

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 เพต [ PET, Poly(ethylene terephthalate) ]

เพต คือ พอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์แบบเส้นที่อิมิตัว จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความสำคัญในทางอุตสาหกรรมชนิดหนึ่ง เพตถูกใช้งานครั้งแรกในรูปของเส้นใยที่เรียกว่า " เส้นใยพอลิเอสเทอร์ " โดยวินฟิลด์และดิกสัน (Whinfield & Dickson) พบว่าพอลิเอสเทอร์ที่เตรียมได้มีจุดหลอมตัวสูง และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ยาก จึงเหมาะในการทำเส้นใยสิ่งทอและเป็นที่รู้จักทางการค้าในชื่อของไมลาร์ (Mylar) แดครอน (Dacron) และเทอริลีน (Terylene)

การพัฒนาเพตเพื่อใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์ เริ่มขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1970 ในสหรัฐอเมริกา โดยแรกเริ่มได้ผลิตขึ้นในรูปของขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำอัดลม ที่มีทั้งความเหนียว ใส และกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี เพื่อทดแทนบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากแก้ว และอะลูมิเนียม ที่ต้องใช้พลังงานในการผลิตสูง และมีอัตราการแตกสูง ซึ่งบรรจุภัณฑ์จากเพตได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็ว และมีอัตราการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากสมบัติเด่นทางด้าน

- (1) ความทนทานแรงกระแทก และการตกกระทบได้ดี จึงปลอดภัยในการใช้งาน
- (2) ความเป็นพิษ
- (3) น้ำหนักเบา
- (4) สามารถเก็บน้ำอัดลมที่มีแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ภายใต้ความดันสูงได้อย่างปลอดภัย
- (5) ปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัส และไม่ทำให้รสชาติเสียไป

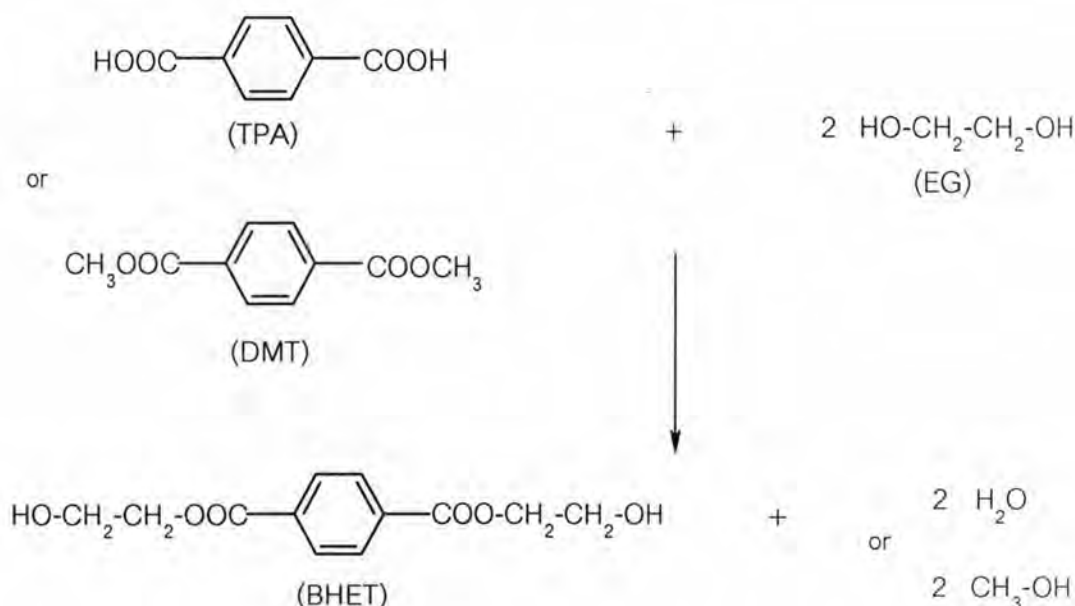
จากสมบัติของเพตที่เหนือกว่าพลาสติกชนิดอื่นๆ ทำให้มีการนำไปใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์อย่างกว้างขวาง เช่น ทำเป็นขวดน้ำมันพืช ขวดน้ำดื่ม บรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และสารเคมี เป็นต้น [1]

## การสังเคราะห์เพต

เพตสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรพทาติก (TPA) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับไดเมทิลเทเรพทาเลต (DMT) ซึ่งในทางอุตสาหกรรมนิยมสังเคราะห์จากปฏิกิริยาแบบหลังมากกว่า เนื่องจากไดเมทิลเทเรพทาเลตทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย โดยการกลั่นแบบลดความดันหรือการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถละลายได้ดีในเอทิลีนไกลคอล ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดได้ดีในระยะเริ่มแรกของปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามกรดเทเรพทาติกทำให้บริสุทธิ์ได้ยาก และมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายทั่วไปต่ำ

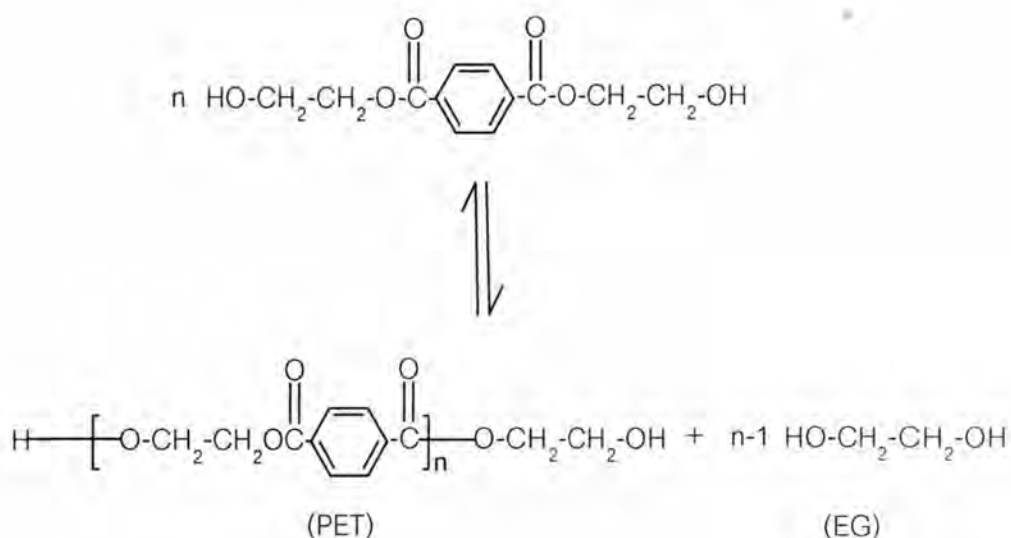
ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพตประกอบด้วย 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 เป็นการผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับไดเมทิลเทเรพทาเลตหรือกรดเทเรพทาติก แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 °C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้คือ BHET [bis(2-hydroxyethyl)terephthalate] และ น้ำ (หรือเมทานอลถ้าใช้ไดเมทิลเทเรพทาเลต) ซึ่ง BHET จะเปลี่ยนเป็นโพลิโกลิเมอร์ (oligomer) ที่มี  $n = 1-4$  ขั้นตอนนี้แสดงได้ดังสมการ



น้ำหรือเมทานอลที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดออกไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลมากเกินไปทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

ขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยให้ความร้อนกับของผสมที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 (BHET) ที่อุณหภูมิ 270-285 °C และความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยาคือพेटที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและเอทิลีนไกลคอลดังสมการต่อไปนี้



เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ จึงต้องมีการกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พेटในปัจจุบันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ เช่น สารประกอบอะซีเตตของแมกนีเซียม สังกะสี แคลเซียม โคบอลต์ หรือแมงกานีส ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เช่น แอนติโมนีออกไซด์ สารประกอบดีบุก หรือไททาเนียม เป็นต้น [2]

## 2.2 การย่อยสลายเพต

การย่อยสลายพลาสติกจะเป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 4 ประเภทตามมาตรฐาน ASTM D5033 ดังนี้

1. Primary recycling เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์เดิมหรือใกล้เคียง
2. Secondary recycling เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตได้เป็นผลิตภัณฑ์อื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่ามีการปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก
3. Tertiary recycling เป็นการนำเศษพลาสติกจากแหล่งชุมชน หรือที่ผ่านการคัดแยกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป ซึ่งกระบวนการที่ใช้มักเป็นกระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis process) และกระบวนการไฮโดรไลซิส (hydrolysis process)
4. Quaternary recycling เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

เพตจัดเป็นพลาสติกที่นิยมนำมากกลับมาใช้ใหม่ในรูปแบบต่างๆมากที่สุด ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นบรรจุภัณฑ์พวกขวดน้ำดื่มที่มีอัตราเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้จะเป็นจำพวกฟิล์มหรือบรรจุภัณฑ์อื่นๆที่ทำจากเพต

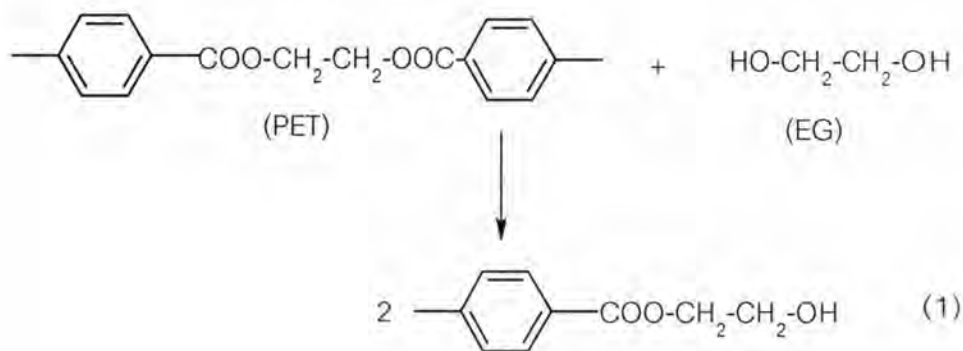
การย่อยสลายเพตมีทั้งแบบทางกายภาพและทางเคมีซึ่งการย่อยสลายทางกายภาพจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของพลาสติกหรือพอลิเมอร์ เพียงแต่จำเป็นต้องคัดแยกประเภทและทำความสะอาดก่อนที่จะนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่ สำหรับการย่อยสลายทางเคมีจัดเป็นเทคโนโลยีที่ได้ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อเปลี่ยนพลาสติกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารเคมีต่างๆรวมทั้งพอลิเมอร์ได้อีกด้วย การย่อยสลายทางเคมีเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องคัดแยกประเภทพลาสติกเนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่ใช้จะเกิดกับพลาสติกแต่ละชนิดอยู่แล้ว ซึ่งผลผลิตที่ได้สามารถนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกสารโมเลกุลเล็กชนิดต่างๆออกจากกัน [3-4]

## 2.3 การย่อยสลายพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการทางเคมี

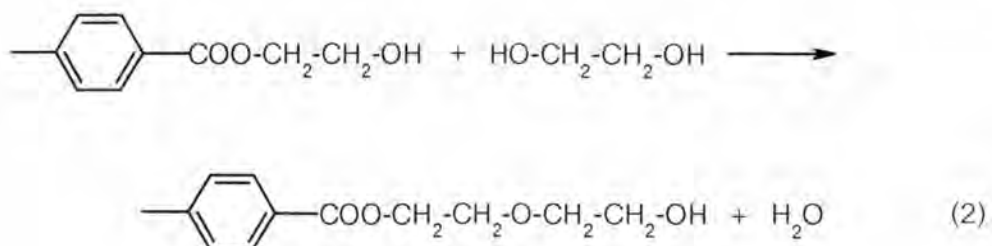
ปัจจุบันการย่อยสลายพอลิเมอร์ด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง และสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เมทาโนลิซิส (methanolysis) ไกลโคลิซิส (glycolysis) ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) อะมิโนลิซิส (aminolysis) แอมโมโนลิซิส (ammonolysis) และ แอซิโดลิซิส (acidolysis) [5]

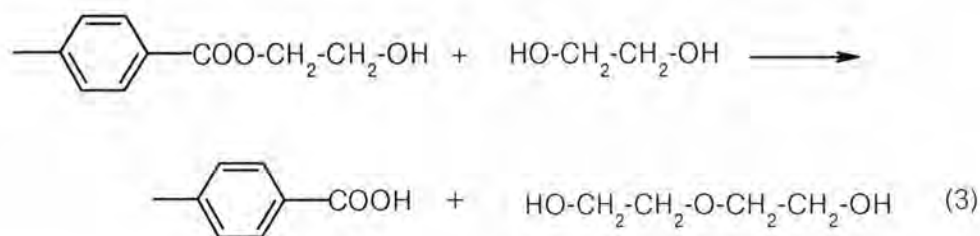
สำหรับวิธีไกลโคลิซิสเป็นการย่อยสลายพอลิเมอร์โดยใช้ไดออลที่มากเกินพอ อาทิ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol; EG) โพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol; PG) และไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol; DEG) และใช้เกลือของโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้จากปฏิกิริยาได้แก่ มอนอเมอร์ และ โอลิโกเมอร์ไดออล

ปฏิกิริยาไกลโคลิซิสแสดงได้ดังสมการ (1)

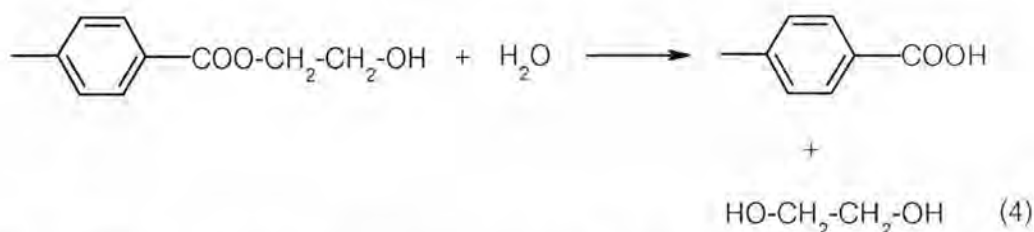


นอกจากนี้อาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ได้แก่ ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (etherification) ทำให้ได้น้ำดังสมการ (2) หรือได้ไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) และสารที่ปลายโมเลกุลเป็นหมู่คาร์บอกซิล ดังสมการ (3)





ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่งคือ ไฮโดรลิซิส ดังสมการ (4)



โดยทั่วไปสารที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายโมเลกุลจะทำปฏิกิริยากับไกลคอลที่มากเกินไปในเวลาต่อมาได้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ [6]

Fujita, Sato และ Murakami [7] ได้นำเศษพอลิเอสเทอร์ทั้งที่เป็นเส้นใย พิล์ม และ พลาสติกที่ส่วนใหญ่เป็นเพตมาย่อยสลายร่วมกันด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อให้ได้ BHET เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดใหม่โดยใช้เอทิลีนไกลคอลและใช้อุณหภูมิ 200-215 °C พบว่าเมื่อนำเศษพอลิเอสเทอร์ทั้งหมดใส่รวมกัน จะเกิดปัญหาการแข็งตัวของสารทำให้ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้จึงต้องใช้เวลาในการย่อยสลายและปริมาณเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นข้อเสียในทางปฏิบัติและทำให้พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางกายภาพลดลง

Vaidya และ Nadkarni [8] ได้ศึกษาการย่อยสลายเพตโดยกระบวนการไกลโคลิซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol) ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างเพตต่อโพรพิลีนไกลคอลเท่ากับ 37.5 : 62.5 50 : 50 และ 62.5 : 37.5 โดยใช้ซิงก์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไกลโคไลโพรดักส์ (glycolized products) ที่ได้ส่วนใหญ่ ประกอบด้วย ไดมอร์ หรือไตรเมอร์ และโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ปลายโมเลกุล ซึ่งประสิทธิภาพของการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโพรพิลีนไกลคอลที่ใช้สูงขึ้น และได้ทำการทดลองต่อมา [9] โดยใช้เอทิลีนไกลคอลแทนโพรพิลีนไกลคอล พบว่าเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป (อัตราส่วน 37.5 : 62.5 โดยน้ำหนักของเพตต่อเอทิลีนไกลคอล) จะได้ไกลโคไลโพรดักส์ที่ประกอบด้วย BHET เป็นส่วนใหญ่

Baliga และ Wong [10] ได้ทำการย่อยสลายขดน้ำดีที่ทำจากเพตโดยวิธีไกลโคลิซิสด้วยเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป ณ อุณหภูมิ 190 °C และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโลหะอะซีเตต 4 ชนิดคือ เลดอะซีเตต โคบอลต์อะซีเตต แมงกานีสอะซีเตต และ ซิงก์อะซีเตต เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลที่ได้จากปฏิกิริยาสวนใหญ่ประกอบด้วย BHET (มากกว่า 75%) และ ไดเมอร์ จากการศึกษานี้ไม่พบโอลิโกเมอร์ขนาดใหญ่ของเพตอยู่เลย นอกจากนี้ยังพบว่าซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดและพบว่าผงสีซีเขียวที่ผสมอยู่ในขดเพตไม่มีผลต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยวิธีไกลโคลิซิส

Chen Wu และ Chen Wang [11] ได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยาการย่อยสลายเพตโดยการใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป และใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 190 °C พบว่าไกลโคไลซ์ไพโรดิกส์ที่ได้จะประกอบด้วยมอนอเมอร์และไดเมอร์ และมีค่าสมมูลเท่ากับ 0.51 นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไกลคอลและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้อัตราไกลโคลิซิสเพิ่มขึ้นด้วย

Ikladios [12] ได้ศึกษาการดีพอลิเมอร์เซชันเพตโดยกระบวนการไกลโคลิซิสด้วยไพโรฟิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆกันที่อุณหภูมิ 200 °C และใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไกลโคไลซ์ไพโรดิกส์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Mass Spectrometry (MS) Infrared Spectroscopy (IR) และ Gel Permeation Chromatography (GPC) พบว่าไกลโคไลซ์ไพโรดิกส์ที่ได้ประกอบด้วย ไดเมอร์และไตรเมอร์ของ BHET เป็นส่วนใหญ่ และไม่พบมอนอเมอร์ และอัตราส่วนระหว่างไดเมอร์ต่อไตรเมอร์จะสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไพโรฟิลีนไกลคอลเป็น 40-60% ซึ่งทำให้การดีพอลิเมอร์เซชันเกิดมากขึ้น

## 2.4 สารเคลือบผิว (Surface Coatings)

### 2.4.1 วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิว

สารเคลือบผิวได้เข้ามามีบทบาทอย่างมากในชีวิตประจำวันของมนุษย์ในปัจจุบัน ทั้งนี้วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิวมีด้วยกัน 2 ประการ คือ



1. เพื่อป้องกันพื้นผิววัสดุจากมลภาวะต่างๆ สารเคลือบผิวช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำ และสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้ยังช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุมีความแข็งแรงขึ้น ทนทานต่อการขีดสี และอายุการใช้งานนานขึ้น
2. เพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม เช่น เพื่อให้มีความเงา หรือ เพื่อให้เกิดสี

#### 2.4.2 ประเภทของสารเคลือบผิว

สามารถแบ่งสารเคลือบผิวออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. สี (Paint) หมายถึง สารที่มีส่วนผสมของผงสี (pigment) สารยึด (binder) หรือสิ่งนำสี (vehicle) ตัวทำละลาย (solvent) และสารเติมแต่ง (additives)
2. วาร์นิช (Varnish) คือ สารเคลือบผิวที่ประกอบด้วยสารยึดเพียงอย่างเดียว
3. แล็กเกอร์ (Lacquer) ได้แก่ สารละลายซึ่งได้จากการนำเรซินหรือสารยึดมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์

ผงสี เป็นสารที่ให้สี และมีความสามารถในการปิดบังพื้นผิว หรือกำลังซ่อนแสง ผงสีอาจเป็นสารประกอบอินทรีย์ หรืออนินทรีย์ก็ได้

สารยึด หรือ สิ่งนำสี คือ สารที่ทำหน้าที่ยึดประสานอนุภาคของผงสีและสารประกอบอื่นๆ เข้าไว้ด้วยกัน ให้เกิดเป็นฟิล์มติดแน่นกับพื้นผิวที่ถูกเคลือบ เช่น น้ำมันแห้งเร็ว เรซินธรรมชาติ เรซินสังเคราะห์ เป็นต้น

ตัวทำละลาย มีหน้าที่ช่วยปรับความหนืดและละลายสารยึดที่เป็นของแข็ง หรือกึ่งแข็งที่อุณหภูมิห้อง

สารเติมแต่ง เป็นสารที่เติมลงไปเพียงเล็กน้อย เพื่อช่วยให้มีสมบัติพิเศษต่างๆ เช่น สารเร่งแห้ง (drier) เป็นต้น

#### 2.4.3 การเกิดฟิล์ม (Film Formation)

กระบวนการการเกิดฟิล์ม คือ การที่สารเคลือบผิวเปลี่ยนสภาพจากของเหลวไปเป็นแผ่นฟิล์มที่ติดแน่นบนพื้นผิวที่เราเคลือบ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

1. แอปพลิเคชัน (application) เป็นการนำสารเคลือบผิวไปเคลือบผิวหน้า หรือทำให้ผิวหน้าของวัสดุเกิดเป็นฟิล์มบางๆ ขึ้น การทำอาจใช้แปรง ลูกกลิ้ง การพ่น หรือการจุ่มก็ได้



2. พิกเซชัน (fixation) เป็นการทำให้ฟิล์มติดแน่น ไม่หลุดออกจากผิวหน้า และ ไม่เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่ไม่ต้องการ กรณีที่เป็นสารเคลือบผิวที่มีตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนประกอบ การเกิดฟิล์มในขั้นตอนพิกเซชัน จะเกิดโดยการระเหยของตัวทำละลายหรือถ้าสารเคลือบผิวเป็นแบบระบบลาเท็กซ์ (latex system) ขั้นตอนพิกเซชัน จะเกิดโดยอาศัยการระเหยของน้ำ

3. การบ่ม (curing) เป็นการทำให้ฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนพิกเซชันแล้วมีความทนทานดีขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการใช้แสง ความร้อน หรือ อากาศ เช่น สีน้ำมันทาบ้านจะเกิดการบ่ม โดยการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีความทนทานเพิ่มขึ้น หรือการนำเคลือบ (enamel) ที่ทำจากพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตไปอบ ก็เป็นวิธีการบ่มอีกวิธีหนึ่ง

กระบวนการการเกิดฟิล์มของสารเคลือบผิวบางชนิด ไม่จำเป็นจะต้องมี 3 ขั้นตอนเสมอไป เช่น แล็กเกอร์ มีขั้นตอนพิกเซชันและการบ่มรวมกัน โดยอาศัยการระเหยของตัวทำละลายระหว่างการแอฟฟิเคชัน เป็นต้น

#### 2.4.4 การแห้งของสารเคลือบผิว

สารเคลือบผิวจะแห้งโดยกรรมวิธีต่างๆกัน ได้ 2 แบบ คือ

2.4.4.1 การแห้งโดยกรรมวิธีทางกายภาพ (Physical drying) กระบวนการแห้งตัวของฟิล์ม เกิดจากการระเหยของตัวทำละลาย กลายเป็นฟิล์มที่ยึดติดกับผิวหน้าด้วยพันธะทุติยภูมิ (secondary force) อย่างอ่อนๆ ฟิล์มที่ได้ยังคงละลายได้ง่ายในตัวทำละลายของมัน ตัวอย่างของผลิตภัณฑ์ที่แห้งด้วยกรรมวิธีนี้ ได้แก่ แล็กเกอร์ เป็นต้น

2.4.4.2 การแห้งโดยกรรมวิธีทางเคมี (Chemical drying) ฟิล์มที่ได้โดยวิธีนี้จะยึดติดกับผิวของวัสดุที่ถูกเคลือบด้วยพันธะปฐมภูมิ (primary force) จากการเกิดปฏิกิริยาทางเคมี ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรง ดังนั้นฟิล์มที่ได้จึงทนทานต่อตัวทำละลาย

การแห้งด้วยกรรมวิธีทางเคมีนี้อาจเกิดโดย

1. การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็นการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ ทำให้อนุภาคของสารเคลือบที่จับออกซิเจนมีขนาดใหญ่ขึ้น จนรวมตัวเป็นฟิล์มแห้งแข็ง การแห้งโดยวิธีนี้อาจเร่งให้แห้งเร็วขึ้นด้วยการเติมสารเร่งแห้ง

2. การแห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาเคมี คือ กระบวนการแห้งตัวซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเคมีระหว่างโมเลกุลของสารยึด โดยไม่มีแก๊สออกซิเจนเข้ามาเกี่ยวข้อง ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิห้องเรียกสารเคลือบผิวชนิดนี้ว่า สารเคลือบผิวชนิดบ่มเย็น เช่น พอลิยูรีเทนเรซิน เป็นต้น แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูง เรียกว่าสารเคลือบผิวชนิดอบ [13]

## 2.5 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (Polyurethane Coatings)

พอลิยูรีเทน เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “ พอลิคาร์บาเมต ” เป็นอนุพันธ์เอสเทอร์แอมิดของกรดคาร์บาไมก ,  $R_2NHCOOH$  พอลิเมอร์ชนิดนี้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารเคลือบผิว อีลาสโตเมอร์ เส้นใย หรือ โฟมทั้งชนิดแข็งและยืดหยุ่น เป็นต้น [14]

พอลิยูรีเทนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง ได- หรือ พอลิไอโซไซยาเนต และ ได- หรือพอลิไฮดรอกซิลแอลกอฮอล์ หรือสารประกอบอื่น ๆ ที่มีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล โดยอาศัยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (step polymerization)

ในปี ค.ศ.1848 Wurtz พบว่าเอทิลไอโซไซยาเนตสามารถทำปฏิกิริยากับเอทิลแอลกอฮอล์ ได้เอทิลคาร์บาเมต ซึ่งเรียกอีกอย่างว่า ยูรีเทน ดังสมการ



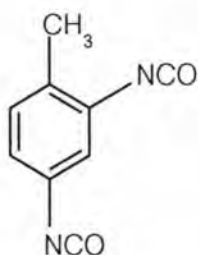
ในงานเคลือบผิวสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนตัวหนึ่งจะต้องมีฟังก์ชันแนลลิตี้ (functionality) อย่างน้อยเท่ากับ 3 ซึ่งอาจได้มาจาก ไตรออล และ ไดไอโซไซยาเนต หรือไดออล และ ไตรไอโซไซยาเนต แต่โดยทั่วไปมักให้มีปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงกว่า [13]

### 2.5.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน

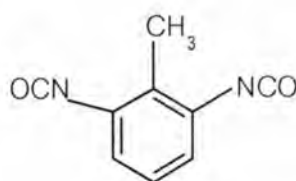
#### 2.5.1.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanates)

ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้มีเพียง 2 ชนิด ในขณะที่สารประกอบไฮดรอกซิลที่ใช้มีมากมายหลายชนิด ส่วนไอโซไซยาเนต 2 ชนิดดังกล่าวได้แก่ โทลิลีนไดไอโซไซยาเนต (tolylene diisocyanate ; TDI) และ เมทิลีนบิสฟีนอล -4 ,4- ไดไอโซไซยาเนต (methylene bisphenyl -4,4 – diisocyanate; MDI) โดย TDI ผลิตได้ง่าย และ ราคาถูกกว่า

TDI ที่ผลิตในทางการค้ามี 2 ประเภทคือ TDI 80 / 20 และ TDI 60 / 40 ซึ่งตัวเลขที่ตามหลังแสดงอัตราส่วนร้อยละของผสมของ 2,4- และ 2,6- isomers ตามลำดับ ดังสูตรโครงสร้าง



Tolylene 2,4 - diisocyanate  
(2,4 - TDI)

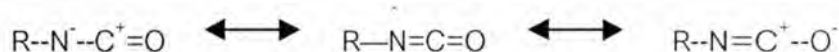


Tolylene 2,6 - diisocyanate  
(2,6 - TDI)

โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมเคลือบผิวนิยมใช้ TDI 80 / 20 มากกว่า TDI 60 / 40 เนื่องจากหมู่ไอโซไซยาเนตในตำแหน่งที่ 4 มีความว่องไวมากกว่าในตำแหน่งที่ 6 [14]

#### ปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต

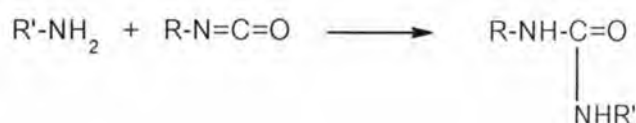
หมู่ไอโซไซยาเนตมีโครงสร้างแบบเรโซแนนซ์ (resonance) และมีขั้วดังโครงสร้าง



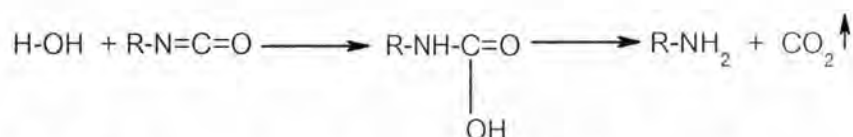
ดังนั้นไอโซไซยาเนตจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว

ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนต กับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนอะตอมในโครงสร้างมีดังนี้

1. แอมีน เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้ยูเรีย ดังสมการ

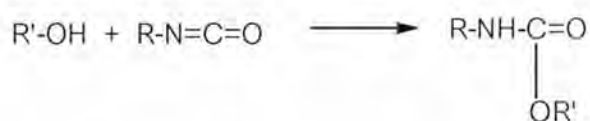


2. น้ำ ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจะได้กรดคาร์บอนิกซึ่งไม่เสถียร และจะแตกตัวได้แอมีนองศาที่ 1 (primary amine) และ คาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ

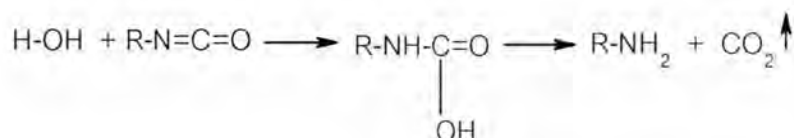


แอมีนที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปกับหมู่ไฮโซไซยานาตได้

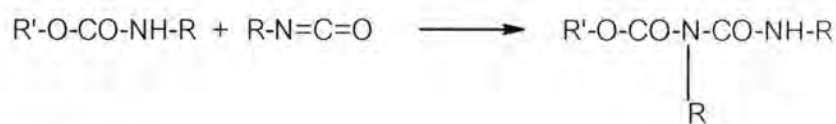
3. แอลกอฮอล์ ได้ยูรีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ ดังสมการ



4. กรดคาร์บอกซิลิก จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่เสถียรซึ่งจะแตกตัวให้แก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ และแอมิด ดังสมการ

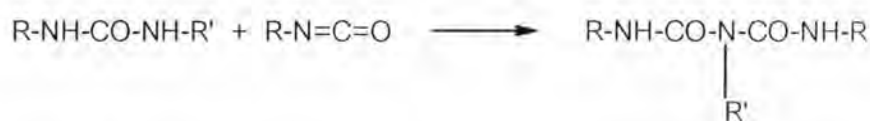


5. ยูรีเทน และ ยูเรีย ในกรณีที่มีไฮโซไซยานาตมากเกินไป อาจเกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโซไซยานาตกับไฮโดรเจนอะตอมในโครงสร้างของยูรีเทน และ ยูเรีย ได้อัลโลฟานาต (allophanates) และ ไบยูเรต (biuret) ตามลำดับ



(ยูรีเทน)

(อัลโลฟานาต)



(ยูเรีย)

(ไบยูเรต) [15,17]

### 2.5.1.2 พอลิออล (Polyols)

สารที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวและนิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน ได้แก่ กลีเซอรอล ไกลคอล ไตรเมทิลโพรเพน เพนตะอริทริทอล ฟีนอล พอลิไกลคอล พอลิอีเทอร์ พอลิเอสเทอร์ อัลคิด น้ำมันละหุ่ง และอนุพันธ์ของซูโครส เป็นต้น [16]

สำหรับไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้จากการย่อยสลายขวดพลาสติกที่ใช้แล้วสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนได้ซึ่งกระบวนการดังกล่าวถือว่ามีความสำคัญในแง่เศรษฐกิจมากเนื่องจากการเปลี่ยนขยะพลาสติกให้อยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ที่มีค่ามากขึ้น

Lee และ คณะ [18] ได้ทดลองสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ประกอบด้วยพอลิเทรฟทาเลตในโมเลกุลด้วยการใช้ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่เป็นโอลิโกเมอร์ทำปฏิกิริยากับกรดอะดิพิค (adipic acid) และนำพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้ทำปฏิกิริยากับโทลีน-2,4-ไดไอโซไซยาเนต (TDI) หรือ เมทิลีนบิสฟีนอล-4,4'-ไดไอโซไซยาเนต (MDI) สำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน พบว่า พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้จะมีช่วงอุณหภูมิการสลายตัวสูง ( $352.1^{\circ}\text{C} - 365.9^{\circ}\text{C}$ ) ทำให้มีเสถียรภาพต่อความร้อนดี

### 2.5.2 สมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

สารเคลือบผิวที่ได้จากพอลิยูรีเทนมีสมบัติดังนี้ คือ

- (1) พันธะยูรีเทนเกิดไฮโดรลิตซิสได้ยาก จึงทนต่อต่าง น้ำ และกรดได้ดี
- (2) फिल्मของพอลิยูรีเทนจะทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ โดยเฉพาะตัวทำละลายอะโรมาติก และ คลอริเนเตดไฮโดรคาร์บอน และยังทนต่อน้ำมันด้วย
- (3) फिल्मที่ผ่านการบ่มเต็มที่แล้ว จะมีแรงยึดผิวหน้าดี มีความทนทานต่อการขัดสีสูง มีความเหนียว ทนทานต่อลมฟ้าอากาศ
- (4) สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ซึ่งมีอะโรมาติกไอโซไซยาเนตเป็นองค์ประกอบมักจะเหลืองได้ง่ายเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ต และเหลืองง่ายขึ้นถ้าโมเลกุลมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวซึ่งสามารถเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจนได้ เชื่อกันว่าเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไปออกซิไดส์หมู่อะโรมาติกให้เกิดเป็นสารสีเหลือง [13]

### 2.5.3 ประเภทของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

สารเคลือบผิวจากพอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้เป็น 5 ชนิด คือ

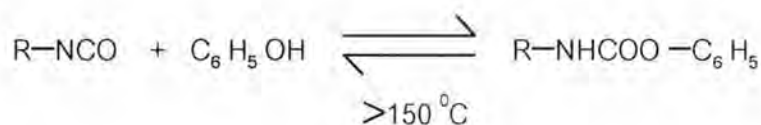
1. ยูรีเทนออยล์ หรือ ยูรัลคิเด (Urethane Oil or Uralkyd ; ASTM type 1)  
เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมัน
2. พอลิยูรีเทนชนิด 1 ส่วนแบบบ่มด้วยความชื้น (One - pack moisture cured urethane ; ASTM type 2) ประกอบด้วยพรีพอลิเมอร์ซึ่งมีหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศ พรีพอลิเมอร์ที่ใช้ทั่วไปคือพอลิอีเทอร์ที่ปลายโซ่เป็นหมู่ไอโซไซยาเนต

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของพอลิยูรีเทนชนิดนี้คือ น้ำจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตเกิดเป็นหมู่อะมิโน ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่ไอโซไซยาเนตที่มีอยู่ในพรีพอลิเมอร์เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่กว่าเดิม ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะระเหยออกไปพร้อมตัวทำละลาย ดังสมการ



พอลิยูรีเทนชนิดนี้ต้องการความชื้นสัมพัทธ์อย่างน้อยที่สุด 30% ที่อุณหภูมิ 20 °C จึงจะเกิดการบ่มได้รวดเร็วพอเพียง

3. พอลิยูรีเทนชนิด 1 ส่วนแบบอบ (One - pack urethane stoving systems ; ASTM type 3) โดยการปิด (block) หมู่ไอโซไซยาเนตด้วยฟีนอล ซึ่งจะเกิด adduct คือ ฟีนิลยูรีเทน (phenyl urethane) ที่ไม่เสถียร และจะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 °C เกิดเป็นหมู่ไอโซไซยาเนตขึ้นมาใหม่ ดังนี้



หมู่ไอโซไซยาเนตที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเอสเทอร์ที่ใส่รวมอยู่ด้วย และในขณะเดียวกัน ฟีนอลที่เกิดขึ้นจะระเหยไป ถ้าอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 °C

4. พอลิยูรีเทนชนิด 2 ส่วนแบบบ่มด้วยความชื้นและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Two - pack moisture cured urethane plus catalyst ; ASTM type 4) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระกับความชื้น โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันคือ เมทิลไดเอทานอลเอมีน



5. พอลิยูรีเทนชนิด 2 ส่วน (Two – pack polyisocyanate plus polyol ; ASTM type 5) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตอยู่ที่ปลายโซ่ กับพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ปลายโซ่ พอลิยูรีเทนชนิดนี้มีจุดอ่อน คือ ทำแล้วต้องใช้งานให้หมด มิฉะนั้นถ้าเหลือจะแข็งตัว [17]

## 2.6 ยูรีเทนออยล์ (Urethane Oil)

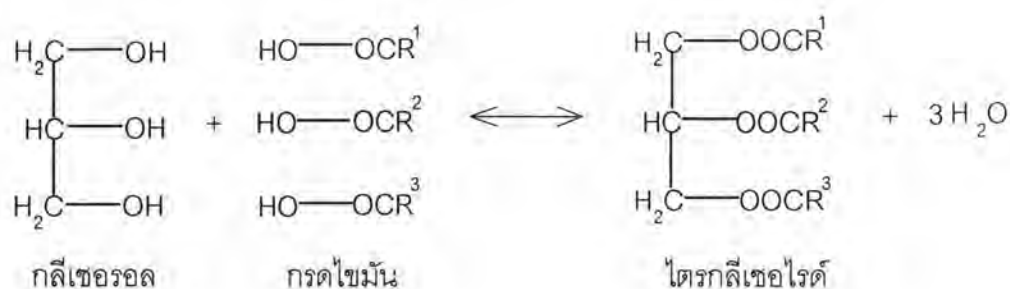
ยูรีเทนออยล์หรือยูรีลคิดจัดเป็นพอลิยูรีเทนที่ดัดแปรด้วยน้ำมัน เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมัน ยูรีเทนออยล์สามารถพิจารณาเป็นอัลคิดเรซินได้เมื่อแทนที่ไดไอโซไซยาเนตด้วยฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งอัลคิดเรซินเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮไดรด์กับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมัน

ลักษณะของฟิล์มยูรีเทนออยล์ขึ้นกับธรรมชาติของน้ำมัน พอลิออล และไดไอโซไซยาเนตที่ใช้ในการผลิต โดยทั่วไปการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์จะใช้อัตราส่วนระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่า 1 เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียร และป้องกันไม่ให้มีไอโซไซยาเนตเหลืออยู่ [16]

### 2.6.1 สารตั้งต้นในการเตรียมยูรีเทนออยล์

#### 2.6.1.1 น้ำมัน

น้ำมันเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กล่าวคือ เป็นไตรเอสเทอร์ (triester) ของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน ดังนี้



$R^1, R^2, R^3 =$  โซ่กรดไขมัน ( $C_9 \text{ --- } C_{22}$ )



น้ำมัน หรือ กรดไขมันที่ใช้ในยูรีเทนออยล์จะเป็นตัวกำหนดสมบัติการแห้งตัวของยูรีเทนออยล์ เนื่องจากกลไกการแห้งตัวของยูรีเทนออยล์เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดทีฟพอลิเมอไรเซชันของพันธะคู่ที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของกรดไขมัน หรือน้ำมัน [17]

โดยทั่วไปปริมาณพันธะคู่หรือความไม่อิ่มตัวของน้ำมันวัดได้จากค่าไอโอดีน (iodine value) น้ำมันที่มีค่าไอโอดีนยิ่งสูง แสดงว่ายิ่งมีพันธะคู่มาก ดังนั้นจึงสามารถแห้งตัวในอากาศได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีค่าไอโอดีนต่ำ [16]

สำหรับน้ำมันที่ใช้เป็นส่วนประกอบในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ นิยมใช้น้ำมันประเภทน้ำมันแห้งเร็ว (drying oil) เช่น น้ำมันลินสีด (linseed oil) และน้ำมันแห้งช้า (semi-drying oil) ตัวอย่างเช่น น้ำมันทานตะวัน (sunflower oil) น้ำมันคำฝอย (safflower oil) น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil) และน้ำมันทอลด์ (tall oil) น้ำมันละหุ่งที่ถูกขจัดน้ำออก (dehydrated castor oil ; DCO) เป็นต้น [17]

นอกจากนี้น้ำมันยังมีผลต่อสมบัติอื่นๆที่สำคัญของยูรีเทนออยล์ ซึ่งปริมาณและชนิดของน้ำมันที่ใช้จะมีผลต่อสมบัติของยูรีเทนออยล์ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 [16]

ตารางที่ 2.1 ผลของปริมาณและชนิดของน้ำมันที่มีต่อสมบัติของยูรีเทนออยล์

Urethane Oil	Oil	Drying Time	Color	Flexibility	Mineral Spirits Solubility
100	0	increase ↓	increase ↓	increase ↓	increase ↓
0	100	↓	↓	↓	↓

( A )

Oil	Iodine Value	Drying Time	Color	Gloss Retention
Tung	165			
Dehydrated castor	140	increase ↓	increase ↑	increase ↑
Safflower	145	↓	↑	↑
Soyabean	140			

( B )

( A ) : Effect of amount of oil on properties.

( B ) : Effect of type of oil on properties.

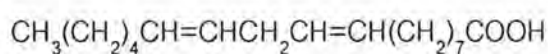
สำหรับโครงการวิจัยนี้ใช้น้ำมันถั่วเหลืองในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ ซึ่งน้ำมันถั่วเหลืองเป็นผลผลิตจากการสกัดถั่วเหลืองโดยวิธีใช้สารละลาย น้ำมันถั่วเหลืองที่คุณภาพดีจะมีสีเหลืองอ่อน ถั่วถั่วที่นำมาสกัดน้ำมันมีเมล็ดเสียมาก น้ำมันที่ได้จะมีสีเข้ม ฟอกสียาก น้ำมันถั่วเหลืองมีสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ดังนี้

ค่าไอโอดีน	123-142
ค่าสะพอนิฟิเคชัน	188-195
สารที่สะพอนิฟายไม่ได้, ร้อยละ	1-1.5
ความถ่วงจำเพาะ, 25 °C	0.916-0.922
ดัชนีหักเห, 25 °C	1.471-1.475

น้ำมันถั่วเหลืองประกอบด้วยกรดไขมันชนิดต่างๆกันดังนี้

กรดปาล์มมิติก	10-11%
กรดสเตียริก	3-4 %
กรดโอเลอิก	20-25%
กรดลิโนลีนิก	55-61%
กรดลิโนลีนิก	6-9%

กรดไขมันที่มีอยู่มากในน้ำมันถั่วเหลือง คือ กรดลิโนลีนิก ซึ่งมีพันธะคู่แบบห่างอยู่ 2 พันธะ ดังนี้



โดยทั่วไปการแห้งตัวของน้ำมันถั่วเหลืองจะแห้งช้า ถ้าต้องการให้แห้งเร็วขึ้นต้องเติมสารเร่งแห้ง เช่น สารประกอบของตะกั่ว แมงกานีส หรือโคบอลต์ลงไปด้วย [19]

### 2.6.1.2 ไดไอโซไซยาเนต และ พอลิออล

ไดไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้คือโทลีสีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) ส่วนพอลิออลที่ใช้จะมีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่ 2 ถึง 6 ดังแสดงในตารางที่ 2.2

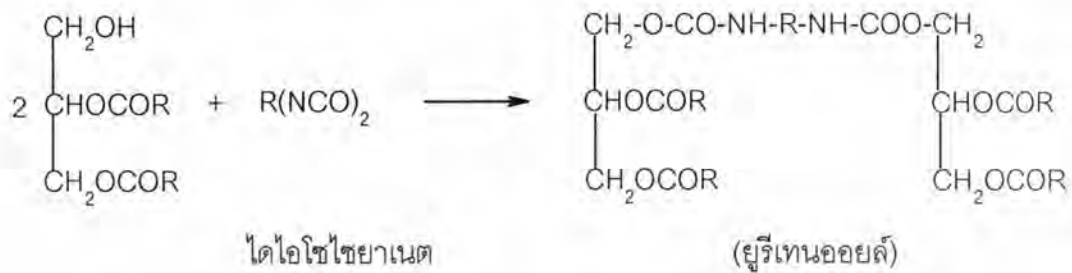
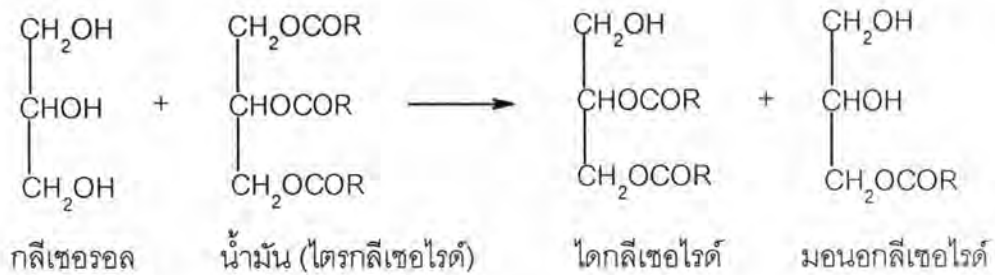
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของพอลิออลที่ใช้ในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์

Name	Structure	Functionality
Ethylene glycol	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
Diethylene glycol	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
Propylene glycol	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	2
Glycerine	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	3
Trimethylolethane	$\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	3
Trimethylolpropane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	3
Pentaerythritol	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	4
Sorbitol	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ \text{HOCH}_2\text{CHCHCHCH}_2\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	6

### 2.6.2 การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์

ยูรีเทนออยล์สังเคราะห์ได้จากการนำของผสมระหว่างน้ำมันและพอลิออล มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 230-245 °C น้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสเปลี่ยนจากสารประกอบไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ และมอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งจะทำปฏิกิริยาต่อไปกับโทลีสีนไดไอโซไซยาเนต ที่อุณหภูมิ 60-80 °C โดยหมู่ไฮดรอกซิลในไดกลีเซอไรด์หรือมอนอกลิเซอไรด์ จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไดไอโซไซยาเนตได้พันธะยูรีเทน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำมันกับไตรออลและไดไอโซไซยาเนตในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ สามารถแสดงได้ดังนี้ [17]



R = ไฮดรคาร์บอน (C<sub>9</sub> - C<sub>22</sub>)

### 2.6.3 กลไกของการเกิดพอลิเมอไรเซชันและการแห้งตัวของยูรีเทนออกยล

กรรมวิธีการแห้งตัวของฟิล์มจากการเกิดออกซิเดชันแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 : การออกซิไดส์เอง (Autoxidation) น้ำมันรับออกซิเจนเข้ามาเกิดเป็นสารประกอบเปอร์ออกซี (peroxy-compounds)

ขั้นตอนที่ 2 : การเกิดฟิล์ม (Film formation) สารประกอบเปอร์ออกซีที่เกิดจากขั้นตอนที่ 1 จะทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นโมเลกุลที่ซับซ้อนซึ่งเชื่อมกันอยู่โดยพันธะปริมภูมิ

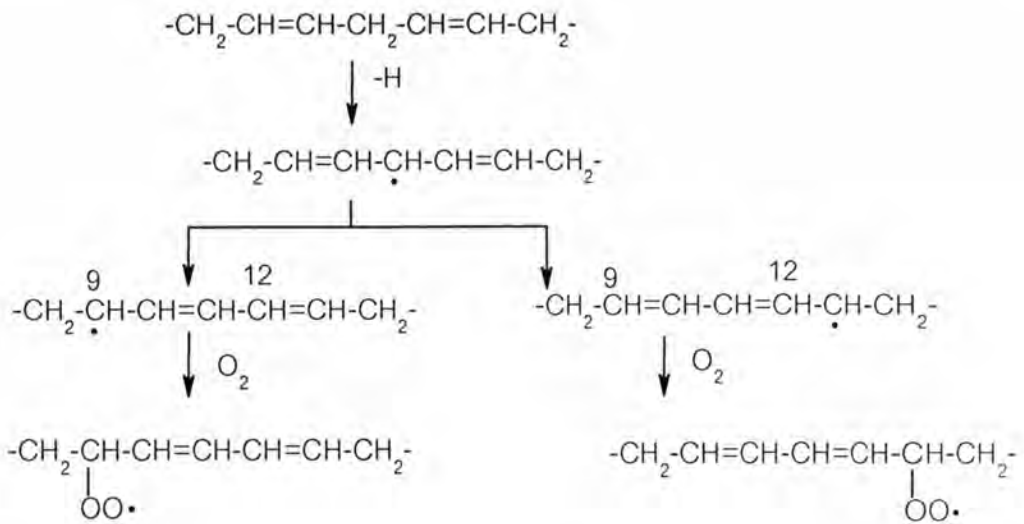
ขั้นตอนที่ 3 : การทิ้งไว้ให้บ่มตัว (Aging) ฟิล์มรับออกซิเจนต่อไปอีกแล้วเกิดการสลายตัวบางส่วน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้

#### 2.6.3.1 กระบวนการออกซิไดส์เอง (The Autoxidation Process)

ออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยาตรงหมู่เมทิลีนที่อยู่ตำแหน่งแอลฟากับพันธะคู่เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังนี้

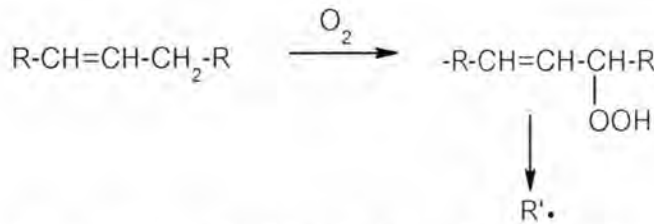


ในกรณีของเมทิล และเอทิลเอสเทอร์ของกรด 9,12-ลิโนลินิก หลังปฏิกิริยาการออกซิไดส์เอง จะเกิดไฮโดรเปอร์ออกไซด์ที่มีพันธะคู่ 2 พันธะเป็นแบบพันธะคู่สลับเดี่ยวซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

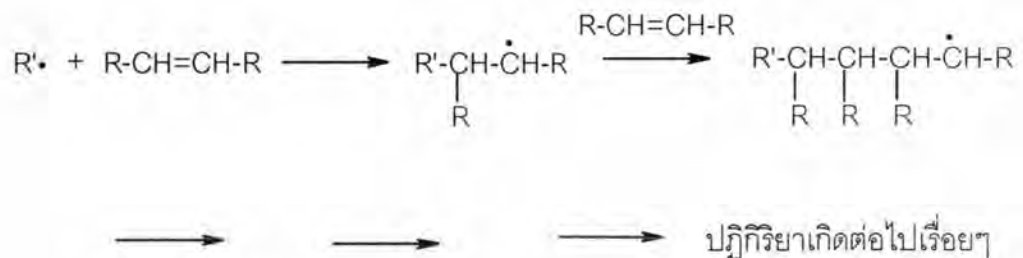


จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการแห้งตัวของน้ำมันเกิดโดยมีกลไกเป็นแบบฟรีเรดิคัล (free radical) ดังนี้

ขั้นเริ่มต้น : น้ำมันทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะสลายตัวให้ฟรีเรดิคัล



ขั้นแผ่ขยาย : ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นจากขั้นเริ่มต้นจะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ของโมเลกุลอื่นๆ ของน้ำมันเกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่กว่าเดิม โดยมีฟรีเรดิคัลอยู่ที่ปลายโมเลกุล



ขั้นสิ้นสุด : ฟรีเรดิคัลที่ปลายของโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นจะเข้ารวมตัวกันเองได้เป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีโครงสร้างแน่นอน



### 2.6.3.2 การเพิ่มขนาดของโมเลกุลและการทิ้งไว้ให้บ่มตัว

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากขั้นตอนแรกของการแห้งตัวของน้ำมันจะไม่เสถียร สลายตัวเป็นฟรีแรดิคัลซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของน้ำมันต่อไปเรื่อยๆเกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นและยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะปฐมภูมิต่างๆกัน

จากการศึกษาการแห้งตัวของน้ำมัน พบว่า โซกรดไขมัน (fatty acid chain) จะเชื่อมเข้าด้วยกัน 3 วิธี คือ

- (1) โดยพันธะคาร์บอน-คาร์บอน, -C-C- มีมากที่สุด คือ ประมาณ 75% ของพันธะทั้งหมด ปฏิกิริยาการเกิดพันธะแสดงได้ดังนี้



- (2) โดยพันธะอีเทอร์, -C-O-C- ปฏิกิริยาการเกิดพันธะชนิดนี้แสดงได้ดังนี้



- (3) โดยพันธะเปอร์ออกไซด์, -C-O-O-C- ปฏิกิริยาการเกิดพันธะชนิดนี้แสดงได้ดังนี้



[13]

Hartshon [21] ได้ศึกษากลไกการแห้งตัวในอากาศของอัลคิด์ที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลือง (soya alkyd) และน้ำมันลินสีดต้ม (boiled linseed oil) ด้วยเทคนิค Time-Lapse Infrared Spectroscopy ซึ่งสามารถประเมินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการบ่มตัวและลำดับขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าอัลคิด์ที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันลินสีดต้ม มีกระบวนการแห้งตัวในอากาศอย่างซับซ้อน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจำนวนมากแบ่งได้เป็น 3 เฟส คือ ขั้นหน่วง (inhibition) ขั้นเริ่มต้น (initiation) ขั้นการเชื่อมโยง (crosslinking) โดยสารทั้ง 2 ชนิดจะถูกกระตุ้นด้วยออกซิเจนเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ เพียงแต่อัตราการเกิดหรือการสลายตัวและลักษณะตำแหน่งในการออกซิเดชันและการเชื่อมโยงจะแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งอัลคิด์ที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลืองจะใช้เวลานานแต่ละชั้นน้อยกว่าน้ำมันลินสีดต้ม

N.A.R. Falla [22] ศึกษาโครงสร้างของฟิล์มแห้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันตัวเอง และการระเหยของตัวทำละลายของอัลคิตที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีกรดลิโนลิกในปริมาณสูง ด้วยเทคนิค Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) Infrared Spectroscopy (IR) และ Gel Permeation Chromatography (GPC) พบว่า ในระหว่างการแห้งตัวจะเกิดการแตกตัวภายในสายโซ่โมเลกุลของกรดไขมันเกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ที่แต่ละหน่วยย่อยมีสูตรทั่วไปคือ  $C_{10}H_{16}O_3$  และมีหมู่คาร์บอกซิล อัลดีไฮด์ และไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุล

#### 2.6.4 สมบัติและการใช้งานของยูรีเทนออยล์

ยูรีเทนออยล์เป็นที่นิยมอย่างมากในงานวาร์นิชเคลือบพื้น เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ

1. ทนทานต่อการขีดสี
2. ทนทานต่อสารเคมี และตัวทำละลาย
3. มีความอ่อนตัวไม่เปราะ
4. มีความแข็ง
5. ทนต่อความชื้น
6. รักษาความเงาของฟิล์มได้ดี
7. การแห้งตัวของฟิล์มเร็ว
8. มีสมบัติการกระจายตัวดี

ยูรีเทนออยล์มีจุดอ่อนอยู่บ้างคือฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่มีอะโรมาติกไดโอะไซโซไซยานเตเป็นองค์ประกอบมักจะเหลืองได้ง่ายเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ต ดังนั้นสามารถหลีกเลี่ยงปัญหาการขึ้นเหลืองได้ โดยเตรียมยูรีเทนออยล์จากอะลิฟาติกไดโอะไซโซไซยานเต ซึ่งมีราคาค่อนข้างสูงแทน

นอกเหนือจากงานวาร์นิชเคลือบพื้น ยูรีเทนออยล์สามารถนำไปใช้งานทางด้านอื่น ตัวอย่างเช่น ยูรีเทนออยล์ที่มีน้ำมันปริมาณสูงจะใช้เป็นสารยึดในหมึกพิมพ์ เพื่อช่วยให้ผงสีมีสมบัติเปียกและกระจายตัวดี หรือ ยูรีเทนออยล์ที่ปราศจากหมู่คาร์บอกซิลสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับผงโลหะอย่างดีเยี่ยม จึงใช้เป็นสารยึดในซิงกิริชไพรมเมอร์ (zinc – rich primers) และ สีบรอนซ์ (bronze paints) เป็นต้น [13]



Erciyes และ คณะ [23] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ที่ดัดแปรด้วย Ecballium elaterium และ Prumus mahaleb seed oils ซึ่งน้ำมันทั้งสองประกอบด้วยกรดไตรอินอิกที่มีพันธะคู่แบบสลับ 3 พันธะ (conjugated trienoic acids) พบว่าระหว่างการสังเคราะห์ไม่มีการเกิดเจลทำให้สังเคราะห์ได้ง่าย นอกจากนี้ฟิล์มยูรีเทนออยล์สามารถแห้งได้เองในอากาศ และมีสมบัติที่ดี

Athawale และ Bhabhe [24] ได้นำเทคนิค GPC มาใช้ในการตรวจสอบปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ และใช้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และติดตามการกำเนิดของสารที่เป็นเอสเทอร์บางส่วน เทคนิคดังกล่าวนี้ช่วยให้สามารถบอกได้ถึง การเปลี่ยนแปลงของสารเริ่มต้นและสารที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาขั้นตอนแรก นอกจากนี้ยังสามารถนำข้อมูลต่างๆที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นแรกไปใช้เป็นตัวแปรในปฏิกิริยาขั้นที่สอง เพื่อผลิตยูรีเทนออยล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ

Ludwing และ Urban [25] ได้ศึกษาอิทธิพลของความชื้นสัมพัทธ์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยาเนตที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มกับอากาศ และฟิล์มกับพื้นผิววัสดุของสารเคลือบผิวยูรีเทนด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR FTIR) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 0-80% พบว่าปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิล เป็นอัตราส่วนผกผันกับปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ ซึ่งสามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำและหมู่ไอโซไซยาเนตด้วยปรากฏการณ์พลาสติกไซเซชันของโมเลกุลน้ำและตัวทำละลาย

Athawale และ Bhabhe [26] ศึกษาการนำเอนไซม์ไลเปส 4 ชนิด ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพ (biocatalytic) มาใช้ในขั้นตอนแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันลินสีด จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตทั้งชนิดไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI) เฮกซะเมทิลดีนไดไอโซไซยาเนต (HMDI) และโทลิลีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) ในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ พบว่าให้ผลเป็นที่น่าพอใจโดยไลโปไซม์ (lipozyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด ยูรีเทนออยล์ที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ มีความทนทานต่อแรงกระแทก ความยืดหยุ่น ทนกรดและด่างดี และทนต่อตัวทำละลายดีเยี่ยม

โครงการวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาแนวทางและความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ ยูรีเทนออยล์จากขวดเพตที่ใช้แล้ว โดยนำไกลโคไลซ์โพรตัสที่ได้จากการย่อยสลายเพต โดยกระบวนการไกลโคลิซิสด้วยโพพิลีนไกลคอลมาทำปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ิซิสกับน้ำมัน ถั่วเหลือง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานตในอัตราส่วนต่างๆจน ได้ยูรีเทนออยล์ที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน พร้อมทั้งเปรียบเทียบสมบัติ ระหว่างฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่เตรียมได้กับฟิล์มยูรีเทนออยล์ทางการค้า