเถ้าหลงเหลืออยู่หลังการทดสอบ ซึ่งในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดการแตกออกของหมู่ เอสเทอร์ (C-O) และ C-C บนสายโซ่หลักของโอลิโกเมอร์

เมื่อพิจารณากราฟ TG thermogram และ DTG thermogram ของโอลิโกเมอร์และเรซินจะพบว่า มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน โดยจะเกิดการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วง เช่นกัน การสลายตัวช่วงแรกจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 260–370 องศาเซลเซียส ซึ่งในขั้นนี้ จะเกิดการสูญเสียน้ำหนักไปเพียงเล็กน้อยประมาณ 10% การสลายตัวในช่วงดังกล่าวเป็นการสลายตัวของสารโมเลกุลเล็กเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ทั้ง titanium butoxide ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และ N,N-dimethyl-4-aminopyridine ที่เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเชื่อมขวาง สำหรับการสลายตัวในขั้นที่ 2 ซึ่งจะเกิดในช่วงอุณหภูมิ 370–430 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) ที่ประมาณ 400 องศาเซลเซียส โดยในขั้นนี้ตัวอย่าเรซินจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักไปจนหมดเช่นกัน ซึ่งในช่วงอุณหภูมิดังกล่าว จะเกิดการแตกออกของหมู่ เอสเทอร์ (C-O) และ C-C บนสายโซ่หลักของ โอลิโกเมอร์, หมู่เอสเทอร์ที่เชื่อมระหว่างโอลิโกเมอร์และน้ำมันอีพ็อกซีไดไซในเรซิน และหมู่เอสเทอร์บนสายโซ่กลีเซอรอลของน้ำมัน อีพ็อกซีไดซ์ [43, 44] นอกจากนี้จะเห็นว่าการสลายตัวทางความร้อนของโอลิโกเมอร์และเรซินมีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน เนื่องมาจากหมู่เอสเทอร์ที่เชื่อมระหว่างโอลิโกเมอร์และน้ำมันอีพ็อกซีไดไซในเรซิน และหมู่เอสเทอร์ในโอลิโกเมอร์จะเกิดการสลายตัวทางความร้อนในช่วงเดียวกัน



ภาพที่ 4.14 TG thermogram และ DTG thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)



ภาพที่ 4.14 (ต่อ) TG thermogram และ DTG thermogram ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิเริ่มเกิดการสลายตัว (T_{onset}) และ อุณหภูมิที่เกิดการสลายตัวสูงสุด (T_d) ของ โอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิไดต์ และเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่างโอลิโกเมอร์ของ พอลิบิวทิลีนซัคซิไดต์และน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์

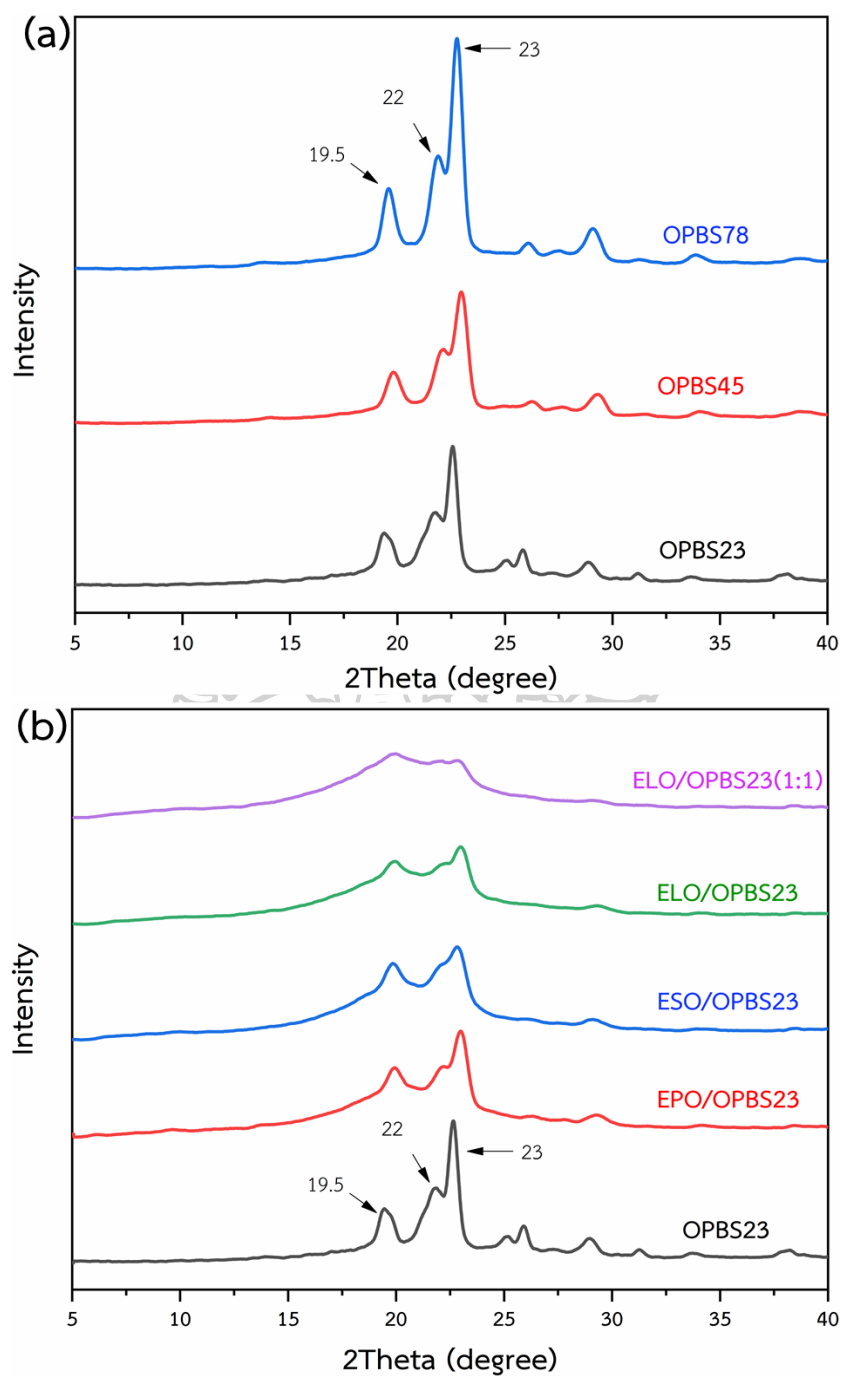
ตัวอย่าง	T_{onset1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d1} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{onset2} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{d2} ($^{\circ}\text{C}$)
OPBS23	183	228	225	393
OPBS45	270	284	378	397
OPBS78	261	279	378	396
EPO23	255	277	368	393
EPO45	258	281	370	394
EPO78	256	277	372	395
ESO23	243	254	358	389
ESO45	258	284	371	393
ESO78	271	276	369	393
ELO23	258	281	362	392
ELO45	194	275	367	394
ELO78	234	256	364	395
ELO23(1:1)	251	276	358	393
ELO45(1:1)	258	276	365	393
ELO78(1:1)	235	277	374	397

4.3.2.5 การศึกษาความเป็นผลึกของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

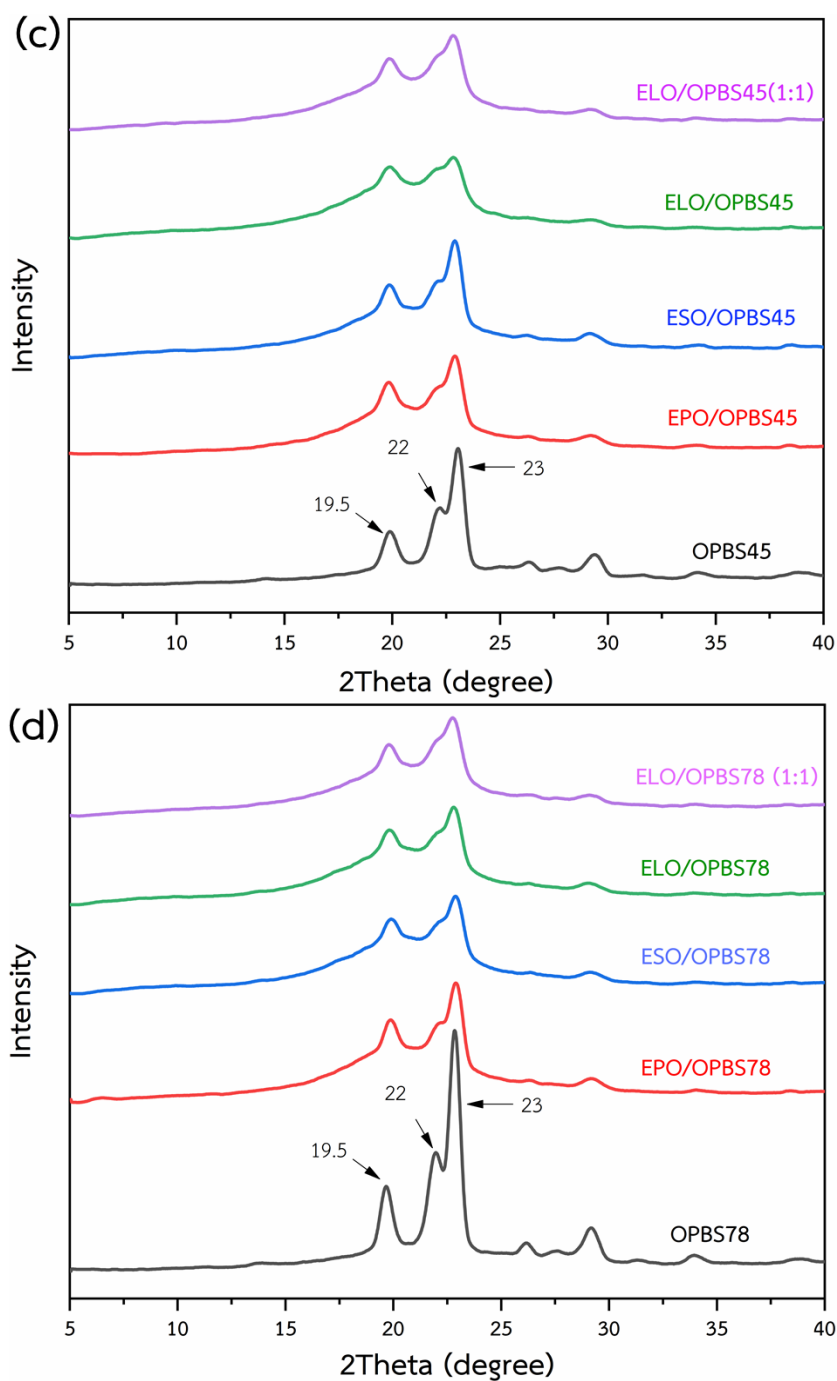
ทำการศึกษาความเป็นผลึกโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตและเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต เพื่อพิจารณาว่าหลังผ่านกระบวนการเชื่อมขวางแล้วจะทำให้ลักษณะโครงสร้างของผลึก และความปริมาณผลึกของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตเปลี่ยนไปหรือไม่ ซึ่งการศึกษาจะทำได้โดยใช้เทคนิค XRD ที่ใช้มุม 2θ ตั้งแต่ 5 ถึง 40 องศา ด้วยความเร็วในการสแกนเป็น 2 องศา/นาที จะได้ XRD pattern ดังภาพที่ 4.15

เมื่อพิจารณา XRD pattern ของโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันคือ OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 ดังภาพที่ 4.15a จะพบพีคของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน 3 พีคคือพีคที่มุม 2θ ประมาณ 19.5 องศา, 22 องศา และ 23 องศา ซึ่งพีคของการเลี้ยวเบนดังกล่าวคล้ายคลึงกับพีคของการเลี้ยวเบนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต โดยจากงานวิจัยของ Gan และคณะ [45] พบว่าพีคของการเลี้ยวเบนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต จะอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 19.6 องศา, 21.9 องศา และ 22.7 องศา ซึ่งสัมพันธ์กันกับ lattice parameter ของผลึก PBS ที่มีโครงสร้างเป็น monoclinic unit cell ในระนาบ (020), (021) และ (110) ตามลำดับ [45, 46]

เมื่อพิจารณา XRD pattern ของเรซินเปรียบเทียบกับ XRD pattern ของโอลิโกเมอร์ ดังภาพที่ 4.15b–4.15d จะพบว่าในเรซินยังคงมีพีคของการเลี้ยวเบน 3 พีคคล้ายคลึงกับพีคของการเลี้ยวเบนของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตอยู่ นั้นแสดงว่าการทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโอลิโกเมอร์ และน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์จะไม่ทำให้ลักษณะโครงสร้างผลึกของโอลิโกเมอร์เปลี่ยนแปลงไป แต่จะพบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของเรซินมีค่าต่ำกว่าพีคการเลี้ยวเบนของโอลิโกเมอร์ นั้นแสดงให้เห็นว่าหลังเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางจะทำให้ความเป็นผลึกของโอลิโกเมอร์ลดลง



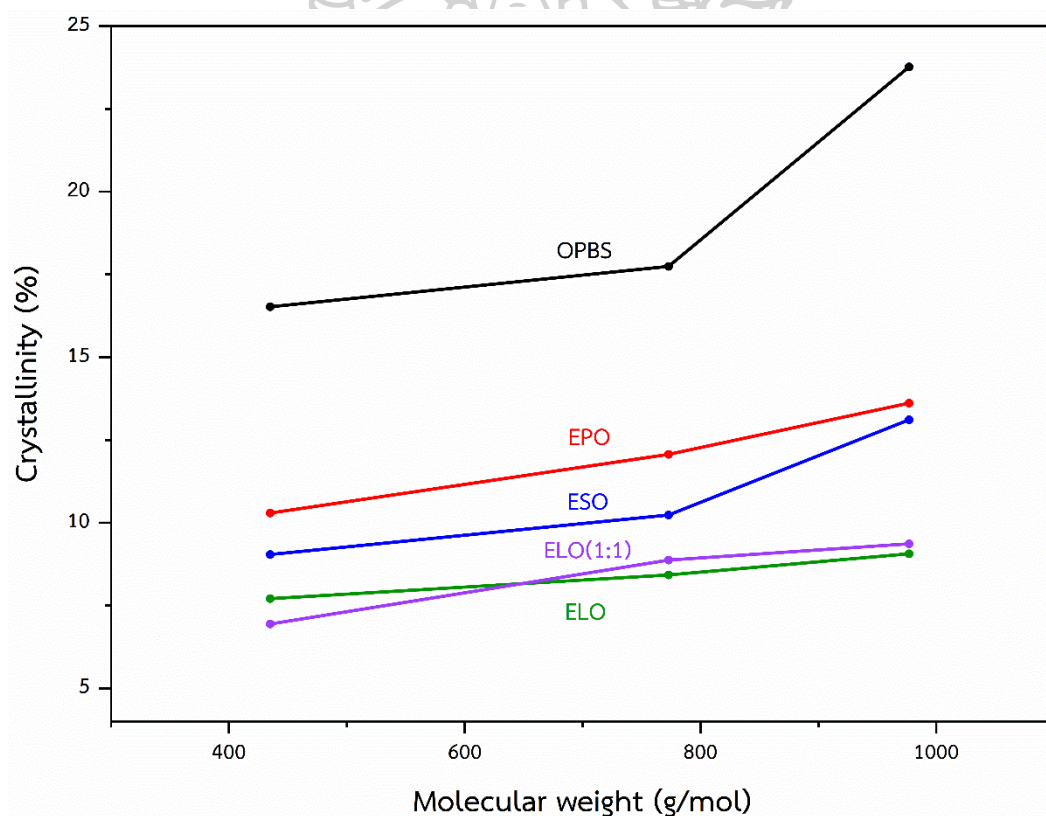
ภาพที่ 4.15 XRD pattern ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)



ภาพที่ 4.15 (ต่อ) XRD pattern ของ (a) OPBS23, OPBS45 และ OPBS78, (b) OPBS23 เทียบกับ EPO23, ESO23, ELO23, ELO23(1:1), (c) OPBS45 เทียบกับ EPO45, ESO45, ELO45, ELO45(1:1), (d) OPBS78 เทียบกับ EPO78, ESO78, ELO78, ELO78(1:1)

เมื่อทำการหาปริมาณผลึกของโอลิโกเมอร์และเรซินชนิดต่าง ๆ จากพื้นที่ใต้กราฟแสดงผลดังภาพที่ 4.16 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า หลังเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางแล้วจะมีความเป็นผลึกลดลง

โดยจะพบว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซิไดซ์ซึ่งก็คือ EPO23, EPO45 และ EPO78 จะมีความเป็นผลึกมากกว่า เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ชนิดอื่น จากการทดสอบสัดส่วนที่เป็นเจลจะพบว่า เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซิไดซ์ มีสัดส่วนความเป็นเจลด้อยมากเมื่อเทียบกับเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันอีพ็อกซิไดซ์ชนิดอื่น แสดงว่ามีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางน้อย ดังนั้นสายโซ่ของโพลิโกลีเมอร์มีความสามารถในการเคลื่อนไหวได้ดี การก่อตัวเป็นผลึกจึงง่ายกว่า และเมื่อพิจารณาความเป็นผลึกของเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซิไดซ์ จะพบว่าทั้งสูตรที่มีอัตราส่วนระหว่าง $\text{-COOH} : \text{-C-O-C-}$ ไม่เท่ากับ 1 (ELO23, ELO45 และ ELO78) และสูตรที่มีอัตราส่วนระหว่าง $\text{-COOH} : \text{-C-O-C-}$ เท่ากับ 1 (ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1)) จะมีความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน เนื่องจากเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซิไดซ์ จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลมาก ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางสูง ทำให้สายโซ่ของโพลิโกลีเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวได้ยาก การก่อตัวเป็นผลึกจึงเกิดได้ยากด้วย



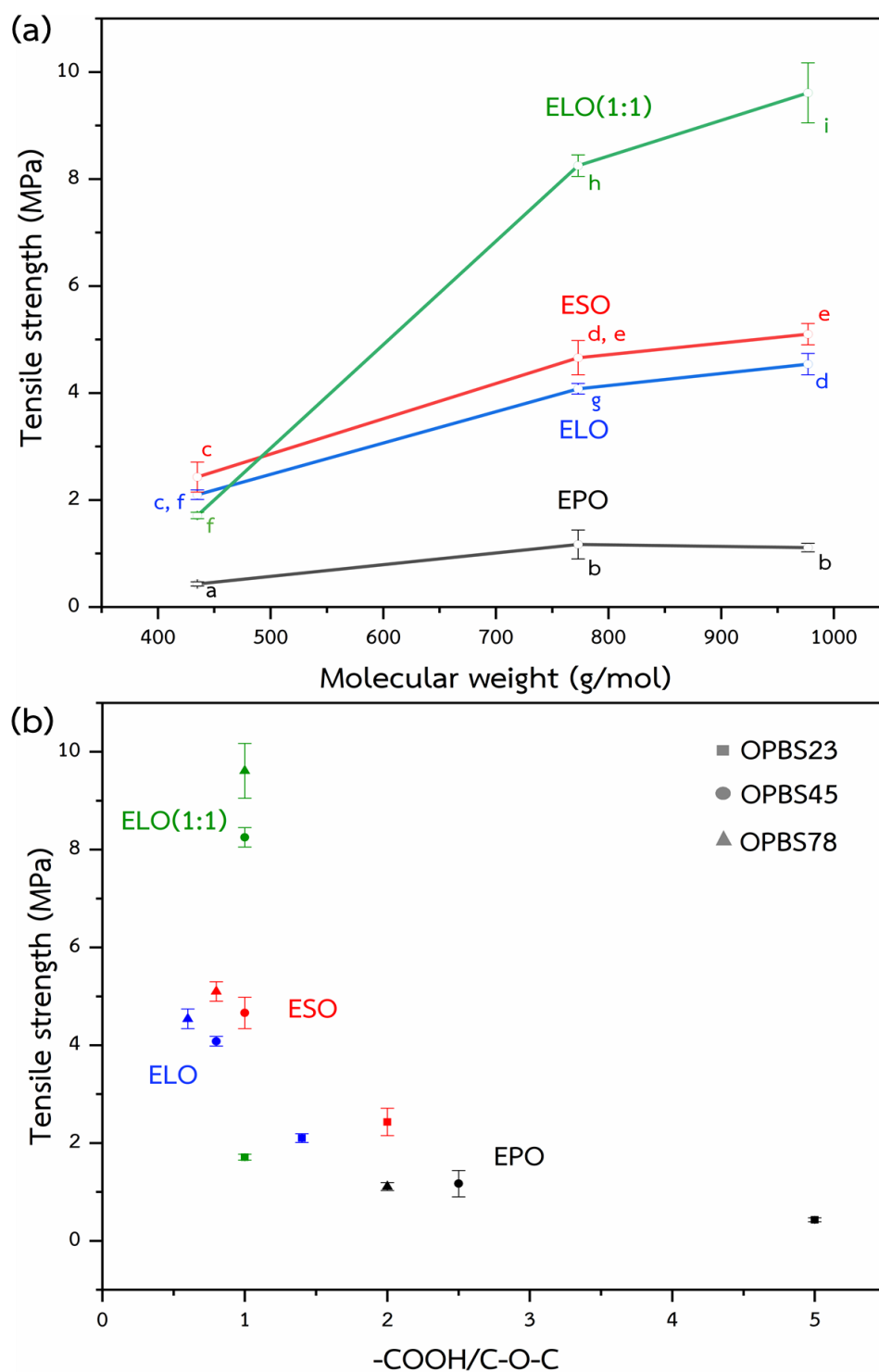
ภาพที่ 4.16 ความเป็นผลึกของโพลิโกลีเมอร์และเรซินชนิดต่าง ๆ ซึ่งหาได้จากผลการทดสอบ XRD

4.3.2.6 สมบัติเชิงกลของเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิ - บิวทิลีนซัคซิเนต

จะทำการศึกษสมบัติเชิงกลของแผ่นซีทตัวอย่างของเรซินตามมาตรฐาน ASTM D d882 โดยใช้แรงดึง (load cell) ขนาด 5 กิโลนิวตัน ระยะห่างระหว่าง grip เท่ากับ 4 นิ้ว และใช้อัตราการดึง 5 มิลลิเมตรต่อนาที ซึ่งจะได้ค่า tensile strength และค่า elongation at break ดังภาพที่ 4.17 และ 4.18 ตามลำดับ

ปัจจัยที่ส่งผลต่อค่า tensile strength ของเรซินคือ ความหนาแน่นของการเชื่อมขวางระหว่างระหว่างน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต และความเป็นผลึกของเรซิน โดยเมื่อพิจารณาอิทธิพลของชนิดน้ำมันที่ส่งผลต่อค่า tensile strength ดังภาพที่ 4.17 จะพบว่า EPO45, ESO45, ELO45 และ ELO45(1:1) มีค่า tensile strength เท่ากับ 1.17 MPa, 4.66 MPa, 4.08 MPa และ 8.52 MPa ตามลำดับ โดยจะเห็นว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : -COOH เป็น 1:1 (ELO45(1:1)) มีค่า tensile strength สูงที่สุด รองลงมาคือ เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์ (ESO45) เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ (ELO45) และเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไธซ์ (EPO45) ตามลำดับ เนื่องจากเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : -COOH เป็น 1:1 นั้นมีสัดส่วนที่เป็นเจลมากที่สุด นั้นแสดงว่ามีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางมาก (ELO45(1:1) มีสัดส่วนที่เป็นเจลเท่ากับ 72%) แต่จะพบว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์ (ESO45) มีค่า tensile strength มากกว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ (ELO45) อาจจะเนื่องมาจากเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์มีความเป็นผลึกมากกว่า เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ ในขณะที่เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์มีสัดส่วนที่เป็นเจลมากกว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์เพียงเล็กน้อย

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ส่งผลต่อค่า tensile strength ดังภาพที่ 4.17a พบว่า tensile strength มีค่าเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของโอลิโกเมอร์ที่เพิ่มขึ้น เนื่องมาจากความเป็นผลึกของเรซินจะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งบริเวณที่เป็นผลึกดังกล่าวจะเป็นส่วนที่ดูดซับพลังงานหรือแรงของชิ้นงาน ทำให้เมื่อมีปริมาณผลึกมากขึ้น บริเวณที่รับแรงนี้ก็มากขึ้นนั่นเอง [47]



ภาพที่ 4.17 (a) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า tensile strength และน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า tensile strength และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของเรซินชนิดต่าง ๆ

จากภาพที่ 4.18 เมื่อพิจารณาอิทธิพลของชนิดน้ำมันที่ส่งผลต่อค่า elongation at break จะพบว่า EPO23, ESO23 และ ELO23 มีค่า elongation at break เท่ากับ 0.92%, 3.21%, และ 21.03% ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่า ESO45 (มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เป็น 1:1) และ ELO45(1:1) (มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เป็น 1:1) จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 11.60% และ 16.37% ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์มีค่า elongation at break มากที่สุด รองลงมาคือเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ และเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ ตามลำดับ

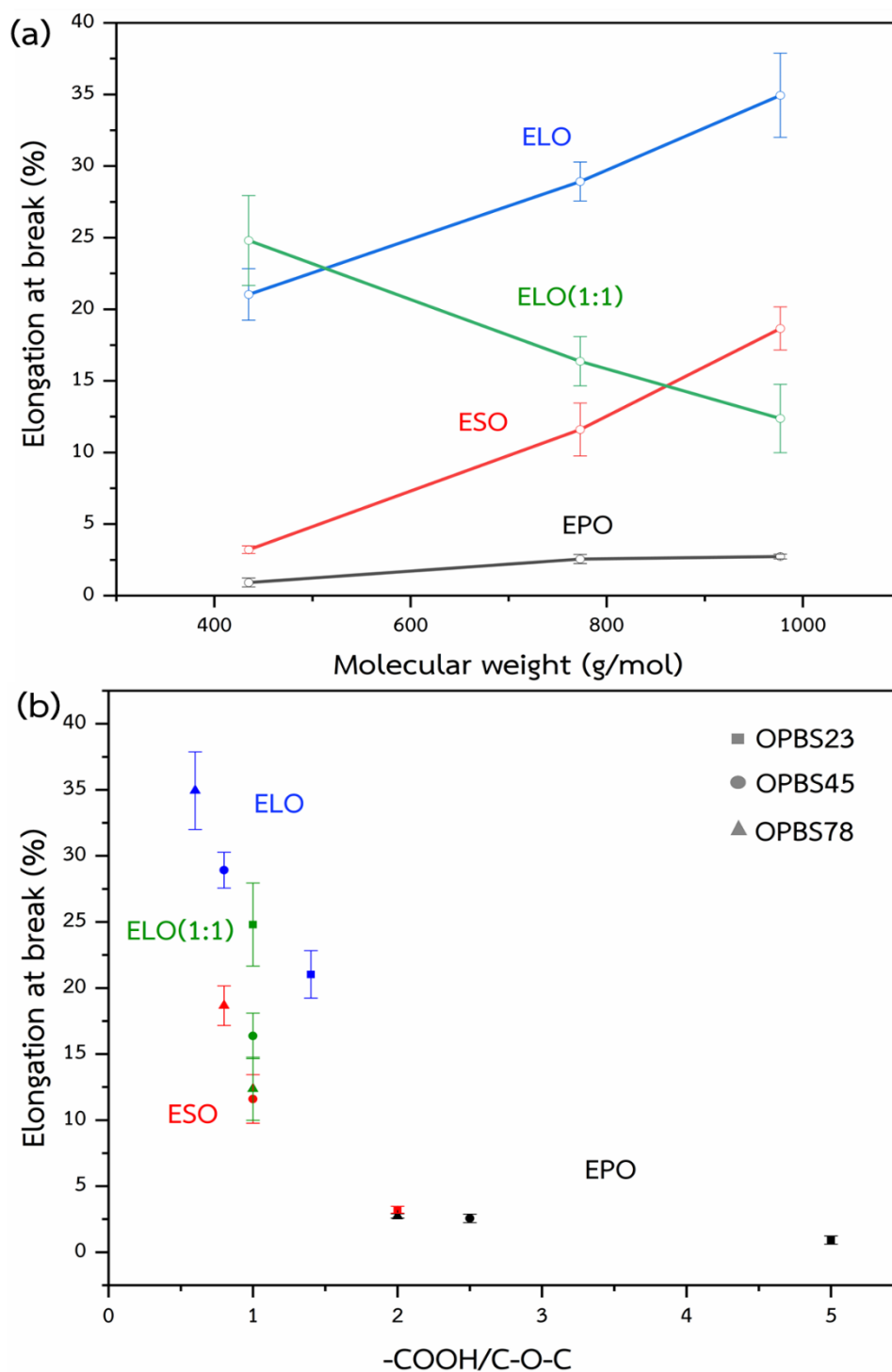
และเมื่อพิจารณาอิทธิพลของน้ำหนักโมเลกุลที่ส่งผลต่อค่า elongation at break ดังภาพที่ 4.18a จะพบว่า ELO23(1:1), ELO45(1:1) และ ELO78(1:1) จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 24.80%, 16.37% และ 12.37% ตามลำดับ ซึ่งค่า elongation at break จะมีค่าลดลงตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น อาจจะเป็นเนื่องจากเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โอลิโกเมอร์จะมีปริมาณผลึกเพิ่มมากขึ้น โดยบริเวณที่เป็นผลึกดังกล่าวจะสามารถต้านทานการเสียรูปได้ดี ส่งผลให้ค่า elongation at break มีค่าลดลง

เมื่อเปรียบเทียบค่า elongation at break ของเรซินที่ได้จากการเชื่อมขวางระหว่าง โอลิโกเมอร์ และน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C ที่แตกต่างกันดังภาพที่ 4.18b พบว่าตัวอย่างเรซิน ELO23 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เท่ากับ 1.4:1 จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 21.03% ในขณะที่ ELO23(1:1) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เท่ากับ 1:1 จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 24.80% ซึ่งจะเห็นว่า ELO23(1:1) มี elongation at break มากกว่า ELO23 เนื่องจาก ELO23 มีปริมาณผลึกมากกว่าตัวอย่าง ELO23(1:1) ทำให้มีความสามารถในการต้านทานการเสียรูปได้ดีกว่า ค่า elongation at break จึงมีค่าน้อยกว่านั่นเอง

แต่เมื่อพิจารณาตัวอย่างตัวอย่างเรซิน ELO45 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เท่ากับ 0.8:1 จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 28.92% ในขณะที่ ELO45(1:1) ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เท่ากับ 1:1 จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 16.37% จะเห็นว่า ELO45 มี elongation at break มากกว่า ELO45(1:1) โดยเมื่อพิจารณาปริมาณผลึกพบว่าทั้ง ELO45 และ ELO45(1:1) มีปริมาณผลึกใกล้เคียงกัน แต่จะพบว่า ELO45(1:1)

มีสัดส่วนที่เป็นเจลสูงกว่า ELO45 มาก ซึ่งบริเวณที่เป็นเจلدังกล่าวจะต้านทานการเสียรูปได้ดีค่า elongation at break ของ ELO45(1:1) จึงมีค่าน้อยกว่า ELO45



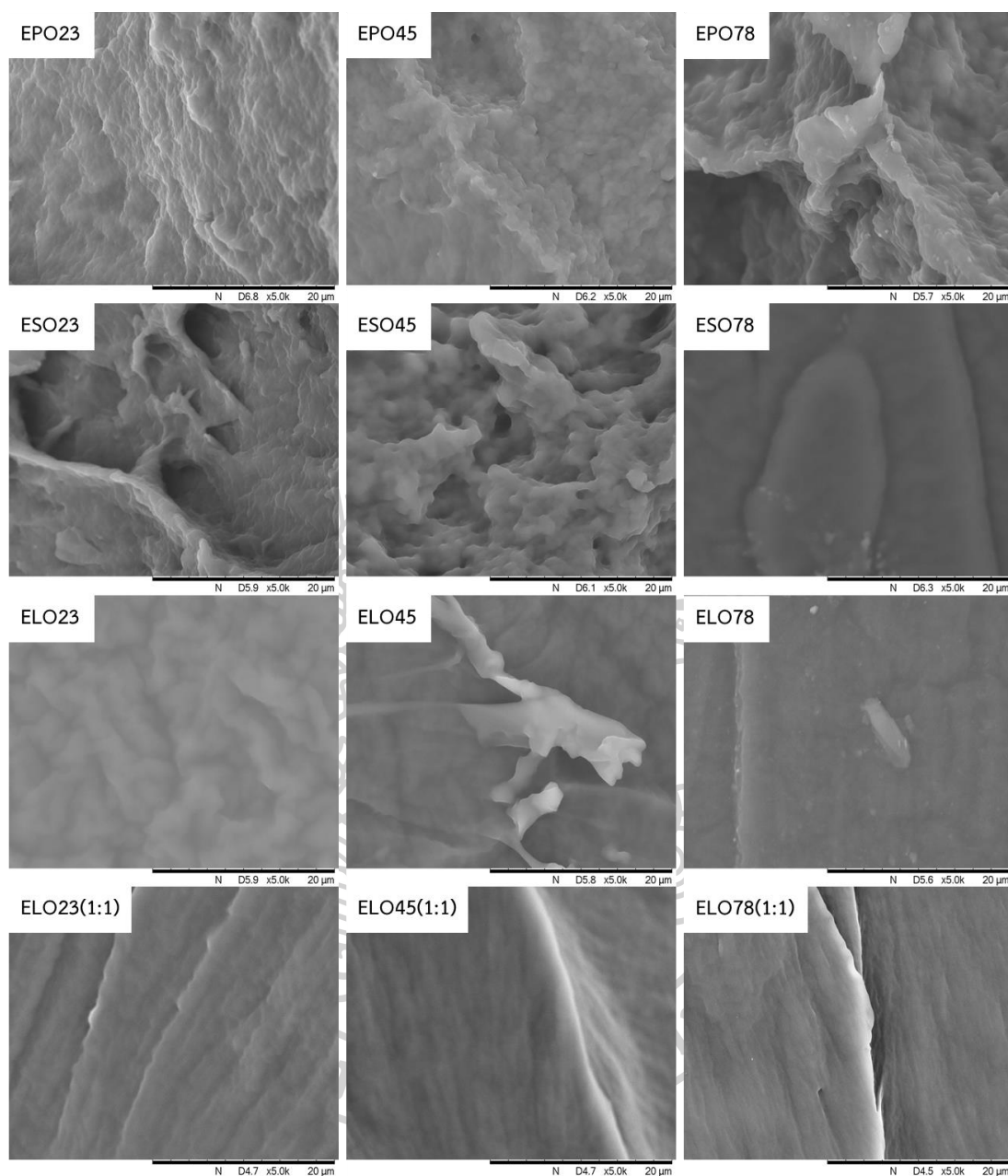


ภาพที่ 4.18 (a) กราฟ แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า elongation at break และน้ำหนักโมเลกุลของเรซินชนิดต่าง ๆ และ (b) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า elongation at break และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH : C-O-C ของ เรซินชนิดต่าง ๆ

4.3.2.7 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทเรซินจากน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนต

นำแผ่นซีทเรซินที่ผ่านการทดสอบสมบัติเชิงกลมาทำการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 500 เท่า เพื่อที่จะศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาที่บริเวณพื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทตัวอย่าง โดยจะได้ภาพ SEM ดังภาพที่ 4.19

จากภาพ SEM พบว่าแผ่นซีทเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไธซ์ และเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์ จะมีลักษณะสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการฉีกขาดที่ค่อนข้างขรุขระ ในขณะที่เรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์จะมีลักษณะพื้นผิวการฉีกขาดเป็นริ้วที่เรียบ เนื่องมาจากเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไธซ์ และน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไธซ์ จะมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่ต่ำกว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์ ทำให้มีอันตรกิริยาระหว่างภูมิภาคของน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่ต่ำด้วย เมื่อขึ้นงานเรซินได้รับแรงดึงจะเกิดการถ่ายโอนแรงภายในชิ้นงานไม่เต็มที่ จึงมีจุดเริ่มของการฉีกขาดหลายบริเวณ พื้นผิวของการฉีกขาดจึงมีลักษณะที่ขรุขระ ในขณะที่เรซินจากน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไธซ์มีความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่มากกว่า จึงมีอันตรกิริยาระหว่างภูมิภาคของน้ำมันอีพ็อกซีไธซ์ และโอลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตมาก เมื่อได้รับแรงจะมีการถ่ายโอนแรงได้อย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน จุดศูนย์รวม แรงและจุดเริ่มของการฉีกขาดจะมีเพียงจุดเดียว ดังนั้นเมื่อเกิดการฉีกขาดจึงเห็นพื้นผิวการฉีกขาดมีลักษณะเป็นริ้วที่เรียบ



ภาพที่ 4.19 ภาพถ่ายที่ได้จากเทคนิค SEM แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาบริเวณพื้นผิวการฉีกขาดของแผ่นซีทเรซินที่กำลังขยาย 500 เท่า

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

โพลิโกเมอร์ของพอลิบิวทิลีนซัคซิเนตที่มีหมู่ปลายสายโซ่เป็นหมู่คาร์บอกซิลิก สามารถสังเคราะห์ได้จากกรดซัคซินิคและ 1,4-butanediol โดยใช้ titanium butoxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และเมื่อให้อัตราส่วนระหว่าง 1,4-butanediol ต่อ กรดซัคซินิค เป็น 2:3, 4:5 และ 7:8 จะทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจากการวิเคราะห์หมู่ปลายเท่ากับ 435, 773 และ 978 กรัมต่อโมล ตามลำดับ

สำหรับน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับเปอร์ฟอร์มิกซ์ โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการคำนวณจำนวนพันธะคู่จะพบว่าน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันลินสีดจะมีจำนวนพันธะคู่ใน 1 โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์สูงที่สุดเท่ากับ 1.6, 3.8 และ 4.8 ตามลำดับ และเมื่อผ่านปฏิกิริยาอีพ็อกซิเดชันจะมีร้อยละของการอีพ็อกซิไดซ์เท่ากับ 77%, 80% และ 82% ตามลำดับ

เมื่อนำโพลิโกเมอร์และน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์มาทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางแล้วศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางแบบไอโซเทอร์มอล จะพบว่าการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์จะทำให้มี induction time น้อย และใช้เวลาในการเชื่อมขวางน้อยที่สุด อีกทั้งยังมีค่า maximum storage modulus ที่มากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า ค่า induction time จะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลของโพลิโกเมอร์ที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่า maximum storage modulus จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของโพลิโกเมอร์เพิ่มขึ้น เมื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR ตัวอย่างเรซินจะไม่พบพีกเอกลักษณ์การสั่นของ -C-O-C ในหมู่อีพ็อกไซด์ และพีกการสั่นของ -OH ในกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งจะช่วยยืนยันได้ว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง หมู่อีพ็อกไซด์ในน้ำมันอีพ็อกซีไดซ์ และกรดคาร์บอกซิลิกที่หมู่ปลายสายโซ่โพลิโกเมอร์ เมื่อนำตัวอย่างเรซินมาทดสอบสัดส่วนที่เป็นเจล จะพบว่าตัวอย่างเรซินที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง -COOH ต่อ -C-O-C เป็น 1:1 จะมีสัดส่วนที่เป็นเจลมากกว่าเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่น และจะพบว่าการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไดซ์จะทำให้ได้เรซินที่มีสัดส่วนที่เป็นเจลมากที่สุด รองลงมาคือน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์และน้ำมันปาล์มอีพ็อกซีไดซ์ตามลำดับ อีกทั้งการเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะทำให้ได้เรซินที่มีสัดส่วนที่เป็นเจลมากกว่าการเชื่อมขวางด้วยโพลิโกเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนจะพบว่าตัวอย่างโพลิโกเมอร์ OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 จะมี T_m เท่ากับ 88 องศาเซลเซียส, 109 องศาเซลเซียส และ 109 องศา

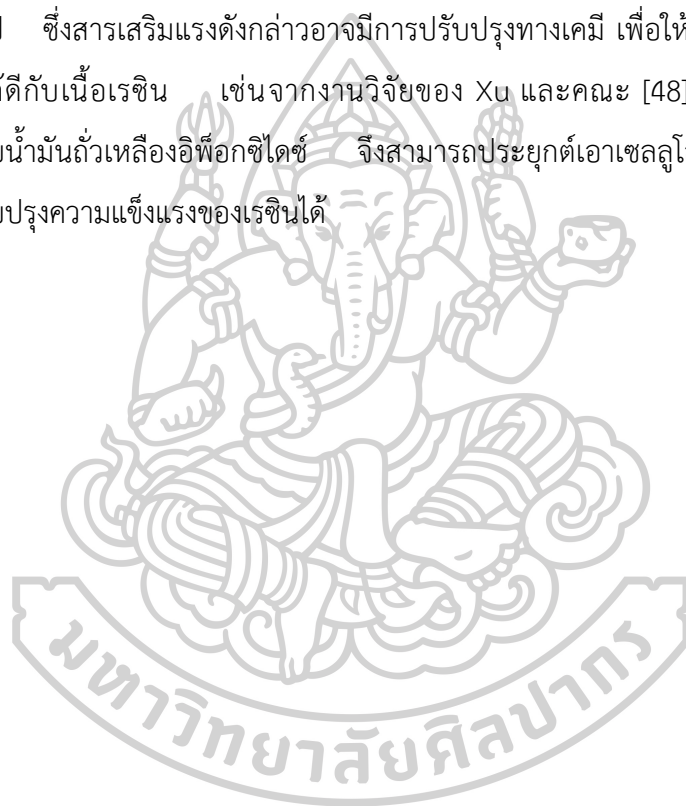
เซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อผ่านการเชื่อมขวางแล้วจะพบว่าตัวอย่างเรซินจะมี T_m ต่ำลงเมื่อเทียบกับโอลิโกเมอร์ เมื่อนำตัวอย่างโอลิโกเมอร์และเรซินมาทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน จะพบว่าทั้งโอลิโกเมอร์และเรซินจะมีการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วงที่คล้ายคลึงกัน ซึ่งจะเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ไม่หลงเหลือเจ้าหลังการทดสอบ จากการศึกษาความเป็นผลึกจะพบว่า OPBS23, OPBS45 และ OPBS78 จะพบพีคของการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งใกล้เคียงกัน 3 พีคคือที่มุม 2θ เท่ากับ 19.5 องศา, 22 องศา และ 23 องศา และเมื่อทำปฏิกิริยาเชื่อมขวางแล้วจะพบว่าเรซินที่ได้จะพบพีคการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งใกล้เคียงกันกับโอลิโกเมอร์ นั้นแสดงให้เห็นว่าลักษณะของผลึกจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดการเชื่อมขวาง แต่จะพบว่าความเป็นผลึกของโอลิโกเมอร์จะลดลงหลังผ่านการเชื่อมขวางนั้นแสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางจะไปจำกัดการตกผลึกของโอลิโกเมอร์ จากการศึกษาสมบัติเชิงกลของตัวอย่างเรซินที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไคซ์ที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $-\text{COOH} : \text{C-O-C}$ เป็น 1:1 จะทำให้มีค่า tensile strength สูงที่สุด เนื่องจากมีสัดส่วนที่เป็นเจลมาก และค่า tensile strength จะเพิ่มขึ้นตามน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่าง $-\text{COOH}$ ต่อ $-\text{C-O-C}$ มีค่าเพิ่ม จะทำให้ค่า elongation at break ของเรซินมีค่าลดลง อีกทั้งการเชื่อมขวางด้วยน้ำมันลินสีดอีพ็อกซีไคซ์จะทำให้ได้เรซินที่มีความยืดหยุ่นสูง



5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 หากมีการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ อาจจะต้องมีการทดสอบสมบัติเพิ่มเติม เช่น การวัดความสามารถในการแพร่ผ่านของไอน้ำ และความสามารถในการแพร่ผ่านของแก๊ส เป็นต้น

5.2.2 จากการทดสอบสมบัติเชิงกล จะเห็นว่าแผ่นซีทเรซินมีค่า tensile strength ที่ต่ำ ดังนั้นหากมีการนำไปใช้งานในด้านที่ต้องการความแข็งแรงเชิงกลสูง อาจจะต้องปรับปรุงให้แผ่นซีทเรซินมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น การปรับปรุงความแข็งแรงนั้นทำได้หลายวิธี เช่น ทำการเติมสารเสริมแรงลงไป ซึ่งสารเสริมแรงดังกล่าวอาจมีการปรับปรุงทางเคมี เพื่อให้สามารถกระจายตัวได้ดี และเข้ากันได้ดีกับเนื้อเรซิน เช่น จากงานวิจัยของ Xu และคณะ [48] ที่ได้ศึกษาการกราฟต์เซลลูโลส ด้วยน้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกซีไดซ์ จึงสามารถประยุกต์เอาเซลลูโลสดังกล่าว มาเติมลงในเรซิน เพื่อปรับปรุงความแข็งแรงของเรซินได้







ภาคผนวก ก.

ข้อมูล และผลการทดสอบต่าง ๆ

ภาคผนวก ก.1 ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end-group analysis)

ตารางผนวก ก.1 ข้อมูลการไทเทรต OPBS ด้วย KOH ที่มีความเข้มข้น 0.0076 M

ครั้งที่	ปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต (ml)	
	OPBS23	OPBS45
1	63.5	35.0
2	69.1	35.8
3	60.9	35.0

ตารางผนวก ก.2 ข้อมูลการไทเทรต OPBS ด้วย KOH ที่มีความเข้มข้น 0.00872 M

ครั้งที่	ปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต (ml)	
	OPBS78	
1	23.0	
2	27.0	
3	26.0	

ภาคผนวก ก.2 ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสัสด่วนที่เป็นเจล

ตารางผนวก ก.3 ค่าสัสด่วนที่เป็นเจลและส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการทดสอบสัสด่วนที่เป็นเจล

ตัวอย่าง	สัสด่วนที่เป็นเจล (%)	S.D.
EPO23	0.73	0.04
EPO45	0.72	0.13
EPO78	0.68	0.15
ESO23	62.24	0.94
ESO45	59.74	0.35
ESO78	54.51	0.41
ELO23	68.32	1.70
ELO45	61.51	0.69
ELO 78	57.15	0.71
ELO23(1:1)	83.67	0.21
ELO45(1:1)	72.29	0.84
ELO 78(1:1)	65.05	1.74

ภาคผนวก ก.3 แสดงปริมาณผลึกของโอลิโกเมอร์และเรซินชนิดต่าง ๆ จากพื้นที่ใต้กราฟ XRD pattern

ตารางผนวก ก.4 ปริมาณผลึกของโอลิโกเมอร์และเรซินชนิดต่าง ๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณผลึก (%)
OPBS23	16.52
OPBS45	17.74
OPBS78	23.77
EPO23	10.30
EPO45	12.07
EPO78	13.62
ESO23	9.04
ESO45	10.24
ESO78	13.11
ELO23	7.71
ELO45	8.43
ELO78	9.06
ELO23(11)	6.94
ELO45(11)	8.87
ELO78(11)	9.36

ภาคผนวก ก.4 ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสมบัติเชิงกล

ตารางผนวก ก.5 ค่า Tensile strength และค่า Elongation at break รวมทั้งค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานที่ได้จากการทดสอบความทนต่อแรงดึง

ตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	S.D.	Elongation at break (%)	S.D.
EPO23	0.43	0.07	0.92	0.31
EPO45	1.17	0.14	2.56	0.32
EPO78	1.11	0.09	2.74	0.17
ESO23	2.43	0.28	3.21	0.26
ESO45	4.66	0.32	11.60	1.84
ESO78	5.10	0.20	18.66	1.50
ELO23	2.10	0.09	21.03	1.80
ELO45	4.08	0.10	28.92	1.36
ELO78	4.54	0.20	34.94	2.97
ELO23(1:1)	1.71	0.06	24.80	3.14
ELO45(1:1)	8.25	0.20	16.37	1.72
ELO78(1:1)	9.61	0.56	12.37	2.39



ภาคผนวก ข.
ตัวอย่างการคำนวณ

ภาคผนวก ข.1 การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคการวิเคราะห์หมู่ปลาย (end group analysis)

ตารางผนวก ข.1 ข้อมูลตัวอย่างการเทียบมาตรฐาน KOH ด้วย KHP

ครั้งที่	ปริมาณ KHP (g)	ปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต (ml)	ความเข้มข้นของ KOH (mol/L)
1	0.08879	56.70	0.00767
2	0.0554	34.90	0.00778
3	0.0656	43.80	0.00734
AVG.	-	-	0.00760

คำนวณหาความเข้มข้นของ KOH ได้จาก

$$N_{\text{KOH}} = \frac{g_{\text{KHP}} \times 1000}{MW_{\text{KHP}} \times V_{\text{KOH}}}$$

เมื่อ

g_{KHP} คือน้ำหนักของ KHP ที่ใช้ (กรัม)

N_{KOH} คือความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมล/ลิตร)

V_{KOH} คือปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

MW_{KHP} คือน้ำหนักโมเลกุลของ KHP (204 กรัมต่อโมล)

แทนค่าตัวแปรลงในสมการ จะได้

$$N_{\text{KOH}} = \frac{0.08879 \times 1000}{204 \times 56.7}$$

$$N_{\text{KOH}} = 0.00767 \text{ โมล/ลิตร}$$

ตารางผนวก ข.2 ข้อมูลตัวอย่างการไตเตรต OPBS23 ด้วย KOH

ครั้งที่	ปริมาณ OPBS23 (g)	ปริมาณ KOH ที่ใช้ในการไตเตรต (ml)	น้ำหนักโมเลกุลของ OPBS23, $\bar{M}_n$ (mol/L)
1	0.1009	63.50	418.15
2	0.1174	69.10	447.10
3	0.1020	60.9	440.76
AVG.	-	-	435.34

คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของ OPBS23 ได้จาก

$$\bar{M}_n = \frac{W_{\text{oligomer}}}{0.5 \times V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 0.001}$$

เมื่อ

W_{oligomer} คือน้ำหนักของตัวอย่างโอลิโกเมอร์ที่ใช้ในการไตเตรต (กรัม)

V_{KOH} คือปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรต (มิลลิลิตร)

N_{KOH} คือความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมล/ลิตร)

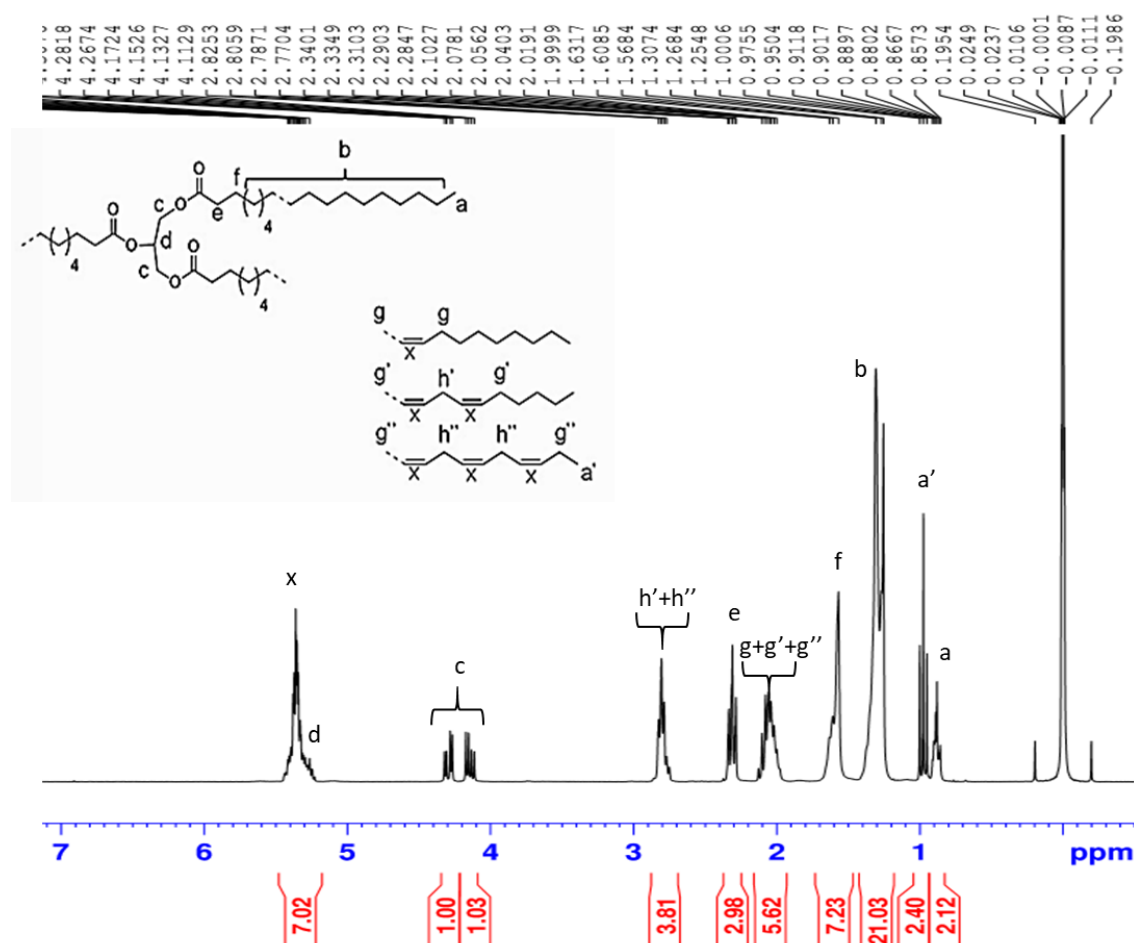
แทนค่าตัวแปรลงในสมการ จะได้

$$\bar{M}_n = \frac{0.1009}{0.5 \times 63.50 \times 0.00767 \times 0.001}$$

$$\bar{M}_n = 418.15 \text{ กรัมต่อโมล}$$

ภาคผนวก ข.2 การคำนวณหาพันธะคู่และร้อยละของการอิ่มตัวของฟอสโฟลิด

ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนพันธะคู่



ภาพผนวก ข.1 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของน้ำมันลินสีด

ในการคำนวณหาองค์ประกอบของน้ำมันพืชจะคำนวณจากผลรวมของพื้นที่ใต้พีค (I) ของ CH_2 proton ในตำแหน่ง alpha ของพันธะคู่ โดย $I = 2g$ สำหรับ C18:1, $I = 2g' + 2h'$ สำหรับ C18:2 และ $I = 2g'' + 2h''$ สำหรับ C18:3 และทำการคำนวณหา g, g', h', และ h'' ตามสมการดังนี้

$$g'' = h'' = 2 \times (2a'/3) = 2 \times ((2 \times 2.4)/3) = 3.2$$

$$h' = 3.81 - h'' = 3.81 - 3.2 = 0.61$$

$$g' = 2h' = 2 \times 0.61 = 1.22$$

$$g = 5.62 - g' - g'' = 5.62 - (1.22 + 3.2) = 1.2$$

จากนั้นจะคำนวณองค์ประกอบของน้ำมันพืชที่ประกอบไปด้วย C18:0, C18:1, C18:2 และ C18:3 โดย total proton ที่ ตำแหน่ง b นั้นจะมาจาก C18:0 ที่ประกอบไปด้วย 14 proton CH₂ หรือ 14b

$$14b = 21.09 - 5g - 7h' - 2g''$$

$$14b = 21.09 - 5(1.2) - 7(0.61) - 2(3.2)$$

$$14b = 4.36$$

จะคำนวณหาร้อยละของ C18:0, C18:1, C18:2 และ C18:3 ได้จาก

$$\%C18:0 = \frac{14b}{21.03} \times 100 = \frac{4.36}{21.03} \times 100 = 20.73 \%$$

$$\%C18:1 = \frac{5g}{21.03} \times 100 = \frac{5 \times 1.2}{21.03} \times 100 = 28.53 \%$$

$$\%C18:2 = \frac{7h'}{21.03} \times 100 = \frac{7 \times 0.61}{21.03} \times 100 = 20.30 \%$$

$$\%C18:3 = \frac{2g''}{21.03} \times 100 = \frac{2 \times 3.2}{21.03} \times 100 = 30.44 \%$$

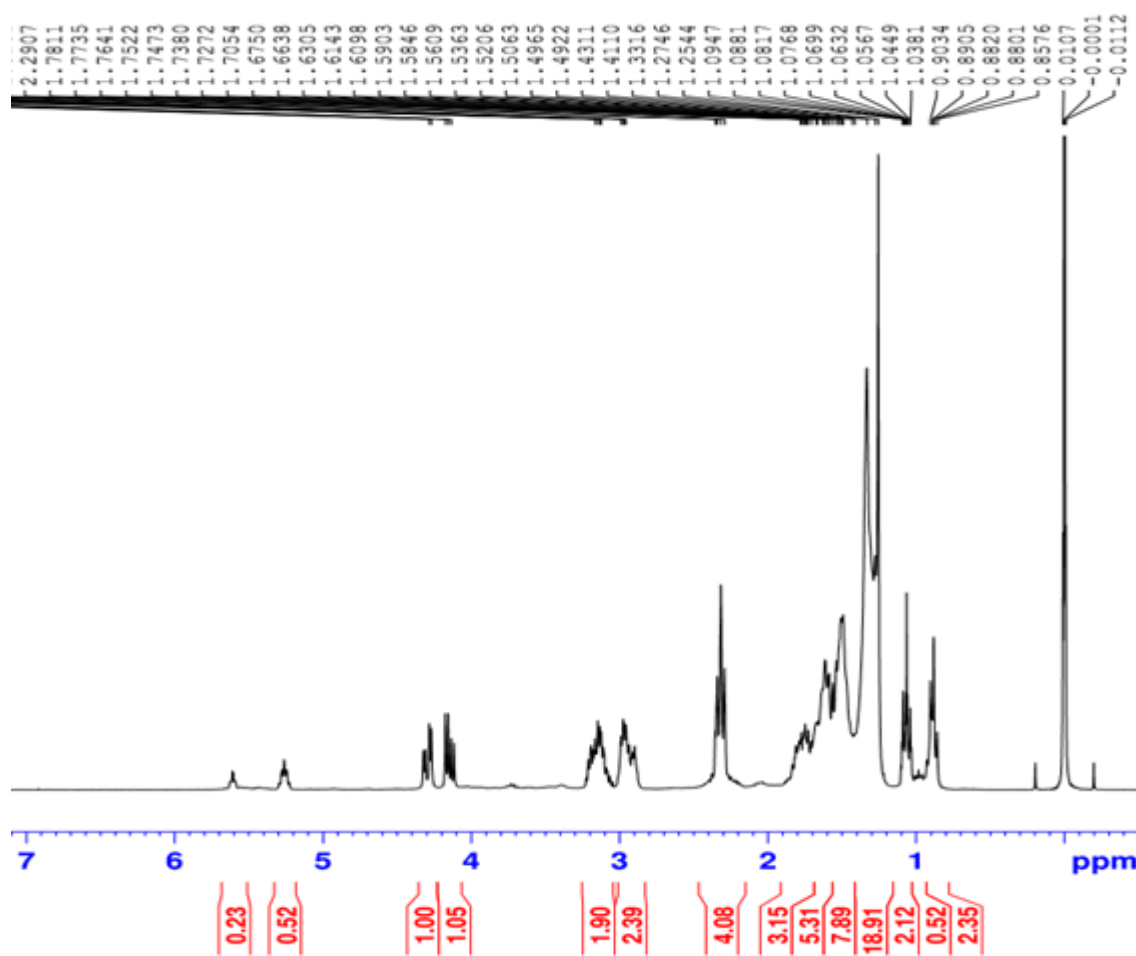
จำนวนพันธะคู่ของน้ำมันถั่วเหลืองต่อ 1 โมลจะคำนวณได้จาก

$$f = (1 \times \%C18:1 + 2 \times \%C18:2 + 3 \times \%C18:3) \times 3$$

$$f = (1 \times 0.2853 + 2 \times 0.2030 + 3 \times 0.3044) \times 3$$

$$f = 4.8$$

การคำนวณหาร้อยละของการอีพอกซิไดซ์



ภาพผนวก ข.2 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของน้ำมันลินสีดอีพอกซิไดซ์

$$\% \text{Epoxidize} = \frac{I_{2.8-3 \text{ ppm}}}{I_{5.2-5.3 \text{ ppm}} + I_{2.8-3 \text{ ppm}}} \times 100$$

$$\% \text{Epoxidize} = \frac{2.39}{0.52 + 2.39} \times 100$$

$$\% \text{Epoxidize} = 82.13 \%$$

ภาคผนวก ข.3 การคำนวณหาสัดส่วนที่เป็นเจล

ตารางผนวก ข.3 ข้อมูลตัวอย่างที่ได้จากการทดสอบสัดส่วนที่เป็นเจลของ ELO23(1:1)

ครั้งที่	W_i (g)	น้ำหนัก ตะแกรง (g)	น้ำหนักแห้งหลัง ทดสอบ (g)	W_t (g)	สัดส่วนที่เป็นเจล, G_f (%)	ค่าเฉลี่ย
1	0.2899	0.3014	0.5444	0.2430	83.82	83.67
2	0.2747	0.323	0.5522	0.2292	83.44	
3	0.2905	0.3079	0.5512	0.2433	83.75	

คำนวณหาสัดส่วนที่เป็นเจลได้จาก

$$\text{Gel fraction (\%)} = \frac{W_t}{W_i} \times 100$$

เมื่อ W_t คือน้ำหนักแห้งของส่วนที่ไม่ละลายในขึ้นงานเรซิน (น้ำหนักแห้งหลังทดสอบ - น้ำหนักตะแกรง)

W_i คือน้ำหนักเริ่มต้นของขึ้นงานเรซิน

$$\text{Gel fraction (\%)} = \frac{0.2899}{0.2430} \times 100$$

$$\text{Gel fraction (\%)} = 83.82 \%$$

รายการอ้างอิง

- [1] Jean M. Raquez, Mylène Deléglise, Marie F. Lacrampe, and Patricia Krawczak. (2010). "Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review." **Progress in Polymer Science** 35, 4: 487-509.
- [2] Mitsuhiro Shibata and Tomoyuki Ohkita. (2017). "Fully biobased epoxy resin systems composed of a vanillin-derived epoxy resin and renewable phenolic hardeners." **European Polymer Journal** 92, 165-173.
- [3] Thomas Vidil, François Tournilhac, Simone Musso, Agathe Robisson, and Ludwik Leibler. (2016). "Control of reactions and network structures of epoxy thermosets." **Progress in Polymer Science** 62, 126-179.
- [4] Yesmine Fourati, Ramzi B. Hassen, Gülay Bayramoğlu, and Sami Boufi. (2017). "A one step route synthesis of polyurethane newtwork from epoxidized rapeseed oil." **Progress in Organic Coatings** 105, 48-55.
- [5] Yahua Chen, Zhenhao Xi, and Ling Zhao. (2016). "New bio-based polymeric thermosets synthesized by ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil with a green curing agent." **European Polymer Journal** 84, 435-447.
- [6] Matteo Gigli, Martina Fabbri, Nadia Lotti, Rita Gamberini, Bianca Rimini, and Andrea Munari. (2016). "Poly(butylene succinate)-based polyesters for biomedical applications: A review." **European Polymer Journal** 75, 431-460.
- [7] Lucas Montero D.E and Michael A. R. Meier. (2011). "Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!" **European Polymer Journal** 47, 837-852.
- [8] Chaoqun Zhang, Thomas F. Garrison, Samy A. Madbouly, and Michael R. Kessler. (2017). "Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites." **Progress in Polymer Science** 71, 91-143.
- [9] Siew W. Lin. (2011). "Palm oil." **Vegetable oil in food technology** 25-58.
- [10] V Arunachalam. (2012). **3 - Oil Palm**. London: Elsevier
- [11] Tong Wang. (2011). **Soybean Oil**. Wiley-Blackwell
- [12] Savita Dixit, Sangeeta kanakraj, and A. Rehman. (2012). "Linseed oil as a

- potential resource for bio-diesel: A review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16, 4415-4421.
- [13] Magdalena Zuk, Dorota Richter, Jan Matuła, and Jan Szopa. (2015). "Linseed, the multipurpose plant." **Industrial Crops and Products** 75, 165-177.
- [14] Youn Young Shim, Bo Gui, Yong Wang, and Martin J. T. Reaney. (2015). "Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) oil processing and selected products." **Trends in Food Science & Technology** 43, 162-177.
- [15] John L. Scala and Richard P. Wool. (2002). "The effect of fatty acid composition on the acrylation kinetics of epoxidized triacylglycerols." **JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society** 79, 59-63.
- [16] Dipak S. Tathe and Ramanand N. Jagtap. (2013). "Synthesis of Bio-based Polyurethane from Modified *Prosopis juliflora* Oil." **Journal of the American Oil Chemists' Society** 90, 1405-1413.
- [17] Ahmad S. A. Hazmi, Min M. Aung, Luqman C. Abdullah, Mek Z. Salleh, and Mohd H. Mahmood. (2013). "Producing *Jatropha* oil-based polyol via epoxidation and ring opening." **Industrial Crops and Products** 50, 563-567.
- [18] Soo-Jin Park, Fan-Long Jin, and Jae-Rock Lee. (2004). "Synthesis and Thermal Properties of Epoxidized Vegetable Oil." **Macromolecular Rapid Communications** 25, 724-727.
- [19] Mylène Stemmelen, Vincent Lapinte, Jean P. Habas, and Jean J. Robin. (2015). "Plant oil-based epoxy resins from fatty diamines and epoxidized vegetable oil." **European Polymer Journal** 68, 536-545.
- [20] Ghodsieh M. Roudsari, Amar K. Mohanty, and Manjusri Misra. (2014). "Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil." **ACS Sustainable Chemistry & Engineering** 2, 2111-2116.
- [21] Curtiss S. Kovash, Erin Pavlacky, Sermadurai Selvakumar, Mukund P. Sibi, and Dean C. Webster. (2014). "Thermoset Coatings from Epoxidized Sucrose Soyate and Blocked, Bio-Based Dicarboxylic Acids." **ChemSusChem** 7, 8: 2289-2294.
- [22] Mado Samper, Vicent Fombuena, Teodomiro Boronat, David G. Sanoguera, and Rafael Balart. (2012). "Thermal and Mechanical Characterization of Epoxy Resins (ELO and ESO) Cured with Anhydrides." **Journal of the American Oil Chemists'**

Society 89, 1521-1528.

- [23] Kun Huang, Zengshe Liu, Jinwen Zhang, Shouhai Li, Mei Li, Jianling Xia, and Yonghong Zhou. (2014). "Epoxy Monomers Derived from Tung Oil Fatty Acids and Its Regulable Thermosets Cured in Two Synergistic Ways." **Biomacromolecules** 15, 3: 837-843.
- [24] Gerard Lligadas, Juan C. Ronda, Marina Galià, and Virginia Cádiz. (2013). "Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective." **Materials Today** 16, 9: 337-343.
- [25] Christian Larroche, Maria A. Sanromán, Guocheng Du, and Ashok Pandey. (2017). **32 - Biodegradation of Biopolymers**. Elsevier
- [26] Jun Xu and Bao-Hua Guo. (2010). "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization." **Biotechnology Journal** 5, 11: 1149-1163.
- [27] Yee Bond Tee, Rosnita A. Talib, Khalina Abdan, Nyuk Ling Chin, Roseliza Kadir Basha, and Khairul Faezah Md Yunus. (2014). "Toughening Poly(Lactic Acid) and Aiding the Melt-compounding with Bio-sourced Plasticizers." **Agriculture and Agricultural Science Procedia** 2, 289-295.
- [28] Zhu Xiong, Yong Yang, Jianxiang Feng, Xiaomin Zhang, Chuanzhi Zhang, Zhaobin Tang, and Jin Zhu. (2013). "Preparation and characterization of poly(lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil." **Carbohydrate Polymers** 92, 1: 810-816.
- [29] Qing Feng, Qing Tang, Wei Zhang, Yan Jia, and Dong Zhang. (2012). "End-Group Method for Molecular Weight Determination of PET Depolymerization under Microwave Irradiation." **Advanced Materials Research** 554-556, 1933-1937.
- [30] Sun Lee. (2002). "Thermal rheology analysis of process of epoxy prepreg." Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, USA.
- [31] Youzhao Ding, Chong Hu, Xiang Guo, Yuanyuan Che, and Jin Huang. (2014). "Structure and mechanical properties of novel composites based on glycidyl azide polymer and propargyl-terminated polybutadiene as potential binder of solid propellant." **Journal of Applied Polymer Science** 131, 7:

- [32] Padmasiri Gamage, Micheal O'Brien, and Laleen Karunanayake. (2009). "Epoxidation of some vegetable oils and their hydrolysed products with peroxyformic acid - Optimised to industrial scale." **Journal of The National Science Foundation of Sri Lanka - J NATL SCI FOUND SRI LANKA** 37,
- [33] Pimchanok Saithai, Jérôme Lecomte, Eric Dubreucq, and Varapon Tanrattanakul. (2013). "Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer." **Express Polymer Letters** 7(11), 910-924.
- [34] Fanny Jaillet, Myriam Desroches, Rémi Auvergne, Bernard Boutevin, and Sylvain Caillol. (2013). "New biobased carboxylic acid hardeners for epoxy resins." **European Journal of Lipid Science and Technology** 115, 6: 698-708.
- [35] Alejandrina Campanella, John J. La Scala, and R.P. Wool. (2011). "Fatty acid-based comonomers as styrene replacements in soybean and castor oil-based thermosetting polymers." **Journal of Applied Polymer Science** 119, 2: 1000-1010.
- [36] John Dupont. (2003). **VEGETABLE OILS | Dietary Importance**. Oxford: Academic Press
- [37] Ma Zhongliang, Qi Le, He Wei, and He Liming. (2019). "A novel approach on the study of cure kinetics for rheological isothermal and non-isothermal methods." **Composites Part B: Engineering** 162, 242-249.
- [38] John S. Nakka, Kaspar Jansen, and Leo J. Ernst. (2011). "Effect of chain flexibility in the network structure on the viscoelasticity of epoxy thermosets." **Journal of Polymer Research** 18, 6: 1879-1888.
- [39] Wenwen Peng, Weidong Zeng, Yaowu Zhang, Chunling Shi, Biao Quan, and Jianding Wu. (2013). "The Effect of Colored Titanium Oxides on the Color Change on the Surface of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe Alloy." **Journal of Materials Engineering and Performance** 22,
- [40] Xiao Liang, Mei Chen, Gang Chen, Chunxin Li, Cheng Han, Juanrong Zhang, Jiazhen Zhang, Lanying Zhang, and Huai Yang. (2018). "Effects of polymer micro-structures on the thermo-optical properties of a flexible soft-matter film based on liquid crystals / polymer composite." **Polymer** 146, 161-168.

- [41] Amit K. Nayak and Biswarup Das. (2018). **1 - Introduction to polymeric gels**. Woodhead Publishing
- [42] Jeongihm Pak and Bernhard Wunderlich. (2001). "Melting and Crystallization of Polyethylene of Different Molar Mass by Calorimetry." **Macromolecules** 34, 13: 4492-4503.
- [43] Konstantinos Chrissafis, Konstantinos M. Paraskevopoulos, and Dimitrios N. Bikiaris. (2005). "Thermal degradation mechanism of poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate): Comparative study." **Thermochimica Acta** 435, 2: 142-150.
- [44] M. Natarajan and Salem Murugavel. (2017). "Thermal stability and thermal degradation kinetics of bio-based epoxy resins derived from cardanol by thermogravimetric analysis." **Polymer Bulletin** 74, 8: 3319-3340.
- [45] Zhihua Gan, Hideki Abe, Haruhiko Kurokawa, and Yoshiharu Doi. (2001). "Solid-State Microstructures, Thermal Properties, and Crystallization of Biodegradable Poly(butylene succinate) (PBS) and Its Copolyesters." **Biomacromolecules** 2, 2: 605-613.
- [46] Qun-Ying Zhu, Yi-Song He, Jian-Bing Zeng, Qing Huang, and Yu-Zhong Wang. (2011). "Synthesis and characterization of a novel multiblock copolyester containing poly(ethylene succinate) and poly(butylene succinate)." **Materials Chemistry and Physics** 130, 3: 943-949.
- [47] Robin A. Chivers and Roy Moore. (1994). "The effect of molecular weight and crystallinity on the mechanical properties of injection moulded poly(aryl-ether-ether-ketone) resin." **Polymer** 35, 1: 110-116.
- [48] Xu Xu, Fuhao Dong, Xinxin Yang, He Liu, Lizhen Guo, Yuehan Qian, Aiting Wang, Shifa Wang, and Jinyue Luo. (2019). "Preparation and Characterization of Cellulose Grafted with Epoxidized Soybean Oil Aerogels for Oil-Absorbing Materials." **Journal of Agricultural and Food Chemistry** 67, 2: 637-643.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	นางสาวสุวิษญาน์ กองอาษา
วัน เดือน ปี เกิด	8 กันยายน 2536
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลเมืองระนอง
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) ปีโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	7/4 หมู่ 8 ตำบลร่อนทอง อำเภอบางสะพาน จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ 77230
ผลงานตีพิมพ์	Suwitchaya Gongarsa, Wanchai Lerdwijitjarud, and Amnard Sittattrakul "Preparation of Bio-based Resin from Epoxidized Soybean Oil and Oligomer of 1,4-Butanediol and Succinic Acid: Effect of Reagent Ratio and Catalyst Content on Curing Kinetic"
รางวัลที่ได้รับ	ทุนการศึกษาและทุนนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ใน ปีพ.ศ. 2559-2561

