

## บทที่ 2

### วารสารปริทรรศน์

#### 2.1 สารเคลือบผิว

สารเคลือบผิว (surface coating) คือ วัสดุที่เมื่อเคลือบบาง ๆ ลงบนพื้นผิวใด ๆ แล้ว จะเกิดเป็นฟิล์ม ซึ่งมีการยึดเกาะกันระหว่างสารเคลือบผิวด้วยกันเองและระหว่างสารเคลือบผิวกับ พื้นผิวที่ต้องการเคลือบ

##### 2.1.1 วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิว

วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิวมีอยู่ด้วยกัน 3 ประการ คือ

1. เพื่อป้องกันพื้นผิวจากมลภาวะต่าง ๆ สารเคลือบผิวจะช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำ และสารเคมีต่าง ๆ
2. เพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม ความสวยงามของวัสดุหลังการเคลือบผิวหน้าด้วยสารเคลือบผิวอาจมาจากสี (color) ความเงา (gloss) ลวดลายจากการตกแต่ง (texture) หรือความสว่าง (lighting) หรือจากปัจจัยทั้งหมดรวมกัน
3. เพื่อจุดประสงค์พิเศษ เช่น การทาสีห้องเรือเพื่อกันสนหรือกันเปรียง การเคลือบใยแก้วนำแสงกันการขูดขีด การทาสีช่องแบ่งจราจรและการทาสีเครื่องบิน เป็นต้น [9]

สารเคลือบผิวแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ ประเภทเทอร์โมพลาสติก และประเภทเทอร์โมเซต โดยสารเคลือบผิวประเภทเทอร์โมพลาสติกประกอบด้วยพอลิเมอร์อย่างน้อย 1 ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงพอที่จะทำให้ได้สมบัติเชิงกลตามที่ต้องการและสามารถนำไปใช้งานได้ทันที ส่วนสารเคลือบผิวประเภทเทอร์โมเซตจะประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันต่อไปได้อีกขณะใช้งาน เพื่อให้ได้สมบัติของผลิตภัณฑ์ตามที่ต้องการ

## 2.1.2 ส่วนประกอบของสารเคลือบผิว

### 1. สารยึด (Binders)

สารยึดเป็นส่วนประกอบหลักที่สำคัญที่สุดของสารเคลือบผิว ทำให้เกิดเป็นฟิล์มบาง ๆ เกาะติดแน่นกับพื้นผิวที่ถูกเคลือบ (substrate) และทำหน้าที่ยึดส่วนประกอบอื่น ๆ ของสารเคลือบผิวเข้าไว้ด้วยกัน สารยึดส่วนใหญ่จะเป็นพวกพอลิเมอร์เรซิน การพิจารณาเลือกสารเคลือบผิวต้องคำนึงถึงชนิดและคุณภาพของสารยึด เพราะฟิล์มของสารเคลือบผิวจะติดแน่นให้มีความสวยงามทนทาน ขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีและทางฟิสิกส์ของสารยึด โดยสารยึดจะเป็นตัวบ่งชี้ว่าสารเคลือบผิวชนิดนั้นควรนำไปใช้ในงานประเภทใด

### 2. ตัวทำละลาย (Solvents)

เนื่องจากสมบัติความเป็นของเหลวของตัวทำละลาย จึงทำให้สารเคลือบผิวมีความสามารถในการไหลตัว และจะระเหยไปหลังจากที่ส่วนประกอบอื่น ๆ ทำปฏิกิริยากันจนเกิดเป็นฟิล์ม ตัวทำละลายมีหน้าที่ปรับความหนืด และช่วยในการผสมส่วนประกอบต่าง ๆ ของสารเคลือบผิว ตัวทำละลายที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวมีมากมายหลายชนิด ซึ่งการเลือกใช้ตัวทำละลายชนิดใด จะขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ ต่อไปนี้

- (1) ความสามารถในการละลายสารยึด
- (2) กรรมวิธีในการเคลือบ เช่น การทาด้วยแปรงหรือลูกกลิ้ง และการพ่นด้วย air spray
- (3) อัตราความเร็วในการแห้งของฟิล์มสารเคลือบผิว
- (4) ความปลอดภัย ตัวอย่างเช่น สารที่ระเหยออกมาจะต้องไม่เป็นพิษต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม

### 3. ผงสี (Pigments)

ผงสีเป็นส่วนประกอบที่ทำให้เกิดเฉดสีและความทึบแสง ช่วยในการปิดบังพื้นผิว นอกจากนี้ ในบางกรณียังทำหน้าที่พิเศษอื่น ๆ เช่น เพิ่มความทนทานการกัดกร่อนหรือการทนไฟ ดังนั้นสารเคลือบผิวที่ดีต้องมีผงสีที่เหมาะสมกับสารเคลือบผิวประเภทนั้น ๆ อย่างไรก็ตาม สารเคลือบผิวบางประเภทก็ไม่จำเป็นต้องใส่ผงสี เช่น วาร์นิชและแล็กเกอร์ เป็นต้น

#### 4. สารเติมแต่ง (Additives)

สารเติมแต่ง คือ สารผสมพิเศษที่ใส่ลงไปปริมาณเล็กน้อย เพื่อปรับปรุงคุณภาพของสารเคลือบผิวให้มีสมบัติพิเศษตามต้องการ ตัวอย่างของสารเติมแต่งที่ใช้ในอุตสาหกรรมสารเคลือบผิว ได้แก่

- (1) พลาสติไซเซอร์ (Plasticizer) ช่วยลดความเปราะและเพิ่มความยืดหยุ่นของฟิล์มสารเคลือบผิวเมื่อแห้ง เพื่อให้สามารถทนแรงกระแทกและแรงดัดโค้งได้ดีขึ้น
- (2) สารกันบูด (Bactericide) ส่วนใหญ่ใช้ในสีน้ำพลาสติก เพื่อป้องกันมิให้สีภายในภาชนะบรรจุเสื่อมคุณภาพเนื่องจากแบคทีเรีย
- (3) สารป้องกันเชื้อรา (Fungicide) ใช้ในสีน้ำพลาสติกและสีน้ำมันเป็นหลัก เพื่อป้องกันการขยายพันธุ์และการเจริญเติบโตของสาหร่ายและเชื้อรา
- (4) สารกันการเกิดฟอง (Defoamer) ใช้ป้องกันการเกิดฟองอากาศทั้งในระหว่างขั้นตอนการผลิต การบรรจุและการใช้งาน
- (5) สารข้น (Thickener) เพื่อปรับความข้นหนืดของสารเคลือบผิวทั้งในขณะที่อยู่ในภาชนะบรรจุและระหว่างการใช้งาน
- (6) สารเร่งแห้ง (Drier) ช่วยเร่งการแห้งของสารเคลือบผิว

#### 2.1.3 การเกิดฟิล์ม

การเกิดฟิล์ม (film formation) เป็นการเปลี่ยนสภาพจากสารเคลือบผิวในภาชนะบรรจุไปเป็นฟิล์มที่ยึดติดแน่นกับผิว และทำให้พื้นผิวมีความทนทานเพิ่มขึ้น แบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

1. แอปพลิเคชัน (Application) เป็นการนำสารเคลือบผิวไปเคลือบผิวหน้าหรือทำให้ผิวหน้าของวัสดุเกิดเป็นฟิล์มบาง ๆ ขึ้น อาจทำการใช้แปรง ลูกกลิ้ง การพ่น หรือ การจุ่มก็ได้

2. ฟิกเซชัน (Fixation) เป็นการทำให้ฟิล์มติดแน่น ไม่หลุดออกจากผิวหน้า และไม่เกิดเป็นชั้นของฟิล์มที่ไม่ต้องการ ตัวอย่างเช่น กรณีที่เป็นสารเคลือบผิวที่มีตัวทำละลายอินทรีย์เป็นส่วนประกอบ การเกิดเป็นฟิล์มในขั้นตอนฟิกเซชัน จะเกิดโดยการระเหยของตัวทำละลาย หรือถ้าสารเคลือบผิวเป็นระบบลาเทกซ์ (latex system) ขั้นตอนฟิกเซชันจะเกิดโดยอาศัยการระเหยของน้ำ เป็นต้น

3. การบ่ม (Curing) เป็นการทำให้ฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนฟิกเซชันแล้วมีความทนทานดีขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการใช้แสง ความร้อน หรืออากาศ เช่น สีน้ำมันทาบ้านจะเกิดการบ่มโดยอาศัยการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ เปลี่ยนสภาพจากของเหลวไปเป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีความ



ทนทานเพิ่มขึ้น หรือการนำเคลือบ (enamel) ที่เป็นการนำพลาสติกชนิดเทอร์โมเซตไปอบ ก็เป็น การบ่มอีกวิธีหนึ่ง

#### 2.1.4 การแห้งของสารเคลือบผิว

โดยทั่วไป สารเคลือบผิวจะแห้งโดยกรรมวิธีต่าง ๆ กันได้ 2 แบบ คือ

1. แห้งโดยกรรมวิธีทางฟิสิกส์ (Physical drying) การแห้งตัวโดยกรรมวิธีนี้ เกิดจากการ ระเหยของตัวทำละลาย กลายเป็นฟิล์มยึดติดกับผิวหน้าด้วยพันธะทุติยภูมิ (secondary bond) อย่างอ่อน ๆ ดังนั้น ฟิล์มที่เกิดขึ้นจึงยังคงละลายได้ในตัวทำละลายของสารเคลือบผิวนั้น ตัวอย่าง ของสารเคลือบผิวที่แห้งโดยกรรมวิธีทางฟิสิกส์ ได้แก่ แล็กเกอร์ เป็นต้น

1. แห้งโดยกรรมวิธีทางเคมี (Chemical drying) ฟิล์มที่ได้จากการแห้งตัวโดยวิธีนี้ ยึดติดกับผิวหน้าด้วยพันธะปฐมภูมิ (primary bond) จากการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนั้น ฟิล์มที่ได้จะ มีความแข็งแรงและทนทานต่อตัวทำละลาย

การแห้งตัวโดยกรรมวิธีทางเคมีนี้อาจเกิดโดย

2.1 แห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สารเคลือบผิวประเภทนี้จะดูออกซิเจนใน อากาศ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้ขนาดอนุของสารเคลือบผิวใหญ่ขึ้นจนรวมตัวเป็นฟิล์มแห้ง แข็งตามต้องการ เช่น สีน้ำมันทาบ้านที่ผลิตจากอัลคิเดเรซิน เป็นต้น การแห้งตัวโดยวิธีนี้ อาจ เร่งให้แห้งเร็วขึ้นได้ด้วยการใส่สารเร่งแห้ง

2.2 แห้งโดยการเกิดปฏิกิริยาเคมี สารเคลือบผิวประเภทนี้ส่วนใหญ่บรรจุในภาชนะ แยกกันก่อนใช้จึงต้องนำมาผสมกันตามอัตราส่วนที่ผู้ผลิตแนะนำ ซึ่งเมื่อผสมกันแล้วจะ เกิดปฏิกิริยาเคมีได้เป็นฟิล์มที่แห้งแข็ง เรียกสารเคลือบผิวชนิดนี้ว่า สารเคลือบผิวชนิดบ่มเย็น (cold curing coating) ตัวอย่างเช่น ยูเรียเรซิน (urea resin) พอลิยูรีเทนเรซิน (polyurethane resin) เป็นต้น แต่ถ้การเกิดปฏิกิริยาต้องใช้อุณหภูมิสูง เรียกสารเคลือบผิวชนิดนี้ว่า สารเคลือบ ผิวชนิดอบ (stoving or baking coating)

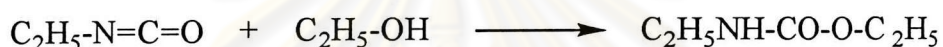


## 2.2 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (Polyurethane Coating)

พอลิยูรีเทน เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “พอลิคาร์บาเมต” เป็นอนุพันธ์เอสเทอร์แอมิดของกรดคาร์บามิก ( $R_2NHCOOH$ ) พอลิเมอร์ชนิดนี้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารเคลือบผิว อีลาสโตเมอร์ เส้นใย หรือโฟมทั้งชนิดแข็งและยืดหยุ่น เป็นต้น [10]

พอลิยูรีเทนสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง ได- หรือพอลิไอโซไซยาเนต และ ได- หรือพอลิไฮดรอกซิลแอลกอฮอล์ หรือสารประกอบอื่น ๆ ที่มีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล โดยอาศัยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น (step polymerization)

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



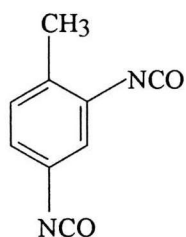
ในงานเคลือบผิว สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนชนิดหนึ่ง ๆ จะต้องมีความฟังก์ชันแนลลิตี (functionality) อย่างน้อยเท่ากับ 3 ซึ่งอาจได้มาจากไตรออลและไดไอโซไซยาเนต หรือ ไดออลและไตรไอโซคาร์บาเมต แต่โดยทั่วไปมักให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลสูงกว่า [2]

### 2.2.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

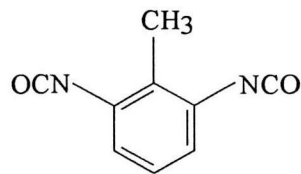
#### 2.2.1.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanates)

ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว ไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้มี 2 ชนิด ในขณะที่สารประกอบไฮดรอกซิลที่ใช้มีมากมายหลายชนิด ส่วนไอโซไซยาเนต 2 ชนิดดังกล่าว ได้แก่ โทลิลีนไดไอโซไซยาเนต (tolylene diisocyanate; TDI) และ เมทิลีนบิสฟีนอล-4,4'-ไดไอโซไซยาเนต (methylene bisphenyl-4,4'- diisocyanate; MDI) โดย TDI ผลิตได้ง่ายและราคาถูกกว่า

TDI ที่ผลิตในทางการค้ามี 2 ประเภท คือ TDI 80/20 และ TDI 60/40 ซึ่งตัวเลขที่ตามหลังแสดงอัตราส่วนร้อยละของผลผสมของ 2,4- และ 2,6- isomers ตามลำดับ ดังสูตรโครงสร้าง



Toluene 2,4- diisocyanate  
(2,4 – TDI)

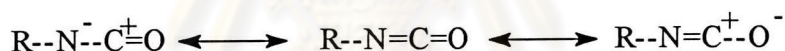


Toluene 2,6- diisocyanate  
(2,6 – TDI)

โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมเคลือบผิวนิยมใช้ TDI 80/20 มากกว่า TDI 60/40 เนื่องจากหมู่ไอโซไซยาเนตในตำแหน่งที่ 4 มีความว่องไวมากกว่าในตำแหน่งที่ 6 [10]

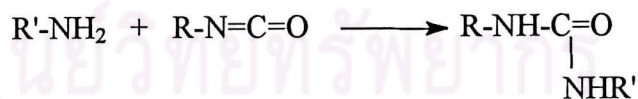
#### ปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต

หมู่ไอโซไซยาเนตมีโครงสร้างแบบเรโซแนนซ์ (resonance) และมีขั้ว ดังนี้

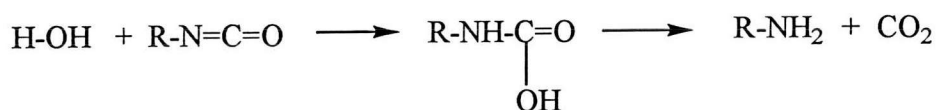


ดังนั้น ไอโซไซยาเนตจึงเข้าทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ได้แก่

1. แอมีน เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้ยูเรีย ดังสมการ



2. น้ำ ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจะได้กรดคาร์บอนิกที่ไม่เสถียร และจะแตกตัวได้แอมีนปฐมภูมิ(primary amine) และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



แอมีนที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปกับหมู่ไอโซไซยาเนตได้ผลิตภัณฑ์ คือ

ยูเรีย





### 2.2.1.3 สมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

สารเคลือบผิวที่ได้จากพอลิยูรีเทนมีสมบัติดังนี้ คือ

- (1) พันธะยูรีเทนเกิดไฮโดรลิซิสได้ยาก จึงทนต่อต่าง น้ำ และกรดได้ดี
- (2) พิล์มของพอลิยูรีเทนจะทนต่อตัวทำละลายอินทรีย์ โดยเฉพาะตัวทำละลายอะโรมาติก และคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอน และยังทนต่อน้ำมัน
- (3) พิล์มที่ผ่านการบ่มเต็มที่แล้ว มีแรงยึดผิวหน้าดี มีความทนทานต่อการขัดถูสูง มีความเหนียว ทนทานต่อลมฟ้าอากาศ
- (4) สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ซึ่งมีอะโรมาติกไอโซไซยาเนตเป็นองค์ประกอบ มักจะเหลืองได้ง่ายเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ต และเหลืองง่ายขึ้นถ้าโมเลกุลมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว ซึ่งสามารถเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์กับออกซิเจนได้ เชื่อกันว่าเปอร์ออกไซด์ที่เกิดขึ้นจะไปออกซิไดส์หมู่อะโรมาติกให้เกิดเป็นสารสีเหลือง [2]

### 2.2.2 ประเภทของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

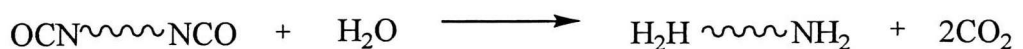
สารเคลือบผิวจากพอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้เป็น 5 ชนิด คือ

1. น้ำมันยูรีเทน หรือ ยูรัลคิต (Urethane oil or Uralkyd; ASTM type 1)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ลิซิส

2. พอลิยูรีเทน ชนิด 1 ส่วน แบบบ่มด้วยความชื้น (One-pack moisture cured urethane; ASTM type 2)

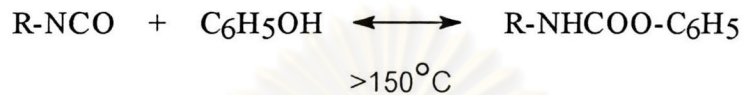
ประกอบด้วยพรีพอลิเมอร์ซึ่งมีหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระที่สามารถทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศ พรีพอลิเมอร์ที่ใช้ทั่วไป คือ พอลิอีเทอร์ที่ปลายโซ่เป็นหมู่ไอโซไซยาเนต กลไกการเกิดปฏิกิริยาของพอลิยูรีเทนชนิดนี้ คือ น้ำเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต เกิดเป็นหมู่อะมิโน ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่ไอโซไซยาเนตที่มีอยู่ในพรีพอลิเมอร์ เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่กว่าเดิม ส่วนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้น จะระเหยออกไปพร้อมตัวทำละลาย ดังสมการ



พอลิยูรีเทนชนิดนี้ ต้องการความชื้นสัมพัทธ์อย่างน้อยที่สุด 30% ที่อุณหภูมิ 20°C จึงจะเกิดการบ่มได้รวดเร็วเพียงพอ

3. พอลิยูรีเทน ชนิด 1 ส่วน แบบอบ (One-pack urethane stoving systems; ASTM type 3)

สังเคราะห์ได้โดยการปิด (block) หมู่อไอโซไซยานาตด้วยฟีนอล ซึ่งจะเกิด adduct คือ ฟีนิลยูรีเทน (phenyl urethane) ที่ไม่เสถียร และจะสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C เกิดเป็นหมู่อไอโซไซยานาตขึ้นมาใหม่ ดังนี้



หมู่อไอโซไซยานาตที่เกิดขึ้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเอสเทอร์ที่ใส่รวมอยู่ด้วย และในขณะเดียวกันฟีนอลที่เกิดขึ้นจะระเหยไป ถ้าอบที่อุณหภูมิสูงกว่า 150°C

4. พอลิยูรีเทน ชนิด 2 ส่วน แบบบ่มด้วยความชื้นและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Two-pack moisture cured urethane plus catalyst; ASTM type 4)

สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่อไอโซไซยานาตอิสระกับความชื้น โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กัน คือ เมทิลไดเอทานอลามีน

5. พอลิยูรีเทน ชนิด 2 ส่วน (Two-pack polyisocyanate plus polyol; ASTM type 5)

ได้จากปฏิกิริยาระหว่างพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่อไอโซไซยานาตอยู่ที่ปลายโซ่กับพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่อไฮดรอกซิลอยู่ที่ปลายโซ่ พอลิยูรีเทนชนิดนี้มีจุดอ่อน คือ ทำแล้วต้องใช้งานให้หมด มิฉะนั้นถ้าเหลือจะแข็งตัว

## 2.3 น้ำมันยูรีเทน

น้ำมันยูรีเทนหรือยูรีลคิด จัดเป็นพอลิยูรีเทนที่ดัดแปรด้วยน้ำมัน สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยานาตกับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมัน

น้ำมันยูรีเทนสามารถพิจารณาเป็นอัลคิดเรซินได้ เมื่อแทนที่ไดไอโซไซยานาตด้วยฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งอัลคิดเรซินมักสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอนไฮไดรด์กับกลีเซอไรด์ที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสของน้ำมัน

ลักษณะของฟิล์มน้ำมันยูรีเทน ขึ้นกับธรรมชาติของน้ำมัน พอลิออล และไดไอโซไซยาเนตที่ใช้ในการผลิต โดยทั่วไปการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทนจะใช้อัตราส่วนระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิลน้อยกว่า 1 เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเสถียรและป้องกันไม่ให้มีไอโซไซยาเนตเหลืออยู่ [12]

### 2.3.1 สารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน

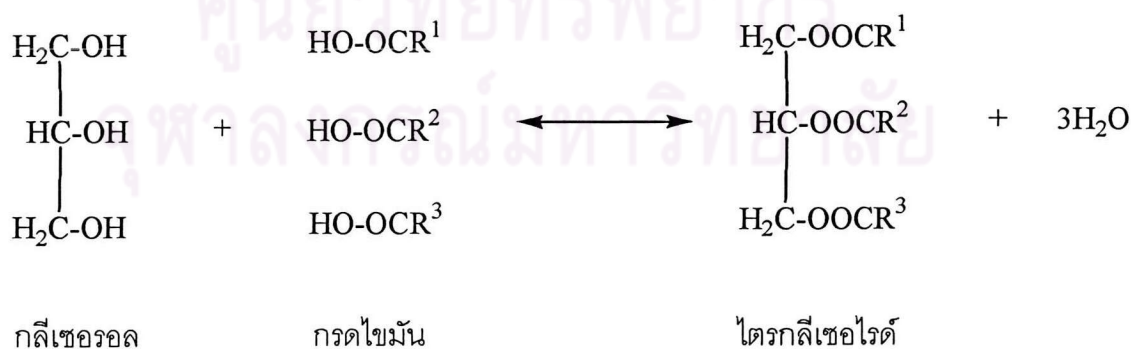
#### 2.3.1.1 น้ำมัน

น้ำมันถูกใช้เป็นสารยึดในอุตสาหกรรมเคลือบผิวมานานแล้ว แต่ปัจจุบันการนำน้ำมันเพียงอย่างเดียวมาใช้เป็นสารยึดมีอยู่น้อยมาก อย่างไรก็ตาม ยังมีการใช้น้ำมันเป็นส่วนผสมของวารนิชหรือสารเคลือบผิวบางชนิดเพื่อจุดประสงค์อย่างอื่น เช่น เพื่อเพิ่มความอ่อนตัวของฟิล์มทำให้ไม่เปราะ หรือเพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติการละลาย เป็นต้น

น้ำมันที่นำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว ได้มาจาก 2 แหล่งใหญ่ ๆ คือ น้ำมันจากพืช (vegetable oils) ซึ่งได้มาจากการบีบหรืออัดเมล็ดพืชหรือเปลือกของผล และน้ำมันจากทะเล (marine oils) ซึ่งส่วนใหญ่ได้แก่ น้ำมันปลา (fish oils)

#### องค์ประกอบของน้ำมัน

น้ำมันเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กล่าวคือ เป็นไตรเอสเทอร์ (triester) ของกลีเซอรอล (glycerol) กับกรดไขมัน (fatty acid) ดังนี้



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้น ถ้าไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) น้ำมัน จะได้กลีเซอริน (glycerine) และน้ำมันไขมัน (fatty oils) [2]



## กรดไขมัน

สมบัติของน้ำมันขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันที่มีอยู่ในโครงสร้าง เนื่องจากโมเลกุลของน้ำมันมีปริมาณของกรดไขมันมากถึง 95% กรดไขมันเป็นสารที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลิกต่ออยู่กับสายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยคาร์บอนตั้งแต่ 9–22 อะตอม แต่ส่วนใหญ่ประกอบด้วยคาร์บอน 18 อะตอม

กรดไขมันแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. กรดไขมันอิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่ไม่มีพันธะคู่ในโมเลกุล คาร์บอนอะตอมทุกอะตอมบนสายโซ่โมเลกุลจะต่ออยู่กับไฮโดรเจนอย่างน้อย 2 ตัว น้ำมันที่มีกรดไขมันอิ่มตัวปริมาณสูง มีสมบัติไม่แข็งตัว เนื่องจากไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศที่ตำแหน่งของพันธะคู่ได้
2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลตั้งแต่ 1 โมเลกุลขึ้นไป น้ำมันที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณสูง สามารถแข็งตัวเองได้ เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศที่ตำแหน่งของพันธะคู่ได้ และตำแหน่งของพันธะคู่ของกรดไขมันแต่ละชนิดก็จะแตกต่างกันออกไป ถ้ามีพันธะเดี่ยวคั่นอยู่ระหว่างพันธะคู่ เรียกพันธะคู่แบบนี้ว่า พันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated double bond) แต่ถ้าตำแหน่งของพันธะคู่และพันธะเดี่ยวไม่สลับกัน เรียกพันธะคู่แบบนี้ว่า พันธะคู่แบบห่าง (isolated double bond)

พันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมันมีผลต่อสมบัติการแข็งตัวของน้ำมันมาก ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาการแข็งตัวของน้ำมันเป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับพันธะคู่ของโมเลกุลของกรดไขมัน ยิ่งมีพันธะคู่มากเท่าไร การแข็งตัวก็จะยิ่งเร็วขึ้น นอกจากนี้ ตำแหน่งของพันธะคู่ก็มีผลต่อสมบัติการแข็งตัวของน้ำมันเช่นกัน กล่าวคือ ถ้าเป็นพันธะคู่สลับเดี่ยว จะเกิดปฏิกิริยาการแข็งตัวได้เร็วกว่าพันธะคู่แบบห่าง ตัวอย่างของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ

กรดไขมัน	โครงสร้าง
<b>กรดไขมันอิ่มตัว</b>	
กรดคาโปรอิก (Caproic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
กรดคาปริลิก (Caprylic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
กรดคาปริก (Capric)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$
กรดลอริก (Lauric)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
กรดไมริสติก (Myristic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
กรดปาล์มมิติก (Palmitic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
กรดสเตียริก (Stearic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
กรดอะราชิดิก (Arachidic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
<b>กรดไขมันไม่อิ่มตัว</b>	
กรดโอเลอิก (Oleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดลิโนเลอิก (Linoleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดลิโนเลนิก (Linolenic)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดอีลีโอสเตียริก (Eleostearic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดลิคานิก (Licanic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
กรดริซินโอเลอิก (Ricinoleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดปาล์มมิโตเลอิก (Palmitoleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดพารินาริก (Parinaric)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

ชนิดของน้ำมัน

อาจแบ่งน้ำมันตามสมบัติการแห้งตัว ซึ่งขึ้นกับปริมาณความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันนั้น ๆ และอาจแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ

1. น้ำมันแห้งเร็ว (drying oil) แห้งตัวได้เร็วที่สุด กล่าวคือ สามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นฟิล์มที่แห้งแข็ง ไม่ละลายในตัวทำละลายที่ละลายน้ำมันได้ และไม่ยอมให้ความชื้นซึมผ่านได้ รวมไปถึงมีความทนทานต่อสารเคมีด้วย น้ำมันชนิดนี้ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ เช่น น้ำมันทัง (tung oil) และน้ำมันลินสีด (linseed oil) เป็นต้น

2. น้ำมันแห้งช้า (semi-drying oil) จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้น้อยและเกิดเป็นฟิล์มที่แห้งช้ากว่าน้ำมันแห้งเร็ว กรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันชนิดนี้จะมีพันธะคู่ 2 พันธะ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง (soybean oil) น้ำมันทอลล์ (tall oil) น้ำมันละหุ่งที่ถูกขจัดน้ำออก (dehydrated castor oil) น้ำมันทานตะวัน (sunflower oil) น้ำมันคำฝอย (safflower oil)
3. น้ำมันไม่แห้ง (non-drying oil) ไม่สามารถแห้งตัวได้ น้ำมันชนิดนี้จะประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวเป็นส่วนใหญ่ มักใช้ประโยชน์เป็นพลาสติกไซเซออร์สำหรับเรซินที่ใช้เป็นสารยึดในแลกเกอร์ ตัวอย่างเช่น น้ำมันละหุ่ง (castor oil) เป็นต้น

ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันหรือน้ำมันชนิดต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.2 กรดไขมันที่ใช้ในน้ำมันยูรีเทนจะเป็นตัวกำหนดสมบัติการแห้งตัวของน้ำมันยูรีเทน เนื่องจากกลไกการแห้งตัวของน้ำมันยูรีเทนเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกซิเดทีฟพอลิเมอไรเซชันของพันธะคู่ที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลของกรดไขมันหรือน้ำมัน [11]

โดยทั่วไปปริมาณพันธะคู่หรือความไม่อิ่มตัวของน้ำมัน วัดได้จากค่าไอโอดีน (iodine value) น้ำมันที่มีค่าไอโอดีนยิ่งสูง แสดงว่ามีพันธะคู่มาก ดังนั้น จึงสามารถแห้งตัวในอากาศได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีค่าไอโอดีนต่ำ [12]

สำหรับน้ำมันที่ใช้เป็นส่วนประกอบในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน นิยมใช้น้ำมันประเภทน้ำมันแห้งเร็ว เช่น น้ำมันลินสีด และน้ำมันแห้งช้า ตัวอย่างเช่น น้ำมันทานตะวัน น้ำมันคำฝอย น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันทอลล์ และน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เป็นต้น [11]



ตารางที่ 2.2 ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่าง ๆ

ไขมันหรือ น้ำมัน	ประเภทและปริมาณของกรดไขมัน (เปอร์เซ็นต์)						
	Myristic	Palmitic	Stearic	Palmitoleic	Oleic	Linoleic	Other components
น้ำมันมะพร้าว	17-20	4-10	1-5		2-10	0-2	A
น้ำมันปาล์ม	1-3	34-43	3-6		38-40	5-11	
น้ำมันละหุ่ง		0-1			0-9	3-7	B
น้ำมันมะกอก	0-1	5-15	1-4	0-1	69-84	4-12	
น้ำมันข้าวโพด	0-2	7-11	3-4	0-2	43-49	34-42	
น้ำมันถั่วเหลือง	0-1	6-10	2-4		21-29	50-59	C
น้ำมันทานตะวัน		10-13			21-39	51-68	
น้ำมันดอกคำฝอย		5-10			14-21	73-78	
น้ำมันลินสีด		4-7	2-5		9-38	3-43	D
น้ำมันทัง		2-6			4-16	1-10	E
น้ำมันโอติชิกา		11			6		F
น้ำมันปลา	6-8	10-16	1-2	6-15			G

หมายเหตุ

A = caprylic 5-10%, capric 5-11%, lauric acids 45-51%

B = ricinoleic acid 80-92%

C = linolenic acid 4-8%

D = linolenic acid 25-58%

E = eleostearic acid 74-91%

F = licanic acid 70-78%

G = unsaturated acid ( $C_{16}$  -  $C_{32}$  ที่มีพันธะคู่ 1 - 6 พันธะ) 70%

นอกจากนี้ น้ำมันยังมีผลต่อสมบัติอื่น ๆ ที่สำคัญของน้ำมันยูรีเทน ซึ่งปริมาณและชนิดของน้ำมันที่ใช้จะมีผลต่อสมบัติของน้ำมันยูรีเทน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ผลของปริมาณและชนิดของน้ำมันที่มีต่อสมบัติของน้ำมันยูรีเทน

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

(A)

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

(B)

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

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

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการนำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการตัดแปรด้วยน้ำมันทังหรือน้ำมันลินสีดมาทดลองใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน ซึ่งรายละเอียดของน้ำมันปาล์ม น้ำมันทังและน้ำมันลินสีด มีดังนี้

### น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชในตระกูล Palmae มีชื่อทางพฤกษศาสตร์ว่า *Elaeis Guineensis Jacq.* มีอยู่ตามธรรมชาติในแอฟริกาซึ่งใช้บริโภคมาตั้งแต่สมัยโบราณ [13] ชอบอากาศเขตร้อนที่มีฝนตกชุก การเพาะปลูกปาล์มน้ำมันของโลกจึงจำกัดอยู่ในเขตที่ราบต่ำของภูมิภาคแถบศูนย์สูตรที่มีความชื้นสูง อยู่ในช่วงเส้นละติจูด 20 องศาเหนือ-ใต้ [14] เป็นที่ราบใกล้ฝั่งทะเล เนื้อดินสมบูรณ์และน้ำไม่ขัง เช่น ดินเหนียวปนทราย ดินจะต้องมีความสามารถในการดูดซึมน้ำ การถ่ายเทอากาศดี

ผลปาล์มน้ำมันประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วนที่ให้น้ำมัน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อของผล (pericarp) ซึ่งให้น้ำมันปาล์ม และส่วนที่เป็นเมล็ดซึ่งมีเนื้ออยู่ข้างในเมล็ด (palm kernel) ส่วนนี้ให้น้ำมันเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil) โดยปริมาณน้ำมันในเนื้อขึ้นอยู่กับพันธุ์ สภาพดินฟ้าอากาศ

การบำรุงรักษา และกรรมวิธีในการสกัด แต่โดยเฉลี่ยตามมาตรฐานสากลแล้ว ปริมาณเนื้อผลของปาล์มจะมีน้ำมันอยู่ร้อยละ 20 ส่วนเมล็ดปาล์มมีน้ำมันอยู่ร้อยละ 45-50 โดยในขณะนี้ทั่วโลกมีการใช้เนื้อของผลปาล์มสกัดน้ำมันปาล์มอยู่ร้อยละ 60-80 และมีการใช้เมล็ดปาล์มน้ำมันผลิตน้ำมันปาล์มอยู่ร้อยละ 20-40 นั้น สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันปาล์มแสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม

	Palm Kernel Oil	Palm Oil
ค่าไอโอดีน	14-20	43-59
ค่าของกรด (crude)	20	15
ค่าสะฟอนิฟาย	240-257	195-210
Unsaponifiable matter (%)	1	1
ความถ่วงจำเพาะ 25°C	0.900-0.913	0.893-0.905
ค่าดัชนีหักเห 25°C	1.449-1.452	1.449-1.445

การสกัดน้ำมันปาล์มออกจากผลปาล์ม ทำได้โดยการอัดแบบไฮดรอลิกหรือใช้การเหวี่ยง ภายหลังจากการอบผลปาล์มในถังที่มีชั้นไอน้ำร้อนอุณหภูมิ 95°C น้ำมันปาล์มดิบจะมีสีแดงเข้มอมส้มซึ่งเป็นสีของแคโรทีนอยด์ ซึ่งมีอยู่ในน้ำมันปาล์มดิบ ประมาณ 0.03-0.15% สีของน้ำมันปาล์มจะถูกทำให้จางลง ในขั้นตอนของการฟอกสี และกระบวนการอัดแก๊สไฮโดรเจน

น้ำมันปาล์มใช้ในการปรุงอาหารมากกว่า 5,000 ปีแล้ว [15] ในปัจจุบันส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร มาร์การีน เนยเหลว ครีม สบู่ นอกจากนี้ ยังเป็นส่วนผสมของน้ำมันหล่อลื่น น้ำมันเครื่อง ส่วนผสมของน้ำยาขัดรองเท้า ใช้ในการผลิตกรดไขมัน ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตดินสอสี และเทียน ฯลฯ น้ำมันปาล์มยังมีส่วนช่วยในการทำเครื่องสำอาง เพราะสามารถแทรกซึมเข้าไปในผิวหนังได้ดีกว่าน้ำมันชนิดอื่น



สำหรับการใช้งานของน้ำมันปาล์มในอุตสาหกรรมเคลือบผิว มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้ คือ

Ali M.A. และคณะ [3] ได้ผลิตพอลิเอสเทอร์อะคริเลตเรซินจากน้ำมันปาล์มเพื่อใช้ในการเคลือบไม้ โดยสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์อะคริเลตพรีพอลิเมอร์ก่อน จากนั้น ทำให้เกิดการเชื่อมขวางด้วยรังสีอัลตราไวโอเล็ตเกิดเป็นพอลิเมอร์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า อะคริเลตพอลิเมอร์ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่น การฟอกและการดับกลิ่นแล้ว (refined, bleached and deodorized palm oil) และอะคริเลตพอลิเมอร์ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) สามารถใช้เคลือบไม้ได้ โดยพอลิเมอร์ทั้งสองชนิดมีความติดแน่น ความทนทานต่อการขูดขีด ความทนทานต่อตัวทำละลายและสารเคมีเท่ากัน แต่พอลิเมอร์ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่น การฟอก และการดับกลิ่นแล้ว มีความแข็ง ความเงาและความทนทานต่อการขัดถูดีกว่า

### น้ำมันทั้ง

น้ำมันทั้งได้จากผลของต้นไม้ 2 ชนิดด้วยกัน คือ *Aleurites fordii* และ *Aleurities montana* และมักเรียกว่าน้ำมันชนิด F และ M ตามลำดับ ในประเทศไทย พันธุ์ที่ปลูกเป็นพวก *Aleurities Montana* หรือน้ำมันทั้งชนิด M อยู่ในตระกูล *Euphorbiaceae* หรือภาษาจีนเรียกว่า มูอิว เรียกชื่อสามัญในทางการค้าสำหรับน้ำมันว่า China wood oil หรือ Canton oil ในไทยเรียกว่า ต้นมะเยา หรือ มะยาว เป็นพันธุ์ไม้ที่นำมาจากประเทศจีน แหล่งที่ปลูกคือ จังหวัด เชียงใหม่ เชียงราย แพร่ อุดรดิตถ์ และเลย [16]

ต้นมะเยา หรือ มะยาว มีลักษณะคล้ายต้นปอสูงเต็มที่ประมาณ 10-15 เมตร ลำต้นตรง เปลือกบางสีน้ำตาล มักมีรอยดำสีขาวตามลำต้น เนื้อไม้สีขาวนวลค่อนข้างอ่อน เบา เหนียว เลื่อยผ่าได้ง่าย ลักษณะของใบค่อนข้างใหญ่เป็นแบบใบเดี่ยว มีก้านใบยาว ปลายใบแหลม โคนใบเป็นรูปหัวใจ มะเยาจะออกดอกในเดือนสิงหาคม-กันยายน ออกดอกเป็นช่อเล็ก ๆ สีขาว มีกลิ่นหอมเล็กน้อย ลักษณะของดอกคล้ายดอกมะลิลา มีผลแก่เก็บได้ระหว่างเดือนธันวาคม-มกราคม ลักษณะของผล มะเยาเมื่อสดมีสีเขียว ผิวหยาบขรุขระ เมื่อแห้งจะมีสีดำ ภายในผลมีเมล็ดอยู่ประมาณ 3-5 เมล็ดต่อผล โดยผลผลิตที่ได้ตั้งแต่เริ่มปลูกจนถึงระยะเริ่มให้ผล ใช้เวลานานถึง 6 ปี หลังจากนั้นสามารถให้ผลได้ถึงอายุ 30 ปี

ผลของต้นมะเยามีขนาดเท่าส้มผลเล็ก ๆ ข้างในมีเปลือกแข็ง (nut) 5 เปลือก แต่ละผลมีน้ำมันอยู่ประมาณ 50-60% ซึ่งสามารถบีบออกมาได้ กากที่เหลืออยู่เป็นพิษจึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นอาหารสัตว์ได้ดังเช่นในกรณีของน้ำมันลินสีด ดังนั้น จึงนำกากที่เหลือไปใช้ทำเป็นปุ๋ยแทน

น้ำมันทั้งมีสีเหลืองอ่อน มีกลิ่นเฉพาะตัว มีความหนาแน่นสูงกว่าน้ำมันลินสีดและมีค่าดัชนีหักเหค่อนข้างสูง ( $n_D$  ประมาณ 1.52) น้ำมันทั้งส่วนใหญ่ประกอบด้วยกลีเซอไรด์ของกรดแอลฟา-อิลีไอส์เตอริก ซึ่งมีพันธะคู่สลับเดี่ยว 3 พันธะ

น้ำมันชนิด F มีกรดอิลีไอส์เตอริกประมาณ 79–82% กรดโอเลอิกประมาณ 12% และที่เหลือเป็นกรดอิมัว ส่วนน้ำมันชนิด M มีกรดอิลีไอส์เตอริกประมาณ 75–78% และกรดโอเลอิกประมาณ 15%

น้ำมันทั้งดิบ (raw tung oil) ที่จะเอามาใช้ในงานอุตสาหกรรมเคลือบผิวได้ดี ควรมีสมบัติทางเคมีและทางฟิสิกส์ตามที่ ISO (International Organization for Standardization) อ้างอิงที่ 277 กำหนดไว้ดังนี้

	น้ำมันทั้งชนิด F	น้ำมันทั้งชนิด M
ความหนาแน่น, 20°C	0.935–0.940	0.930–0.940
40°C	0.921–0.926	0.916–0.940
ดัชนีหักเห, 20°C	1.517–1.522	1.511–1.522
40°C	1.510–1.515	1.504–1.515
สารที่ระเหยได้, ร้อยละ	0.30	0.30
ค่าของกรด	5	5
ค่าสะพอนิฟิเคชัน	189–195	189–195
สารที่สะพอนิฟายไม่ได้, ร้อยละ	1	1
ระยะเวลาเกิดเป็นเจล, 276°C	15 นาที	26 นาที

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการนำน้ำมันทั้งมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว มีดังนี้

Li F. และ Larock R.C. [17] สังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตจากน้ำมันทั้งและไดไวนิลเบนซีนโคมอนอเมอร์ (divinylbenzene comonomer) โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบแคทไอออนิก ตัวริเริ่มที่ใช้คือ โบรอนไตรฟลูออไรด์ไดเอทิลอีเทอร์ (boron trifluoride diethyletherate) พบว่า พอลิเมอร์ที่เตรียมได้แข็งและมีสีน้ำตาลเข้ม มีค่ามอดุลัสเท่ากับ  $2.0 \times 10^9$  Pa มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ 100°C และสลายตัวที่ 430°C



Wang C. และ Jones F.N. [18] ศึกษาความคงตัวและสมบัติของฟิล์มอัลคิเดเรซินที่ผลิตจากส่วนผสมระหว่างน้ำมันทั้งและน้ำมันถั่วเหลืองด้วยกระบวนการ inversion emulsion polymerization โดยใช้ IGEPAL CO-630 [nonyl phenoxy, poly(ethyleneoxy) ethanol, branched] เป็นสารลดแรงตึงผิว ปริมาณน้ำมันทั้งที่ใช้คือ 0 12.5 และ 25 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการวิจัยพบว่า เมื่อปริมาณน้ำมันทั้งเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นและความหนืดของสารยัดก็สูงขึ้น แต่ความเงาและความทนทานต่อการขึ้นเหลืองลดลง โดยปริมาณน้ำมันทั้งที่เหมาะสมที่สุดคือ 12.5% นอกจากนี้ ฟิล์มของสารเคลือบผิวที่เตรียมได้ทุกสูตรมีความติดแน่นและความทนแรงกระแทกดี

Trumbo D.L. และ Mote B.E. [19] สังเคราะห์โคพอลิเมอร์ระหว่างน้ำมันทั้งกับ 1,6-เฮกเซนไดออลไดอะคริเลต (1,6-hexanediol diacrylate) และ 1,4-บิวเทนไดออลไดอะคริเลต (1,4-butanediol diacrylate) โดยปฏิกิริยาดีลล์-แอลเดอร์ พบว่า โคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างกว้าง และละลายได้ดีในตัวทำละลาย ทั้ง ๆ ไป นอกจากนี้ฟิล์มที่แห้งจากการเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศ มีความเงาและความทนทานต่อตัวทำละลายดี

### น้ำมันลินสีด

น้ำมันลินสีดได้จากเมล็ดแฟลกซ์ (flax) (*Linum usitatissimum* L.) ที่สำคัญมีอยู่ 2 ชนิดด้วยกัน คือ ปลุกเอาใยลินิน (linen fiber) หรือปลุกเอาน้ำมันลินสีด

ต้นแฟลกซ์ เป็นพืชในเขตอบอุ่น ปลุกได้ทั้งในอินเดีย ออสเตรเลีย อูรุกวัย แคนาดา และรัสเซีย สำหรับประเทศไทยได้เริ่มนำเข้ามาปลุกตั้งแต่ พ.ศ. 2525 ในเขตจังหวัดเชียงใหม่และได้ขยายพื้นที่การปลุกออกไปอีกหลายแห่ง ในที่มีอากาศหนาวเย็น

ปริมาณของน้ำมันในเมล็ดแฟลกซ์ขึ้นกับอุณหภูมิอากาศและส่วนประกอบของดิน เมล็ดแฟลกซ์ที่ปลุกในที่ร้อนจะให้ น้ำมันที่มีค่าไอโอดีนและปริมาณของกรดลิโนลินิกต่ำกว่าเมล็ดแฟลกซ์ที่ปลุกในที่หนาว และดินที่ใช้ปลุก ถ้ามีปริมาณโปแตชและคลอรีนสูง จะให้น้ำมันที่มีค่าไอโอดีนสูงกว่าเมล็ดที่ปลุกด้วยดินที่มีปูนขาว (lime) และฟอสฟอรัสสูง

การสกัดน้ำมันลินสีดดิบ (raw linseed oil) ทำได้โดยนำเอาเมล็ดแฟลกซ์ไปตากให้แห้งแล้วเก็บไว้อีกระยะหนึ่ง ทั้งนี้เพราะการหีบจะได้ผลดีเมื่อเมล็ดได้สุกเต็มที่และมีน้ำอยู่ไม่เกิน 9% จากนั้น ล้างเอาฝุ่นและสิ่งสกปรกออกให้หมด ผ่านเข้าไปในเครื่องบดแบบลูกกลิ้ง (roller mill) เพื่อกระเทาะเปลือกออก นำเมล็ดที่ได้กระเทาะเปลือกแล้วนี้ ไปผ่านไอน้ำที่อุณหภูมิ 90°C ซึ่งจะทำให้



ผนังเซลล์แตกออก จากนั้น นำไปบีบในเครื่องบีบ (screw press) ซึ่งเรียกกันว่า เอกซ์เพลเลอร์ (expellers) ในขั้นนี้จะบีบน้ำมันออกมาได้ประมาณ 30% ส่วนกากที่เหลือ อาจเอาไปทำให้ร้อน แล้วบีบน้ำมันออกที่ความดันสูงก็ได้ แต่ส่วนมากมักเอาไปสกัดด้วยตัวทำละลายต่อเลย

สำหรับกากที่เหลือจะมีน้ำมันเหลืออยู่ประมาณ 1-6% แล้วแต่วิธีการสกัดที่ใช้ นอกจากนี้ ยังมีโปรตีนรวมทั้งสารอื่น ๆ เช่น สารประกอบไนโตรเจนหรือพวกโลหะ (trace metals) ปนอยู่ด้วย ซึ่งใช้เป็นอาหารสัตว์ได้

น้ำมันดิบที่ได้จากการสกัดนี้จะขุ่น ไม่ใส เพราะมีพวกเมล็ดปนอยู่ด้วย ดังนั้น ก่อนนำไปใช้งานต้องนำไปกรองเสียก่อน

น้ำมันลินสีดจะประกอบด้วยกรดไขมันชนิดต่าง ๆ กันดังนี้

กรดปาล์มมิติก	6.72%
กรดสเตียริก	2.73%
กรดโอเลอิก	21.63%
กรดลิโนเลอิก	13.29%
กรดลิโนเลนิก	56.61%

โดยทั่วไป น้ำมันลินสีดดิบถ้าทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง จะแข็งภายใน 4 วัน บางทีอาจถึง 10 วันก็ได้ถ้าปัจจัยหรือภาวะต่าง ๆ ไม่ดี หากจะให้แข็งเร็วขึ้น ต้องเติมสารเร่งแห้ง เช่น สารประกอบของตะกั่ว แมงกานีส หรือโคบอลต์ ลงไปด้วย [2]

งานวิจัยที่เกี่ยวกับการนำน้ำมันลินสีดมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว มีดังนี้

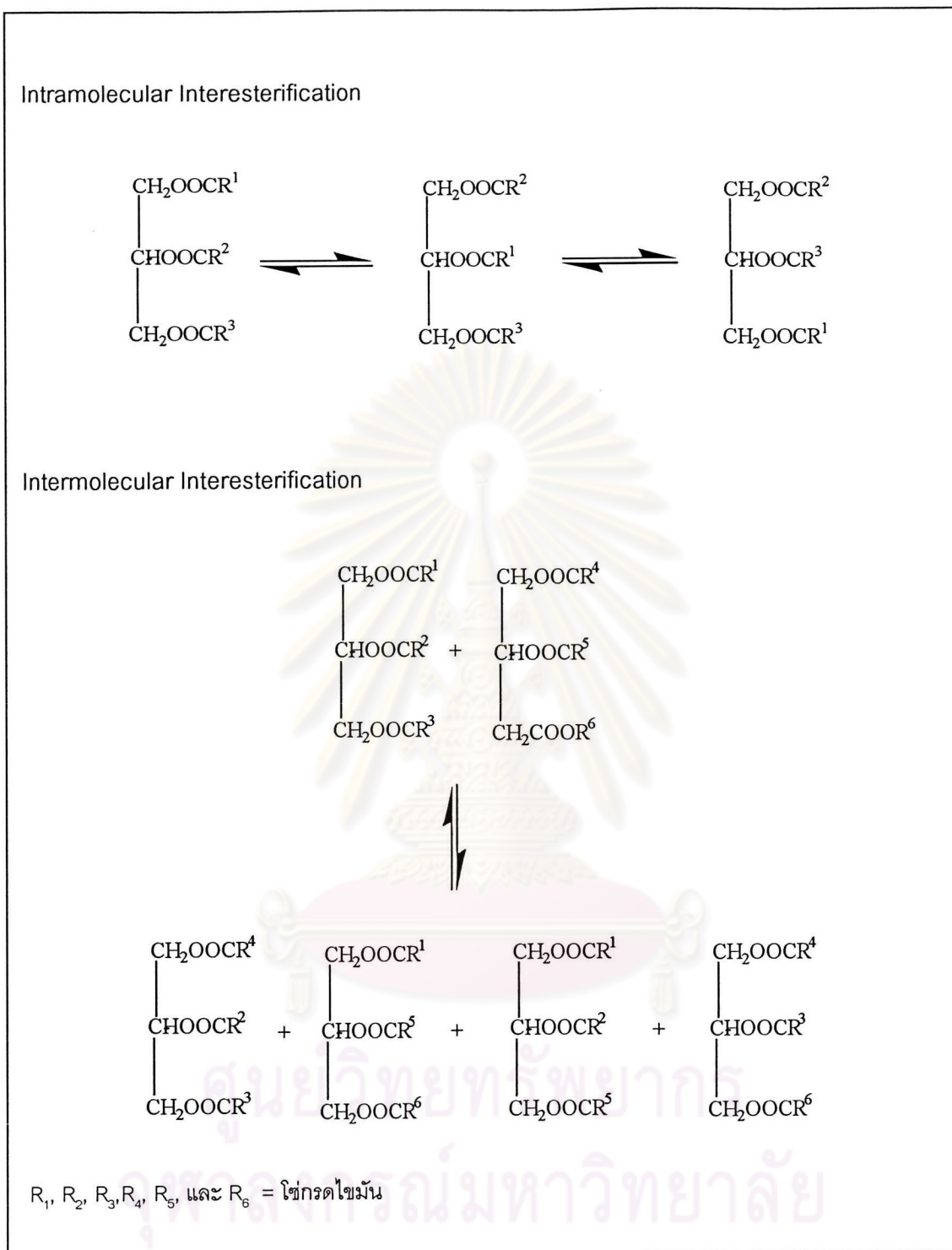
Jacky M. และคณะ [20] ศึกษาอิทธิพลของสารเร่งแห้งที่มีต่อการอบน้ำมันลินสีด โดยใช้สารเร่งแห้งโคบอลต์ 2-เอทิลเฮกซาโนเอต (cobalt 2-ethylhexanoate drier) พบว่า การเติมสารเร่งแห้งช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดซึ่งรวมถึงปฏิกิริยาออกซิเดชันและการเกิดเป็นฟิล์มแข็ง เกิดได้เร็วขึ้น และฟิล์มที่ได้มีปริมาณของกรดคาร์บอกซิลิก คีโตนและแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำลง

Robert A.S. และคณะ [21] ได้สังเคราะห์สารเคลือบผิวที่ผสมระหว่างสารอินทรีย์และอนินทรีย์ชนิดใหม่ โดยใช้ น้ำมันลินสีดและน้ำมันดอกทานตะวันเป็นฐานในการเตรียมอัลคิต โดยใช้พรีเคอร์เซอร์ (precursor) ชนิดโซล-เจล (sol-gel) ในการศึกษา โดยพบว่า สมบัติทางความร้อนและสมบัติเชิงกลขึ้นกับประเภทของอัลคิตและพรีเคอร์เซอร์ชนิดโซล-เจล โดยอัลคิตที่มีปริมาณของกรดลิโนเลนิกสูงให้ฟิล์มที่มีความแข็งและเหนียว โดยที่ปริมาณพรีเคอร์เซอร์ชนิดโซล-เจลต่ำ สมบัติด้านความแข็งแรงดึงของสารเคลือบผิวมีค่าลดลง และที่ปริมาณพรีเคอร์เซอร์ชนิดโซล-เจลสูง สมบัติด้านความแข็งแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้น

### ปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนตำแหน่งของกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์ โดยพันธะเอสเทอร์ในไตรกลีเซอไรด์จะแตกออกและเกิดการแลกเปลี่ยนตำแหน่งของกรดไขมัน โดยอาจเกิดขึ้นภายในไตรกลีเซอไรด์โมเลกุลเดียวกัน (intramolecular interesterification) หรือเกิดขึ้นกับไตรกลีเซอไรด์ 2 โมเลกุลก็ได้ (intermolecular interesterification) ดังแสดงในรูปที่ 2.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.1 ปฏิกริยา Intramolecular Interesterification และ Intermolecular Interesterification



งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน มีดังนี้

Rodriguez A. และคณะ [7] ได้ผสมน้ำมันทอลโลว์ (tallow oil) และน้ำมันทานตะวันที่อัตราส่วนต่าง ๆ โดยเปรียบเทียบการผสมระหว่างวิธีการทางกายภาพและวิธีการทางเคมีด้วยปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60-120°C และใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า ที่อัตราส่วนน้ำมันทอลโลว์และน้ำมันทั้งเท่ากับ 90:10 และ 70:30 ทำให้น้ำมันผสมมีจุดหลอมเหลวและค่าดัชนีหักเหลดลงเมื่อเทียบกับน้ำมันทอลโลว์ ในขณะที่การผสม (blend) ค่าต่าง ๆ ไม่เปลี่ยนแปลงจากน้ำมันทอลโลว์เท่าใดนัก แสดงว่า ปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันช่วยปรับปรุงสมบัติของน้ำมันทอลโลว์ ในขณะที่การผสมไม่สามารถทำได้

Lai O.M. และคณะ [5] ได้นำน้ำมันปาล์มและน้ำมันทานตะวันมาทำปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน และศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด ระหว่างเอนไซม์ไลเปซชนิดต่าง ๆ ได้แก่ *Aspergillus niger*, *Mucor javanicus*, *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus javanicus*, *Rizapus niveus*, *Pseudomonas sp.* และ *Candida rugosa* โดยใช้อัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มและน้ำมันทานตะวันเท่ากับ 60:40 และไม่ใช้ตัวทำละลาย จากการทดลอง พบว่า ดีกรีและอัตราการเกิดปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีค่าสูงสุดเท่ากับ 77.3% และ 50.0 h<sup>-1</sup> ตามลำดับ เมื่อใช้ *Pseudomonas sp.* เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Liu L. และคณะ [6] ได้ตรวจสอบสเปกตรัมที่เปลี่ยนไปหลังจากเติมโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันชนิดต่าง ๆ ได้แก่ น้ำมันคาโนลาที่มีกรดโอเลอิกสูง (high-oleic canola oil) น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านปฏิกิริยาการเติมไฮโดรเจน โดยนำน้ำมันผสมไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 110°C และความดัน 10 มิลลิเมตรปรอท เป็นเวลา 60 นาที จากนั้น เติมโซเดียมเมทอกไซด์ที่บดเป็นผงละเอียดปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักลงไป จากการทดลอง พบว่า หลังเติมตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำมันเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลแดง แสดงว่าน้ำมันเกิดปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน และเมื่อนำน้ำมันผสมไปวัดค่าการดูดกลืน (absorbance) พบว่า ค่าการดูดกลืนของน้ำมันเพิ่มขึ้นหลังเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

Kabasakal O.S. และคณะ [4] ทำการวิจัยโดยใช้ไขมันละหุ่ง ซึ่งเป็นไขมันชนิดไม่แห้งและประกอบด้วยกรดริซิโนเลอิก (ricinoleic acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในปริมาณสูงมาผลิตน้ำมันสไตรีนเตด น้ำมันยูรีเทน และอัลคิเดเรซิน โดยนำไขมันละหุ่งมาทำปฏิกิริยา อินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันลินสีดที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน เพื่อให้ได้น้ำมันที่

สามารถแห้งตัวได้และมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโมเลกุล โดยใช้อุณหภูมิ 232°C เวลา 1 ชั่วโมง และใช้แคลเซียม ไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้น นำน้ำมันที่ผ่านการทำปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันมาสังเคราะห์น้ำมันสไตรีนเตด โดยนำมาทำปฏิกิริยากับ 4,4'-อะโซบิส(4-ไซยาโนเพนตานิอิกแอซิดคลอไรด์) (4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid chloride); ACPC) และสไตรีน รวมทั้งนำมาสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทนจากการทำปฏิกิริยากับโทลิลีนไดไอโซไซยาเนต (tolylene diisocyanate ; TDI) นอกจากนี้ ยังนำมาสังเคราะห์อัลคิเดเรซิน โดยนำไปทำปฏิกิริยากับฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า อัลคิเดเรซินแห้งตัวช้าที่สุด ในขณะที่น้ำมันสไตรีนเตด มีความหนืดสูงที่สุด ส่วนความอ่อนตัวและความติดแน่นของน้ำมันทั้ง 3 ชนิดดีมาก

ภาณุพันธ์ ผาพันธุ์ [22] ได้สังเคราะห์สารยึดสูตรน้ำชนิดอะคริลิก-อัลคิเดเรซินจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการดัดแปรด้วยน้ำมันทั้ง โดยนำน้ำมันปาล์มมาดัดแปรด้วยปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันทั้งที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:1 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้น นำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการดัดแปรมาทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลและอะคริลิกเรซินที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลิก และทำให้หมู่คาร์บอกซิลิกของอะคริลิก-อัลคิเดเรซิน เป็นกลางด้วยไดเอทานอลแอมีน ได้เป็นอะคริลิก-อัลคิเดเรซินที่เจือจางได้ด้วยน้ำ โดยอะคริลิก-อัลคิเดเรซินสูตรน้ำทุกสูตร มีลักษณะเป็นของเหลวเหนียว สีเหลือง และสามารถแห้งเป็นฟิล์มได้โดยการอบที่อุณหภูมิ 190°C โดยระยะเวลาการแห้งตัวลดลงเมื่อปริมาณอะคริลิกเรซินเพิ่มขึ้น และเมื่อทดสอบสมบัติของฟิล์ม พบว่า อะคริลิก-อัลคิเดเรซินทุกสูตรให้มีสมบัติทางกายภาพเท่ากับอัลคิเดเรซินทางการค้า มีความทนน้ำและกรดดีเยี่ยม ในขณะที่ความหนืดของฟิล์มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอะคริลิกเรซินเพิ่มขึ้น

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการนำน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันทั้งหรือน้ำมันลินสีด แล้วนำใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน

### 2.3.1.2 ไดไอโซไซยาเนตและพอลิออล

ไดไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้ คือ โทลิลีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) ส่วนพอลิออลที่ใช้จะมีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่ 2 ถึง 6 ดังแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างของพอลิออลที่ใช้ในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน

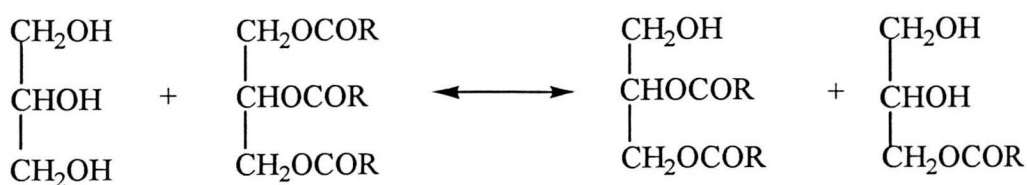
Name	Structure	Functionality
Ethylene glycol	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
Diethylene glycol	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$	2
Propylene glycol	$\text{H}_3\text{CCHCH}_2\text{OH}$   OH	2
Glycerine	$\text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$   OH	3
Trimethylolethane	$\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$	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	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	6

### 2.3.2 การสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน

น้ำมันยูรีเทนสังเคราะห์ได้จากการนำของผสมระหว่างน้ำมันและพอลิออล มาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 230–245°C น้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิสเปลี่ยนจากสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ เป็นไดกลีเซอไรด์และมอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งทำปฏิกิริยาต่อไปกับโทลิลีนไดไอโซไซยาเนตที่อุณหภูมิ 60–80°C โดยหมู่ไฮดรอกซิลในไดกลีเซอไรด์หรือมอนอกลิเซอไรด์ จะเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไดไอโซไซยาเนตได้พันธะยูรีเทน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำมันกับไตรออลและไดไอโซไซยาเนตในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน สามารถแสดงได้ดังนี้ [11]



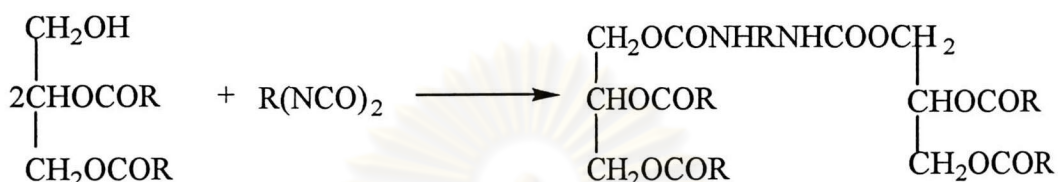


กลีเซอรอล

น้ำมัน (ไตรกลีเซอไรด์)

ไดกลีเซอไรด์

มอนอกลิเซอไรด์



ไดไอโซไซยาเนต

น้ำมันยูรีเทน

### 2.3.3 กลไกของการเกิดพอลิเมอร์และ การแห้งตัวของน้ำมันยูรีเทน

กรรมวิธีการแห้งตัวของฟิล์มจากการเกิดออกซิเดชัน แบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ

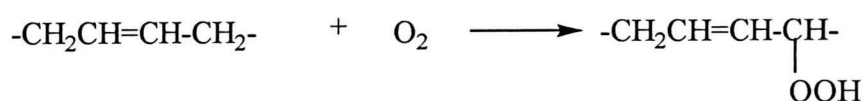
ขั้นตอนที่ 1 : การออกซิไดซ์เอง (autoxidation) น้ำมันรับออกซิเจนเข้ามา เกิดเป็นสารประกอบเปอร์ออกซี (peroxy compounds)

ขั้นตอนที่ 2 : การเกิดฟิล์ม (film formation) สารประกอบเปอร์ออกซีที่เกิดจากขั้นตอนที่ 1 จะทำปฏิกิริยากันเองเกิดเป็นโมเลกุลที่ซับซ้อน ซึ่งเชื่อมโยงกันอยู่ด้วยพันธะปฏุมภูมิ

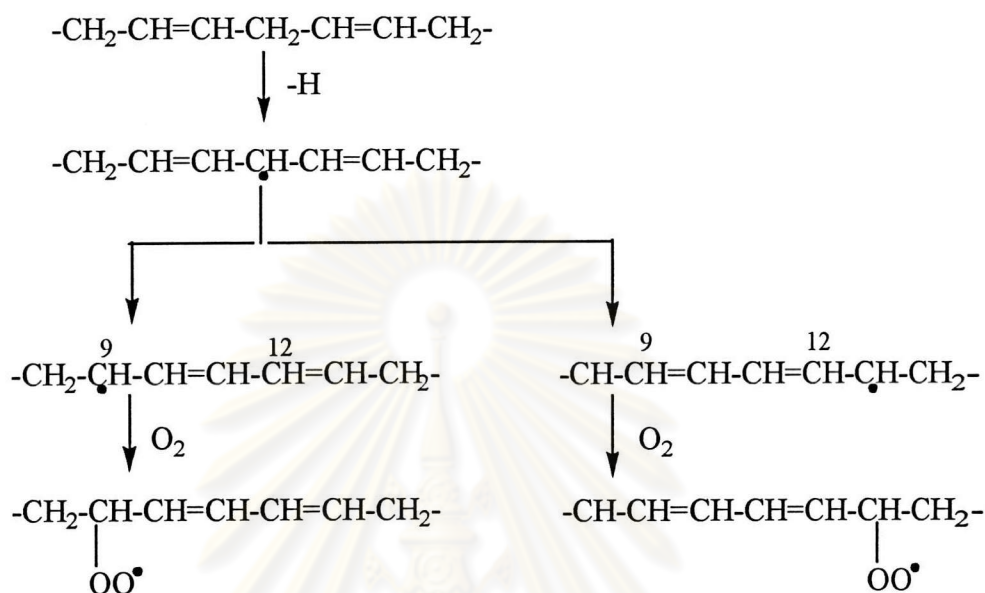
ขั้นตอนที่ 3 : การทิ้งไว้ให้บ่มตัว (aging) ฟิล์มรับออกซิเจนต่อไปอีก แล้วเกิดการสลายตัวเพียงบางส่วน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ระเหยได้

#### 2.3.3.1 กระบวนการออกซิไดซ์เอง (Autoxidation Process)

ออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยาตรงหมู่เมทิลีนที่อยู่ตำแหน่งแอลฟา กับพันธะคู่เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ดังนี้

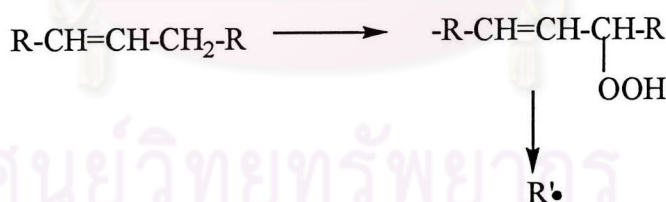


ในกรณีของเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ของกรด 9,12-ลิโนเลนิก หลังปฏิกิริยาการออกซิไดซ์ตัวเอง จะเกิดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่มีพันธะคู่ 2 พันธะเป็นแบบพันธะคู่สลับเดี่ยวซึ่งสามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

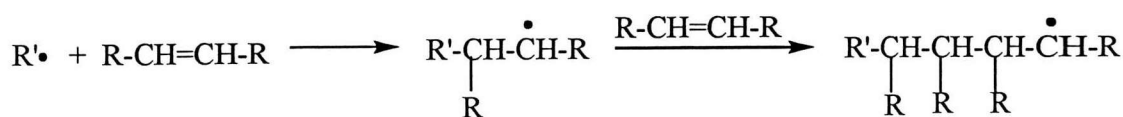


จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาการแห้งตัวของน้ำมันเกิดโดยมีกลไกเป็นแบบฟรีเรดิคัล (free radical) ดังนี้

ขั้นเริ่มต้น : น้ำมันทำปฏิกิริยากับออกซิเจน เกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะสลายตัวให้ฟรีเรดิคัล

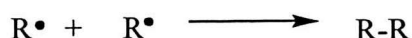


ขั้นแผ่ขยาย : ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นจากขั้นเริ่มต้นจะเข้าทำปฏิกิริยาที่พันธะคู่ของโมเลกุลอื่น ๆ ของน้ำมันเกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่กว่าเดิม โดยมีฟรีเรดิคัลอยู่ที่ปลายโมเลกุล



→ → → ปฏิกิริยาเกิดต่อไปเรื่อย ๆ

ขั้นสิ้นสุด : ฟรีเรดิคัลที่ปลายของโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นจะเข้าร่วมตัวกันเองได้เป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีโครงสร้างแน่นอน

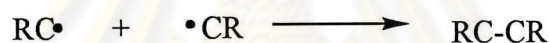


### 2.3.3.2 การเพิ่มขนาดของโมเลกุลและการทิ้งไว้ให้บ่มตัว

ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกิดจากขั้นตอนแรกของการแห้งตัวของน้ำมัน จะไม่เสถียรสลายตัวเป็นฟรีเรดิคัล ซึ่งเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของน้ำมันต่อไปเรื่อย ๆ เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้นและยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะปฐมภูมิต่าง ๆ กัน

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



Hartshon J.H. [23] ได้ศึกษากลไกการแห้งตัวในอากาศของอัลคิตที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลือง (soya oil) และน้ำมันลินสีดต้ม (boiled linseed oil) ด้วยเทคนิค Time-Lapse Infrared Spectroscopy ซึ่งสามารถประเมินปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการบ่มตัวและลำดับขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า อัลคิตที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันลินสีดต้ม มีกระบวนการแห้งตัวในอากาศอย่างซับซ้อน ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจำนวนมากแบ่งได้เป็น 3 เฟส คือ



ขั้นหน่วง (inhibition) ขั้นเริ่มต้น (initiation) และขั้นการเชื่อมโยง (crosslinking) โดยสารทั้ง 2 ชนิดจะถูกกระตุ้นด้วยออกซิเจนเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ เพียงแต่อัตราการเกิดหรือการสลายตัวและลักษณะตำแหน่งในการออกซิเดชันและการเชื่อมโยงจะแตกต่างกันอย่างชัดเจน ซึ่งอัลคิลที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลืองจะใช้เวลาในแต่ละขั้นน้อยกว่าน้ำมันลินสีดต้ม

Falla N.A.R. [24] ศึกษาโครงสร้างของฟิล์มแห้งจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้เอง และการระเหยของตัวทำละลายของอัลคิลที่ดัดแปรด้วยน้ำมันถั่วเหลืองซึ่งมีกรดลิโนเลอิกในปริมาณสูง ด้วยเทคนิค Liquid Chromatography–Mass Spectrometry (LC–MS) Infrared Spectroscopy (IR) และ Gel Permeation Chromatography (GPC) พบว่า ในระหว่างการแห้งตัวจะเกิดการแตกตัวภายในสายโซ่โมเลกุลของกรดไขมัน เกิดเป็นฟิล์มพอลิเมอร์ที่แต่ละหน่วยย่อยมีสูตรทั่วไปคือ  $C_{10}H_8O_3$  และมีหมู่คาร์บอกซิล อัลดีไฮด์ และไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุล

#### 2.3.4 สมบัติและการใช้งานของน้ำมันยูรีเทน

น้ำมันยูรีเทนเป็นที่นิยมอย่างมากในงานวาร์นิชเคลือบพื้น เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายประการ คือ

1. ทนทานต่อการขีดถู
2. ทนทานต่อสารเคมี และตัวทำละลาย
3. มีความอ่อนตัว ไม่เปราะ
4. มีความแข็ง
5. ทนต่อความชื้น
6. รักษาความเงาของฟิล์มได้ดี
7. การแห้งตัวของฟิล์มเร็ว
8. มีสมบัติการกระจายตัวดี

น้ำมันยูรีเทนมีจุดอ่อนอยู่บ้าง คือ ฟิล์มน้ำมันยูรีเทนที่มีอะโรมาติกไดไอโซไซยานาตเป็นองค์ประกอบ มักจะเหลืองได้ง่ายเมื่อถูกแสงอัลตราไวโอเล็ต อย่างไรก็ตาม สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาการขึ้นเหลืองได้ โดยเตรียมน้ำมันยูรีเทนจากอะลิฟาติกไดไอโซไซยานาต ซึ่งมีราคาค่อนข้างสูงแทน

นอกเหนือจากงานวารันิชเคลือบพื้น น้ำมันยูรีเทนสามารถนำไปใช้งานทางด้านอื่น ตัวอย่างเช่น น้ำมันยูรีเทนที่มีน้ำมันปริมาณสูงจะใช้เป็นสารยึดในหมึกพิมพ์ เพื่อช่วยให้ผงสีมีสมบัติเปียกและกระจายตัวได้ดี หรือน้ำมันยูรีเทนที่ปราศจากหมู่คาร์บอกซิล สามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับผงโลหะอย่างดีเยี่ยม จึงใช้เป็นสารยึดในซิงกิริชไพรมเมอร์ (zinc-rich primers) และสีบรอนซ์ (bronze paints) เป็นต้น [4]

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน มีดังนี้

Erciyas A.T. และคณะ [25] ได้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทนที่ดัดแปรด้วย *Ecballium elaterium* และ *Prumus mahaleb seed oils* ซึ่งน้ำมันทั้งสองอย่างประกอบด้วยกรดไตรอินอิกที่มีพันธะคู่แบบสลับ 3 พันธะ (conjugated trienoic acids) พบว่าระหว่างการสังเคราะห์ไม่เกิดเป็นเจล ทำให้สังเคราะห์ได้ง่าย นอกจากนี้ ฟิล์มจากน้ำมันยูรีเทนที่ได้สามารถแห้งได้เองในอากาศ

Bhabhe M.D. และคณะ [26] ได้นำเทคนิค GPC มาใช้ในการตรวจสอบปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทน ใช้หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และติดตามการกำเนิดของสารที่เป็นเอสเทอร์บางส่วน เทคนิคดังกล่าวนี้ช่วยให้สามารถบอกได้ถึง การเปลี่ยนแปลงของสารเริ่มต้นและสารที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาขั้นตอนแรก นอกจากนี้ ยังสามารถนำ ข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากปฏิกิริยาขั้นแรกไปใช้เป็นตัวแปรในปฏิกิริยาขั้นที่สอง เพื่อผลิตน้ำมันยูรีเทนให้มีน้ำหนักโมเลกุลตามที่ต้องการ

Ludwing B.W. และคณะ [27] ได้ศึกษาอิทธิพลของความชื้นสัมพัทธ์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยาเนตที่บริเวณรอยต่อระหว่างฟิล์มกับอากาศ และฟิล์มกับพื้นผิวของวัสดุของสารเคลือบผิวยูรีเทนด้วยเทคนิค Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR FT-IR) ที่ความชื้นสัมพัทธ์ 0-80% พบว่าปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิล เป็นอัตราส่วนผกผันกับปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ ซึ่งสามารถอธิบายปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างน้ำและหมู่ไอโซไซยาเนตจากปรากฏการณ์พลาสติไซเซชันของโมเลกุลของน้ำและตัวทำละลาย

บัวแก้ว เวศบุตร [28] ได้สังเคราะห์น้ำมันยูรีเทนโดยใช้ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้จากการย่อยสลายขวดพลาสติกที่ใช้แล้ว มาทำปฏิกิริยากับน้ำมันถั่วเหลืองและโพลีฮันไดโอะไซยาเนต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตเท่ากับ 1:1 ถึง 1:0.7 จากนั้น นำน้ำมันยูรีเทนที่ได้มาวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุล และทดสอบสมบัติของฟิล์มเปรียบเทียบกับน้ำมันยูรีเทนทางการค้า พบว่า น้ำมันยูรีเทนที่เตรียมได้ทุกสูตรมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีเหลืองอ่อน และมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และเมื่ออัตราส่วนของหมู่ไอโซไซยาเนตลดลง ความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์มีแนวโน้มสูงขึ้น มีระยะเวลาการแห้งตัวของฟิล์มลดลง และฟิล์มที่ได้มีความแข็งและติดแน่นดี มีความทนน้ำและกรดดีเยี่ยม ความทนต่างพอใช้ แต่ความอ่อนตัวและความต้านทานการสึกหรอต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันยูรีเทนทางการค้า

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเป็นการศึกษาแนวทางและความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์น้ำมันยูรีเทนจากน้ำมันปาล์มดัดแปร โดยนำน้ำมันปาล์มดัดแปรมาทำปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสกับกลีเซอรอล จากนั้น นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตในอัตราส่วนต่าง ๆ จนได้น้ำมันยูรีเทนที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน พร้อมทั้งเปรียบเทียบสมบัติระหว่างน้ำมันยูรีเทนที่เตรียมได้กับน้ำมันยูรีเทนทางการค้า

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย