



การศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนาการจากวัสดุชีวฐาน



โดย

นางสาวนฤกร ปิยะทักษานนท์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

# การศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนาจากวัสดุชีวฐาน



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2564

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

FEASIBILITY STUDY OF ADHESIVE DEVELOPMENT BASED ON BIOBASED  
MATERIALS



By

MISS Naruebhorn PIYATAKSANON

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 2021

Copyright of Silpakorn University

หัวข้อ	การศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนาจากวัสดุชีวฐาน
โดย	นางสาวนฤกร ปิยะทักษานนท์
สาขาวิชา	วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญา มหาบัณฑิต
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน

---

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยศิลปากร ได้รับพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.จุไรรัตน์ นันทานิช)

พิจารณาเห็นชอบโดย

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปาเจรา พัฒนถาบุตร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม  
(รองศาสตราจารย์ ดร. มนัส แซ่ด่าน)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายใน  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุตศิริ เหมศรี)

..... ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. กัลยาณี สิริสิงห)

620920006 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโท

คำสำคัญ : Non-isocyanate polyurethanes, พอลิยูรีเทนจากวัสดุชีวฐาน, น้ำมันถั่วเหลืองอีพ็อกไซด์, กาวจากวัสดุชีวฐาน

นางสาว นฤกร ปิยะทักษานนท์: การศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนา กาวจากวัสดุชีวฐาน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รองศาสตราจารย์ ดร. ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์

กาวพอลิยูรีเทนเป็นกาวที่มีความแข็งแรงสูง สามารถนำไปใช้กับพื้นผิวได้หลายชนิด โดยทั่วไปกาวพอลิยูรีเทนสามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง diisocyanate และ diol อย่างไรก็ตาม isocyanates เป็นสารเคมีที่เป็นพิษ สามารถทำให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ และยังก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ผู้วิจัยสนใจการสังเคราะห์ non-isocyanate polyurethane ผ่านปฏิกิริยา polyaddition โดยงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียม carbonate soybean oil (CSBO) จากวัสดุชีวฐาน คือ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ epoxidized soybean oil (ESBO) โดยใช้ Zinc glutarate และ Tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเลือกตัวเร่งที่เหมาะสมและใช้เทคนิค Raman spectroscopy เพื่อยืนยันว่าตัวเร่งปฏิกิริยาได้ถูกสกัดออกไปหมดแล้ว และจากผลการวิจัยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น TBAB จะสามารถสังเคราะห์ CSBO ได้ ผล FTIR และ NMR สามารถยืนยันโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้คือ CSBO และมี %yield ของ cyclic carbonate มากที่สุด คือ 62.59% ที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ในเครื่อง High pressure reactor จากนั้นนำ CSBO ไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ (3-aminopropyl) triethoxysilane (U1), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (U2) และ Diethylene triamine (U3) ในอัตราส่วน 1 mol NH<sub>2</sub> : 1 mol cyclic carbonate โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ tetrahydrofuran (THF) และ dimethylformamide (DMF) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์คือ polyurethane ซึ่งยืนยันจากผลการทดสอบ FTIR ที่พบ peak ของ Urethane linkage และลักษณะทางกายภาพของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF มีลักษณะเป็นฟิล์มสีเหลืองใส เนื่องจากเกิดปฏิกิริยา self-condensation ของ amino silane ส่วน U3THF และ U3DMF มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด เมื่อนำมาทดสอบสมบัติการยึดติด พบว่า U3THF มีความสามารถในการยึดติดมากที่สุด และเมื่อทดสอบการยึดติดบนฟิล์ม cellophane และ LDPE พบว่าค่า T-peel force ที่ได้เทียบได้กับกาวเทปใส (OPP) ที่มีขายตามท้องตลาดทั่วไป จากนั้นได้ศึกษาการเติม lignin alkali พบว่าตัวทำละลาย DMF สามารถทำให้ lignin alkali กระจายตัวได้ดีกว่า THF จากผลการทดสอบ FTIR และ TGA แสดงให้เห็นว่า lignin alkali ที่เติมไปสามารถเพิ่มปริมาณวัสดุฐานชีวภาพให้กับ polyurethane ได้ แต่ทำให้สมบัติการยึดติดของ U3THF และ U3DMF ลดลง อีกทั้งได้ศึกษาความเสถียรในระหว่างการใช้งานของกาวพอลิยูรีเทนที่มีความสามารถในการยึดติดมากที่สุด U3THF ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการยึดติดกับ ฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม cellophane ในช่วงแรกมีค่า T-peel force เพิ่มขึ้น จากนั้นค่า T-peel force มีค่าลดลง จากการทดลองในงานวิจัยสรุปได้ว่ากาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้ได้กับทั้งฟิล์มมีขั้วและไม่มีขั้ว

620920006 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : Non-isocyanate polyurethanes, Bio-based Polyurethane, Epoxidized Soybean Oil, Bioadhesives

MISS NARUEBHORN PIYATAKSANON : FEASIBILITY STUDY OF ADHESIVE DEVELOPMENT BASED ON BIOBASED MATERIALS THESIS ADVISOR : ASSOCIATE PROFESSOR SUPAKIJ SUTTIRUENGWONG, Dr.-Ing.

Polyurethane adhesive has high strength adhesion and can be applied to many types of surfaces. Polyurethane adhesives are usually synthesized by polycondensation reaction between diisocyanates and diols. However, isocyanates are toxic chemicals, health hazard and harm to the environment. The researcher thus focused on isocyanates-free synthesis of polyurethane via the polyaddition reaction. This research aims to synthesize adhesive polyurethane by using environment-benign and renewable materials such as carbon dioxide and soybean oil. The carbonated soybean oil (CSBO) was first prepared from carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and epoxidized soybean oil (ESBO) using Zinc glutarate and Tetramethylammonium bromide (TBAB) as catalysts in order to select the suitable catalyst. Raman spectroscopy was used to confirm the catalyst removal from CSBO. The results indicated that by using TBAB, CSBO could be synthesized. The FTIR and NMR results, confirmed the structure of the synthesized CSBO and the yield of cyclic carbonate was 62.59% at 140°C for 72 hours in High pressure reactor. After that, CSBO was reacted with three types of substances, (3-aminopropyl)triethoxysilane (U1), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (U2) and Diethylene triamine (U3) (1 mol NH<sub>2</sub> : 1 mol cyclic carbonate) with THF or DMF as a solvent. The product polyurethane was confirmed by FTIR spectra where the new peak corresponding to the Urethane linkage was present. The U1THF, U1DMF, U2THF and U2DMF samples were able to form into films due to the self-condensation of amino silane. The U3THF and U3DMF samples were viscous liquid. The T-peel tested on cellophane and LDPE found that U3THF showed the highest peel force. The performance of the adhesive was comparable to commercial OPP tapes. The study on the addition of lignin alkali revealed that DMF as a solvent could disperse lignin better than THF. The results from FTIR and TGA showed that adding lignin alkali can increase the bio-based content of polyurethane, but decrease the adhesion of U3THF and U3DMF. The study of stability of the optimum as-synthesized polyurethane U3THF adhesive showed that the T-peel tested on cellophane film and LDPE film decreased. Based on the finding as-synthesized adhesive can be applied on both polar and non-polar films.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สามารถดำเนินการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีนั้นผู้วิจัยต้องขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ศุภกิจ สุทธิเรืองวงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก และรองศาสตราจารย์ ดร.มนัส แซ่ด่าน อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่คอยให้ความช่วยเหลือทั้งในด้านของคำปรึกษา ระหว่างการดำเนินงานวิจัย แนะนำแนวทางในการวิเคราะห์ผลการทดลองและชี้แนะแนวทางในการแก้ไขปัญหาต่าง ๆ ตลอดจนตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้อย่างละเอียดถี่ถ้วน เพื่อให้มีความถูกต้องและมีความสมบูรณ์มากที่สุด

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปาเจรา พัฒนถาบุตร ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุศิริ เหมศรี และรองศาสตราจารย์ ดร.กัลยาณี สิริสิงห์ ที่สละเวลามาเป็นประธานและกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์นี้ รวมทั้งยังทำการตรวจสอบข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้และให้คำแนะนำสำหรับการแก้ไขข้อบกพร่องดังกล่าวเพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้คอยอบรมสั่งสอนประสิทธิ์ประสาทความรู้ความเข้าใจในด้านต่าง ๆ และขอขอบพระคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร สำหรับการสนับสนุนงานวิจัยในด้านต่าง ๆ ทั้งห้องปฏิบัติการ เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย รวมถึงทุนสนับสนุนงานวิจัยและทุนการศึกษาตลอดระยะเวลาที่ทำการศึกษาและการดำเนินงานวิจัยที่ผ่านมา

ขอขอบพระคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ประจำภาควิชา คุณไพโรจน์ ตั้งศุภราช วิศวกรประจำภาควิชา และบุคลากรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุทุกท่าน ที่คอยช่วยเหลือในการจัดเตรียมอุปกรณ์และสารเคมี รวมถึงการดำเนินการด้านการจัดซื้อ จัดจ้าง และดำเนินการเอกสารต่าง ๆ ซึ่งทำให้งานวิจัยนี้สามารถดำเนินการมาได้ด้วยความสะดวกสบาย

ขอบคุณเพื่อน ๆ พี่ ๆ และน้อง ๆ นักศึกษาปริญญาโททุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา คอยรับฟัง รวมทั้งคอยเป็นกำลังใจให้กันเสมอมา ขอขอบคุณสำหรับมิตรภาพที่ดีที่มีให้กันมาโดยตลอด และสุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณพ่อแม่และครอบครัวที่คอยสั่งสอน ให้กำลังใจ และสนับสนุนมาโดยตลอด ทั้งด้านการศึกษา การดำเนินชีวิต รวมถึงเป็นกำลังใจสำคัญที่ทำให้สามารถก้าวผ่านอุปสรรคต่าง ๆ มาได้จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นางสาว นฤกร ปิยะทักษานนท์



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูปภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย .....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 Epoxidized soybean oil (ESBO) [1, 2].....	4
2.2 Alkali lignin.....	6
2.3 กาวพอลิยูรีเทน (Polyurethane) [7].....	6
2.3.1 ข้อเด่นของกาวพอลิยูรีเทน [7].....	8
2.3.2 ข้อด้อยของกาวพอลิยูรีเทน [7].....	9
2.4 Non-Isocyanate polyurethane .....	9
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	10
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	19



3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย .....	19
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	22
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ.....	22
3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	27
ตอนที่ 1 ศึกษาปริมาณหมู่ Epoxide ของ Epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วย เทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	27
ตอนที่ 2 ศึกษาการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ carbonated soybean oil (CSBO) .....	27
ตอนที่ 3 ศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ polyurethane .....	30
ตอนที่ 4 ศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ polyurethane กับ lignin alkali.....	31
ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรของ polyurethane adhesive ที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน .....	32
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง .....	33
4.1 ผลการศึกษาปริมาณหมู่ epoxide ของ epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR).....	34
4.2 ผลการสังเคราะห์ Carbonated soybean oil (CSBO) โดยใช้ Zinc Glutarate (ZnGA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.3 ผลการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) โดยใช้ tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
4.3.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ carbonated soybean oil (CSBO) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค RAMAN spectroscopy .....	37
4.3.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ carbonated soybean oil (CSBO) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) .....	38
4.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างและ %yield ของ carbonated soybean oil ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR).....	39
4.4 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ amino silane.....	42

4.4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ polyurethane ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FTIR) .....	43
4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE.....	45
4.5 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ diethylene triamine .....	46
4.5.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Polyurethane ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR) .....	46
4.5.2 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U3THF และ U3DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE .....	47
4.6 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane - lignin .....	50
4.6.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ polyurethane - lignin ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR).....	51
4.6.2 ผลการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของ polyurethane - lignin ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA).....	54
4.6.3 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ polyurethane-lignin สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE .....	56
4.7 ผลการทดสอบการศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน .....	58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	61
5.1 สรุปผลงานวิจัย .....	61
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	63
ภาคผนวก.....	64
ภาคผนวก ก ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ .....	65
ภาคผนวก ข การคำนวณ .....	71
ภาคผนวก ค นำเสนอผลงานวิจัย.....	78

รายการอ้างอิง..... 82

ประวัติผู้เขียน..... 85



## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่ง chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ NMR ของ epoxidized soybean oil (ESBO).....	35
ตารางที่ 4.2 แสดง Epoxidized soybean oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ในสภาวะต่าง ๆ.....	36
ตารางที่ 4.3 แสดงลักษณะทางกายภาพ ของ carbonated soybean oil ที่ผ่านการสังเคราะห์เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง.....	37
ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่ง chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ NMR ของ carbonated soybean oil (CSBO).....	41
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติด ของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE .....	45
ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติด ของ U3THF และ U3DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE .....	48
ตารางที่ 4.7 แสดงค่า intrinsic viscosity ที่วัดจาก Ubbelohde viscometer.....	49
ตารางที่ 4.8 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U1DMF - lignin, U2DMF - lignin และ U3DMF - lignin สำหรับฟิล์ม LDPE และ cellophane.....	56
ตารางที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U3THF, U3DMF และ U3DMF - lignin สำหรับฟิล์ม LDPE และ cellophane .....	57

## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของน้ำมันถั่วเหลือง [1] .....	4
รูปที่ 2.2 กลไกปฏิกิริยา epoxidation บนพันธะคู่ของน้ำมันถั่วเหลือง [2].....	5
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยา epoxidation ของน้ำมันถั่วเหลือง [4] .....	5
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [7] .....	6
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของพอลิยูรีเทน [7].....	7
รูปที่ 2.6 แนวทางการสังเคราะห์ non-isocyanate polyurethane [9].....	10
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่ลิ้นคาร์บอนเนตจาก 1,2-butylene oxide และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGa [11] .....	11
รูปที่ 2.8 จลศาสตร์การเปลี่ยนของหมู่ epoxide ใน epoxidized linseed oil เมื่อทำปฏิกิริยา ที่ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TBAB และ (b) SiO <sub>2</sub> -(I) [12] .....	12
รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ cyclic carbonate จาก epoxidized linseed oil และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [12] .....	13
รูปที่ 2.10 แสดง <sup>1</sup> H-NMR ของ epoxidized linseed oil และ epoxidized linseed oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ [12] .....	14
รูปที่ 2.11 แสดง FTIR ของ epoxidized linseed oil และ epoxidized linseed oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ [12] .....	15
รูปที่ 2.12 FTIR spectra ของ ESBO (บน) และ CSBO (ล่าง) [13].....	16
รูปที่ 2.13 แสดงปริมาณสารชีวมวลที่เป็นองค์ประกอบของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น โดย L = lignin S = Soybean oil และ N =Non- isocyanate polyurethane [13] 17	
รูปที่ 2.14 แสดงกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ cyclic carbonate จากหมู่ epoxide [14].....	18
รูปที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของ Epoxidized Soybean oil (ESBO) [15].....	19

รูปที่ 3.2 โครงสร้างของ Zinc glutarate (ZnGA) [11] .....	19
รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของ (3-aminopropyl) triethoxysilane [16].....	20
รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane [17].....	20
รูปที่ 3.5 สูตรโครงสร้างของ Diethylene triamine [18].....	21
รูปที่ 3.6 สูตรโครงสร้างของ Lignin alkali [19] .....	21
รูปที่ 3.7 High pressure Reactor.....	22
รูปที่ 3.8 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR).....	23
รูปที่ 3.9 เครื่อง RAMAN Spectroscopy .....	23
รูปที่ 3.10 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	24
รูปที่ 3.11 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยึด (Universal Testing Machine).....	25
รูปที่ 3.12 ลักษณะและขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ T-peel test .....	25
รูปที่ 3.13 Ubbelohde viscosity size 1B.....	26
รูปที่ 3.14 เครื่อง Gel permeation chromatography (GPC) ของ Waters 1515 โดยมี.....	26
รูปที่ 4.1 <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ ESBO.....	34
รูปที่ 4.2 แสดง <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ ระหว่าง ESBO กับ CO <sub>2</sub> ที่ อุณหภูมิ 140°C ความดัน 70 bar เป็นเวลา (a) 24, (b) 48 และ (c) 72 ชั่วโมง ตามลำดับ .....	36
รูปที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO).....	37
รูปที่ 4.4 แสดง RAMAN spectra ของ TBAB, ESBO และ CSBO ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง.....	38
รูปที่ 4.5 FTIR Spectra ของ ESBO และ CSBO ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง .....	39
รูปที่ 4.6 แสดง <sup>1</sup> H-NMR spectrum ของ สารที่ได้จากการสังเคราะห์ ระหว่าง ESBO กับ CO <sub>2</sub> ที่ อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา (a) 24, (b) 48 และ (c) 72 ชั่วโมง ตามลำดับ .....	41
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U1THF (b) U1DMF (c) U2THF และ (d) U2DMF .	43
รูปที่ 4.8 แสดง FTIR spectra ของ CSBO, U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF.....	44
รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยา self-condensation ระหว่าง Si-OH ของ silane [21].....	44

รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U3THF และ (b) U3DMF.....	46
รูปที่ 4.11 แสดง FTIR spectra ของ CSBO, U3THF และ U3DMF .....	47
รูปที่ 4.12 น้ำหนักโมเลกุลของ (a)U3THF และ (b)U3DMF ด้วยเทคนิค GPC .....	49
รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a)U1THF - lignin (b)U1DMF - lignin (c)U2THF - lignin และ (d)U2DMF - lignin.....	50
รูปที่ 4.14 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U3THF-lignin และ (b) U-DMF-lignin.....	51
รูปที่ 4.15 FTIR spectra ของ lignin alkali, U1DMF และ U1DMF - lignin.....	52
รูปที่ 4.16 FTIR spectra ของ lignin alkali, U2DMF และ U2DMF - lignin.....	52
รูปที่ 4.17 FTIR spectra ของ lignin alkali, U3DMF และ U3DMF - lignin.....	53
รูปที่ 4.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง silane กับ lignin alkaline (a) ปฏิกิริยา hydrolysis ...	54
รูปที่ 4.19 DTG Thermogram ของ U1DMF และ U1DMF-lignin.....	55
รูปที่ 4.20 DTG Thermogram ของ lignin alkali, U2DMF และ U2DMF-lignin .....	55
รูปที่ 4.21 แสดงผลการทดสอบ T-peel ของ U3THF ที่ทาบบนฟิล์ม LDPE และ ฟิล์มcellophane เทียบกับเทปใส และกระดาษไนต์ที่มีขายทั่วไปในท้องตลาด.....	58
รูปที่ 4.22 ค่า T-peel force -ของ U3THF ที่ทดสอบบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ก่อนและหลังทดสอบเสถียรภาพของกาวด้วยเครื่อง accelerated weathering.....	59
รูปที่ 4.23 ปฏิกิริยา hydrolysis ของ urethane linkage [23].....	60



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

กาวพอลิยูรีเทนเป็นกาวที่มีความแข็งแรงสูง ความหนืดสูง และระยะเวลาในการเชื่อมขวางที่สั้น และสามารถนำไปใช้กับพื้นผิวได้หลายชนิด เช่น หนัง รองเท้า ไม้ พลาสติก บรรจุภัณฑ์ เป็นต้น โดยทั่วไปกาวพอลิยูรีเทนสามารถสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่าง diisocyanate และ diol อย่างไรก็ตาม isocyanates เป็นสารเคมีที่เป็นพิษ เมื่อสัมผัส isocyanates สามารถทำให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ เช่น การระคายเคืองผิวหนังและโรคหอบที่ระยะยาว อีกทั้ง isocyanates ยังก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีการพัฒนาวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate ขึ้นมาหลายวิธี ไม่ว่าจะเป็นการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนผ่านปฏิกิริยาการควบแน่น การจัดเรียงตัวใหม่ และการเปิดวง ซึ่งทั้ง 3 วิธี ก็ยังคงมีการใช้สารเคมีบางตัวที่มีความเป็นพิษ เช่น phosgene, Aziridine, Acyl Azide เป็นต้น ผู้วิจัยจึงสนใจการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่ไม่มีการใช้สารเคมีที่เป็นพิษ นั่นคือการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเติมระหว่าง cyclic carbonate กับ amines ซึ่งพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้จะมีสมบัติเชิงกลในช่วงกว้าง จึงมีการนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ soybean oil และ lignin เป็นวัสดุชีวฐานที่เหลือใช้ มีราคาไม่แพง และหาได้ง่าย soybean oil สามารถนำมาผ่านกระบวนการ epoxidized เพื่อเปลี่ยนจากพันธะคู่ให้เป็นหมู่ epoxide หรือที่เรียกว่า epoxidized soybean oil และสามารถนำ epoxidized soybean oil มาทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้เป็น cyclic carbonate ที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ epoxidized soybean oil ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการยึดติด ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ และเพื่อศึกษาอิทธิพลของ Silane additive ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติการยึดติดสำหรับพลาสติกมีขั้วกับไม่มีขั้วของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ อีกทั้งยังศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการนำไปใช้งาน

#### 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ epoxidized soybean oil
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติการยึดติด ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้

1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของ silane additive ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติการยึดติดสำหรับพลาสติกมีขี้กับไม่มีขี้ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้

1.2.4 เพื่อศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการนำไปใช้งาน

### 1.3 ขอบเขตและข้อจำกัดของงานวิจัย

1.3.1 สารเคมีที่ใช้ Lignin, epoxidized soybean oil และ (3-aminopropyl) triethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilane และ Diethylene triamine

1.3.2 ใช้แก๊ส CO<sub>2</sub> ในการสังเคราะห์ cyclic carbonate

1.3.3 กระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน แบบ non-isocyanate โดยเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cyclic carbonate กับ amines

1.3.4 เตรียมกาวพอลิยูรีเทนสำหรับพลาสติกมีขี้และไม่มีขี้

### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ออกแบบวิธีการและวางแผนงานวิจัย

1.5.3 ดำเนินงานวิจัย

**ตอนที่ 1** ศึกษาองค์ประกอบของ epoxidized soybean oil  
หาปริมาณหมู่ epoxide ของ epoxidized soybean oil ด้วยเทคนิค NMR

**ตอนที่ 2** เตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ carbonated soybean oil (CSBO)

ทำการสังเคราะห์โดยใช้ epoxidized soybean oil กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ Zinc glutarate (ZnGA) และ Tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) จากนั้นนำ CSBO มาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค RAMAN spectroscopy, FTIR และ NMR

**ตอนที่ 3** เตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์พอลิยูรีเทน polyurethane

ทำการสังเคราะห์ระหว่าง สารประกอบเอมีนชนิดต่าง ๆ กับ CSBO เพื่อทำให้เกิด urethane-linkage และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR และสมบัติการยึดติดด้วย T-peel test

#### **ตอนที่ 4** เตรียมและศึกษาสมบัติของ polyurethane - lignin

นำสารละลาย lignin alkali ผสมกับผลิตภัณฑ์จากตอนที่ 3 แล้วนำไปทดสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR, ทดสอบสมบัติการยึดติด และสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

#### **ตอนที่ 5** ศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน

นำที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบภายใต้ accelerated weathering condition จากนั้นนำกาวพอลิยูรีเทน ไปศึกษาสมบัติการยึดติดด้วย T-peel test

1.5.4 วิเคราะห์ผลการวิจัย

1.5.5 สรุปผลการวิจัย

1.5.6 รายงานผลการวิจัย

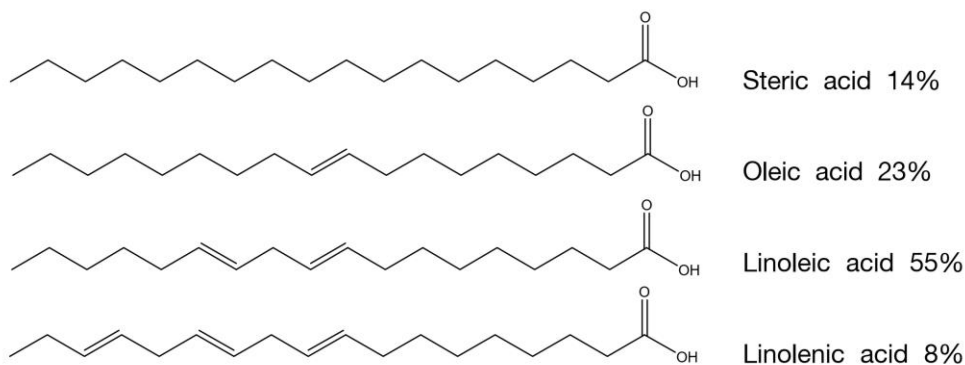
### **1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ**

1. สามารถสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ Epoxidized soybean oil ที่สามารถนำไปใช้งานสำหรับพลาสติกมีขี้และไม่ขี้
2. สามารถเข้าใจถึงพฤติกรรมการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนได้
3. สามารถนำ lignin ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งมาใช้ให้เกิดประโยชน์และสามารถเพิ่มมูลค่าให้กับ lignin และ epoxidized soybean oil ได้

## บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 Epoxidized soybean oil (ESBO) [1, 2]

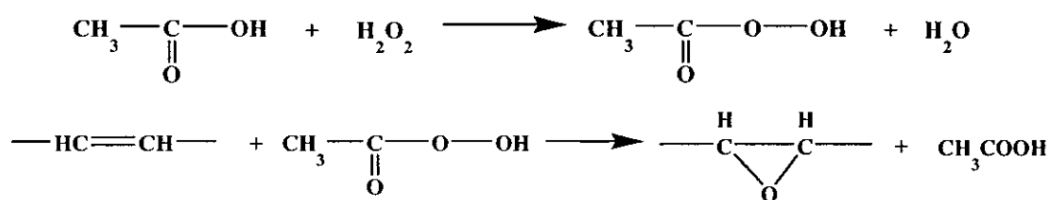
น้ำมันถั่วเหลืองเป็นหนึ่งในวัสดุที่ได้จากธรรมชาติและเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่มีมากในประเทศไทย สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหลายอย่าง เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมสารหล่อลื่น เป็นต้น น้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ มีจำนวนพันธะคู่เฉลี่ย 4.6 ตำแหน่งต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมเลกุล ซึ่งโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันถั่วเหลืองประกอบด้วยกรดสเตียริก 14% กรดโอเลอิก 23% กรดลิโนลิก 8% ดังแสดงในรูปที่ 2.1



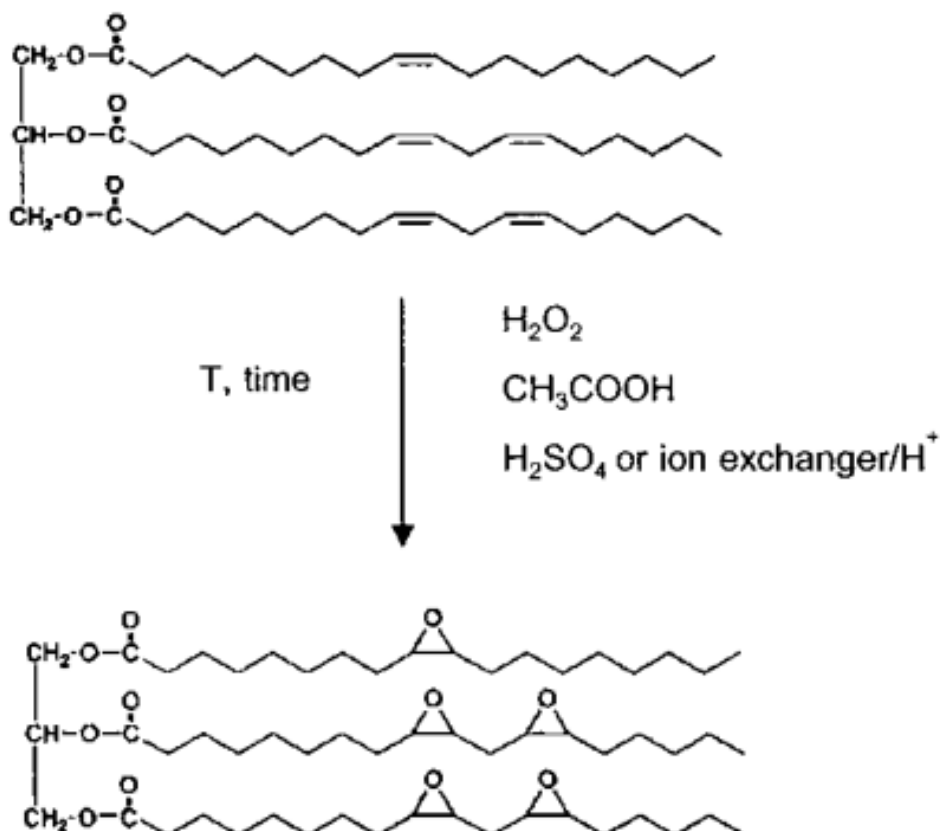
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของน้ำมันถั่วเหลือง [1]

จะเห็นว่าน้ำมันถั่วเหลืองมีโครงสร้างทางเคมีที่มีพันธะคาร์บอนไม่อิ่มตัวสูง หรือพันธะคู่ซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงส่งผลให้น้ำมันถั่วเหลืองมีข้อจำกัดในการใช้งานที่อุณหภูมิสูง จึงได้นำไปดัดแปรผ่านกระบวนการ epoxidation [3]

Epoxidized soybean oil ได้จากการเกิดปฏิกิริยา epoxidation ของน้ำมันถั่วเหลืองและกรดไขมันทั่วไป นิยมใช้กรดเปอร์ออกซิติกเนื่องจากเป็นกรดที่ค่อนข้างเสถียร ได้จากการการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซติก กับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งกรดเปอร์ออกซิติกจะเข้าทำปฏิกิริยา Epoxidation บนตำแหน่งพันธะคู่ของน้ำมันถั่วเหลือง ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.2 และ รูปที่ 2.3



รูปที่ 2.2 กลไกปฏิกิริยา epoxidation บนพื้นระคู่ของน้ำมันถั่วเหลือง [2]



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยา epoxidation ของน้ำมันถั่วเหลือง [4]

ปฏิกิริยาการเกิดหมู่ epoxide มักเกิดใน 2 เฟส คือ เฟสน้ำและเฟสน้ำมัน ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำปฏิกิริยากับกรดในน้ำ ได้เป็นเปอร์แอซิดที่ละลายในน้ำมัน และซึมผ่านไปทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของน้ำมัน เกิดเป็นหมู่ epoxide และกรดคาร์บอกซิลิก กรดคาร์บอกซิลิกจะกลับไปสู่เฟสน้ำอีก ด้วยวิธีการนี้สามารถเตรียม epoxidized soybean oil จากน้ำมันที่ไม่อิ่มตัวได้ ปฏิกิริยา epoxidation ทำได้ 2 แบบ โดยแบบที่ 1 ต้องทำการเตรียมเปอร์แอซิดก่อน โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซิดหรือกรดฟอร์มิคกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ แล้วจึงทำปฏิกิริยา epoxidation ระหว่างเปอร์แอซิดที่ได้กับน้ำมันถั่วเหลือง รวมเป็น 2 ขั้นตอน ส่วนแบบที่ 2 มีขั้นตอนเดียว คือการ

สังเคราะห์เปอร์ออกไซด์ภายในน้ำมันถั่วเหลือง โดยการเติมกรดซัลฟิวริกหรือกรดฟอร์มิคกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ลงในน้ำมันถั่วเหลืองและเกิดปฏิกิริยา epoxidation กับน้ำมันถั่วเหลืองทันที เรียกการเตรียมแบบนี้ว่า “*in situ* epoxidation” แบบที่ 2 เป็นที่นิยมมากกว่า เนื่องจากใช้ขั้นตอนเดียว จึงสะดวกและรวดเร็วมากกว่า

Epoxidized soybean oil ถูกนำมาใช้ประโยชน์หลายด้าน เช่น เป็นสารช่วยเพิ่มความเสถียร (stabilizer) ใช้เป็นพลาสติกไซเซอรินพอลิไวนิลคลอไรด์ (poly(vinyl chloride)) เป็นสารเพิ่มความเหนียวให้กับ epoxy resin เป็นสารหล่อลื่นและสารเคลือบผิว

## 2.2 Alkali lignin

Lignin เป็นสารประกอบพอลิเมอร์ไม่มีรูปผลึก จะเกาะกันอยู่ในชั้นระหว่างเส้นใย (middle lamella) ซึ่งทำหน้าที่ ยึดเกาะเส้นใยเข้าด้วยกัน และมีบางส่วนผสมอยู่ในเส้นใยด้วย โครงสร้างพื้นฐานของ Lignin คือ phenylpropane หรือสารประกอบ hydrocarbon ที่มี carbon 9 อะตอม ประมาณร้อยละ 65-67 ปัจจุบันยังไม่สามารถแยก Lignin บริสุทธิ์ออกมาได้ ดังนั้น การศึกษาถึงโครงสร้างของ Lignin ให้ชัดเจนจึงไม่อาจกระทำได้ แต่มีโดยมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ระหว่าง 3,000-30,000 [5]

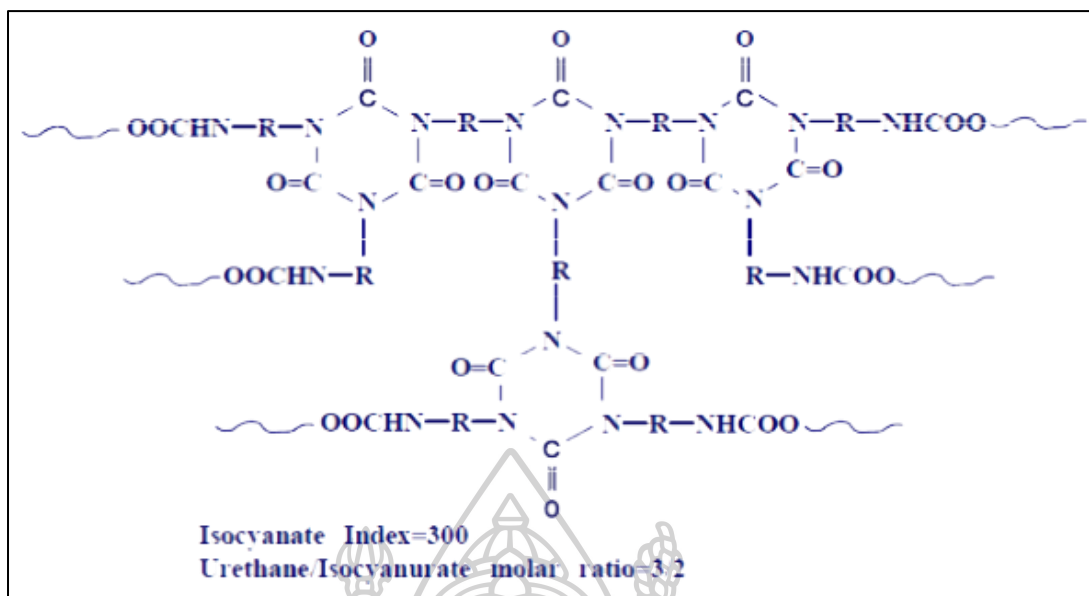
Alkali lignin ได้จาก lignin ที่สกัดโดยใช้ด่างในพืชบางชนิด เช่น พางข้าวและขานอ้อย โดยต่างจาก kraft lignin ตรงที่ไม่มีกระบวนการต้มด้วยซัลเฟต ซึ่ง Alkali lignin ที่ได้มักนำไปใช้ทำอาหารสัตว์ สารกระจายตัว และทำฟีนอลิกเรซิน เป็นต้น โดยจะต้องเป็นลิกนินที่มีความบริสุทธิ์สูง รวมถึงยังสามารถนำไปสังเคราะห์พอลิเมอร์และสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำได้อีกด้วย ซึ่ง Alkali lignin เป็นสารสกัดที่ปราศจากซัลเฟอร์ ที่บ่งบอกว่ามีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายและใกล้เคียงกับลิกนินธรรมชาติเมื่อเปรียบเทียบกับ kraft lignin และ lignin sulfonate [6] โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ Alkali lignin เนื่องจาก lignin alkali สามารถละลายในน้ำได้ จึงเป็นลดการใช้ตัวทำละลายในการสังเคราะห์

## 2.3 กาวพอลิยูรีเทน (Polyurethane) [7]

กาวชนิดนี้สามารถสังเคราะห์ได้จากการเกิดปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งต้องมีหมู่ไฮดรอกซิลอย่างน้อยสองหมู่ที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับ Diisocyanate โดยทั่วไปปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 2.4 และพอลิยูรีเทนมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.5



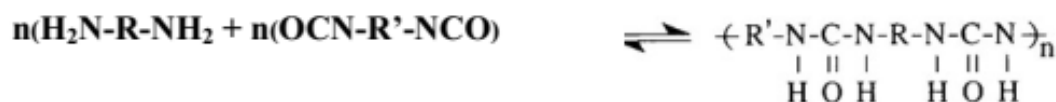
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [7]



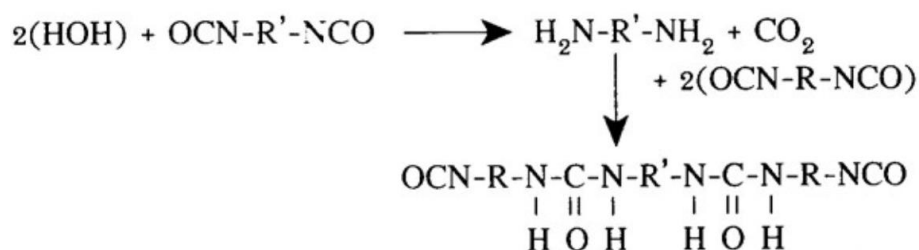
รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างของพอลิยูรีเทน [7]

นอกจากนี้ ไอโซไซยาเนตยังสามารถทำปฏิกิริยากับสารอื่น ๆ ที่สำคัญ เช่น

1. ทำปฏิกิริยากับเอมีนปฐมภูมิและเอมีนทุติยภูมิ (Primary or secondary amines) เกิดเป็นยูเรีย ทำปฏิกิริยากับไดเอมีน (diamine) เกิดเป็นพอลิยูเรีย (polyurea) [7]

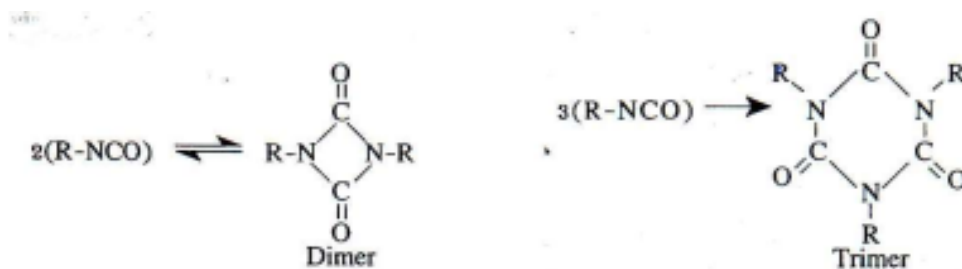


2. ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีนในขั้นตอนแรก และต่อมาเกิดเป็นยูเรีย หรือพอลิยูเรีย [7]

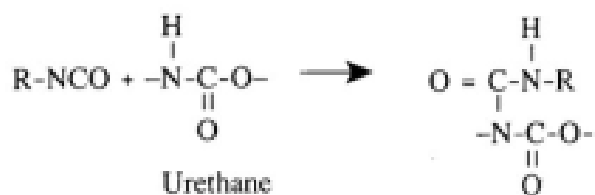


3. ทำปฏิกิริยากับ isocyanate เกิดเป็นไดเมอร์, ไตรเมอร์ (dimer, trimer) และ cyclic polyisocyanate [7]

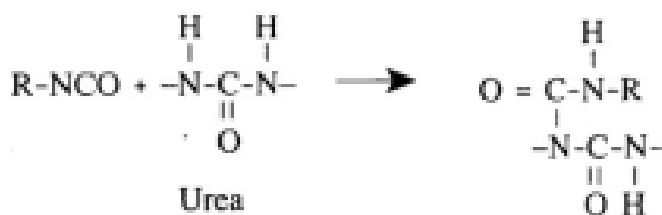




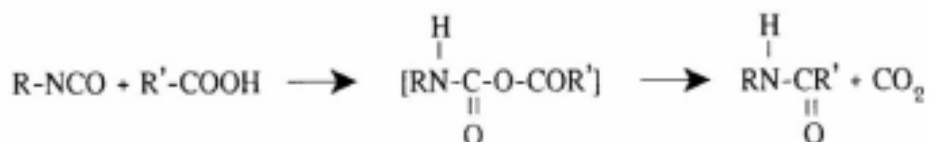
4. ทำปฏิกิริยากับยูรีเทน (urethane) เกิดเป็น อัลโลฟานต (allophanate) [7]



5. ทำปฏิกิริยากับยูเรียเกิดเป็นไบยูเรต (biuret) [7]



6. ทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก เกิดเป็นเอไมด์ (amide) [7]



### 2.3.1 ข้อเด่นของกาวพอลิยูรีเทน [7]

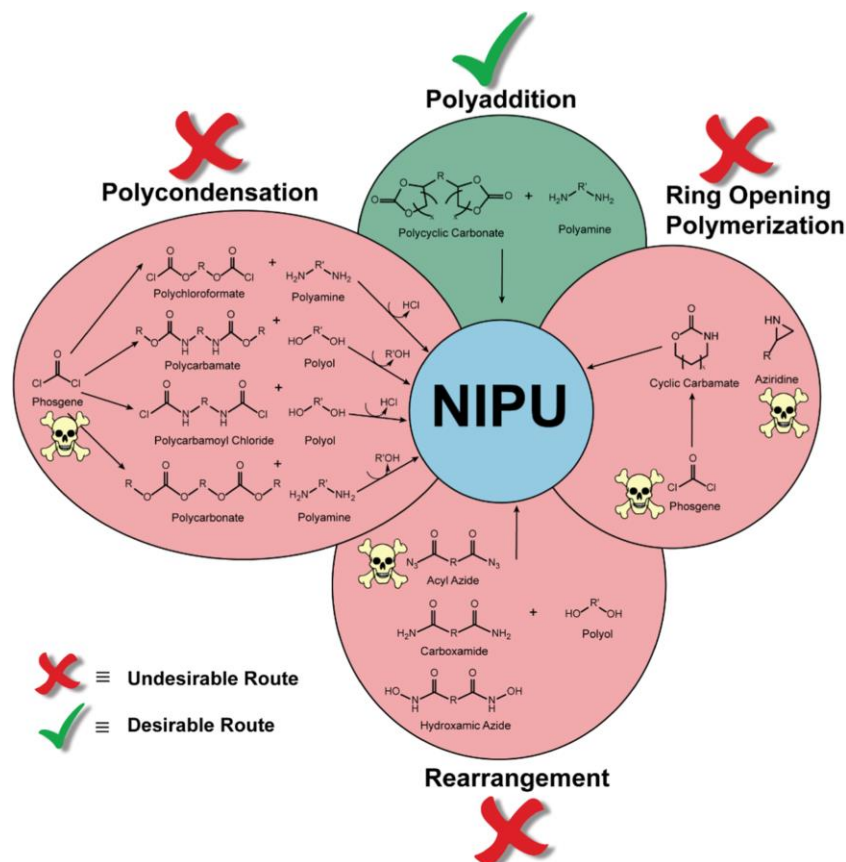
1. มีสมบัติการเชื่อมติดที่ทนทาน (toughness) และมีความยืดหยุ่น (flexibility) ที่ดีมากจึงใช้ติดแผ่นฟิล์ม แผ่น foil และวัสดุยืดหยุ่น (elastomer) อื่น ๆ ได้
2. มีความยืดหยุ่นที่ดีกว่าเมื่อพอลิยูรีเทนเริ่มเกิดการแข็งตัวหรือที่อุณหภูมิมากกว่า Freezing temperature
3. มีสมบัติการเกาะติดกับวัสดุได้หลากหลายชนิด รวมทั้งพลาสติกที่ติดยาก

### 2.3.2 ข้อดีของกาวพอลิยูรีเทน [7]

1. ใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่ได้ สามารถทนความร้อนได้ประมาณ 90°C เท่านั้น
2. ไม่เหมาะสมกับการใช้งานที่มีความชื้นสูง
3. สามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ด้วยความร้อนและความชื้น
4. การผสมกาว 2 component หรือ 1 component จะอันตราย
5. ระยะเวลาที่กาวสามารถคงอยู่ในรูปสถานะของเหลวในระหว่างการผสมสั้น
6. ต้องใช้เครื่องมือพิเศษในการผสม

### 2.4 Non-Isocyanate polyurethane

Non-Isocyanate polyurethane (NIPU) เป็นโพลียูรีเทนชนิดใหม่ที่เตรียมโดยปฏิกิริยาของ cyclic carbonate และ amine โดยไม่ใช้ isocyanate ที่เป็นพิษ NIPU ได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากสามารถนำไปใช้งานได้หลายด้าน เช่น สารเคลือบทนสารเคมี sealants โฟม เป็นต้น พอลิยูรีเทนแบบสังเคราะห์ โดยใช้ isocyanate มีข้อเสียเนื่องจากพันธะเคมีที่ไม่เสถียร เมื่อได้รับความชื้นจะส่งผลให้โครงสร้างของพอลิเมอร์เกิดการเสื่อมสภาพ นอกจากนี้การใช้ isocyanate ซึ่งผลิตมาจาก phosgene อาจก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม และ isocyanates อาจส่งผลต่อสุขภาพเช่นการระคายเคืองผิวหนังและโรคหอบหืด[8] ดังนั้นจึงมีศึกษาการสังเคราะห์ NIPU ได้จากหลายปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.6 จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ NIPU ผ่านปฏิกิริยา polycondensation, rearrangement และ ring opening polymerization ยังคงมีการใช้สารเคมีที่มีความเป็นพิษอยู่ ยกเว้น การสังเคราะห์ NIPU ผ่านปฏิกิริยา polyaddition ระหว่าง polycyclic carbonate กับ polyamine ที่ไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีที่เป็นพิษ วิธีนี้จึงเป็นวิธีที่ปลอดภัยกับผู้ใช้ และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุด

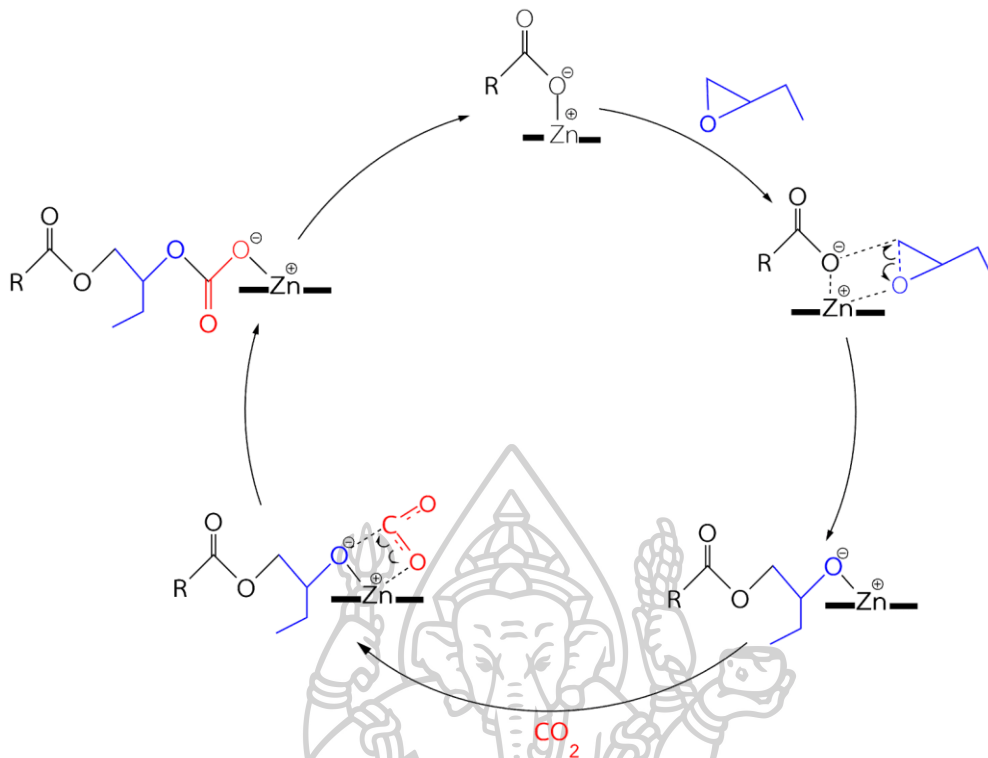


รูปที่ 2.6 แนวทางการสังเคราะห์ non-Isocyanate polyurethane [9]

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

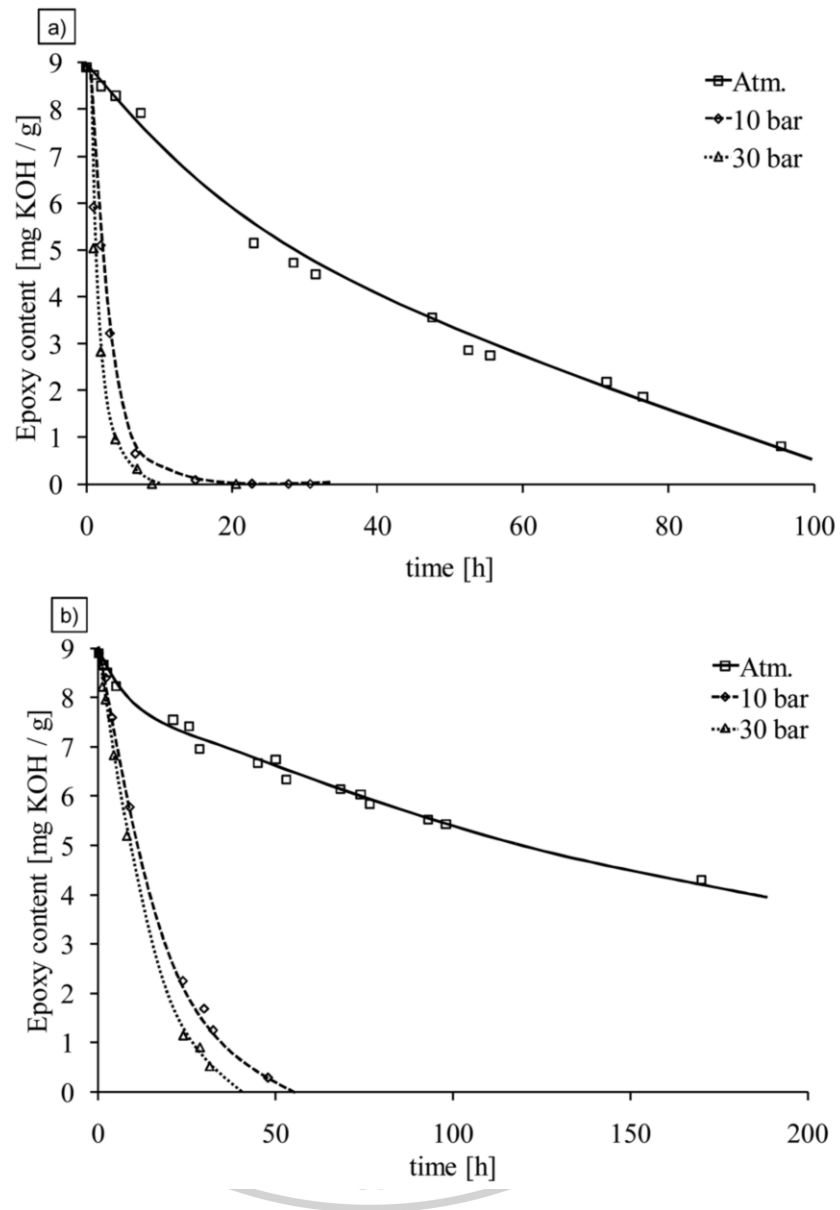
จากงานวิจัยของ Javier Martínez และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ cyclic carbonate จาก unsaturated acid และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าสามารถสังเคราะห์ cyclic carbonate ได้โดยทำการเปลี่ยนตำแหน่งพันธะคู่ของ unsaturated acid ให้เป็นหมู่ epoxide และพบว่าการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TBAB ปริมาณ 0.05 mol% จะได้ %yield ของ cyclic carbonate มากกว่า 80% และพบว่าสามารถนำ cyclic carbonate ไปทำปฏิกิริยากับ 1,4-diaminobutane ได้เป็นพอลิยูรีเทน

จากงานวิจัยของ Tharathep Chunsakul และคณะ [11] ได้ศึกษาการสังเคราะห์โคพอลิคาร์บอนเนตจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และ 1, 2-butylene oxide โดยใช้ Zinc glutarate (ZnGA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 95 °C ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 bar ที่เวลา 52 ชั่วโมงจะได้ %yield ของโคพอลิเมอร์มากที่สุด 38.25% ซึ่งปฏิกิริยาแสดงรูปที่ 2.7

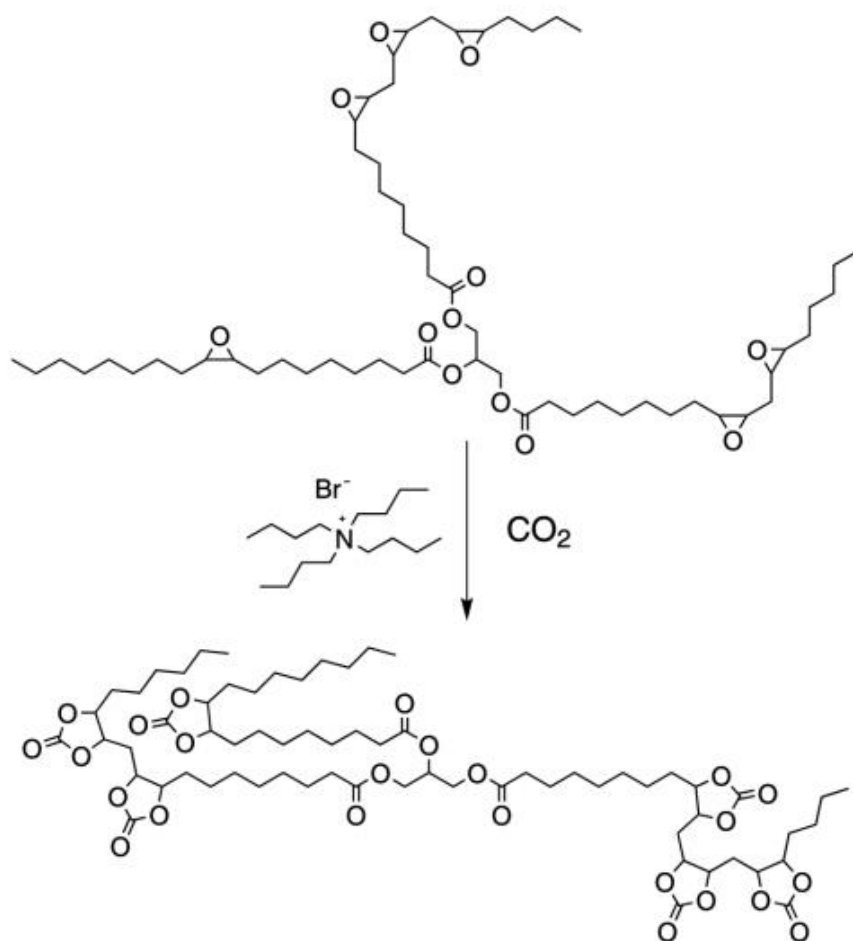


รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สิ้นคาร์บอนเตจาก 1,2-butylene oxide และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA [11]

จากงานวิจัยของ Moritz Bahr และ Rolf Mulhaupt [12] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก linseed oil และ soybean oil โดยได้ทำการสังเคราะห์ cyclic carbonate จาก linseed oil และ soybean oil ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ TBAB และ silica-supported 4-pyrrolidinopyridinium iodide ( $\text{SiO}_2\text{-(I)}$ ) ที่อุณหภูมิ  $140^\circ\text{C}$  พบว่าการสังเคราะห์โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า โดยสังเกตได้จากปริมาณของหมู่ epoxide ลดลงจนถึง 0 ใช้เวลาน้อยกว่า การสังเคราะห์โดยใช้  $\text{SiO}_2\text{-(I)}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในทุกความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้ แสดงดังรูปที่ 2.8 และปฏิกิริยาการสังเคราะห์โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.9

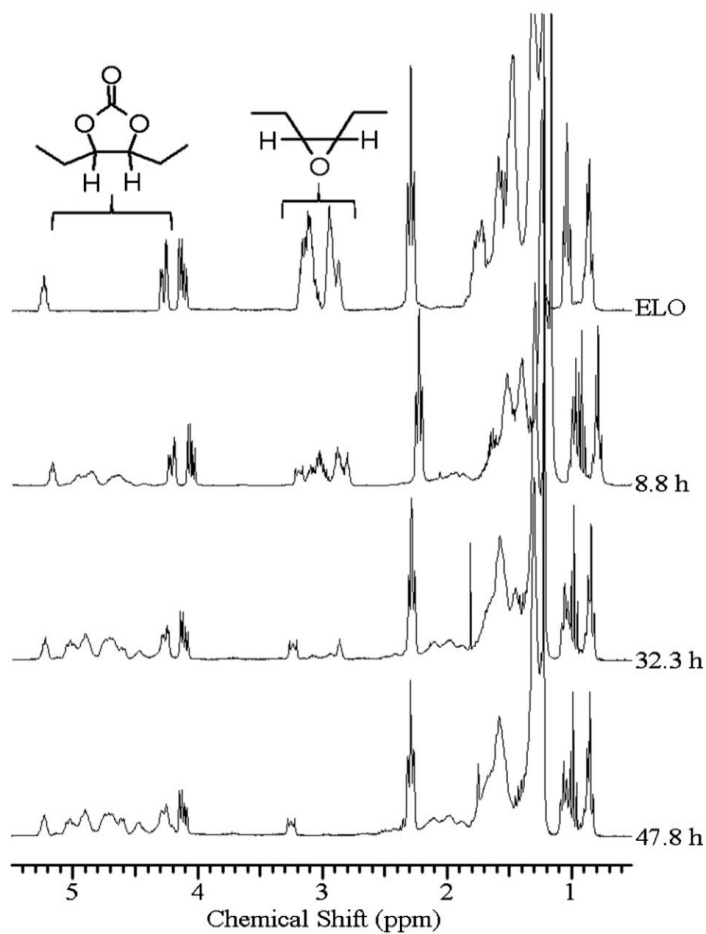


รูปที่ 2.8 จลศาสตร์การเปลี่ยนของหมู่ epoxide ใน epoxidized linseed oil เมื่อทำปฏิกิริยา ที่ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แตกต่างกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (a) TBAB และ (b) SiO<sub>2</sub>(I) [12]



รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ cyclic carbonate จาก epoxidized linseed oil และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [12]

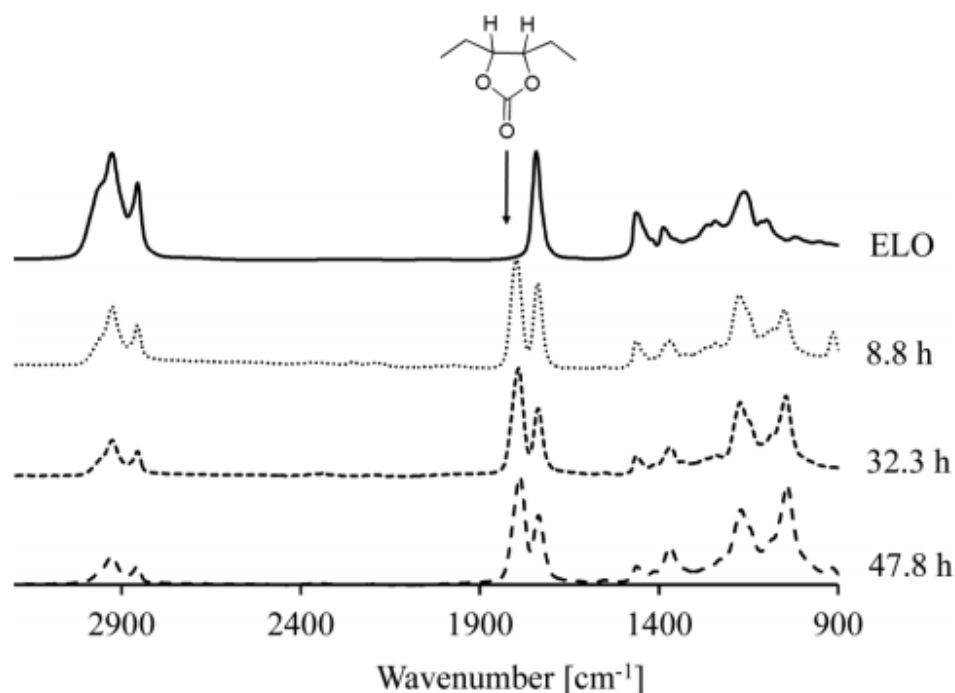
จากผลการทดสอบ <sup>1</sup>H-NMR ของ cyclic carbonate จาก epoxidized linseed oil ที่เวลาในการสังเคราะห์ ต่าง ๆ เทียบกับ epoxidized linseed oil แสดงดังรูปที่ 2.10 พบว่า peak ของ epoxide ที่ตำแหน่ง  $\delta = 2.80-3.20$  ppm ค่อย ๆ ลดลง ตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น และพบ peak ของ cyclic carbonate ที่ตำแหน่ง  $\delta = 4.45 -5.10$  ppm แสดงให้เห็นว่า เกิดปฏิกิริยาระหว่าง epoxidized linseed oil และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น cyclic carbonate



รูปที่ 2.10 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  ของ epoxidized linseed oil และ epoxidized linseed oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ [12]

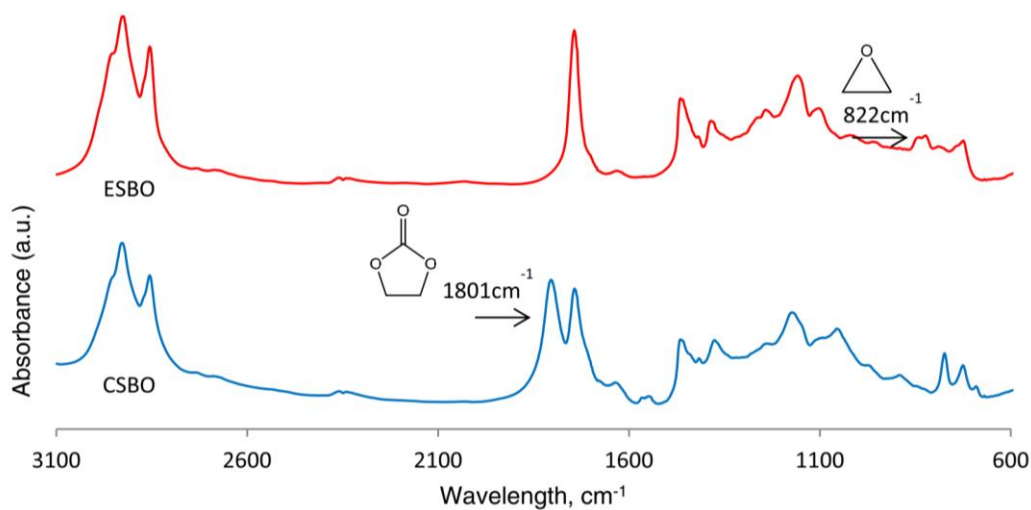
จากผลการทดสอบ FTIR ของ cyclic carbonate จาก epoxidized linseed oil ที่เวลาในการสังเคราะห์ ต่าง ๆ เทียบกับ epoxidized linseed oil แสดงดังรูปที่ 2.11 พบว่า เกิด peak ของ cyclic carbonate ที่ตำแหน่งประมาณ  $1800\text{ cm}^{-1}$  เพิ่มขึ้นมา จึงแสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่าง epoxidized linseed oil และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น cyclic carbonate ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบ NMR





รูปที่ 2.11 แสดง FTIR ของ epoxidized linseed oil และ epoxidized linseed oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ [12]

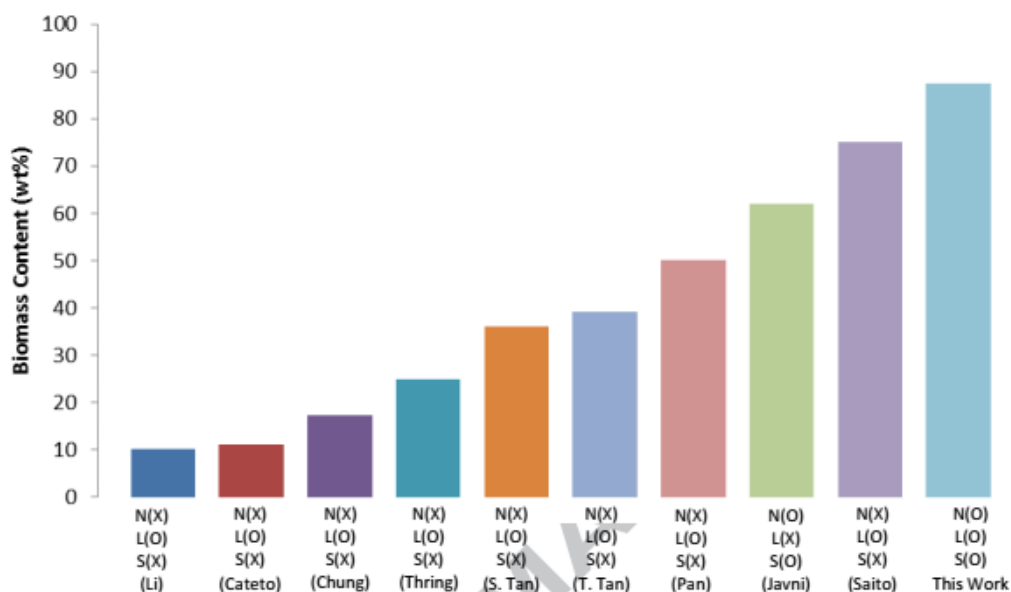
จากงานวิจัยของ Albert Lee และ Yulin Deng [13] ได้ทำการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ Soybean oil จากการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง cyclic carbonate กับ amines โดยเริ่มจากการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) จากปฏิกิริยาระหว่าง epoxidized soybean oil กับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมี Tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และทำการเติมแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อย่างต่อเนื่อง ด้วยความเร็ว 0.2 mL/min จากนั้นนำไปทดสอบ NMR พบว่า หมู่ epoxide สามารถเปลี่ยนไปเป็น cyclic carbonate ได้ 100 % เนื่องจากไม่พบ peak ของ epoxide ที่ตำแหน่ง  $\delta = 2.80-3.20$  ppm และพบ peak ของ cyclic carbonate ที่ตำแหน่ง  $\delta = 4.45-5.10$  ppm จากนั้นเมื่อนำไปทดสอบ FTIR เปรียบเทียบระหว่าง ESBO และ CSBO แสดงดังรูปที่ 2.12 จะเห็นได้ว่า พบ peak ของ cyclic carbonate ที่ตำแหน่งประมาณ 1800  $\text{cm}^{-1}$  แต่ไม่พบ peak ของหมู่ epoxide ที่ตำแหน่ง 822  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์ cyclic carbonate จาก ESBO ได้สำเร็จ



รูปที่ 2.12 FTIR spectra ของ ESBO (บน) และ CSBO (ล่าง) [13]

จากนั้นทำการเติม (3-aminopropyl) triethoxysilane (APES) ซึ่งหมู่ amine จะเกิดปฏิกิริยากับ cyclic carbonate ทำให้ได้ Urethane linkage เกิดขึ้นในโครงสร้าง จากนั้นทำการเติม Kraft lignin ลงไป พบว่า หมู่ OH ของลิกนินจะไปเกิดปฏิกิริยากับ APES ซึ่งแสดงให้เห็นว่า APES ยังทำหน้าที่เป็น coupling agent ให้กับ lignin และ Soybean oil

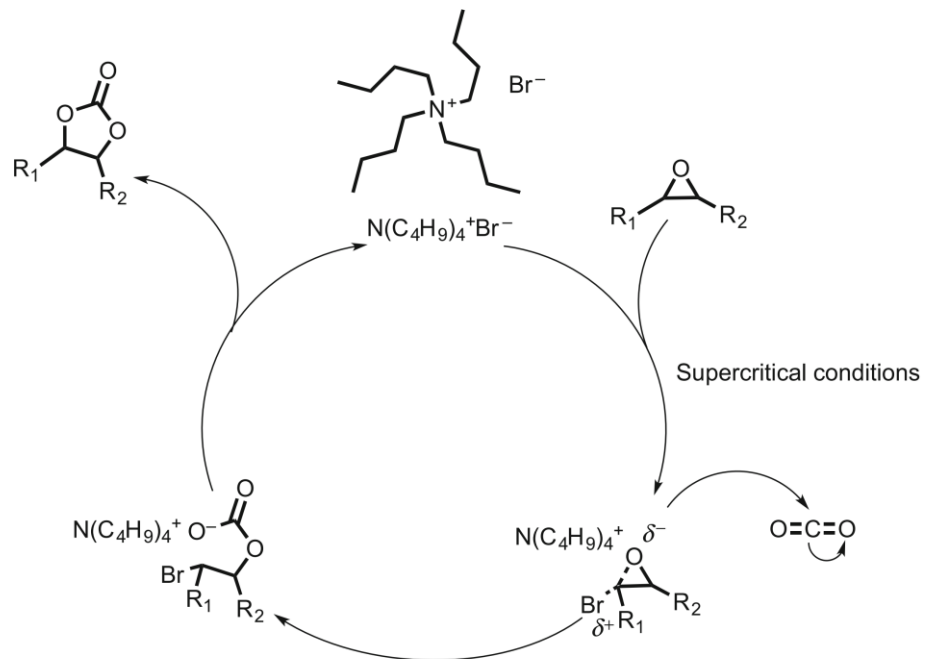
จากนั้นได้ทำการศึกษาปริมาณสารชีวมวลที่เป็นองค์ประกอบของ polyurethane ที่สังเคราะห์ได้รายงานเทียบกับงานวิจัยอื่น แสดงดังรูปที่ 2.13 พบว่า พอลิยูเทนจาก lignin และ soybean oil ที่ทำการสังเคราะห์ non-isocyanate polyurethane โดยผ่านปฏิกิริยาระหว่าง cyclic carbonate กับ amines มีปริมาณสารชีวมวลสูงถึง 85% ซึ่งต่างจากงานวิจัยอื่น ๆ ที่ทำการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากชีวมวลแบบเดิม ซึ่งมีปริมาณของสารชีวมวลที่ต่ำ อีกทั้งยังใช้ isocyanate ในการสังเคราะห์ด้วย



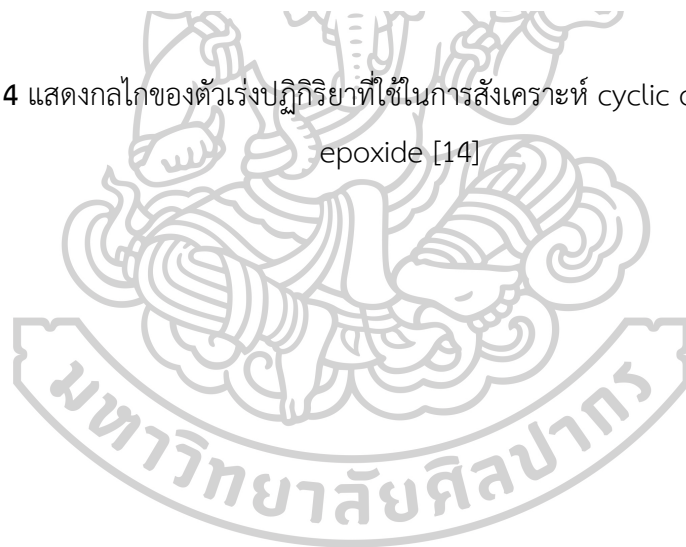
รูปที่ 2.13 แสดงปริมาณสารชีวมวลที่เป็นองค์ประกอบของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น โดย L = lignin S = Soybean oil และ N = Non- isocyanate polyurethane [13]

จากงานวิจัยของ Arvin Z. Yu และคณะ [14] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ non-isocyanate polyurethane จาก poly(cyclic carbonate) จากวัสดุชีวฐาน สำหรับใช้เป็นสารเคลือบผิว ซึ่งพบว่า TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ cyclic carbonate จากหมู่ Epoxide ของ epoxidized sucrose soyate และ Epoxidized soybean oil โดยทำการสังเคราะห์ระหว่าง epoxidized sucrose soyate และ Epoxidized soybean oil ปริมาณ 1000 กรัม กับ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 140 °C ความดันแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 152 bar ทำการกวนด้วยความเร็ว 222 rpm เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นได้ศึกษาวิธีการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยา TBAB ออกจาก cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้ โดยนำ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ มาละลายใน Ethyl acetate 1000 มิลลิลิตร จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง และนำไปสกัดเอาน้ำกลั่นและ Ethyl acetate ออก ด้วยเครื่อง rotary evaporator

จากผล NMR และ FTIR พบว่า สังเคราะห์ cyclic carbonate จาก หมู่ epoxide โดยผ่าน เกิดปฏิกิริยา ring-opening แสดงดังรูปที่ 2.14 จากนั้นนำ CSBO ไปทำปฏิกิริยากับ tris(2-aminoethyl)amine โดยใช้ 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-ene (TBD) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้เป็น polyurethane coating



รูปที่ 2.14 แสดงกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ cyclic carbonate จากหมู่ epoxide [14]

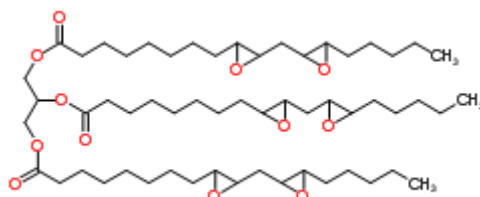


### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินงานวิจัย

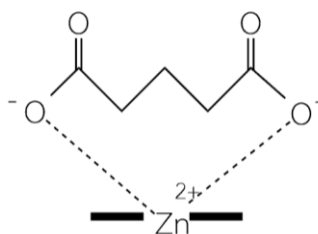
#### 3.1 วัสดุที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ Epoxidized Soybean oil (ESBO) มีความบริสุทธิ์ 99.7% บริษัท Xinjinlong Biobased Material (Hubei) จำกัด มีลักษณะเป็นของเหลว สีเหลืองใส มีความหนาแน่น 0.982-1.002 g/cm<sup>3</sup> น้ำหนักโมเลกุล 975 g/mol โครงสร้างของ Epoxidized Soybean oil (ESBO) แสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 สูตรโครงสร้างของ Epoxidized Soybean oil (ESBO) [15]

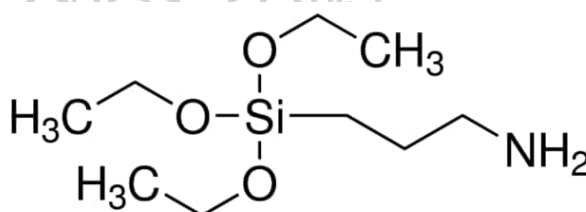
- 3.1.2 สารตั้งต้นในการสังเคราะห์ Carbon dioxide ในสถานะก๊าซ มีความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท MSG จำกัด
- 3.1.3 Zinc Oxide ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% บริษัท Fluka Chemika ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ มีลักษณะเป็นผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 81.38 g/mol
- 3.1.4 Glutaric acid ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.0% บริษัท MERCK จำกัด ลักษณะเป็นเกล็ดสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 132.11 g/mol
- 3.1.5 Toluene ใช้เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา Zinc glutarate (ZnGA) มีความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Merck ประเทศเยอรมัน มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นฉุน



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของ Zinc glutarate (ZnGA) [11]

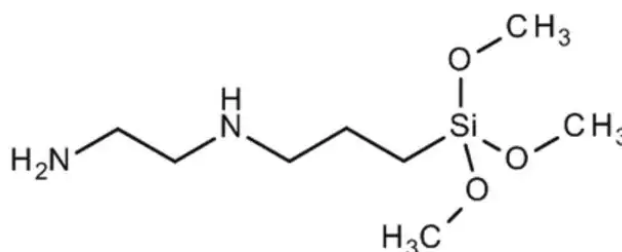
- 3.1.6 Acetone ความบริสุทธิ์ 95.5%
- 3.1.7 Hydrochloric acid ความบริสุทธิ์ 37% ใช้ในการเตรียม Hydrochloric acid solution ความเข้มข้น 0.001 M

- 3.1.8 Dichloromethane ความบริสุทธิ์ 99.8% ความหนาแน่น 1.33 g/cm<sup>3</sup>
- 3.1.9 ตัวเร่งปฏิกิริยา Tetrabutylammonium bromide (TBAB) ความบริสุทธิ์ 99.0% บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา มีลักษณะเป็นเกล็ดสีขาวใส น้ำหนักโมเลกุล 322.37 g/mol
- 3.1.10 Ethyl acetate ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Scharlau จำกัด ประเทศสเปน มีความหนาแน่น 0.90 g/cm<sup>3</sup> น้ำหนักโมเลกุล 88 g/mol
- 3.1.11 (3-aminopropyl) triethoxysilane ความบริสุทธิ์มากกว่า 98.0% บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีความหนาแน่น 0.946 g/cm<sup>3</sup> น้ำหนักโมเลกุล 221.37 g/mol โครงสร้างของ (3-aminopropyl) triethoxysilane แสดงรูปที่ 3.3



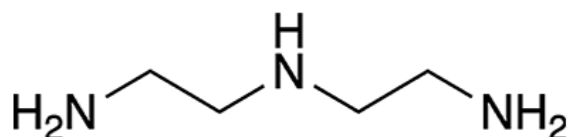
รูปที่ 3.3 สูตรโครงสร้างของ (3-aminopropyl) triethoxysilane [16]

- 3.1.12 N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีความหนาแน่น 1.016-1.024 g/cm<sup>3</sup> ความบริสุทธิ์ 97.0% น้ำหนักโมเลกุล 222.36 g/mol โครงสร้างของ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane แสดงดังรูปที่ 3.4



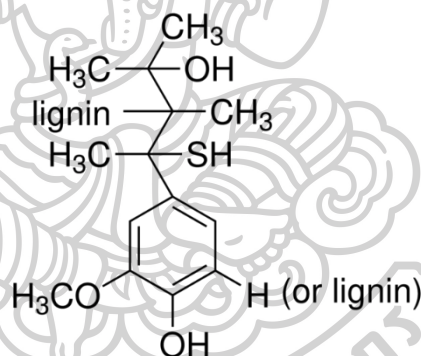
รูปที่ 3.4 สูตรโครงสร้างของ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane [17]

- 3.1.13 Diethylene triamine ความบริสุทธิ์ 97.0% บริษัท FLUKA ประเทศสวิตเซอร์แลนด์ น้ำหนักโมเลกุล 103.17 g/mol โครงสร้างของ Diethylene triamine แสดงรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 สูตรโครงสร้างของ Diethylene triamine [18]

- 3.1.14 Titanium chloride ความบริสุทธิ์ 99.0% บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา มีลักษณะเป็นผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 42.39 g/mol
- 3.1.15 Lignin alkali มีลักษณะเป็นผงสีน้ำตาล บริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา โครงสร้างของ Lignin alkali แสดงรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 สูตรโครงสร้างของ Lignin alkali [19]

- 3.1.16 Tetrahydrofuran ความบริสุทธิ์ 99.5 % บริษัท QReC ประเทศไทย มีลักษณะเป็นของเหลวใส น้ำหนักโมเลกุล 72.01 g/mol
- 3.1.17 Dimethylformamide มีลักษณะเป็นของเหลวใส มีกลิ่นฉุน ความบริสุทธิ์ 99.8% บริษัท RCI Labscan Limited มีความหนาแน่น 0.949 g/cm<sup>3</sup>
- 3.1.18 น้ำกลั่น
- 3.1.19 Polyethylene (PE) เกรด LD2026K InnoPlus, film grade จากบริษัท PTT global chemical ประเทศไทย ที่นำไปขึ้นรูปเป็นฟิล์มด้วยเครื่อง cast film extrusion



3.1.20 เซลโลเฟน หรือกระดาษแก้ว (cellophane) เป็นวัสดุที่ทำจากเซลลูโลส (cellulose) ในไม้หรือพืชเส้นใยอื่น ๆ โครงสร้างทางเคมีเป็นกระดาษ แต่รูปร่างลักษณะจัดเป็นพลาสติก เป็นวัสดุโปร่งแสงและใส

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

3.2.1 High pressure Reactor จากบริษัท Amar

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ Carbonated soybean oil โดยใช้ High pressure Reactor ที่มี chamber ขนาด 200 ml สามารถใช้ได้ที่ความดันสูงสุด 100 bar และอุณหภูมิ 250°C แสดงดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 High pressure Reactor

3.2.2 อุปกรณ์เครื่องแก้ว

### 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์และทดสอบ

3.3.1 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR) รุ่น ADVANCE III HD จากบริษัท Bruker Optic ประเทศเยอรมัน

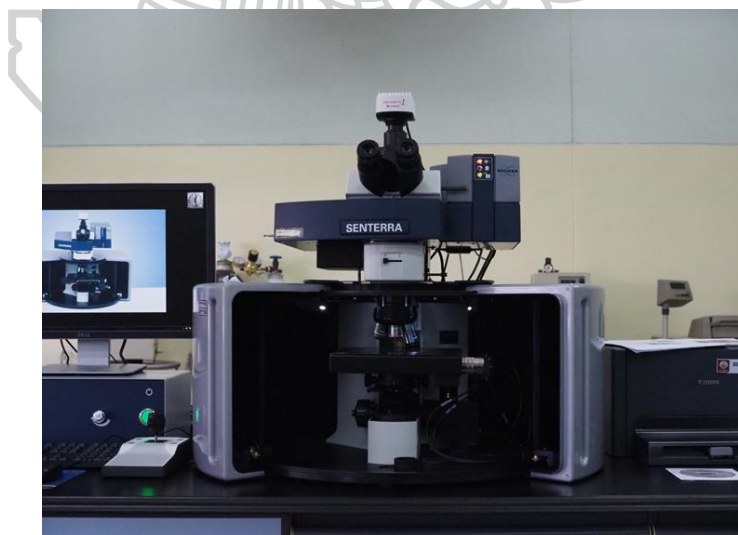
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้าง และปริมาณหมู่ฟังก์ชันที่สนใจ โดยเทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ ซึ่งมีพลังงานในช่วงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงการสปินของนิวเคลียสที่จะสามารถนำมาวิเคราะห์ได้จะต้องมีค่าสปินเท่ากับศูนย์เท่านั้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบการสปินของ  $^1\text{H}$  ที่ความถี่ 400 MHz ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

3.3.2 เครื่อง RAMAN Spectroscopy รุ่น Senterra จากบริษัท Bruker Optic ประเทศเยอรมัน

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสารที่เป็นข้อจำกัดของ FTIR จึงใช้เทคนิค RAMAN Spectroscopy ในการทดสอบ โดยนำสารตัวอย่างมาทดสอบโดยใช้แสงเลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 732 nm, laser power = 20 mW, resolution = 9-18  $\text{cm}^{-1}$  โดยใช้กำลังขยายเลนส์ใกล้วัตถุ 4x ทดสอบในช่วง 107-3781  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่อง RAMAN Spectroscopy

3.3.3 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) รุ่น Vertex 70 จากบริษัท Bruker ประเทศสหรัฐอเมริกา

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดย เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) โดยนำสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ และ KBr ไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่ความชื้น ในกรณีที่สารตัวอย่างเป็นของแข็งจะนำสารตัวอย่างและ KBr มาบดผสมในอัตราส่วน 1:9 จากนั้นอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก จะได้ตัวอย่างเป็นแผ่นบางที่แสงสามารถส่องผ่านได้ กรณี สารตัวอย่างเป็นของเหลว นำ KBr ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วมาทำการอัดให้เป็นแผ่นใส ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก และนำสารตัวอย่างมาทาบบนแผ่น KBr ที่อัดไว้ จากนั้นทำการทดสอบด้วย รังสี IR ในช่วงเลขคลื่น 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  ดังรูปที่ 3.10



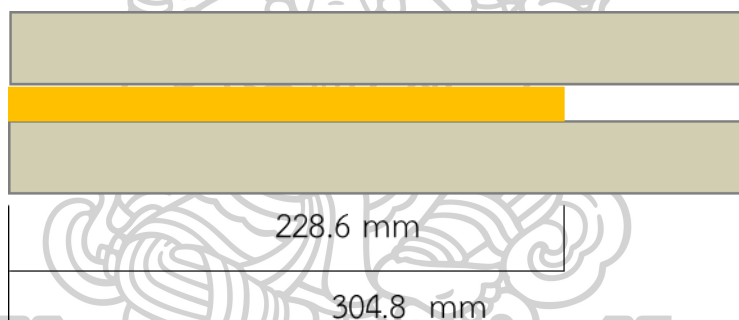
รูปที่ 3.10 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy

3.3.4 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยึด (Universal Testing Machine) รุ่น NRI-TS500-5B บริษัท นรินทรอินสทรูเมนต์ จำกัด ประเทศไทย

งานวิจัยนี้ นำมาใช้ในการทดสอบสมบัติการยึดติด (T-peel test) ตามมาตรฐาน ASTM D1876 ของกาวสูตรต่าง ๆ ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 3.11 โดยทากาวปริมาณ 0.1 g ลงบนฟิล์ม cellophane และฟิล์ม LDPE (บริเวณสีเทา) ที่มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 304.8 mm บริเวณที่ทากาว (บริเวณสีเหลือง) มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 228.6 mm แสดงรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.11 เครื่องทดสอบสมบัติการดึงยืด (Universal Testing Machine)



รูปที่ 3.12 ลักษณะและขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ T-peel test

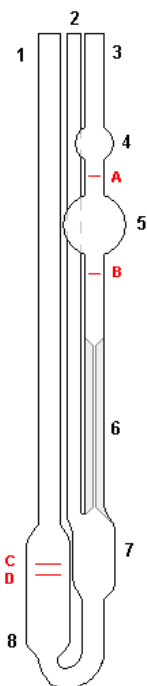
3.3.5 เครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) รุ่น TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler-Toledo จำกัด

ในงานวิจัยนี้จะนำสารที่ต้องการทดสอบไปอบเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลาอย่างน้อย 12 ชั่วโมง และนำสารที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้วมาชั่งใส่ pan ประมาณ 3-10 mg และทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 50-700 °C ด้วย heating rate 10 °C/min ภายใต้บรรยากาศ (N<sub>2</sub>)

3.3.6 Ubbelohde viscometer ขนาด 1B บริษัท Canon Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเพื่อวัดความหนืด ของ ESBO, CSBO และ polyurethane ที่ดีที่สุด โดยใช้ตัวทำละลายเป็น Dimethylformamide (DMF) ที่ความเข้มข้น 1, 2 และ 3 g/dL จากนั้นนำสารละลายที่เตรียมได้ ใส่ใน Ubbelohde viscometer ที่ตำแหน่งที่ 1 ให้มีปริมาณอยู่ระหว่างขีด C กับ D (ประมาณ 12-15 ml) จากนั้นนำนิ้วชี้มาปิดที่ตำแหน่งที่ 2 ให้สนิท แล้วใช้ลูก

ยางปิเปตดูดสารละลายตรงตำแหน่ง 3 ให้เต็มตำแหน่งที่ 4 หรือสูงกว่าตำแหน่งที่ 4 เล็กน้อย จากนั้นปล่อยนิ้วตำแหน่งที่ 3 และทำการจับเวลาในขณะที่สารเคลื่อนที่ผ่าน ท่อ capillary จากขีด A ถึง B ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 Ubbelohde viscosity size 1B

3.3.7 เครื่อง Gel permeation chromatography (GPC) รุ่น Waters 1515 โดยมี Waters 2414 Reflective Index เป็น Detector บริษัท Waters China จำกัด

ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลของ polyurethane ที่สังเคราะห์ได้ โดยนำไปละลายในตัวทำละลาย tetrahydrofuran (THF) ทำการทดสอบโดยใช้ flow rate 1.0 mL/min ที่อุณหภูมิ 40 °C



รูปที่ 3.14 เครื่อง Gel permeation chromatography (GPC) ของ Waters 1515 โดยมี Waters 2414 Reflective Index เป็น Detector

3.3.8 เครื่องเร่งสภาวะอากาศ (Accelerated weathering tester) รุ่น QUV-SPRAY บริษัท Q-Lab corporation ประเทศสหรัฐอเมริกา

ในงานวิจัยนี้จะทำการทดสอบเสถียรภาพของ polyurethane adhesive ที่ดีที่สุดสังเคราะห์ได้บนฟิล์ม cellophane (ฟิล์มมีขี้) และฟิล์ม LDPE (ฟิล์มไม่มีขี้) ในเครื่องทดสอบความเสื่อมภายใต้สภาวะเร่ง (Accelerated weathering tester) โดยใช้สภาวะตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยมีการฉายแสง UVA ที่มี Irradiance  $0.71 \text{ W/m}^2$  ที่อุณหภูมิ  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นจะมีการให้ความชื้นโดยการสเปรย์น้ำโดยชิ้นงานจะอยู่ภายใต้สภาวะแบบ condensation ที่อุณหภูมิ  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำการทดสอบทั้งหมด 10 วัน โดยทำการเก็บตัวอย่างทุก 24 ชั่วโมง เพื่อติดตามสมบัติการยึดติด

### 3.4 วิธีดำเนินงานวิจัย

**ตอนที่ 1 ศึกษาปริมาณหมู่ Epoxide ของ Epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**

นำ Epoxidized soybean oil (ESBO) ปริมาณ 3-5 mg และตัวทำละลายคือ deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) ปริมาณ 2 ml ใส่ลงในหลอด NMR และนำไปทดสอบด้วยเทคนิค Nuclear Magnetic Resonance (NMR) และคำนวณหาปริมาณหมู่ Epoxide ตามสมการที่ 1 [20]

$$E_m = \frac{I}{2K} \quad \text{สมการที่ 1}$$

โดย  $E_m$  คือ ปริมาณหมู่ Epoxide ใน epoxidized soybean oil 1 mol  
 $I$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่ epoxide  
 $K$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ CH ที่อยู่ตรงกลางของ epoxidized soybean oil

**ตอนที่ 2 ศึกษาการเตรียมและพิกัดเอกลักษณะ carbonated soybean oil (CSBO)**

**2.1 ศึกษาการเตรียมและพิกัดเอกลักษณะ carbonated soybean oil (CSBO)**

โดยใช้ Zinc glutarate (ZnGA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) นำตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA มาทำการบดให้ละเอียดด้วยครกบดสาร และนำ ZnGA และ Chamber ของเครื่อง High pressure reactor ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น



2) ใส่ ZnGA 1.8 g และ epoxidized soybean oil 25 g ใส่ลงใน Chamber ของเครื่อง High pressure reactor ที่มีขนาด 200 ml ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว จากนั้นทำการประกอบเครื่อง High pressure reactor

3) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C และทำการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันประมาณ 5 บาร์ เพื่อทำการตรวจเช็คบริเวณรอยต่อเพื่อป้องกันการรั่วออกของสารที่อยู่ภายในเครื่อง High pressure reactor หลังจากนั้นทำการเพิ่มความดันเป็น 70 bar เข้าสู่เครื่อง High pressure reactor เพื่อทำปฏิกิริยาโดยทำการปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 400 rpm และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็น 24, 48 และ 72 ชั่วโมง

4) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ละลายใน Dichloromethane ปริมาตร 100 ml จากนั้นใส่ลงใน separatory funnel ทำการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยา ZnGA โดยใช้ Hydrochloric acid solution (เข้มข้น 0.001 M) 3 ครั้ง และน้ำกลั่น 2 ครั้ง เพื่อล้างความเป็นกรด

5) กลั่นอีกครั้งด้วยเครื่อง Rotary evaporator ที่อุณหภูมิ 60 °C เพื่อกำจัด Dichloromethane ออกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้

6) พิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ ดังนี้

-ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

## 2.2 ศึกษาการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ carbonated soybean oil (CSBO) โดยใช้ Tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1) นำ Chamber ของเครื่อง High pressure reactor ไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

2) ใส่ epoxidized soybean oil 25 g และ TBAB 1.834 g (5 mol% ของปริมาณหมู่ epoxide) [13] ใส่ลงใน Chamber ของเครื่อง High pressure reactor ที่มีขนาด 200 ml ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นแล้ว จากนั้นทำการประกอบเครื่อง High pressure reactor

3) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C และทำการป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันประมาณ 5 bar เพื่อทำการตรวจเช็คบริเวณรอยต่อเพื่อป้องกันการรั่วออกของสารที่อยู่ภายในเครื่อง High pressure reactor หลังจากนั้นทำการเพิ่มความดันเป็น 70 bar เข้าสู่เครื่อง High pressure reactor และทำการปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 400 rpm โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 24, 48, 72 ชั่วโมง



4) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ละลายใน ethyl acetate ปริมาตร 100 ml จากนั้นใส่ลงใน separatory funnel ทำการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยา TBAB โดยใช้ น้ำกลั่น 5 ครั้ง

5) กลั่นอีกครั้งด้วยเครื่อง Rotary evaporator ที่อุณหภูมิ 80 °C เพื่อกำจัด ethyl acetate ออกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้

6) พิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ดังนี้

- ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันก่อนและหลังทำการสกัดแยกตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค RAMAN spectroscopy

- ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

- ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR) และคำนวณหาปริมาณหมู่ cyclic carbonate และ %Yield ดังสมการที่ 2 และ 3 [20]

$$C_m = \frac{M}{2K_C} + \left( \frac{J_C}{2K_C} - \frac{J_E}{2K_E} \right) \quad \text{สมการที่ 2}$$

โดย  $C_m$  คือ ปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonated soybean oil 1 mol

$I$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่ epoxide

$J_C$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่  $-CH_2-CH-CH_2-$  ใน carbonated soybean oil

$J_E$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่  $-CH_2-CH-CH_2-$  ใน epoxidized soybean oil

$K_C$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ CH ที่อยู่ตรงกลางของ Carbonated soybean oil

$K_E$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ CH ที่อยู่ตรงกลางของ epoxidized soybean oil

และสามารถคำนวณ หา %yield ได้จาก

$$\%Y = \frac{C_m}{E_m} \times 100 \quad \text{สมการที่ 3}$$

โดย  $\%Y$  คือ %yield ของ cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้

- $C_m$  คือ ปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonated soybean oil 1 mol  
 $E_m$  คือ ปริมาณหมู่ Epoxied ใน epoxidized soybean oil 1 mol

### ตอนที่ 3 ศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ polyurethane

3.1 สังเคราะห์พอลิยูรีเทน จาก amino silane 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ (3-aminopropyl) triethoxysilane และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane โดยใช้ตัวทำละลายที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ Tetrahydrofuran (THF) และ Dimethylformamide (DMF)

1) นำ CSBO 3 กรัม (ที่เตรียมได้จากตอนที่ 2) และ  $TiCl_4$  0.0234 กรัม (5 mol% ของปริมาณหมู่ cyclic carbonate) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใส่ลงในขวดก้นกลมสามคอที่มีตัวทำละลาย THF หรือ DMF ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

2) ค่อย ๆ หยด 3-aminopropyl triethoxysilane และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane ลงไป 1.5467 และ 1.5536 กรัม (1 mol  $NH_2$  : 1 mol cyclic carbonate) ทำการกวนที่อุณหภูมิ  $70^\circ C$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) นำพอลิยูรีเทนที่ได้ แบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้

3.1) เทลงใน ถาด Teflon แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^\circ C$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR) และศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

3.2) นำสารที่สังเคราะห์ได้ ไปทดลองบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ที่มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 304.8 mm บริเวณที่ทาขาว มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 228.6 mm แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ  $60^\circ C$  โดยเก็บชิ้นงานที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เพื่อนำไปทดสอบสมบัติการยึดติดด้วยเทคนิค T-peel (ASTM D1876)

3.2 สังเคราะห์พอลิยูรีเทน จาก Diethylene triamine โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิดที่แตกต่างกันคือ Tetrahydrofuran (THF) และ Dimethylformamide (DMF)

1) นำ CSBO 3 กรัม (ที่เตรียมได้จากตอนที่ 2) และ  $TiCl_4$  0.0234 g (5 mol% ของปริมาณหมู่ cyclic carbonate) ใส่ลงในขวดก้นกลมสามคอที่มีตัวทำละลาย THF ปริมาตร 20 มิลลิลิตร หรือมีตัวทำละลาย DMF ปริมาตร 20 มิลลิลิตร

2) ค่อย ๆ หยด Diethylene triamine ลงไป 0.3604 กรัม (1 mol NH<sub>2</sub> : 1 mol cyclic carbonate) ทำการกวนที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3) นำพอลิยูรีเทนที่ได้ แบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้

3.1) เทลงใน ถาด Teflon แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

3.2) นำสารที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 0.1 g ไปทดลองบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 304.8 mm บริเวณที่ตากาว มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 228.6 mm แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C โดยเก็บชิ้นงานที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เพื่อนำไปทดสอบสมบัติการยึดติด

4) พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทน ดังนี้

- ศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

- ศึกษาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Gel permeation chromatography (GPC)

- ศึกษาสมบัติการยึดติดของ polyurethane adhesives ด้วยเทคนิค T-peel (ASTM D1876)

#### ตอนที่ 4 ศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ polyurethane กับ lignin alkali

##### 4.1 ศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane – lignin

1) นำ lignin alkali มาละลายด้วย THF หรือ DMF 12 ml และ น้ำกลั่น 8 ml แล้วนำไปทำการกวนผสมกับ polyurethane ที่ได้จากตอนที่ 3.1 และ 3.2 ที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง

2) นำ polyurethane - lignin ที่ได้ แบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้

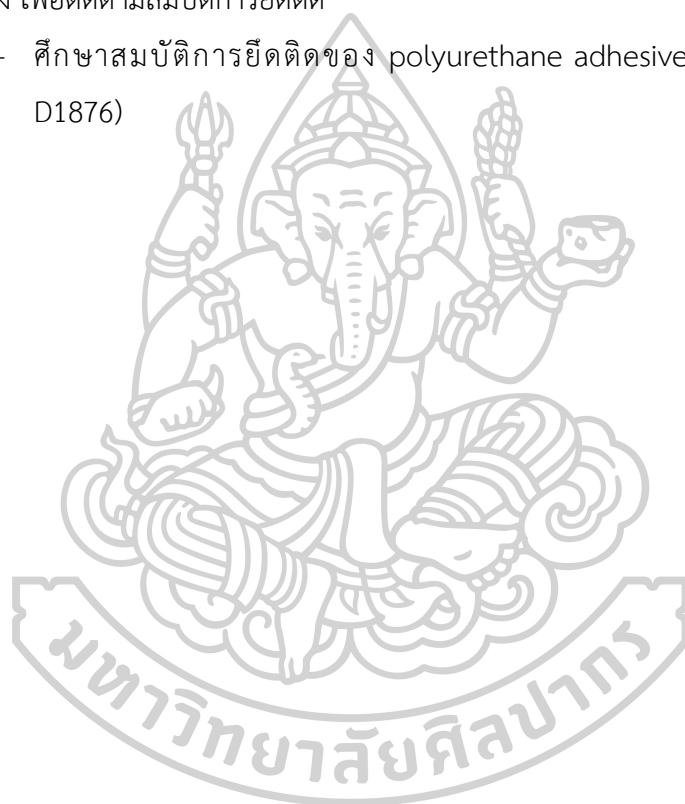
2.1) เทลงใน ถาด Teflon แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วนำไปศึกษาโครงสร้างทางเคมี และหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectrophotometry (FTIR)

2.2) นำสารที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 0.1 g ไปทดลองบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ที่มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 304.8 mm บริเวณที่ตากาว มีขนาดกว้าง 25.4 mm และยาว 228.6 mm แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60 °C โดยเก็บชิ้นงานที่เวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง เพื่อนำไปทดสอบสมบัติการยึดติดด้วยเทคนิค T-peel (ASTM D1876)

## ตอนที่ 5 ศึกษาความเสถียรของ polyurethane adhesive ที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน

นำ polyurethane adhesive สูตรที่ดีที่สุด ไปทดสอบภายใต้ accelerated weathering condition โดยใช้สภาวะตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยมีการฉายแสง UVA ที่มี Irradiance  $0.71 \text{ W/m}^2$  ที่อุณหภูมิ  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นจะมีการให้ความชื้นโดยการสเปรย์น้ำโดยชิ้นงานจะอยู่ภายใต้สภาวะแบบ condensation ที่อุณหภูมิ  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำการทดสอบทั้งหมด 10 วัน โดยทำการเก็บตัวอย่างทุก 24 ชั่วโมง เพื่อติดตามสมบัติการยึดติด

- ศึกษาสมบัติการยึดติดของ polyurethane adhesives ด้วย T-peel (ASTM D1876)



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน (Polyurethane adhesives) แบบ non-isocyanate สำหรับฟิล์มมีขั้วและไม่มีขั้ว โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ Epoxidized soybean oil ศึกษาสมบัติทางกายภาพ, สมบัติการยึดติด ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ ศึกษาอิทธิพลของ Silane additive ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ สมบัติการยึดติดสำหรับพลาสติกมีขั้วกับไม่มีขั้วของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้และศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการนำไปใช้งานที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและการยึดติดของกาว จากนั้นได้ศึกษาการเติม lignin alkali เพื่อเป็นการเพิ่มวัสดุชีวฐานให้กับกาวพอลิยูรีเทน ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ แล้วศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติ ทางกายภาพ สมบัติการยึดติด และสมบัติทางความร้อนของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ โดยในการศึกษาสามารถแบ่งการทดลองออกได้เป็น 5 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาปริมาณหมู่ epoxide ของ epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วยเทคนิค NMR ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ในตอนต่อไป

ส่วนที่ 2 ศึกษาการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) จาก ESBO และ CO<sub>2</sub> โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ Zinc glutarate (ZnGA) และ Tetrabutylammonium bromide (TBAB) ที่อุณหภูมิ 140 °C ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 bar เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ในเครื่อง High pressure reactor และศึกษาคำนวณหาปริมาณ หมู่ cyclic carbonate

ส่วนที่ 3 ศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ amino silane ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ 3-aminopropyltriethoxysilane(U1) และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (U2) โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ THF และ DMF และศึกษาผลการสังเคราะห์ polyurethane - lignin alkali

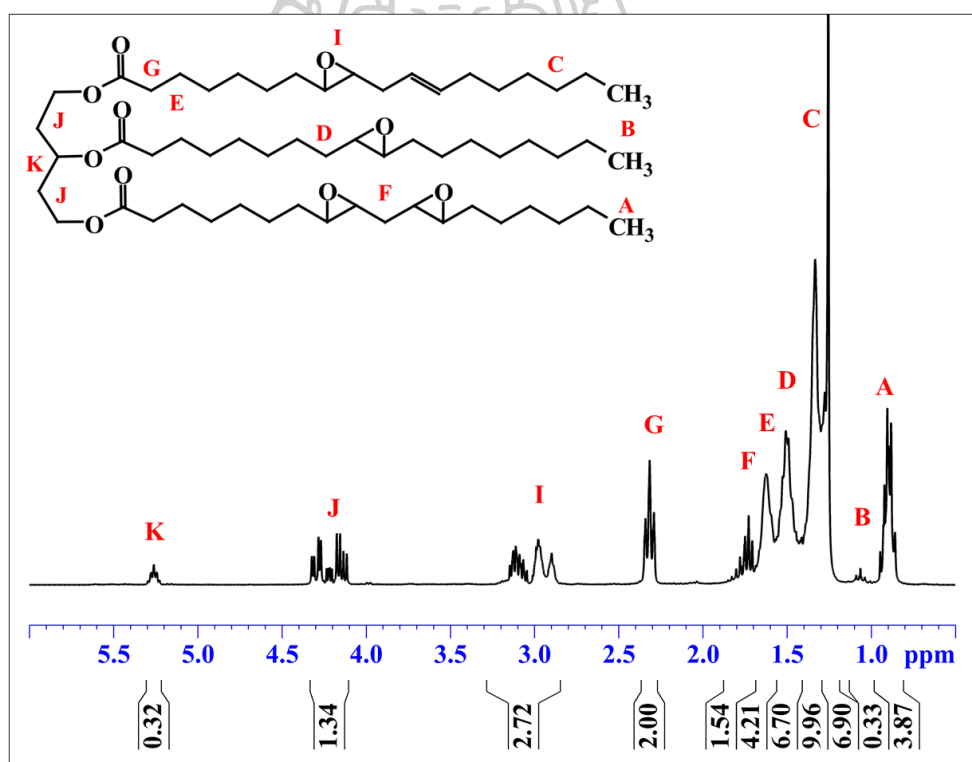
ส่วนที่ 4 ศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ Diethylenetriamine (U3) โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ THF และ DMF และศึกษาผลการสังเคราะห์ polyurethane - lignin alkali ที่ส่งผลต่อสมบัติการยึดติด

ส่วนที่ 5 ศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน ด้วยเครื่อง accelerated weathering ตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยใน 1 cycle จะทำการฉาย UVA เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และอยู่ภายใต้ condensation condition เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยทำการทดสอบ

ทั้งหมดเป็นเวลา 10 วัน (240 ชั่วโมง) แล้วนำมาทดสอบสมบัติการยึดติดด้วยเทคนิค T-peel ตามมาตรฐาน ASTM D1876

#### 4.1 ผลการศึกษาปริมาณหมู่ epoxide ของ epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ ESBO โดยใช้ เทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  เมื่อพิจารณา  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ดังรูปที่ 4.1 ซึ่งสามารถอธิบายตำแหน่งของ chemical shift ได้ดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่า chemical shift ที่ตำแหน่งต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ และสามารถคำนวณหาปริมาณหมู่ epoxide จากพื้นที่ใต้ peak ของ หมู่ epoxide ที่ตำแหน่ง  $\delta_{\text{I}} = 2.85\text{-}3.25$  ppm และตำแหน่ง  $\delta_{\text{K}} = 5.25$  ppm ตามสมการที่ 1 พบว่า ESBO 1 mol จะมีหมู่ epoxide 4.25 mol ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณหาปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 4.1  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ ESBO

ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่ง chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ NMR ของ epoxidized soybean oil (ESBO)

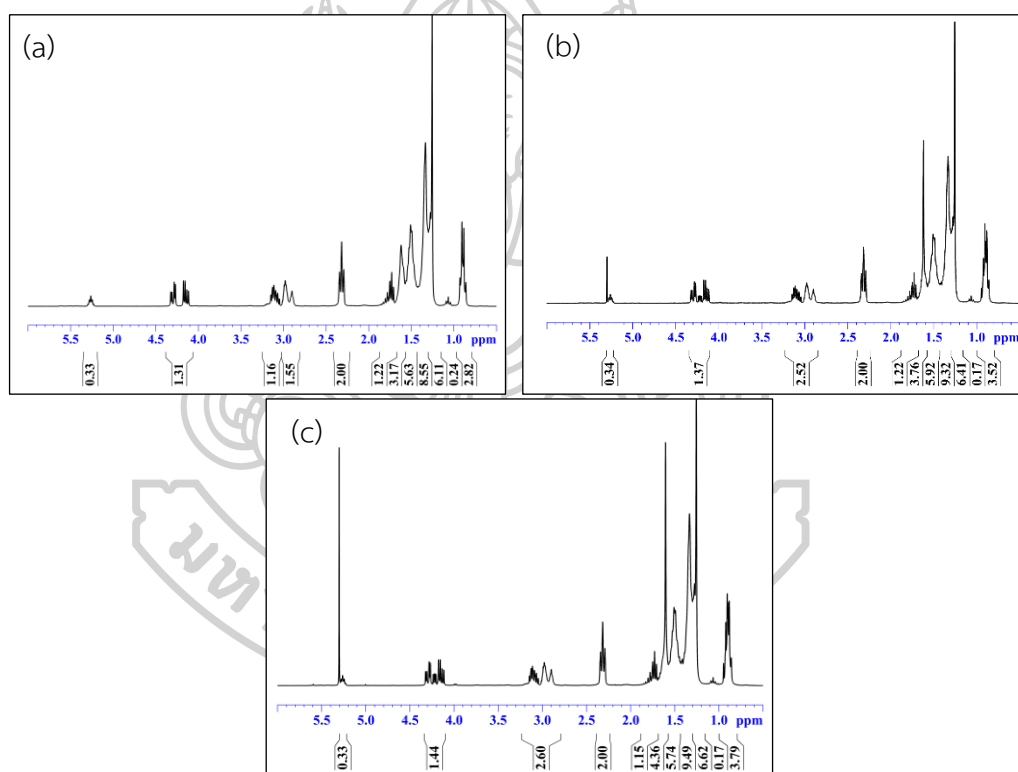
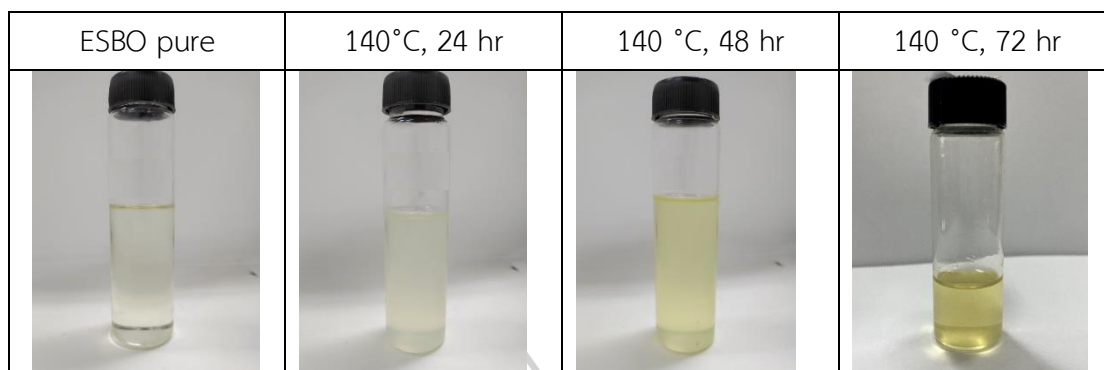
ตำแหน่งในรูป 4.1	ตำแหน่ง chemical shift $\delta$ (ppm)	ตำแหน่งของโปรตอน
A	0.85 - 0.95	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
B	1.00 - 1.10	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
C	1.20 - 1.40	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -
D	1.40 - 1.54	-CH <sub>2</sub> -CHOCH-CH <sub>2</sub>
E	1.54 - 1.67	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-
F	1.67 - 1.90	-CHOCH-CH <sub>2</sub> -CHOCH-
G	2.15 - 2.45	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CO-O-
I	2.85 - 3.25	-CHOCH-
J	4.10 - 4.45	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -
K	5.25	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -

#### 4.2 ผลการสังเคราะห์ Carbonated soybean oil (CSBO) โดยใช้ Zinc Glutarate (ZnGA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) จาก epoxidized soybean oil ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) และใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 140 °C ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 bar เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ในเครื่อง High pressure reactor หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาในเวลาต่าง ๆ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว พบว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีเหลืองใสเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเทียบกับสีของ ESBO แสดงดังตารางที่ 4.2



ตารางที่ 4.2 แสดง Epoxidized soybean oil ที่ผ่านการสังเคราะห์ในสภาวะต่าง ๆ

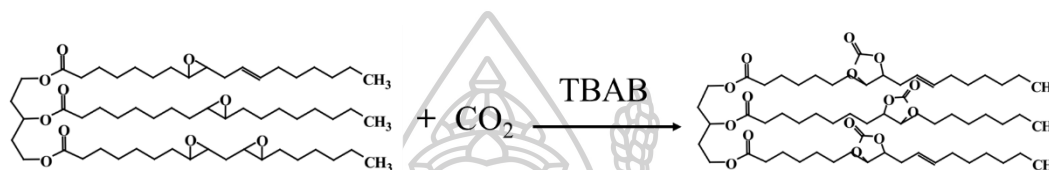


รูปที่ 4.2 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ ระหว่าง ESBO กับ  $\text{CO}_2$  ที่ อุณหภูมิ  $140^\circ\text{C}$  ความดัน 70 bar เป็นเวลา (a) 24, (b) 48 และ (c) 72 ชั่วโมง ตามลำดับ

เมื่อพิจารณาจาก  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ดังรูปที่ 4.2 พบ peak เหมือนกับ ESBO ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์ carbonated soybean oil โดยใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากไม่พบ peak ของ cyclic carbonate

### 4.3 ผลการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) โดยใช้ tetrabutylammonium bromide (TBAB) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) จาก epoxidized soybean oil ทำปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) และใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ  $140\text{ }^\circ\text{C}$  ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 bar เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ในเครื่อง High pressure reactor หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาในเวลาต่าง ๆ พบว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาล แสดงดังตารางที่ 4.3 และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO)

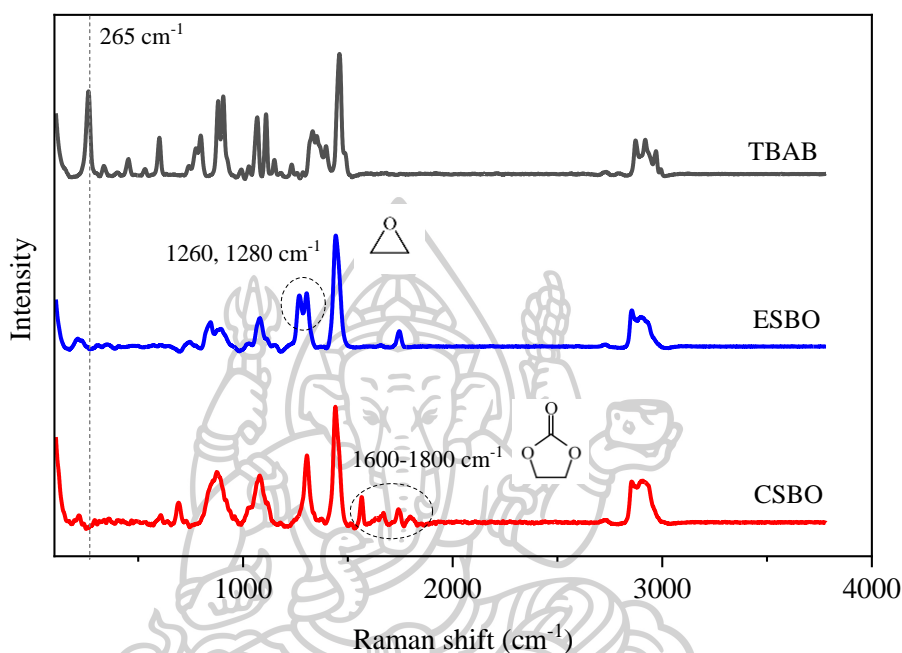
ตารางที่ 4.3 แสดงลักษณะทางกายภาพ ของ carbonated soybean oil ที่ผ่านการสังเคราะห์เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง

ESBO pure	$140\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 hr	$140\text{ }^\circ\text{C}$ , 48 hr	$140\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 hr

#### 4.3.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ carbonated soybean oil (CSBO) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค RAMAN spectroscopy

จากการนำ CSBO ที่ทำสังเคราะห์เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และผ่านการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกโดยใช้ ethyl acetate และน้ำกลั่นแล้ว นำมาทดสอบด้วยเทคนิค RAMAN spectroscopy เทียบกับ TBAB และ ESBO ดังรูปที่ 4.4 พบว่า RAMAN spectrum ของ CSBO ที่ผ่านการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกแล้ว พบพีก  $\text{C}=\text{O}$  cyclic carbonate ที่  $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  แต่ไม่พบ peak  $\text{C}-\text{C}$  Aliphatic chain ที่  $265\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak เอกลักษณ์ของ TBAB และไม่พบพีก  $\text{C}-\text{O}$  ของ epoxide ที่  $1260$  และ  $1280\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Moritz Bahr และ Rolf Mulhaupt [12] และ

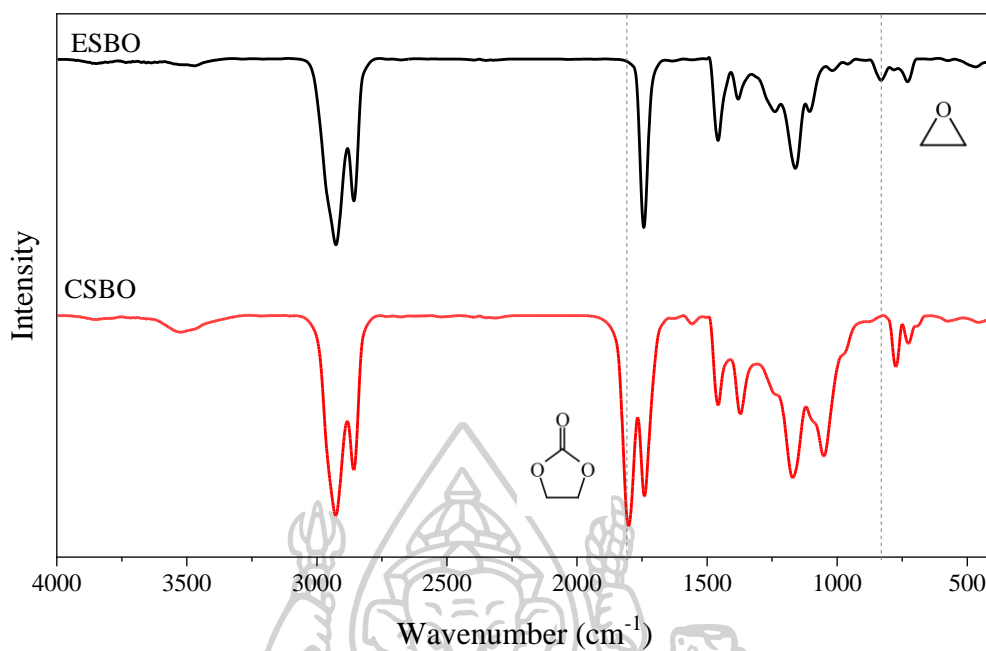
งานวิจัยของ Albert Lee และ Yulin Deng [13] ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่า สามารถสังเคราะห์ CSBO และสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก CSBO ได้ และทำการยืนยันอีกครั้งในการทดสอบ FTIR และ  $^1\text{H-NMR}$  ต่อไป



รูปที่ 4.4 แสดง RAMAN spectra ของ TBAB, ESBO และ CSBO ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง

#### 4.3.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ carbonated soybean oil (CSBO) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR)

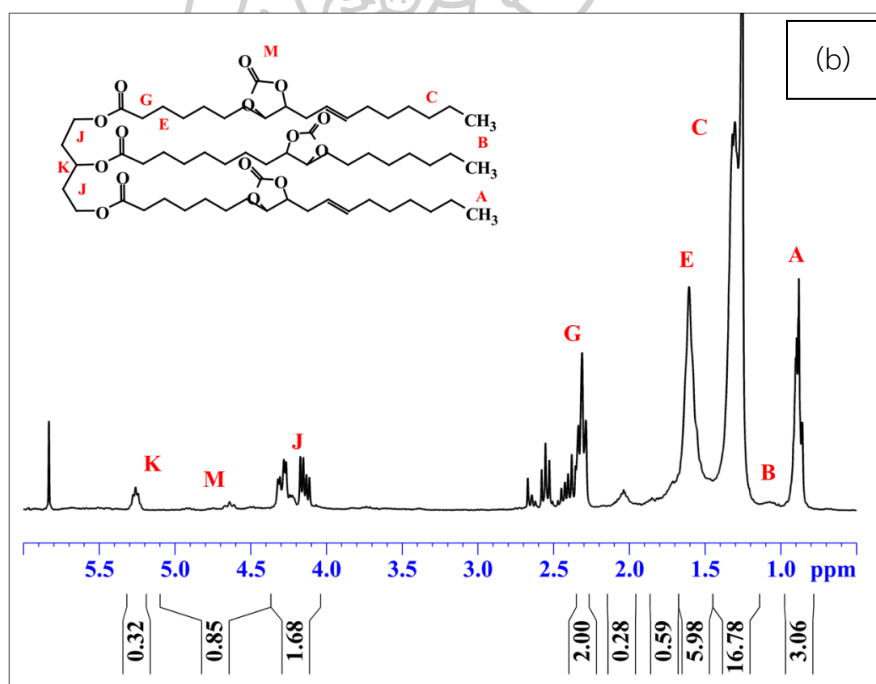
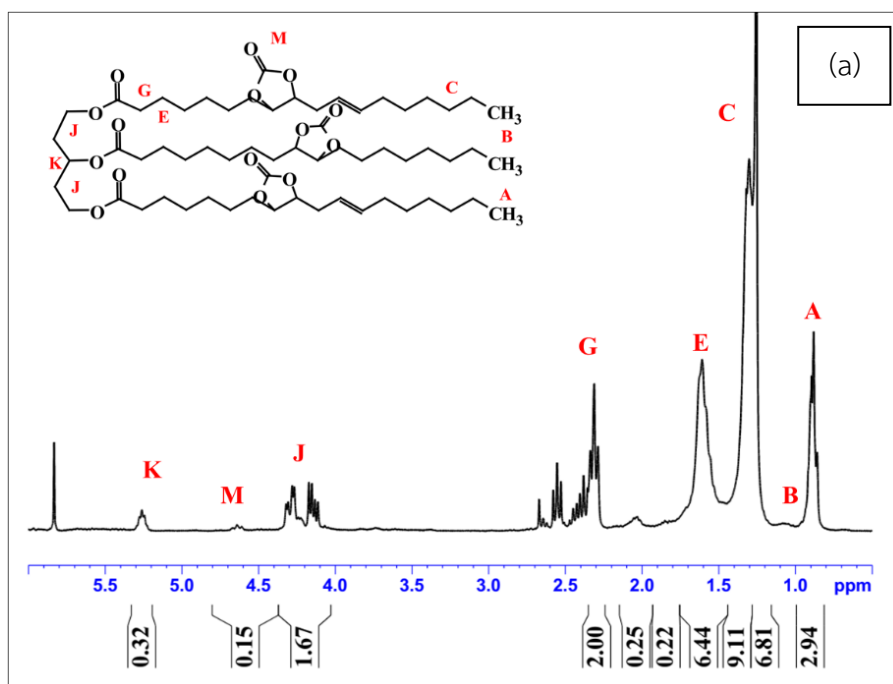
จากการทดสอบ CSBO ด้วยเทคนิค FTIR เมื่อพิจารณา FTIR Spectra ของ CSBO เปรียบเทียบกับ ESBO ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบ peak ของ C=O stretching ที่ 1802 cm<sup>-1</sup> และไม่พบ peak ของ C-O ที่ 831 cm<sup>-1</sup> เป็น peak เอกลักษณ์ของหมู่ epoxide แสดงให้เห็นว่าหมู่ epoxide ของ ESBO สามารถเกิดปฏิกิริยากับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ได้ผลิตภัณฑ์เป็น carbonated soybean oil ซึ่งจะยืนยันอีกครั้งในการทดสอบด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

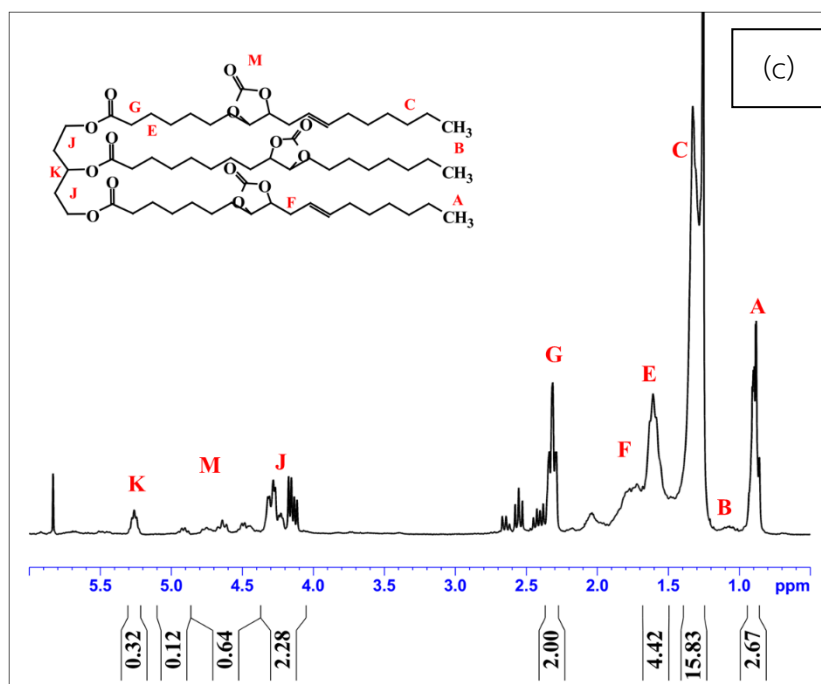


รูปที่ 4.5 FTIR Spectra ของ ESBO และ CSBO ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง

#### 4.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างและ %yield ของ carbonated soybean oil ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค Nuclear magnetic resonance (NMR)

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของ CSBO ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  โดยในการทดสอบใช้สารตัวอย่างปริมาณ 3-5 มิลลิกรัมและสารละลายที่ใช้คือ deuterated chloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) เมื่อพิจารณา  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ที่ได้จากการทดสอบ CSBO ที่สังเคราะห์ได้ในเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ พบว่า ค่า chemical shift ที่ตำแหน่งต่าง ๆ แสดงดังในรูปที่ 4.6 ซึ่งสามารถอธิบายตำแหน่งของ chemical shift ได้ดังตารางที่ 4.4





รูปที่ 4.6 แสดง  $^1\text{H-NMR}$  spectrum ของ สารที่ได้จากการสังเคราะห์ ระหว่าง ESBO กับ  $\text{CO}_2$  ที่ อุณหภูมิ  $140^\circ\text{C}$  เป็นเวลา (a) 24, (b) 48 และ (c) 72 ชั่วโมง ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่ง chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ NMR ของ carbonated soybean oil (CSBO)

ตำแหน่งในรูป 4.1	ตำแหน่ง chemical shift : $\delta$ (ppm)	ตำแหน่งของโปรตอน
A	0.85 - 0.95	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
B	1.00 - 1.10	$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
C	1.20 - 1.40	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
E	1.54 - 1.67	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$
G	2.15 - 2.45	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-$
I	2.85 - 3.25	$-\text{CHOCH}-$
J	4.10 - 4.45	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$
M	4.45 - 5.10	Cyclic carbonate group
K	5.25	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$

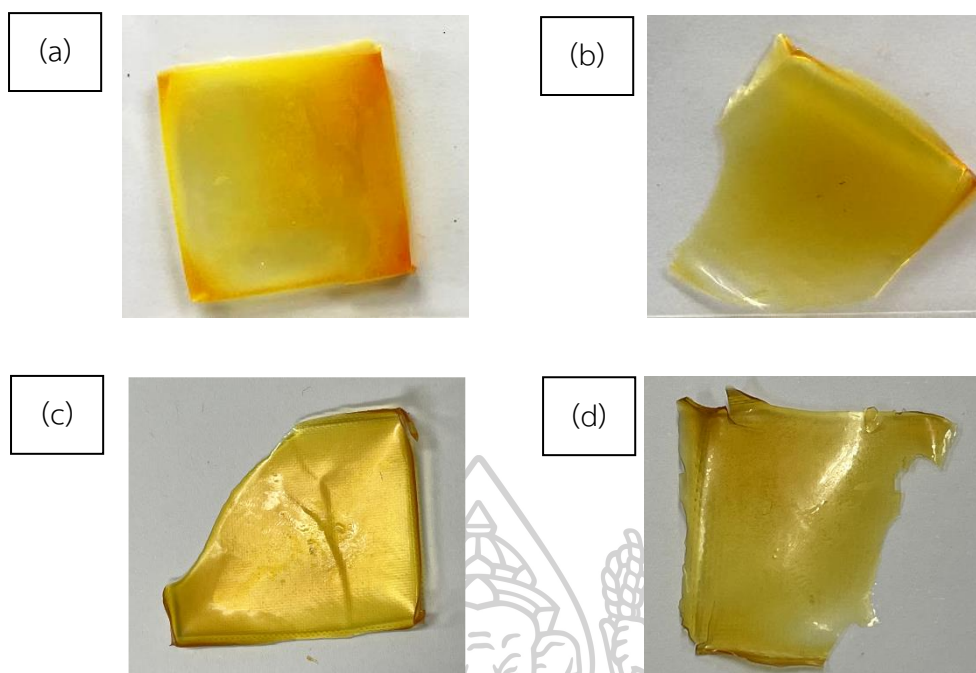
ซึ่งจากผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ CSBO ด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  พบว่า CSBO ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24, 48 และ 72 ชั่วโมง พบตำแหน่งของ Chemical shift ที่ตำแหน่งต่าง ๆ เหมือนกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งพบ chemical shift ของ cyclic carbonate ที่  $\delta_M = 4.45\text{-}5.10$  ppm และไม่พบ chemical shift ของ epoxide  $\delta_I = 2.85\text{-}3.25$  ppm แสดงว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ CSBO

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค NMR สามารถคำนวณหา %yield ของ cyclic carbonate ที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ จากพื้นที่ที่ได้พีคได้ พบว่าปริมาณของ cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้ คือ 0.75, 1.86 และ 2.66 mol ตามสมการที่ 2 ซึ่งสามารถคิดเป็น % yield ได้ตามสมการที่ 3 เท่ากับ 17.65, 43.75 และ 62.59% ตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 24, 48 และ 72 ชั่วโมงตามลำดับ ดังนั้นผู้ทำวิจัยจึงได้เลือกใช้ CSBO ที่มี % yield ของ cyclic carbonate ที่มากที่สุด นั่นคือการสังเคราะห์ที่เวลา 72 ชั่วโมง ไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนในตอนต่อไป

#### 4.4 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ amino silane

จากการสังเคราะห์ polyurethane โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง carbonated soybean oil กับ amino silane 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ (3-aminopropyl) triethoxysilane (U1) กับ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane (U2) ในอัตราส่วนระหว่างหมู่  $\text{NH}_2$  กับ cyclic carbonate เป็น 1 : 1 mol ในตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ THF และ DMF ที่อุณหภูมิ  $70^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งหลังจากที่อบไล่ตัวทำละลายแล้ว พบว่า U1THF U1DMF U2THF และ U2DMF มีลักษณะเป็นฟิล์ม เปราะ สีเหลืองใส เหมือนกันทั้งหมด แสดงดังรูปที่ 4.7

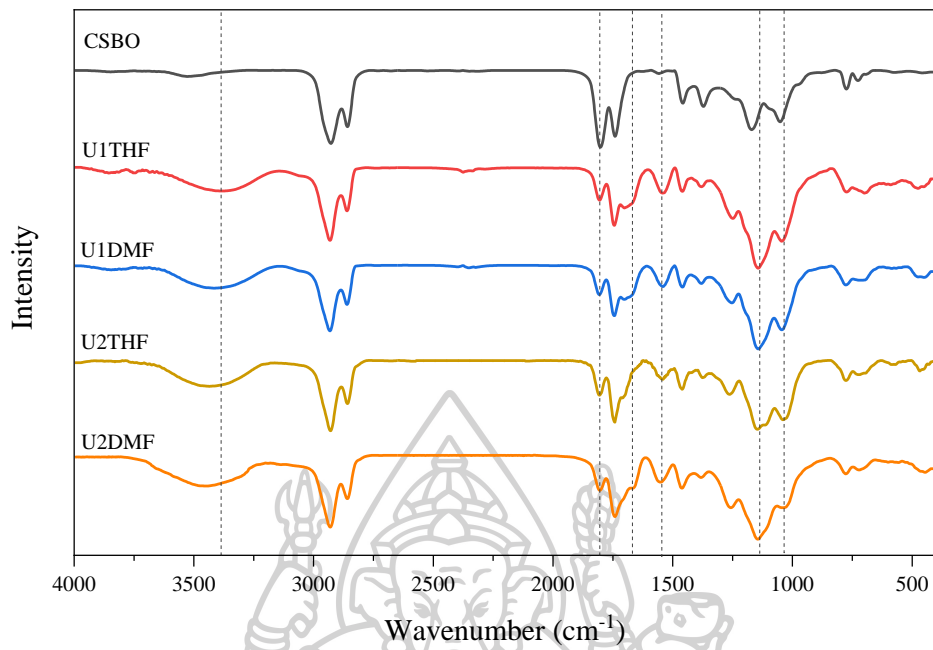




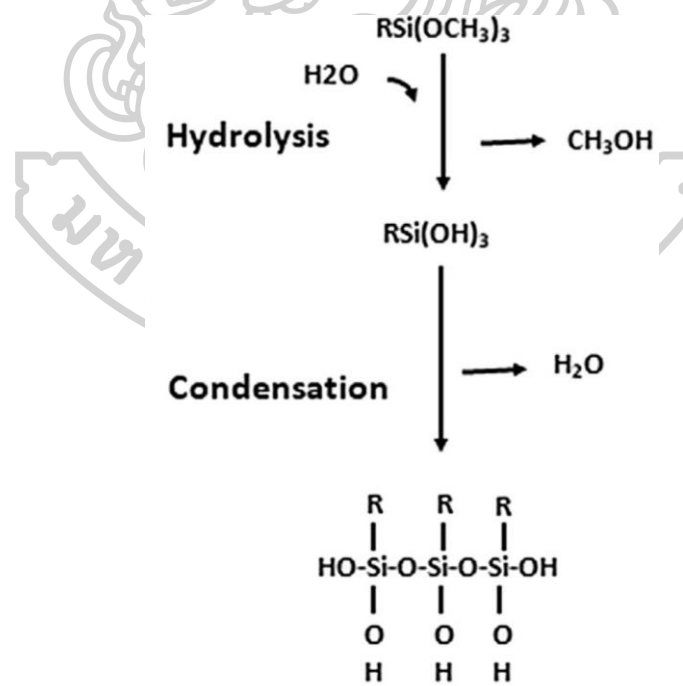
รูปที่ 4.7 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U1THF (b) U1DMF (c) U2THF และ (d) U2DMF

#### 4.4.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ polyurethane ด้วยเทคนิค Fourier transform infrared (FTIR)

จากผลการทดสอบ FTIR ของทั้ง 4 ตัวอย่าง คือ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF เทียบกับ CSBO แสดงดังรูปที่ 4.8 พบ peak ที่สำคัญ ดังนี้ peak ของ C=O stretching ที่  $1660 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ , peak ของ C-N stretching ที่  $1550-1580 \text{ cm}^{-1}$  และ peak ของ N-H stretching ที่  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งทั้งหมดคือ peak เอกลักษณ์ของ urethane linkage และพบว่า peak C=O stretching ที่  $1800 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak เอกลักษณ์ของ cyclic carbonate มี Intensity ที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หมู่  $\text{NH}_2$  เกิดปฏิกิริยากับ cyclic carbonate และทำให้เกิดเป็น urethane linkage โดยผ่านปฏิกิริยา ring opening อีกทั้งยังพบ peak Si-O-Si stretching ที่  $1143 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1037 \text{ cm}^{-1}$  เนื่องจากมีความชื้นในปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา hydrolysis ของ (3-Aminopropyl) triethoxysilane และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane ร่วมด้วยจึงทำให้เกิดเปลี่ยนหมู่จาก  $\text{OCH}_2$  และ  $\text{OCH}_3$  เป็น Si-OH ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา self-condensation ระหว่าง Si-OH เป็นโครงสร้าง siloxane ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของงานวิจัยของ Albert Lee และ Yulin Deng [13] จึงส่งผลให้ชิ้นงาน U1THF U1DMF U2THF และ U2DMF มีลักษณะเป็นฟิล์มได้ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยา แสดงรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.8 แสดง FTIR spectra ของ CSBO, U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF



รูปที่ 4.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยา self-condensation ระหว่าง Si-OH ของ silane [21]

#### 4.4.2 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE

เมื่อนำ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 0.1 g ทาลงบนฟิล์ม cellophane และ LDPE แล้วอบในตู้อบเพื่อไล่ตัวทำละลาย เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทดสอบ T-peel test ตามมาตรฐาน ASTM D 1876 ซึ่งพบว่า U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF กาวทั้ง 4 ชนิดนี้มีลักษณะแห้ง และเมื่อนำปลายนิ้วสัมผัสไม่มีกาวติดปลายนิ้ว และค่า T-peel force แสดงดังตารางที่ 4.5

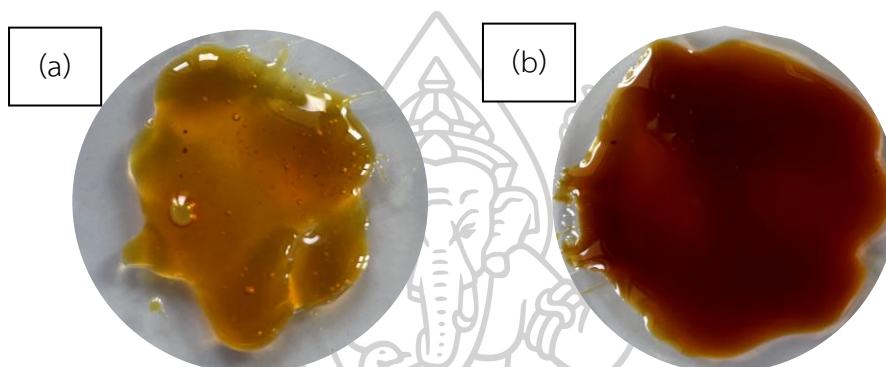
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติด ของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE

ชิ้นงาน	Substate	T-peel force (N)		
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
U1THF	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
U1DMF	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
U2THF	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
U2DMF	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด

จากการสังเคราะห์ polyurethane จาก CSBO และ amino silane พบว่า ลักษณะทางกายภาพของสารไม่เหมาะกับการนำไปใช้เป็นกาว จริงได้มีการเปลี่ยนสารจาก amino silane ไปเป็น Diethylene triamine ซึ่งจะทำให้การศึกษาในตอนต่อไป

#### 4.5 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ diethylene triamine

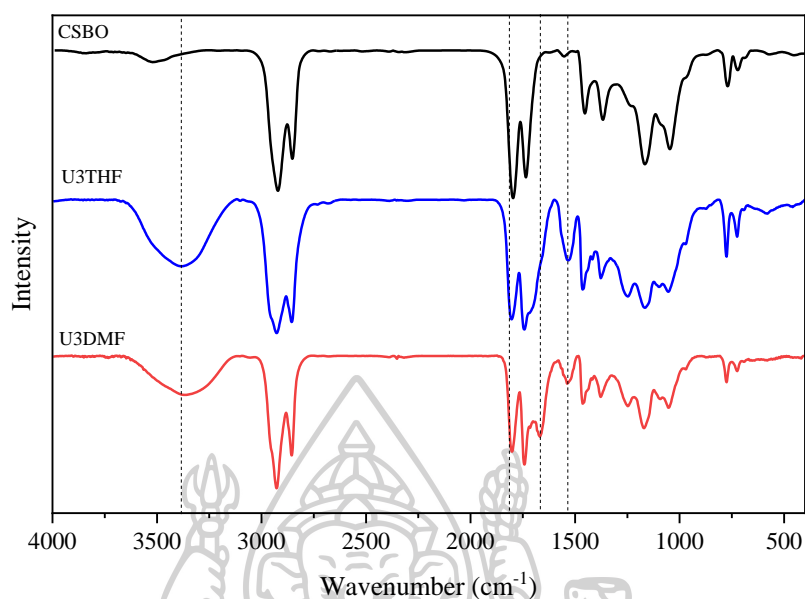
จากการสังเคราะห์ polyurethane โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง carbonated soybean oil กับ Diethylene triamine (U3) ในอัตราส่วนระหว่างหมู่  $\text{NH}_2$  กับ cyclic carbonate เป็น 1 : 1 mol ในตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ THF และ DMF ที่อุณหภูมิ  $70\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งหลังจากที่อบไล่ตัวทำละลายแล้ว พบว่า U3THF และ U3DMF มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีเหลืองเข้ม แสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U3THF และ (b) U3DMF

##### 4.5.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ Polyurethane ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR)

จากผลการทดสอบ FTIR ของ U3THF และ U3DMF เทียบกับ CSBO แสดงดังรูปที่ 4.11 พบ peak ที่สำคัญ ดังนี้ peak ของ C=O stretching ที่  $1660 - 1700\text{ cm}^{-1}$ , peak ของ C-N stretching ที่  $1550 - 1580\text{ cm}^{-1}$  และ peak ของ N-H stretching ที่  $3400\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งทั้งหมดคือ peak เอกลักษณ์ของ urethane linkage และพบว่า peak C=O stretching ที่  $1800\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak เอกลักษณ์ของ cyclic carbonate มี Intensity ที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า หมู่  $\text{NH}_2$  เกิดปฏิกิริยากับ cyclic carbonate และทำให้เกิดเป็น urethane linkage โดยผ่านปฏิกิริยา ring opening



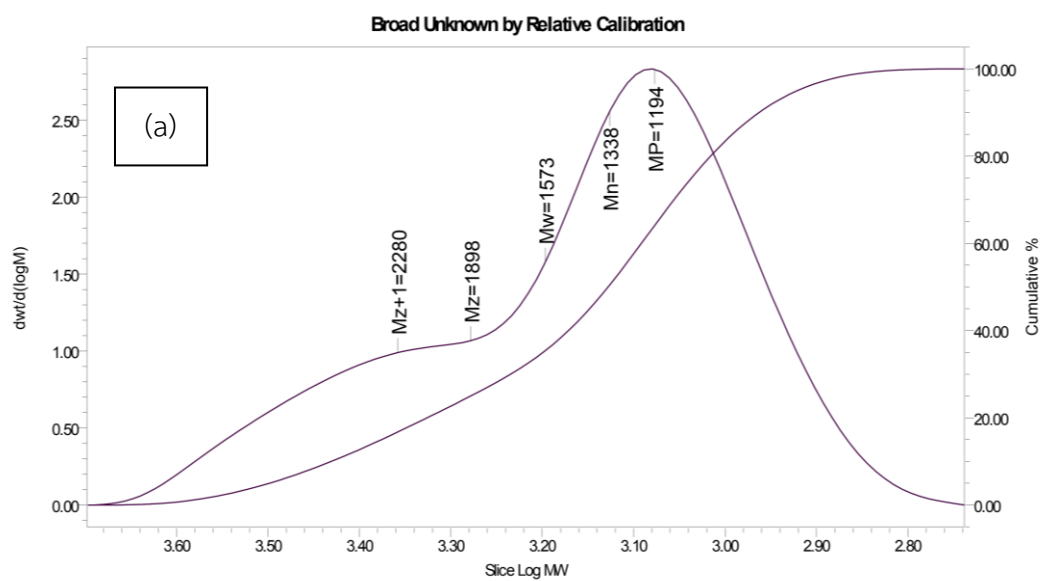
รูปที่ 4.11 แสดง FTIR spectra ของ CSBO, U3THF และ U3DMF

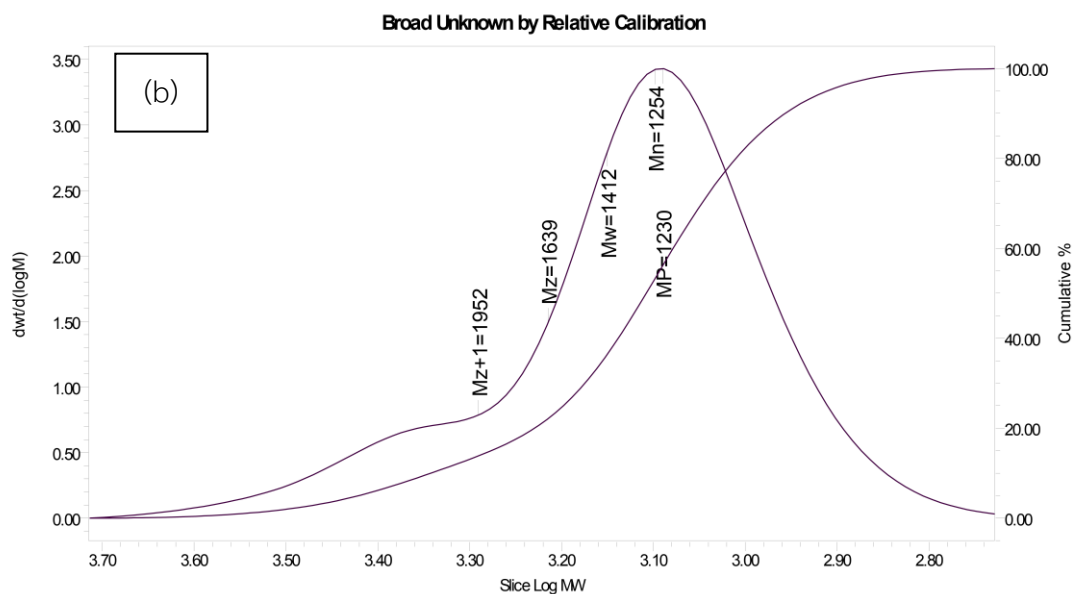
#### 4.5.2 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U3THF และ U3DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE

นำ U3THF และ U3DMF ที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 0.1 g ทาลงบนฟิล์ม cellophane และ LDPE แล้วอบในตู้อบ เพื่อไล่ตัวทำละลาย เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 70 °C สำหรับชิ้นงาน U3THF และที่อุณหภูมิ 90 °C สำหรับชิ้นงาน U3DMF จากนั้นนำมาทดสอบ T-peel test ตามมาตรฐาน ASTM D1876 ซึ่งพบว่า ฟิล์มที่ทำด้วยกาว U3THF มีค่า T-peel force สูงกว่า U3DMF ทั้งเวลาในการอบ 1, 2 และ 3 ชั่วโมงดังตารางที่ 4.6 เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับผลทดสอบ GPC ดังแสดงในรูปที่ 4.12 จะเห็นได้ว่า U3THF มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 1573 g/mol และมีบางโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 2280 g/mol ซึ่งแสดงให้เห็นว่า diethylenetriamine ที่เติมลงไปสามารถเกิดเป็น urethane linkage ได้ทั้ง 1 และ 2 ตำแหน่ง ตรง NH<sub>2</sub> ที่อยู่ปลายของโมเลกุล ซึ่งสอดคล้องกับผลการวัดความหนืดด้วย ubbelohde viscometer ที่แสดงดังตารางที่ 4.7 พบว่า U3THF มีค่า Intrinsic viscosity ที่สูงกว่า ESBO และ CSBO ส่วน U3DMF มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 1412 g/mol และพบว่า U3DMF ก็มีบางโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 2000 g/mol ที่เกิด urethane linkage ทั้ง 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกับ U3THF แต่มีจำนวนน้อยกว่า ดังนั้น กาว U3THF ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าจึง มีค่า T-peel force ในการลอกชิ้นงานมากกว่า

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติด ของ U3THF และ U3DMF สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE

ชิ้นงาน	Substate	T-peel force (N)		
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
U3THF	LDPE	0.48	0.69	0.84
	Cellophane	0.53	0.74	0.91
U3DMF	LDPE	0.22	0.25	0.33
	Cellophane	0.25	0.28	0.38





รูปที่ 4.12 น้ำหนักโมเลกุลของ (a)U3THF และ (b)U3DMF ด้วยเทคนิค GPC

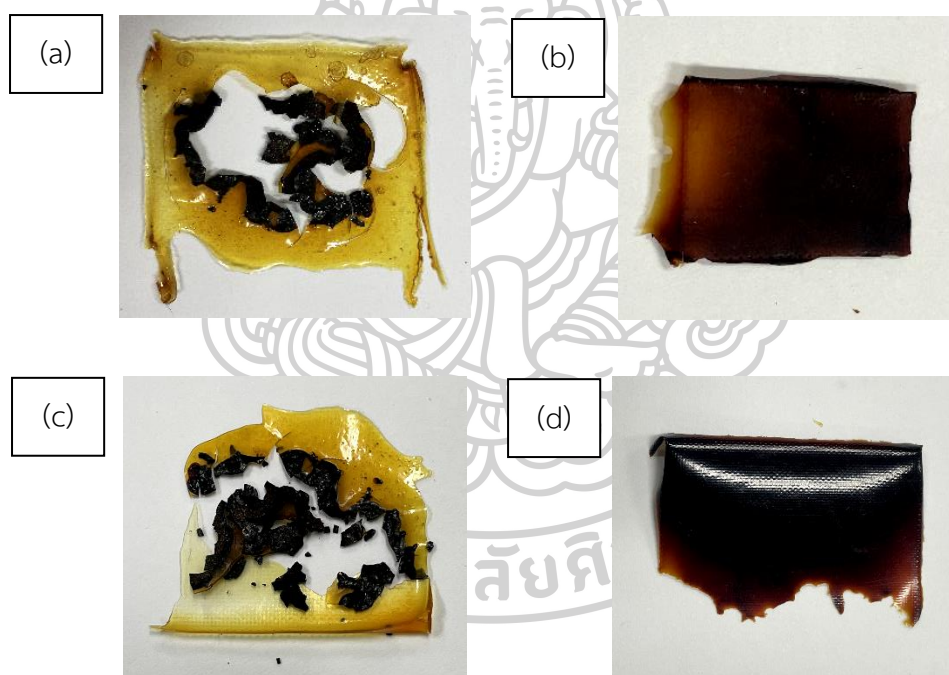
ตารางที่ 4.7 แสดงค่า intrinsic viscosity ที่วัดจาก Ubbelohde viscometer

sample	Conc.(g/dL)	reduce viscosity	intrinsic viscosity (dL/g)
ESBO	1.0588	0.0157	0.0096
	2.1012	0.0189	
	3.1472	0.0264	
CSBO	1.0128	0.0231	0.0172
	2.0900	0.0277	
	3.1192	0.0346	
U3THF	0.9593	0.0755	0.0727
	1.9293	0.1010	
	3.1800	0.0972	



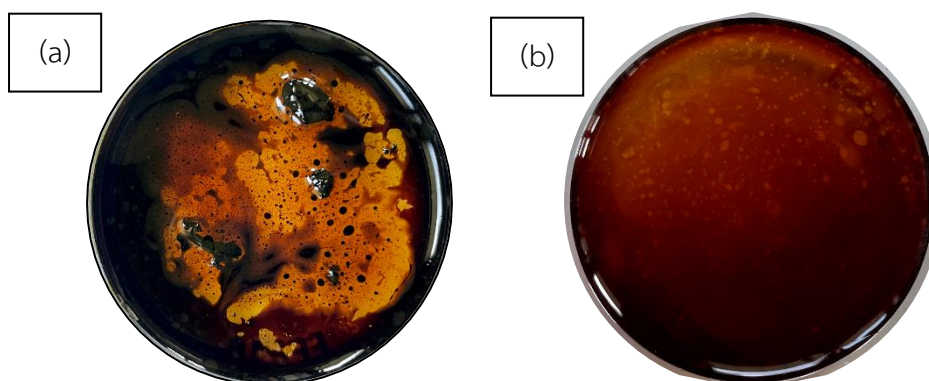
#### 4.6 ผลการศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane - lignin

ผู้วิจัยได้ศึกษาการเติม lignin alkali เนื่องจากคาดว่าจะการเพิ่มปริมาณ lignin alkali สามารถเพิ่มปริมาณวัสดุฐานชีวภาพ และเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้กับ polyurethane - lignin ได้ เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง พบว่า U1THF - lignin และ U2THF - lignin เป็นของเหลวสีน้ำตาลที่มีการแยกเป็น 2 ชั้น ชั้นล่างมีสีน้ำตาลเข้มกว่าชั้นบน จากนั้นนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงแล้ว พบว่าชิ้นงาน U1THF - lignin และ U2THF - lignin มีลักษณะแยกเฟสกัน ระหว่าง lignin กับ polyurethane ที่มีสีเหลือง แสดงดังรูปที่ 4.13 ส่วนเมื่อเติม lignin alkaline ลงใน U1DMF และ U2DMF เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95°C เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ชิ้นงาน U1DMF-lignin และ U2DMF - lignin มีลักษณะเป็นฟิล์มและเนื้อเดียวกัน สีน้ำตาล แสดงให้เห็นว่า ตัวทำละลาย DMF เป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมกว่าตัวทำละลาย THF



รูปที่ 4.13 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a)U1THF - lignin (b)U1DMF - lignin (c)U2THF - lignin และ (d)U2DMF - lignin

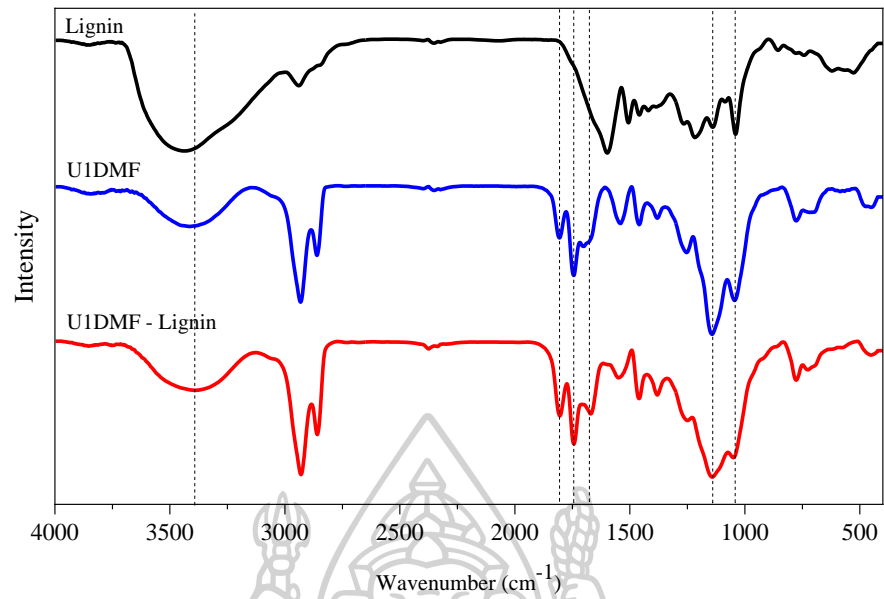
ผลการสังเคราะห์ U3THF - lignin และ U3DMF - lignin พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด เหมือนกับ U3THF และ U3DMF แต่ U3THF - lignin มีลักษณะแยกเฟสกัน ระหว่าง lignin กับ U3THF เช่นเดียวกับ U1THF - lignin และ U2THF - lignin ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ตัวทำละลาย DMF ก็ยังคงเหมาะสมกับ lignin alkali มากกว่า ตัวทำละลาย THF



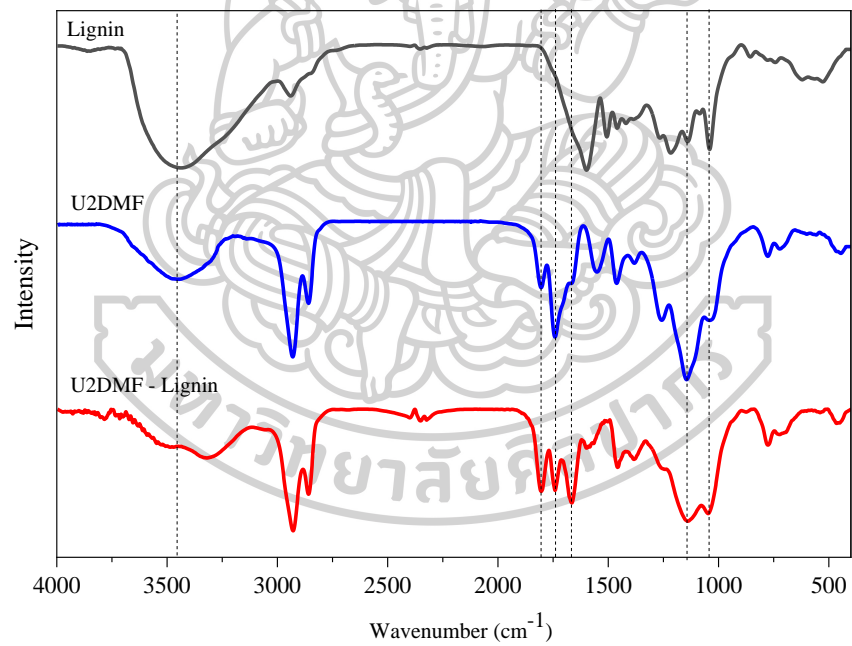
รูปที่ 4.14 แสดงลักษณะทางกายภาพของ (a) U3THF-lignin และ (b) U-DMF-lignin

#### 4.6.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของ polyurethane - lignin ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared (FTIR)

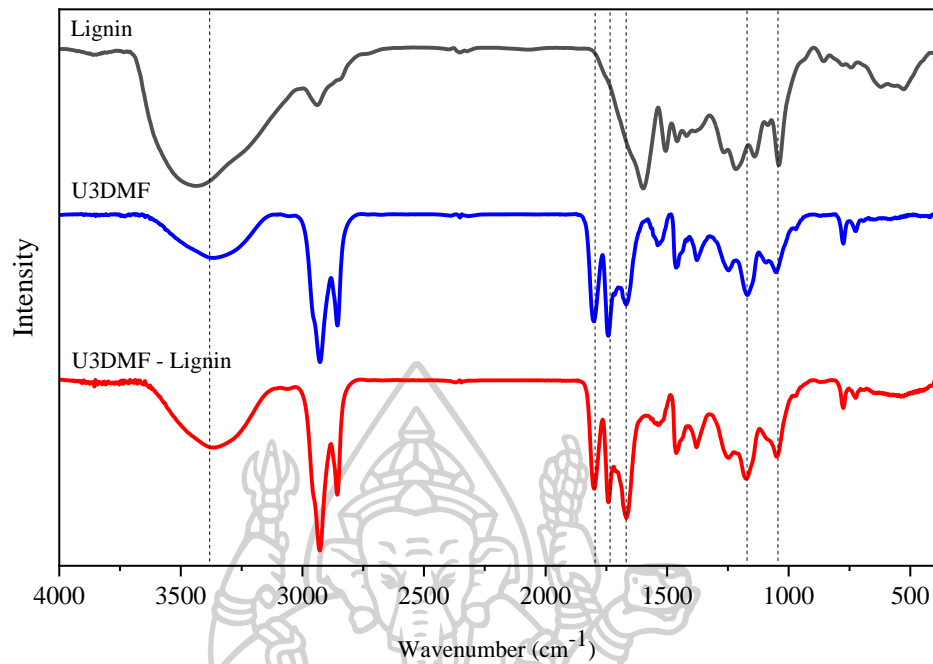
จากผลการทดสอบ FTIR ของ polyurethane - lignin ทั้ง 3 ตัวอย่าง คือ U1DMF - lignin, U2DMF - lignin และ U3DMF - lignin แสดงดังรูปที่ 4.15, รูปที่ 4.16 และ รูปที่ 4.17 ตามลำดับ พบว่า U1DMF - lignin, U2DMF - lignin และ U3DMF - lignin พบ peak ที่สอดคล้องกับ U1DMF U2DMF และ U3DMF คือ peak ของ C=O stretching ที่  $1660 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ , peak ของ C-N stretching ที่  $1550 - 1580 \text{ cm}^{-1}$  และ peak ของ N-H stretching ที่  $3400 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งทั้งหมดคือ peak เอกลักษณ์ของ urethane linkage และพบว่า peak  $1700 \text{ cm}^{-1}$  ที่พบใน U1DMF และ U2DMF เกิดการ shift มาที่ตำแหน่ง  $1665 \text{ cm}^{-1}$  เนื่องจากเกิดการรวมพีคกับ peak ของ C=C aromatic lignin ที่ประมาณ  $1600 \text{ cm}^{-1}$



รูปที่ 4.15 FTIR spectra ของ lignin alkali, U1DMF และ U1DMF - lignin

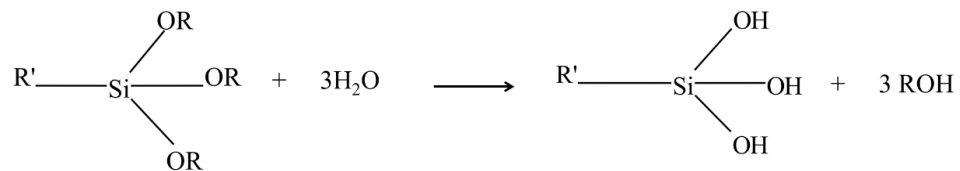


รูปที่ 4.16 FTIR spectra ของ lignin alkali, U2DMF และ U2DMF - lignin

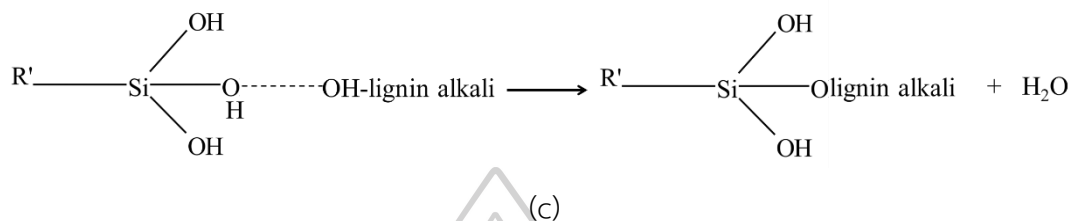
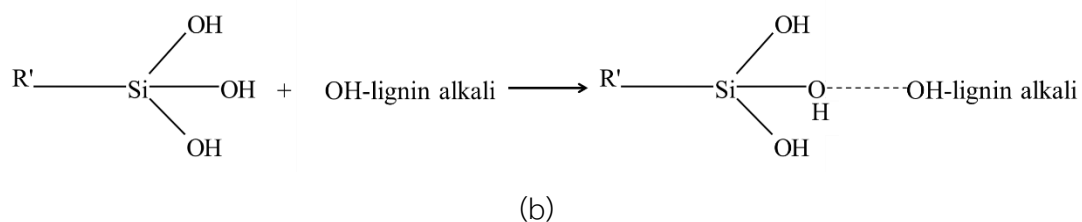


รูปที่ 4.17 FTIR spectra ของ lignin alkali, U3DMF และ U3DMF - lignin

ส่วนผลการทดสอบ FTIR ของ polyurethane - lignin ทั้ง 2 ตัวอย่าง U1DMF - lignin และ U2DMF - lignin ยังพบว่า peak ที่  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  มี Intensity ที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากมีน้ำ ในปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยา hydrolysis ของ (3-Aminopropyl)triethoxysilane และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane ทำให้เกิดเปลี่ยนหมู่จาก  $\text{OCH}_2$  และ  $\text{OCH}_3$  เป็น Si-OH จากนั้นเกิด H-bonding และเกิดพันธะ covalent กับ lignin alkali กลไกการปฏิกิริยาแสดง รูปที่ 4.18 แสดงว่า amino silane ทั้ง 2 ทำหน้าที่เป็น coupling agent ระหว่าง polyurethane กับ lignin ได้ ซึ่งจะยืนยันอีกครั้งในผลการทดสอบ TGA



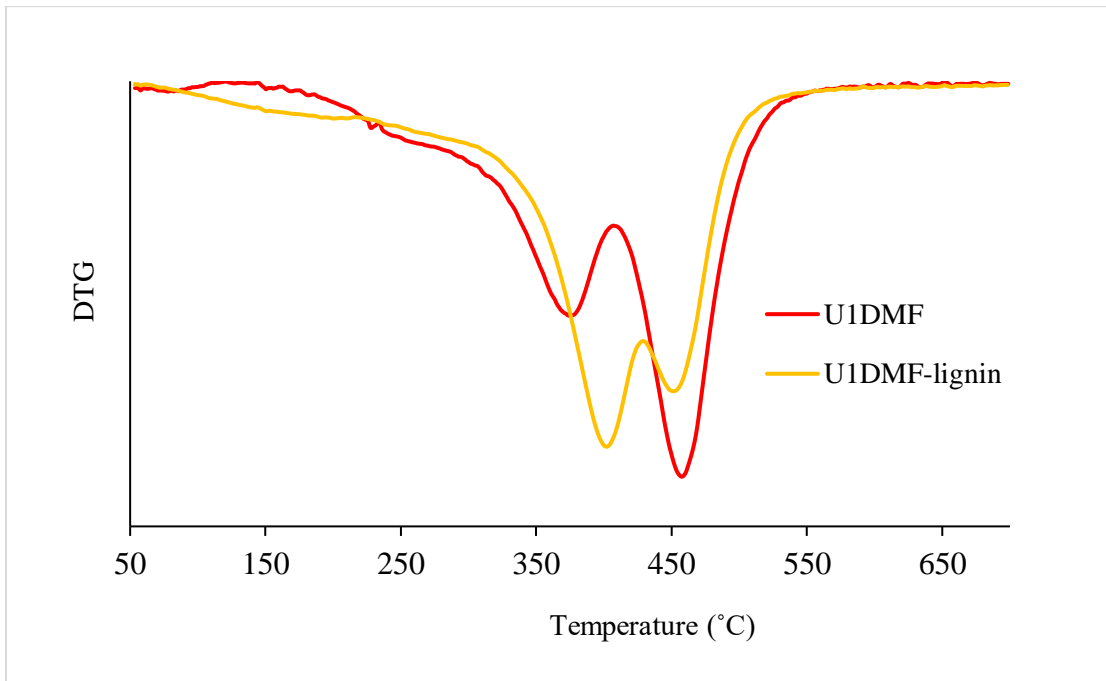
(a)



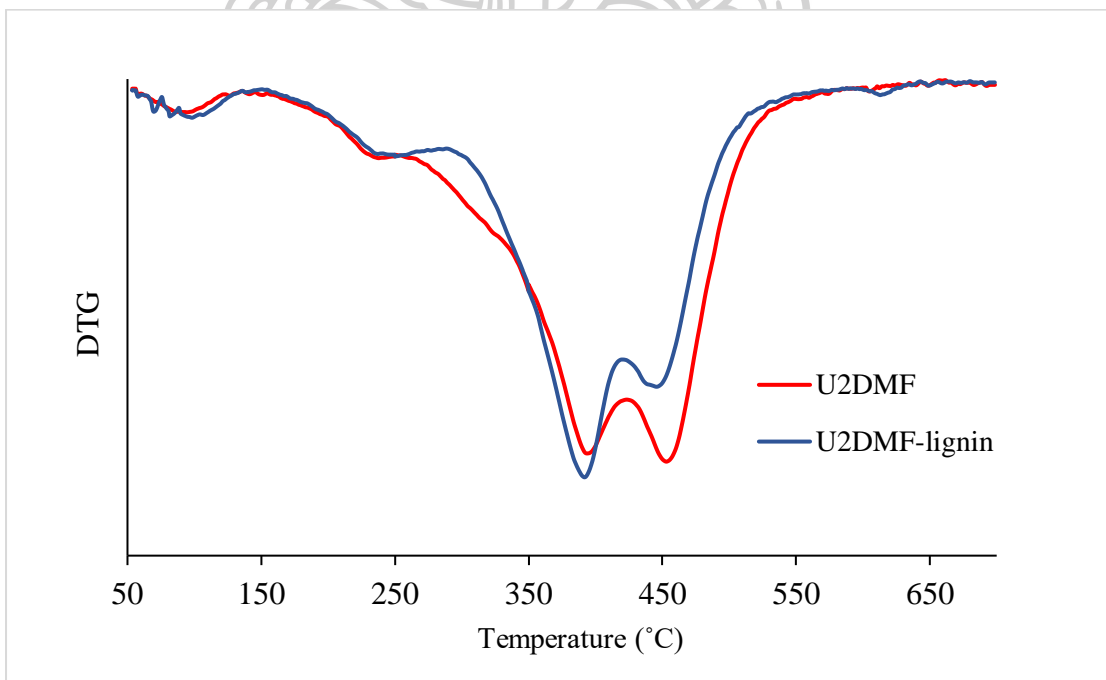
รูปที่ 4.18 กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง silane กับ lignin alkaline (a) ปฏิกิริยา hydrolysis (b) เกิดพันธะ hydrogen (c) เกิดพันธะ covalent [22]

#### 4.6.2 ผลการทดสอบการสลายตัวทางความร้อนของ polyurethane - lignin ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)

จากผลการทดสอบ TGA ดังรูปที่ 4.19 และรูปที่ 4.20 พบว่า การสลายตัวทางความร้อนของ U1DMF - lignin และ U2DMF - lignin พบการสลายตัว 3 ชั้นเช่นเดียวกับ การสลายตัวของ U1DMF และ U2DMF ตามลำดับ แต่ในขั้นที่ 2 U1DMF - lignin และ U2DMF - lignin จะเริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า U1DMF และ U2DMF ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า อาจมี lignin บางส่วนเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่ง Si-O ของ (3-aminopropyl) triethoxysilane และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane จึงส่งผลให้ในการสลายตัวขั้นที่ 2 เริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า U1DMF และ U2DMF แสดงว่า lignin alkali ที่เติมไปอาจเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลให้กับ polyurethane - lignin ได้



รูปที่ 4.19 DTG Thermogram ของ U1DMF และ U1DMF-lignin



รูปที่ 4.20 DTG Thermogram ของ lignin alkali, U2DMF และ U2DMF-lignin

#### 4.6.3 ผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ polyurethane-lignin สำหรับฟิล์ม cellophane และ LDPE

นำ U1DMF-lignin, U2DMF-lignin และ U3DMF-lignin ที่สังเคราะห์ได้ปริมาณ 0.1 g ทาลงบนฟิล์ม cellophane และ LDPE แล้วอบในตู้อบเพื่อไล่ตัวทำละลาย เป็นเวลา 1, 2 และ 3 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทดสอบ T-peel test ตามมาตรฐาน ASTM D 1876 มีค่า T-peel force แสดงดังตารางที่ 4.8 ซึ่งพบว่า U1DMF-lignin และ U2DMF-lignin จะมีลักษณะแห้ง ไม่เหนียวที่ผิวเหมือนกับ U1DMF และ U2DMF จึงไม่สามารถนำมาเป็นกาวได้ ส่วน U3THF-lignin มีค่า T-peel force ต่ำกว่า U3THF สำหรับทุกเวลาในการอบไล่ตัวทำละลาย และมีค่า T-peel force สูงสุดที่ 0.45 N และ 0.37 N บนฟิล์ม cellophane และ LDPE ตามลำดับ เนื่องจากในระหว่างการทดสอบจะมีทั้งบริเวณที่ฟิล์มสัมผัสกับ lignin และสัมผัสกับ polyurethane แต่บริเวณที่สัมผัสกับ lignin alkali จะไม่มีการยึดกันระหว่างฟิล์ม จึงส่งผลให้ค่า T-peel force มีคาลดลง และ U3DMF-lignin มีค่า T-peel force ต่ำกว่า U3DMF สำหรับทุกเวลาในการอบไล่ตัวทำละลาย และมีค่า T-peel force สูงสุดที่ 0.22 N และ 0.18 N บนฟิล์ม LDPE และ Cellophane ตามลำดับ

ตารางที่ 4.8 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U1DMF - lignin, U2DMF - lignin และ U3DMF - lignin สำหรับฟิล์ม LDPE และ cellophane

PU	Substate	T-peel force (N)		
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
U1DMF-lignin	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
U2DMF-lignin	LDPE	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
	Cellophane	ไม่ติด	ไม่ติด	ไม่ติด
U3THF-lignin	LDPE	0.22	0.27	0.37
	Cellophane	0.28	0.32	0.45
U3DMF-lignin	LDPE	0.15	0.15	0.18
	Cellophane	0.19	0.19	0.22

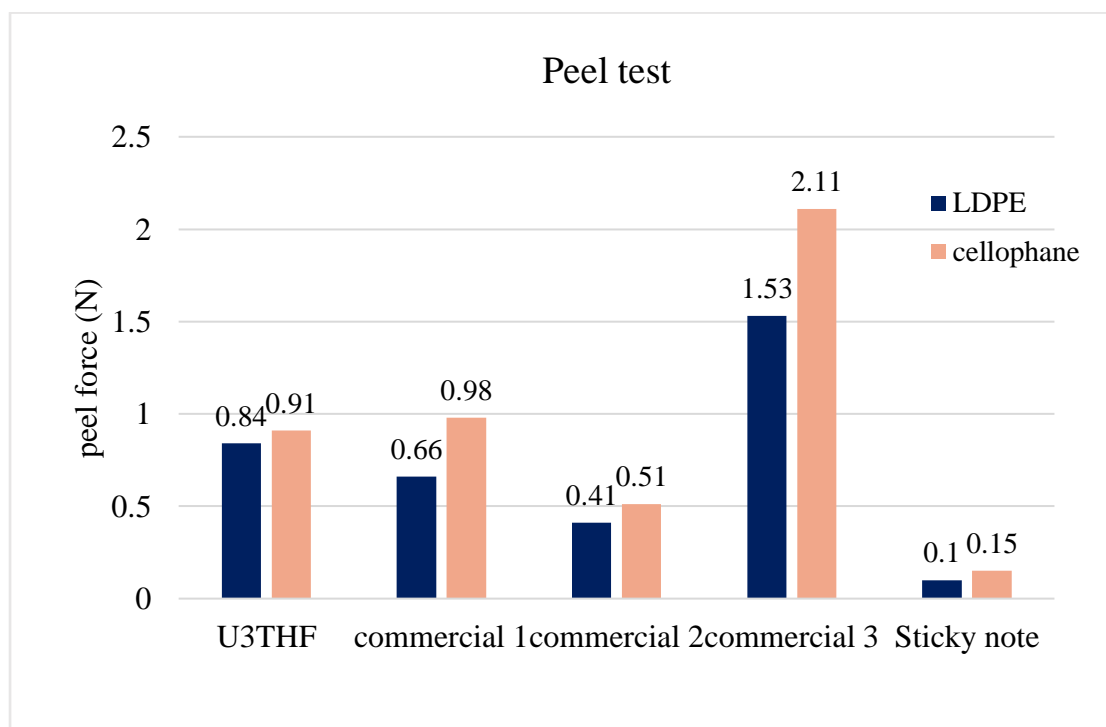


ตารางที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบสมบัติการยึดติดของ U3THF, U3DMF และ U3DMF - lignin สำหรับฟิล์ม LDPE และ cellophane

PU	Substate	T-peel force (N)		
		1 ชั่วโมง	2 ชั่วโมง	3 ชั่วโมง
U3THF	LDPE	0.48	0.69	0.84
	Cellophane	0.53	0.74	0.91
U3DMF	LDPE	0.22	0.25	0.33
	Cellophane	0.25	0.28	0.38
U3THF-lignin	LDPE	0.22	0.27	0.37
	Cellophane	0.28	0.32	0.45
U3DMF-lignin	LDPE	0.15	0.15	0.18
	Cellophane	0.19	0.19	0.22

จึงสรุปได้ว่า polyurethane ที่สังเคราะห์ได้จาก carbonated soybean oil กับ amino silane 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ (3-aminopropyl)triethoxysilane กับ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy-silane ทั้งที่เติมและไม่เติม lignin alkali มีลักษณะเป็นฟิล์ม และเมื่อนำนิ้วสัมผัสพบว่าไม่มีกาวติดนิ้วขึ้นมา และจากผลการทดสอบสมบัติการยึดติดพบว่า ไม่สามารถนำมาใช้เป็นกาวได้ ส่วน polyurethane ที่สังเคราะห์ได้จาก carbonated soybean oil กับ diethylenetriamine ทั้งที่เติมและไม่เติม lignin alkali มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด และจากผลการทดสอบสมบัติการยึดติดแสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่ากาวสูตรที่มีค่า T-peel force ที่สูงที่สุด นั่นคือ U3THF ที่ทดสอบกับฟิล์ม LDPE และ cellophane มีค่า T-peel force เท่ากับ 0.91 และ 0.84 ตามลำดับ และได้นำไปเปรียบเทียบกับเทปใสที่มีขายตามท้องตลาด ทั้งหมด 3 ยี่ห้อ และกระดาษโน้ต (Sticky note) 1 ยี่ห้อ โดยนำเทปใสและกระดาษโน้ตมาแปะลงบน ฟิล์ม cellophane และ LDPE แล้วนำไปทดสอบ T-peel พบว่า ค่า T-peel force ของ U3THF มีค่าสูงกว่า T-peel force ของ กระดาษโน้ต (Sticky note) และเทปใส 2 ยี่ห้อที่ติดบนฟิล์ม LDPE และ cellophane แต่ค่า T-peel force ของ U3THF มีค่าน้อยกว่า เทปใส 1 ยี่ห้อ แสดงดังรูปที่ 4.21 จึงสรุปได้ว่า U3THF ที่

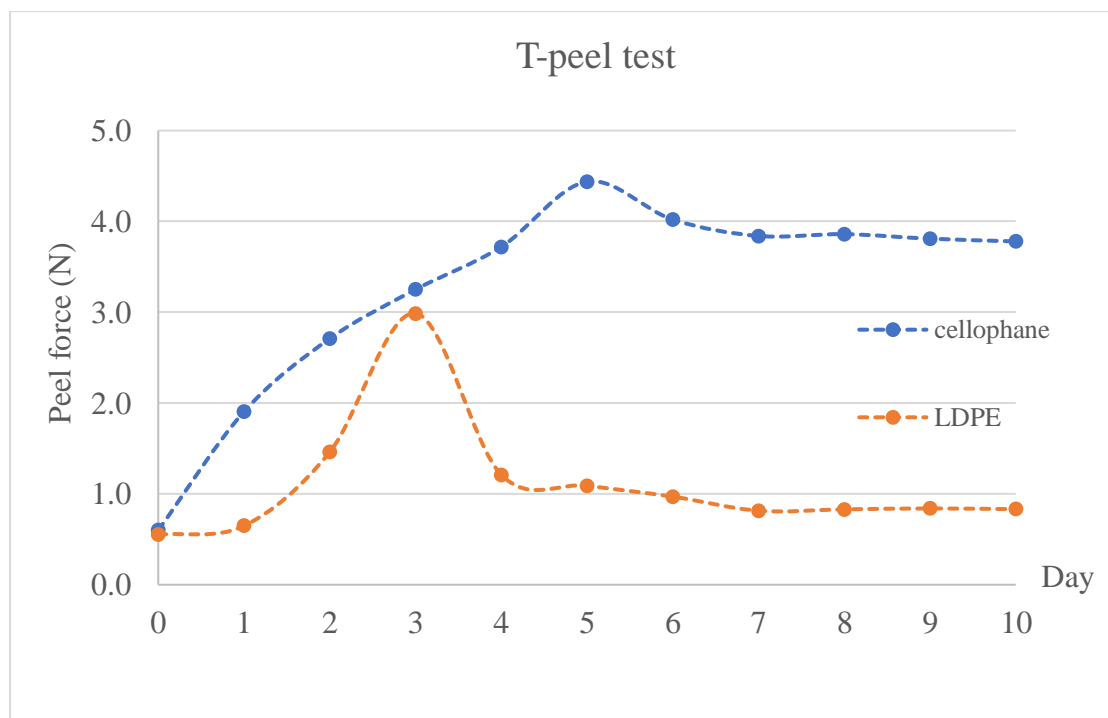
สังเคราะห์ได้มีประสิทธิภาพเทียบได้กับกาวเทปใสที่มีขายตามท้องตลาดทั่วไป จากนั้นได้นำ U3THF ไปทดสอบความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน ในตอนต่อไป



รูปที่ 4.21 แสดงผลการทดสอบ T-peel ของ U3THF ที่ทาบบนฟิล์ม LDPE และ ฟิล์ม cellophane เทียบกับเทปใส และกระดาษไนต์ที่มีขายทั่วไปในท้องตลาด

#### 4.7 ผลการทดสอบการศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งาน

นำกาวสูตรที่ดีที่สุดมาทาบบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ซึ่งเป็นตัวแทนของพลาสติกมีข้อและไม่มีข้อ ตามลำดับ ที่มีขนาดเท่ากับชิ้นงานที่ใช้สำหรับทดสอบ T-peel จำนวนฟิล์มชนิดละ 10 ชิ้นงาน จากนั้นนำเข้าเครื่อง accelerated weathering ตามมาตรฐาน ASTM G154 โดยใน 1 cycle จะทำการฉาย UVA เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และอยู่ภายใต้ condensation condition เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งทำการทดสอบทั้งหมดเป็นเวลา 240 ชั่วโมง โดยผู้วิจัยทำการเก็บชิ้นงานทุก 24 ชั่วโมง แล้วนำมาทดสอบ T-peel ซึ่งได้ผลการทดสอบดังรูปที่ 4.22



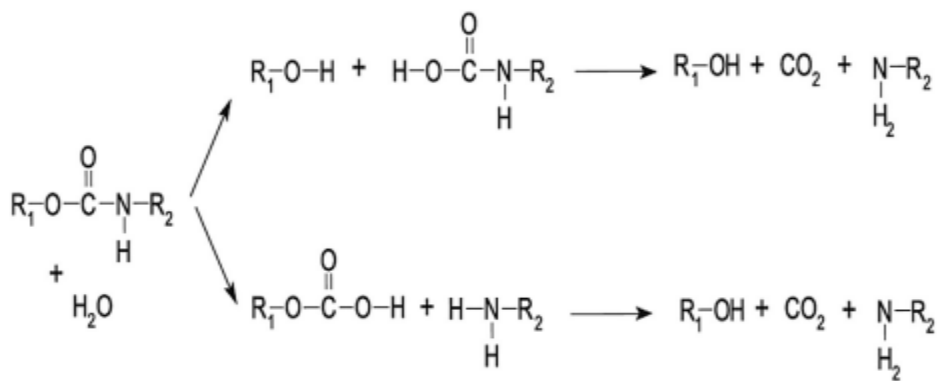
รูปที่ 4.22 ค่า T-peel force -ของ U3THF ที่ทดสอบบนฟิล์ม cellophane และ LDPE ก่อนและหลังทดสอบเสถียรภาพของกาวด้วยเครื่อง accelerated weathering

จากผลการทดสอบ เมื่อพิจารณา ฟิล์ม cellophane ที่ทำด้วยกาว U3THF ค่า T-peel force มีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงวันที่ 5 มีค่า T-peel force สูงที่สุด เท่ากับ 4.44 N และเกิดการขาดที่ฟิล์ม ในระหว่างทดสอบสมบัติยึดติด แสดงให้เห็นว่า กาว U3THF มีความแข็งแรงที่มากกว่า ฟิล์ม cellophane และในวันที่ 6 ค่า T-peel force ลดลงมาอยู่ที่ 4.02 N และลดลงจนถึงวันที่ 10 ค่า T-peel force มีค่าเท่ากับ 3.78 N ส่วนฟิล์ม LDPE ทำด้วยกาว U3THF ค่า T-peel force มีค่าสูงขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงวันที่ 3 มีค่า T-peel force สูงที่สุดเท่ากับ 2.99 N จากนั้น ค่า T-peel force มีค่าลดลงเรื่อย ๆ จนถึงวันที่ 10 ค่า T-peel force มีค่าเท่ากับ 0.83 N

ในช่วงแรกที่มีค่า T-peel force มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากสถานะที่ใช้ในการทดสอบความเสถียรของกาวมีอุณหภูมิ 60°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิเดียวกับที่ใช้ในการสังเคราะห์ polyurethane จึงทำให้ในระหว่างการทดสอบอาจเกิดปฏิกิริยาได้เป็น urethane linkage เพิ่มขึ้น จึงส่งผลต่อความแข็งแรงของกาวที่เพิ่มขึ้นและส่งผลต่อค่า T-peel force ที่สูงขึ้นนั่นเอง และส่งผลให้เมื่อครบเวลาในการทดสอบ 10 วัน ค่า T-peel force ก็ยังคงสูงกว่าก่อนทำการทดสอบความเสถียรของกาวที่สังเคราะห์

แต่หลังจากวันที่มีค่า T-peel force มีค่าสูงสุดพบว่า ค่า T-peel force ที่ได้จากการทดสอบบนฟิล์มทั้ง 2 ชนิด มีค่าลดลง อาจเกิดจากในระหว่างการทดสอบมีการสเปรย์น้ำเข้าไปเพื่อทำให้

ชั้นงานอยู่ในสถานะ condensation ซึ่งน้ำจะไปทำการชะล้างกาออกจากฟิล์ม cellophane และ LDPE เมื่อพิจารณาค่า T-peel force ที่ทดสอบบนฟิล์ม LDPE จะเห็นว่ามีค่าลดลงมากกว่า ค่า T-peel force ที่ทดสอบบนฟิล์ม cellophane เนื่องจากกาถูกชะออกไปจากฟิล์ม LDPE มากกว่าฟิล์ม cellophane สังเกตได้จากชั้นงานฟิล์ม LDPE มีสีเหลืองของกาที่น้อยลงไปมาก เมื่อเทียบกับสีฟิล์ม cellophane ที่ยังคงมีสีเหลืองใกล้เคียงกับก่อนนำเข้าเครื่อง accelerated weathering จะเห็นได้ว่ากาสามารถยึดติดฟิล์ม cellophane ได้ดีกว่า ฟิล์ม LDPE เนื่องจากกาเปียกผิวฟิล์ม cellophane ได้ดีกว่า อีกทั้งการที่ค่า T-peel force มีค่าลดลง อาจมีสาเหตุมาจากความชื้นจะส่งผลให้ urethane linkage เกิดปฏิกิริยา hydrolysis กับน้ำ ได้เป็น แอลกอฮอล์ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และเอมีน แสดงในรูปที่ 4.23 ซึ่งสอดคล้องกับการงานวิจัยของ P.Y. Le Gac และคณะ [23] จึงส่งผลให้ความแข็งแรงของกามีค่าลดลง



รูปที่ 4.23 ปฏิกิริยา hydrolysis ของ urethane linkage [23]

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน (Polyurethane adhesive) แบบ non-isocyanate สำหรับฟิล์มมีขี้และไม่ขี้ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนแบบ non-isocyanate จาก lignin และ epoxidized soybean oil ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติการยึดติด ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ ศึกษาอิทธิพลของ Silane additive ที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ, สมบัติการยึดติดสำหรับพลาสติกมีขี้กับไม่มีขี้ของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้และศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการนำไปใช้งานที่ส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและการยึดติดของกาว จากนั้นได้ศึกษาการเติม lignin alkali เพื่อเป็นการเพิ่มวัสดุชีวฐานให้กับกาวพอลิยูรีเทน ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ แล้วศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติ ทางกายภาพ สมบัติการยึดติด และสมบัติทางความร้อนของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ โดยในการศึกษาสามารถแบ่งการทดลองออกได้เป็น 5 ส่วน ดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาปริมาณหมู่ epoxide ของ epoxidized soybean oil (ESBO) ด้วยเทคนิค NMR สามารถคำนวณหมู่ epoxide ของ ESBO ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจากพื้นที่ได้ peak Epoxide ที่ตำแหน่ง  $\delta_1 = 2.85-3.25$  ppm และตำแหน่ง  $\delta_2 = 5.25$  ppm พบว่า ใน 1 mol ESBO มีปริมาณหมู่ Epoxide เท่ากับ 4.26 mol ซึ่งนำไปใช้ในการคำนวณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ในตอนต่อไป

ส่วนที่ 2 ศึกษาการสังเคราะห์ carbonated soybean oil (CSBO) จาก ESBO และ  $\text{CO}_2$  โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ Zinc glutarate (ZnGA) และ Tetrabutyl-ammonium bromide (TBAB) ที่อุณหภูมิ  $140^\circ\text{C}$  ความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 70 บาร์ เป็นเวลา 24, 48 และ 72 ชั่วโมง ในเครื่อง High pressure reactor พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้ ZnGA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวมีสีเหลืองใสเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเทียบกับ ESBO และจากผล NMR ไม่พบ chemical shift ของ cyclic carbonate ที่  $\delta_M = 4.20-5.10$  ppm แต่ยังพบ chemical shift ของ epoxide  $\delta_1 = 2.85-3.25$  ppm แสดงว่า ไม่สามารถใช้ ZnGA ในการสังเคราะห์ Carbonated soybean oil (CSBO) ได้ ส่วนการสังเคราะห์ CSBO โดยใช้ TBAB พบว่าสารที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาล จากผลการทดสอบ RAMAN spectrum ของ CSBO ที่ผ่านการสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกแล้ว พบพีก C = O cyclic carbonate ที่  $1600 - 1800\text{ cm}^{-1}$  แต่ไม่พบ peak C-C Aliphatic chain ที่  $265\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak เอกลักษณ์ของ TBAB และไม่พบพีก C-O ของ epoxide ที่  $1260$  และ  $1280\text{ cm}^{-1}$  จึงยืนยันได้ว่าสามารถสกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก CSBO ได้ รวมถึงแสดงให้เห็นว่า ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ CSBO ซึ่งสอดคล้องกับผล FTIR และ NMR โดย FTIR Spectrum ของ CSBO พบ peak ของ C=O

stretching ที่  $1802\text{ cm}^{-1}$  ของ carbonated soybean oil และไม่พบ peak ของ C-O ที่  $831\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak เอกลักษณ์ของหมู่ epoxide c]ผล NMR พบว่า มี chemical shift ของ cyclic carbonate ที่  $\delta_M = 4.20\text{-}5.10\text{ ppm}$  แต่ไม่มี chemical shift ของ epoxide  $\delta_I = 2.85\text{-}3.25\text{ ppm}$  ดังนั้น จึงสรุปว่าสามารถสังเคราะห์ CSBO จาก ESBO และ  $\text{CO}_2$  โดยใช้ TBAB เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ และสามารถคำนวณหาปริมาณหมู่ cyclic carbonate ได้เท่ากับ 0.75, 1.86 และ 2.66 mol ซึ่งคิดเป็น %yield ของการสังเคราะห์ carbonated soybean oil เท่ากับ 17.65, 43.75 และ 62.59% ตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 24, 48 และ 72 ชั่วโมง

ส่วนที่ 3 ศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane จาก carbonated soybean oil (CSBO) กับ amine ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ 3-aminopropyltriethoxysilane(U1) และ N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane (U2) และ Diethylene triamine (U3) โดยใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ THF และ DMF ซึ่งจากผลการทดสอบ FTIR พบพีคของ Urethane linkage ดังนี้ peak ของ C=O stretching ที่  $1660\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , peak ของ C-N stretching ที่  $1550\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  และ peak ของ N-H stretching ที่  $3400\text{ cm}^{-1}$  และ peak C=O stretching ที่  $1800\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งคือ peak เอกลักษณ์ของ cyclic carbonate มี Intensity ที่ลดลงอย่างเห็นได้ชัด จึงสามารถสรุปได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์เป็น polyurethane ซึ่งลักษณะทางกายภาพของ U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF เป็นฟิล์มสีเหลืองใส และเมื่อนำไปทดสอบสมบัติยึดติดของฟิล์ม cellophane และ LDPE พบว่า U1THF, U1DMF, U2THF และ U2DMF ไม่สามารถเป็นกาวได้ ส่วน U3THF และ U3DMF มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สามารถเป็นกาวได้ เมื่อนำมาทดสอบสมบัติการยึดติด พบว่ากาว U3THF ที่ทดสอบบนฟิล์ม cellophane มีค่า T-peel force ที่สูงที่สุด คือ 0.91 นิวตัน ส่วนที่ทดสอบบนฟิล์ม LDPE มีค่า T-peel force 0.84 N ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลความหนืดและน้ำหนักโมเลกุล ที่มีค่าสูงที่สุด และมีประสิทธิภาพเทียบได้กับกาวเทปใสที่มีขายตามท้องตลาดทั่วไป

ส่วนที่ 4 ศึกษาการสังเคราะห์ polyurethane - lignin พบว่า U1THF-lignin และ U2THF-lignin มีลักษณะเป็นฟิล์ม และ U3THF-lignin มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดแต่เกิดการแยกเฟสกันระหว่าง lignin alkali กับ polyurethane ส่วน U1DMF-lignin และ U2DMF-lignin มีลักษณะเป็นฟิล์มและ U3DMF-lignin มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดที่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจากผล FTIR ของ U1DMF-lignin, U2DMF-lignin พบว่า peak  $1700\text{ cm}^{-1}$  เกิดการ shift มาที่ตำแหน่ง  $1665\text{ cm}^{-1}$  และพบว่า peak ที่  $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  มี Intensity ที่เพิ่มขึ้น และผลการทดสอบ TGA พบว่าการสลายตัวทางความร้อนในขั้นที่ 2 ของ U1DMF-lignin และ U2DMF-lignin เริ่มเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า U1DMF และ U2DMF ตามลำดับ จึงสรุปได้ว่าอาจมี lignin บางส่วนเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง Si-OH โดยเกิด H-bonding และเกิดพันธะ covalent กับ lignin alkali แสดงว่า lignin



alkali ที่เติมไปสามารถเพิ่มปริมาณวัสดุฐานชีวภาพให้กับ polyurethane ได้ ส่วน U3THF-lignin และ U3DMF-lignin มีค่า T-peel force ต่ำกว่า U3THF และ U3DMF ตามลำดับ

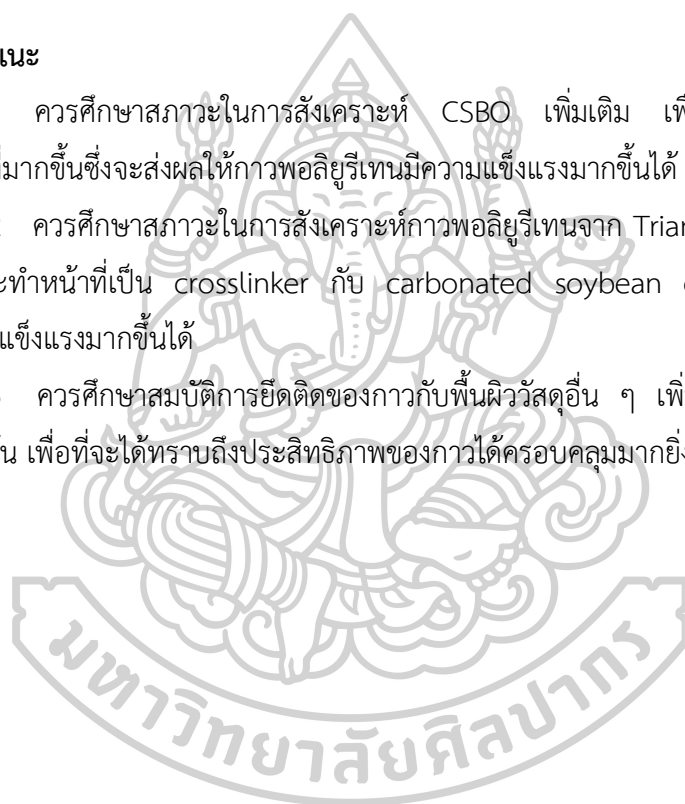
ส่วนที่ 5 ศึกษาความเสถียรของกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ในระหว่างการใช้งานด้วยเครื่อง accelerated weathering ตามมาตรฐาน ASTM G154 เป็นเวลา 10 วัน นำมาทดสอบสมบัติการยึดติดด้วยเทคนิค T-peel test พบว่า ในช่วงแรกค่า T-peel force สูงขึ้น และลดลงจนคงที่ทั้งฟิล์ม cellophane และ LDPE และกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์สามารถใช้งานได้ดีกับทั้งฟิล์ม cellophane และ LDPE แต่สามารถยึดติดบนฟิล์ม cellophane ได้ดีกว่าฟิล์ม LDPE

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรศึกษาสถานะในการสังเคราะห์ CSBO เพิ่มเติม เพื่อให้ได้ปริมาณ cyclic carbonate ที่มากขึ้นซึ่งจะส่งผลให้กาวพอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงมากขึ้นได้

5.2.2 ควรศึกษาสถานะในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนจาก Triamine เพิ่มเติม เนื่องจาก Triamine จะทำหน้าที่เป็น crosslinker กับ carbonated soybean oil จะส่งผลให้กาวพอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงมากขึ้นได้

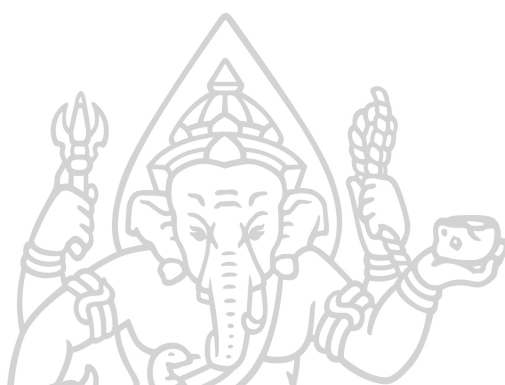
5.2.3 ควรศึกษาสมบัติการยึดติดของกาวกับพื้นผิววัสดุอื่น ๆ เพิ่มเติม เช่น ไม้ กระดาษรองเท้า เป็นต้น เพื่อที่จะได้ทราบถึงประสิทธิภาพของกาวได้ครอบคลุมมากยิ่งขึ้น





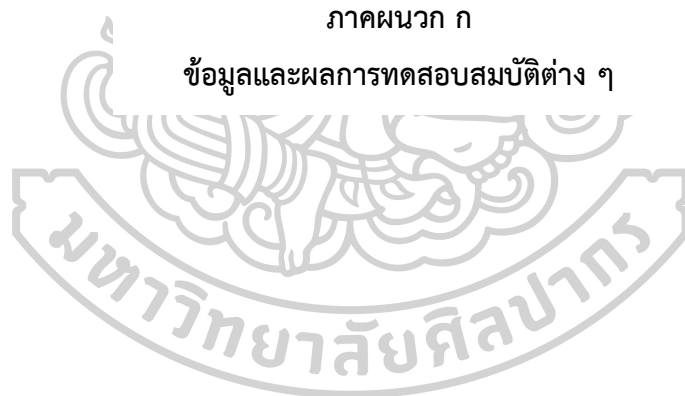


ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ข้อมูลและผลการทดสอบสมบัติต่าง ๆ



ก-1 ผลการทดสอบความหนืดด้วย Ubbelohde viscometer

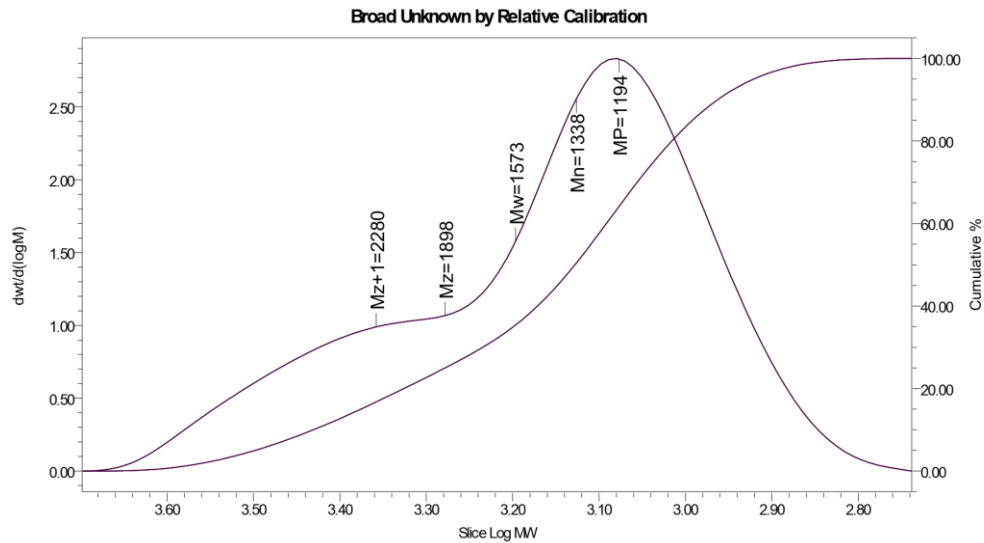
ตารางภาคผนวก ก.1 ผลการทดสอบความหนืดของ ESBO, CSBO และ U3THF ด้วย Ubbelohde viscometer

sample	ครั้งที่	Conc.(g/dL)	Time (s)	Relative viscosity ( $\eta_r$ )	specific viscosity ( $\eta_{sp}$ )	reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )
ESBO	1	1.0588	13.25	1.0177	0.0177	0.0167
	2	1.0588	13.29	1.0207	0.0207	0.0196
	3	1.0588	13.17	1.0115	0.0115	0.0109
	average $\pm$ S.D.					0.0157 $\pm$ 0.0044
ESBO	1	2.1012	13.51	1.0376	0.0376	0.0179
	2	2.1012	13.57	1.0422	0.0422	0.0201
	3	2.1012	13.53	1.0392	0.0392	0.0186
	average $\pm$ S.D.					0.0189 $\pm$ 0.0011
ESBO	1	3.1472	14.05	1.0791	0.0791	0.0251
	2	3.1472	14.11	1.0837	0.0837	0.0266
	3	3.1472	14.15	1.0868	0.0868	0.0276
	average $\pm$ S.D.					0.0264 $\pm$ 0.0012
CSBO	1	1.0128	19.44	1.0278	0.0278	0.0275
	2	1.0128	19.31	1.0210	0.0210	0.0207
	3	1.0128	19.32	1.0215	0.0215	0.0212
	average $\pm$ S.D.					0.0231 $\pm$ 0.0038
CSBO	1	2.0900	20	1.0575	0.0575	0.0275
	2	2.0900	20.02	1.0585	0.0585	0.0280
	3	2.0900	20.01	1.0580	0.0580	0.0277
	average $\pm$ S.D.					0.0277 $\pm$ 0.0003
CSBO	1	3.1192	20.96	1.1082	0.1082	0.0347
	2	3.1192	20.95	1.1077	0.1077	0.0345
	3	3.1192	20.95	1.1077	0.1077	0.0345
	average $\pm$ S.D.					0.0346 $\pm$ 0.0001

ตารางภาคผนวก ก.1 ผลการทดสอบความหนืดของ ESBO, CSBO และ U3THF ด้วย Ubbelohde viscometer (ต่อ)

sample	ครั้งที่	Conc.(g/dL)	Time (s)	Relative viscosity ( $\eta_r$ )	specific viscosity ( $\eta_{sp}$ )	reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )
U3THF	1	0.9593	20.23	1.0696	0.0696	0.0726
	2	0.9593	20.31	1.0738	0.0738	0.0770
	3	0.9593	20.31	1.0738	0.0738	0.0770
	average $\pm$ S.D.					0.0755 $\pm$ 0.0025
U3THF	1	1.9293	22.6	1.1949	0.1949	0.1010
	2	1.9293	22.6	1.1949	0.1949	0.1010
	3	1.9293	22.6	1.1949	0.1949	0.1010
	average $\pm$ S.D.					0.1010 $\pm$ 0.0000
U3THF	1	3.1800	24.73	1.3075	0.3075	0.0967
	2	3.1800	24.77	1.3097	0.3097	0.0974
	3	3.1800	24.77	1.3097	0.3097	0.0974
	average $\pm$ S.D.					0.0972 $\pm$ 0.0004

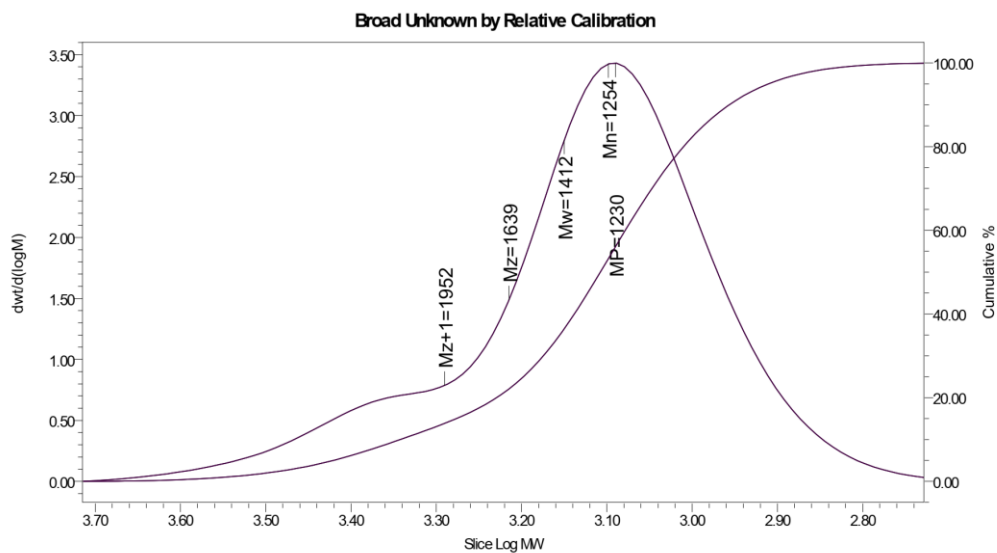
ก-2 ผลการทดสอบการหาน้ำหนักโมเลกุลของ U3THF และ U3DMF



**Broad Unknown Relative Peak Table**

Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	1338	1573	1194	1898	2280	1.175905	1.206670	1.449565

รูปภาพผนวก ก.1 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ของ U3THF

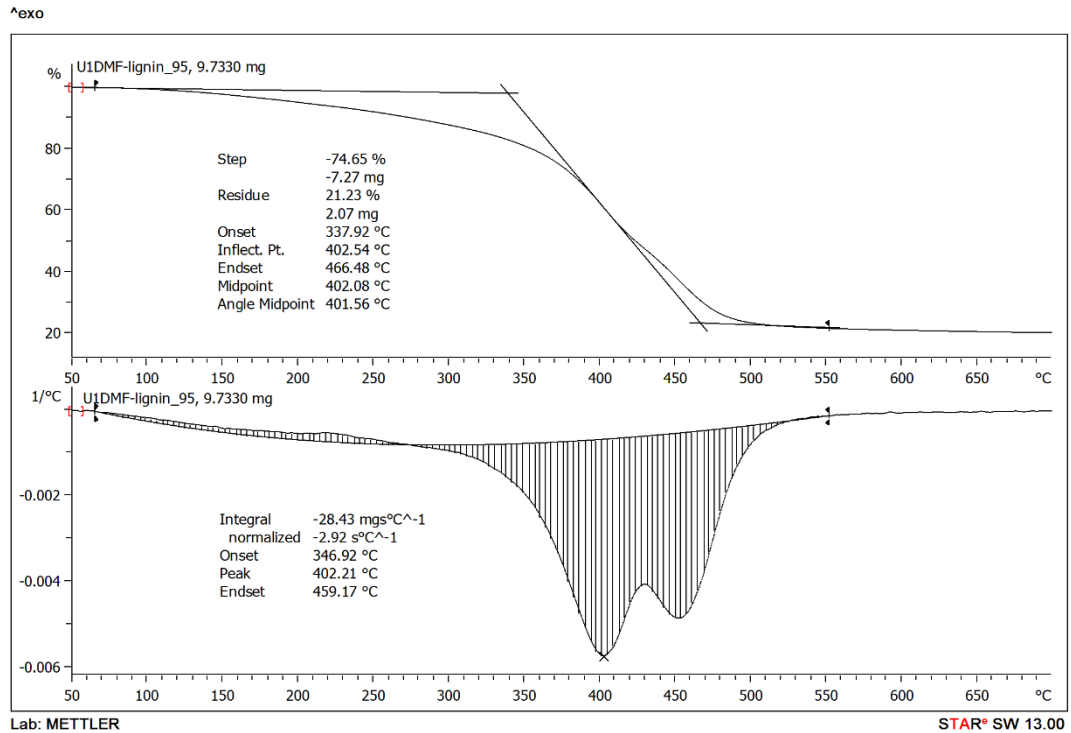


**Broad Unknown Relative Peak Table**

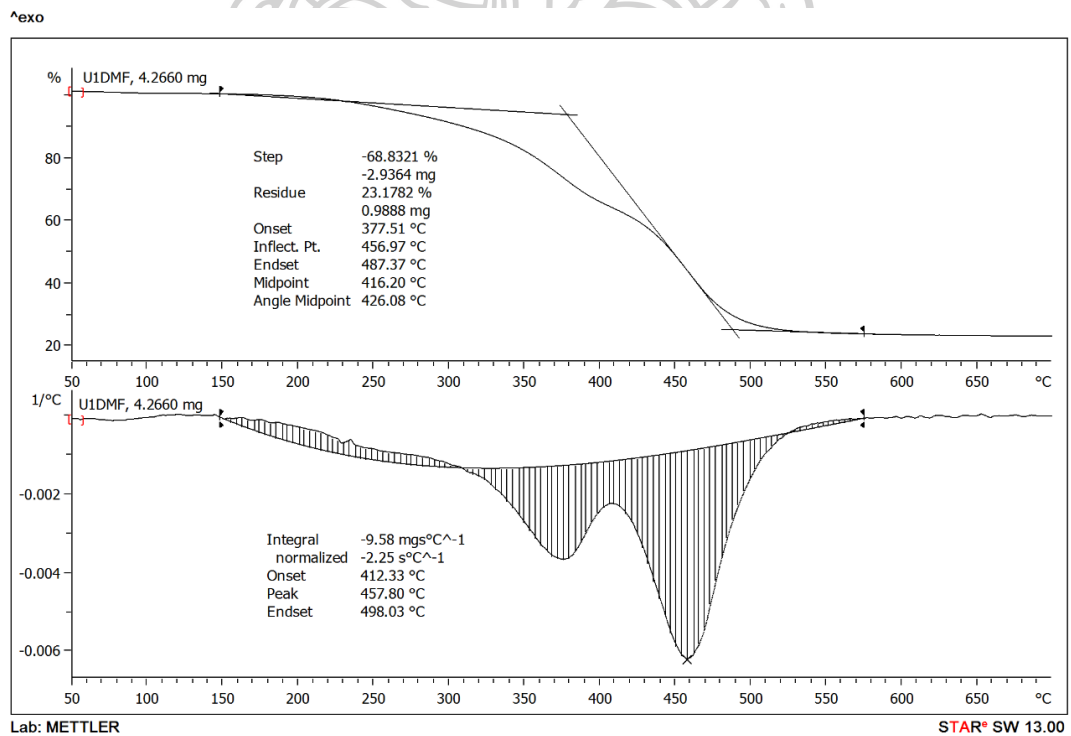
Distribution Name	Mn (Daltons)	Mw (Daltons)	MP (Daltons)	Mz (Daltons)	Mz+1 (Daltons)	Polydispersity	Mz/Mw	Mz+1/Mw
1	1254	1412	1230	1639	1952	1.126588	1.160759	1.381983

รูปภาพผนวก ก.2 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ของ U3DMF

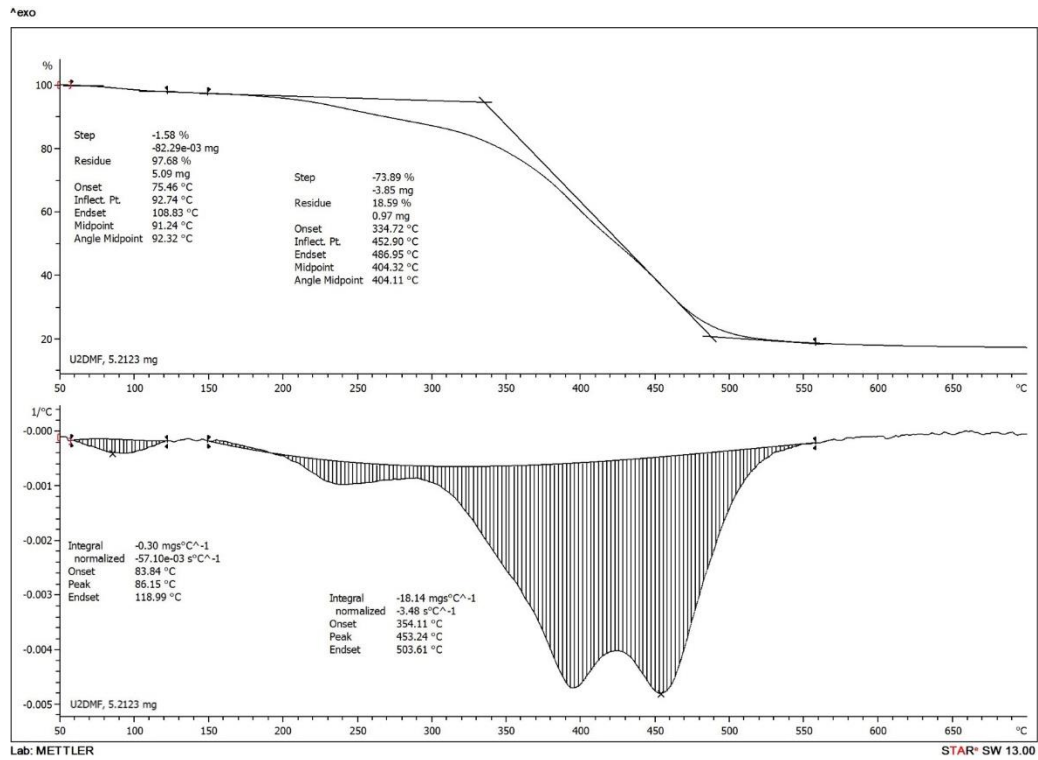
ก-3 ผลการทดสอบสัณฐานภาพทางความร้อนของ U1DMF, U1DMF-lignin, U2DMF และ U2DMF-lignin ด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)



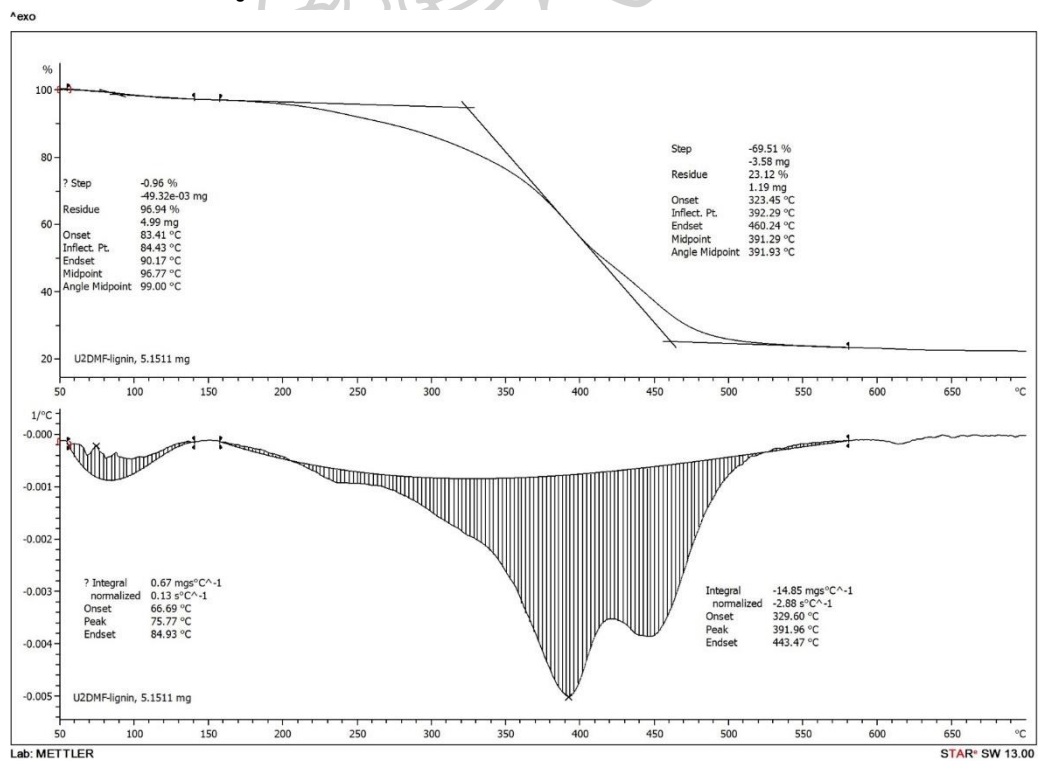
รูปภาคผนวก ก.3 TGA thermogram ของ U1DMF



รูปภาคผนวก ก.4 TGA thermogram ของ U1DMF-lignin



รูปภาคผนวก ก.5 TGA thermogram ของ U2DMF



รูปภาคผนวก ก.6 TGA thermogram ของ U2DMF-lignin





ภาคผนวก ข

การคำนวณ



### ข-1 การคำนวณหาปริมาณหมู่ Epoxide

จากผลการทดสอบ  $^1\text{H-NMR}$  สามารถคำนวณหาปริมาณหมู่ Epoxide ที่มีอยู่ใน epoxidized soybean oil พื้นที่ใต้พีค ดังนี้

ตารางภาคผนวกข-1 แสดงตำแหน่ง Chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ  $^1\text{H-NMR}$  ของ Epoxidized soybean oil (ESBO)

ตำแหน่ง chemical shift : $\delta$ (ppm)	ตำแหน่งของโปรตอน	Integrals of chemical shift
I (2.85 - 3.25)	-CHOCH-	2.72
J (4.10 - 4.45)	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	1.34
M (4.45 - 5.10)	Cyclic carbonate group	0
K (5.25)	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	0.32

$$E_m = \frac{I}{2K}$$

สมการที่ ข-1

โดย  $E_m$  คือ ปริมาณหมู่ Epoxide ใน epoxidized soybean oil 1 mol

I คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่ epoxide

K คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ CH ที่อยู่ตรงกลางของ epoxidized soybean oil

**ตัวอย่าง** การคำนวณปริมาณหมู่ Epoxide ใน epoxidized soybean oil 1 mol จากผล  $^1\text{H-NMR}$  ของ Epoxidized soybean oil (ESBO) ในตารางภาคผนวกข-1 จะพบว่า

$$\begin{aligned} E_m &= \frac{2.72}{2(0.32)} \\ &= 4.25 \text{ mol} \end{aligned}$$

ดังนั้น epoxidized soybean oil 1 mol มีปริมาณหมู่ epoxide 4.25 mol

## ข-2 การคำนวณหาปริมาณหมู่ cyclic carbonate

จากผลการทดสอบ  $^1\text{H-NMR}$  สามารถคำนวณหาปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonate soybean oil 1 mol ได้จาก Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ต่าง ๆ ดังนี้

$$C_m = \frac{M}{2K_C} + \left( \frac{J_C}{2K_C} - \frac{J_E}{2K_E} \right) \quad \text{สมการที่ ข-2}$$

- โดย  $C_m$  คือ ปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonated soybean oil 1 mol  
 $I$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่ epoxide  
 $J_C$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$  ใน carbonated soybean oil  
 $J_E$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของหมู่  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$  ใน epoxidized soybean oil  
 $K_C$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ  $\text{CH}$  ที่อยู่ตรงกลางของ Carbonated soybean oil  
 $K_E$  คือ Integral ของ ตำแหน่ง chemical shift ของ  $\text{CH}$  ที่อยู่ตรงกลางของ epoxidized soybean oil

และสามารถคำนวณ หา %yield ได้จาก

$$\%Y = \frac{C_m}{E_m} \times 100 \quad \text{สมการที่ ข-3}$$

- โดย  $\%Y$  คือ %yield ของ cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้  
 $C_m$  คือ ปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonate soybean oil 1 mol  
 $E_m$  คือ ปริมาณหมู่ Epoxied ใน epoxidized soybean oil 1 mol

ตารางภาคผนวกข-2 แสดงตำแหน่ง Chemical shift และตำแหน่งของโปรตอนจากการทดสอบ

<sup>1</sup>H-NMR ของ Carbonate soybean oil (CSBO) ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 72 ชั่วโมง

ตำแหน่ง chemical shift : δ (ppm)	ตำแหน่งของโปรตอน	Integrals of chemical shift
I (2.85 - 3.25)	-CHOCH-	0
J (4.10 - 4.45)	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	2.28
M (4.45 - 5.10)	Cyclic carbonate group	0.76
K (5.25)	-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -	0.32

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณหมู่ cyclic carbonate ใน carbonate soybean oil 1 mol และ %yield ของ cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้ จากผล <sup>1</sup>H-NMR ของ Epoxidized soybean oil (ESBO) ในตารางภาคผนวกข-1 และ ข-2 จะพบว่า

$$C_m = \frac{M}{2K} + \left( \frac{J_C}{2K} - \frac{J_E}{2K} \right)$$

$$C_m = \frac{0.76}{2(0.32)} + \left( \frac{2.28}{2(0.32)} - \frac{1.34}{2(0.32)} \right)$$

$$C_m = 2.66 \text{ mol}$$

ดังนั้น epoxidized soybean oil 1 mol มีปริมาณหมู่ epoxide 2.66 mol

จากนั้นสามารถคำนวณหา %Yield ของ cyclic carbonate ที่สังเคราะห์ได้

$$\%Y = \frac{C_m}{E_m} \times 100$$

$$\%Y = \frac{2.66}{4.25} \times 100$$

$$\%Y = 62.59 \%$$

ดังนั้น %Yield ของ cyclic carbonate เท่ากับ 62.59%

### ข-3 การคำนวณหา Relative viscosity ( $\eta_r$ ), specific viscosity ( $\eta_{sp}$ ), reduce viscosity ( $\eta_{red}$ ) และ Intrinsic viscosity

#### 1) คำนวณ Relative viscosity ( $\eta_r$ )

จาก 
$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

- เมื่อ  $\eta_r$  คือ ความหนืดสัมพัทธ์ Relative viscosity  
 $t$  คือ เวลาของการไหลของสารละลาย (วินาที)  
 $t_0$  คือ เวลาของการไหลของตัวทำละลายเฉื่อย เท่ากับ 18.91 วินาที

#### 2) คำนวณ Specific viscosity ( $\eta_{sp}$ )

จาก 
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

- เมื่อ  $\eta_{sp}$  คือ ความหนืดสัมพัทธ์ Specific viscosity  
 $\eta_r$  คือ ความหนืดสัมพัทธ์ Relative viscosity

#### 3) คำนวณ reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )

จาก 
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

- เมื่อ  $\eta_{red}$  คือ ความหนืดสัมพัทธ์ Reduce viscosity  
 $\eta_{sp}$  คือ ความหนืดสัมพัทธ์ Specific viscosity  
 $C$  คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (g/dL)

#### 4) Intrinsic viscosity สามารถหาได้จากจุดตัดแกน Y ของกราฟ Reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )

**ตัวอย่าง** การคำนวณ Relative viscosity ( $\eta_r$ ) ของ CSBO ข้อมูลแสดงดังตารางภาคผนวก-1

จาก 
$$\eta_r = \frac{t}{t_0}$$

$$\eta_r = \frac{19.44}{18.91}$$

$$\eta_r = 1.0278$$

**ตัวอย่าง** การคำนวณ Specific viscosity ( $\eta_{sp}$ )

จาก 
$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

$$\eta_{sp} = 1.0278 - 1$$

$$\eta_{sp} = 0.0278$$

**ตัวอย่าง** การคำนวณ reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )

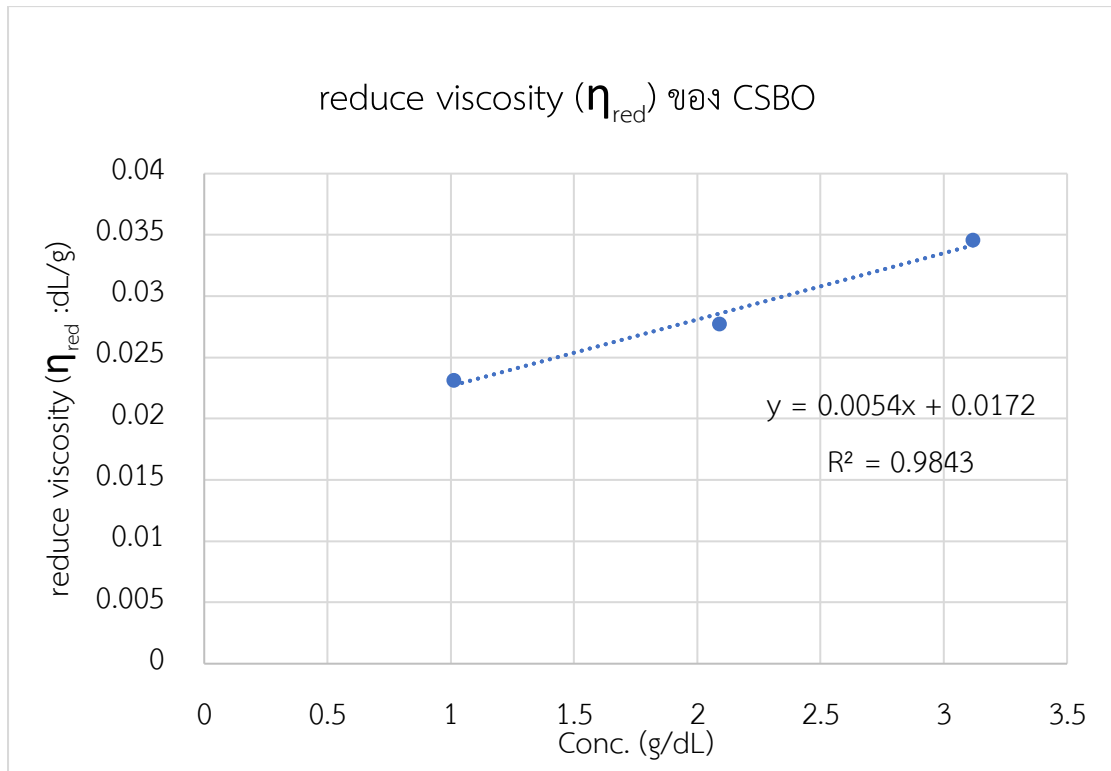
จาก 
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

$$\eta_{red} = \frac{0.0278}{1.0128}$$

$$\eta_{red} = 0.0275 \text{ dL/g}$$

4) Intrinsic viscosity สามารถหาได้จากจุดตัดแกน Y ของกราฟ Reduce viscosity ( $\eta_{red}$ )

จาก reduce viscosity ( $\eta_{red}$ ) ของ CSBO ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ สามารถนำมาสร้างเป็นกราฟเส้นตรงแสดงดังรูปภาคผนวก ข.1 และได้สมการเส้นตรงเป็น  $Y = 0.0054 + 0.0172C$  ค่า  $R^2 = 0.9843$  จะได้ว่า Intrinsic viscosity มีค่าเท่ากับ 0.0172 dL/g



รูปภาคผนวก ข.1 reduce viscosity ( $\eta_{red}$ ) ของ CSBO







ภาคผนวก ค

นำเสนอผลงานวิจัย



มีการนำเสนอผลงานวิชาการในงาน The Joint International Conference on Applied Physics and Materials Applications & Applied Magnetism and Ferroelectrics (ICAPMA-JMAC-2021) ในหัวข้อเรื่อง Bio-based Polyurethane Derived from Carbon Dioxide and Epoxidized Soybean Oil ในวันที่ 1-4 ธันวาคม 2564





## Bio-based Polyurethane Derived from Carbon Dioxide and Epoxidized Soybean Oil

Naruebhorn Piyataksanon<sup>1</sup>, Manus Seadan<sup>2</sup>, Supakij Suttiruengwong<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Silpakorn University, Nakhon Pathom, Thailand

\*Email: [suttiruengwong\\_s@su.ac.th](mailto:suttiruengwong_s@su.ac.th)

### Abstract

The synthesis of Polyurethane relies on a toxic and petroleum-based isocyanate reactant. In this work, it was aimed to synthesize Polyurethane using environment-benign and renewable starting materials such as carbon dioxide and soybean oil. The carbonated soybean oil was first prepared from carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and epoxidized soybean oil (ESBO) using zinc glutarate (ZnGA) as a catalyst but the result of FTIR indicated the absence of the peak of cyclic carbonate around 1800 cm<sup>-1</sup>. Therefore, in this work, the synthesis of Polyurethane was modified from A. Lee [1] using tetramethylammonium bromide (TBAB) as a catalyst. The as-synthesized carbonated soybean oil (CSBO) was allowed to react with two types of substances, 3-aminopropyltriethoxysilane or diethylenetriamine with the molar ratios of cyclic carbonate:NH<sub>2</sub> of 1:1 with THF or DMF as solvents to obtain Polyurethanes (U1THF, U1DMF, U2THF, U2DMF). After 3 hours lignin solution was added to form a film. Raman spectra confirmed the catalyst removal from CSBO. FTIR spectra showed the peak around 1800 cm<sup>-1</sup> assigned to cyclic carbonate of CSBO, and a new peak of urethane linkage around 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O stretching) of Polyurethanes. The conversion of epoxide to cyclic carbonate was also confirmed by <sup>1</sup>H-NMR. Upon adding lignin into the Polyurethanes, the lignin-urethane U1THF, and U1DMF formed films whereas U2THF, and U2DMF formed viscous liquids. In terms of applications, all four formulations can be potentially applied as bioadhesives.

**Keyword:** Non-isocyanate polyurethanes, Bio-based Polyurethane, Epoxidized Soybean Oil, Bioadhesives

[1] Lee, A. and Y. Deng, *Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions*. European Polymer Journal, 2015. 63: p. 67-73.



## ACCEPTANCE LETTER

March 2, 2022

**Dear** Naruebhorn Piyataksanon  
**Email:** piyataksanon\_n@silpakorn.edu

The manuscript entitled “Bio-based Polyurethane Derived from Carbon Dioxide and Epoxidized Soybean Oil” (ID: AS-22-06) written by Naruebhorn Piyataksanon, Manus Seadan and Supakij Suttiruengwong is scheduled to be published in the Suan Sunandha Science and Technology Journal (SSSTJ, ISSN: 2351-0889). It will be published in the issue volume 9, number 2, July 2022. Described website: [http://www.ssstj.sci.ssrุ.ac.th/](http://www.ssstj.sci.ssrु.ac.th/).

Editor in Chief,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Chaisri', is written over a faint, larger version of the signature.

Assoc.Prof.Dr.Chaisri Tharasawatdipipat

Suan Sunandha Science and Technology Journal (SSSTJ)  
Faculty of Science and Technology  
Suan Sunandha Rajabhat University  
1, Uthong Nok Rd., Dusit,  
Bangkok 10300, Thailand  
ISSN: 2351-0889

## รายการอ้างอิง

1. THAIS F. PARREIRA, M.R.M.C.F., HENRIQUE J. S. SALES, and and W.B.D. ALMEIDA, *Quantitative Determination of Epoxidized Soybean Oil Using Near-Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration*. APPLIED SPECTROSCOPY, 2002. **56**: p. 1607-1614.
2. พิมพ์ชนก ไส้ไทย, ส.จ., รัชนิดา ชินผา และวราภรณ์ ตันรัตน์กุล การสังเคราะห์น้ำมันถั่วเหลือง. วิจัยและพัฒนา มจร. ฉบับพิเศษ. **4**: p. 583-589.
3. Pfister, D.P., Y. Xia, and R.C. Larock, *Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes*. ChemSusChem, 2011. **4**(6): p. 703-17.
4. M. Ru'sch gen. Klaas , S.W., *complete and partial epoxidation of plant oils by lipased-catalyzed perhydrolysis*. Industrial Crops and Products, 1999. **9**: p. 125-132.
5. ลิกนิน (*Lignin*). [cited 2022 20 April]; Available from: [http://www.digitalschool.club/digitalschool/science1\\_2\\_2/science2\\_1/more/lignin\\_1.php](http://www.digitalschool.club/digitalschool/science1_2_2/science2_1/more/lignin_1.php).
6. กิ่งแก้ว, น., การหาสถานะที่เหมาะสมต่อการผลิตลิกนินจากวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร, in วิศวกรรมเคมี. 2563, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
7. แก้วกล้า, ส. บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง. [cited 2020 20 June]; Available from: [http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2289/7/271661\\_ch2.pdf](http://kb.psu.ac.th/psukb/bitstream/2553/2289/7/271661_ch2.pdf).
8. Kathalewar, M.S., P.B. Joshi, A.S. Sabnis, and V.C. Malshe, *Non-isocyanate polyurethanes: from chemistry to applications*. RSC Advances, 2013. **3**(13).
9. Ghasemlou, M., F. Daver, E.P. Ivanova, and B. Adhikari, *Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes: A review*. European Polymer Journal, 2019. **118**: p. 668-684.
10. Martinez, J., F. de la Cruz-Martinez, M. Martinez de Sarasa Buchaca, J. Fernandez-Baeza, L.F. Sanchez-Barba, M. North, J.A. Castro-Osma, and A. Lara-Sanchez, *Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Unsaturated Acids and Carbon Dioxide and their Application in the Synthesis of Biobased Polyurethanes*. Chempluschem, 2021. **86**(3): p. 460-468.
11. Chunsakul, T., M. Seadan, and S. Suttiruengwong, *Copolycarbonate Derived*



- from Carbon Dioxide as Toughness Improvement for Poly (lactic acid)*. Materials Today: Proceedings, 2019. **17**: p. 1949-1955.
12. Bähr, M. and R. Mülhaupt, *Linseed and soybean oil-based polyurethanes prepared via the non-isocyanate route and catalytic carbon dioxide conversion*. Green Chemistry, 2012. **14**(2).
  13. Lee, A. and Y. Deng, *Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions*. European Polymer Journal, 2015. **63**: p. 67-73.
  14. Yu, A.Z., R.A. Setien, J.M. Sahooani, J. Docken, and D.C. Webster, *Catalyzed non-isocyanate polyurethane (NIPU) coatings from bio-based poly(cyclic carbonates)*. Journal of Coatings Technology and Research, 2018. **16**(1): p. 41-57.
  15. *Epoxidized soybean oil* [cited 2022 20 May]; Available from: [https://www.chemsrc.com/en/cas/8013-07-8\\_1198482.html](https://www.chemsrc.com/en/cas/8013-07-8_1198482.html).
  16. *(3-Aminopropyl)triethoxysilane*. [cited 2022 20 May]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/product/aldrich/440140>.
  17. *N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane*. [cited 2022 20 May]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/product/mm/819172>.
  18. *Diethylenetriamine*. [cited 2022 20 May]; Available from: <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/d/diethylenetriamine.html>.
  19. *Lignin alkali*. [cited 2022 20 May]; Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/TH/en/product/aldrich/1003>.
  20. Gonzalez Martinez, D.A., E. Viguera Santiago, and S. Hernandez Lopez, *Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide*. Polymers (Basel), 2021. **13**(6).
  21. Zhu, D., N. Hu, and D.W. Schaefer, *Water-based sol-gel coatings for military coating applications*, in *Handbook of Waterborne Coatings*. 2020. p. 1-27.
  22. Alonso, E., L.A. Pothan, A. Ferreira, and N. Cordeiro, *Surface modification of banana fibers using organosilanes: an IGC insight*. Cellulose, 2019. **26**(6): p. 3643-3654.
  23. Le Gac, P.Y., D. Choqueuse, and D. Melot, *Description and modeling of polyurethane hydrolysis used as thermal insulation in oil offshore conditions*.

Polymer Testing, 2013. 32(8): p. 1588-1593.





