



การพัฒนาวัสดุพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืช



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

การพัฒนาวัสดุพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืช



โดย
นายปิยพันธ์ เพิ่มพูนธนาลาภ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญามหาบัณฑิต

ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ

มหาวิทยาลัยศิลปากร

ปีการศึกษา 2565

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยศิลปากร

DEVELOPMENT OF BIO-BASED EPOXY MATERIALS FROM VEGETABLE OIL



By

MR. Piyapon PERMPOONTANALAP

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

Department of MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Silpakorn University

Academic Year 2022

Copyright of Silpakorn University

630920010 : วิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ แผน ก แบบ ก 2 ระดับปริญญาโทมหาบัณฑิต

คำสำคัญ : กรดไตรเมอร์, พอลิเมอร์เทอร์โมเซต, น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์

นาย ปิยพนธ์ เพิ่มพูนธนาลาภ: การพัฒนาวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วันชัย เลิศวิจิตรจรัส

วัสดุอีพอกซี ซึ่งเตรียมจากน้ำมันพืชได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ในงานวิจัยนี้จะพัฒนาวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพ ซึ่งเตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับสารเชื่อมขวางซึ่งผลิตมาจากน้ำมันพืช น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์เท่ากับ 87.5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล สามารถเตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของน้ำมันลินสีดกับกรดเปอร์ฟอร์มิก รีโอมิเตอร์แบบคอนและเพลตถูกใช้ในการศึกษาปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับสารเชื่อมขวางที่ต่างกันสามชนิด ได้แก่ ไดเมอร์ของกรดไขมัน ไตรเมอร์ของกรดไขมัน และ ไดเมอร์ไดเอมีน การใช้ไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวางจะมีช่วงเวลาก่อนเริ่มปฏิกิริยาสั้นที่สุด และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด อัตราการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางจะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อใช้ 4-N,N-Dimethylaminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) เข้าไปในกระบวนการเตรียมวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพที่กำลังศึกษาอยู่ โดยทั่วไปแล้วจะส่งผลทำให้เกิดการลดลงของความแข็งที่ผิวและ tensile modulus ค่าการยึดตัว ณ จุดแตกหักของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จะสูงกว่าค่าการยึดตัว ณ จุดแตกหักของเรซินที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์อย่างมีนัยสำคัญ ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิวและ tensile modulus ของเรซินที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเติมแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณไม่เกิน 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในขณะที่การรวมตัวกันของอนุภาคแกรฟีนออกไซด์จะเกิดขึ้นที่ปริมาณการเติมแกรฟีนออกไซด์เท่ากับ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยปรากฏการณ์นี้จะทำให้เกิดการลดลงของ tensile strength และ tensile modulus ของเรซิน

630920010 : Major (POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING)

Keyword : thermosetting polymer, epoxidized linseed oil, fatty acid trimer

MR. Piyapon PERMPOONTANALAP : Development of Bio-based Epoxy Materials from Vegetable Oil Thesis advisor : Assistant Professor Dr. WANCHAI LERDWIJITJARUD

Epoxy material from vegetable oil has more attention because of its environmental friendliness. In present research, a bio-based epoxy resin formulated from the crosslinking reaction between epoxidized linseed oil and vegetable oil-based crosslinker is developed. Epoxidized linseed oil (ELO) with epoxide content of 87.5 mole percent was obtained by the epoxidation of linseed oil with performic acid. A cone-and-plate rheometer was used to examine the crosslinking reaction between ELO and three different types of crosslinkers including dimer of fatty acid, trimer of fatty acid and dimer diamine. The use of trimer acid as a curing agent illustrated the lowest induction period and the highest reaction rate. The rate of crosslinking reaction was dramatically enhanced by using 4-N,N-Dimethylaminopyridine as a catalyst. Incorporation of epoxidized natural rubber (ENR) into the preparation process of studied bio-based epoxy resin typically resulted in the decrease in hardness and tensile modulus. The elongation at break of ENR-filled resin was significantly higher than that of un-filled resin. The density, hardness and tensile modulus of synthesized resin was upgraded by adding graphene oxide up to 1.5 percent. Whereas, an agglomeration of graphene oxide particles was found at 2.0 percent addition. This phenomenon led to the deterioration of tensile strength and tensile modulus of the resin.

กิตติกรรมประกาศ

การดำเนินงานวิจัย และปริญญาานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยความช่วยเหลือจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วันชัย เลิศวิจิตรจรัส อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ ผู้คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางวิธีการทำงาน และวิเคราะห์ผลการทำงานวิจัยมาโดยตลอด รวมถึงการตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้อย่างถี่ถ้วนละเอียดผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ณัฐกาญจน์ หงส์ศรีพันธ์ ที่สละเวลามาเป็นประธานในการสอบครั้งนี้ รองศาสตราจารย์อาชาไนย บัวศรี กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายใน และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อดิศักดิ์ จตุรพิริย์ กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิภายนอก ที่สละเวลาตลอดจนให้คำแนะนำในการนำไปปรับใช้ และแก้ไขให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผ่านลุล่วงไปได้ และขอขอบพระคุณอาจารย์ทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่อบรมสั่งสอนให้วิชาความรู้และข้อเสนอแนะที่ดีเสมอมา

ขอขอบคุณภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ และบุคลากรทุกท่านของภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ที่ให้ความอนุเคราะห์เรื่องสถานที่ทำงาน อุปกรณ์เครื่องมือทดสอบและเงินทุนสนับสนุนงานวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพินิจ เจียนระลึก นักวิทยาศาสตร์ และคุณไพโรจน์ ตั้งศุภธวัช วิศวกรประจำภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ ที่คอยให้คำแนะนำการใช้เครื่องมือและสารเคมีต่าง ๆ จนกระทั่งงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณรุ่นพี่ รุ่นน้อง เพื่อน ๆ ทั้งปริญญาตรีและปริญญาโทที่สำเร็จการศึกษาไปแล้วก็ดี หรือกำลังศึกษาอยู่ก็ดี ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และคอยเป็นกำลังใจให้กันเสมอ รวมถึงเป็นมิตรภาพที่ดีตลอดการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้สำเร็จตามที่วางแผนไว้

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณบิดา มารดา ครูบาอาจารย์ และครอบครัวที่ส่งเสียเลี้ยงดู อบรม สั่งสอน และคอยเป็นกำลังใจที่สำคัญในเรื่องต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นด้านการเรียนและการดำเนินชีวิตได้เป็นอย่างดี ทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

นาย ปิยพันธ์ เพิ่มพูนธนาลาภ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฉุ
บทที่ 1 บทนำ.....	17
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	17
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	18
1.3 แนวคิดของงานวิจัย.....	19
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย.....	19
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานโดยสรุป.....	19
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	21
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
2.1 น้ำมันพืช (vegetable oil).....	22
2.1.1 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันลินสีด (linseed oil).....	25
2.1.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ (epoxidized linseed oil).....	27
2.1.3 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุอีพอกซี (epoxy materials).....	28
2.1.4 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับสารเชื่อมขวาง (crosslinking agents).....	30
2.1.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber).....	32
2.1.6 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide).....	34

2.1.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (review of related literatures).....	37
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	43
3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง	43
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	43
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	44
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับการเตรียมและขึ้นรูปชิ้นงาน	45
3.1.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ พิสูจน์เอกลักษณ์ และทดสอบสมบัติต่าง ๆ	45
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	46
3.2.1 การศึกษาชนิดของสารเชื่อมขวาง ที่มีต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมัน ลินสีดอีพอกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีช	46
3.2.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซี ไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีช.....	48
3.2.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine ที่มี ต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีช	48
3.2.4 การศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติ เชิงกล ของวัสดุอีพอกซีที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีช .	49
3.2.5 การศึกษาผลของการเติมแกรไฟีนออกไซด์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติ เชิงกล ของวัสดุอีพอกซีที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมัน พีช	52
3.3 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอี พอกซีไธซ์ แกรไฟีนออกไซด์ และอีพอกซีเรซินจากน้ำมันพีช	54
3.3.1 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR spectroscopy).....	54
3.3.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR).....	54
3.2.3 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Raman spectroscopy	54

3.2.4 การศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช	55
3.2.5 การวิเคราะห์ความหนาแน่น (density testing).....	55
3.2.6 การวิเคราะห์ความแข็งที่ผิว (hardness testing)	55
3.2.7 การศึกษาสมบัติเชิงกลในด้านความต้านทานในการดึงยึด (tensile testing)	55
3.2.8 การศึกษาสมบัติทางความร้อน (thermal property).....	55
3.2.9 การศึกษาความเสถียรทางความร้อน (thermal stability)	56
3.2.10 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)	56
3.2.11 การวิเคราะห์หาค่าเฉลี่ยผลการทดสอบด้วยวิธีทางสถิติ (statistical analysis)	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	58
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ และพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์.....	58
4.1.1 การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์	58
4.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์	59
4.2 การศึกษาสภาวะในการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ โดยพิจารณาอิทธิพลของชนิดของสารเชื่อมขวาง อุณหภูมิ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเชื่อมขวาง	64
4.2.1 การศึกษาอิทธิพลชนิดของสารเชื่อมขวาง ภายใต้สภาวะการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชแบบไอโซเทอร์มอล และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง	64
4.2.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับกรดไตรเมอร์ ในสภาวะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง	66
4.2.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับกรดไตรเมอร์	67
4.3 การศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์อย่างธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่ปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน	70
4.3.1 การสังเคราะห์อย่างธรรมชาติอีพอกซีไคซ์	70
4.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์อย่างธรรมชาติอีพอกซีไคซ์	70

4.4 การศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่ปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน ที่มี ต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโอพอกซีเรซิน.....	74
4.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มี ปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน	74
4.4.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มี ปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน	76
4.4.3 การวิเคราะห์ความแข็งที่บริเวณผิวของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มี ปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน	77
4.4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มี ปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน	77
4.4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของเรซินที่มีการเติมยาง ธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน	80
4.4.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณผิวรอยแตกด้วยเทคนิค SEM ของเรซินที่ มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณโอพอกไซด์แตกต่างกัน.....	85
4.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรไฟีนออกไซด์ และศึกษาอิทธิพลของการเติมแกรไฟีนออกไซด์ที่มี ต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุโอพอกซีเรซิน.....	88
4.5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์แกรไฟีนออกไซด์	88
4.5.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของเรซินที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ที่มีปริมาณแตกต่างกัน	92
4.5.3 การวิเคราะห์ความแข็งที่บริเวณผิวของเรซินที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่าง กัน.....	93
4.5.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของเรซินที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่าง กัน.....	93
4.5.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของเรซินที่มีการเติมแกรไฟีน ออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน	96

4.5.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกด้วยเทคนิค SEM ของเรซิน
 ที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ในปริมาณที่ต่างกัน..... 100

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 103

 5.1 สรุปผลการวิจัย..... 103

 5.2 ข้อเสนอแนะ 104

รายการอ้างอิง..... 105

ประวัติผู้เขียน..... 113



สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ [8].....	23
ตารางที่ 2.2 ระดับความไม่อิ่มตัวในน้ำผึ้งชนิดต่าง ๆ [10]	25
ตารางที่ 2.3 ชนิดของกรดไขมันในน้ำมันลินสีด [11].....	26
ตารางที่ 2.4 สมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์ [20].....	34
ตารางที่ 3.1 ปริมาณกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมยางธรรมชาติ อิพอกซีไดซ์	50
ตารางที่ 4.1 Chemical shift และตำแหน่งของโปรตอน บนโครงสร้างของน้ำมันพืช และน้ำมันพืชอิ พอกซีไดซ์ที่ได้จากเทคนิค ¹ H-NMR [32] [31]	62
ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิที่ได้จากผลการทดสอบ TGA ของสารตัวอย่างในระบบที่มียางธรรมชาติ และ ยางธรรมชาติอิพอกซีไดซ์	85
ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิที่ได้จากผลการทดสอบ TGA ของสารตัวอย่างในระบบที่มีแกรฟีนออกไซด์ ...	99



สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของไขมันและน้ำมัน [8].....	22
ภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ [12].....	27
ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่าง Bisphenol A และ Epichlorohydrin [14].....	28
ภาพที่ 2.4 การเชื่อมขวาง Bisphenol A และ Epichlorohydrin ด้วยสารเชื่อมขวาง diamine [14]	29
ภาพที่ 2.5 การเชื่อมขวางหมู่อีพอกไซด์ด้วยสารเชื่อมขวาง anhydride [14].....	29
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางหมู่อีพอกไซด์ด้วยสารเชื่อมขวาง dicarboxylic acids [14].....	30
ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดไดเมอร์และกรดไตรเมอร์ [16].....	31
ภาพที่ 2.8 ตัวอย่างโครงสร้างของไดเมอร์ ไดเอมีน [17].....	32
ภาพที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติ [19].....	33
ภาพที่ 2.10 โครงสร้างของอีพอกซีรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงร่าง 2 มิติของแกรไฟีน [21].....	35
ภาพที่ 2.11 การสังเคราะห์แกรไฟีนออกไซด์และแกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์ [22]	36
ภาพที่ 2.12 ความหนืดและระยะเวลาการเกิดเจลเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเชื่อมขวาง	37
ภาพที่ 2.13 storage modulus กับเวลา ของ ESO ที่เชื่อมขวางด้วย OPBS ที่อุณหภูมิคงที่ 160 °C ในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (a) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP (b) [25]	38
ภาพที่ 2.14 stress-strain curve ของวัสดุเทอร์โมเซตที่ใช้สารเชื่อมขวางต่างชนิดกัน (P, H และ T หมายถึง สารเชื่อมขวาง MPA, MHHPA และ TMA) [26].....	39
ภาพที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ELO โดยใช้สารเชื่อมขวาง adipic acid (A) และ glutaric anhydride (B) ในสถานะที่มี DMAP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [27].....	40
ภาพที่ 2.16 สมบัติเชิงกลของของเรซินของ ELO ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ GA:AA (a) Elongation at break, (b) Tensile strength, (c) Young' s modulus และ (d) Toughness [27]	41

ภาพที่ 2.17 ผล TGA (a) และ DTG (b) ของเรซินที่มีปริมาณของ c-MWCNTs แตกต่างกัน [28] ..	42
ภาพที่ 2.18 แสดงความทนทานต่อแรงกระแทกและความสามารถในการยึดตัว ณ จุดขาดของ PA6/OMMT nanocomposites ที่มีปริมาณของ ENR ต่าง ๆ กัน [29]	42
ภาพที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์	47
ภาพที่ 3.2 ลักษณะทางกายภาพน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์	47
ภาพที่ 3.3 ลักษณะทางกายภาพของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high.....	51
ภาพที่ 3.4 ลักษณะทางกายภาพสารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	51
ภาพที่ 3.5 ภาพรวมการดำเนินงานวิจัย.....	57
ภาพที่ 4.1 ปฏิบัติการสังเคราะห์น้ำมันอีพอกซีไดซ์ (a) กระบวนการเกิดเปอร์ออกไซด์ และ (b) ปฏิบัติการอีพอกซีเดชันเพื่อสร้างหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลของกรดไขมัน.....	59
ภาพที่ 4.2 FTIR spectra ของน้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์.....	60
ภาพที่ 4.3 ¹ H-NMR spectra ของ a) น้ำมันลินสีด และ b) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์.....	61
ภาพที่ 4.4 Raman spectra ของ a) น้ำมันลินสีด และ b) น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์.....	63
ภาพที่ 4.5 อิทธิพลของกรดไตรเมอร์ กรดไดเมอร์ และไดเมอร์ ไดเอมีน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลง storage modulus (KPa) และเวลา (min) ณ อุณหภูมิ 120 °C และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง	65
ภาพที่ 4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus (KPa) และเวลา (min) ในสถานะที่มีกรดไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง	66
ภาพที่ 4.7 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus (KPa) และเวลา (min) ในสถานะที่อุณหภูมิเป็น 120 °C และใช้กรดไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง.....	67
ภาพที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลง Induction time (min) ของปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP	68
ภาพที่ 4.9 ปฏิบัติการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ และมี 4-N,N-Dimethylaminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง	69
ภาพที่ 4.10 FTIR spectra ของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high.....	71

ภาพที่ 4.11 ¹ H-NMR spectra ของ a) NR, b) ENR-low, c) ENR-med และ e) ENR-high.....	73
ภาพที่ 4.12 FTIR spectra ของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high	75
ภาพที่ 4.13 อันตรกิริยาระหว่างอีพอกซีเรซินกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และ b) ปฏิกริยาการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์	75
ภาพที่ 4.14 ความหนาแน่นของวัสดุอีพอกซีเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน.....	76
ภาพที่ 4.15 ความแข็งที่ผิวของวัสดุเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน.....	77
ภาพที่ 4.16 สมบัติเชิงกลในด้าน a) tensile strength at break, b) tensile modulus และ c) elongation at break ของอีพอกซีเรซินที่มียางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์.....	80
ภาพที่ 4.17 DSC thermogram ของ NR, ENR-low, ENR-med, ENR-high, ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high.....	82
ภาพที่ 4.18 TGA thermogram ของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high	83
ภาพที่ 4.19 TGA thermogram ของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high	84
ภาพที่ 4.20 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high	86
ภาพที่ 4.21 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานก่อนการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high.....	87
ภาพที่ 4.22 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานหลังการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high ตามลำดับ.....	88
ภาพที่ 4.23 FTIR spectra ของแกรฟีนออกไซด์.....	89
ภาพที่ 4.24 Raman spectra ของแกรฟีนออกไซด์.....	90
ภาพที่ 4.25 FTIR spectra ของ ELO-epoxy, GO, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%	91
ภาพที่ 4.26 อันตรกิริยาระหว่างเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับแกรฟีนออกไซด์	92

ภาพที่ 4.27 ความหนาแน่นของวัสดุอีพอกซีเรซิน ที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน..	92
ภาพที่ 4.28 ความแข็งที่ผิวของวัสดุเรซิน ที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณแตกต่างกัน	93
ภาพที่ 4.29 สมบัติเชิงกลในด้าน a) tensile strength at break, b) tensile modulus และ c) elongation at break ของอีพอกซีเรซิน ที่มีแกรฟีนออกไซด์	96
ภาพที่ 4.30 DSC thermogram ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%	97
ภาพที่ 4.31 TGA thermogram ของแกรฟีนออกไซด์	98
ภาพที่ 4.32 TGA thermogram ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%	99
ภาพที่ 4.33 SEM micrographs ของแกรฟีนออกไซด์	100
ภาพที่ 4.34 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานก่อนการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%	101
ภาพที่ 4.35 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานหลังการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%	102



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุพ็อกซี จัดเป็นวัสดุประเภทเทอร์โมเซตที่มีลักษณะเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติที่มีการประยุกต์ใช้กับงานในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น สารเคลือบผิว วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุคอมโพสิต กาว และชิ้นส่วนเครื่องบิน ซึ่งวัสดุมีสมบัติเด่นในด้านสมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน ความต้านทานต่อการล้าและการเสีรูปร่าง โดยมากกว่าร้อยละ 90 ของวัสดุพ็อกซีที่มีการใช้งานในปัจจุบัน นั้นผลิตจากสารตั้งต้นสองชนิดคือ Bisphenol A และ Epichlorohydrin ซึ่งได้จากกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมีที่มาจากกระบวนการนำน้ำมันจากฟอสซิลมาผ่านกระบวนการทางเคมีต่าง ๆ ซึ่งจัดเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ไม่สามารถผลิตขึ้นมาทดแทนได้ในระยะเวลาอันสั้น รวมถึงในกระบวนการผลิตมีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นการพัฒนาวัสดุพ็อกซีฐานชีวภาพที่มีการใช้สารตั้งต้นจำพวกสารชีวมวลซึ่งมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่า สามารถผลิตขึ้นมาทดแทนใหม่ได้ในระยะเวลาอันสั้นจึงได้รับความนิยมมากขึ้น [1] [2]

โดยวัสดุฐานชีวภาพที่สามารถนำมาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเป็นวัสดุพ็อกซินั้นมีหลายชนิด เช่น เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน แทนนิน และยูจีนอล รวมถึงน้ำมันพืช ซึ่งจัดเป็นวัตถุดิบทางเลือกที่สำคัญในการนำมาพัฒนาเป็นวัสดุพ็อกซีฐานชีวภาพ เนื่องจากเป็นวัตถุดิบที่สามารถผลิตทดแทนใหม่ได้ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไม่เป็นพิษ บางชนิดราคาถูก รวมถึงสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพ โดยกระบวนการเตรียมวัสดุพ็อกซีจากน้ำมันพืชสามารถทำผ่านกระบวนการตัดแปลงทางเคมี โดยการเปลี่ยนจากพันธะคู่ซึ่งเป็นพันธะไม่อิ่มตัว มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการเหม็นหืนให้เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมี เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่เอพอกไซด์ หรือหมู่เอคริเลต ซึ่งการเปลี่ยนจากพันธะคู่ให้เป็นหมู่เอพอกไซด์ผ่านปฏิกิริยาเอพอกซิเดชัน (epoxidation reaction) จัดเป็นวิธีการที่ได้รับความนิยมเนื่องจากหมู่เอพอกไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นมีลักษณะเป็นวงแหวนแบบสามเหลี่ยม มีความเครียดภายในโครงสร้างสูง ทำให้มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีมากขึ้น [3] [4]

โดยจากงานวิจัยของ Xiang-Zhao Wang และคณะ ฯ [5] ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุพ็อกซีเทอร์โมเซตจากน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกไซด์ที่มีการเชื่อมขวางด้วย dicarboxyl terminated polyamide 1010 oligomer ที่มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนต่าง ๆ ของหมู่คาร์บอกซิลต่อหมู่เอพอกไซด์ จากผลการทดสอบพบว่า เมื่อปริมาณสารเชื่อมขวางมากขึ้น เรซินจากน้ำมันถั่วเหลืองที่เตรียมได้

นั้นมีความหนาแน่นของการเชื่อมขวาง ระดับการบวมตัว อุณหภูมิในการหลอมเหลว ความเสถียรทางความร้อน โมดูลัสของยังก์และค่าการทนแรงดึงสูงสุดเพิ่มขึ้น แต่ความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาดมีนั้นลดลง ซึ่งลักษณะของวัสดุที่ได้นั้นจะมีความแข็งเกร็งค่อนข้างมาก สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Elena Mazzon และคณะ ฯ [6] ซึ่งพบว่า วัสดุโพลีเออร์โมเซตที่เตรียมได้จากการเชื่อมขวางน้ำมันพืชด้วยสารเชื่อมขวาง cyclo-aliphatic amine hardener จะมีสมบัติคล้ายกับพอลิเมอร์ที่มีความแข็งเกร็ง

โดยแนวทางในการเพิ่มความยืดหยุ่นและลดความแข็งเกร็งให้กับวัสดุนั้น การเติม วัสดุที่มีความยืดหยุ่นลงไป เช่น ยางธรรมชาติ ซึ่งมีสมบัติเป็น elastomeric particle จะสามารถช่วยให้วัสดุมีความยืดหยุ่นมากขึ้น และอีกแนวทางหนึ่งในการเพิ่มโมดูลัสให้กับวัสดุด้วยการเติมสารเสริมแรงจำพวกสารเสริมแรงระดับนาโนลงไป เช่น แกร์ฟีนหรือแกร์ฟีนออกไซด์ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นและมีความแข็งแรงสูง ทำให้สามารถเพิ่มสมบัติเชิงกลของวัสดุให้มีความแข็งแรงมากขึ้น

ในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดในการพัฒนาวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืช ด้วยการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ซึ่งสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของยางธรรมชาติ และจะมีการดัดแปรทางเคมีให้ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกัน เพื่อพิจารณาอิทธิพลความเข้มข้นของโมเลกุลยางที่มากขึ้น ที่มีผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และศึกษาการเตรียมวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ที่มีการเติมแกร์ฟีนออกไซด์ ซึ่งเป็นสารเสริมแรงที่มีหมู่อีพอกไซด์เป็นองค์ประกอบซึ่งมีสภาพคล้ายกับวัฏภาคน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ เพื่อพิจารณาอิทธิพลของการเติมแกร์ฟีนออกไซด์ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืช [7]

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุอีพอกซีจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- 1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลของ อุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดของสารเชื่อมขวางที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- 1.2.3. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- 1.2.4. เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมแกร์ฟีนออกไซด์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

1.3 แนวคิดของงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้มีแนวคิดที่จะเตรียมวัสดุพอกซีฐานชีวภาพ จากปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันพืชพอกซีไดซ์กับสารเชื่อมขวางจากอนุพันธ์ของน้ำมันพืช เพื่อพัฒนาวัสดุพอกซีให้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และเพื่อเพิ่มทางเลือกให้กับผู้ใช้งานในด้านการเลือกใช้วัสดุพอกซีฐานชีวภาพแทนวัสดุจากผลผลิตทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ซึ่งเป็นวัสดุที่ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของสารเชื่อมขวางจากอนุพันธ์ของน้ำมันพืช อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine ที่เหมาะสม ในการเตรียมวัสดุฐานชีวภาพ และศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณพอกซีไดซ์แตกต่างกัน ที่มีต่อสมบัติเชิงกลในด้านความสามารถในการยึดตัว ณ จุดขาด และศึกษาอิทธิพลของการเติมแกรฟีนออกไซด์ ที่มีต่อสมบัติเชิงกลในด้านมอดูลัสของวัสดุพอกซีเรซิน

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 การเตรียมน้ำมันพืชพอกซีไดซ์จะใช้น้ำมันลินสีด กรดฟอร์มิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.2 การเตรียมยางธรรมชาติพอกซีไดซ์จะเตรียมจากกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และใช้สารเสถียรภาพ Igepal CO-890

1.4.3 การศึกษาชนิดของสารเชื่อมขวางจากอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช จะใช้สารเชื่อมขวาง 3 ชนิด ประกอบด้วย กรดไคเมอริ์ กรดไตรเมอริ์ และไคเมอริ์ ไคเอมีน

1.4.4 การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine (DMAP) สำหรับศึกษาในระบบกรดไคเมอริ์ และกรดไตรเมอริ์ ในขณะที่ไคเมอริ์ ไคเอมีนจะใช้ 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl) phenol (DMP-30) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานโดยสรุป

1.5.1 ทำการค้นคว้าและศึกษาข้อมูลในแต่ละขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.2 รวบรวมข้อมูลที่สำคัญ และสอดคล้องกับการทำงานวิจัย

1.5.3 วางแผน ออกแบบขั้นตอนในการทำงานวิจัย รวบรวมรายการสารเคมีและอุปกรณ์ที่จำเป็น พร้อมทั้งดำเนินการจัดซื้อ

1.5.4 การดำเนินงานวิจัยนี้ โดยในงานวิจัยนี้จะแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน

- ตอนที่ 1 การศึกษาชนิดของสารเชื่อมขวาง ที่มีต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์และพิสูจน์ของน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันกับกรดฟอร์มิก ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 2 พิสูจน์เอกลักษณ์และหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy และ $^1\text{H-NMR}$
- ขั้นตอนที่ 3 ผสมน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับสารเชื่อมขวางกรดไดเมอร์ กรดไตรเมอร์ และ ไดเมอร์ ไดเอมีน ในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง
- ขั้นตอนที่ 4 นำสารตัวอย่างที่ได้จากการผสมด้วยอนุพันธ์ของน้ำมันพืชไปทดสอบเพื่อหาชนิดของสารเชื่อมขวางที่เหมาะสมด้วยเครื่อง rotational rheometer (รุ่น ARES G2, TA Instrument, USA)
- ตอนที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- ขั้นตอนที่ 1 ผสมน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับสารเชื่อมขวางที่เหมาะสม ในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนที่ 2 ทำการทดสอบเพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางด้วยเครื่อง rotational rheometer (รุ่น ARES G2, TA Instrument, USA)
- ตอนที่ 3 การศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- ขั้นตอนที่ 1 นำน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ที่ผสมด้วยสารเชื่อมขวาง โดยจะทำการเชื่อมขวางในสถานะอุณหภูมิคงที่ และทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
- ขั้นตอนที่ 2 ทำการทดสอบเพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางที่เหมาะสมด้วยเครื่อง rotational rheometer (รุ่น ARES G2, TA Instrument, USA)
- ตอนที่ 4 การศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์มีต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช
- ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันกับกรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
- ขั้นตอนที่ 2 พิสูจน์เอกลักษณ์และหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์ของยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy และ $^1\text{H-NMR}$
- ขั้นตอนที่ 3 เตรียมอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกันลงไป

ขั้นตอนที่ 4 พิสูจน์เอกลักษณ์วัสดุพอกซีเรซินด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy ทดสอบความหนาแน่น ความแข็งที่บริเวณผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยา

ตอนที่ 5 การศึกษาผลของการเติมแกรไฟีนออกไซด์มีต่อสมบัติเชิงกล และสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอกซีจากน้ำมันลินสีดพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดพอกซีไคซ์ที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ ปริมาณแตกต่างกัน

ขั้นตอนที่ 2 พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy ทดสอบความหนาแน่น ความแข็งที่บริเวณผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยา

1.5.5 วิเคราะห์และสรุปผลงานวิจัย

1.5.6 จัดทำรายงานผลงานวิจัย

1.5.7 เสนอผลงานวิจัย

(1) การสอบโครงการวิจัย

(2) บทความวิจัยหรือนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ ที่มีรายงานการประชุมฉบับเต็ม

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.6.1 ทราบถึงอิทธิพลของชนิดของสารเชื่อมขวาง อุณหภูมิในการเชื่อมขวาง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

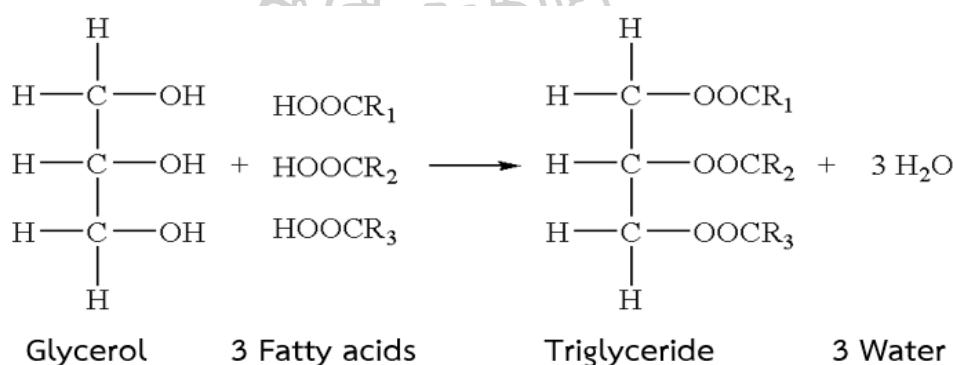
1.6.2 สามารถพัฒนาสมบัติเชิงกล และสมบัติในด้านต่าง ๆ ของวัสดุพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดพอกซีไคซ์ ด้วยการเติมยางธรรมชาติพอกซีไคซ์ และแกรไฟีนออกไซด์ ในปริมาณที่เหมาะสม

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 น้ำมันพืช (vegetable oil)

น้ำมันหรือไขมัน เป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ชนิดหนึ่งที่มีอยู่ในธรรมชาติ จัดว่าเป็นประเภทเดียวกับไข (wax) รวมเรียกว่า ลิพิด (lipid) เป็นเอสเทอร์ที่มีโมเลกุลมีขนาดใหญ่ มีสมบัติไม่มีขั้ว ไม่ละลายน้ำ แต่ละลายในตัวทำละลายไม่มีขั้วคือตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น คลอโรฟอร์ม อีเทอร์ และเบนซีน เป็นต้น ซึ่งน้ำมันเป็นลิพิดที่อยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ไขมันเป็นลิพิดที่อยู่ในสถานะของแข็งที่อุณหภูมิห้อง โดยน้ำมันและไขมันจะประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างระหว่างกลีเซอรอล (glycerol) และกรดไขมัน (fatty acids) ดังภาพที่ 2.1 [8]









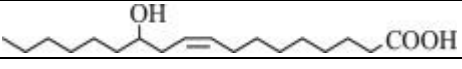
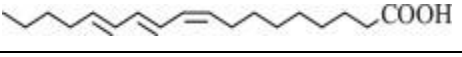
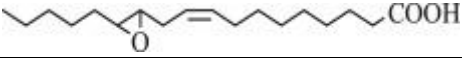
ภาพที่ 2.1 การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของไขมันและน้ำมัน [8]

โดยน้ำมันหรือไขมันจากธรรมชาติจะได้อาจมาจากทั้งพืชและสัตว์ ซึ่งน้ำมันหรือไขมันจากพืชจะได้รับจากเมล็ดหรือส่วนต่าง ๆ ของพืช เช่น น้ำมันมะกอก น้ำมันปาล์ม และน้ำมันดอกทานตะวัน เป็นต้น ถึงแม้ว่าพืชจะมีน้ำมันหรือไขมันอยู่ตามส่วนต่าง ๆ แต่ในเชิงพาณิชย์จะนิยมสกัดน้ำมันพืชออกมาจากส่วนของเมล็ดเป็นหลัก เนื่องจากจะให้ปริมาณของน้ำมันที่สูงกว่าการสกัดจากบริเวณอื่น ๆ ซึ่งมีความคุ้มค่าต่อกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรม โดยในปัจจุบันน้ำมันพืชจัดเป็นวัตถุดิบที่สำคัญต่อชีวิตประจำวันเป็นอย่างมาก โดยเฉพาะในด้านการนำมาประกอบอาหาร เนื่องจากสามารถจัดซื้อได้สะดวกและมีคุณค่าทางโภชนาการมากกว่าน้ำมันหมู โดยทั่วไปแล้วน้ำมันพืชนั้นมีอยู่มากมายหลายชนิด แต่ละชนิดมีองค์ประกอบและคุณค่าทางโภชนาการที่แตกต่างกัน จึงควรเลือกใช้ใช้งานอย่างเหมาะสม นอกจากการใช้งานหลักในอุตสาหกรรมอาหารแล้ว น้ำมันจากพืชยังสามารถประยุกต์ใช้ในงานกับอุตสาหกรรมอื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น เป็นสารผสมสี น้ำมันขัดเงา การชุบทอง (สารกันซึม) สารเคลือบผิว และเครื่องสำอาง เป็นต้น

โดยกระบวนการสกัดน้ำมันออกมาจากส่วนต่าง ๆ ของพืชนั้นมีหลากหลายวิธี เช่น การสกัดโดยการบีบ (pressing) หรือใช้ความดัน (pressure extraction) คือกระบวนการบีบหรือโม้ด้วยแรงกลให้น้ำมันออกมาจากเมล็ดหรือส่วนต่าง ๆ ของพืช หรือจะเป็นการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) น้ำมันที่ใช้ในทางพาณิชย์มักสกัดทางเคมีด้วยตัวทำละลาย ซึ่งให้ผลผลิตมาก รวดเร็ว และมีค่าใช้จ่ายน้อยกว่า ตัวทำละลายที่ได้รับความนิยมคือ เฮกเซน (n-hexane) ที่ได้จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี

โดยทั่วไปน้ำมันพืชประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ประมาณร้อยละ 95-98 และสารประกอบรองชนิดอื่น ๆ ซึ่งน้ำมันพืชแต่ละชนิดมีชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่แตกต่างกัน ทำให้สมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของน้ำมันแต่ละชนิดมีความแตกต่างกันออกไปตามชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ ซึ่งกรดไขมันจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีธาตุคาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ โดยสามารถแบ่งชนิดของกรดไขมันตามความไม่อิ่มตัวบนโครงสร้างออกเป็น 2 ชนิด ได้แก่ กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) ซึ่งภายในโครงสร้างของกรดไขมันจะมีพันธะเดี่ยวเชื่อมระหว่างอะตอมของคาร์บอน เช่น กรดสเตียริก กรดปาล์มิติก เป็นต้น และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ซึ่งภายในโครงสร้างจะมีทั้งพันธะเดี่ยวและพันธะคู่เชื่อมระหว่างอะตอมของคาร์บอนภายในโครงสร้าง เช่น กรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิก และกรดไลโนเลนิก เป็นต้น หากกรดไขมันยังมีจำนวนพันธะคู่ในโครงสร้างมากจะส่งผลให้มีความไม่อิ่มตัวสูง ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ [8]

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

การมีพันธะคู่บนโครงสร้างของกรดไขมันนอกจากจะบอกถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันแล้วยังสามารถบอกถึงสมบัติความเป็นน้ำมันชักแห้ง (drying oil) เป็นสมบัติที่บ่งบอกถึงอัตราในการแห้งช้าหรือเร็วของน้ำมันเมื่อผึ่งน้ำมันไว้ระยะเวลาหนึ่งในอากาศ โดยหากแบ่งชนิดของน้ำมันพืชตามสมบัติการชักแห้งและจำนวนของพันธะคู่ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลายไอโอดีนสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท ประกอบด้วย น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนระหว่าง 160-230 จัดเป็นน้ำมันชักแห้ง (drying oils) เช่น linseed oil, tung oil และ walnut oil เป็นต้น น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนระหว่าง 125-150 เป็นน้ำมันกึ่งชักแห้ง (semi-drying oils) เช่น corn oil, cottonseed oil, sesame oil และ grape seed oil เป็นต้น และน้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำกว่า 120 เป็นน้ำมันไม่ชักแห้ง (non-drying oils) เช่น almond oil, coconut oil และ macadamia oil เป็นต้น ซึ่งจากสมบัติเด่นในการเป็นน้ำมันประเภทชักแห้ง จึงมีการนำมาใช้งานอย่างมากในอุตสาหกรรม สารเคลือบและสารยึดติด เป็นต้น [9, 10]

ความแตกต่างทางด้านชนิดและโครงสร้างของกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์ นับเป็นปัจจัยที่สำคัญในการพัฒนาพอลิเมอร์ชีวภาพจากน้ำมันพืช ซึ่งน้ำมันพืชแต่ละชนิดประกอบด้วยกรดไขมันที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน หากหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของกรดไขมันมีความว่องไวอย่างมาก เช่น หมู่ไอพอกไซด์ใน verlonic acid หมู่ไฮดรอกซิล ใน ricinoleic acid ในการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาหรือสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ฐานชีวภาพสามารถทำได้โดยง่าย แต่ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นด้วยเช่นกัน เช่น ปริมาณกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันจากพืชชนิดนั้น ดังตารางที่ 2.2 หากมีน้อยเกินไปพอลิเมอร์ฐานชีวภาพที่สังเคราะห์ได้อาจมีสมบัติไม่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน ดังนั้นการนำน้ำมันพืชมาปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีเพื่อเพิ่มความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับกรดไขมัน ผ่านตำแหน่งที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา เช่น ตำแหน่งพันธะคู่ของกรดไขมัน หมู่เอสเทอร์ ด้วยปฏิกิริยาเคมีแบบต่าง ๆ เช่น epoxidation, alcoholysis, transesterification, Diels-Alder reaction, Friedel-Crafts และ amidation เป็นต้น จึงเป็นวิธีการขั้นต้นที่ได้รับความนิยมสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ชีวภาพจากน้ำมันพืช [9]

ตารางที่ 2.2 ระดับความไม่อิ่มตัวในน้ำพืชชนิดต่าง ๆ [10]

ชนิดน้ำมัน	จำนวนพันธะคู่	องค์ประกอบของกรดไขมัน (%)					ค่าไอโอดีน (มก./100 ก.)
		Palmitic acid C 16:0	Stearic acid C 18:0	Oleic acid C 18:1	Linoleic acid C 18:2	Linolenic acid C 18:3	
Castor	3	2	1	7	3	0.5	81–91
Corn	4.5	10.9	2	25.4	59.6	1.2	118–128
Linseed	6.6	6	4	22	16	52	>177
Olive	2.8	9	2.7	80.3	6.3	0.7	76–88
Palm	1.7	44.4	4.1	39.3	10	0.4	50–55
Soybean	4.6	10.6	4	23.3	53.7	7.6	123–139
Rapeseed	3.8	3.8	1.2	18.5	14.5	11	100–115
Sunflower	4.7	7	4.5	18.7	67.5	0.8	125–140
Canola	3.9	4	1.8	60.9	21	8.8	100–115
Cottonseed	3.9	21.6	2.6	18.6	54.4	0.7	98–118
Peanut	3.4	11.1	2.4	46.7	32	-	84–100

2.1.1 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันลินสีด (linseed oil)

น้ำมันลินสีดเป็นน้ำมันสีใสออกเหลือง เป็นน้ำมันที่ได้จากเมล็ดแฟลกซ์หรือเมล็ดลินิน หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าเมล็ดลินสีด เป็นผลผลิตที่ได้จากต้นปอหรือป่าน (ต้นแฟลกซ์) (*Flax or Linum usitatissimum L.*) นิยมปลูกในประเทศอาเจนตินา อินเดีย ออสเตรเลีย แคนาดา และรัสเซีย เป็นต้น และได้เริ่มนำเข้ามาปลูกในประเทศไทยปีเมื่อ พ.ศ. 2525 ในเขตจังหวัดเชียงใหม่ โดยทั่วไปเส้นใยจากลำต้นของต้นปอหรือป่านจะนำไปผลิตเป็นผ้าลินิน ซึ่งมีสมบัติเชิงกลที่ดี ทำให้ผ้าที่ได้มีความเหนียว แข็งแรง และดูดซับน้ำได้ดี นิยมนำไปผลิตเป็น ผ้าปูโต๊ะ ผ้าเช็ดปาก ผ้ากันเปื้อน ผ้าเช็ดตัว และผ้าปูเตียง เป็นต้น ในส่วนของเมล็ดพบว่า มีสารอาหารที่มีประโยชน์มากมาย เช่น เส้นใยอาหารและน้ำมัน ซึ่งน้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดลินสีดอุดมไปด้วย โอเมกา-3 โอเมกา-6 ซึ่งเป็นสารอาหารที่จำเป็นต่อร่างกายมนุษย์ จึงนิยมนำใช้เป็นส่วนประกอบของผลิตภัณฑ์อาหารเสริมต่าง ๆ สำหรับบำรุงสุขภาพ [11]

โดยองค์ประกอบในเมล็ดลินสีดจะประกอบด้วยน้ำมัน (40%) เส้นใย (30%) โปรตีน (20%) ชี้อ้วน (4%) และความชื้น (6%) ซึ่งการมีปริมาณน้ำมันจำนวนมากในเมล็ดลินสีด ในอดีตจึงนิยมนำเมล็ดลินสีดมาเป็นวัตถุดิบหลักในอุตสาหกรรมสี เส้นใย การขัดเงา หมึกพิมพ์ และเครื่องสำอาง เป็นต้น

และต่อมายังได้มีการนำน้ำมันจากเมล็ดลินสีดไปใช้งานเพิ่มเติมทางด้านผลิตภัณฑ์อาหารเสริมและอุตสาหกรรมยา ซึ่งสารอาหารที่อยู่ภายในเมล็ดลินสีดส่วนใหญ่จัดได้ว่าเป็นสารอาหารที่มีประโยชน์ตามโภชนาการ ซึ่งประกอบด้วย น้ำมัน โปรตีน ลิกนิน ไฟเบอร์ แร่ธาตุ และวิตามินต่าง ๆ

ในการสกัดน้ำมันออกมาจากเมล็ดลินสีดสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น สกัดน้ำมันออกมาด้วยเครื่องสกัดกล (expeller pressing) รวมถึงยังสามารถสกัดด้วยตัวทำละลายที่ไม่มีขี้ เช่น เฮกเซน เป็นต้น โดยทั่วไปน้ำมันจากพืชชนิดต่าง ๆ จะมีปริมาณของน้ำมันในสัดส่วนที่แตกต่างกันขึ้นกับหลาย ๆ ปัจจัย เช่น ชนิดของพืช สารอาหาร และแหล่งเพาะปลูก เป็นต้น สำหรับน้ำมันลินสีดมีปริมาณน้ำมันในเมล็ดประมาณร้อยละ 40 ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ดังตารางที่ 2.3

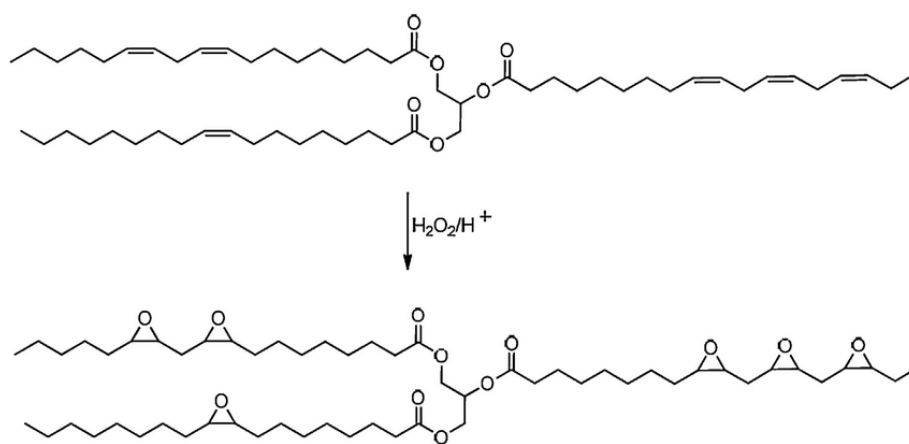
ตารางที่ 2.3 ชนิดของกรดไขมันในน้ำมันลินสีด [11]

กรดไขมัน	ร้อยละ (%)
Palmitic acid (C16:0)	4.90–8.00
Stearic acid (C18:0)	2.24–4.59
Oleic acid (C18:1)	13.44–19.39
Linoleic acid (C18:2) (ω -6)	12.25–17.44
α -Linolenic acid (C18:3) (ω -3)	39.90–60.42

จากการเปรียบเทียบน้ำมันจากเมล็ดแฟลกซ์กับน้ำมันพืชทั่วไปพบว่า น้ำมันที่สกัดได้จากน้ำมันพืชทั่ว ๆ ไปจะมีปริมาณของกรดแอลฟาไลโนเลอิกประมาณร้อยละ 25 แต่สำหรับน้ำมันลินสีดพบว่ากรดไขมันชนิดดังกล่าวมากถึงร้อยละ 39.90–60.42 ซึ่งกรดไขมันแอลฟาไลโนเลอิกเป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว มีพันธะคู่บนโครงสร้างของกรดไขมัน ซึ่งมีค่าไอโอดีน (มก./100 ก) มากกว่า 177 ทำให้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับก๊าซออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นน้ำมันลินสีดจึงจัดเป็นน้ำมันประเภท น้ำมันช้แห้ง (drying oil) ซึ่งจะมีสมบัติเด่นคือแห้งเร็ว จึงเหมาะที่จะนำมาใช้เป็นส่วนผสมในการทำสี น้ำมันชักเงา น้ำมันเคลือบไม้ และหมึกพิมพ์ เป็นต้น [11]

2.1.2 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ (epoxidized linseed oil)

น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์โพลิโอเคมีที่ไม่เป็นอันตราย มีสีเหลืองอ่อน ซึ่งเตรียมได้จากหลากหลายวิธี ซึ่งวิธีที่ง่ายและได้รับความนิยมจะเป็นการนำน้ำมันลินสีดมาสังเคราะห์ผ่านตำแหน่งไม่อิ่มตัวหรือพันธะคู่บนโครงสร้างของกรดไขมันด้วยปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน โดยการใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กรดฟอร์มิกหรือกรดอะซิติก โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นการตัดแปรงทางเคมีโดยการเปลี่ยนจากพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันลินสีดให้กลายเป็นหมู่อีพอกไซด์ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า ดังภาพที่ 2.2 [12]

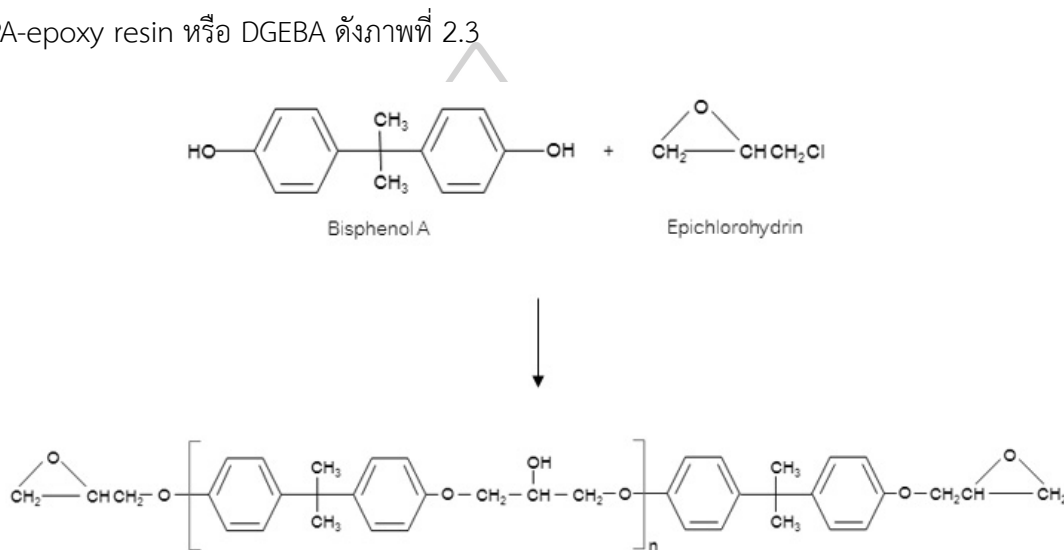


ภาพที่ 2.2 การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ [12]

โดยน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์นิยมนำไปใช้เป็นพลาสติกไซเซอรและสารเสถียรเพื่อเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับเทอร์โมพลาสติก เช่น PVC ซึ่งจะสามารถปรับปรุงสมบัติเชิงกลให้ดียิ่งขึ้นและลดความสามารถในการเกิดไมเกรชั่น อีกทั้งน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและมีความเป็นพิษน้อยกว่าพลาสติกไซเซอรจากผลผลิตทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์จากน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ยังสามารถนำไปต่อยอดเป็นผลิตภัณฑ์อื่น ๆ ได้อีกมากมาย เช่น การนำไปตัดแปรงทางเคมีโดยเปลี่ยนจากหมู่อีพอกไซด์ให้กลายเป็นหมู่อะคริเลตซึ่งเกิดปฏิกิริยาเชื่อมการเชื่อมขวางในสถานะที่มีแสงอัลตราไวโอเล็ต ทำให้นิยมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นสารยึดติดความเร็วสูงที่ใช้ในอุตสาหกรรมสารเคลือบผิว [13]

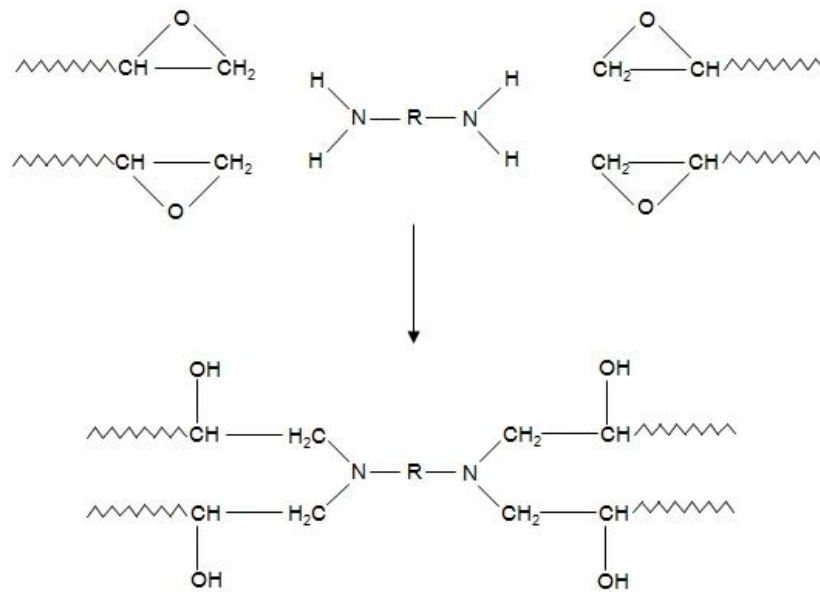
2.1.3 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุอีพอกซี (epoxy materials)

อีพอกซีเรซิน เป็นวัสดุประเภทเทอร์โมเซต ที่มีการประยุกต์ใช้งานในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น กาว อุตสาหกรรมยานยนต์ การเคลือบผิว และเส้นใยเสริมแรง เป็นต้น โดยสมบัติของวัสดุอีพอกซีเมื่อผ่านกระบวนการผลิตในครั้งแรกแล้วจะมีความแข็งแรงทนทานอย่างมาก ชิ้นงานไม่สามารถคืนรูปหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้เมื่อได้รับแรงกระทำ และเมื่อผ่านการใช้งานแล้วไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งวัสดุอีพอกซีชนิดแรกเป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี 2 ชนิดคือ Bisphenol A และ Epichlorohydrin นิยมเรียกว่า BPA-epoxy resin หรือ DGEBA ดังภาพที่ 2.3



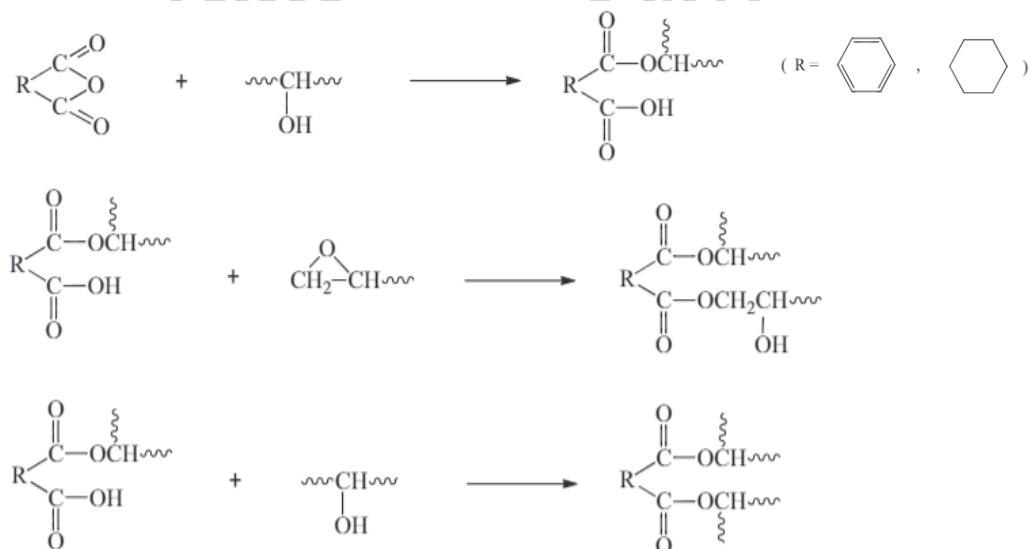
ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาระหว่าง Bisphenol A และ Epichlorohydrin [14]

ทั้ง Bisphenol A และ Epichlorohydrin เป็นมอนอเมอร์ที่มาจากผลผลิตทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี มีความเป็นพิษ ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการพัฒนาวัสดุอีพอกซีให้มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมจึงได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น สำหรับปฏิกิริยาการเตรียม epoxy resin ให้แข็งตัวเป็นโครงสร้างสามมิตินั้น สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Bisphenol A และ Epichlorohydrin ร่วมกับสารทำให้แข็ง (hardener) ซึ่งมีหลายชนิด เช่น สารกลุ่มเอมีนและอิมิดาโซล เช่น triethylene tetramine (TETA) และ diethylenetriamine (DETA) โดยหมู่เอมีนที่อยู่บนโครงสร้างของสารทำให้แข็งจะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกับหมู่อีพอกไซด์แล้วเกิดเป็นโครงสร้างสามมิติดังภาพที่ 2.4



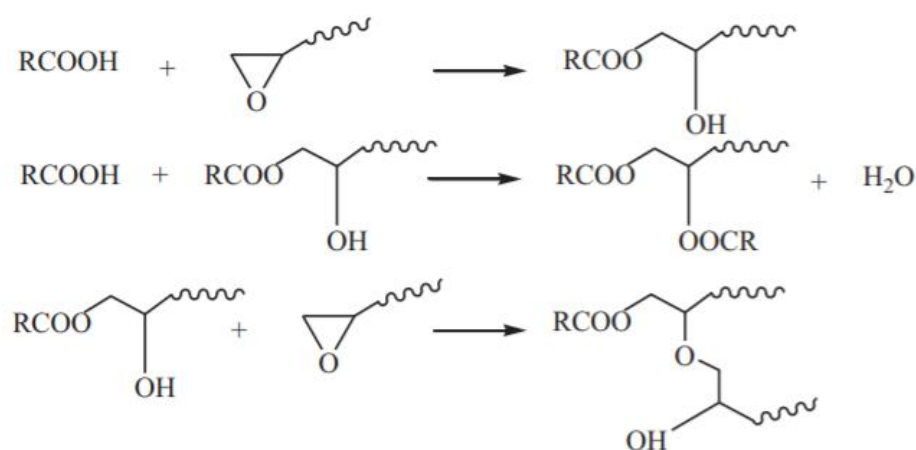
ภาพที่ 2.4 การเชื่อมขวาง Bisphenol A และ Epichlorohydrin ด้วยสารเชื่อมขวาง diamine [14]

นอกจากนี้ การเตรียมวัสดุอีพอกซียังสามารถเตรียมได้ด้วยการใช้สารทำให้แข็งชนิดอื่น เช่น แอนไฮไดรด์ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้รับจากการกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากโมเลกุลของ diacids เช่น phthalic anhydride (PA) และ methyl hydro phthalic anhydride (MTHPA) เป็นต้น สำหรับปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของแอนไฮไดรด์กับอีพอกซีจะเริ่มจากแอนไฮไดรด์จะทำปฏิกิริยากับ secondary alcohol บนสายโซ่หลักของอีพอกซีหรือ aliphatic alcohols อื่น ๆ แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็น monoester หลังจากนั้นหมู่กรดของ monoester จะทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางกับหมู่อีพอกไซด์ได้ผลิตภัณฑ์เป็น diester [14] ดังภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 การเชื่อมขวางหมู่อีพอกไซด์ด้วยสารเชื่อมขวาง anhydride [14]

ในขณะที่เดียวกันสารยังมีสารเชื่อมขวางชนิด dicarboxylic acids ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางที่ได้รับความนิยมรองลงมาจาก anhydride ซึ่งมีความว่องไวสูง ราคาถูก และมีความยืดหยุ่นที่ดี ได้รับความนิยมในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับผงเคลือบ โดยปฏิกิริยาการเชื่อมขวางนั้นแสดงดังภาพที่ 2.6 ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มจากหมู่คาร์บอกซิลิกจะทำปฏิกิริยากับหมู่เอพอกไซด์แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็น β -hydroxyl propyl ester โดยจะทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่คาร์บอกซิลิกโมเลกุลถัดไปจะได้เป็น diester ซึ่ง hydroxyl ester ที่ได้นั้นจะเกิดปฏิกิริยากับหมู่เอพอกไซด์



ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางหมู่เอพอกไซด์ด้วยสารเชื่อมขวาง dicarboxylic acids [14]

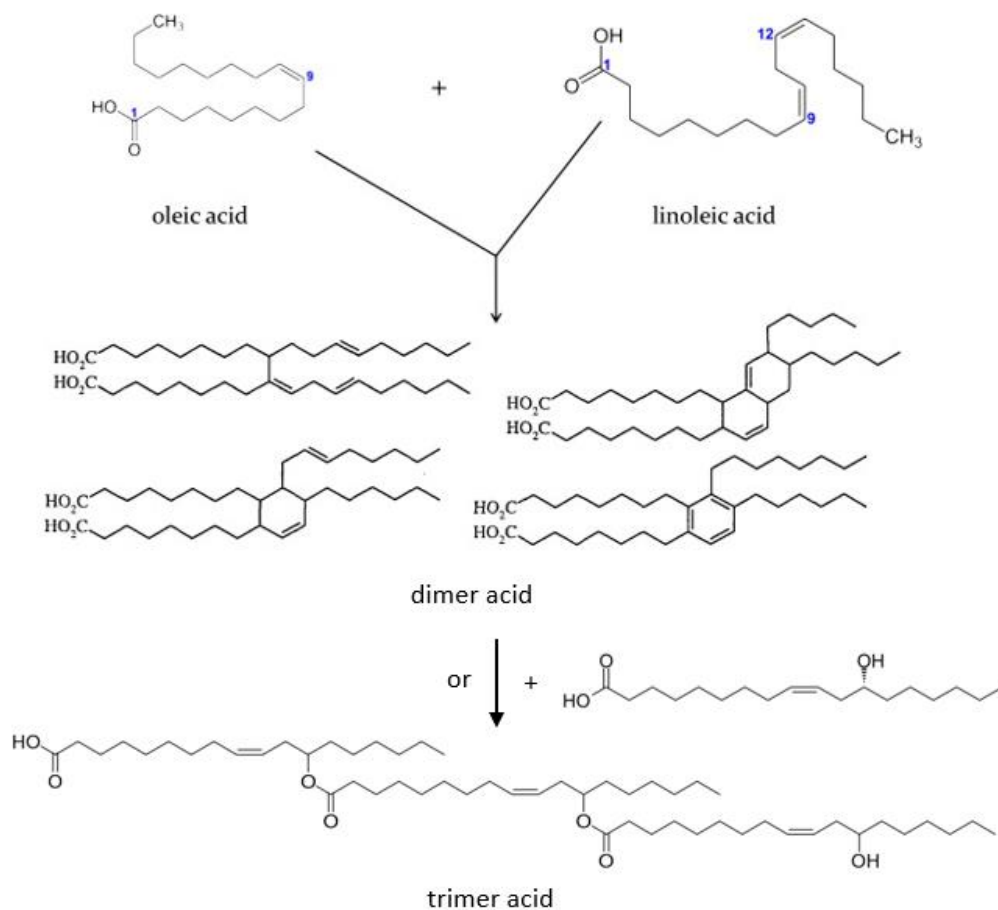
โดยสารเชื่อมขวางกลุ่มเอมีนและ dicarboxylic acids นั้นมีหลากหลายชนิดและสามารถผลิตได้ทั้งจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีและใช้วัตถุดิบฐานชีวภาพ ซึ่งในการวิจัยนี้มีแนวคิดในการเตรียมวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำมันพืชที่มีการใช้สารเชื่อมขวางจากกลุ่มเอมีนและ dicarboxylic acids ที่ได้จากวัตถุดิบฐานชีวภาพ

2.1.4 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับสารเชื่อมขวาง (crosslinking agents)

กรดไดเมอร์ (dimer acid) และกรดไตรเมอร์ (trimer acid)

กรดไดเมอร์และกรดไตรเมอร์ เป็นไดเมอร์และไตรเมอร์ของกรดไขมัน ซึ่งอาจเป็นของกรดไขมันชนิดเดี่ยวหรือคนละชนิดกัน ประกอบด้วยกรดไขมันที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอน 18 อะตอม (C_{18}) เช่น กรดไขมันที่มีความเป็นกรดสูง (tall oil) กรดลิโนเลอิก กรดโอเลอิก ดังภาพที่ 2.7 มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในหลากหลายอุตสาหกรรม เช่น การผลิตเรซินจากพอลิเอไมด์ สารหล่อลื่น กาวหมึก หรือสารยับยั้งการกัดกร่อน เป็นต้น มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อยู่ในสถานะของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไม่มีพิษและมีน้ำหนักโมเลกุลสูง สำหรับกระบวนการเตรียมกรดไดเมอร์และกรดไตรเมอร์สามารถเตรียมผ่านการเกิดพอลิเมอไรเซชันของกรดไขมันสามารถดำเนินการได้ผ่านสองวิธี คือ การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงหรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยส่วนใหญ่การสังเคราะห์กรดไดเมอร์และกรด

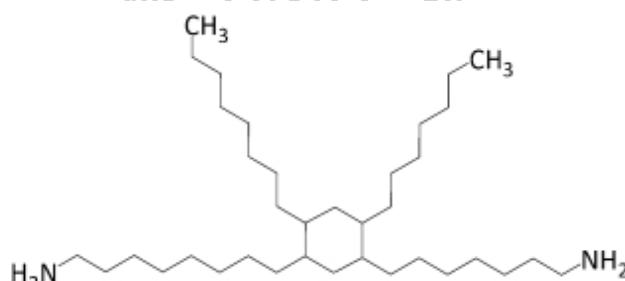
ไตรเมอร์จะนิยมสังเคราะห์ผ่านกระบวนการไดเมอร์ไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder ซึ่งมีข้อดีหลายประการ เช่น ได้ผลผลิตสูงและสามารถควบคุมปฏิกิริยาได้ง่าย เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นมีสองชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) เช่น โลหะแอลคาไลน์หรือเกลือโลหะแอลคาไลน์ ไอโอดีน เป็นต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysts) จากวัสดุจำพวกเคลย์ เช่น kaolinite, montmorillonite (MMT), sepiolite และ bentonite เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ราคาถูก และง่ายต่อการนำมาใช้ใหม่มากกว่า โดยจากกลไกการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder และ carbenium ion polymerization ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมกรดไตรเมอร์ คือ zirconia ในขณะที่การสังเคราะห์กรดไตรเมอร์ที่นิยมในอุตสาหกรรมจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา bentonite clay แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ผ่านวิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและลดอัตราการเกิดพอลิเมอร์ [15]



ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์กรดไตรเมอร์และกรดไตรเมอร์ [16]

ไดเมอร์ ไดเอมีน (dimer diamines)

ไดเมอร์ ไดเอมีนเป็นสาร bio-based modifier ที่มีความไม่ชอบน้ำ มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีสมบัติการแห้งไว ดังนั้นจึงสามารถลดการดูดซับความชื้น โดยโครงสร้างมีความยืดหยุ่นส่งผลให้เมื่อเติมลงไปผสมกับพอลิเมอร์แล้วทำให้อุณหภูมิในการเปลี่ยนพฤติกรรมจากคล้ายแก้วเป็นคล้ายยางของพอลิเมอร์ลดลงเหมาะสำหรับการนำไปเตรียมพอลิเมอร์ที่มีสมบัติเป็นอีลาสโตเมอร์ ซึ่งนิยมใช้กับพลาสติกประเภท polyamide หรือ co-polyamide elastomers รวมถึงเป็นสารที่มีความหนืดต่ำทำให้ในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีการใช้ไดเมอร์ ไดเอมีนไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย ซึ่งไดเมอร์ ไดเอมีนสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอมโมเนียกับกรดไดเมอร์จะได้เป็น dimerized fat nitrile แล้วนำมากำจัดอะตอมของไฮโดรเจนออกจากโมเลกุลจะได้ไดเมอร์ ไดเอมีนดังภาพที่ 2.8 [17]



ภาพที่ 2.8 ตัวอย่างโครงสร้างของไดเมอร์ ไดเอมีน [17]

2.1.5 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber)

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นผลผลิตที่ได้จากการนำยางธรรมชาติมาดัดแปลงทางเคมี ซึ่งยางธรรมชาติเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่ส่วนใหญ่มาจากต้นยางพาราสายพันธุ์ *Hevea Brazilliensis* ซึ่งมีต้นกำเนิดมาจากกลุ่มแม่น้ำอเมซอนในทวีปอเมริกาใต้ ซึ่งยางธรรมชาติที่ได้จากต้นยางพาราจะมีลักษณะเป็นของเหลว เรียกว่า น้ำยาง มีสีขาวหรือสีครีมคล้ายน้ำนม อยู่ในสถานะแขวนลอย มีความหนาแน่นระหว่าง 0.975 ถึง 0.980 กรัมต่อมิลลิลิตร มีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง 6.5 ถึง 7.0 มีความหนืดไม่แน่นอน มีส่วนประกอบของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ แขวนลอยกระจัดกระจายอยู่ในของเหลว (serum) มีความแตกต่างของปริมาณสารต่าง ๆ ในน้ำยางขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น พันธุ์ยาง อายุยาง ฤดูกาลกรีดยาง และวิธีการกรีดยาง เป็นต้น

โดยยางธรรมชาติจัดเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ มีชื่อทางเคมีว่า โพลีไอโซพรีน (Polyisoprene) ซึ่งได้จากหน่วยย่อยของไอโซพรีนต่อกัน แต่ละหน่วยไอโซพรีนประกอบด้วยธาตุคาร์บอน 5 อะตอม และไฮโดรเจน 8 อะตอม มีสูตรเคมี คือ $(C_5H_8)_n$ ซึ่งจะมีลักษณะการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุล 2 แบบ คือ แบบซิส (cis-form) และแบบทรานส์ (trans-form) โดยยางธรรมชาติจะมีสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่น ทนการขีดถู รวมถึงเป็น

ฉนวนไฟฟ้าที่ดี ทำให้อย่างธรรมชาติได้รับความนิยมในการนำมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หลากหลายชนิด เช่น ถุงมือแพทย์ บล็อกยางปูพื้น และที่นอนยางพารา เป็นต้น แต่ข้อจำกัดของยางธรรมชาติในด้านสภาพความเป็นขั้วต่ำของยางธรรมชาติ ดังนั้นผลิตภัณฑ์จากยางธรรมชาติจึงละลายได้ดีในตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว เช่น น้ำมัน เบนซีน และเฮกเซน เป็นต้น ดังนั้นการปรับปรุงโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติให้สามารถทนต่อตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วและยังคงสมบัติด้านความยืดหยุ่นด้วยวิธีการดัดแปลงทางเคมีจึงเป็นวิธีที่ได้รับความนิยม

การดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ

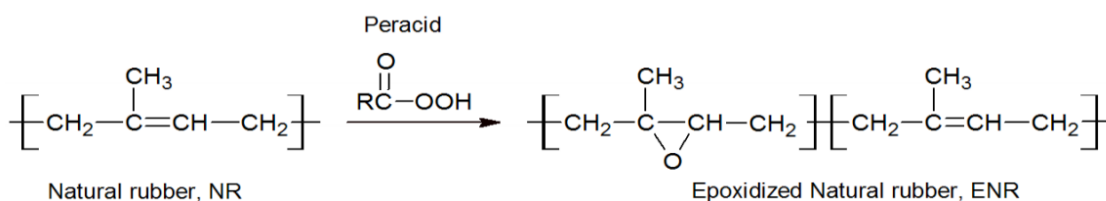
วิธีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติที่ได้รับความนิยมมี 3 วิธี ประกอบด้วย การดัดแปรทางเคมีโดยไม่มีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันใหม่ การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง และการกราฟท์หมู่ฟังก์ชันหรือพอลิเมอร์บนสายโซ่โมเลกุลยาง

การเพิ่มหมู่อะตอมผ่านปฏิกิริยาการเพิ่มหรือการแทนที่บริเวณพันธะคู่ในโมเลกุลยาง

เป็นการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันทางเคมีผ่านปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution reaction) หรือการเติม (addition reaction) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดที่บริเวณพันธะคู่ของหน่วยไอโซพรีน เช่น ยางธรรมชาติอีพอกไซด์

ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber)

การดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติด้วยกรดเปอร์ออกซี (peroxy acid) เช่น กรดเปอร์ฟอร์มิก (performic acid) หรือกรดเปอร์อะซิติก ซึ่งอาจจะเตรียมเป็นเปอร์แอซิดก่อนหรืออาจจะใช้แบบการเกิดเปอร์แอซิดในขณะที่เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (in-situ) ได้ ดังภาพที่ 2.9 ซึ่งต้องควบคุมสถานะในการเตรียมอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันไม่ให้เกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ โดยน้ำยางธรรมชาติที่จะนำมาใช้จะต้องนำมาเสถียรต่อกรดด้วยการเติมสารช่วยเพิ่มความเสถียรที่ไม่มีประจุ (non-ionic surfactant) เสียก่อน จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันที่อุณหภูมิ 60-70 °C นำน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่ได้มาปรับสภาพให้เป็นกลางหลังจากนั้นทำให้จับตัวด้วยความร้อน ล้างด้วยน้ำ แล้วอบด้วยอากาศร้อน [18] [19]



ภาพที่ 2.9 การเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ [19]

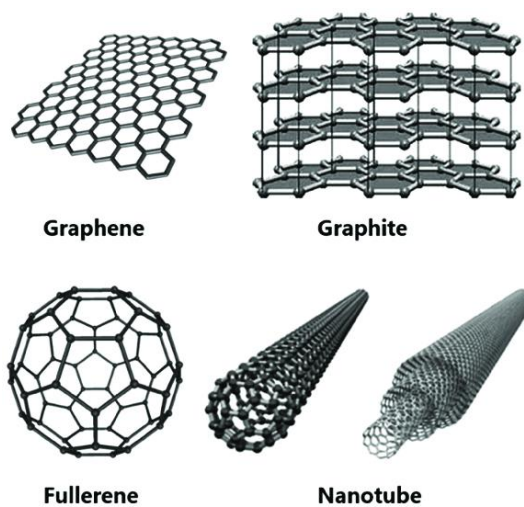
ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่เตรียมได้นั้น จะอยู่ในรูปแบบน้ำยางและยางแห้ง แต่ในทางการค้านิยมใช้ในรูปแบบน้ำยางมากกว่า ซึ่งยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จะมีสมบัติที่ดีกว่ายางธรรมชาติในด้านความแข็งเพิ่มขึ้น ยางทนต่อการสึกกร่อนสูงขึ้น ความเป็นขั้วสูงขึ้น ทำให้สามารถทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้มากขึ้น และสามารถทนต่อโอโซนและทนต่อการซึมผ่านของอากาศได้ดี ดังตารางที่ 2.4 นิยมนำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มาประยุกต์ใช้เป็นสารยึดติด สารเคลือบ หรือนำไปผสมกับพอลิเมอร์หรือยางชนิดอื่น ๆ [20]

ตารางที่ 2.4 สมบัติต่าง ๆ ของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ [20]

สมบัติต่าง ๆ	NR	ENR-25	ENR-50
ความทนต่อแรงดึง (MPa)	28	27	25
การยืดตัว ณ จุดขาด (%)	560	530	520
มอดูลัส 300% (MPa)	13	13	12
ความแข็ง (IRHD)	65	66	68
การกระด้างตัวที่อุณหภูมิ 23 °C (%)	61	44	26
ความทนต่อการฉีกขาด (แบบ crescent) (N/mm)	150	71	57
ความทนต่อการกดอัด เวลา 1 วัน; อุณหภูมิ 70 °C (%)	25	21	37
การสึกกร่อนแบบ DIN (%)	100	79	65
การสึกกร่อนแบบ Akron (ปริมาตร สูญเสีย mm ³ /1000 rev)	0.05	0.03	0.03
ความร้อนสะสม (°C)	18	20	27
การล้าตัว (Ring fatigue, 0-100%, kcs)	88	77	237
การซึมผ่านของอากาศ (air permeability) ที่อุณหภูมิ 30 °C	100	32	8

2.1.6 ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับแกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide)

แกรฟีน เป็นวัสดุที่มีอยู่ในธรรมชาติและถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกในปี พ.ศ. 2547 โดยนักฟิสิกส์ชาวรัสเซีย ซึ่งแกรฟีนเป็นวัสดุโครงสร้างสองมิติ ที่มีอะตอมของคาร์บอนจัดเรียงตัวกันเป็นโครงสร้างรูปหกเหลี่ยม (hexagonal) มีไฮบริดเซชัน (hybridization) เป็นแบบ sp² เชื่อมกันด้วยพันธะโควาเลนต์ที่มีความแข็งแรง ลักษณะโครงสร้างคล้ายรังผึ้ง ด้วยความหนาของอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวทำให้แกรฟีนมีสมบัติเฉพาะตัวต่างไปจากอัญรูปอื่น ๆ โดยเมื่อนำแกรฟีนมาเรียงต่อกันเป็นชั้น ๆ จะได้วัสดุสามมิติคือ แกรไฟต์ ซึ่งเกิดจากระนาบของแกรฟีนจะยึดเหนี่ยวกันระหว่างชั้นของแกรฟีนด้วยแรงแวนเดอร์ วาล์ว แต่ถ้าถูกห่อให้เป็นทรงกลมจะได้ฟูลเลอร์ริน (fullerene) ดังภาพที่ 2.10 [21]



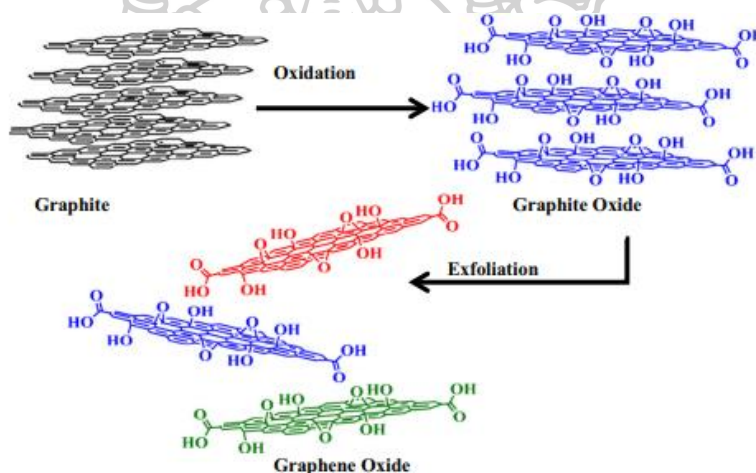
ภาพที่ 2.10 โครงสร้างของอัญรูปต่าง ๆ ของคาร์บอนผ่านโครงสร้าง 2 มิติของแกรฟีน [21]

โดยลักษณะของการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวของแกรฟีน ทำให้มีสมบัติเฉพาะตัวที่แตกต่างไปจากอัญรูปอื่น ๆ เช่น มีความแข็งแรง น้ำหนักเบา ความยืดหยุ่นสูง สามารถบิดงอได้ มีสมบัติทางความร้อนและทางไฟฟ้าที่ดีมาก เมื่อเปรียบเทียบกับท่อคาร์บอนระดับนาโนพบว่า แกรฟีนมีข้อได้เปรียบมากกว่า เนื่องจากแกรฟีนสามารถเตรียมได้จากแกรไฟต์และไม่มีโลหะเจือปน ดังนั้นกระบวนการเตรียมแกรฟีนจึงมีต้นทุนต่ำกว่าค่อนข้างมากและเมื่อเปรียบเทียบกับเพชรและเหล็กพบว่าแกรฟีนมีความแข็งแรงมากกว่าถึง 200 เท่า ดังนั้นในการประยุกต์ใช้งาน เนื่องจากแกรฟีนมีสมบัติเด่นในด้านความแข็งแรง น้ำหนักเบา การนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม และความยืดหยุ่นสูงสามารถถูกบิดงอได้ จึงได้มีการนำแกรฟีนไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่าง ๆ เช่น ประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์กีฬา จอสัมผัสแบบโค้งงอ ขั้วไฟฟ้าแบตเตอรี่ และวัสดุนำส่งยาระดับนาโน เป็นต้น [21]

แกรฟีนออกไซด์ เป็นหนึ่งในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนหลัก ๆ นั้นแบ่งออกเป็น 2 วิธี วิธีแรกคือ วิธีบนลงล่าง (top-down method) เช่น การลอกด้วยวิธีเชิงกล (mechanical cleavage) การหลุดลอกออกด้วยวิธีการทางเคมี (chemical exfoliation) และการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยปฏิกิริยาเคมีรีดักชันจากแกรไฟต์ออกไซด์ (chemical reduction of graphite oxide) เป็นต้น และวิธีล่างขึ้นบน (bottom up) เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) การสังเคราะห์แกรฟีนโดยการฉีดพ่นไอสารเคมี (chemical vapor deposition, CVD) และการสังเคราะห์ทำได้โดยการปลูกแกรฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (epitaxial growth on silicon carbide) เป็นต้น [21]

การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยปฏิกิริยาเคมีรีดักชันจากแกรไฟต์ออกไซด์ (chemical reduction of graphite oxide)

โดยเริ่มจากการออกซิไดซ์แกรไฟต์ด้วยกรดแก่และสารออกซิไดซ์เพื่อให้เกิดหมู่ฟังก์ชัน เช่น ออกไซด์ หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอกซิลและหมู่คาร์บอนิลดังรูปที่ 2.11 ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นจะไปกั้นระหว่างชั้นของแกรไฟต์ให้ห่างออกจากกัน และได้ผลิตภัณฑ์เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ หรือแกรฟีนออกไซด์ จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยารีดักชันโดยใช้ hydrazine hydrate (N_2H_4) เป็นตัวรีดิวซ์ เพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง และช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้าให้มากขึ้น ซึ่งวิธีการนี้จะมีข้อดีคือ สามารถผลิตแกรฟีนได้เป็นจำนวนมากและต้นทุนในการผลิตต่ำ แม้ว่าแกรฟีนที่ได้จะมีสมบัติหรือคุณภาพด้อยกว่าบางวิธี แต่ก็มี การนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่าง ๆ เช่น การนำไปใช้กับวัสดุคอมพอสิตเพื่อเพิ่มความแข็งแรงให้กับวัสดุ นอกจากนี้การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์ด้วยปฏิกิริยาเคมีรีดักชันจากแกรไฟต์ออกไซด์ ยังสามารถใช้วิธีทางกลคือ การใช้คลื่นความถี่สูง (ultrasonication) เพื่อใช้แรงกระตุ้นให้ชั้นแกรไฟต์ออกไซด์หลุดออกเป็นแกรฟีนออกไซด์ ดังภาพที่ 2.11 [21] [22]

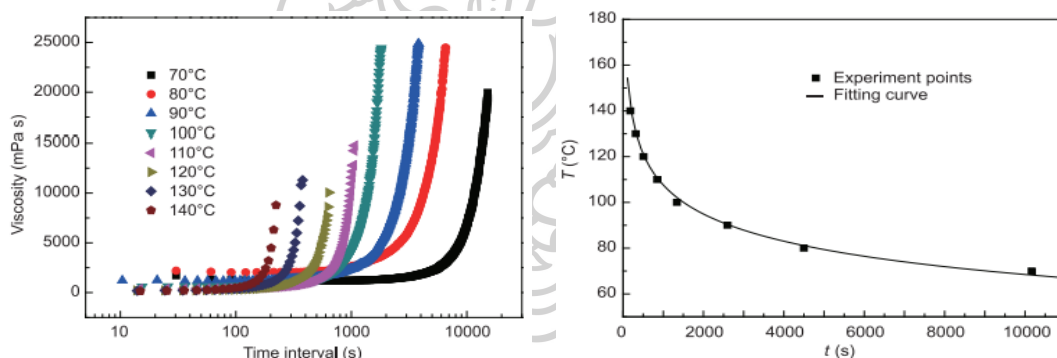


ภาพที่ 2.11 การสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์และแกรไฟต์ออกไซด์จากแกรไฟต์ [22]

โดยสมบัติของแกรฟีนออกไซด์นั้นมีความคล้ายคลึงกับสมบัติของแกรฟีนในด้านสมบัติเชิงกล และสมบัติทางความร้อน แต่มีความแตกต่างกันในด้านสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) ความเป็นขั้วที่มากขึ้นของแกรฟีนออกไซด์เนื่องจากการมีหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิว ทำให้สามารถละลายน้ำได้ และเป็นฉนวนไฟฟ้ามากกว่าแกรฟีน โดยการประยุกต์ใช้งานเนื่องจากมีความเข้ากันได้ดีกับเมทริกซ์ของพอลิเมอร์ที่มีขั้ว จะนิยมใช้เป็นวัสดุคอมพอสิตสำหรับเพิ่มความแข็งแรงและสมบัติการป้องกันการซึมผ่านของก๊าซ หรือสามารถประยุกต์ใช้กับการทำ water treatment ซึ่งจะใช้แกรฟีนออกไซด์เป็นวัสดุเยื่อเลือกผ่าน [23]

2.1.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (review of related literatures)

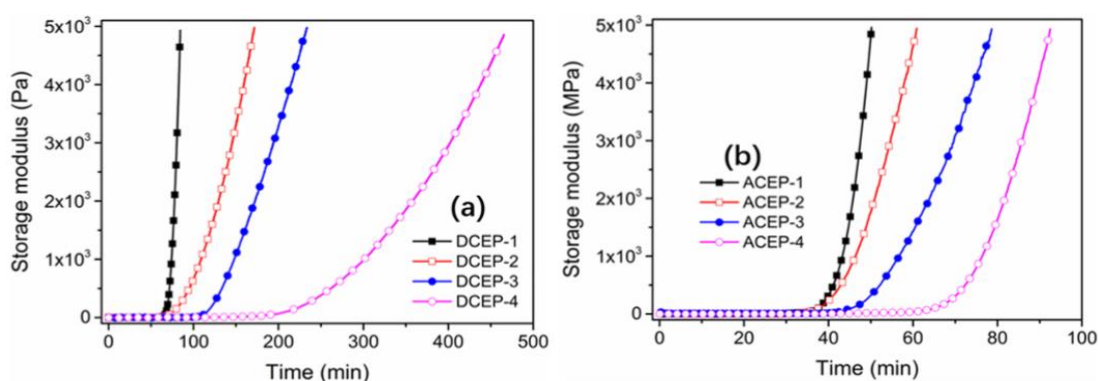
จากงานวิจัยของ Xu Feng Zhang และคณะ ๓ ได้ศึกษากลไกการเชื่อมขวางและสมบัติเชิงกลของวัสดุคอมพอสิตฐานชีวภาพโดยใช้สารเชื่อมขวางโรซินแอนไฮไดรด์ โดยจะทำการสังเคราะห์วัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพ เริ่มจากผสม solid epoxy และ liquid epoxy จนกระทั่งเป็นของเหลวโปร่งใสแล้วทำการเชื่อมขวางด้วย rosin-sourced anhydrides คือ maleopimaric acid (RAM) เป็นสารเชื่อมขวาง และใช้ imidazole salt complex (IMA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง เปรียบเทียบกับการใช้สารเชื่อมขวาง methylhexahydroph-thalicanhydride (MHHPA) ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางที่ได้จากทางอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จากนั้นนำไปทดสอบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ซึ่งพิจารณาจากความหนืดและระยะเวลาในการเกิดเจลเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงไป จากผลการทดสอบพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจาก 70 °C ไปจนถึง 140 °C การเพิ่มขึ้นของความหนืดของสารตัวอย่างจะใช้ระยะเวลาน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ และที่อุณหภูมิสูงจะใช้ระยะเวลาในการเกิดเจลที่น้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ แสดงถึงการเพิ่มอุณหภูมิจะเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างอีพอกซีกับสารเชื่อมขวาง ดังภาพที่ 2.12



ภาพที่ 2.12 ความหนืดและระยะเวลาการเกิดเจลเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเชื่อมขวาง

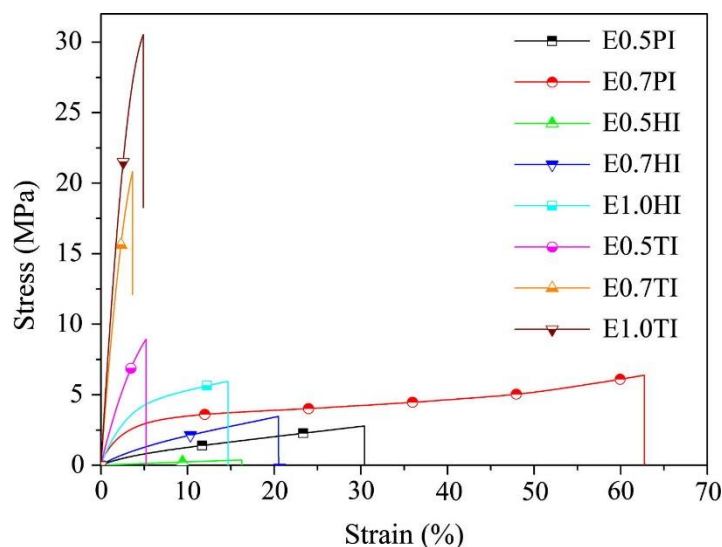
จากงานวิจัยของ Xin-Yi Jian และคณะ ๓ [25] ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพและสมบัติของวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพที่เตรียมจากการเชื่อมขวาง epoxidized soybean oil ด้วย crystalline oligomeric poly(butylene succinate) (OPBS) ในงานวิจัยจะนำ epoxidized soybean oil มาทำการเชื่อมขวางกับ OPBS ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,4-butandiol และ sebacic acid ที่อัตราส่วนต่าง ๆ กัน จะได้ oligo OPBS ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน จากนั้นทำการเชื่อมขวาง epoxidized soybean oil กับ OPBS ที่อุณหภูมิ 160 °C ในสภาวะที่มีและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine (DMAP) ด้วยเครื่อง DSC-217 ซึ่งใช้อัตราส่วนระหว่างหมู่กรด ต่อ หมู่อีพอกไซด์เท่ากับ 0.7 จากผลการทดลองพบว่า ที่น้ำหนักโมเลกุลของ OPBS เท่ากัน ในสภาวะ ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่าง epoxidized

soybean oil กับ OPBS สามารถเกิดได้รวดเร็วกว่าสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP พิจารณาจากภาพที่ 2.13 พบว่า เมื่อพิจารณาที่ระยะเวลาเดียวกัน ค่า storage modulus ซึ่งสามารถบ่งบอกถึงพฤติกรรมความเป็นของแข็งของวัสดุที่เพิ่มขึ้นของ DCEP-1 ถึง DCEP-4 ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูป (b) จะมีค่า storage modulus ที่สูงกว่า DCEP-1 ถึง DCEP-4 ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 2.13 storage modulus กับเวลา ของ ESO ที่เชื่อมขวางด้วย OPBS ที่อุณหภูมิคงที่ 160 °C ในสถานะที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (a) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP (b) [25]

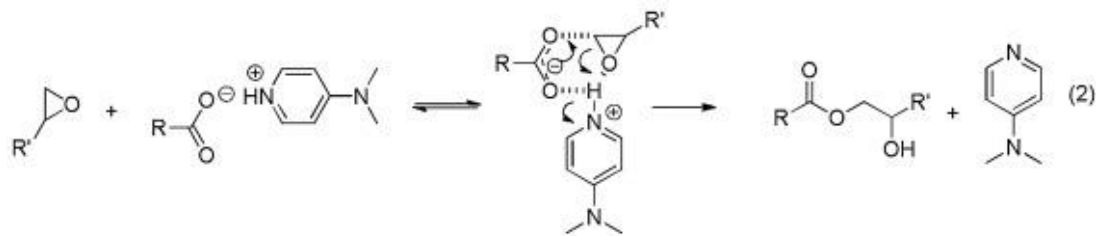
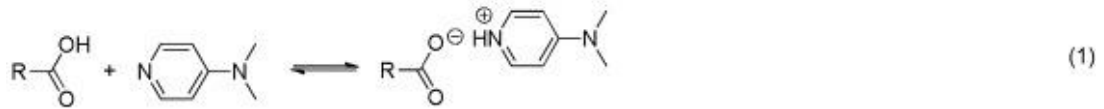
จากงานวิจัยของ Yahua Chen และคณะ ฯ [26] ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุเทอร์โมเซตฐานชีวภาพที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยา ring-opening polymerization ของน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซิไดซ์ด้วยสารเชื่อมขวางที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยในการทดลองจะทำเตรียมสารเชื่อมขวาง maleopimaric acid (MAP) จากปฏิกิริยาระหว่าง abietic acid และ maleic anhydride โดยใช้ p-toluene sulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเตรียมวัสดุเทอร์โมเซตฐานชีวภาพโดยการนำ epoxidized soybean oil มาทำปฏิกิริยากับสารเชื่อมขวางฐานชีวภาพ maleopimaric acid เปรียบเทียบกับการใช้สารเชื่อมขวางจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีสองชนิดคือ hexahydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) และ trimellitic anhydride (TMA) โดยใช้ 2-ethyl-4-methylimidazole เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลของหมู่แอนไฮไดรด์ต่อหมู่อีพอกไซด์เท่ากัน วัสดุเทอร์โมเซตที่ใช้สารเชื่อมขวางฐานชีวภาพจะมีความสามารถในการยึดตัว ณ จุดขาด ที่มากกว่าวัสดุเทอร์โมเซตที่ใช้สารเชื่อมขวางจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และค่าการทนแรงดึงสูงสุดของวัสดุเทอร์โมเซตที่ใช้สารเชื่อมขวางที่มาจากแหล่งที่มาต่างกันจะมีค่าใกล้เคียงกันดังภาพที่ 2.14



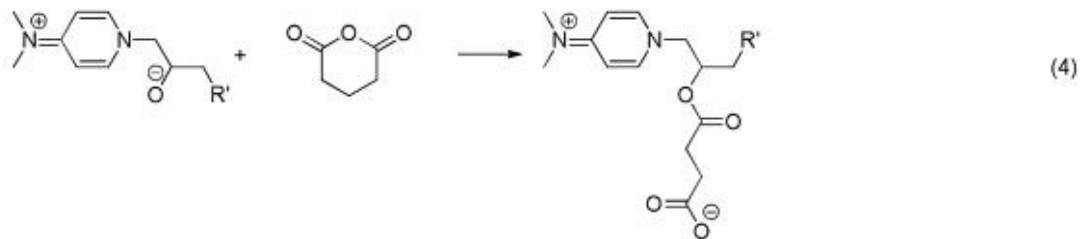
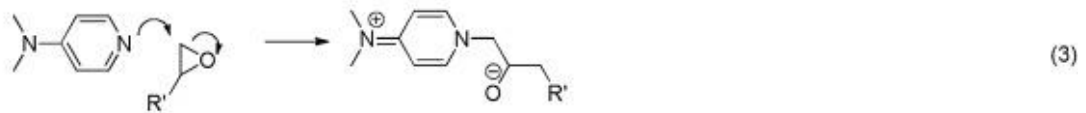
ภาพที่ 2.14 stress-strain curve ของวัสดุเทอร์โมเซตที่ใช้สารเชื่อมขวางต่างชนิดกัน (P, H และ T หมายถึง สารเชื่อมขวาง MPA, MHHPA และ TMA) [26]

จากงานวิจัยของ Cheng Ding และคณะ ฯ [27] ได้ศึกษาสมบัติของฟิล์มเทอร์โมเซตฐานชีวภาพจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่มีการเชื่อมขวางด้วย adipic acid และ glutaric anhydride โดยในการเตรียมฟิล์มจะเตรียมด้วยวิธีการหล่อแบบสารละลาย ซึ่งเริ่มจากเตรียมสารเชื่อมขวางระหว่าง glutaric anhydride (GAA) และ adipic acid (AA) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ (GAA:AA เท่ากับ 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 และ 0:100) จากนั้นนำน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์มาผสมกับสารเชื่อมขวางที่อัตราส่วนต่าง ๆ และใช้ 4-N,N-Dimethylaminopyridine (DMAP) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 3-5 นาที แล้วเทลงในภาชนะอะลูมิเนียมก่อนนำไปเชื่อมขวางในเตาอบที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ DMAP แสดงดังภาพ 2.15 อะลูมิเนียมก่อนนำไปเชื่อมขวางในเตาอบที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งกลไกการเร่งปฏิกิริยาของ DMAP แสดงดังภาพ 2.15

A Epoxy-acid reaction

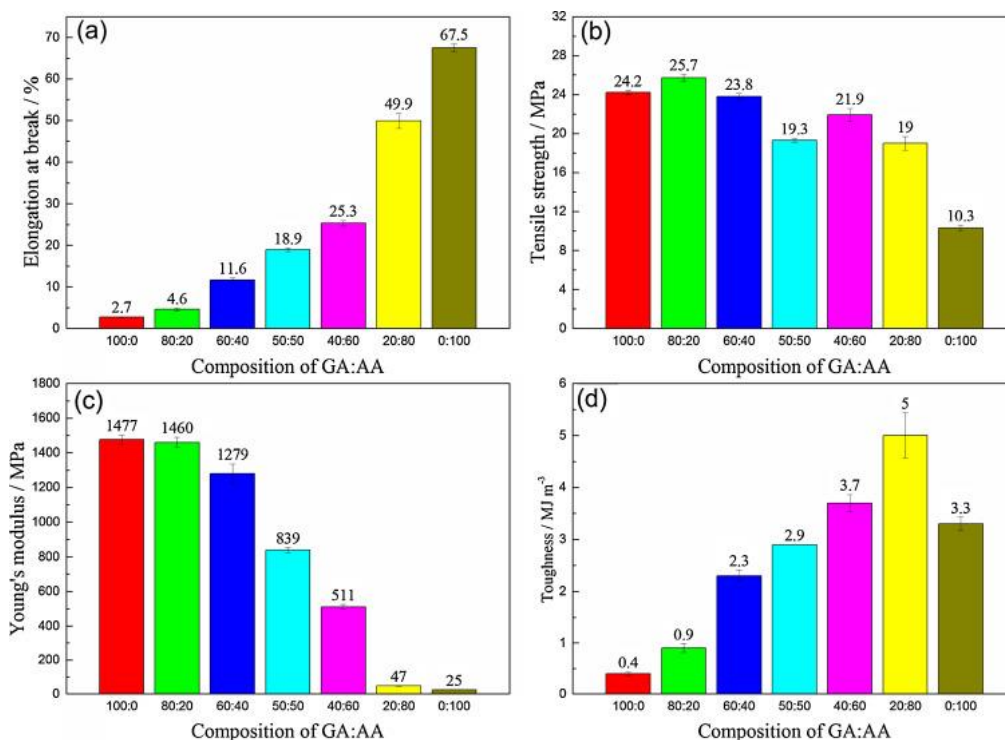


B Epoxy-anhydride reaction



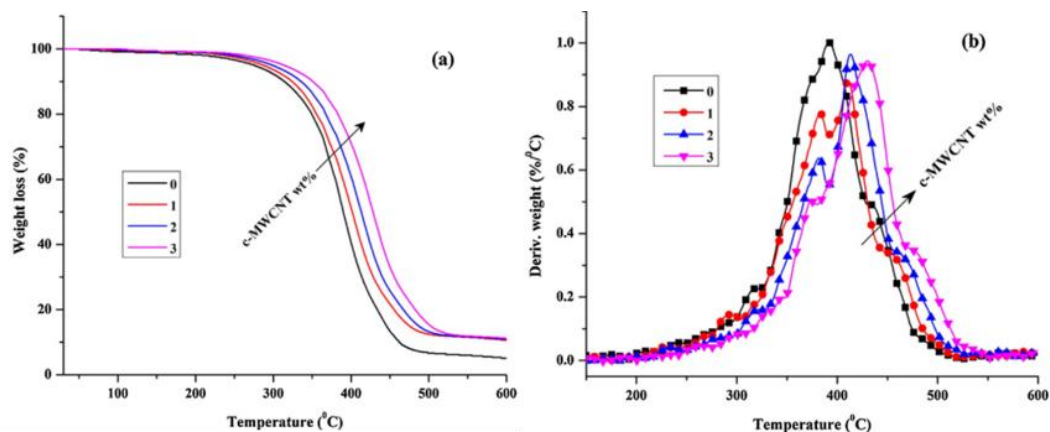
ภาพที่ 2.15 กลไกการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ ELO โดยใช้สารเชื่อมขวาง adipic acid (A) และ glutaric anhydride (B) ในสถานะที่มี DMAP เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [27]

จากผลการทดลองดังภาพที่ 2.16 พบว่า เมื่อปริมาณของ adipic acid เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า elongation at break (%) และค่า toughness ของเรซิน ELO เพิ่มขึ้น ในขณะที่การเติม glutaric anhydride เพิ่มขึ้น ส่งผลให้เรซิน ELO มีความเปราะเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับโครงสร้างของ adipic acid ที่มีลักษณะเป็นเส้นตรงซึ่งมีความเป็นระเบียบมากกว่าโครงสร้างของ glutaric anhydride ที่มีวงเบนซีนอยู่ภายในโครงสร้างส่งผลให้เรซิน ELO ที่เชื่อมขวางด้วย glutaric anhydride มีความเป็น rigid polymer ที่มากกว่าเรซิน ELO ที่เชื่อมขวางด้วย adipic acid



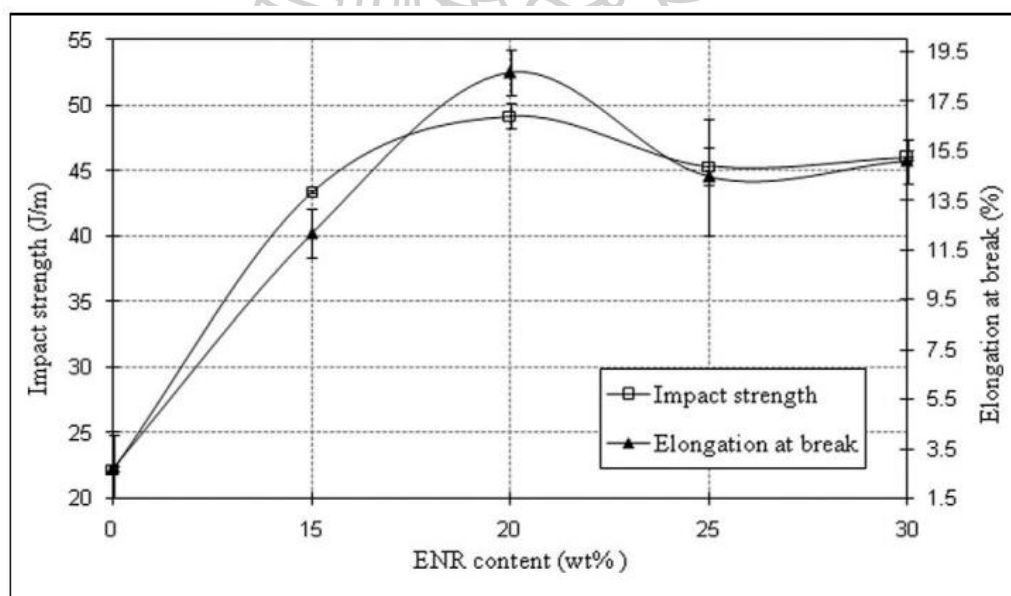
ภาพที่ 2.16 สมบัติเชิงกลของของเรซินของ ELO ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ของ GA:AA (a) Elongation at break, (b) Tensile strength, (c) Young's modulus และ (d) Toughness [27]

จากงานวิจัยของ Pronob Gogoi และคณะ ฯ [28] ได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโนคอมพอสิตฐานชีวภาพจากการเชื่อมขวางน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ด้วยกรดซิตริกและเติม carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes โดยจะทำการเตรียมน้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของน้ำมันถั่วเหลืองด้วยเปอร์ฟอร์มิกจะได้น้ำมันถั่วเหลืองอีพอกซีไดซ์ แล้วทำการเตรียม carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes (c-MWCNTs) โดยจะ c-MWCNTs มาทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ c-MWCNTs จากนั้นทำการเตรียม epoxidized soybean oil/citric acid/c-MWCNTs bio-composites โดยนำ epoxidized soybean oil มาทำปฏิกิริยาการเปิดวงด้วยกรดซิตริกแล้วนำไปผสมกับ c-MWCNTs ที่เตรียมไว้ หลังจากนั้นนำไปอบขึ้นรูปในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 °C จากผลการทดลองพบว่า เมื่อทำการเติม c-MWCNTs ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นฟิล์มจะมีสมบัติเชิงกลและความเสถียรทางความร้อนสูงขึ้น แสดงดังภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 ผล TGA (a) และ DTG (b) ของเรซินที่มีปริมาณของ c-MWCNTs แตกต่างกัน [28]

จากงานวิจัยของ Harintharavimal Balakrishnan และคณะ ฯ [29] ได้ปรับปรุงสมบัติความเหนียวของวัสดุนาโนคอมพอสิต polyamide 6/organically modified montmorillonite ด้วย epoxidized natural rubber ในการทดลองจะทำการผสม polyamide 6 (PA6) กับ epoxidized natural rubber (ENR) ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ด้วยเครื่อง counterrotation twin-screw extruder แล้วทำการเติม organically modified montmorillonite (OMMT) ในปริมาณที่ต่างกัน แล้วนำไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณของ ENR เพิ่มขึ้นความทนทานต่อแรงกระแทกและความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาดของ PA6/OMMT สูงขึ้น ซึ่งเกิดจาก PA6 กับ ENR สามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนระหว่างกัน ทำให้มีแรงยึดติดระหว่างพื้นผิวดีขึ้น ดังภาพที่ 2.18



ภาพที่ 2.18 แสดงความทนทานต่อแรงกระแทกและความสามารถในการยืดตัว ณ จุดขาดของ PA6/OMMT nanocomposites ที่มีปริมาณของ ENR ต่าง ๆ กัน [29]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัสดุและวิธีการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- น้ำมันลินสีด (linseed oil, LO) เกรด virgin organic จากบริษัท Tropicalife Pcl. ประเทศไทย
- น้ำยางข้น (high ammonia natural rubber latex ; NR 60% DRC) จากบริษัท เคมีคอล แอนด์แมทีเรียลส์ จำกัด ประเทศไทย
- แกรฟีนออกไซด์ (graphene oxide) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท UGENT TECH SDN BHD จำกัด ประเทศมาเลเซีย
- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (hydrogen peroxide) เกรดวิเคราะห์ ความเข้มข้น 30% w/w จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- กรดฟอร์มิก (formic acid) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 85% จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- กรดซัลฟูริก (sulfuric acid) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 98% จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- กรดไฮโดรคลอริก (hydrochloric acid) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 37% จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- 4-N,N-Dimethylaminopyridine เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- กรดไดเมอร์ (Pripol 1012, dimer acid) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท CRODA จำกัด ประเทศไทย
- กรดไตรเมอร์ (Pripol 1040, trimer acid) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท CRODA จำกัด ประเทศไทย
- ไตรเมอร์ ไดเอมีน (Priamine 1074, dimer diamine) เกรดวิเคราะห์ จากบริษัท CRODA จำกัด ประเทศไทย
- โทลูอีน (toluene) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 95% จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- เมทานอล (methanol) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 99.9% จากบริษัท Fisher Chemical ประเทศอังกฤษ
- คลอโรฟอร์ม (chloroform) เกรดวิเคราะห์ ความบริสุทธิ์ 95% จากบริษัท Qrec Quality Reagent Chemical Co., Ltd ประเทศนิวซีแลนด์
- น้ำกลั่น (distilled water)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 25, 50, 100, 250, 600 และ 1,000 มิลลิลิตร
- ขวดรูปชมพู่แบบมีฝาปิด (conical flask) ขนาด 100, 500 และ 1000 มิลลิลิตร
- ภาตกระจก
- แท่งแม่เหล็กกวนสาร (magnetic bar ขนาด) 1, 2, 4 และ 5 เซนติเมตร
- อะลูมิเนียมฟอยล์ (aluminum foil)
- ชุดขาตั้งและแคลมป์จับ (stand, clamp & O-ring)
- เครื่องให้ความร้อน (hot plate)
- ชุดกวนผสม (mechanical stirrer)
- ชุดอุปกรณ์กลั่นระเหย
- ชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy
- ช้อนตักสาร (spatula)
- คีมคีบ (forceps)
- อ่างน้ำ (water bath)
- ปิเปต (pipette) ปริมาตร 1 มิลลิลิตร
- หลอดหยด (dropper)
- เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
- ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 500 และ 2,000 มิลลิลิตร
- ชุดควบแน่นแบร์ฟลักซ์ (condenser)
- จุกปิด (glass stopper)
- สายยาง
- เครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน (pressure-equalizing dropping funnel)
- ขวดแก้วขนาดเล็ก (vial)
- แท่งแก้วคนสาร (stirring rod)
- กรวยแยก (separatory funnel)
- เครื่องชั่งแบบละเอียด 4 ตำแหน่ง
- ภาตอะลูมิเนียม
- เทพรอนเสริมเส้นใยแก้ว (Teflon glass fiber) จากบริษัท ห้างหุ้นส่วนจำกัด อินดี ซัพพลาย แอนด์เซอร์วิส ประเทศไทย

3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับการเตรียมและขึ้นรูปชิ้นงาน

- เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (hotplate stirrer)
- เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller)
- ตู้อบลมร้อน (hot air oven) จากบริษัท BINDER ประเทศเยอรมัน
- เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) รุ่นเครื่อง Z 260 A จากบริษัท HERMLE ประเทศเยอรมัน
- ตู้อบสุญญากาศ (vacuum oven) รุ่นเครื่อง VO200 จากบริษัท Memmert ประเทศเยอรมัน
- เครื่องระเหยสารแบบหมุน (rotary evaporator) รุ่นเครื่อง HB/G3 จากบริษัท Heidolph ประเทศเยอรมัน
- เครื่องโฮโมจีไนส์ (homogenizer) รุ่นเครื่อง IKA T25 digital จากบริษัท ULTRA TURRAK ประเทศเยอรมัน
- เครื่องกวนสาร (mechanical stirrer) รุ่นเครื่อง IKA RW20 digital จากบริษัท ULTRA TURRAK ประเทศเยอรมัน
- เครื่องผสมอัลตราโซนิก (ultrasonic processors) รุ่นเครื่อง 500-Watt Ultrasonic Processors จากบริษัท Cole-Parmer ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ พิสูจน์เอกลักษณ์ และทดสอบสมบัติต่าง ๆ

- เครื่องวัดความหนาแน่น รุ่นเครื่อง Kit ME-DNY-43 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เครื่อง Raman microscope รุ่นเครื่อง SENTERRA II จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมัน
- เครื่อง Universal testing machine รุ่นเครื่อง Instron model 5965 จากบริษัท Instron Engineering Cooperation ประเทศสหรัฐอเมริกา
- เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform Infrared spectrophotometer, FTIR รุ่นเครื่อง VERTEX70 จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมัน
- เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (nuclear magnetic resonance, NMR) รุ่นเครื่อง ADVANCE III HD จากบริษัท BRUKER ประเทศเยอรมัน
- เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (differential scanning calorimeter, DSC) รุ่นเครื่อง DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- เครื่องวิเคราะห์เสถียรภาพทางความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่นเครื่อง TGA/DSC1 จากบริษัท Mettler Toledo ประเทศสวิตเซอร์แลนด์

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) รุ่นเครื่อง Tabletop Microscope TM3030 จากบริษัท Hitachi High-Technologies จำกัด ประเทศไทย
- เครื่องทดสอบสมบัติการไหลแบบหมุน (rotational rheometer) รุ่นเครื่อง ARES G2 จากบริษัท TA Instrument ประเทศสหรัฐอเมริกา

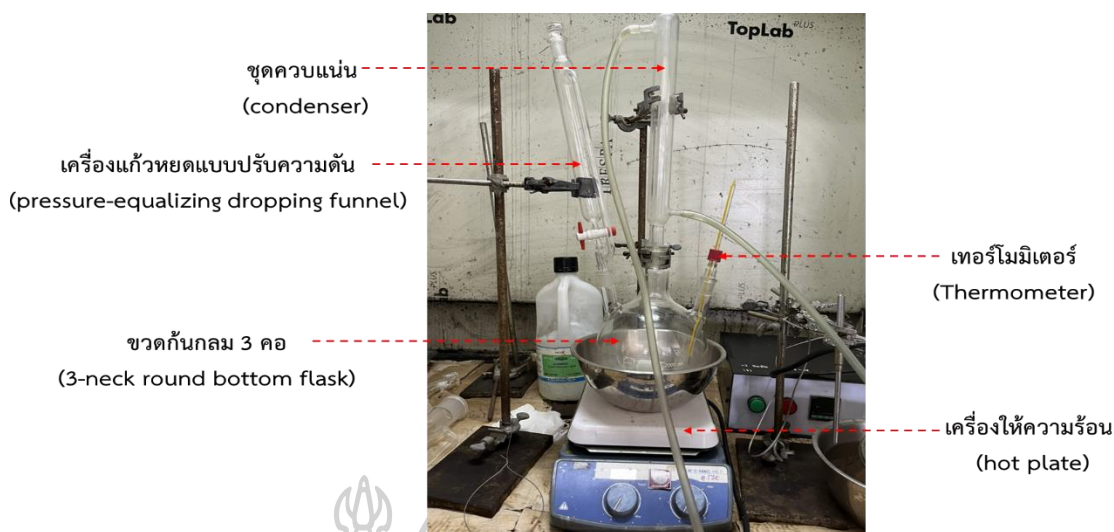
3.2 วิธีการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยนี้ จะแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน

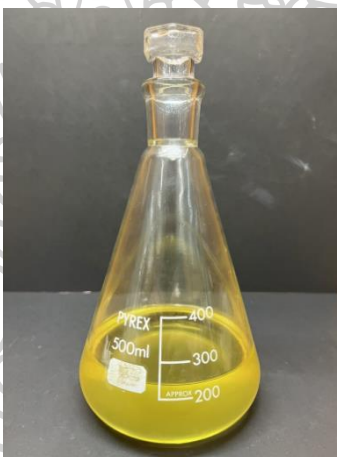
3.2.1 การศึกษาชนิดของสารเชื่อมขวาง ที่มีต่อพฤติกรรมการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

3.2.1.1 การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์

การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์เริ่มจากติดตั้งอุปกรณ์สังเคราะห์ดังภาพที่ 3.1 ประกอบด้วย ขวดก้นกลมสามคอปริมาตร 2000 มิลลิลิตร ต่อเข้ากับชุดควบแน่น ใส่ถังแม่เหล็กกวนสาร เทอร์โมมิเตอร์ และต่อเข้ากับเครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน จากนั้นเติมน้ำมันลินสีดปริมาณ 300 กรัม ใส่ขวดก้นกลมสามคอ ตามด้วยโพลูอิน 150 กรัม กรดฟอร์มิก 35.4 กรัม และกรดซัลฟูริก 1.5 มิลลิลิตร ทำการกวนผสมอย่างต่อเนื่องและให้ความร้อนสารผสม จนกระทั่งอุณหภูมิถึง 60 °C ทำการรักษาอุณหภูมิของสารผสมให้คงที่ 60 °C ประมาณ 5 นาที จากนั้นหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 251.4 กรัม ด้วยเครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน ลงไปอย่างช้า ๆ ด้วยอัตราเร็วประมาณ 1 หยดต่อ 4 วินาที เมื่อหยดเสร็จปล่อยให้สารผสมเกิดปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันเป็นระยะเวลา 6 ชั่วโมง จนครบเวลา และทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการปล่อยให้อุณหภูมิของสารผสมลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง และเทสารผสมใส่กรวยแยก สารผสมจะเกิดการแยกชั้นระหว่างชั้นน้ำมัน และชั้นของสารที่ละลายน้ำ ซึ่งน้ำมันที่ได้จะมีกรดผสมอยู่ จึงทำการล้างให้เป็นกลางด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 60 °C จนกระทั่งสารละลายเป็นกลาง มีค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้นทำการกำจัดน้ำและตัวทำละลายที่หลงเหลือด้วยการนำไปกลั่นระเหยออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (rotary evaporator) จะได้น้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ แล้วไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy และ ¹H-NMR และนำผลิตภัณฑ์เก็บอย่างมิดชิดในภาชนะปิด ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศ ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์สังเคราะห์น้ำมันลินีสดีอ็อกซีไธซ์ และยางธรรมชาติอ็อกซีไธซ์



ภาพที่ 3.2 ลักษณะทางกายภาพน้ำมันลินีสดีอ็อกซีไธซ์

3.2.1.2 การศึกษาชนิดของสารเชื่อมขวาง ที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินีสดีอ็อกซีไธซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

ตัวอย่างทดสอบเตรียมได้จากการนำน้ำมันลินีสดีอ็อกซีไธซ์มาผสมกับสารเชื่อมขวางจากอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ประกอบด้วย กรดไดเมอริ์ กรดไตรเมอริ์ และไดเมอริ์ ไดเอมีน ที่อัตราส่วนโดยโมลของหมู่กรด (หรือหมู่เอมีน) ต่อหมู่อ็อกซีไธซ์เป็น 0.5 ต่อ 1 และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ทำการกวนผสมให้เข้ากันเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปทดสอบพฤติกรรมกรรมการเชื่อมขวางด้วยเครื่อง rotational rheometer [ARES G2, TA Instrument, USA] ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์แบบ cone-and-plate เพื่อวัดสมบัติ

การไหล ในโหมดทดสอบแบบ oscillation time sweep ที่ %strain และ angular frequency คงที่ เท่ากับ 5 %strain และ 1 rad/s ตามลำดับ ซึ่งจะศึกษาพฤติกรรมเชื่อมขวาง ณ อุณหภูมิคงที่ 120 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยจะพิจารณาการเชื่อมขวางที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางจาก storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลา

3.2.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ ที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

ผสมน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ และไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ทำการกวนผสมอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนสารผสมละลายและเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปทดสอบพฤติกรรมเชื่อมขวางด้วยเครื่อง rotational rheometer [ARES G2, TA Instrument, USA] ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์แบบ cone-and-plate เพื่อวัดสมบัติการไหล และทำการทดสอบในโหมดทดสอบแบบ oscillation time sweep ที่ %strain และ angular frequency คงที่ เท่ากับ 5 %strain และ 1 rad/s ตามลำดับ ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเชื่อมขวางเป็น 80 °C, 100 °C, 120 °C และ 140 °C และพิจารณาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางจาก storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลา

3.2.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine ที่มีต่อปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

3.2.3.1 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP

การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP เนื่องจาก DMAP เป็นของแข็ง และมีจุดหลอมเหลวประมาณ 120 °C เบื้องต้นจะนำ DMAP ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.0-2.0 โดยน้ำหนัก มาผสมกับกรดไตรเมอร์ แล้วนำไปหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นระยะเวลา 20 นาที จนกระทั่งสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วจึงปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการผสมน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และทำการกวนผสมเป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนละลายเป็นเนื้อเดียวกัน นำไปทดสอบพฤติกรรมเชื่อมขวางของสารตัวอย่างด้วยเครื่อง rotational rheometer [ARES G2, TA Instrument, USA]] ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์แบบ cone-and-plate เพื่อวัดสมบัติการไหล และทำการทดสอบในโหมดทดสอบ oscillation time sweep ที่ %strain และ angular frequency คงที่ เท่ากับ 5 %strain และ 1 rad/s ตามลำดับ ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ณ อุณหภูมิในการทดสอบคงที่ 120 °C และพิจารณาปริมาณ DMAP ที่เหมาะสมจาก storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลา

3.2.3.2 การขึ้นรูปอิมัลชันเรซินจากน้ำมันลินสีดอิมัลชันไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

เตรียมสารผสมกรดไตรเมอร์และตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP แล้วนำมาผสมกับน้ำมันลินสีดอิมัลชันไดซ์ จะได้สารละลายผสมที่มีความหนืดสูง ทำการกวนผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารผสม homogenizer [IKA T25 digital, ULTRA TURRAK, Germany] เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเทสารผสมลงในแม่พิมพ์เทพรอนที่เตรียมไว้ในถาดกระจกสีเหลี่ยมผืนผ้าขนาด 17.4 × 23.3 × 2.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปล่อยให้สารผสมคงตัวในแม่พิมพ์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมไปอบในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] เพื่อกำจัดฟองอากาศ และระเหยตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 10 มิลลิบาร์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ให้ฟองอากาศและตัวทำละลายออกมากที่สุด จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ แล้วจึงทำการอบขึ้นรูปในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จะได้วัสดุอิมัลชันเรซินจากน้ำมันลินสีดอิมัลชันไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

3.2.4 การศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติอิมัลชันไดซ์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของวัสดุอิมัลชันเรซินที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดอิมัลชันไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

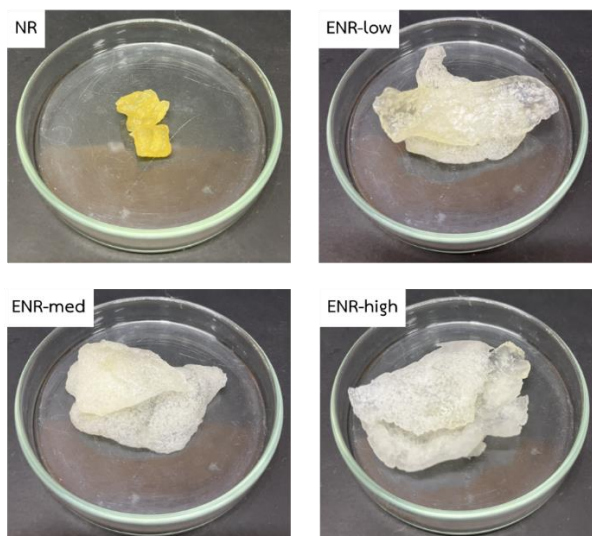
3.2.4.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิมัลชันไดซ์ที่มีปริมาณอิมัลชันแตกต่างกัน

การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิมัลชันไดซ์ที่มีปริมาณอิมัลชันแตกต่างกัน เริ่มจากการระเหยแอมโมเนียออกจากน้ำยาง โดยจะนำน้ำยางชั้นที่มีปริมาณของเนื้อยางแห้ง 60%DRC ปริมาณ 84 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 250 ml แล้วทำการเจือจางให้มีความเข้มข้น 30 %DRC ด้วยการเติมน้ำกลั่นปริมาตร 84 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารเสถียรอนุภาคยาง Igepal CO-890 ปริมาณ 2.5 กรัม ทำการกวนผสมที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำน้ำยางที่ได้มาสังเคราะห์ให้เป็นยางธรรมชาติอิมัลชันไดซ์ ผ่านกระบวนการอิมัลชันไดซ์ ซึ่งจะเริ่มจากการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์ โดยจะนำชุดควบคุม ชุดควบคุมอุณหภูมิ เทอร์โมมิเตอร์ และเครื่องแก้วหยดแบบปรับความดัน ต่อเข้ากับขวดก้นกลมสามคอปริมาตร 500 มิลลิลิตร ดังภาพที่ 3.1 และใส่น้ำยางลงในขวดก้นกลมสามคอ ตามด้วยหยดกรดฟอร์มิกลงไปช้า ๆ ในปริมาณที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ 3.1 จนหมด ทำการกวนผสมอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะ 30 นาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สารผสมมีอุณหภูมิ 60 °C แล้วหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกันลงไปด้วยอัตราเร็วในการหยด 20-30 หยดต่อ 1 นาที จนหมด ปล่อยให้สารผสมเกิดปฏิกิริยาอิมัลชันไดซ์เป็นระยะเวลา 8 ชั่วโมง จนครบเวลา และทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการปล่อยให้อุณหภูมิของสารผสมลดลงมาที่อุณหภูมิห้อง จะได้อนุภาคยางธรรมชาติอิมัลชันไดซ์ที่

แขวนลอยอยู่ในสารผสม ในขั้นต่อมาจะทำการแยกอนุภาคอย่างที่แขวนลอยอยู่ในสารผสม ออกมาด้วยการนำมาตกตะกอนในตัวทำละลายเมทานอลที่มากเกินพอ จะได้เป็นลักษณะ ก้อนยาง แล้วจึงทำการรีดให้เป็นแผ่นหรือกดให้ก้อนยางมีความแบนมากที่สุด เพื่อความสะดวกต่อการนำไปล้างเอากรด หรือสารผสมที่หลงเหลืออยู่ภายในก้อนยางออก จึงทำการ ล้างให้เป็นกลางด้วยน้ำกลั่นอุณหภูมิ 50 °C จนกระทั่งเป็นกลาง มีค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้น ทำการตั้งไว้ในตู้ดูดควัน เพื่อระเหยเมทานอลและน้ำที่หลงเหลือออกเป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไประเหยเมทานอลและน้ำที่ค้างคั่งในภายในเนื้อยางออกให้หมด ด้วยการนำไปอบ ตู้อบสูญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่อุณหภูมิ 40 °C ความดัน 10 มิลลิบาร์ จนกระทั่งน้ำหนักของยางคงที่ แล้วนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy และ ¹H-NMR ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะนำไปเก็บในภาชนะปิดอย่างมิดชิด ภายใต้สภาวะ บรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชันกับอากาศ และลักษณะทางกายภาพ ของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์แสดงดังภาพที่ 3.3

ตารางที่ 3.1 ปริมาณกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้ในการเตรียมยาง ธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

ตัวอย่าง	ปริมาตรที่ใช้ต่อ 1 โมลของหน่วยไอโซพรีน	
	กรดฟอร์มิก (HCOOH)	ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H ₂ O ₂)
ENR-low	0.125 (4.83 g)	1.25 (104.17 g)
ENR-med	0.15 (5.80 g)	1.5 (125 g)
ENR-high	0.255 (9.86 g)	2.55 (212.50 g)

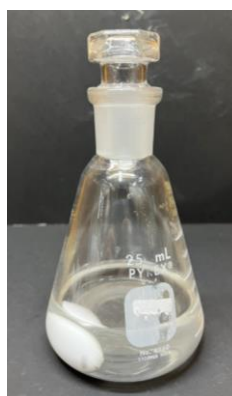


ภาพที่ 3.3 ลักษณะทางกายภาพของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high

3.2.4.2 การเตรียมอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

- การเตรียมสารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

ในการศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีต่อสมบัติในด้านต่าง ๆ ของอีพอกซี เริ่มต้นจากการเตรียมสารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกัน โดยนำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มาทำการตัดให้มีขนาดเล็ก จากนำยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ 2.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่แบบมีฝาปิด แล้วเติมตัวทำละลายคลอโรฟอร์ม 100 กรัม ลงไป ทำการปิดฝาด้วยจุกปิดให้แน่น และกวนผสมอย่างต่อเนื่องเป็นระยะเวลาประมาณ 1 สัปดาห์ จะได้สารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และทำการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ลงไปเรื่อย ๆ จนได้สารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของวัสดุอีพอกซีเรซิน



ภาพที่ 3.4 ลักษณะทางกายภาพสารละลายยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

- การขึ้นรูปโอพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดโอพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีชที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์

ในขั้นต่อมานำน้ำมันลินสีดโอพอกซีไคซ์ ผสมกับสารละลายยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์ ที่เตรียมไว้ และกวนผสมอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิห้อง เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วทำการชั่งและจดค่าน้ำหนักของสารผสม จากนั้นนำไปประเหยเอาตัวทำละลายคลอโรฟอร์มออกในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 200 มิลลิบาร์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งจะค่อย ๆ เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปถึง 80 °C สลับกับการปรับลดความดันลงทุก ๆ 20 นาที จากความดันบรรยากาศ ลดลงครั้งละ 100-150 มิลลิบาร์ จนถึงความดัน 200 มิลลิบาร์ เพื่อป้องกันการเดือดของสารผสมที่รุนแรง ในระหว่างนั้นทำการเตรียมสารผสมกรดไตรเมอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP เอาไว้ และเมื่อครบเวลาในการระเหยตัวทำละลาย นำสารผสมทั้งสองมาผสมกันด้วยเครื่องกวนสาร mechanical stirrer [IKA RW20 digital, ULTRA TURRAK, Germany] ที่ความเร็วรอบ 4000 rpm เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเทสารผสมลงในแม่พิมพ์เทพรอนที่เตรียมไว้ในภาตกระจกสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด 17.4 × 23.3 × 2.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปล่อยให้สารผสมคงตัวในแม่พิมพ์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมไปอบในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] เพื่อกำจัดฟองอากาศ และระเหยตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 10 มิลลิบาร์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ให้ฟองอากาศและตัวทำละลายออกมากที่สุด จนกระทั่งน้ำหนักคงที่ แล้วจึงทำการอบขึ้นรูปในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จะได้วัสดุโอพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดโอพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีชที่มีการเติมยางธรรมชาติโอพอกซีไคซ์

3.2.5 การศึกษาผลของการเติมแกรฟีนออกไซด์ ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของวัสดุโอพอกซีที่เตรียมจากน้ำมันลินสีดโอพอกซีไคซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพีช

3.2.5.1 การเตรียมแกรฟีนออกไซด์ให้มีความบริสุทธิ์

นำแกรฟีนออกไซด์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร ใส่หลอดปั่นเหวี่ยงปริมาตร 45 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเปิดสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ใส่ลงในหลอดปั่นเหวี่ยง แล้วทำการกวนผสมด้วยแม่เหล็กคนสาร (magnetic bar) เป็นระยะเวลา 15 นาที จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 6000 rpm เป็นระยะเวลา 15 นาที จนเกิดการแยกชั้นระหว่างของเหลว (ชั้นบน) และชั้นตะกอนแกรฟีนออกไซด์ (ชั้นล่าง) จากนั้นใช้หลอดฉีดยาคูดเอาสารละลายชั้นบนแยกออกไปใส่ขวดของเสีย

ทำการปั่นเหวี่ยงด้วยสารละลายกรดซ้ำประมาณ 2-3 ครั้ง เพื่อขจัดเอาไอออนของโลหะออก จากแกรฟีนออกไซด์ จากนั้นนำแกรฟีนออกไซด์ที่ได้มาทำให้เป็นกลาง ด้วยการล้างด้วยน้ำดี ไอออไนซ์อุณหภูมิ 40 °C ทำการกวนผสมและนำไปปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกเอาชั้นแกรฟีนออกไซด์ และชั้นน้ำออกที่ความเร็วรอบ 6000 rpm เป็นระยะเวลา 15 นาที ทำซ้ำ ๆ จนกระทั่งวัดค่า pH ของสารละลายได้เท่ากับ 7 นำแกรฟีนออกไซด์ไปอบระเหยน้ำในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่อุณหภูมิ 40 °C ความดัน 10 มิลลิบาร์ เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงแกรฟีนออกไซด์แห้ง และนำไปเก็บในภาชนะปิดที่บรรจุซิลิกาเจลเพื่อ หลีกเลี่ยงความชื้นในอากาศ

3.2.5.2 การเตรียมอิพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอิพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ที่มีการ เดิมแกรฟีนออกไซด์

- การเตรียมสารละลายแกรฟีนออกไซด์

นำผงแกรฟีนออกไซด์ปริมาณ 1 มิลลิกรัม มาละลายในตัวทำละลายเมทานอล 100 มิลลิลิตร จากนั้นนำไปทำให้แขวนลอยและทำให้เกิดการแตกออกของชั้นแกรฟีนออกไซด์ ด้วย การนำไปผสมด้วยเครื่องผสมสารอัลตราโซนิค [500-Watt Ultrasonic Processors, Cole-Parmer, USA] เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จนได้สารละลายแกรฟีนออกไซด์ ซึ่งจะทำให้เตรียมให้ มีความเข้มข้นร้อยละ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โดยน้ำหนักของวัสดุอิพอกซีเรซิน

- การขึ้นรูปอิพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอิพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ที่มีการเดิม แกรฟีนออกไซด์

ทำการผสมสารละลายแกรฟีนออกไซด์กับน้ำมันลินสีดอิพอกซีไดซ์ ซึ่งทำการกวนผสม ที่อุณหภูมิห้องอย่างต่อเนื่อง เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แล้ว นำไประเหยเอาตัวทำละลายออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ [HB/G3, Heidolph, Germany] ที่อุณหภูมิ 40 °C เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ในระหว่างนั้นทำการเตรียม สารผสมกรดไตรเมอร์กับตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP เอาไว้ จากนั้นนำสารผสมทั้งสองมากวนผสม ด้วยเครื่อง homogenizer [IKA T25 digital, ULTRA TURRAK, Germany] เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเทสารผสมลงในแม่พิมพ์เทพรอนที่เตรียมไว้ในภาชนะกระจกสีเหลี่ยมผืนผ้าขนาด 17.4 × 23.3 × 2.5 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วปล่อยให้สารผสมคงตัวในแม่พิมพ์ เป็น ระยะเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมไปอบในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] เพื่อกำจัดฟองอากาศ และระเหยตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 10 มิลลิบาร์ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ให้ฟองอากาศและตัวทำละลายออกมากที่สุด จนกระทั่ง น้ำหนักคงที่ แล้วจึงทำการอบขึ้นรูปในตู้อบสุญญากาศ [VO200, Memmert, Germany] ที่

อุณหภูมิ 120 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง จะได้วัสดุอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์

3.3 การวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ แกรฟีนออกไซด์ และอีพอกซีเรซินจากน้ำมันพืช

3.3.1 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR spectroscopy)

น้ำมันลินสีด น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ แกรฟีนออกไซด์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ อีพอกซีเรซิน จะถูกนำมาบดผสมกับ KBr ที่ผ่านการอบไล่ความชื้น ในอัตราส่วนที่เหมาะสม แล้วนำไปกดอัดด้วยเครื่องกดไฮดรอลิกจนได้สารตัวอย่างพร้อมทดสอบ จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ด้วยเครื่อง FTIR [VERTEX70, BRUKER, Germany] ในโหมดการวิเคราะห์ transmittance ในช่วงเลขคลื่น (wavenumber) 4,000-400 cm^{-1} จำนวนสแกน 32 สแกน

3.3.2 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค nuclear magnetic resonance (NMR)

น้ำมันลินสีด น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ จะถูกนำมาละลายใน Deuterated chloroform (CDCl_3) ในหลอดทดสอบ NMR จากนั้นทำการทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ด้วยเครื่อง NMR [ADVANCE III HD, BRUKER, Germany] ในช่วง chemical shift 0.0-9.0 ppm และสามารถคำนวณหาร้อยละของหมู่อีพอกไซด์ได้จากผลรวมของโปรตอนที่มีบริเวณพื้นที่ใต้เส้น $^1\text{H-NMR}$ spectra (integral areas) ดังสมการที่ด้านล่างนี้

$$\text{ร้อยละโดยโมลของหมู่อีพอกไซด์ (\%mole of epoxides)} = \frac{I_{2.7-3.0}}{I_{2.7-3.0} + I_{5.0-5.6}} \times 100$$

เมื่อ $I_{2.7-3.0}$ และ $I_{5.0-5.6}$ คือ ผลรวมของโปรตอนที่มีบริเวณพื้นที่ใต้เส้น $^1\text{H-NMR}$ spectra ที่ตำแหน่ง chemical shift เท่ากับ 2.7-3.0 ppm และ 5.0-5.6 ppm ตามลำดับ

3.2.3 การศึกษาโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค Raman spectroscopy

สารตัวอย่างน้ำมันลินสีด น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ในรูปแบบของเหลว และแกรฟีนออกไซด์ ในรูปแบบผง ที่ผ่านการอบไล่ความชื้น นำไปวางบนแผ่นอะลูมิเนียม และทำการทดสอบด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ด้วยเครื่อง Raman microscope [SENTERRA II, BRUKER, Germany] ในช่วง Raman shift 3200-0 cm^{-1} ที่กำลังขยาย 20 เท่า integration time เท่ากับ 2 และใช้แสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 532 nm

3.2.4 การศึกษาพฤติกรรมการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช

การเชื่อมขวางของระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชในระบบ ที่มี DMAP และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP จะทำการวิเคราะห์สมบัติการไหลด้วยเครื่อง rotational rheometer [ARES G2, TA Instrument, USA] ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์แบบ cone-and-plate เพื่อวัดตรวจสอบพฤติกรรมการเชื่อมขวาง และทำการทดสอบในโหมด ทดสอบแบบ oscillation time sweep ที่ %strain และ angular frequency คงที่ เท่ากับ 5 %strain และ 1 rad/s ตามลำดับ

3.2.5 การวิเคราะห์ความหนาแน่น (density testing)

นำชิ้นงานเรซินตัวอย่าง 5 ชิ้น ไปทดสอบวัดค่าความหนาแน่นในของเหลว ซึ่งจะใช้น้ำ ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ 25 ± 2 °C และความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$ ด้วยเครื่องวัดความหนาแน่น [Kit ME-DNY-43, Mettler Toledo, Switzerland]

3.2.6 การวิเคราะห์ความแข็งที่ผิว (hardness testing)

โดยนำชิ้นงานตัวอย่าง 5 ชิ้น ไปทดสอบวัดค่าความแข็งที่ผิวด้วยเครื่อง durometer แบบ shore A โดยใช้มาตรฐานการทดสอบ ASTM D2240 ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ 25 ± 2 °C และความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$

3.2.7 การศึกษาสมบัติเชิงกลในด้านความต้านทานในการดึงยึด (tensile testing)

การทดสอบจะอ้างอิงตามมาตรฐาน ASTM D-638 type IV ซึ่งจะทำการเตรียมชิ้นงานเป็นรูป dumbbell จำนวน 5-6 ชิ้น และทำการวัดขนาด หาค่าเฉลี่ยของความกว้าง ความหนา และความยาว บริเวณช่วงต้น ช่วงกลาง และช่วงปลายชิ้นงาน ณ ตำแหน่ง gauge length ของชิ้นงาน จากนั้นนำไปทดสอบความต้านทานการดึงยึดด้วย เครื่อง Universal testing machine [Instron model 5965, Instron UTM, USA] ใช้ load cell ขนาด 5 kN และอัตราเร็วในการดึง 5 mm/min ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ 25 ± 2 °C และความชื้นสัมพัทธ์ $50 \pm 5\%$

3.2.8 การศึกษาสมบัติทางความร้อน (thermal property)

นำยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ อีพอกซีเรซิน มาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC [DSC1, Mettler Toledo, Switzerland] ในโหมด heat-cool-heat ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ตั้งแต่อุณหภูมิ -80 °C ถึง 100 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

3.2.9 การศึกษาความเสถียรทางความร้อน (thermal stability)

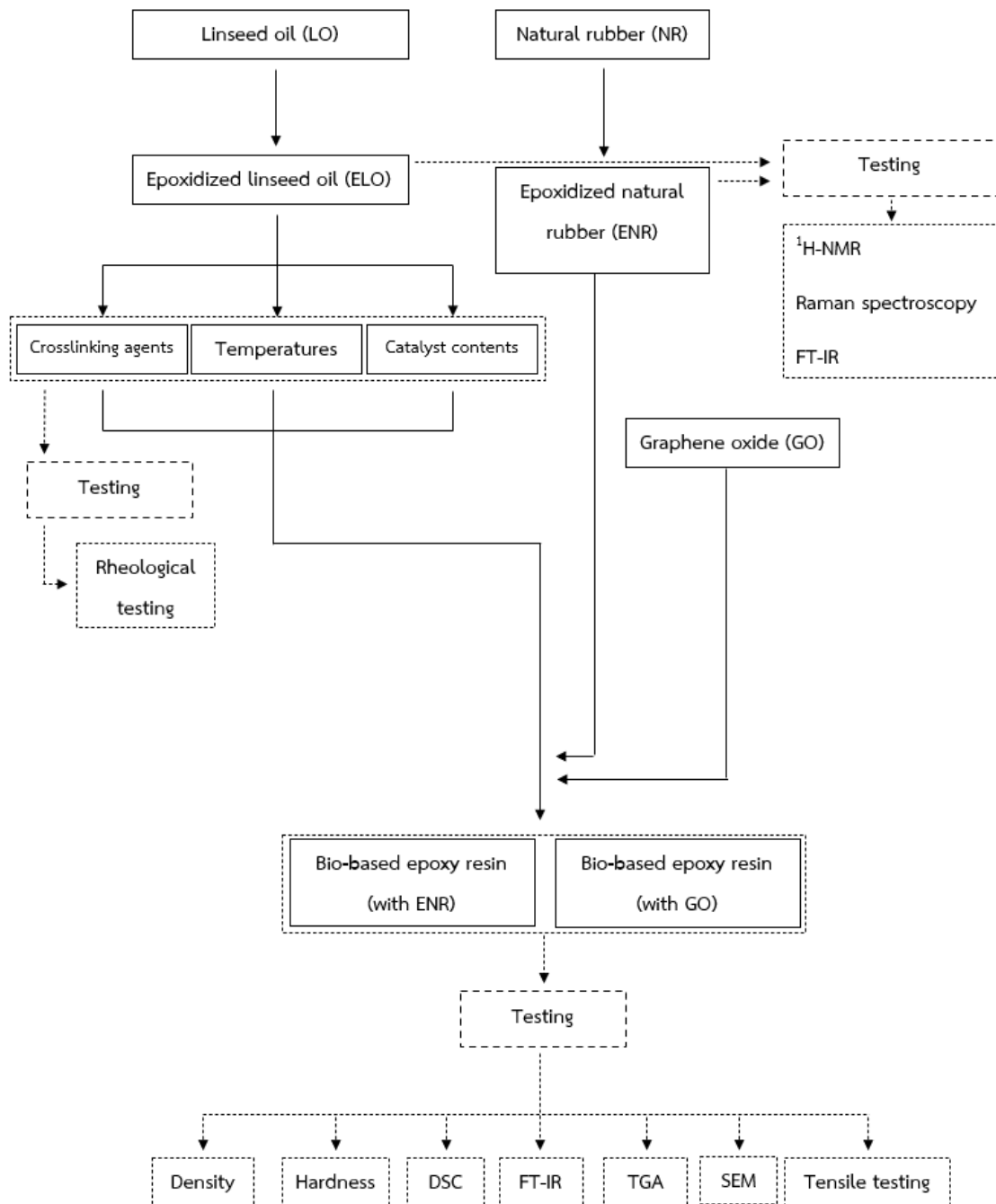
นำแกรไฟีนออกไซด์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ กรดไตรเมอร์ DMAP และอีพอกซีเรซิน มาศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA [TGA/DSC1, Mettler Toledo, Switzerland] ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 30 ถึง 800 °C ที่อัตราการให้ความร้อน 10 °C/min

3.2.10 การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology)

การศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ แกรไฟีนออกไซด์ ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และอีพอกซีเรซิน ทำการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ด้วยเครื่อง scanning electron microscopy [Teletop Microscope TM 3030, Hitachi, Japan] โดยทำการเตรียมชิ้นงานด้วยการขึ้นงานบนแผ่นเทปคาร์บอนบนแผ่น stub แบบ 90 องศา หรือ 180 องศา และนำไปเคลือบด้วยทองที่กัลังไฟฟ้า 20 mA เป็นระยะเวลา 30 วินาที จากนั้นนำชิ้นงานไปทดสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกหักทั้งก่อนและหลังจากการทดสอบการดึงยึด (tensile testing) ที่ความแรงไฟฟ้า 15 kV และถ่ายภาพที่กัลังขยาย 500 เท่า

3.2.11 การวิเคราะห์หาค่าเฉลี่ยผลการทดสอบด้วยวิธีทางสถิติ (statistical analysis)

นำข้อมูลของผลการทดสอบต่าง ๆ มาวิเคราะห์ความแตกต่างของค่าเฉลี่ยโดยใช้ One way ANOVA ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% โดยใช้การเปรียบเทียบด้วยวิธี Tukey test สำหรับการแสดงผลทางสถิติ ซึ่งจะทำการแทนด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษ ซึ่งตัวอักษรที่เหมือนกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ยที่ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และตัวอักษรที่ต่างกันแสดงว่ามีค่าเฉลี่ยแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



ภาพที่ 3.5 ภาพรวมการดำเนินงานวิจัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้จะทำการพัฒนาวัสดุพอกซีฐานชีวภาพจากน้ำพืชและปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุพอกซี ซึ่งจะมีการนำวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์และสารเสริมแรงมาผสม เพื่อปรับปรุงสมบัติเชิงกลในด้านความยืดหยุ่นและมอดูลัสของวัสดุพอกซี ซึ่งในงานวิจัยจะแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่ 1 การศึกษาการสังเคราะห์และพิกัดเอกลักษณะน้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์

ขั้นตอนที่ 2 การศึกษาสภาวะในการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์ โดยพิจารณาอิทธิพลของชนิดของสารเชื่อมขวาง อุณหภูมิ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine ที่เหมาะสม

ขั้นตอนที่ 3 การศึกษาการสังเคราะห์และพิกัดเอกลักษณะยางธรรมชาติพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณพอกซีไดซ์แตกต่างกัน

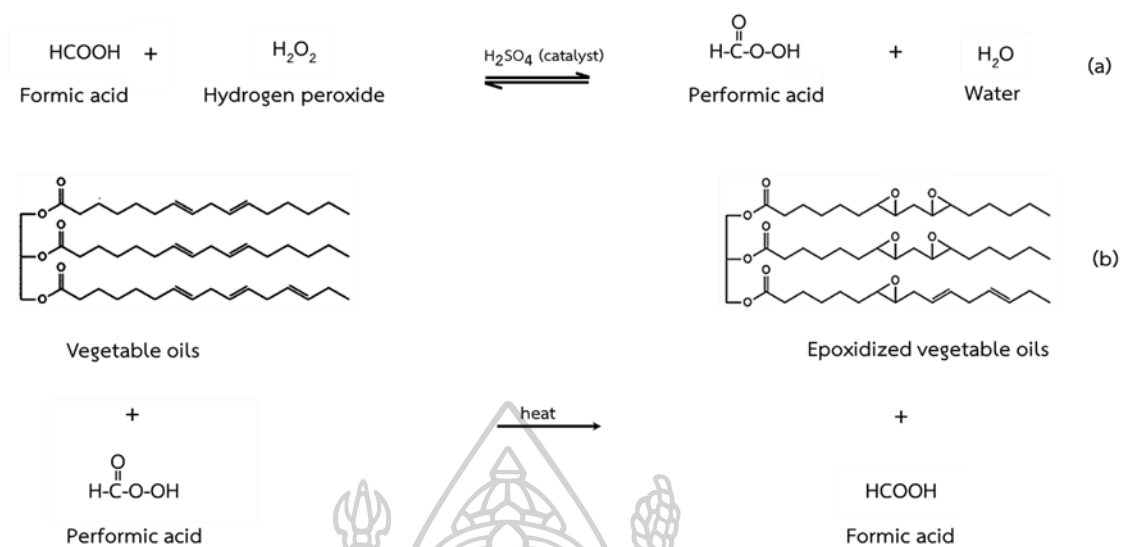
ขั้นตอนที่ 4 การศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณพอกซีไดซ์แตกต่างกัน ที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุพอกซีเรซิน

ขั้นตอนที่ 5 การพิกัดเอกลักษณะของแกรไฟีนออกไซด์ และศึกษาอิทธิพลของการเติมแกรไฟีนออกไซด์ ที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุพอกซีเรซิน

4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ และพิกัดเอกลักษณะน้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์

4.1.1 การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์

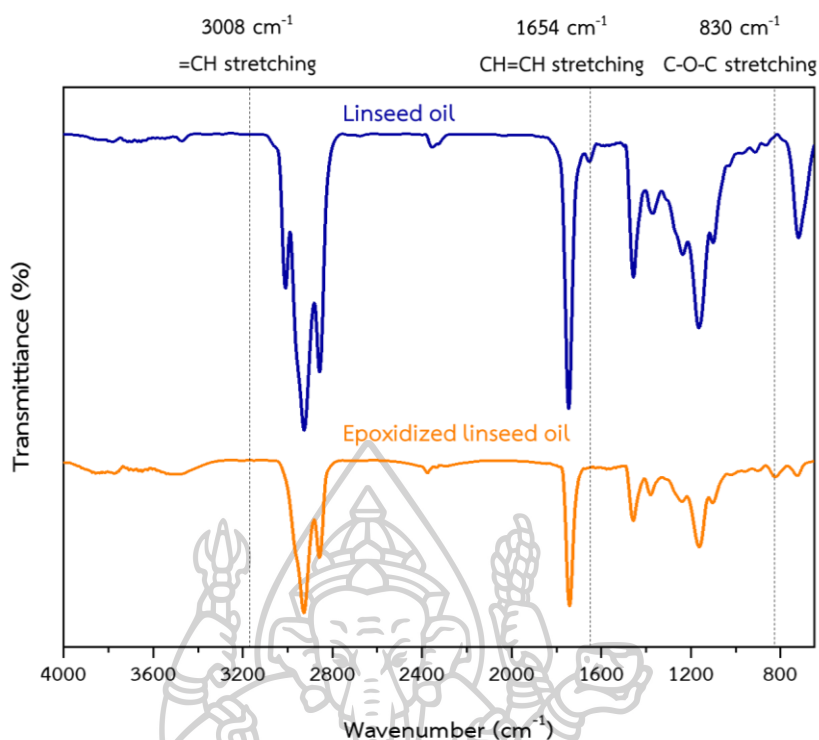
การสังเคราะห์น้ำมันลินสีดพอกซีไดซ์ จะทำการสังเคราะห์โดยนำน้ำมันลินสีดมาผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน (epoxidation process) โดยกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ภายในน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับกรดเปอร์ฟอร์มิก แล้วเปลี่ยนพันธะคู่บนโมเลกุลของกรดไขมันให้กลายเป็นหมู่อีพอกไซด์ ซึ่งจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 4.1



ภาพที่ 4.1 ปฏิกริยาการสังเคราะห์น้ำมันพืชอีพอกไซด์ (a) กระบวนการเกิดเปอร์ฟอร์มิก และ (b) ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันเพื่อสร้างหมู่เอพอกไซด์บนโมเลกุลของกรดไขมัน

4.1.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy ของน้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ แสดงดังภาพที่ 4.2 พบว่า น้ำมันลินสีดแสดงพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 3008 cm^{-1} และ 1654 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ C-H stretching และ CH=CH stretching ของหมู่ฟังก์ชัน =CH และ C=C ตามลำดับ และเมื่อนำน้ำมันลินสีดมาดัดแปรทางเคมีผ่านปฏิกริยาอีพอกซิเดชันจนได้เป็นน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่เลขคลื่นประมาณ 830 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน C-O-C จากหมู่เอพอกไซด์ และจะพบความเข้มพีกของหมู่ฟังก์ชันพันธะคู่ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสามารถยืนยันการเกิดปฏิกริยาอีพอกซิเดชันที่บริเวณพันธะคู่ แล้วเกิดเป็นหมู่เอพอกไซด์บนโครงสร้างโมเลกุลของกรดไขมันประเภทไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันลินสีด โดยงานวิจัยของ Reinhardt และคณะ ฯ [30] ได้มีการศึกษาการเตรียมน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ผ่านปฏิกริยาอีพอกซิเดชันของน้ำมันลินสีดกับกรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ จากผลการทดสอบพบว่า FTIR spectra ของน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ไม่ปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่แสดงถึงการสั่นของพันธะ C-H stretching และ CH=CH stretching ของหมู่ฟังก์ชัน =CH และ C=C ที่บริเวณเลขคลื่น 3008 cm^{-1} และ 1654 cm^{-1} ตามลำดับ และในขณะเดียวกันที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 830 cm^{-1} จะพบพีกเอกลักษณ์ของ C-O-C ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ C-O ที่มาจากหมู่ oxirane ring บนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

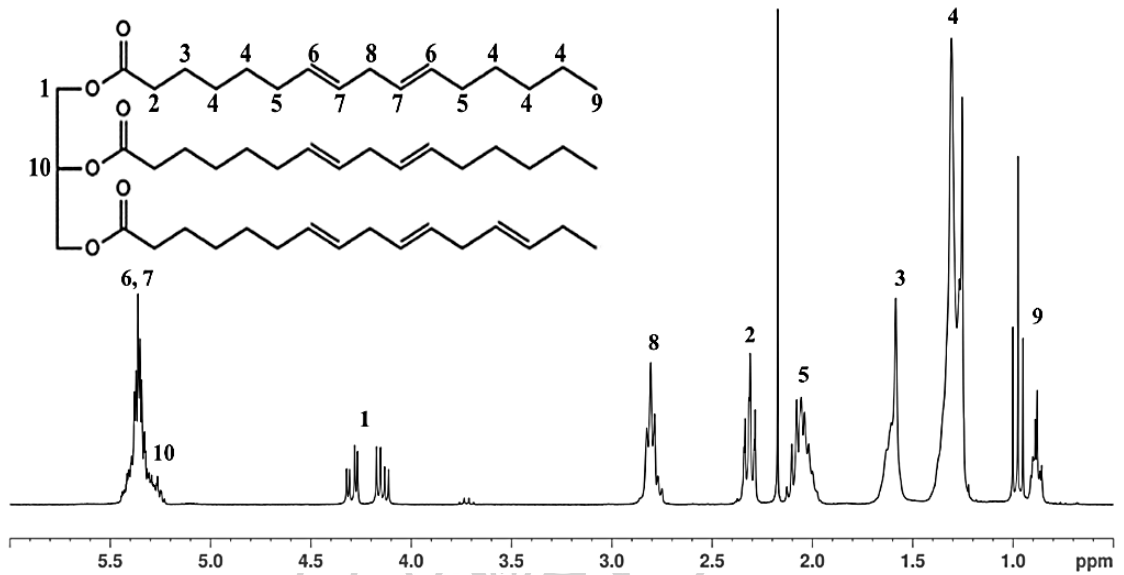


ภาพที่ 4.2 FTIR spectra ของน้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

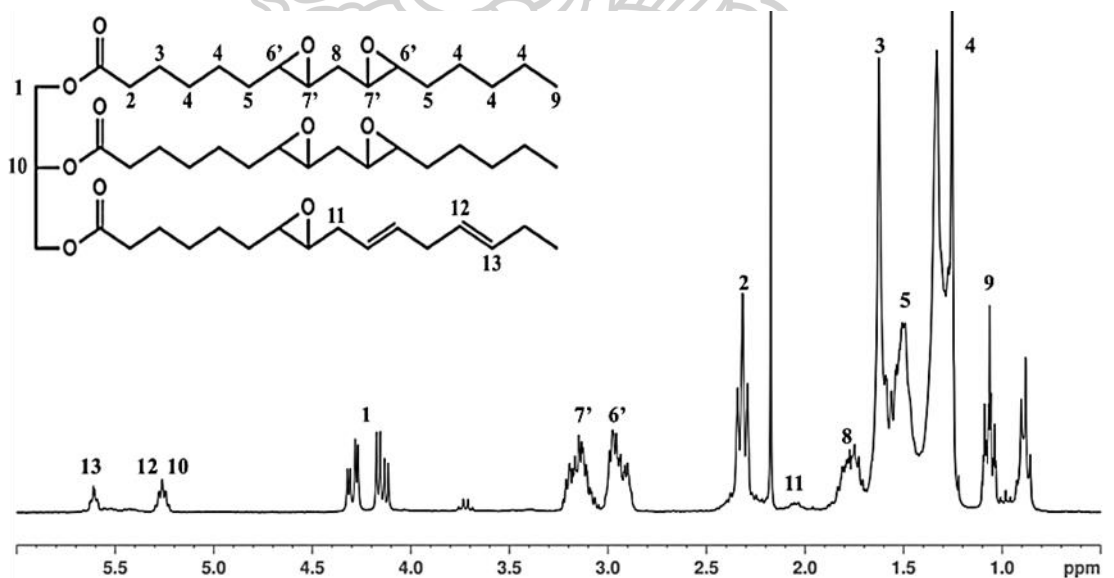
การพิสูจน์เอกลักษณ์ของน้ำมันลินสีดและน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ สามารถทำได้ด้วยการนำไปทดสอบด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ซึ่งจากผลการทดสอบดังภาพที่ 4.3 พบว่า $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันลินสีด ดังภาพที่ 4.3 (a) จะปรากฏสัญญาณการสั่นแบบเรโซแนนซ์ของโปรตอน ที่มาจากอัลลิลโปรตอน (allyl protons) ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) ที่อยู่บริเวณตรงกลางระหว่างพันธะคู่ ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$) และเมทิลีนโปรตอน ($-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$) ที่ตำแหน่ง chemical shift (δ) เท่ากับ 2.1 ppm (5), 2.8 ppm (8) และ 4.1-4.3 ppm (1) ตามลำดับ และเมื่อนำน้ำมันลินสีดมาดัดแปรทางเคมี โดยนำมาสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันจนได้เป็นน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ $^1\text{H-NMR}$ spectra ของน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ ดังภาพที่ 4.2 (b) จะปรากฏสัญญาณการสั่นแบบเรโซแนนซ์ของโปรตอน ที่มาจากตำแหน่งแอลฟาคาร์บอน ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) เบต้าคาร์บอน ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) และโปรตอนที่อยู่ตรงกลางระหว่างสองฝั่งของวงแหวนอีพอกไซด์ ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) ที่ตำแหน่ง chemical shift (δ) เท่ากับ 2.8-3.0 ppm (6'), 1.5 ppm (5) และ 1.7 ppm (8) ตามลำดับ และจากการคำนวณหาปริมาณหมู่อีพอกไซด์พบว่า น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์จะมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ประมาณ 87.5% สอดคล้องกับผลการทดลองของ Juan และคณะ ฯ [31] ที่ได้มีการศึกษาการคำนวณหาปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ จากผลการทดสอบพบว่า chemical shift และ

ตำแหน่งต่าง ๆ ของโปรตอนที่มีการสั่นแบบเรโซแนนซ์บนโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันพืช และน้ำมันพืชอีพอกไซด์แสดงดังตารางที่ 4.1

a) น้ำมันลินสีด


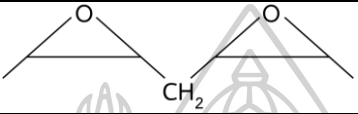

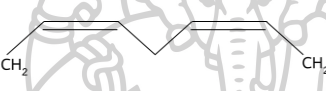
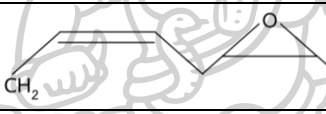
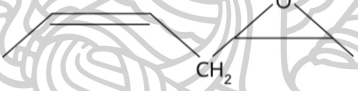

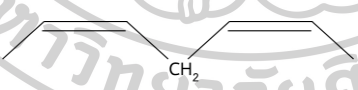

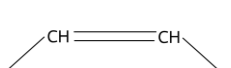
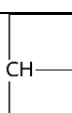
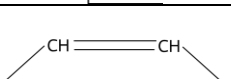


b) น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

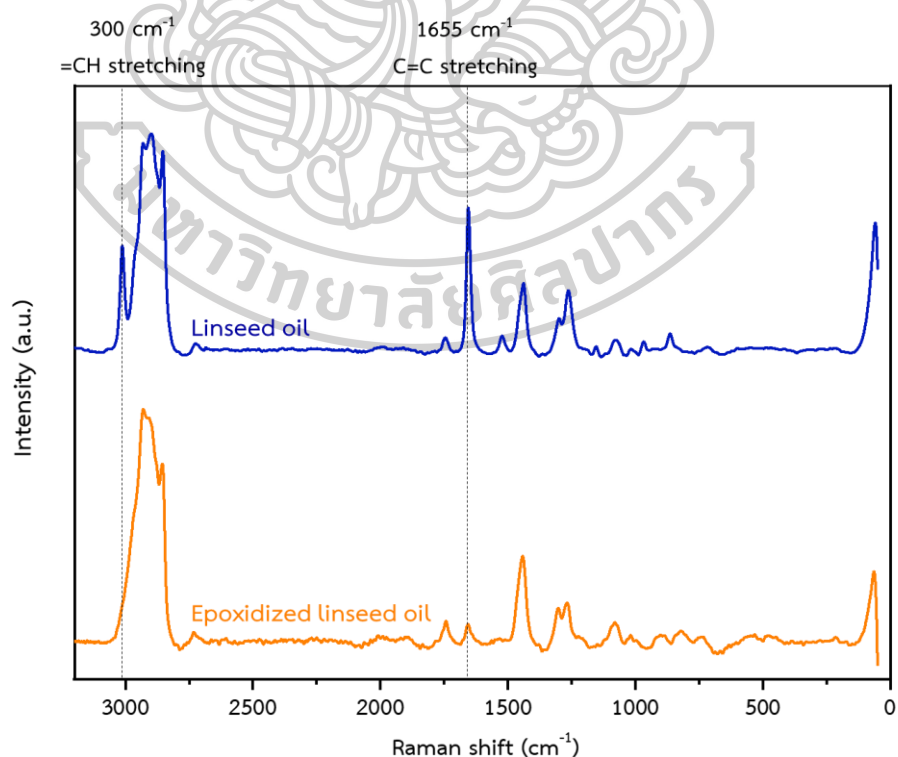


ภาพที่ 4.3 $^1\text{H-NMR}$ spectra ของ a) น้ำมันลินสีด และ b) น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์

ตารางที่ 4.1 Chemical shift และตำแหน่งของโปรตอน บนโครงสร้างของน้ำมันพืช และน้ำมันพืชไฮโดรจีเนตที่ได้จากเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ [32] [31]

chemical shift (ppm)	protons	functional groups
0.88	$-\text{CH}_3$	Terminal $-\text{CH}_3$
1.5		$\beta\text{-CH}_2$ - to epoxy group
1.7		$-\text{CH}_2$ -adjacent to two epoxy group
2.0		$-\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$
2.0		$-\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$
2.0		$-\text{CH}_2\text{-CH=CH-}$
2.2		$-\text{CH}_2$ -adjacent to two epoxy group and one $\text{c}=\text{c}$ group
2.2		$-\text{CH}_2$ -adjacent to two epoxy group and one $\text{c}=\text{c}$ group
2.8		$-\text{CH}_2$ -adjacent to two $\text{c}=\text{c}$ group
4.0-4.4		$-\text{CH}_2$ -of glycerol backbone
5.25		$-\text{CH-}$ proton of $\text{C}=\text{C}$
5.3		$-\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ - of central hydrogen in glycerol fraction
5.6		$-\text{CH}=\text{CH-}$ of olefinic hydrogens

ในการพิจารณาเปลี่ยนแปลงของความเข้มฟลักของพันธะคู่ (double bond) ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกซิไดซ์ สามารถทดสอบเพิ่มเติมด้วยเทคนิค Raman spectroscopy โดยสามารถตรวจสอบการยืดหดของพันธะคู่ ซึ่งมีลักษณะเป็นพันธะที่สมมาตร (symmetry) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ และสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดจากเทคนิค FTIR ได้ค่อนข้างต่ำ (IR inactive) โดยจาก Raman spectra ดังภาพที่ 4.4 แสดง Raman spectrum ของน้ำมันลินสีด และน้ำมันลินสีดอีพอกซิไดซ์ พบว่า น้ำมันลินสีดจะปรากฏฟลักเอกลักษณ์ที่ตำแหน่ง Raman shift เท่ากับ 1655 cm^{-1} และ 3009 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ C=C-stretching และ =C-H-stretching ตามลำดับ และเมื่อนำน้ำมันลินสีดมาสังเคราะห์เป็นน้ำมันลินสีดอีพอกซิไดซ์ พบว่า ฟลักเอกลักษณ์ของพันธะคู่ที่ตำแหน่ง 1655 cm^{-1} และ 3009 cm^{-1} จะมีความเข้มของสัญญาณลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR งานวิจัยของ Parada และคณะ ฯ [33] ที่มีการศึกษาการเตรียมอนุเมออร์แบบอีพอกซิจากน้ำมันพืชผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน โดยจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค Raman spectroscopy พบว่า ความเข้มของฟลักเอกลักษณ์ของพันธะคู่ของน้ำมันพืชอีพอกไซด์ที่บริเวณ Raman shift ประมาณ 3009 cm^{-1} และ 1655 cm^{-1} นั้นมีความเข้มฟลักลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชที่ไม่ผ่านกระบวนการการดัดแปรทางเคมี



ภาพที่ 4.4 Raman spectra ของ a) น้ำมันลินสีด และ b) น้ำมันลินสีดอีพอกซิไดซ์

4.2 การศึกษาสถานะในการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ โดยพิจารณาอิทธิพลของชนิดของสารเชื่อมขวาง อุณหภูมิ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเชื่อมขวาง

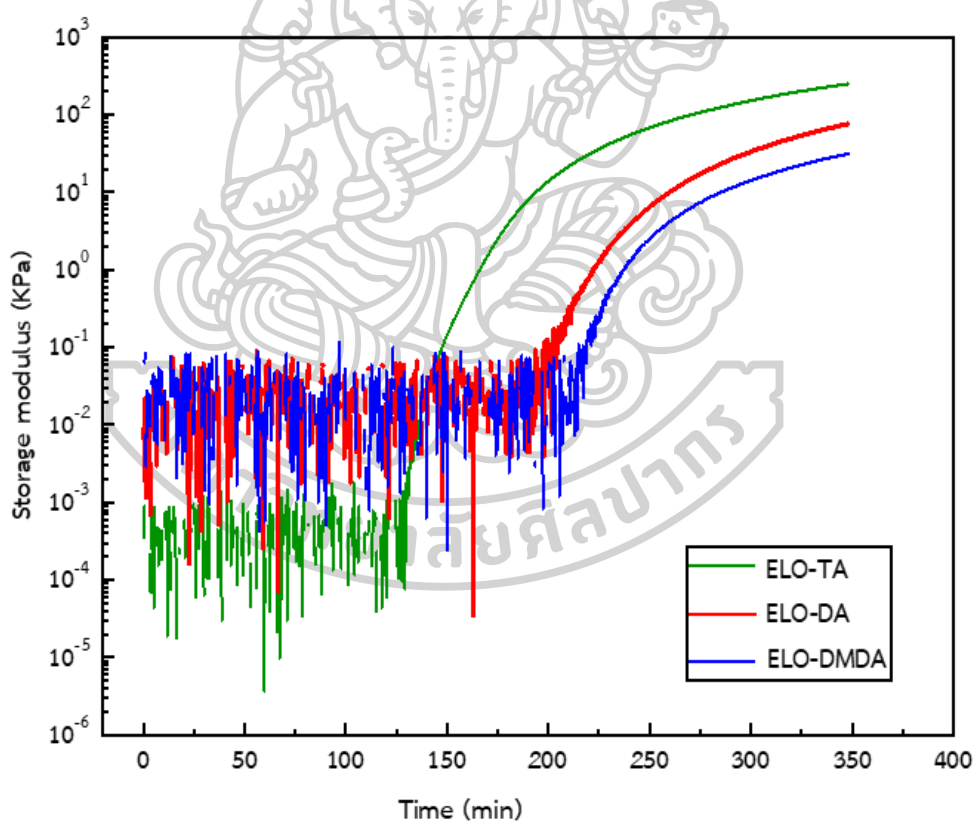
การศึกษาอิทธิพลของชนิดของสารเชื่อมขวาง อุณหภูมิ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช สามารถวิเคราะห์ได้จากการตรวจสอบสมบัติการไหล (rheology) ของสารตัวอย่าง ด้วยเครื่อง rotational rheometer ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์ทดสอบแบบ cone-and-plate และโหมดทดสอบแบบ oscillation time sweep

สำหรับสารเชื่อมขวางที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้ เพื่อต้องการพัฒนาให้วัสดุมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเป็นวัสดุฐานชีวภาพ จึงพิจารณาเลือกใช้สารเชื่อมขวางที่สามารถเตรียมได้จากแหล่งวัตถุดิบฐานชีวภาพ โดยสารเชื่อมขวางที่เลือกใช้เป็นสารเชื่อมขวางที่ได้รับจากกรดไขมัน ซึ่งเป็นวัสดุฐานชีวภาพและมีแนวโน้มที่จะมีความเข้ากันได้กับน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ เนื่องจากทั้งน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์และสารเชื่อมขวางเป็นวัสดุประเภท oil-based materials เหมือนกัน ซึ่งสารเชื่อมขวางที่เลือกใช้นั้นประกอบด้วยกรดไตรเมอร์ กรดไตรเมอร์ และไตรเมอร์ ไดเอมีน ตามลำดับ ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางที่สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยา dimerization ของกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว เช่น กรดโอเลอิก (oleic acid, C18:1) และกรดลิโนเลอิก (C18:2) เป็นต้น

4.2.1 การศึกษาอิทธิพลชนิดของสารเชื่อมขวาง ภายใต้สถานะการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืชแบบไอโซเทอร์มอล และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

ผลการทดสอบชนิดของสารเชื่อมขวางที่เหมาะสม ในสถานะอุณหภูมิการเชื่อมขวางคงที่ 120 °C และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง แสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่า สารเชื่อมขวางต่างชนิดกันจะมีพฤติกรรมการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยระบบที่ใช้กรดไตรเมอร์ เป็นสารเชื่อมขวาง มีประสิทธิภาพในการเชื่อมขวางดีกว่าระบบกรดไตรเมอร์ และไตรเมอร์ ไดเอมีน โดยจากผลการทดสอบ เมื่อพิจารณาจากระยะเวลาในการเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยา (induction time) ซึ่งอ้างอิงถึงระยะเวลาที่ค่า storage modulus มีค่าเพิ่มขึ้น ในช่วงระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง และค่า storage modulus (G') ซึ่งสัมพันธ์กับการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์และสารเชื่อมขวาง โดยสารตัวอย่างเมื่อมีการสร้างโครงร่างตาข่ายสามมิติ ซึ่งจะมีพฤติกรรมที่เป็นของแข็งมากขึ้น ส่งผลให้ค่า G' สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งระบบที่ใช้กรดไตรเมอร์จะใช้ระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางประมาณ 125 นาที ซึ่งน้อยกว่าระบบกรดไตรเมอร์ และไตรเมอร์ ไดเอมีน ซึ่งใช้ระยะเวลาประมาณ 180 นาที และ 200 นาที ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาถึงความแข็งแรงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ พบว่า เมื่อระยะเวลาในการทดสอบนานขึ้น ค่า G' ของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ระยะเวลาทดสอบประมาณ 350 นาที ค่า G' ของระบบกรดไตรเมอร์มีค่าประมาณ 250 KPa ซึ่งมีความมากกว่าระบบกรด

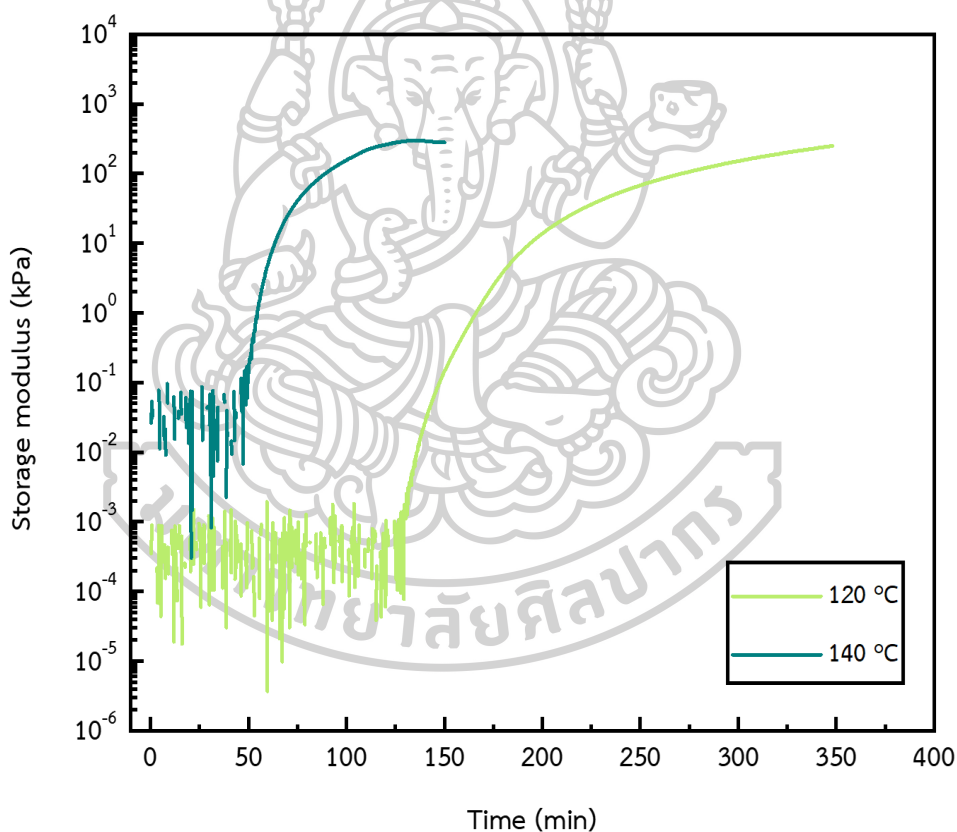
ไตรเมอร์ และไดเมอร์ ไดเอมีน ที่มีค่าประมาณ 80 KPa และ 30 KPa ตามลำดับ โดยความว่องไวในการเชื่อมขวางเพื่อสร้างโครงข่ายตาข่ายแบบสามมิติ (three-dimensional network) พิจารณาจากโครงสร้างโมเลกุลของกรดไตรเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิลจำนวน 3 หมู่ ซึ่งมีความว่องไวในการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ที่รวดเร็วกว่ากรดไดเมอร์ และไดเมอร์ ไดเอมีน ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเป็นหมู่คาร์บอกซิล และหมู่เอมีนเพียงสองหมู่ ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกัน สามารถวิเคราะห์ถึงอิทธิพลของจำนวนหมู่ฟังก์ชันในการเข้าทำปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับขนาดโมเลกุลของสารเชื่อมขวาง ซึ่งหากโมเลกุลมีขนาดใหญ่อาจหน่วงการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง สัมพันธ์กับกรดไตรเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่ากรดไดเมอร์ และไดเมอร์ ไดเอมีน โดยจากการเปรียบเทียบผลการทดสอบของทั้งสามระบบพบว่า อิทธิพลของจำนวนหมู่ฟังก์ชันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางมากกว่าอิทธิพลของขนาดโมเลกุลของสารเชื่อมขวาง ดังนั้นการใช้กรดไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวางจึงมีความเหมาะสมมากที่สุด



ภาพที่ 4.5 อิทธิพลของกรดไตรเมอร์ กรดไดเมอร์ และไดเมอร์ ไดเอมีน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลง storage modulus (KPa) และเวลา (min) ณ อุณหภูมิ 120 °C และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

4.2.2 การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอียอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ในสถานะไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

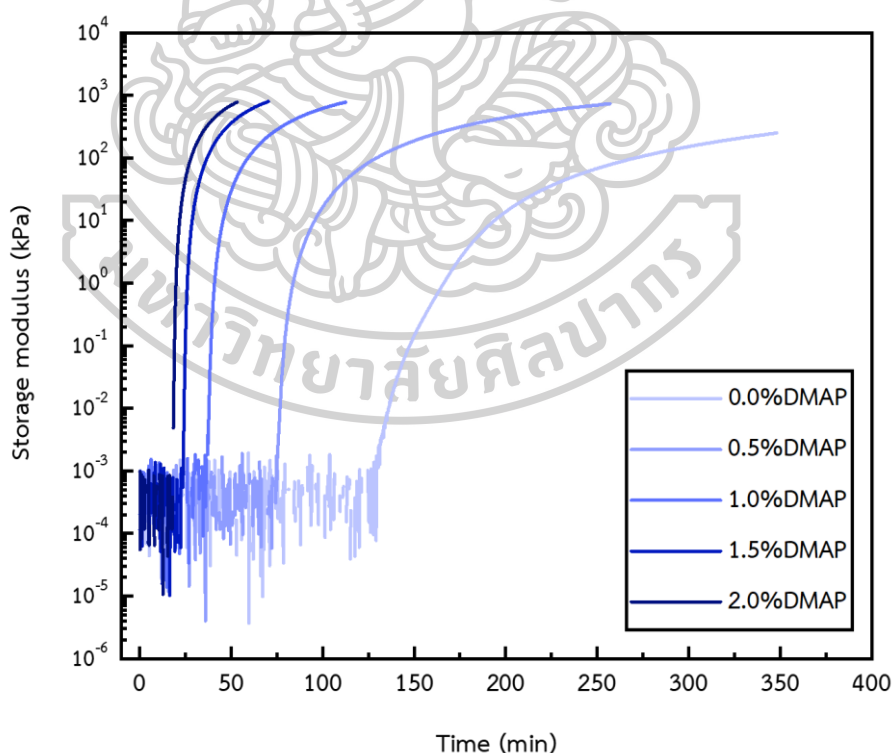
ผลของการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเชื่อมขวางที่แตกต่างกันเป็น 120 °C และ 140 °C ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอียอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง แสดงดังภาพที่ 4.6 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเชื่อมขวาง ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอียอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยความร้อนที่เพิ่มขึ้นทำให้ความสามารถในการแพร่ของน้ำมันลินสีดอียอกซีไดซ์และกรดไตรเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้กรดไตรเมอร์เข้าทำปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนอียอกไซด์มากขึ้น [34] ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลการทดสอบ พบว่า ระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางของกรดไตรเมอร์ที่อุณหภูมิ 140 °C และ 120 °C เป็น 44 นาที และ 127 นาที ตามลำดับ



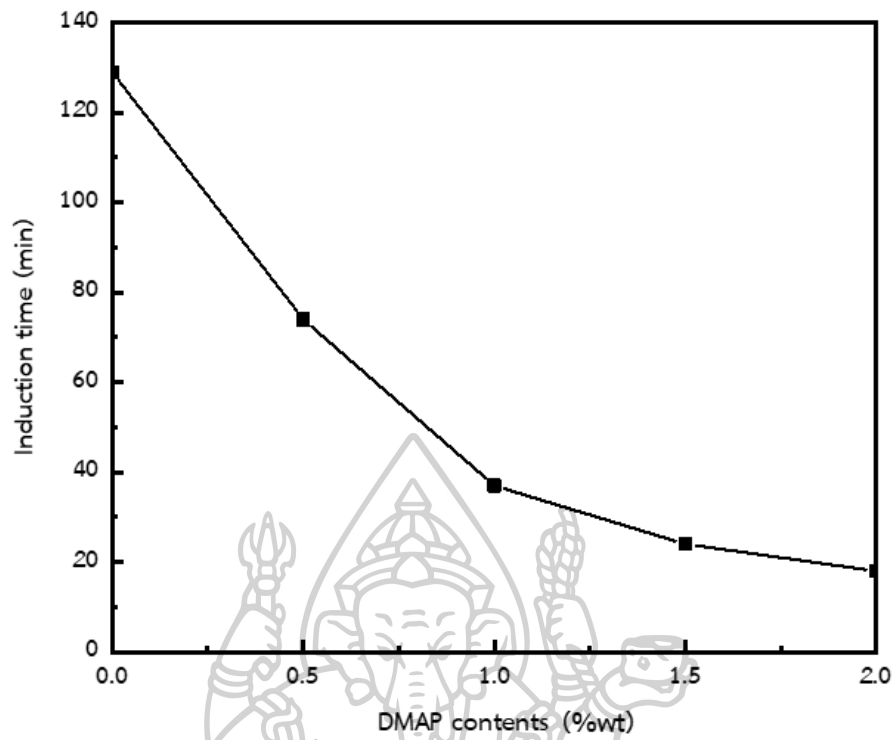
ภาพที่ 4.6 อิทธิพลของอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus (KPa) และเวลา (min) ในสถานะที่มีกรดไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง และไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

4.2.3 การศึกษาอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับกรดไตรเมอร์

อิทธิพลของตัวเร่งปฏิกิริยา 4-N,N-Dimethylaminopyridine แสดงดังภาพที่ 4.7 จากผลการทดสอบพบว่า การเพิ่มปริมาณของ DMAP สามารถเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับกรดไตรเมอร์ โดยระบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก จะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเร็วกว่าระบบที่ไม่มี DMAP ถึง 7 เท่า และเมื่อพิจารณาอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางจากความชันของเส้นกราฟ storage modulus พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางความชันของกราฟมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น และจากภาพที่ 4.8 แสดงผลแนวโน้มของระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง (induction time) ที่ลดลง เมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก จะปรากฏ induction time เพียง 18 นาที ซึ่งน้อยกว่าระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP ที่มีค่า induction time ประมาณ 128 นาที [35] ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ และกรดไตรเมอร์ที่อุณหภูมิ 120 °C และมีตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางเป็น 4-N,N-Dimethylaminopyridine แสดงดังภาพที่ 4.9

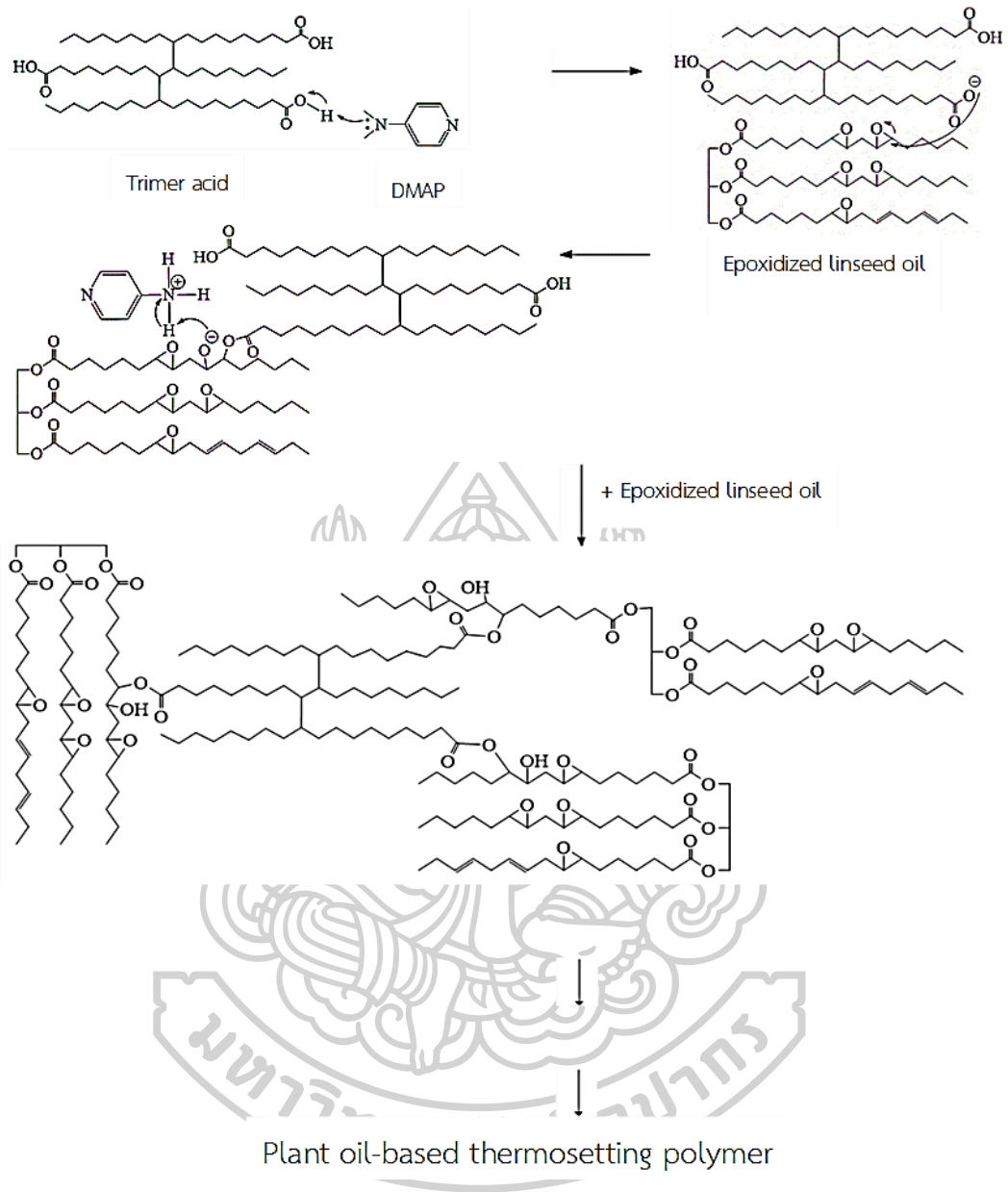


ภาพที่ 4.7 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า storage modulus (KPa) และเวลา (min) ในสภาวะที่อุณหภูมิเป็น 120 °C และใช้กรดไตรเมอร์เป็นสารเชื่อมขวาง



ภาพที่ 4.8 การเปลี่ยนแปลง Induction time (min) ของปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา DMAP





ภาพที่ 4.9 ปฏิกริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์กับกรดไตรเมอร์ และมี 4-N,N-Dimethylaminopyridine เป็นตัวเร่งปฏิกริยาการเชื่อมขวาง

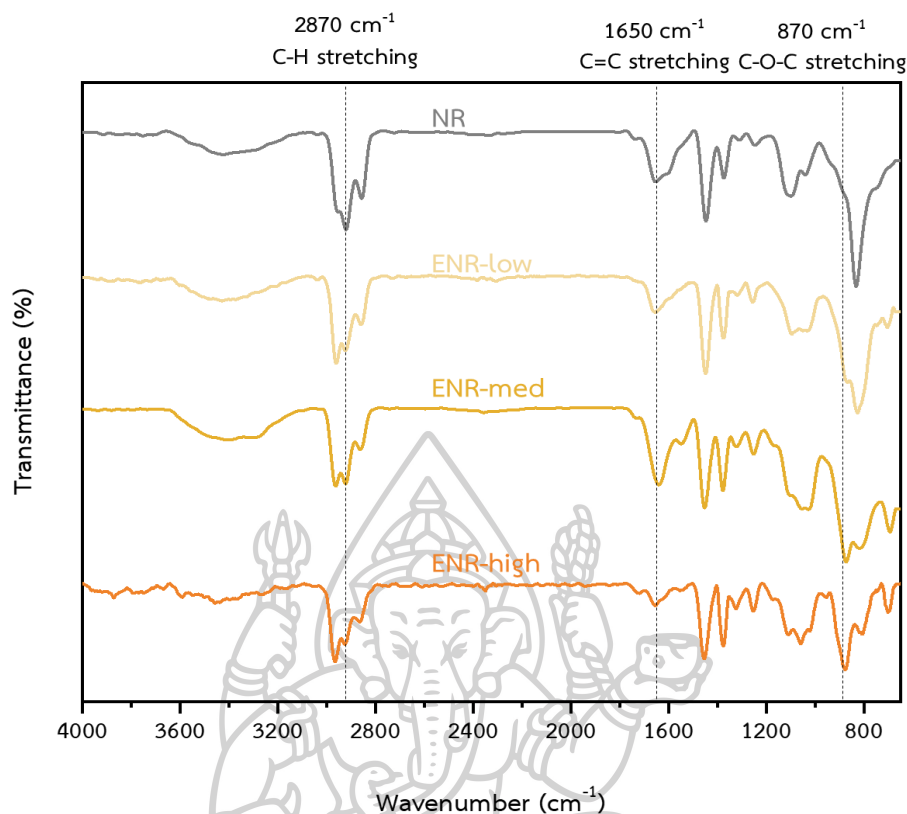
4.3 การศึกษาการสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

4.3.1 การสังเคราะห์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีให้สามารถต้านทานต่อการฉีกขาดสามารถทำได้ด้วยหลากหลายวิธี วิธีที่ได้รับความนิยมสำหรับการพัฒนาสมบัติเชิงกลในด้านการเพิ่มความสามารถในการดึงยืด (elongation) ของวัสดุสามารถทำได้ด้วยการเติมวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ เช่น ยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติดัดแปร เป็นต้น เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติมีจุดเด่นในด้านการทนทานต่อการดึงยืดและการเสียรูป ในขณะที่เดียวกันสภาพขั้วของโมเลกุลของยางธรรมชาติ เป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นแรงลอนดอนซึ่งมีความแข็งแรงต่ำ ดังนั้น เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันได้ระหว่างอนุภาคของยางธรรมชาติและเนื้อเมทริกซ์ที่มีขั้ว กระบวนการดัดแปรทางเคมียางธรรมชาติ เช่น การนำยางธรรมชาติมาผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชัน จึงได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งในงานวิจัยได้ทำการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (epoxidized natural rubber, ENR) ที่มีปริมาณของอีพอกไซด์แตกต่างกัน ประกอบด้วย ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่ำ (ENR-low) ปานกลาง (ENR-med) และสูง (ENR-high)

4.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

ผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติที่ผ่านการดัดแปรทางเคมีทำได้โดยการนำน้ำยางธรรมชาติมาผ่านกระบวนการอีพอกซิเดชันด้วยการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันพันธะคู่ให้กลายเป็นหมู่อีพอกไซด์ จนได้เป็นยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ แสดงดังภาพที่ 4.10 พีคเอกลักษณ์ของยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ (ENR) ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกันปรากฏที่เลขคลื่น 2870 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} และ 870 cm^{-1} แสดงถึงพีคเอกลักษณ์ของ C-H stretching, C=C stretching และ C-O-C stretching ตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่า ความเข้มของพีคเอกลักษณ์ของพันธะคู่ของยางธรรมชาติที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1265 cm^{-1} ลดลง เมื่อมีการดัดแปรทางเคมียางธรรมชาติ และเมื่อพิจารณาความเข้มของพีคเอกลักษณ์วงแหวนอีพอกไซด์พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นกรดฟอร์มิกและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน ความเข้มของพีคเอกลักษณ์ของหมู่อีพอกไซด์ที่เลขคลื่นเท่ากับ 870 cm^{-1} เพิ่มขึ้น ซึ่งยืนยันความสำเร็จในการเตรียมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน [36]

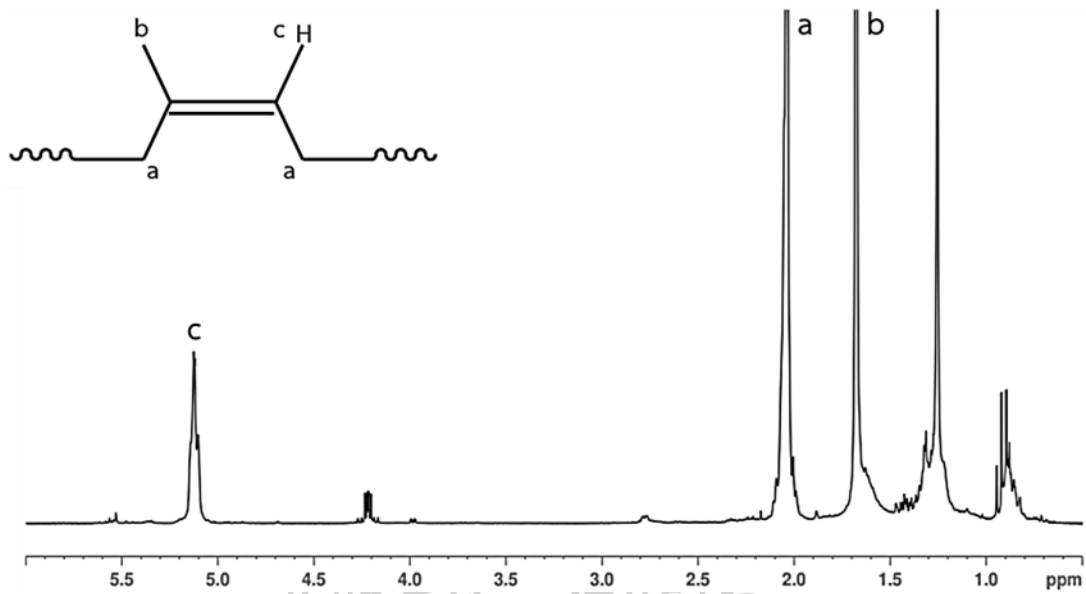


ภาพที่ 4.10 FTIR spectra ของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high

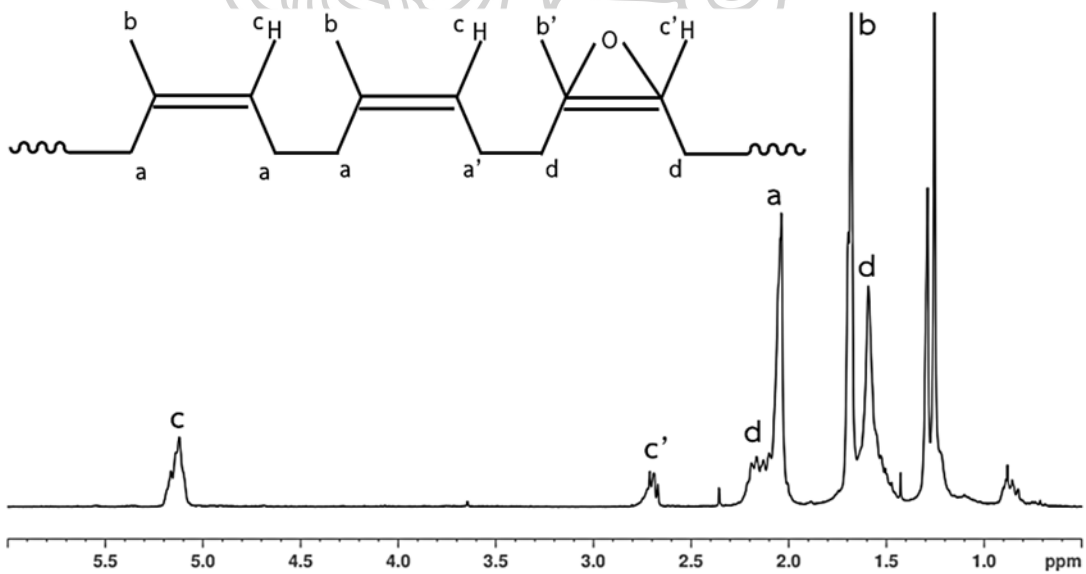
การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์สามารถทำได้ด้วยการวิเคราะห์ด้วย ¹H-NMR ซึ่งจากผลการทดสอบ ดังภาพที่ 4.11 แสดง ¹H-NMR spectra ของยางธรรมชาติ ที่มีโครงสร้างแบบ cis-1,4-polyisoprene จะปรากฏสัญญาณการสั่นของโปรตอน ที่ตำแหน่ง chemical shift เท่ากับ 1.7 ppm (b), 2.05 ppm (a) และ 5.1 ppm (c) สัมพันธ์กับการสั่นของโปรตอนที่มีบริเวณหมู่เมทิล (-CH₃) หมู่เมทิลลีน (-CH-CH₂-CH₂-) และพันธะคู่ (-C=CH-CH₂-) ตามลำดับ และจากผลการทดสอบ ¹H-NMR ของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์จะปรากฏสัญญาณการสั่นของโปรตอนที่ตำแหน่ง chemical shift คล้ายกับยางธรรมชาติ แต่จะมีสัญญาณการสั่นของโปรตอน ที่มาจากหมู่ไอพอกไซด์ที่ตำแหน่ง chemical shift เท่ากับ 2.7 ppm (c') และเมื่อมีการสังเคราะห์ยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์ที่มีปริมาณหมู่ไอพอกไซด์แตกต่างกันเป็น ENR-low, ENR-med และ ENR-high พบว่า ความเข้มของสัญญาณโปรตอนที่มีบริเวณพันธะคู่มีแนวโน้มลดลง และความเข้มของสัญญาณโปรตอนที่มีบริเวณหมู่ไอพอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แสดงถึงการที่มีหมู่ฟังก์ชันไอพอกไซด์บนโครงสร้างของยางธรรมชาติอิพอกซิไดซ์มากขึ้น และจากการพิจารณาความเข้มของสัญญาณการสั่นของโปรตอนจากผลรวมพื้นที่ใต้ ¹H-NMR spectra ของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high

ซึ่งสามารถคำนวณปริมาณของหมู่เอพอกไซด์ที่อยู่ภายในยางธรรมชาติอีพอกไซด์ พบว่า มีค่าเท่ากับ 29.08%, 35.06% และ 57.08% ตามลำดับ

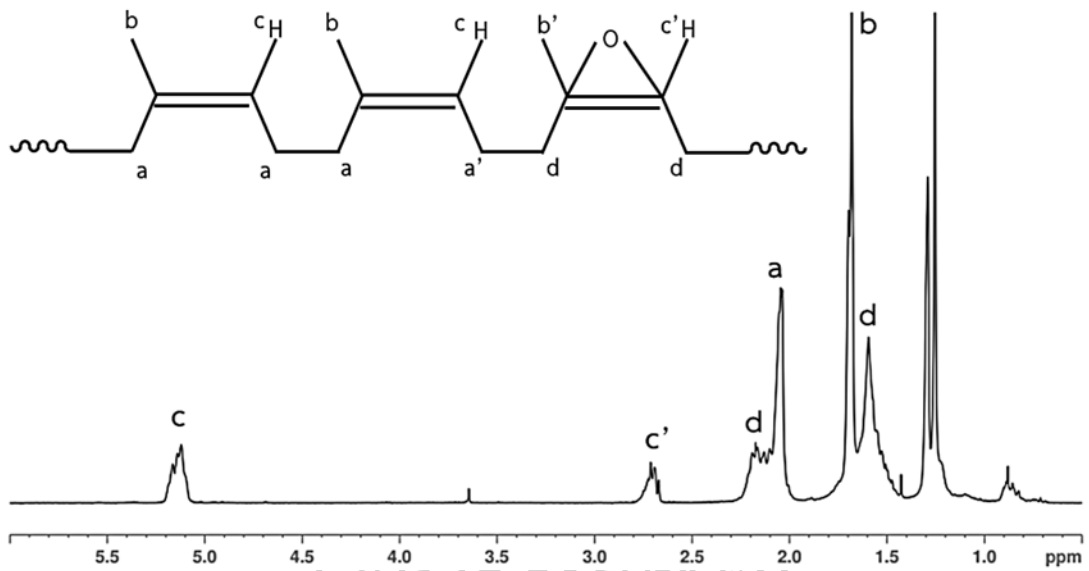
(a) ยางธรรมชาติ



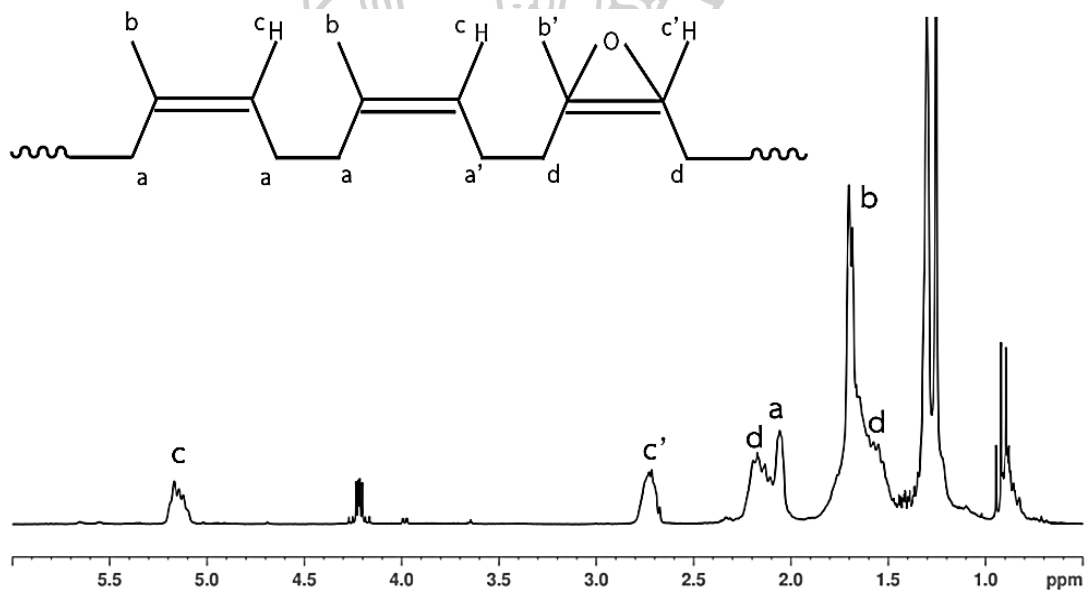
(b) ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ที่มีปริมาณเอพอกไซด์ต่ำ (ENR-Low)



(c) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ปานกลาง (ENR-med)



(d) ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์สูง (ENR-high)

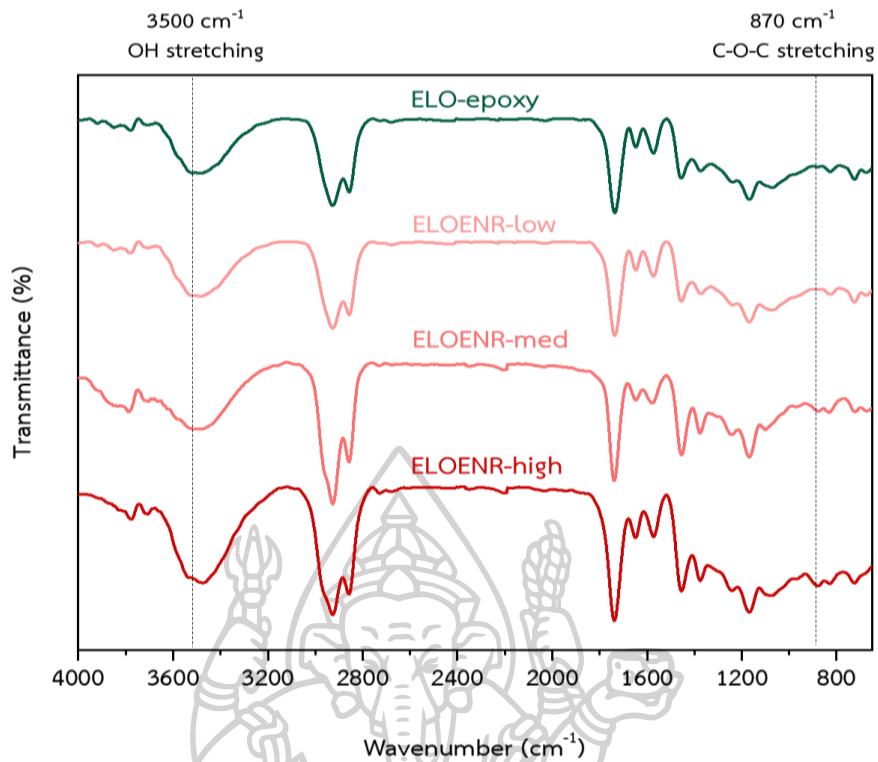


ภาพที่ 4.11 $^1\text{H-NMR}$ spectra ของ a) NR, b) ENR-low, c) ENR-med และ d) ENR-high

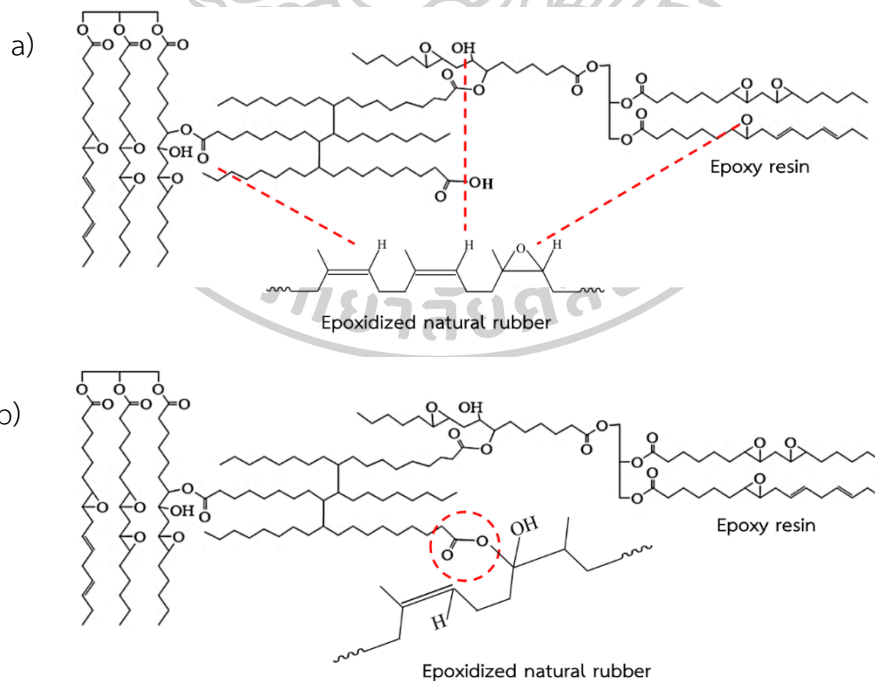
4.4 การศึกษาอิทธิพลของการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่ปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน ที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุอีพอกซีเรซิน

4.4.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

วัสดุอีพอกซีจากการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ที่ปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการเติมอนุภาคยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy ดังภาพที่ 4.12 จากผลการทดสอบพบว่า การเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ด้วยกรดไตรเมอร์ในสภาวะที่อุณหภูมิในการเชื่อมขวางเป็น 120 °C และปริมาณตัวเร่ง DMAP ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และระบบที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ELO-epoxy จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3500 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงการสั่นของพันธะ OH-stretching จากหมู่ไฮดรอกซิล ของอีพอกซีเรซิน ดังภาพที่ 4.13 และเมื่อมีการเชื่อมขวางกรดไขมันที่มีหมู่อีพอกไซด์ด้วยกรดไตรเมอร์เส้นสเปกตรัมของ ELO-epoxy จะไม่ปรากฏพีกเอกลักษณ์ของหมู่อีพอกไซด์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 830 cm^{-1} แสดงถึงปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน oxirane ring ด้วยกรดไตรเมอร์ ทำให้สามารถยืนยันความสำเร็จในการเตรียมวัสดุอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช สำหรับการศึกษาในระบบที่อีพอกซีเรซินมีผสมด้วยยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ จาก FTIR spectrum ของ ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high พบว่า จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ของหมู่ไฮดรอกซิล ที่บริเวณตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3500 cm^{-1} เช่นเดียวกันกับระบบที่ไม่มีการเติมยาง แต่ในขณะเดียวกันจะพบพีกเอกลักษณ์ของหมู่อีพอกไซด์ที่มีการสั่นของพันธะ C-O-C stretching ที่บริเวณตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 870 cm^{-1} และความเข้มพีกจะมากขึ้น เมื่อมีการเปลี่ยนชนิดของ ENR เป็น ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high ตามลำดับ แสดงถึงยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่เติมลงไปมีปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ที่แตกต่างกัน สอดคล้องกับรายงานผลงานวิจัยของ Zhao และคณะ ฯ [37] ได้ศึกษาการเตรียมวัสดุเรซินจากวัสดุรีไซเคิล ที่มีการใช้สารเชื่อมขวางประเภท anhydride และใช้ DMP-30 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง เมื่อทำการเชื่อมขวาง diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) ด้วย glutaric anhydride (GA) ในสภาวะที่มี DMP-30 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง จากผลการทดสอบ FTIR spectroscopy จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ของการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ที่บริเวณเลขคลื่นประมาณ 3500 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ OH-stretching บนโครงสร้างโมเลกุลของ DGEBA ที่มีการเชื่อมขวางด้วย GA



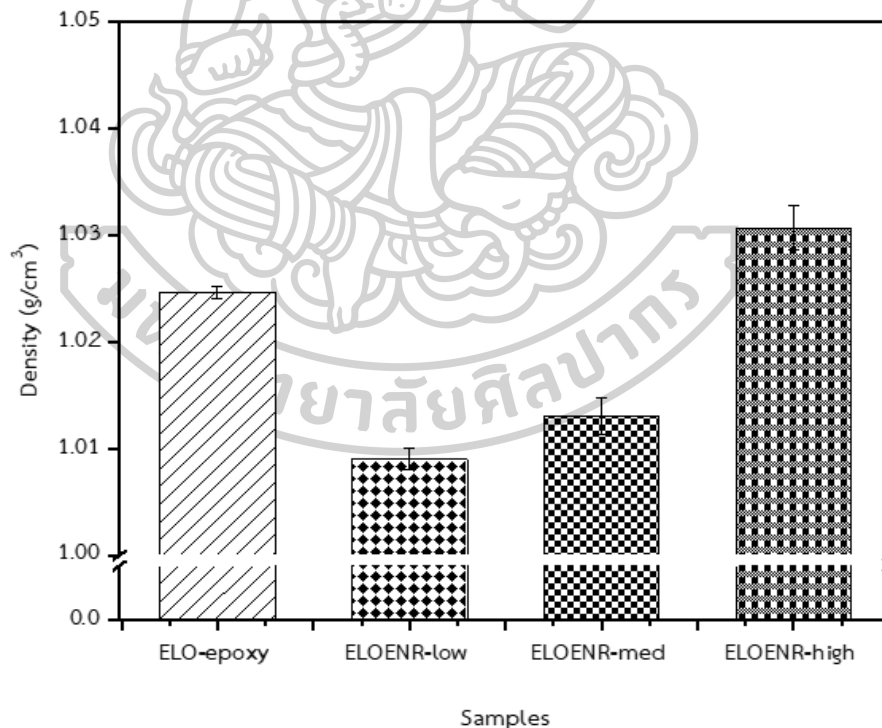
ภาพที่ 4.12 FTIR spectra ของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high



ภาพที่ 4.13 อันตรกิริยาระหว่างอีพอกซีเรซินกับยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และ b) ปฏิกริยาการเชื่อมขวางระหว่างยางธรรมชาติอีพอกไซด์ และน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์กับกรดไตรเมออร์

4.4.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

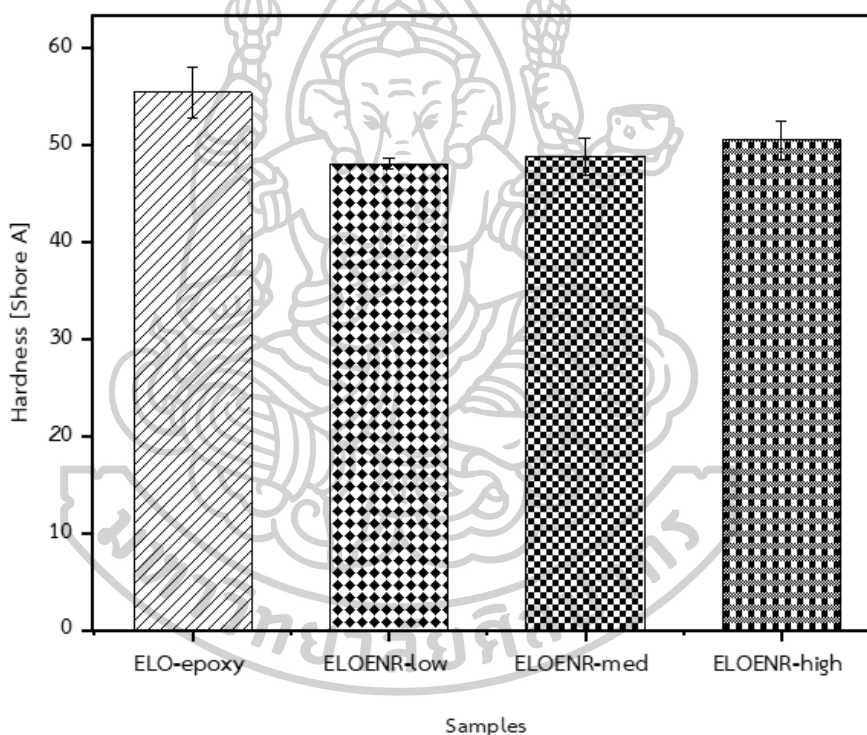
การวิเคราะห์ความหนาแน่นของวัสดุเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับอนุพันธ์ของน้ำมันพืช ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.14 จากผลการทดสอบพบว่า ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ 1.009 g/cm^3 , 1.013 g/cm^3 และ 1.038 g/cm^3 ตามลำดับ ซึ่ง ELOENR-low มีความหนาแน่นต่ำที่สุด เนื่องจาก ELOENR-low มีปริมาณของหมู่อีพอกไซด์ในโมเลกุลยางน้อย จึงมีความแตกต่างระหว่างสภาพตัวของโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กับน้ำมันพืชอีพอกไซด์ ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์และน้ำมันพืชอีพอกไซด์ที่ไม่แข็งแรง ระหว่างสายโซ่โมเลกุลมีช่องว่างอิสระ (free volume) ทำให้มีความหนาแน่นต่ำ และเมื่อเพิ่มปริมาณของหมู่อีพอกไซด์มากขึ้น ELOENR-med และ ELOENR-high จะมีความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์กับน้ำมันพืชอีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้ช่องว่างอิสระลดลง ทำให้วัสดุอีพอกซีเรซินมีความหนาแน่นเพิ่มสูงขึ้น



ภาพที่ 4.14 ความหนาแน่นของวัสดุอีพอกซีเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

4.4.3 การวิเคราะห์ความแข็งที่บริเวณผิวของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

ผลการทดสอบความแข็งที่บริเวณผิวของวัสดุอีพอกซีเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์แสดงดังภาพที่ 4.15 พบว่า ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high มีค่าความแข็งที่บริเวณผิวเท่ากับ 55A, 48.04A, 48.82A และ 50.50A ตามลำดับ ซึ่งระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์จะมีค่าความแข็งที่บริเวณผิวต่ำกว่าระบบ ELO-epoxy เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่เติมลงไปในเรซิน จะมีสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่น และสามารถกลับคืนสู่รูปร่างเดิมได้เมื่อถูกแรงกระทำ (recovery) จึงสามารถรับแรงและกระจายแรงกดจากหัวทดสอบที่กดลงบนผิวชิ้นงานได้ดีกว่า ELO-epoxy ที่ผิวหน้ามีความแข็งเกร็ง และมีความยืดหยุ่นน้อยกว่า



ภาพที่ 4.15 ความแข็งที่ผิวของวัสดุเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

4.4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

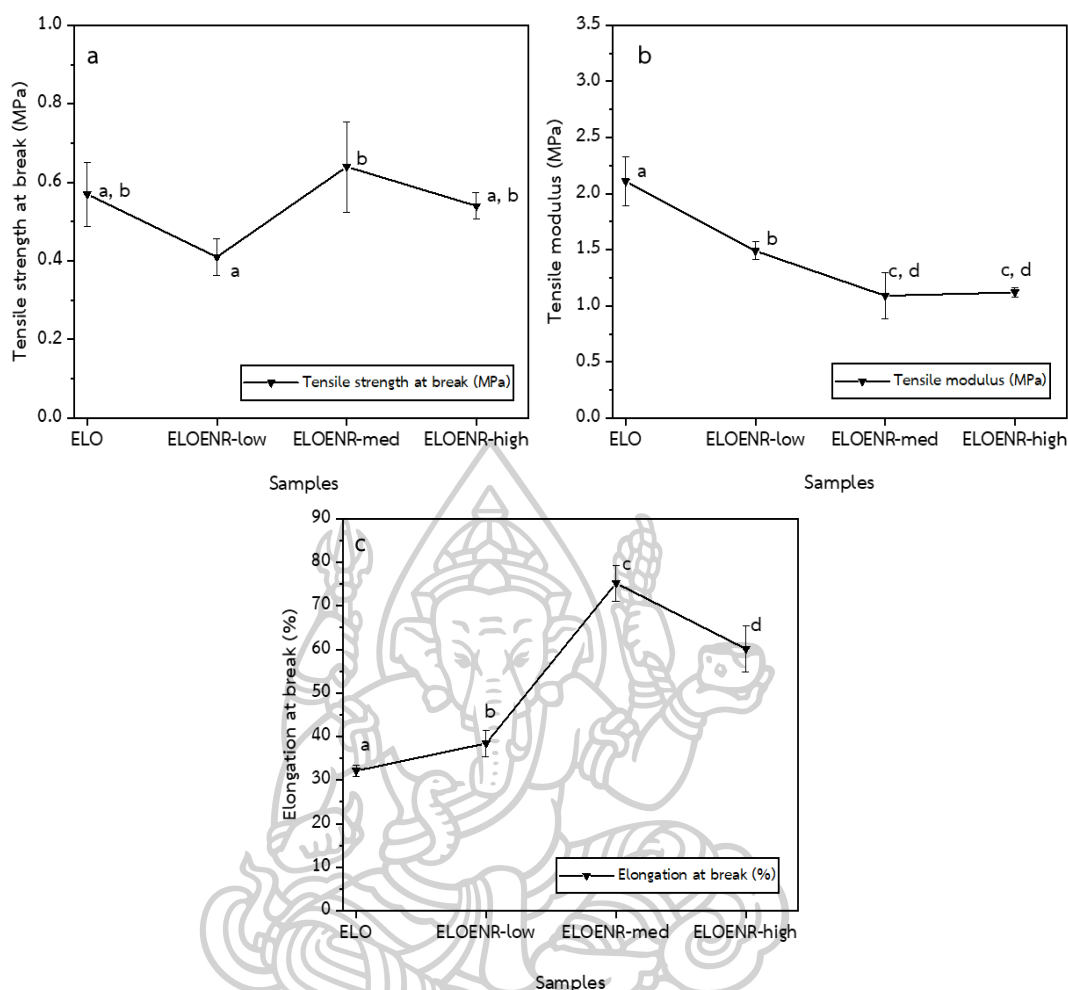
ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพจากน้ำมันพืชที่มีผสมกับยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ แสดงดังภาพที่ 4.16 จากภาพที่ 4.16 (a) แสดงความทนทานต่อแรงดึงยึด ณ จุดขาด (tensile stress at break) ของวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพ พบว่า ค่า tensile strength at break ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med

และ ELOENR-high มีค่า tensile stress at break เท่ากับ 0.57 MPa, 0.41 MPa, 0.64 MPa และ 0.54 MPa ตามลำดับ โดยระบบที่มีการผสมด้วยยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จะมีค่า tensile strength at break สูงขึ้น และมีค่ามากที่สุดในระบบ ELOENR-med แสดงถึงยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์สามารถปรับปรุงความทนทานต่อแรงดึงยึดของวัสดุอีพอกซีเรซิน โดยยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ จะเข้ากันได้ดีกับวิธภาคของน้ำมันอีพอกไซด์ จากการที่มีหมู่อีพอกไซด์ภายในโมเลกุลเหมือนกัน และเมื่อนำไปทำการเชื่อมขวาง ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์บางส่วนสามารถถูกกรดไตรเมอร์ซึ่งเป็นสารเชื่อมขวางทำการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์ และทำให้มีการเชื่อมขวางโมเลกุลของยางกับวิธภาคน้ำมัน จึงส่งผลทำให้ความทนทานต่อแรงดึงยึดโดยรวมของเรซินเพิ่มสูงขึ้น ในทางตรงกันข้ามระบบ ELOENR-low จะมีค่า tensile strength at break ต่ำที่สุด เนื่องจากการเติม ENR-low ซึ่งมีปริมาณหมู่อีพอกไซด์น้อย ทำให้ความเป็นขั้วของวิธภาคต่างกับวิธภาคน้ำมัน จึงผสมเข้ากันได้น้อย ในขณะเดียวกันเมื่อพิจารณาผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของเรซินที่มีการผสมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณอีพอกไซด์สูงที่สุด (ELOENR-high) จะแสดงค่า tensile strength at break ต่ำกว่าระบบยางที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ปานกลาง เนื่องจากเมื่อมีปริมาณอีพอกไซด์สูง วงแหวนอีพอกไซด์ของยางอาจถูกเปิดวงด้วยกรดไตรเมอร์ได้มากขึ้น ซึ่งอาจไปขัดขวางปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ซึ่งการเชื่อมขวางภายในวิธภาคน้ำมันอาจมีความหนาแน่นในการเชื่อมขวางลดลง วัสดุอีพอกซีเรซินจึงมีความทนทานต่อแรงดึงลดลง

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลในด้านความแข็งแรงของวัสดุเรซิน (tensile modulus) ที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) เมื่อมีแรงดึงมากระทำแสดงดังภาพที่ 4.16 (b) จากผลการทดสอบพบว่าค่า tensile modulus ของระบบ ELO-epoxy และระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ลงไปผสมจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high จะมีค่า tensile modulus เท่ากับ 2.11 MPa, 1.49 MPa, 1.09 MPa และ 1.12 MPa ตามลำดับ โดยค่า tensile modulus ของเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์มีแนวโน้มลดลง เมื่อมีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ลงไปผสม เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีสมบัติเด่นในด้านความยืดหยุ่น และสามารถเข้ากันได้กับวิธภาคของน้ำมันอีพอกไซด์จากการที่มีหมู่อีพอกไซด์บนโครงสร้างเหมือนกัน ทำให้อีพอกซีเรซินมีความยืดหยุ่น สอดคล้องกับผลการทดสอบความแข็งที่บริเวณพื้นผิวของเรซินที่ลดลงเมื่อเติมยางธรรมชาติดัดแปร โดยเรซินที่มีการเติม ENR-high จะมีค่า tensile modulus ต่ำกว่าระบบที่ไม่เติมยางประมาณ 2 เท่า แสดงถึงการเติมยางธรรมชาติดัดแปรลงไปผสมจะช่วยให้เรซินสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปตามแรงที่มากระทำได้ง่ายขึ้น แต่จะเกิดการฉีกขาดหรือเสียหายของชิ้นงานจากแรงดึงที่มากระทำได้ยากกว่าระบบ ELO-epoxy สอดคล้องกับผลการทดสอบที่ได้รับจาก tensile strength at break

ผลของการเติมอนุภาคที่มีสมบัติเด่นในด้านความเป็นอีลาสติคอย่างเช่น ยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ซึ่งจะช่วยพัฒนาความสามารถในการดึงยืดหรือเพิ่มความเหนียวให้กับวัสดุเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ได้รายงานดังภาพที่ 4.16 (c) จากผลการทดสอบพบว่า ค่า elongation at break ของระบบที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ และระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งระบบ ELO-epoxy และระบบ ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 32.13%, 38.42%, 75.2% และ 60.1% ตามลำดับ ซึ่งการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน ลงไปผสมในอีพอกซีเรซิน ทำให้ค่า elongation at break ของอีพอกซีเรซินเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์จะช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับเรซินทำให้สามารถทนต่อแรงดึงยืดได้มากขึ้น สอดคล้องกับผลการทดสอบ tensile strength at break และ tensile modulus และเมื่อพิจารณาในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ทั้งสามระบบพบว่า ระบบที่เติมปริมาณหมู่อีพอกไซด์ปานกลาง (ELOENR-med) จะมีค่า elongation at break มากที่สุด เนื่องจากการผสมเข้ากันระหว่างวัฏภาคของยางและน้ำมันดีกว่า ELOENR-low ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่ต่ำอาจทำให้มีความเข้ากันได้น้อยกว่าวัฏภาคของน้ำมัน ส่งผลให้การเชื่อมขวางส่วนใหญ่เกิดที่บริเวณวัฏภาคของน้ำมันจึงมีค่า elongation at break ใกล้เคียงกับ ELO-epoxy สำหรับระบบที่มีการเติมผสมด้วยยางที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์สูง ซึ่งจะมีความเข้ากันได้มากกับวัฏภาคของน้ำมันอีพอกซีไดซ์อาจไปขัดขวางการทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ส่งผลให้ค่า elongation at break ลดลง [38]





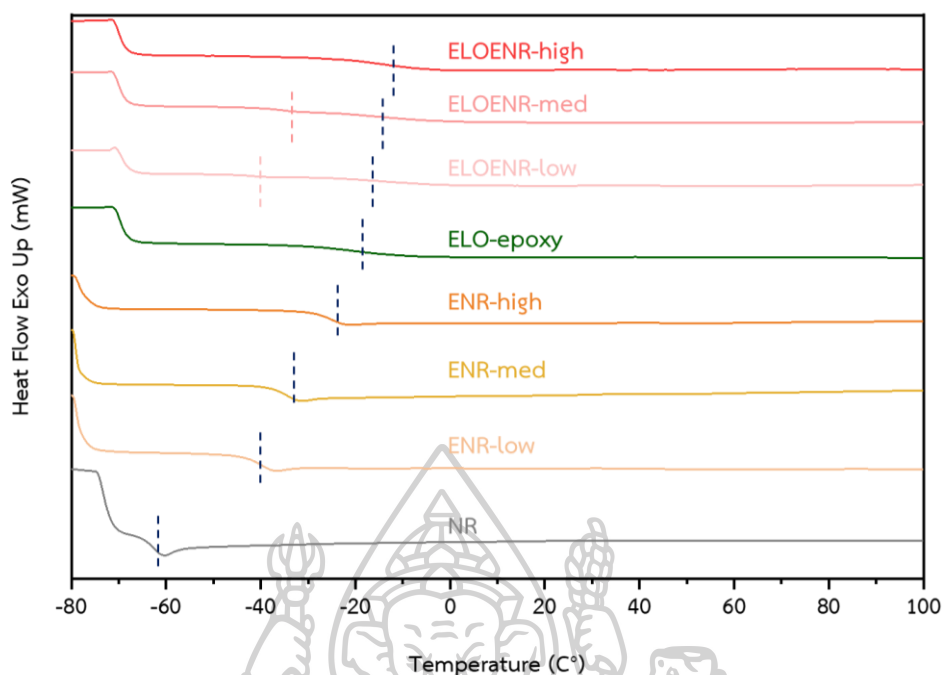
ภาพที่ 4.16 สมบัติเชิงกลในด้าน a) tensile strength at break, b) tensile modulus และ c) elongation at break ของอีพอกซีเรซินที่มียางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์

4.4.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

จาก DSC thermogram ดังภาพที่ 4.17 ของยางธรรมชาติ ยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกัน อีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ และอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์ที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน พบว่า อุณหภูมิที่ขึ้นงานทดสอบมีพฤติกรรมคล้ายแก้วเปลี่ยนเป็นพฤติกรรมคล้ายยาง หรือ glass transition temperature (T_g) มีค่าแตกต่างกัน โดย T_g ของระบบยาง NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high มีค่าเท่ากับ -63.8 °C, -41.1 °C, -35.9 °C และ -25.9 °C ตามลำดับ โดยเมื่อนำยางธรรมชาติมาผ่านกระบวนการตัดแปรทางเคมีด้วยกระบวนการอีพอกซิเดชันให้กลายเป็นยางธรรมชาติอีพอกซีไคซ์พบว่า อุณหภูมิ T_g มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ โดยยางธรรมชาติจะปรากฏอุณหภูมิ T_g ต่ำกว่ายางธรรมชาติตัดแปร เนื่องจากโมเลกุลของธรรมชาติประกอบด้วยธาตุคาร์บอน

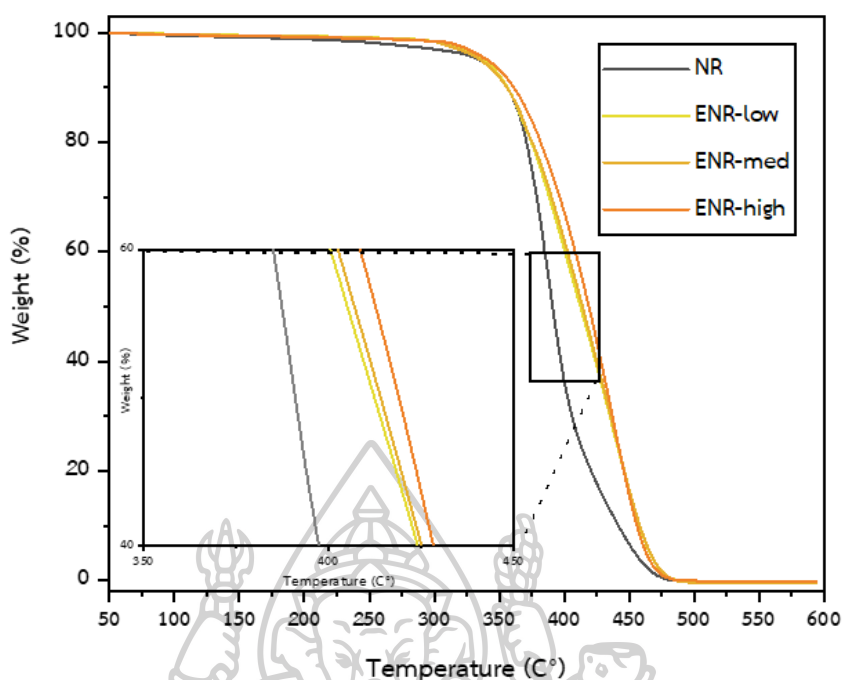
และไฮโดรเจน ซึ่งเป็นธาตุที่มีค่า electronegativity (EN) ต่ำ และรูปร่างของโมเลกุลมีความสมมาตร จึงเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นแรงลอนดอน ซึ่งมีความแข็งแรงน้อย ดังนั้นจึงใช้อุณหภูมิหรือพลังงานความร้อนที่ใช้สำหรับการขยับและสั่นไหวของสายโซ่โมเลกุลน้อยที่สุด สำหรับยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกัน พบว่า เมื่อปริมาณของหมู่อีพอกไซด์เพิ่มขึ้น ทำให้โมเลกุลยาวมีขั้วมากขึ้น และมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรง จึงต้องใช้อุณหภูมิหรือปริมาณความร้อนที่มากกว่ายางธรรมชาติ

จากการพิจารณา DSC thermogram ของอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และอีพอกซีเรซินในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน พบว่า ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high จะปรากฏอุณหภูมิ T_g เท่ากับ $-16.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-14.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-12.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $-10.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ โดย ELO-epoxy จะปรากฏอุณหภูมิ T_g ต่ำที่สุด แสดงถึงความร้อนที่ให้กับชิ้นงานตัวอย่างทำให้โมเลกุลของกรดไขมันอิสระหรือบางส่วนของสายโซ่โมเลกุลที่สามารถสั่นไหวได้และมีการเปลี่ยนพฤติกรรมจากคล้ายแก้วเป็นพฤติกรรมคล้ายยาง และเมื่อทำการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกันลงไปผสม อุณหภูมิ T_g ของอีพอกซีเรซินจะเกิดการเลื่อน (shift) มาที่อุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากโมเลกุลยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่เติมลงไปจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกับเมทริกซ์ ทำให้โมเลกุลของกรดไขมันอิสระเกิดการเคลื่อนไหวได้ยากขึ้นจึงจำเป็นต้องให้อุณหภูมิหรือปริมาณความร้อนที่มากขึ้น ซึ่งจากผลการทดสอบสอดคล้องกับผลการทดสอบความหนาแน่นของเรซินที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเติมยางธรรมชาติ ดัดแปร พิจารณาเพิ่มเติมจาก DSC thermogram ของ ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high จะปรากฏอุณหภูมิ T_g ของ ELOENR-low, ELOENR-med ที่อุณหภูมิเท่ากับ $-41.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $-35.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามลำดับ แสดงถึงที่ปริมาณหมู่อีพอกไซด์ต่ำและปานกลางวงแหวน อีพอกไซด์ส่วนใหญ่ไม่ได้ถูกเชื่อมขวางด้วยกรดไตรเมอร์ สอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค FTIR ของอีพอกซีเรซินที่จะพบพีคของหมู่อีพอกไซด์ในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปร [39]



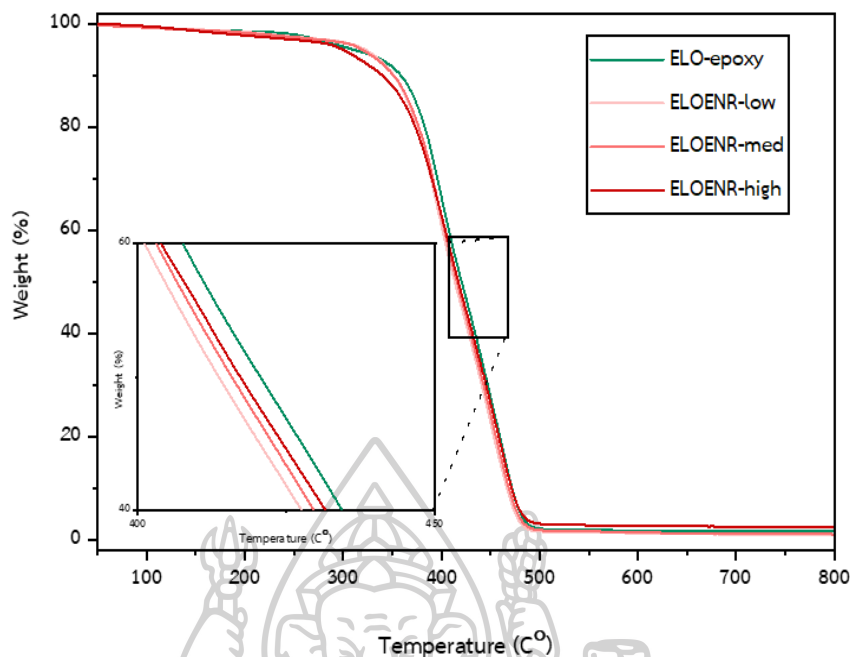
ภาพที่ 4.17 DSC thermogram ของ NR, ENR-low, ENR-med, ENR-high, ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high

การทดสอบสมบัติทางความร้อนในด้านความเสถียรทางความร้อนของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรสามารถทำการวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Thermal gravimetric analysis (TGA) จาก TGA thermogram ดังภาพที่ 4.18 พบว่า ยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน จะปรากฏการสลายตัวขั้นเดียว (one-step decomposition) โดยยางธรรมชาติ (NR) และยางธรรมชาติดัดแปรจะมีอุณหภูมิในการสลายตัวที่แตกต่างกัน โดยอุณหภูมิในการสลายตัวของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high มีค่าเท่ากับ 390.2 °C, 436.9 °C, 437.8 °C และ 441.2 °C ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลของยางธรรมชาติเพิ่มขึ้น แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของยางธรรมชาติดัดแปรจะแข็งแรงมากขึ้น จึงต้องใช้ความร้อนในการสลายพันธะเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการทดสอบที่ได้จากเทคนิค DSC [38]



ภาพที่ 4.18 TGA thermogram ของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high

จากผลการทดสอบความเสถียรทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงดังภาพที่ 4.19 พบว่า TGA thermogram ของเรซินที่ไม่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปร และระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปร จะปรากฏอุณหภูมิในการสลายตัวแตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.2 และเมื่อพิจารณาการสลายตัวทางความร้อนพบว่า อีพอกซีเรซินฐานชีวภาพจะปรากฏการสลายตัวสามขั้น โดยในการสลายตัวช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ 195 °C ถึง 255 °C จะเป็นการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง 4-N,N-Dimethylaminopyridine ที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ในการสลายตัวขั้นที่สองและขั้นที่สามจะเป็นการสลายตัวที่ต่อเนื่องกันคล้ายการสลายตัวเพียงขั้นเดียวจะปรากฏอุณหภูมิในช่วง 350 °C ถึง 450 °C สัมพันธ์กับการสลายตัวสูงสุดของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ และพันธะระหว่างคาร์บอนบนโครงสร้างโมเลกุลของกรดไขมันอิสระและยางธรรมชาติดัดแปร และที่อุณหภูมิประมาณ 430 °C ถึง 450 °C เป็นการแตกออกของหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ และพันธะระหว่างคาร์บอนบนสายโซ่หลักที่เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง [40]



ภาพที่ 4.19 TGA thermogram ของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high

เมื่อพิจารณาความเสถียรทางความร้อนของอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์กับกรดไตรเมอร์ เปรียบเทียบกับระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปรลงไปผสมพบว่า ความเสถียรทางความร้อนของอีพอกซีเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปรจะมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากยางธรรมชาติดัดแปรจะไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไคซ์และกรดไตรเมอร์ ส่งผลให้ความเสถียรทางความร้อนของเรซินมีค่าลดลง [41] สำหรับความเสถียรทางความร้อนของเรซินในระบบที่มีการเติมยางธรรมชาติดัดแปรที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์แตกต่างกันพบว่า เมื่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์บนยางธรรมชาติดัดแปรเพิ่มขึ้น ความเสถียรทางความร้อนของเรซินจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณหมู่อีพอกไซด์ที่เพิ่มขึ้น จะทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลมากขึ้น จึงต้องใช้อุณหภูมิหรือพลังงานความร้อนในการทำลายแรงยึดเหนี่ยวมากขึ้น ซึ่งผลการทดสอบสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC

ตารางที่ 4.2 อุณหภูมิที่ได้จากผลการทดสอบ TGA ของสารตัวอย่างในระบบที่มียางธรรมชาติ และยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์

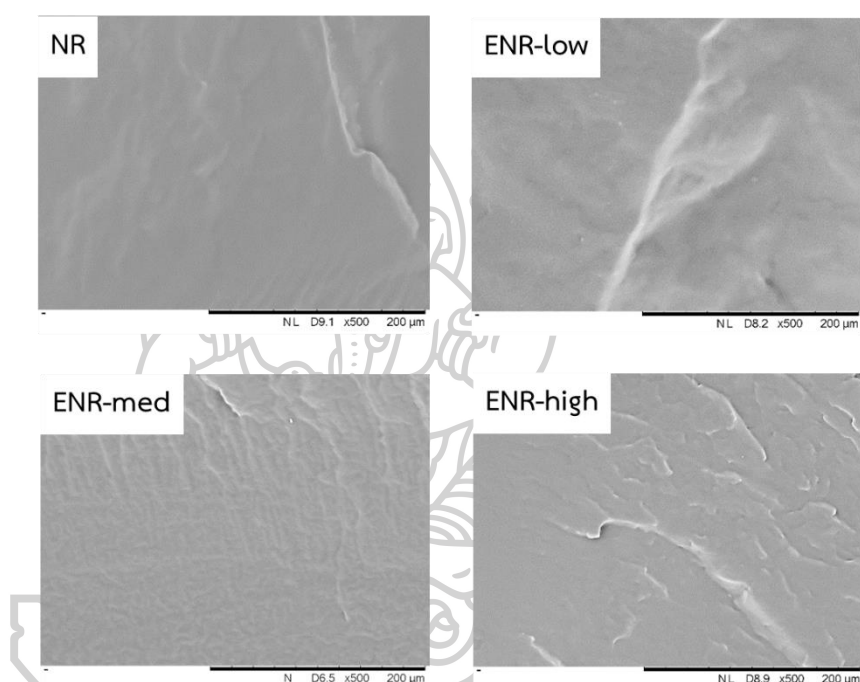
สารตัวอย่าง	อุณหภูมิในการสลายตัว (°C)					
	ขั้นแรก (first-step)			ขั้นสอง (second-step)		
	T _{onset}	T _{endset}	T _d	T _{onset}	T _{endset}	T _d
NR	362.5	421.3	390.2	-	-	-
ENR-low	357.3	469.3	436.9	-	-	-
ENR-med	364.0	470.0	437.8	-	-	-
ENR-high	358.7	466.8	441.2	-	-	-
ELO-epoxy	372.0	411.4	401.5	439.3	480.7	450.3
ELOENR-low	362.8	405.6	390.7	439.8	477.2	444.7
ELOENR-med	355.0	398.9	390.8	450.2	474.1	447.2
ELOENR-high	360.2	415.3	412.2	446.9	479.5	447.2

4.4.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณผิวรอยแตกด้วยเทคนิค SEM ของเรซินที่มีการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน

การทดสอบเพื่อพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตก (fracture surface) ของชิ้นงานตัวอย่าง เบื้องต้นจะทำการเตรียมตัวอย่างด้วยการแช่ในไนโตรเจนเหลว และหักชิ้นงานเพื่อคงสภาพของชิ้นงานไม่ให้เกิดการเสียรูปหรือเกิดการยุบตัวจากแรงใช้ในการหักหรือบิดในระหว่างการเตรียมชิ้นงาน และจะทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค scanning electron microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 500 เท่า ซึ่งจะทำการกราดลำแสงอิเล็กตรอนไปบนผิวชิ้นงานที่มีการเคลือบด้วยทอง แล้วจะทำการตรวจจับสัญญาณและประมวลผลออกมาเป็นภาพพื้นผิวบริเวณรอยแตกของชิ้นงานแบบ 3 มิติ สำหรับชิ้นงานตัวอย่างที่มีการขึ้นรูปมาเพื่อทดสอบสมบัติเชิงกล จะทำการพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกทั้งก่อนและหลังจากที่มีการทดสอบ

จากผลการทดสอบ SEM ของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรดังภาพที่ 4.20 พบว่าลักษณะของผิวหน้าบริเวณรอยแตกของยางธรรมชาติ และยางธรรมชาติดัดแปรจะปรากฏเป็นวิภาคที่ต่อเนื่อง และเป็นเนื้อเดียวกันตลอดทั่วทั้งบริเวณผิวหน้าของชิ้นงานทดสอบ และเมื่อพิจารณาลักษณะของการแตกหักที่ผิวหน้าของยางธรรมชาติเปรียบเทียบกับยางธรรมชาติดัดแปร พบว่า การแตกหักที่ผิวหน้าของยางธรรมชาติจะมีการแตกหักแบบเปราะ ซึ่งลักษณะของพื้นผิวจะมีความเรียบเป็นเนื้อเดียวกัน สัมพันธ์กับลักษณะของโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติที่มีความสม่ำเสมอและระหว่างโมเลกุลยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงลอนดอน ซึ่งเป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลที่ไม่แข็งแรงทำให้เมื่อมีการให้แรงในสถานะที่ยางธรรมชาติมีความเปราะ ยางธรรมชาติจึงแตกออกจากกันได้ง่าย และ

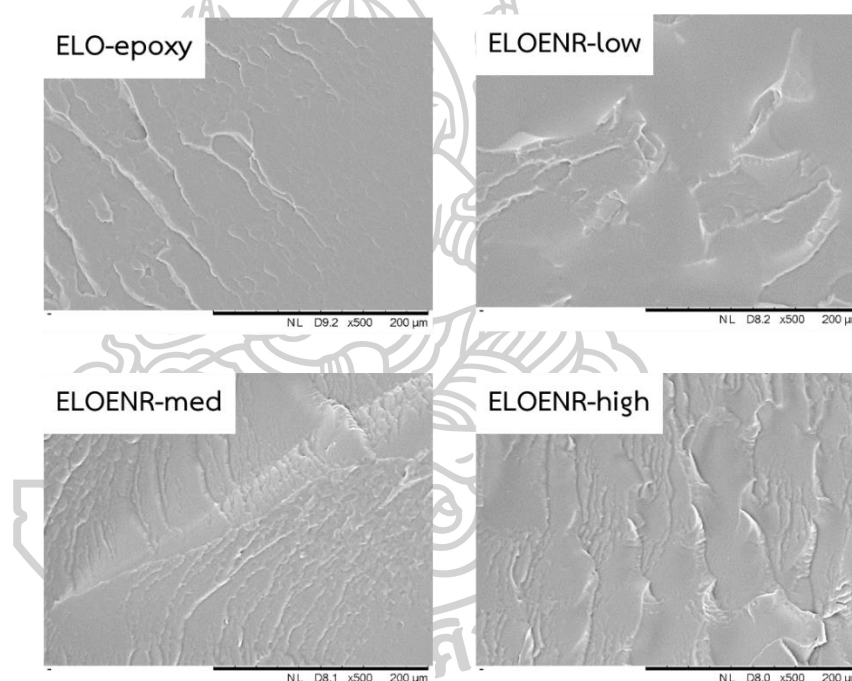
สำหรับลักษณะทางสัณฐานวิทยาบริเวณรอยแตกที่ผิวหน้าของยางธรรมชาติดัดแปร จะพบลักษณะการแตกแบบหักเปราะ ซึ่งบริเวณผิวหน้าจะมีความขรุขระ (roughness) มากกว่ายางธรรมชาติ เนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติดัดแปรจะมีหมู่ไฮดรอกไซด์เป็นองค์ประกอบ ทำให้โมเลกุลมีความเป็นขี้สูงชัน และสามารถเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่มีความแข็งแรงมากขึ้น โมเลกุลสามารถเข้ามาชิดกัน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานบางบริเวณมีความแข็ง (hard segment) มากขึ้น และในบางบริเวณจะมีความอ่อน (soft segment) จากสมบัติเด่นของยางที่เป็นวัสดุประเภทอีลาสโตเมอร์ ซึ่งมีความยืดหยุ่น เมื่อเกิดการแตกหักที่บริเวณผิวหน้า จึงทำให้ลักษณะของผิวรอยแตกมีความไม่สม่ำเสมอคล้ายระลอกคลื่น



ภาพที่ 4.20 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของ NR, ENR-low, ENR-med และ ENR-high

หลังจากที่มีการขึ้นรูปชิ้นงานเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่มีการเชื่อมขวางกับกรดไตรเมอร์ และทำการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการเติมยางธรรมชาติดัดแปร ซึ่งจะทำให้การพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานก่อนและหลังจากการที่มีการทดสอบความต้านทานแรงดึง (tensile testing) เพื่อเปรียบเทียบลักษณะการแตกหักของชิ้นงาน โดยจากผลการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.21 พบว่า ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพก่อนการทดสอบ tensile testing มีลักษณะการแตกหักแบบเปราะ (brittle fracture) ซึ่งบริเวณผิวหน้าจะมีความไม่สม่ำเสมอ โดยผิวรอยแตกของ ELO-epoxy จะมีความขรุขระที่น้อยกว่าระบบที่มีการเติมยางดัดแปร สัมพันธ์กับโมเลกุลที่เป็นโครงร่างตาข่ายสามมิติ มีความแข็งแรง เมื่อได้รับแรงสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่างไปตามแนวแรงได้ยาก สำหรับลักษณะสัณฐานวิทยาของเรซินในระบบที่มีการ

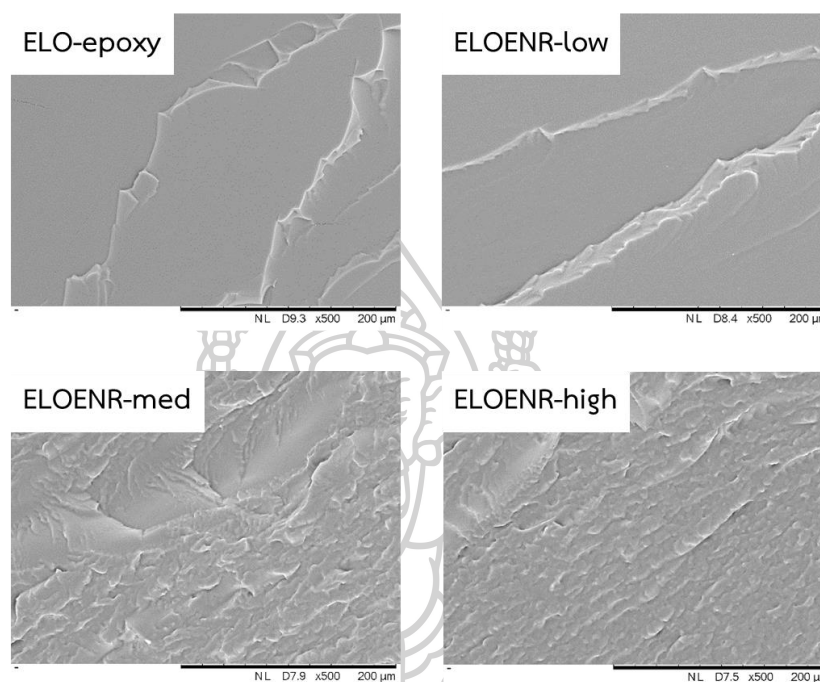
ผสมด้วยยางธรรมชาติที่ดัดแปรที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน พบว่า ผิวยรอยแตกของชิ้นงานมีลักษณะการแตกหักแบบเปราะ และมีความขรุขระที่บริเวณพื้นผิวมากกว่า ELO-epoxy ซึ่งเมื่อพิจารณาจากภาพผิวยรอยแตกของ ELOENR-low จะมีความขรุขระที่น้อยกว่า ELOENR-med และ ELOENR-high ตามลำดับ เนื่องจาก ENR-low ที่เติมลงไป จะมีความเข้ากันได้กับวัสดุของน้ำมันน้อยที่สุด ทำให้ลักษณะของผิวยรอยแตกชิ้นงานที่ปรากฏ มาจากการเชื่อมขวางของวัสดุของน้ำมันเป็นส่วนใหญ่ และเมื่อทำการผสมยางธรรมชาติที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์สูงขึ้นไปในวัสดุของน้ำมัน พบว่า ลักษณะของผิวยรอยแตกจะมีความขรุขระเพิ่มขึ้น สัมพันธ์กับความเข้ากันได้ของวัสดุที่มากขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีความเหนียว และยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นมากขึ้น เมื่อเกิดการแตกหัก บริเวณผิวหน้าจึงปรากฏลักษณะของผิวที่มีความขรุขระ ซึ่งแสดงความเหนียวของพื้นผิว (toughness) ที่มากขึ้น



ภาพที่ 4.21 SEM micrographs บริเวณผิวยรอยแตกของชิ้นงานก่อนการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high

ผลการทดสอบ SEM ของชิ้นงานหลังจากที่มีการทดสอบ tensile testing แสดงดังภาพที่ 4.22 พบว่า ลักษณะการแตกหักที่บริเวณผิวของวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพจะเป็นการแตกหักแบบเปราะ และผิวยรอยแตกของชิ้นงานทดสอบจะมีความสม่ำเสมอมากกว่า เนื่องจากการถ่ายโอนแรงจากหัวทดสอบมายังบริเวณ gauge length ของชิ้นงานมีความสม่ำเสมอ และเมื่อพิจารณาภาพรอยแตกที่ผิวหน้าจะมีความขรุขระมากขึ้น ซึ่งเมื่อวัสดุอีพอกซีเรซินมีการผสมด้วยยางธรรมชาติที่ดัดแปรที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์สูงขึ้นไป หมู่อีพอกไซด์บนโมเลกุลของยางจะทำให้ความเข้ากันได้ระหว่างสอง

วิญญานนั้นมากขึ้น ทำให้การแตกหักเกิดได้ยาก บริเวณผิวรอยแตกจึงมีความขรุขระ ซึ่งแสดงถึงความเหนียว (toughness) ที่มากขึ้น ซึ่งจากผลการทดสอบที่ได้รับมีความสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติเชิงกลในด้านความสามารถในการดัดของชิ้นงานก่อนที่จะแตกหักที่เรซินจะมีความเหนียวมากขึ้นเมื่อมีการผสมด้วยยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์



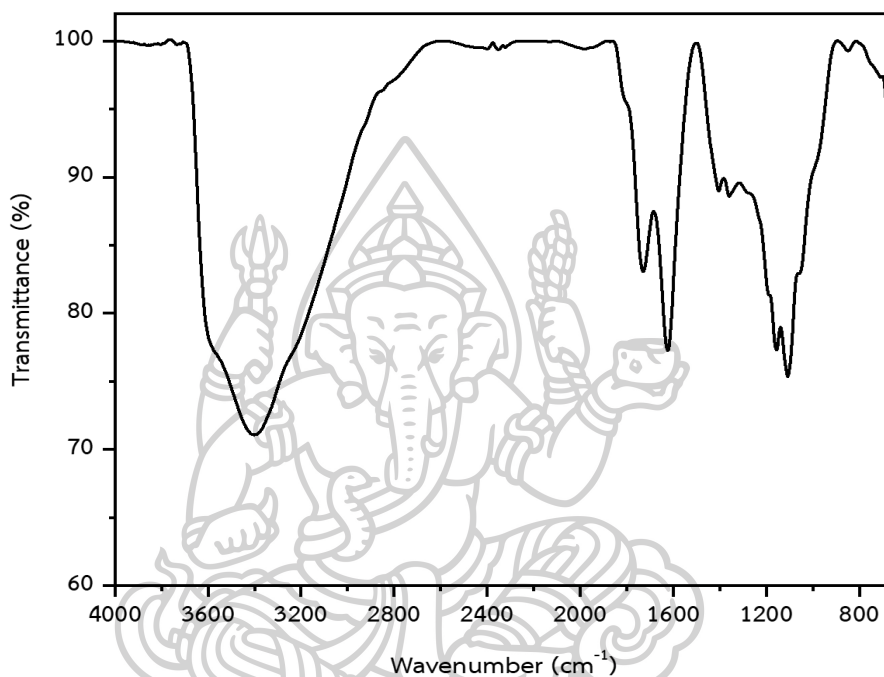
ภาพที่ 4.22 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานหลังการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOENR-low, ELOENR-med และ ELOENR-high ตามลำดับ

4.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรไฟีนออกไซด์ และศึกษาอิทธิพลของการเติมแกรไฟีนออกไซด์ที่มีต่อองค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น ความแข็งที่ผิว สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุอีพอกซีเรซิน

4.5.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์แกรไฟีนออกไซด์

การพิสูจน์เอกลักษณ์แกรไฟีนออกไซด์ ซึ่งเป็นวัสดุคาร์บอนที่สามารถเตรียมได้จากการนำแกรไฟีนมาสังเคราะห์ผ่านกระบวนการออกซิเดชันจนได้เป็นแกรไฟีนออกไซด์ ซึ่งภายในโครงสร้างของแกรไฟีนออกไซด์ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีธาตุออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสามารถตรวจสอบและพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรไฟีนออกไซด์ ด้วยเทคนิค FTIR ดังภาพที่ 4.23 แสดงพีคเอกลักษณ์ของแกรไฟีนออกไซด์ ซึ่งจะพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 3402 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} และ 1156 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นของพันธะ O-H stretching, C=C stretching และ C-O stretching ตามลำดับ สอดคล้องกับรายงานผลการทดสอบของ Hosseini และคณะ ฯ [42] ที่มีการศึกษาการ

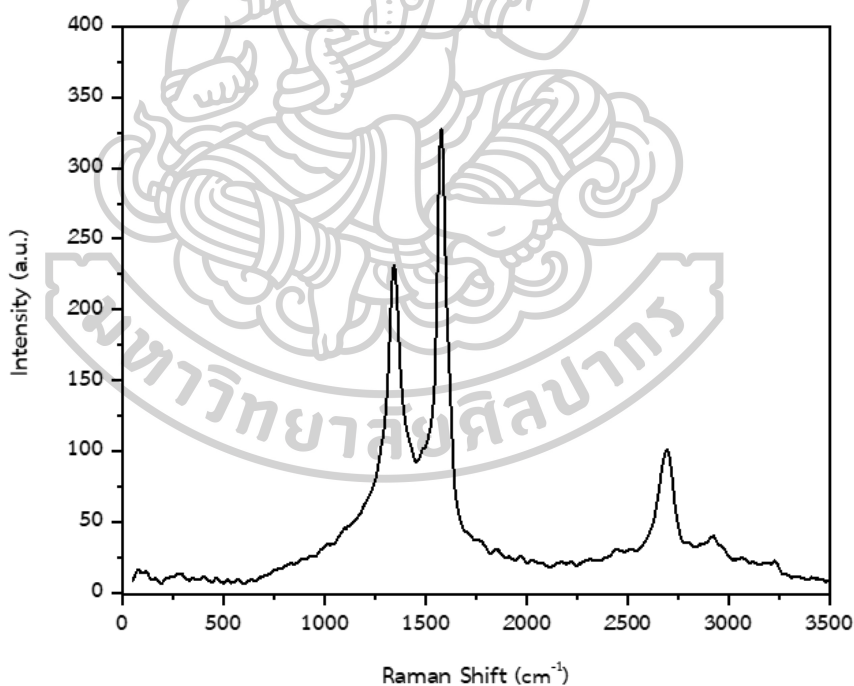
เติมวัสดุคอมพอสิตระดับนาโนจากแกรฟีนออกไซด์และซิงค์ออกไซด์ เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการสลายตัวของสีย้อมเมทิลีนบลูด้วยแสง จากผลการทดสอบเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ของแกรฟีนออกไซด์ระดับนาโน ด้วยเทคนิค FTIR พบว่า แกรฟีนออกไซด์จะปรากฏพีกเอกลักษณ์ที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 3430 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} และ 1627 cm^{-1} ตามลำดับ สอดคล้องกับการสั่นของพันธะ O-H stretching, C-H stretching และ C=O stretching ตามลำดับ



ภาพที่ 4.23 FTIR spectra ของแกรฟีนออกไซด์

จากผลการทดสอบเพื่อพิสูจน์โครงสร้างทางเคมีของแกรฟีนออกไซด์ (GO) ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังภาพที่ 4.24 จะปรากฏสัญญาณเอกลักษณ์ที่ Raman shift เท่ากับ 1347 cm^{-1} , 1574 cm^{-1} และ 2709 cm^{-1} ซึ่งแสดงพีกเอกลักษณ์ของ D-band, G-band และ 2D band ตามลำดับ โดย D-band สัมพันธ์กับการสั่นของระนาบคาร์บอนที่มีความไม่เป็นระเบียบ (amorphous carbon species) ซึ่งเกิดจากจุดบกพร่อง (defects) ช่องว่าง (vacancies) หรือบริเวณขอบของโครงสร้าง (grain boundaries) ในระหว่างกระบวนการออกซิเดชัน หรือการหลุดออก (exfoliation) ของแกรฟีนออกไซด์ ในส่วนของ G-band เป็นสัญญาณที่เกิดจากการสั่นของระนาบวงแหวนหกเหลี่ยม (hexagonal structure) ของธาตุคาร์บอน ที่มีความเป็นระเบียบ มีรูปแบบของพันธะคาร์บอนเป็นแบบ sp^2 และเมื่อพิจารณาอัตราส่วนความเข้มของสัญญาณ Raman intensity (I) ของสัญญาณ D-band และ G-band (I_D/I_G ratio) ซึ่งสัมพันธ์กับการลดลงของระนาบที่เป็นระเบียบของระนาบคาร์บอน พบว่า I_D/I_G มีค่าประมาณ 0.64 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 1 บ่งบอกถึง

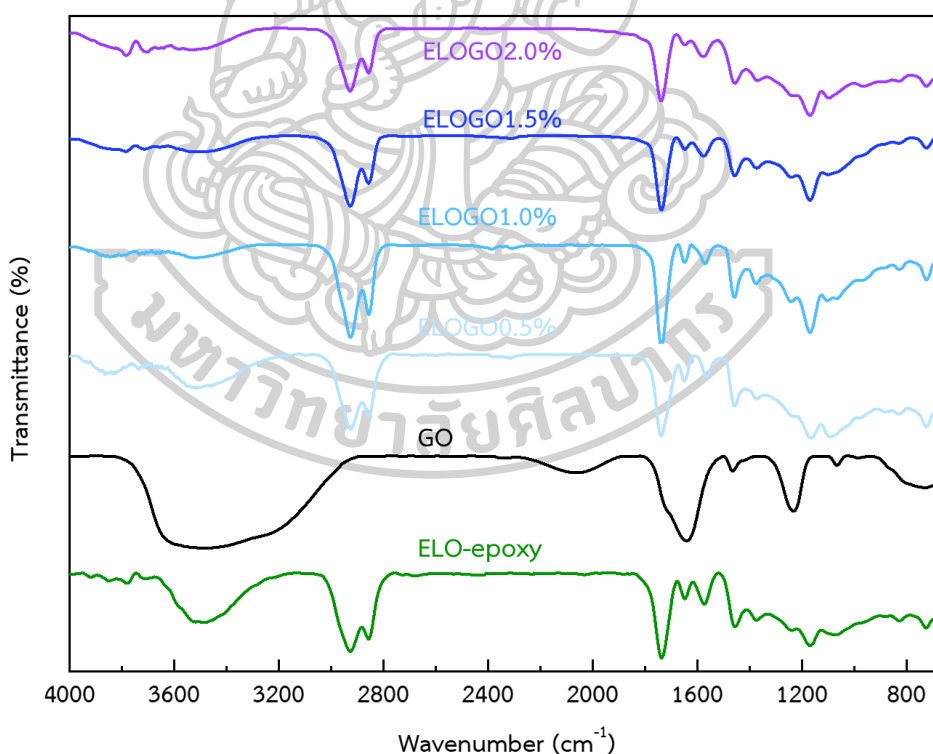
แกรฟีนออกไซด์มีการจัดเรียงตัวกันเป็นระเบียบ และมีบางส่วนที่ไม่เป็นระเบียบปะปนอยู่ด้วย และที่บริเวณ 2D-band สัมพันธ์กับระนาบชั้นของ GO ที่มีความไม่เป็นระเบียบ ซึ่งเกิดจากการที่มีอะตอมของธาตุออกซิเจนที่อยู่ภายในโครงสร้างของชั้นแกรฟีน พบว่า ลักษณะพีคค่อนข้างแหลม และมีความเข้มของสัญญาณที่บริเวณ 2D-band สูง ซึ่งแสดงถึงการที่มีธาตุออกซิเจนภายในชั้นแกรฟีนในปริมาณมาก โดยอะตอมของธาตุออกซิเจน ซึ่งเป็นส่วนประกอบของหลายหมู่ฟังก์ชันบนระนาบของแกรฟีนออกไซด์ เช่น OH group, COOH group, CO group และ C-O-C group เป็นต้น สอดคล้องกับรายงานผลงานวิจัยของ Nauman และคณะ ฯ [43] ที่ศึกษาการเตรียม polymer electrolyte membrane fuel cells โดยมีการเติมวัสดุแกรฟีน และแกรฟีนออกไซด์ จากผลการทดสอบ Raman spectroscopy พบว่า แกรฟีนออกไซด์ จะปรากฏพีคเอกลักษณ์ที่ Raman shift เท่ากับ 1353 cm^{-1} , 1605 cm^{-1} และ 2900 cm^{-1} ตามลำดับ สัมพันธ์กับสัญญาณการสั่นของพันธะคาร์บอนแบบ sp^2 ความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างทางเคมี และปริมาณของธาตุออกซิเจนในชั้นแกรฟีน ตามลำดับ โดยสามารถคำนวณหา I_D/I_G มีค่าประมาณ 1 ซึ่งบ่งบอกถึงปริมาณที่ใกล้เคียงกันของส่วนที่มีความเป็นระเบียบ และไม่เป็นระเบียบ



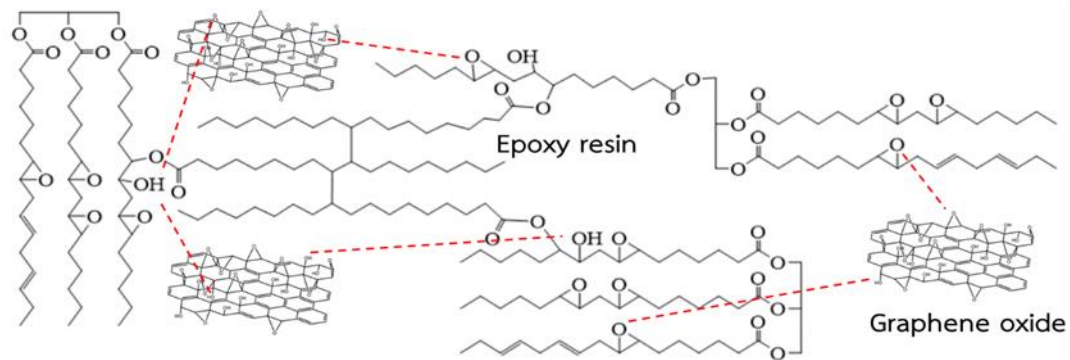
ภาพที่ 4.24 Raman spectra ของแกรฟีนออกไซด์

การปรับปรุงสมบัติเชิงกลของวัสดุอีพอกซีจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีได้ซ์ด้วยการเติมแกรฟีนออกไซด์ ในสถานะที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิในการเชื่อมขวาง $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy จากผลการทดสอบดังภาพที่ 4.25 พบว่า เรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีได้ซ์

ในระบบที่มีการเติมกราฟีนออกไซด์ และไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์จะปรากฏพีคที่แสดงถึงการสั่นของพันธะภายในโมเลกุลหรือหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายคลึงกัน บริเวณเลขคลื่น $3200-3600\text{ cm}^{-1}$, $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ และ $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ สัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ O-H stretching, C-H stretching และ C=O stretching ที่มาจากหมู่ไฮดรอกซิล หมู่เมทิลลีนหรือหมู่เมทิล และหมู่คาร์บอกซิล ตามลำดับ เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณแกรฟีนออกไซด์ตั้งแต่ร้อยละ 0.5-2.0 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อปริมาณแกรฟีนออกไซด์เพิ่มขึ้น ความกว้างบริเวณฐานพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ จะมีความกว้างมากขึ้น สัมพันธ์กับการที่น้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ซึ่งเมื่อผ่านการเชื่อมขวาง จะมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ และเมื่อเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไป ทำให้ปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลในชิ้นงานเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลจากเมทริกซ์ของเรซินกับแกรฟีนออกไซด์ ในขณะเดียวกันโมเลกุลบางส่วนอาจเกิดอันตรกิริยาได้น้อย เนื่องจากตำแหน่งหรือการจัดเรียงตัวของแกรฟีนออกไซด์ที่แตกต่างกันในแต่ละบริเวณ ส่งผลทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนมีความแตกต่างกัน ดังนั้นการดัดแปลงพลังงานเพื่อใช้ในการสั่นไหวพันธะจึงมีความแตกต่างกัน โดยกลไกในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างเรซินและแกรฟีนออกไซด์ [44] แสดงดังภาพที่ 4.26



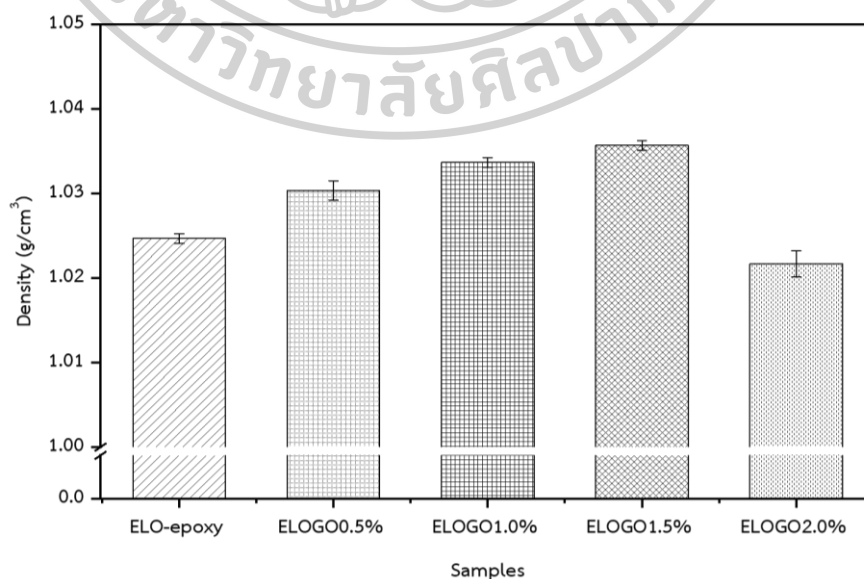
ภาพที่ 4.25 FTIR spectra ของ ELO-epoxy, GO, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%



ภาพที่ 4.26 อันตรกิริยาระหว่างเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับแกรฟีนออกไซด์

4.5.2 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของเรซินที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ที่มีปริมาณแตกต่างกัน

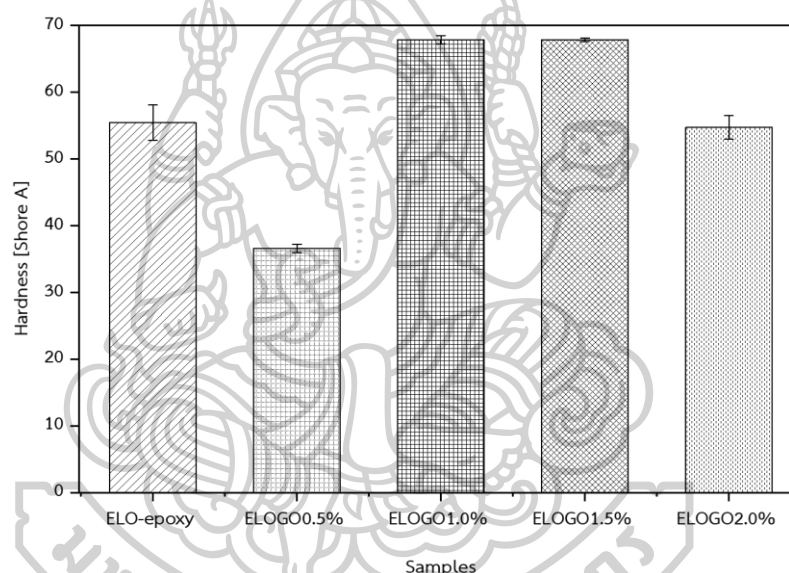
ผลการทดสอบความหนาแน่นของวัสดุคอมพอสิตในระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์แสดงดังภาพที่ 4.27 พบว่า เมื่อปริมาณของแกรฟีนออกไซด์แตกต่างกัน ความหนาแน่นของวัสดุคอมพอสิตจะมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% มีจะมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.030 g/cm^3 , 1.033 g/cm^3 , 1.035 g/cm^3 และ 1.021 g/cm^3 ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในเรซิน จะทำให้เรซินมีความหนาแน่นสูงขึ้น เนื่องจากแกรฟีนที่เติมลงไปจะมีการกระจายตัวที่ดีในเมทริกซ์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ทำให้ช่องว่างอิสระลดลง จึงมีความหนาแน่นสูงขึ้น แต่ที่ปริมาณมากกว่าร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่าความหนาแน่นของเรซินมีค่าต่ำลง เนื่องมาจากปริมาณแกรฟีนที่มากเกินไปอาจทำให้เกิดการรวมกลุ่มกัน (agglomeration) แล้วเกิดช่องว่างอิสระภายในชิ้นงาน จึงทำให้เนื้อของชิ้นงานมีลักษณะที่เป็นช่องว่าง หรือรูภายในชิ้นงาน



ภาพที่ 4.27 ความหนาแน่นของวัสดุอีพอกซีเรซิน ที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน

4.5.3 การวิเคราะห์ความแข็งที่บริเวณผิวของเรซินที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน

ผลการทดสอบเพื่อวัดค่าความแข็งที่บริเวณผิวของชิ้นงานของเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมออร์ ที่มีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการเติมกราฟีนออกไซด์แสดงดังภาพที่ 4.28 พบว่า ในระบบ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% มีค่าเท่ากับ 55A, 36.58A, 67.88A, 67.88A และ 54.72A ตามลำดับ สำหรับระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปเพิ่มขึ้น ไม่เกินร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่า จะมีค่าความแข็งที่บริเวณผิวชิ้นงานจะมีค่าเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับผลการทดสอบความหนาแน่น ซึ่งกราฟีนออกไซด์ที่เติมลงจะเข้าไปเสริมแรงให้กับวัสดุเรซินให้มีความแข็งเกร็ง (stiffness) เพิ่มขึ้น



ภาพที่ 4.28 ความแข็งที่ผิวของวัสดุเรซิน ที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ในปริมาณแตกต่างกัน

4.5.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลของเรซินที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน

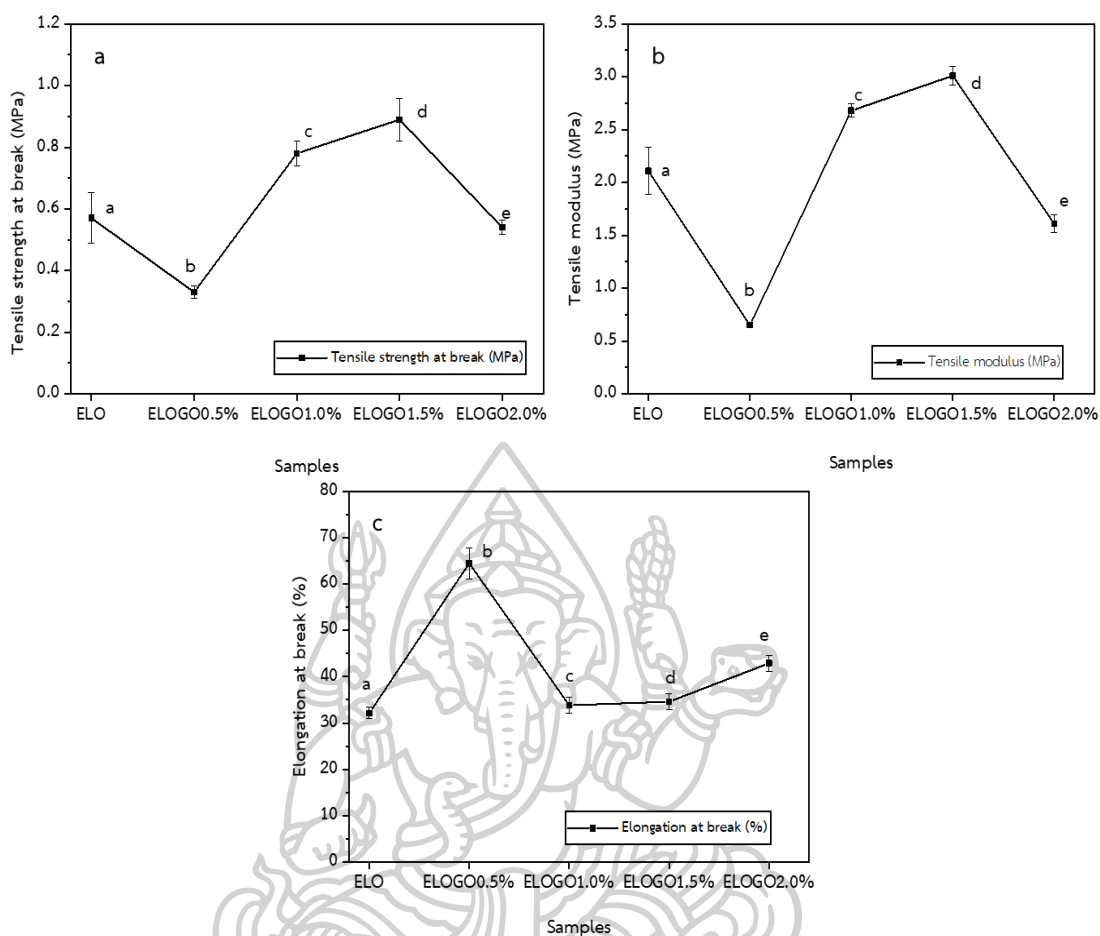
การทดสอบสมบัติเชิงกลของเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ ซึ่งเป็นสารเสริมแรง (reinforcing agent) ให้กับเรซิน โดยการเลือกใช้แกรฟีนออกไซด์ เนื่องจากมีจุดเด่นในด้านความแข็งแรงและความยืดหยุ่น รวมถึงบนโครงสร้างประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่มีสภาพความเป็นขั้ว เช่น หมู่อีพอกไซด์ ซึ่งจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกับเมทริกซ์ของเรซิน โดยจากผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดังภาพที่ 4.29 a) พบว่าเรซินในระบบที่ไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์และระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์จะมีค่า tensile strength at break แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยค่า tensile strength at break ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% มีค่าเท่ากับ 0.57 MPa, 0.33 MPa, 0.78 MPa, 0.89 MPa และ 0.54 MPa

ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปที่มีความเข้มข้นที่ต่ำกว่าร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ค่า tensile strength at break ของเรซินจะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากกราฟีนออกไซด์สามารถกระจายตัวได้ดีในเมทริกซ์ ทำให้สามารถเสริมแรงและเพิ่มความสามารถในการทนต่อแรงดึงได้สูงขึ้น ทำให้การเสียหายหรือการฉีกขาดของชิ้นงานจากแรงดึงยึดเกิดได้ยากขึ้น แสดงถึงแกรฟีนออกไซด์มีความเหมาะสมในการใช้เป็นสารเสริมแรงให้กับอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ และเมื่อพิจารณาสมบัติเชิงกลของเรซิน ELOGO0.5% เปรียบเทียบกับ ELO-epoxy พบว่าค่า tensile strength at break ของเรซินจะมีค่าลดลงอาจเป็นผลมาจากแกรฟีนออกไซด์ที่เติมลงไปมีปริมาณน้อย สามารถผสมและกระจายตัวได้ดีในภูมิภาคของน้ำมันอีพอกไซด์ โดยแผ่นแกรฟีนออกไซด์ที่เข้าไปแทรกจะเกิดแรงดึงดูระหว่างโมเลกุลของกรดไขมันอีพอกไซด์ และอาจไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ และทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลหรือช่องว่างอิสระ (free volume) เพิ่มมากขึ้น เรซินจึงมีความยืดหยุ่นมากขึ้น มีความสามารถในการต้านทานแรงดึงลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณของแกรฟีนในเรซินพบว่า ที่ปริมาณร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก ค่า tensile strength at break มีค่าสูงที่สุด เนื่องจากการกระจายตัวได้ดีในภูมิภาคของน้ำมัน ระหว่างพื้นผิวทั้งสองจะเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกัน ทำให้เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึงสามารถถ่ายโอนความเค้นจากเมทริกซ์ไปยังสารเสริมแรงได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปผสมมากที่สุด ที่ปริมาณร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่า ค่า tensile strength at break มีค่าลดลง เนื่องจากแกรฟีนออกไซด์เกิดการรวมตัวกัน (agglomeration) ภายในเนื้อเมทริกซ์ ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการถ่ายโอนความเค้นระหว่างเมทริกซ์และสารเสริมแรงลดลง ซึ่งบริเวณที่มีการรวมกลุ่มกันของอนุภาคกลายเป็นจุดศูนย์รวมความเค้นทำให้ชิ้นงานเกิดการแตกหัก (cracking) ได้ง่ายขึ้น

ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลในด้านความแข็งแรงของวัสดุ (tensile modulus) ที่สามารถต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) เมื่อมีแรงดึงมากกระทำต่อวัสดุอีพอกซีเรซิน ในระบบ ELO-epoxy ซึ่งไม่มีการผสมแกรฟีนออกไซด์ และระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปผสม แสดงดังภาพที่ 4.29 b) จากผลการทดสอบพบว่าค่า tensile modulus ของระบบที่ไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ และระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่อเพิ่มปริมาณแกรฟีนออกไซด์ค่า tensile modulus ของเรซินมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่ง ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% มีค่า tensile modulus เท่ากับ 0.64 MPa, 2.68 MPa, 3.01 MPa และ 1.61 MPa ตามลำดับ โดยจากผลการทดสอบสอดคล้องกับค่า tensile strength at break ของเรซิน ซึ่งระบบ ELO-epoxy มีค่า tensile modulus สูงกว่า ELOGO0.5% เนื่องจากเมื่อไม่มีสารเสริมแรงเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของกรดไขมัน ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างกรดไขมันที่มีหมู่อีพอกไซด์กับกรดไตรเมอร์เกิดได้มากทำให้

ความหนาแน่นในการเชื่อมขวางมีมากกว่า ชิ้นงานจึงมีความแข็งแรง ซึ่งเมื่อมีการเติมแกรฟีนออกไซด์ จะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของกรดไขมัน ซึ่งอาจขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ทำให้ความหนาแน่นในการเชื่อมขวางของเรซิน ลดลง จึงสามารถเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (deformation) ได้ง่าย และเมื่อเพิ่มปริมาณแกรฟีนออกไซด์ค่า tensile modulus จะมีค่าสูงขึ้น และมีค่ามากที่สุดในระบบ ELOGO1.5% เนื่องจากแกรฟีนออกไซด์ ที่เติมลงไปจะมีการกระจายตัวที่ดีในวัฏภาคของน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์และเกิดแรงยึดเหนี่ยว ระหว่างโมเลกุลกับเมทริกซ์ ซึ่งการกระจายตัวที่ดีและปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่มากขึ้นทำให้วัสดุ มีความแข็งแรงสูงขึ้น การยับหรือการเคลื่อนไหวยของสายโซ่โมเลกุลเกิดได้ยาก จึงจำเป็นต้องมีการให้ ความเค้นเพิ่มขึ้น ซึ่งจะทำให้ tensile modulus เพิ่มขึ้น และที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในเรซินมาก ที่สุด ELOGO2.0% พบว่าค่า tensile modulus มีค่าลดลง สัมพันธ์กับการเกิดการรวมกลุ่มกันของ อนุภาคสอดคล้องกับผลการทดสอบที่ได้จากเทคนิค SEM ส่งผลให้การถ่ายโอนความเค้นจากแรงดึง ระหว่างเมทริกซ์และสารเสริมแรงไม่กระจายไปทั่วทั้งชิ้นงาน อาจเป็นจุดก่อให้เกิดการแตกหักก่อน บริเวณอื่นจึงทำให้ชิ้นงานมีสมบัติเชิงกลในด้าน tensile modulus ลดลง ดังนั้นการเติมแกรฟีน ออกไซด์ที่ปริมาณร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก จึงเป็นปริมาณที่มีความเหมาะสมในการพัฒนาสมบัติ เชิงกลในด้านมอดูลัสให้กับวัสดุเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์มากที่สุด

ความสามารถในการยึดตัวของชิ้นงานไปตามแนวแรงดึงที่มากกระทำของชิ้นงานอีพอกซี เรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดไตรเมอร์ ในระบบที่ไม่มีการเติมแกรฟีน ออกไซด์ และระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน แสดงดังภาพที่ 4.29 c) จากผล การทดสอบพบว่า ค่า elongation at break ของเรซินที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ และไม่มีการเติม แกรฟีนออกไซด์ มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งระบบ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% จะมีค่า elongation at break เท่ากับ 32.13%, 64.47%, 33.84% 34.58% และ 42.91% ตามลำดับ โดยระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์จะมีค่า elongation at break สูงกว่าระบบที่ไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปผสม (ELO-epoxy) เนื่องจาก แกรฟีนออกไซด์ที่เติมลงไปในช่วงกระบวนการผสม จะมีการกระจายตัวในวัฏภาคของน้ำมัน และ เกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลกับเมทริกซ์ โดยอาจจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของกรดไขมัน ที่มีหมู่อีพอกซีกับกรดไตรเมอร์ ทำให้ระยะห่างระหว่างโมเลกุลภายในชิ้นงานเพิ่มขึ้น ชิ้นงานจึงมี ความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น และที่ปริมาณ ELOGO0.5% พบว่าเป็นระบบที่มีค่า elongation at break สูง ที่สุด และเมื่อเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปปริมาณที่มากขึ้นพบว่าความสามารถในการดึงยึดลดลง สอดคล้องกับความแข็งแรงของวัสดุที่มากขึ้นจากการทดสอบ tensile modulus [45]

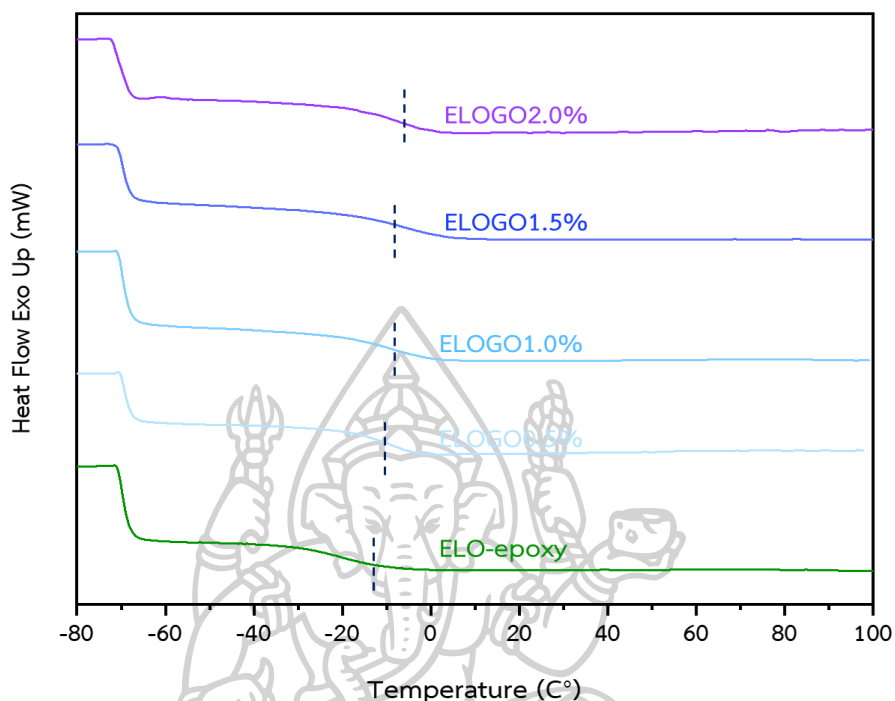


ภาพที่ 4.29 สมบัติเชิงกลในด้าน a) tensile strength at break, b) tensile modulus และ c) elongation at break ของอีพอกซีเรซิน ที่มีแกรฟีนออกไซด์

4.5.5 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC และ TGA ของเรซินที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกัน

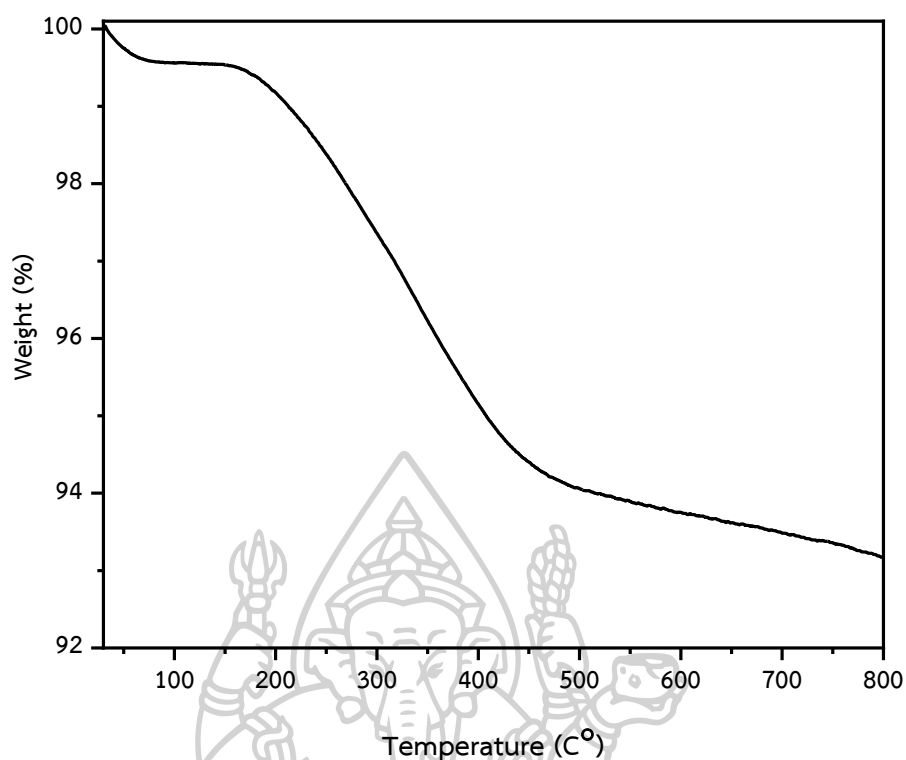
จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC ของเรซินในระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปผสมกับน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ แล้วทำการเชื่อมขวางกับกรดไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิในการเชื่อมขวาง 120 °C และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก แสดงดังภาพที่ 4.30 พบว่า DSC thermogram ของเรซินในระบบน้ำมันดัดแปรบริสุทธิ์ และระบบที่มีการผสมด้วยแกรฟีนออกไซด์จะปรากฏอุณหภูมิ T_g ที่แตกต่างกัน โดยอุณหภูมิ T_g ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0% มีค่าเท่ากับ -16.9 °C, -8.9 °C, -7.0 °C -6.2 °C และ -4.2 °C ตามลำดับ โดยจากผลการทดสอบพบว่า เมื่อผสมแกรฟีนออกไซด์ในน้ำมันดัดแปรในปริมาณมากขึ้น อุณหภูมิ T_g ของวัสดุเรซินจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ สอดคล้องกับปริมาณแกรฟีนออกไซด์ที่เติมลงไป จะเกิดการกระจายตัวในวัฏภาคของน้ำมัน และเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลกับวัฏภาคน้ำมัน ซึ่งจะจำกัดการเคลื่อนที่ของโมเลกุลกรดไขมัน ทำให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลกรดไขมันอิสระภายในเรซิน

นั้นยากขึ้น ต้องใช้อุณหภูมิหรือปริมาณความร้อนมากขึ้น ในการเกิดการสั่นไหวหรือเคลื่อนที่ของโมเลกุล ซึ่งผลการทดสอบที่ได้สอดคล้องกับผลการทดสอบความหนาแน่นของเรซิน [46]



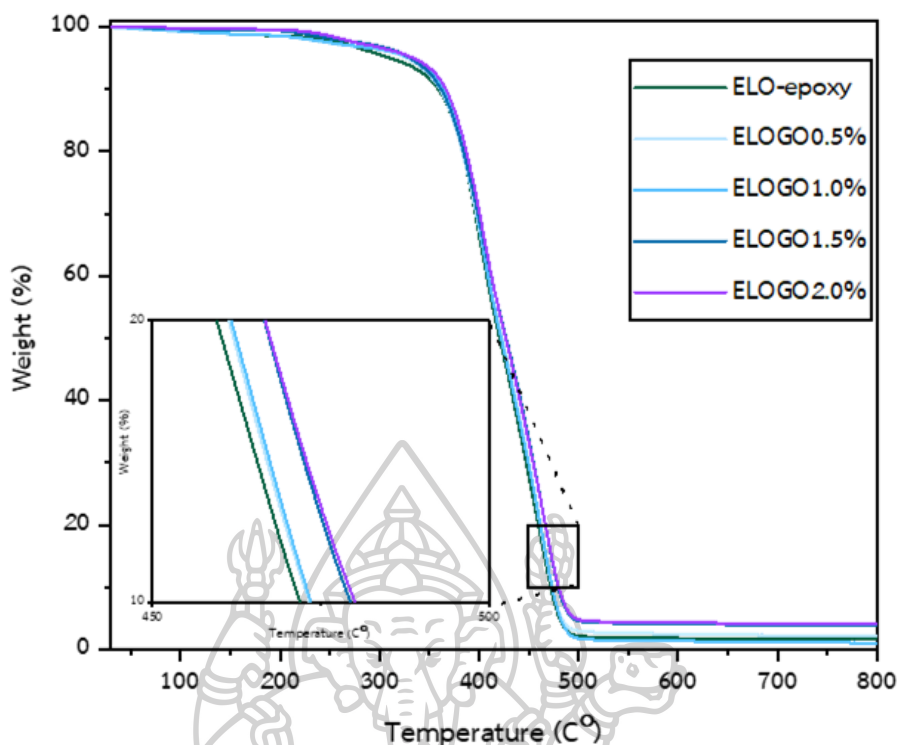
ภาพที่ 4.30 DSC thermogram ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%

จากผลการทดสอบ TGA เพื่อวิเคราะห์ความเสถียรทางความร้อนของแกรฟีนออกไซด์ดังภาพที่ 4.31 พบว่า เมื่อแกรฟีนออกไซด์ได้รับความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 800 °C จะเกิดการสลายตัวทางความร้อน 3 ชั้น ชั้นแรกจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 30 °C ถึง 200 °C สัมพันธ์กับการสลายตัวของความชื้นและโมเลกุลของน้ำ และหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยธาตุออกซิเจนที่ไม่เสถียร เช่น หมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอกซิล ช่วงที่สองตั้งแต่อุณหภูมิประมาณ 200 °C ถึง 450 °C จะเป็นการสลายตัวของที่ประกอบด้วยธาตุออกซิเจนที่เสถียร เช่น หมู่ควิโนนและหมู่คีโตน และในขั้นสุดท้ายตั้งแต่ 450 °C ถึง 800 °C จะเป็นการสลายตัวของธาตุคาร์บอนในวงหกเหลี่ยม [47] [44]



ภาพที่ 4.31 TGA thermogram ของแกรฟีนออกไซด์

และเมื่อพิจารณาความเสถียรทางความร้อนของวัสดุอีพอกซีเรซินในระบบที่ไม่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์ และระบบที่มีการเสริมแรงด้วยการเติมแกรฟีนออกไซด์ จาก TGA thermogram ดังภาพที่ 4.32 พบว่า เมื่อปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในเรซินเพิ่มขึ้น ความเสถียรทางความร้อนของเรซินจะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากแกรฟีนออกไซด์มีความเสถียรทางความร้อนสูง และเมื่อได้รับความร้อนแกรฟีนออกไซด์ที่อยู่ภายในเมทริกซ์จะมีบทบาทที่เป็นตัวขัดขวางหรือจำกัดการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของเรซินที่เกิดการเชื่อมขวาง กรดไขมันอิสระ หรือเพิ่มเส้นทาง (path way) ในการระเหยของสารระเหยต่าง ๆ ทำให้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการสลายตัวสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาอุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุดดังตารางที่ 4.6 พบว่าระบบที่มีการเติมแกรฟีนออกไซด์มากที่สุด (ELOGO2.0%) มีอุณหภูมิในการสลายตัวสูงสุดใกล้เคียงกับระบบ ELOGO1.5% ที่ประมาณ 466 °C เนื่องจากการกระจายตัวของอนุภาคแกรฟีนออกไซด์ในวัฏภาคของน้ำมันไม่ทั่วถึงจากการรวมกลุ่มกัน ดังนั้น การเติมแกรฟีนออกไซด์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของเรซินในด้านความเสถียรทางความร้อน และที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่มีความเหมาะสมมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยเทคนิค DSC [46]



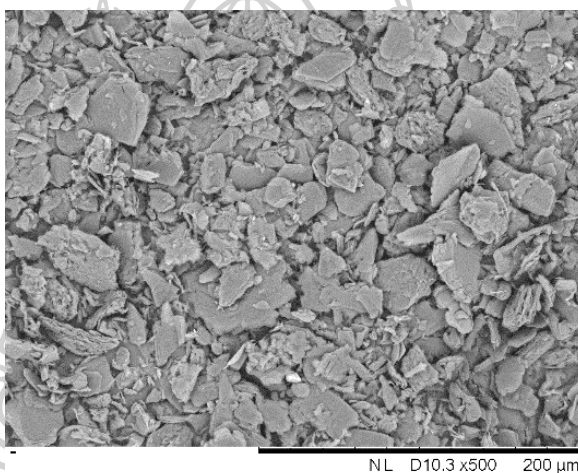
ภาพที่ 4.32 TGA thermogram ของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%

ตารางที่ 4.3 อุณหภูมิที่ได้จากการทดสอบ TGA ของสารตัวอย่างในระบบที่มีแกรฟีนออกไซด์

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิในการสลายตัว (°C)					
	ขั้นแรก (first-step)			ขั้นสอง (second-step)		
	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _d (°C)	T _{onset} (°C)	T _{endset} (°C)	T _d (°C)
GO	198.2	439.8	339.8	760.7	770.7	769.5
ELO-epoxy	372.0	411.4	401.5	439.3	480.7	450.3
ELOGO0.5%	367.8	412.0	405.5	454.7	480.7	462.5
ELOGO1.0%	372.9	410.8	399.8	454.5	481.9	465.0
ELOGO1.5%	365.5	408.9	403.2	460.5	484.4	466.5
ELOGO2.0%	372.3	413.8	404.8	452.0	485.6	466.8

4.5.6 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกด้วยเทคนิค SEM ของเรซินที่มีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ในปริมาณที่แตกต่างกัน

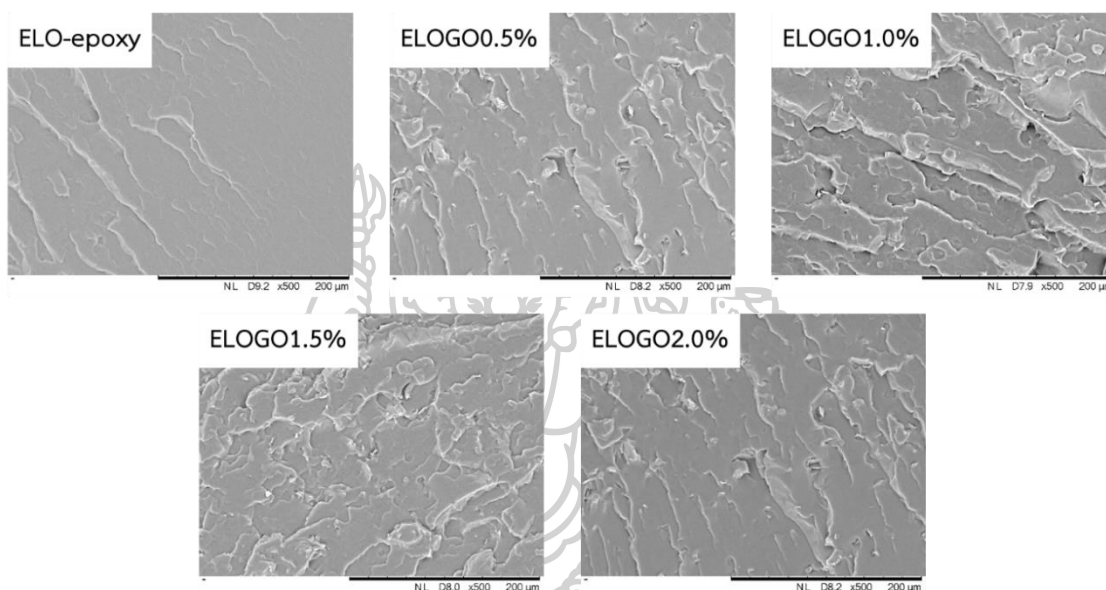
จากผลการทดสอบเพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรไฟีนออกไซด์ ดังภาพที่ 4.33 ด้วยเทคนิค SEM ซึ่งทำการทดสอบที่กำลังขยาย 500 เท่า พบว่า ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแกรไฟีนออกไซด์มีลักษณะเป็นแผ่นเกล็ด (flake) มีความแบน เรียบ และบางบริเวณมีความขรุขระ และจะพบการซ้อนทับกันของแผ่นแกรไฟีนออกไซด์ สอดคล้องกับระนาบของชั้นกราฟีนออกไซด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่มีธาตุออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น หมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอนิล หมู่คาร์บอกซิล และหมู่อีพอกไซด์ เป็นต้น แทรกอยู่ระหว่างระนาบชั้น ซึ่งจะทำให้เกิดความเกาะเกาะของโครงสร้าง และมีแรงผลักรทำให้ระนาบมีระยะห่างระหว่างกัน [48]



ภาพที่ 4.33 SEM micrographs ของแกรไฟีนออกไซด์

ในขั้นต่อไปจะเป็นการพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกของเรซินที่เตรียมได้จากการเชื่อมขวางน้ำมันลินสีดอีพอกไซด์ซ์กับกรดไตรเมอรั ที่มีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลด้วยการเติมแกรไฟีนออกไซด์ จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.34 แสดงลักษณะผิวรอยแตกของชิ้นงานก่อนที่จะมีการทดสอบ tensile testing พบว่า พื้นผิวการแตกหักของ ELO-epoxy จะแสดงการแตกหักแบบเปราะ (brittle) ซึ่งพื้นผิวจะมีความขรุขระเพียงเล็กน้อย และเมื่อทำการเติมแกรไฟีนออกไซด์ จะพบการกระจายตัวของแกรไฟีนออกไซด์ในเนื้อเมทริกซ์ ซึ่งปริมาณของแกรไฟีนออกไซด์ในภาพจะมีความหนาแน่นมากขึ้น สอดคล้องกับปริมาณในการเติมที่มากขึ้น และจากภาพจะปรากฏลักษณะของการแตกหักที่บริเวณพื้นผิวจะเป็นการแตกหักแบบเปราะ พื้นผิวจะมีความขรุขระ และบางบริเวณของภาพจะปรากฏเป็นลักษณะริ้วสีขาวสะท้อนแสง ซึ่งแสดงถึงความไม่สม่ำเสมอของผิวหน้าที่บริเวณผิวรอยแตก ซึ่งความไม่สม่ำเสมอที่ปรากฏจะมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น เมื่อปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ภายในเนื้อเรซินเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดแรงยึดเหนี่ยวระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่มีธาตุ

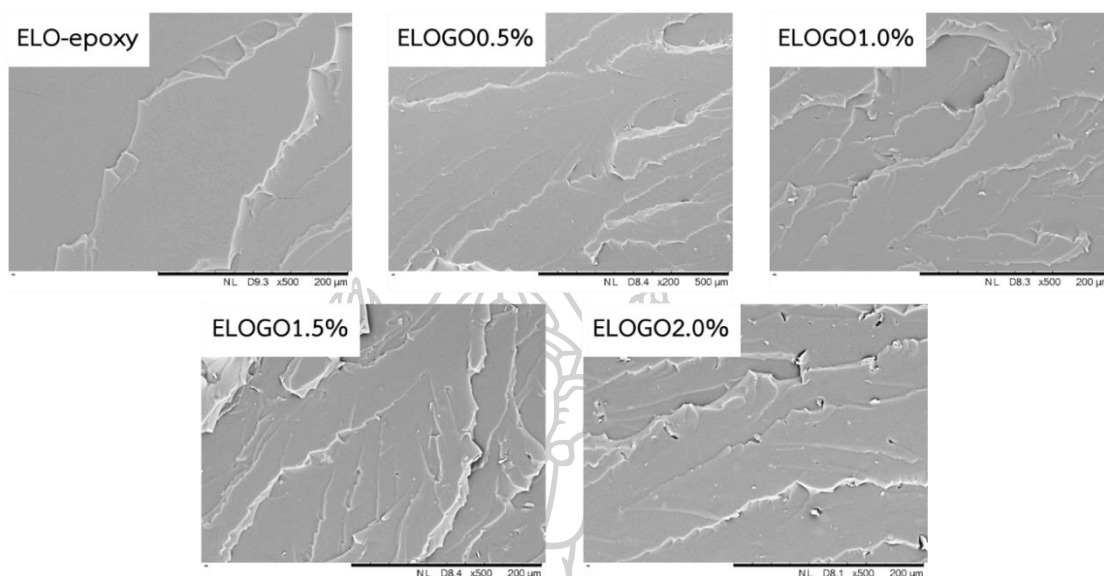
ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบของแกรไฟีนออกไซด์กับหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่ไฮดรอกซิล บนเมทริกซ์ของเรซิน ทำให้เรซินมีความเหนียว (toughness) เพิ่มขึ้น จึงเกิดการแตกหักได้ยากขึ้น แต่สำหรับที่ปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก ดังภาพที่ 4.35 จะพบลักษณะของการรวมกลุ่มของอนุภาค และมีช่องว่าง (voids) ระหว่างพื้นผิวของน้ำมันดัดแปรและแกรไฟีนออกไซด์ ซึ่งการรวมกลุ่มของอนุภาคของแข็ง และการเกิดช่องว่างในเนื้อเมทริกซ์ที่มากขึ้น จะเป็นจุดกำเนิดและการเจริญเติบโตของการแตกหัก (crack) ของชิ้นงานเมื่อถูกแรงมากระทำ



ภาพที่ 4.34 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานก่อนการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%

สอดคล้องกับผลการทดสอบที่ได้รับจากการทดสอบสมบัติเชิงกล และเมื่อนำชิ้นงานมาดัดจนเกิดการแตกหัก จะทำการพิสูจน์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่บริเวณผิวรอยแตกด้วยเทคนิค SEM ดังภาพที่ 4.34 พบว่า ลักษณะพื้นผิวบริเวณรอยแตกของชิ้นงานจะปรากฏอนุภาคของแกรไฟีนออกไซด์ที่มีการกระจายตัวในเมทริกซ์ของเรซิน และจะปรากฏลักษณะของการแตกหักที่บริเวณผิวเป็นการแตกหักแบบเปราะ และเมื่อมีการเติมแกรไฟีนออกไซด์ลงไปผสม จะทำให้พื้นผิวมีความขรุขระมากขึ้น แสดงถึงความเหนียวที่เพิ่มขึ้น แต่ลักษณะของพื้นผิวที่มีการแตกหักจะมีความสม่ำเสมอและปรากฏเป็นริ้วหรือแนวในการแตกหักที่ชัดเจน สอดคล้องกับการที่ชิ้นงานได้รับแรงและมีการถ่ายโอนแรงดึงจากหัวทดสอบมายังชิ้นงานอย่างทั่วถึง ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพในระบบที่มีความเข้มข้นของแกรไฟีนออกไซด์ในเมทริกซ์ของเรซินมากที่สุด จะปรากฏช่องว่าง (voids) ระหว่างอนุภาคน้ำมันดัดแปรและอนุภาคของแข็งที่ชัดเจน และช่องว่างจะมีขนาดใหญ่มากขึ้น เมื่อปริมาณแกรไฟีนออกไซด์ในชิ้นงานตัวอย่างเพิ่มขึ้น รวมถึงภายในช่องว่างจะมีแผ่นหรืออนุภาคแกรไฟีนออกไซด์ที่เกาะกลุ่มกันอยู่ภายใน ซึ่งการเกิดช่องว่างและการรวมกลุ่มของอนุภาคที่เกิดขึ้นภายในชิ้นงาน

ทำให้เมื่อชิ้นงานได้รับแรงดึง จะเป็นจุดกำเนิดและทำให้มีการเจริญเติบโตของรอยแตก ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของชิ้นงานแย่งลง ซึ่งจากผลการทดสอบ SEM จะให้ความสอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติเชิงกล โดยที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนัก เป็นปริมาณที่เหมาะสมมากที่สุดในการปรับปรุงสมบัติเชิงกลทางด้านมอดูลัสของวัสดุอีพอกเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ [49]



ภาพที่ 4.35 SEM micrographs บริเวณผิวรอยแตกของชิ้นงานหลังการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของ ELO-epoxy, ELOGO0.5%, ELOGO1.0%, ELOGO1.5% และ ELOGO2.0%



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การเตรียมน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการเชื่อมขวาง สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาอีพอกซีเดชันของน้ำมันลินสีดกับกรดฟอร์มิก และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่ได้นั้นสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์หมู่อีพอกไซด์ (C-O-C group) บนโครงสร้างได้ด้วยเทคนิค FTIR, ¹H-NMR และ Raman spectroscopy และสามารถคำนวณปริมาณหมู่อีพอกไซด์ได้เท่ากับ 87.5% และเมื่อทำการศึกษาพฤติกรรมของการเชื่อมขวางด้วยการทดสอบสมบัติการไหล เพื่อพิจารณาค่า storage modulus ที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลาในการทดสอบพบว่า ในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการเชื่อมขวางเท่ากับ 120 °C กรดไตรเมอร์จะเป็นสารเชื่อมขวางที่มีประสิทธิภาพดีที่สุด โดยจะให้ค่า storage modulus มากที่สุด และระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางน้อยที่สุด จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางจะลดลงอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งอุณหภูมิ 120 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และกรดไตรเมอร์มากที่สุด สำหรับอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง 4-N,N-Dimethylaminopyridine ต่อการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ และกรดไตรเมอร์ พบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง ระยะเวลาเริ่มต้นในการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางจะลดลง และการเพิ่มขึ้นของค่า storage modulus ของสารผสมจะเพิ่มขึ้นด้วยอัตราเร่งที่มากขึ้น ซึ่งในการเตรียมวัสดุอีพอกซีเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ที่มีการเชื่อมขวางด้วยกรดไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิ 120 °C และปริมาณ 4-N,N-Dimethylaminopyridine ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก เป็นสภาวะที่เหมาะสมในการขึ้นรูปวัสดุอีพอกซีฐานชีวภาพมากที่สุด

การเตรียมวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพ จากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์ ที่มีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในด้านความยืดหยุ่นด้วยการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณอีพอกไซด์แตกต่างกัน เป็น 29.08%, 35.06% และ 57.06% พบว่า เมื่อทำการเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ ที่มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์ 35.06% ลงไปผสมในปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไดซ์กับกรดไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิ 120 °C และปริมาณ 4-N,N-Dimethylaminopyridine ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก จะทำให้สมบัติเชิงกลในด้านความสามารถในการทนแรงดึงยึดก่อนฉีกขาด มีค่ามากที่สุด ซึ่งเมื่อทำการศึกษาสมบัติในด้านต่าง ๆ ของเรซินที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์ พบว่า เมื่อปริมาณยางธรรมชาติอีพอกซีไดซ์เพิ่มขึ้นความหนาแน่น สมบัติ

ทางความร้อน และความเหนียว ของเรซินจากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้น แต่ความแข็งที่บริเวณผิวจะมีค่าลดลง และในการเตรียมวัสดุอีพอกซีเรซินฐานชีวภาพ จากน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ที่มีการปรับปรุงสมบัติเชิงกลในด้านมอดูลัสด้วยการเติมแกรฟีนออกไซด์ปริมาณแตกต่างกันเท่ากับ 0.0-2.0 wt% พบว่า เมื่อการเติมแกรฟีนออกไซด์ลงไปผสมในปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างน้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์กับกรดไตรเมอร์ ที่อุณหภูมิ 120 °C และปริมาณ 4-N,N-Dimethylaminopyridine ร้อยละ 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อปริมาณแกรฟีนออกไซด์ในเรซินเพิ่มขึ้น ความหนาแน่น ความแข็งที่บริเวณผิว สมบัติทางความร้อน และสมบัติเชิงกลในด้านมอดูลัสของเรซินจะเพิ่มมากขึ้น แต่ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์มากที่สุด 2.0 wt% อนุภาคของแข็งเกิดการรวมกลุ่มกัน ทำให้สมบัติเชิงกลในด้านมอดูลัสของอีพอกซีเรซินลดลง ซึ่งจะพบว่า ที่ปริมาณแกรฟีนออกไซด์ร้อยละ 1.5 wt% เป็นปริมาณที่เหมาะสมในการพัฒนาสมบัติเชิงกลในด้านมอดูลัสมากที่สุด

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สำหรับกระบวนการในการสังเคราะห์น้ำมันลินสีดอีพอกซีไธซ์ เนื่องจากวงแหวนอีพอกไซด์สามารถถูกเปิดวง ได้ง่ายและทำให้น้ำมันลินสีดเสียภาพ มีปริมาณหมู่อีพอกไซด์น้อย จึงควรมีความระมัดระวัง และเฝ้าติดตามการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารผสมอย่างใกล้ชิด โดยเฉพาะการควบคุมให้สารผสมมีอุณหภูมิคงที่ 60 °C ตลอดเวลา

5.2.2 สำหรับการทดสอบสมบัติเชิงกลพบว่า เรซินที่การเติมยางธรรมชาติอีพอกซีไธซ์ จะมี elongation เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบสมบัติเชิงกลในด้าน elongation กับพอลิเมอร์โดยทั่วไป เช่น ยางธรรมชาติ พบว่า ยังมีความแตกต่างกันค่อนข้างมาก ดังนั้น การกระต่ายอดในงานวิจัยด้วยการสรรหาสารตั้งต้นที่นำมาเชื่อมขวางให้มีความยาวของสายโซ่โมเลกุลที่มากขึ้น อาจช่วยเพิ่มสมบัติเชิงกลในด้านความสามารถในการยืดตัวให้สูงขึ้น

รายการอ้างอิง

- [1] Xiang Zhen, Huiwen Li, Zhongbin Xu, Qingfeng Wang, Shunni Zhu, Zhongming Wang and Zhenhong Yuan. (2021). "Facile synthesis of lignin-based epoxy resins with excellent thermal-mechanical performance." **International Journal of Biological Macromolecules**, 182, 276-285.
- [2] Guo-Gang Ying, Chao Song, Jie Ren, Si-Yao Guo, Rui Nie and Lihai Zhang. (2021). "Mechanical and durability-related performance of graphene/epoxy resin and epoxy resin enhanced OPC mortar." **Construction and Building Materials**, 282, 122644.
- [3] Mohamed Jebrane, Shengzhen Cai, Corine Sandström and Nasko Terziev. (2017). "The reactivity of linseed and soybean oil with different epoxidation degree towards vinyl acetate and impact of the resulting copolymer on the wood durability." **Express Polymer Letters**, 11(5), 383-395.
- [4] Denise dos Santos Martini, Bibiana Aguiar Braga and Dimitrios Samios. (2009). "On the curing of linseed oil epoxidized methyl esters with different cyclic dicarboxylic anhydrides." **Polymer**, 50(13), 2919-2925.
- [5] Xiang-Zhao Wang, Jia He, Yun-Xuan Weng, Jian-Bing Zeng and Yi-Dong Li. (2019). "Structure-property relationship in fully biobased epoxidized soybean oil thermosets cured by dicarboxyl terminated polyamide 1010 oligomer with different carboxyl/epoxy ratios." **Polymer Testing**, 79, 106057.
- [6] Elena Mazzon, Amelia Habas-Ulloa and Jean-Pierre Habas. (2015). "Lightweight rigid foams from highly reactive epoxy resins derived from vegetable oil for automotive applications." **European Polymer Journal**, 68, 546-557.
- [7] Ramez A. Al-Mansob, Amiruddin Ismail, Aows N. Alduri, Che Husna Azhari, Mohamed Rehan Karim and Nur Izzi Md Yusoff. (2014). "Physical and rheological properties of epoxidized natural rubber modified bitumens." **Construction and Building Materials**, 63, 242-248.
- [8] Jana Orsavova, Ladislava Misurcova, Jarmila Vavra Ambrozova, Robert Vicha and Jiri Mlcek. (2015). "Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its

- Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids." **Int J Mol Sci**, 16(6), 12871-90.
- [9] Puyou Jia, Yufeng Ma, Haoyu Xia, Minrui Zheng, Guodong Feng, Lihong Hu, Meng Zhang and Yonghong Zhou. (2018). "Clean Synthesis of Epoxidized Tung Oil Derivatives via Phase Transfer Catalyst and Thiol-ene Reaction: A Detailed Study." **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 6(11), 13983-13994.
- [10] Chaoqun Zhang, Thomas F. Garrison, Samy A. Madbouly and Michael R. Kessler. (2017). "Recent advances in vegetable oil-based polymers and their composites." **Progress in Polymer Science**, 71, 91-143.
- [11] Ankit Goyal, Vivek Sharma, Neelam Upadhyay, Sandeep Gill and Manvesh Sihag. (2014). "Flax and flaxseed oil: an ancient medicine & modern functional food." **Journal of food science and technology**, 51(9), 1633-1653.
- [12] David A. González Martínez, Enrique Viguera Santiago and Susana Hernández López. (2021). "Yield and Selectivity Improvement in the Synthesis of Carbonated Linseed Oil by Catalytic Conversion of Carbon Dioxide." **Polymers**, 13(6).
- [13] Günter Wuzella, Arunjunai Raj Mahendran, Uwe Müller, Andreas Kandelbauer and Alfred Teischinger. (2012). "Photocrosslinking of an Acrylated Epoxidized Linseed Oil: Kinetics and its Application for Optimized Wood Coatings." **Journal of Polymers and the Environment**, 20(4), 1063-1074.
- [14] Brian Grimsley, Pascal Hubert, Xiaolan Song, Roberto Cano, Alfred Loos and R. Pipes. (2002). "Effects Of Amine And Anhydride Curing Agents On The Vartm Matrix Processing Properties." **SAMPE Journal**, 38.
- [15] Pavan M. Paraskar, Vinod M. Hatkar and Ravindra D. Kulkarni. (2020). "Facile synthesis and characterization of renewable dimer acid-based urethane acrylate oligomer and its utilization in UV-curable coatings." **Progress in Organic Coatings**, 149, 105946.
- [16] Nayrim Brizuela Guerra, Giovana Sant'Ana Pegorin, Miguel Henrique Boratto, Natan Roberto de Barros, Carlos Frederico de Oliveira Graeff and Rondinelli Donizetti Herculano. (2021). "Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree *Hevea brasiliensis*." **Materials Science and Engineering: C**, 126, 112126.

- [17] Camille Carré, Lara Bonnet and Luc Avérous. (2014). "Original biobased nonisocyanate polyurethanes: solvent- and catalyst-free synthesis, thermal properties and rheological behaviour." **RSC Advances**, 4(96), 54018-54025.
- [18] Rafael Duczinski, Sandra Einloft, Marcus Seferin and Rodrigo Ligabue-Braun. (2015). "Lower purity dimer acid based polyamides used as hot melt adhesives: synthesis and properties." **Journal of Adhesion Science and Technology**, 29(17), 1860-1872.
- [19] Faisal Amri Tanjung, Azman Hassan and Mahbub Hasan. (2015). "Use of epoxidized natural rubber as a toughening agent in plastics." **Journal of Applied Polymer Science**, 132(29).
- [20] Adisak Keereerak, Nusara Sukkhata, Nussana Lehman, Yeampon Nakaramontri, Karnda Sengloyluan, Jobish Johns and Ekwipoo Kalkornsura-pranee. (2022). "Development and Characterization of Unmodified and Modified Natural Rubber Composites Filled with Modified Clay". **Polymers**, 14(17), 1-13
- [21] Arthi Gopalakrishnan. (2015). "A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial." **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, 6, 1000253.
- [22] Bhaskar Garg, Tanuja Bisht and Yong-Chien Ling. (2014). "Graphene-Based Nanomaterials as Heterogeneous Acid Catalysts: A Comprehensive Perspective." **Molecules**, 19(9).
- [23] Andrew T. Smith, Anna Marie LaChance, Songshan Zeng, Bin Liu and Luyi Sun. (2019). "Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites." **Nano Materials Science**, 1(1), 31-47.
- [24] Xu Feng Zhang, YunQiQi Ge Wu, Jia Hu Wei, Jian Feng Tong and Xiao Su Yi. (2017). "Curing kinetics and mechanical properties of bio-based composite using rosin-sourced anhydrides as curing agent for hot-melt prepreg." **Science China Technological Sciences**, 60(9), 1318-1331.
- [25] Xin-Yi Jian, Yan He, Yi-Dong Li, Ming Wang and Jian-Bing Zeng. (2017). "Curing of epoxidized soybean oil with crystalline oligomeric poly(butylene succinate) towards high performance and sustainable epoxy resins." **Chemical Engineering**

Journal, 326, 875-885.

- [26] Yahua Chen, Zhenhao Xi and Ling Zhao. (2016). "New bio-based polymeric thermosets synthesized by ring-opening polymerization of epoxidized soybean oil with a green curing agent." **European Polymer Journal**, 84, 435-447.
- [27] Cheng Ding, Guangmao Tian and Avtar Matharu. (2016). "Adipic acid – glutaric anhydride – epoxidised linseed oil biobased thermosets with tunable properties." **Materials Today Communications**, 7, 51-58.
- [28] Pronob Gogoi, Himali Horo, Momina Khannam and Swapan K. Dolui. (2015). "In situ synthesis of green bionanocomposites based on aqueous citric acid cured epoxidized soybean oil-carboxylic acid functionalized multiwalled carbon nanotubes." **Industrial Crops and Products**, 76, 346-354.
- [29] Harintharavimal Balakrishnan, Navid Nematzadeh, Mat Uzir Wahit, Azman Hassan and Muhammad Imran. (2012). "Epoxidized natural rubber toughened polyamide 6/organically modified montmorillonite nanocomposites." **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, 27(3), 395-412.
- [30] Nikita Reinhardt, Jonas M. Breitsameter, Klaus Drechsler and Bernhard Rieger. (2022). "Fully Bio-Based Epoxy Thermoset Based on Epoxidized Linseed Oil and Tannic Acid." **Macromolecular Materials and Engineering**, 307(12), 2200455.
- [31] Enrique Viguera Santiago Juan F. Nieto, Susana Hernández López. (2021). "Determination of the Number of Epoxides Groups by FTIR-HATR and Its Correlation with ¹H NMR, in Epoxidized Linseed Oil." **Advances in Analytical Chemistry**, 11(1), 1-8.
- [32] Pimchanok Saithai, Jérôme Lecomte, Eric Dubreucq and Varapon Tanrattanakul. (2013). "Effects of different epoxidation methods of soybean oil on the characteristics of acrylated epoxidized soybean oil-co-poly(methyl methacrylate) copolymer." **Express Polymer Letters**, 7, 910-924.
- [33] Natalia L. Parada Hernandez, Anderson J. Bonon, Juliana O. Bahú, Maria Ingrid R. Barbosa, Maria Regina Wolf Maciel and Rubens Maciel Filho. (2017). "Epoxy monomers obtained from castor oil using a toxicity-free catalytic system." **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 426, 550-556.

- [34] Jianguo Liang, Lihua Liu, Zelin Qin, Xiao dong Zhao, Zhi Li, Uwayezu Emmanuel and Jun Feng. (2023). "Experimental Study of Curing Temperature Effect on Mechanical Performance of Carbon Fiber Composites with Application to Filament Winding Pressure Vessel Design". **Polymers**, 15(4), 1-16
- [35] Run-Tao Zeng, Ying Wu, Yi-Dong Li, Ming Wang and Jian-Bing Zeng. (2017). "Curing behavior of epoxidized soybean oil with biobased dicarboxylic acids." **Polymer Testing**, 57, 281-287.
- [36] Wen-Xiang Ou, Yunxuan Weng, Jian-Bing Zeng and Yi-Dong Li. (2023). "Fully biobased poly(lactic acid)/lignin composites compatibilized by epoxidized natural rubber." **Int J Biol Macromol**, 236, 123960.
- [37] Wenzhe Zhao, Le An and Shujuan Wang. (2021). "Recyclable High-Performance Epoxy-Anhydride Resins with DMP-30 as the Catalyst of Transesterification Reactions." **Polymers**, 13(2), 296.
- [38] Chunmei Zhang, Weiwei Wang, Yun Huang, Yonghao Pan, Long Jiang, Yi Dan, Yongyue Luo and Zheng Peng. (2013). "Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber." **Materials and Design**, 45, 198-205.
- [39] Pablo Ortiz, Richard Vendamme and Walter Eevers. (2020). "Fully Biobased Epoxy Resins from Fatty Acids and Lignin". **Molecules**, 25(5),
- [40] Márcia R. P. Cabral, Silvanice A. L. dos Santos, Jusinei M. Stropa, Rogério C. de L. da Silva, Claudia A. L. Cardoso, Lincoln C. S. de Oliveira, Dilamara R. Scharf, Edésio L. Simionatto, Etenaldo F. Santiago and Euclésio Simionatto. (2016). "Chemical composition and thermal properties of methyl and ethyl esters prepared from *Aleurites moluccanus* (L.) Willd (Euphorbiaceae) nut oil." **Industrial Crops and Products**, 85, 109-116.
- [41] Suding Kadea, Thorsak Kittikorn, Rungsima Chollakup, Rattanawadee Hedthong, Sujin Chumprasert, Nattaporn Khanonkon, Suteera Witayakran and Pathama Chatakanonda. (2023). "Influences of epoxidized natural rubber and fiber modification on injection molded-pulp/poly(lactic acid) biocomposites: Analysis of mechanical-thermal and weathering stability." **Industrial Crops and Products**, 201, 116909.

- [42] Seyed Ali Hosseini and Shabnam Babaei. (2016). "Graphene Oxide/Zinc Oxide (GO/ZnO) Nanocomposite as a Superior Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue (MB)-Process Modeling by Response Surface Methodology (RSM)." **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 28.
- [43] Rana Muhammad Nauman Javed, Amani Al-Othman, Muhammad Tawalbeh and Abdul Ghani Olabi. (2022). "Recent developments in graphene and graphene oxide materials for polymer electrolyte membrane fuel cells applications." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 168, 112836.
- [44] Elvin Aliyev, Volkan Filiz, Muntazim M. Khan, Young J. Lee, Clarissa Abetz and Volker Abetz. (2019). "Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris". **Nanomaterials**, 9(8),
- [45] Ali Ammar, Abdullah M. Al-Enizi, Mariam ALAli ALMaadeed and Alamgir Karim. (2016). "Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes." **Arabian Journal of Chemistry**, 9(2), 274-286.
- [46] Anthony Loeffen, Duncan E. Cree, Mina Sabzevari and Lee D. Wilson. (2021). "Effect of Graphene Oxide as a Reinforcement in a Bio-Epoxy Composite". **Journal of Composites Science**, 5(3), 1-19
- [47] Rahmat Hidayat, Sayekti Wahyuningsih and Ari Ramelan. (2020). "Simple synthesis of rGO (reduced graphene oxide) by thermal reduction of GO (graphene oxide)." **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 858, 012009.
- [48] Suparna Bhattacharyya, Dr Priya Banerjee, Sandipan Bhattacharya, Rishi Rathour, Subrata Majumder, Papita Das and Siddhartha Datta. (2018). "Comparative Assessment on the Removal of Ranitidine and Prednisolone Present In Solution Using Graphene Oxide (GO) Nanoplatelets." **Desalination and water treatment**, 132, 296.
- [49] Junpeng Tian, Cheng Yang, Jiping Yang and Sijia Hao. (2021). "The correlated effects of filler loading on the curing reaction and mechanical properties of graphene oxide reinforced epoxy nanocomposites." **Journal of Materials Science**, 56(5), 3723-3737.





ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	ปิยพันธ์ เพิ่มพูนธนาลาภ
วัน เดือน ปี เกิด	12 พฤศจิกายน 2540
สถานที่เกิด	โรงพยาบาลรวมแพทย์
วุฒิการศึกษา	ปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) ปีโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์
ที่อยู่ปัจจุบัน	637/113 ต. หนองปลิง อ. เมืองนครสวรรค์ จ. นครสวรรค์ 60000
รางวัลที่ได้รับ	- ได้รับทุนการศึกษาและทุนสำหรับนักศึกษาผู้ช่วยสอน จากภาควิชา วิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ใน ปีพ.ศ. 2564-2566 - ได้รับรางวัล best oral presentation ณ วันที่เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัย ระดับนานาชาติ ระหว่างวันที่ 29 พฤศจิกายน ถึง 2 ธันวาคม 2565 ในงาน ประชุม INTERNATIONAL CONFERENCE AND EXHIBITION ON SCIENCE, TECHNOLOGY AND ENGINEERING OF MATERIALS (ISTEM2022)

