

# รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และสมบัติของน้ำยางพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดยางพาราสำหรับประยุกต์ใช้เป็นกาว

Synthesis and Properties of Rubber Seed Oil based Polyurethane Latex for Adhesive Applications

คณะนักวิจัย

ดร. นิธินาถ แซ่ตั้ง

ดร.ชวณพิศ ขาวคง

ดร. อหุวัตติ แซ่ตั้ง

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประเภทพัฒนานักวิจัย  
ประจำปีงบประมาณ 2554 รหัสโครงการ SCI550104S

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)...การสังเคราะห์และสมบัติของน้ำยางพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดยางพารา  
สำหรับประยุกต์ใช้เป็นกาว

(ภาษาอังกฤษ)... Synthesis and Properties of Rubber Seed Oil based Polyurethane Latex for  
Adhesive Applications

คณะผู้วิจัย

ดร. นิธินาด แซ่ตั้ง หัวหน้าโครงการ

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ดร. ชวนพิศ ขาวคง ผู้ร่วมโครงการ

ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีวัสดุ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ดร. อนุวัติ แซ่ตั้ง ผู้ร่วมโครงการ

ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สารบัญ	3
สารบัญตาราง	5
สารบัญรูป	6
กิตติกรรมประกาศ	8
บทคัดย่อ	9
Abstract	10
1. บทนำ	11
2. วัตถุประสงค์ของโครงการ	12
3. การตรวจเอกสาร	13
4. วิธีการทดลอง	18
4.1 สารเคมี	18
4.2 อุปกรณ์	21
4.3 วิธีการวิจัย	25
4.3.1 ขั้นตอนการสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา	25
4.3.1.1 การสกัดน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพารา	25
4.3.1.2 การทำให้น้ำมันสกัดจากเนื้อในเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์	26
4.3.2 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นตอนเดียว	26
4.3.3 การสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคฟรีพอลิเมอร์	26
4.3.3.1 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	26
4.3.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	27
4.3.3.3 ศึกษาความแข็งแรงในการยึดติดของกาวน้ำยางพอลิยูรีเทน	28
4.3.4 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นสองขั้นตอน	28
4.3.5 การสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย	29
4.3.5.1 การตามจลศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ของการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน	29
4.3.5.2 ศึกษาอิทธิพลของดัชนีไอโซไซยานตในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน	29
4.3.5.3 ศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่ในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย	30

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
<u>4.3.5.4 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้และอุณหภูมิการเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทน</u>	30
<u>4.3.6 การวัดสมบัติพื้นฐานของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำยางพอลิยูรีเทน</u>	30
<u>4.3.6.1 วิธีการหาค่า Acid number</u>	30
<u>4.3.6.2 วิธีการหาค่า OH value</u>	31
<u>4.3.6.3 วิธีการหาค่า Iodine number</u>	31
<u>4.3.6.4 วิธีการปริมาณของแข็งในน้ำยาง (Total solid content, TSC)</u>	32
<u>4.3.6.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง FT-IR</u>	32
<u>4.3.6.6 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง NMR</u>	32
<u>4.3.6.7 การเตรียมชิ้นทดสอบการดึงลอก</u>	32
<u>4.3.8.8 วิธีการทดสอบการดึงลอกในแนว 180 องศา</u>	33
<b>5. ผลการทดลอง</b>	34
5.1 การสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา	34
5.2 การทำให้น้ำมันสกัดจากเนื้อในเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์	35
5.3 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นตอนเดียว	36
5.4 การสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคพรีพอลิเมอร์	41
5.4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	41
5.4.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมของพอลิออกทาการคาร์บอนกับน้ำมันเมล็ดยางพาราต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	43
5.4.3 ศึกษาความแข็งแรงในการยึดติดของกาวน้ำยางพอลิยูรีเทน	47
5.5 การสังเคราะห์น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบสองขั้นตอน	48
5.6 การสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย	51
5.6.1 ผลการติดตามจลนศาสตร์เคมีของการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน	51
5.6.2 ผลของดัชนีไอโซไซยานตและอุณหภูมิเซตตัวในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน	52
5.6.3 ผลของตัวขยายสายโซ่ ปริมาณกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้และอุณหภูมิเซตตัวในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน	53
<b>6. สรุปผลการทดลอง</b>	57
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	59
<b>ภาคผนวก</b>	61



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	คุณสมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพารา	13
2	กรดไขมันในน้ำมันเมล็ดยางพารา	13
3	สูตรกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่เสนอไว้ในสิทธิบัตร US5455293	17
4	สูตรที่ใช้ปริมาณ DMPA แตกต่างกันในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน	27
5	สูตรที่ใช้ปริมาณ DMPA แตกต่างกันในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน	27
6	สูตรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของดัชนีไอโซไซยานาตสำหรับการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย	29
7	สูตรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่สำหรับการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย	30
8	ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพาราที่สกัดได้	34
9	สมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบชั้นตอนเดียว	37
10	พีคหลักในสเปกตรัม IR ของน้ำมันเมล็ดยางพาราทั้งสามชนิด	40
11	อิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	42
12	อิทธิพลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออกอลทางการค้าต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	44
13	ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออกอลทางการค้าต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มยางที่ได้	46
14	ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออกอลทางการค้าต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา	47
15	สมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบสองชั้นตอน	50
16	ผลของดัชนีไอโซไซยานาต ปริมาณกาวที่ใช้และอุณหภูมิเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทนต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา	52
17	ผลของตัวขยายสายโซ่ ปริมาณกาวที่ใช้และอุณหภูมิเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทนต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา	54

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
1	สูตรโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา	14
2	การเกิดปฏิกิริยา Epoxidation ของน้ำมันเมล็ดยางพารา	14
3	การเกิดปฏิกิริยา Hydroxylation ของน้ำมันเมล็ดยางพารา	15
4	ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนระหว่างสารประกอบไดออลกับไดไอโซไซยาเนต	15
5	ลักษณะเมล็ดยางพารา	20
6	ลักษณะเนื้อในเมล็ดยางพาราลังกะเทาะเปลือกด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง	22
7	ลักษณะเครื่องบดเนื้อในเมล็ดยางพาราลังกะเทาะเปลือกออก	22
8	เครื่องบีบน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบมือหมุน	23
9	ชุดตัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา	24
10	ชุดสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน	24
11	ลักษณะชั้นทดสอบการดึงลอก (A) ขนาดของชั้นทดสอบและบริเวณที่ตากาว และ (B) ลักษณะการประกบชั้นทดสอบ	33
12	ลักษณะการจับชั้นทดสอบให้ทำมุมระหว่างชั้นทดสอบในแนว 180 องศา	33
13	ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันเมล็ดยาง; A) น้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ B) น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ และ C) น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง	36
14	ปฏิกิริยาการตัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา; (A) การเกิดกรดเปอร์ออกซี, (B) ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน และ (C) ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน	38
15	<sup>1</sup> H-NMR สเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม.	39
16	FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม.	41
17	ลักษณะโครงสร้างหมู่เกลือคาร์บอกซิเลตที่อยู่ในโครงสร้างของน้ำยางพอลิยูรีเทน	43
18	ตัวอย่างลักษณะแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากน้ำยางพอลิยูรีเทนที่อัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง (HRSO (OHV=280))	45
19	ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มยางที่ได้	46
20	ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา	48

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่		หน้า
21	ลักษณะน้ำมันเมล็ดยางพารา (A) น้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ (B) น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ (C) น้ำมันอืพอกไซค์จากเมล็ดยางพารา (D) น้ำมันไฮดรอกซีเลทจากเมล็ดยางพารา	49
22	ปฏิกิริยาการเตรียมน้ำมันไฮดรอกซีเลทจากเมล็ดยางพารา; (A) การทำปฏิกิริยาอืพอกซีเดชั่น (B) การทำปฏิกิริยามาโนลิซิส	49
23	<sup>1</sup> H-NMR spectra (ก) น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ (ข) น้ำมันอืพอกไซค์จากเมล็ดยางพารา (Two step (1)) (ค) น้ำมันไฮดรอกซีเลทจากเมล็ดยางพารา (Two step (2))	50
24	FT-IR ของกาวพอลิยูรีเทนที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ	51
25	ผลของปริมาณดัชนีไอโซไซยานนตของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 1 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ	53
26	ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา โดยแปรปริมาณกาวพอลิยูรีเทน 1 กรัมและ 2 กรัม ที่อุณหภูมิการเซตตัว 30 °C	55
27	ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา โดยแปรปริมาณกาวพอลิยูรีเทน 1 กรัมและ 2 กรัม ที่อุณหภูมิการเซตตัว 70 °C	55
28	ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 1 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ	56
29	ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 2 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ	56

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือของ ผศ. ดร. อรสา ภัทรไพบุญชัย อาจารย์ที่ปรึกษางาน โครงการวิจัย ซึ่งท่านได้ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการทำวิจัย อีกทั้งยังช่วยแก้ปัญหาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานอีกด้วย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบพระคุณครูอาจารย์ทุกท่านที่ทุกท่านที่อบรม บ่มเพาะ ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ รวมถึงบิดามารดาและสมาชิกในครอบครัวทุกคน ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนทุกการตัดสินใจให้ผู้วิจัยเสมอมา

คณะผู้วิจัย

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราเป็นพอลิเอสเตอร์ โดยใช้เทคนิคแบบขั้นตอนเดียว และเทคนิคแบบสองขั้นตอน เพื่อใช้สำหรับการเตรียมกาวพอลิยูรีเทน โดยเทคนิคแบบขั้นตอนเดียวจะผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและ ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเป็นเวลา 4 ชม. และ 8 ชม. มีค่า OH Value เป็น 140 และ 280 mgKOH/g ตามลำดับ แต่เทคนิคนี้ยังคงเหลือหมู่อีพอกไซด์ เมื่อพิสูจน์โครงสร้างที่ได้ด้วย FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR ส่วนเทคนิคแบบสองขั้นตอน โดยเตรียมเป็นน้ำมันอีพอกซิเดชันในขั้นแรก และขั้นตอนที่สองทำการเปิดวงแหวนอีพอกไซด์เป็นหมู่ไฮดรอกซิลตามลำดับ มีค่า OH value เท่ากับ 130 mgKOH/g โดยเทคนิคนี้สามารถเปิดวงแหวนหมู่อีพอกไซด์ได้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้หมด

ในการสังเคราะห์กาวน้ำยางพอลิยูรีเทนเตรียมได้จากน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ดัดแปลงจากเทคนิคแบบขั้นตอนเดียวร่วมกับเฮกซะเมทิลีน ไดไอโซไซยานเนต และกรด ไดเมทิลอลโทโรพีนิกทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ โดยได้ศึกษาอัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ดัดแปลงกับพอลิเอสเตอร์ทางการค้า ที่อัตราส่วน 1: 0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6 และ 0.3:0.7 โดยโมล สูตรกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ดีที่สุดคือที่อัตราส่วนน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ดัดแปลงกับพอลิเอสเตอร์ทางการค้า (1:0 โดยโมล) การใช้ น้ำมันเมล็ดยางพาราที่ดัดแปลงเพียงอย่างเดียว สามารถยึดติดหนังสังเคราะห์ได้ดีที่สุด นอกจากนี้มีการศึกษาการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนในรูปแบบสารละลายโดยใช้สารตั้งต้นจากน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ดัดแปลงจากเทคนิคแบบสองขั้นตอนร่วมกับโทลูอีน ไดไอโซไซยานเนต และใช้ 1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารขยายสายโซ่ เพื่อเป็นกาวสำหรับติดหนังสังเคราะห์ โดยได้ทำการศึกษาปริมาณดัชนีไอโซไซยานเนต ปริมาณสารขยายสายโซ่และอุณหภูมิการเซตตัวของกาว จากผลการศึกษาพบว่าปริมาณดัชนีไอโซไซยานเนต หรือสารขยายสายโซ่ที่เพิ่มขึ้น ที่อุณหภูมิการเซตตัว 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ให้ความต้านทานต่อการลอกเพิ่มสูงขึ้น

## Abstract

In this research, rubber seed oil (RSO) was modified *via* epoxidation and hydroxylation together in one step and two steps used as polyol for preparing to polyurethane adhesive. For the one step technique, the modified-RSO (m-RSO) with various hydroxyl values at 140 and 280 mgKOH/g were obtained from the reaction time at 4 and 8 h, respectively. Their chemical structure of m-RSO was also studied by FT-IR and  $^1\text{H-NMR}$ . It was found that the epoxide groups had remaining in their structures. Whereas, the m-RSO from two steps technique was modified *via* epoxidation in the first step and open epoxide rings with methanol to be hydroxyl groups in the second step. The m-RSO was successfully prepared and had no epoxide groups remaining in their structures and gave hydroxyl values at 130 mgKOH/g.

The waterborne polyurethane adhesive based on m-RSO from one step was prepared with hexamethylene diisocyanate and dimethylol propionic acid used as emulsifier. The mole ratio of m-RSO and commercial polyol were studied at 1:0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6 and 0.3:0.7 by mol. The best formula of waterborne polyurethane adhesive was the ratio of m-RSO/commercial polyol (1:0) led to the highest adhesion properties on synthesis leather surface. In addition, the solution polyurethane adhesive based on m-RSO from two step was studied by preparing from toluene diisocyanates and 1,4-butanediol used as chain extender. The effects of NCO index and chain extender content in adhesive formulation as well as cure temperature were also studied on the peel strength properties. The results of polyurethane adhesive showed that the higher NCO index or chain extender content and the cure temperature of adhesive at 70 °C for 24 h gave the higher adhesive strength of substrate.

## 1. บทนำ

ประเทศไทยเป็นประเทศที่ปลูกและส่งออกยางพารามากที่สุดในโลกมาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2534 จนกระทั่งปัจจุบัน โดยมีพื้นที่เพาะปลูกครอบคลุมทั้งประเทศทั้งสี่ภาค มีเนื้อที่ประมาณกว่า 16.9 ล้านไร่ในปี พ.ศ. 2553 (สถาบันวิจัยยาง, 2553) ยางธรรมชาติส่วนใหญ่ของไทยส่งออกในรูปวัตถุดิบ เช่น ยางแผ่น น้ำยางรวมทั้งไม้ยางพาราแปรรูป สร้างรายได้ให้กับเกษตรกร ชาวสวน ตลอดจนจนถึงอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องอย่างมากมาย แต่อย่างไรก็ตามเกษตรกรสวนยางและผู้มีส่วนเกี่ยวข้องส่วนใหญ่มักมุ่งให้ความสำคัญไปที่น้ำยางดิบและไม้ยางพาราเป็นหลัก แต่สำหรับเมล็ดยางพารานั้นกลับถูกมองข้ามไปอย่างน่าเสียดาย จากข้อมูลของสถาบันวิจัยยาง กรมวิชาการเกษตรพบว่า สายพันธุ์ของต้นยางพาราที่นิยมปลูกกันในเวลานี้ให้ลูกยางประมาณ 10 กิโลกรัมต่อไร่ (วิทยาและสุขสันต์, 2550) และจากข้อมูลการปลูกข้างต้น ประเมินการว่าปริมาณเมล็ดยางพาราที่ได้ในแต่ละปี ประมาณ 169,000 ตัน ซึ่งเป็นปริมาณที่มากในแต่ละปี ปกติแล้วเมล็ดยางจะหล่นปีละหนึ่งครั้ง นานประมาณ 3 เดือน และระยะการหล่นนั้นจะแตกต่างกันไปตามสภาพท้องที่แต่ละจังหวัด คือ

1. จังหวัดชายฝั่งทะเลตะวันออก เช่น จ.สงขลา พัทลุง ยะลา ปัตตานี นราธิวาส นครศรีธรรมราช สุราษฎร์ธานีและชุมพร เมล็ดยางจะหล่นราวเดือนสิงหาคม
2. จังหวัดทางชายฝั่งตะวันตก เช่น สตูล ตรัง กระบี่ พังงา ภูเก็ต เมล็ดยางจะหล่นราวเดือนสิงหาคม ถึง กันยายน
3. จังหวัดภาคตะวันออก เช่น ระยอง จันทบุรี และตราด เมล็ดยางจะหล่นราวเดือนกรกฎาคม ถึง สิงหาคม

การใช้ประโยชน์จากเมล็ดยางพารา ส่วนใหญ่จะนำมาใช้ในการเพาะเป็นกล้ายาง ซึ่งต้องนำไปเพาะปลูกทันทีหลังเมล็ดหล่น เนื่องจากเมล็ดยางใหม่จะมีเปอร์เซ็นต์ความงอกประมาณ 80-90% และเปอร์เซ็นต์ความงอกจะลดลงทุกวัน ถ้าเก็บเมล็ดยางไว้นานเกิน 10 วัน เปอร์เซ็นต์ความงอกจะลดลงเหลือประมาณ 40-50% ซึ่งไม่เหมาะที่นำมาไปปลูกเพราะจะทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย (ศุภมิตร, 2547) ดังนั้นเมล็ดยางพาราที่เก็บไว้นาน หรือหล่นนานกว่า 10 วัน จะถูกทิ้งไว้โดยไม่มีความคุ้มค่า อีกทั้งเมล็ดยางพาราไม่นิยมมาบริโภคจึงไม่ได้รับความนิยมนำมาใช้ให้เกิดประโยชน์ ซึ่งงานวิจัยนี้จะใช้เมล็ดยางพาราที่เหลือจากเพาะปลูกรวมถึงเมล็ดเสียจากการเพาะปลูกมาใช้ในงานวิจัย และผู้วิจัยตั้งสมมติฐานไว้ว่า หากมีปริมาณเมล็ดยางเหลือใช้จากการเพาะปลูกเพียง 10-20% จากเมล็ดยางที่ประมาณการไว้ 169,000 ตัน คิดเป็นปริมาณ 16,900-33,800 ตันซึ่งมีปริมาณมากเพียงพอต่อการสกัดน้ำมันจากเมล็ดยางพารา

อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยที่นำน้ำมันเมล็ดยางพาราไปใช้เป็นสารช่วยการแปรรูปทั้งในยางคอมพาวนด์และในพลาสติกพีวีซี (Nandan, *et al.*, 1999, Okieimen and Ebhoaye, 1993, Balköse, *et al.*, 2008) และมีการนำไปศึกษาเพื่อผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล (Ikwagwu, *et al.*, 2000, Ramadhas, *et al.*, 2005, Melvin Jose, *et al.*, 2011) จากการศึกษาพบว่า โครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารามีความไม่อิ่มตัวอยู่สูงถึงกว่า

80 % (วิทยาและสุขสันต์, 2550; Okieimen, *et al.*, 2005, Aigbodion and Pillai, 2001) จึงเหมาะที่จะทำการ  
ดัดแปลงด้วยวิธีทางเคมีเพื่อเตรียมเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิเมอร์ชนิดใหม่จากวัสดุธรรมชาติ โดย  
ผ่านพันธะคู่ดังกล่าว (Okieimen, *et al.*, 2005, Ikhuoria, *et al.*, 2007, Ikhuoria, *et al.*, 2005, Bakare, *et al.*,  
2008)

น้ำยางพอลิยูรีเทนเป็นพอลิยูรีเทนที่กระจายตัวอยู่ในตัวกลางที่เป็นน้ำ มีข้อดีคือมีตัวกลางที่เป็นน้ำทำ  
ให้มีความปลอดภัยต่อผู้ใช้ ไม่วิไฟ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย สามารถประยุกต์ใช้ได้ในงานหลาย  
ประเภท เช่น กาว สารเคลือบผิว ฟิล์มป้องกันการสึกหรอ เป็นต้น พอลิยูรีเทนโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้  
จากสารประกอบไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก ร่วมกับสารไดไอโซไซยานเนต เป็นที่ทราบกันว่า สารตั้งต้น  
ดังกล่าวโดยเฉพาะสารประกอบไดออล ที่เตรียมจากอุตสาหกรรม ปิโตรเคมี ซึ่งมีแนวโน้มจะหมดไปใน  
อนาคตอันใกล้ และราคาที่จะเพิ่มสูงขึ้น รวมทั้งมีปัญหากับสิ่งแวดล้อมในกระบวนการผลิต

ดังนั้นจึงความพยายามที่วิจัยเพื่อหาสารตั้งต้นจากแหล่งอื่น ๆ มาทดแทนสารประกอบดังกล่าว  
โดยเฉพาะกลุ่มของน้ำมันพืช ที่มีข้อดีที่เป็นแหล่งผลิตที่ไม่หมดไป และมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมใน  
กระบวนการผลิต ซึ่งมีงานวิจัยอย่างมากมายในช่วงที่ผ่านมาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน (Kundu  
and Larock, 2005; Velayutham, *et al.*, 2009; Corcuera, *et al.*, 2010) เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันลินสีด  
(Linseed oil) น้ำมันปาล์ม น้ำมันละหุ่ง เป็นต้น แต่มีข้อกังวลเกี่ยวกับน้ำมันพืชเหล่านี้ คือน้ำมันพืชเหล่านี้  
เป็นน้ำมันพืชหลักที่ใช้ในการอุปโภค บริโภค เป็นหลัก และยังเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลใน  
ปัจจุบันอย่างแพร่หลายอีกด้วย อาจจะทำให้เกิดภาวะการแย่งวัตถุดิบกันในอนาคตได้ ส่งผลให้ราคามี  
แนวโน้มสูงขึ้นเช่นกัน ดังนั้นการเลือกใช้แหล่งน้ำมันพืชที่ไม่นำมาอุปโภคบริโภคอย่างน้ำมันเมล็ดขางพารา  
น่าจะเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถแก้ปัญหาดังกล่าวได้อย่างหนึ่ง

จากคุณสมบัติโดดเด่นที่มีอยู่ในน้ำมันเมล็ดขางพาราดังกล่าว ผู้วิจัยจึงมีความสนใจนำเมล็ดขางพารา  
มาสกัดเป็นน้ำมันเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนทดแทนสารประกอบไดออลที่เตรียม  
จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี หรือน้ำมันที่ใช้จากการอุปโภคบริโภคซึ่งเป็นการเพิ่มมูลค่าของเมล็ดขางพาราที่  
ร่วงหล่นหรือเหลือใช้จากการเพาะปลูกมาใช้ประโยชน์ อีกทั้งยังไม่มีรายงานการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน  
จากน้ำมันเมล็ดขางพารา จึงเป็นการพัฒนานวัตกรรมใหม่จากการใช้ประโยชน์จากเมล็ดขางพาราที่เหลือทิ้ง

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 2.1 สามารถสกัดน้ำมันจากเมล็ดขางพาราเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น
- 2.2 สามารถสังเคราะห์และทราบถึงสมบัติของน้ำยางพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดขางพารา
- 2.3 สามารถประยุกต์ใช้น้ำยางพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดขางพาราเป็นกาวติดหนัง
- 2.4 เพิ่มมูลค่าและใช้ประโยชน์ของของเหลือจากผลผลิตของต้นขางพารา (เมล็ดขางพารา)



### 3. การตรวจเอกสาร

ในงานวิจัยนี้จะนำน้ำมันเมล็ดยางพารา (Rubber seed oil) มาเตรียมเป็นพอลิโออล ซึ่งน้ำมันเมล็ดยางพาราเป็นน้ำมันที่ได้จากเมล็ดยางพาราพวกฮีเวียบราซิเลียนซิส (*Hevea brasiliensis*) ที่มีพื้นที่เพาะปลูกทั่วประเทศไทย และภาคใต้เป็นแหล่งปลูกแหล่งใหญ่ของประเทศ เมล็ดยางพารามีสีน้ำตาลลายขาวคล้ายสีของเมล็ดละหุ่ง ยาวประมาณ 2-2.5 เซนติเมตร กว้างประมาณ 1.5-2.5 เซนติเมตร หนัก ประมาณ 3-6 กรัม เมื่อนำเมล็ดยางพารามาสกัดเอาน้ำมันพบว่าในน้ำมันเมล็ดยางพารามีกรดไขมันหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ ดังนี้ Palmitic acid 10.2%, Stearic acid 8.7%, Oleic acid 24.6%, Linoleic acid 39.6% และ Linolenic acid 16.3% (Ramadhas, *et al.*, 2005)

น้ำมันเมล็ดยางพาราเป็นน้ำมันพืชชนิดหนึ่ง มีสีเหลืองอ่อน ที่มีสมบัติเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ มีสมบัติดังแสดงในตารางที่ 1 น้ำมันเมล็ดยางพาราเกิดจากเอสเทอร์ระหว่างกรดไขมันกับกลีเซอริน (Glycerine) ที่เรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) อีกทั้งเป็นน้ำมันที่มีเอนไซม์ 2 ชนิด คือ Cyanogenetic glucoside และ Lipolytic enzyme ทำให้น้ำมันมีปริมาณกรดสูงขึ้นเรื่อย ๆ เมื่อเก็บไว้นานคุณภาพของน้ำมันไม่คงที่ จึงไม่เหมาะในการใช้บริโภค (สุภายิต, 2547) ซึ่งกรดไขมันที่พบได้ในน้ำมันเมล็ดยางพาราดังแสดงในตารางที่ 2

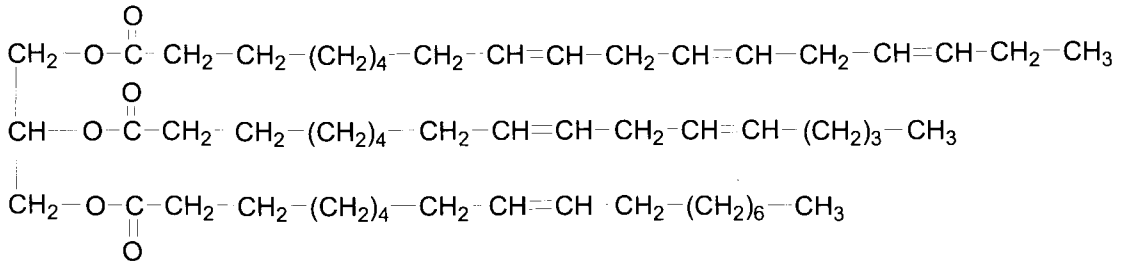
ตารางที่ 1 คุณสมบัติน้ำมันเมล็ดยางพารา (สุภายิต, 2547)

สมบัติ	น้ำมันเมล็ดยางพารา
สถานะทางกายภาพที่ 30 °C	ของเหลว
สี (Lovinbond tintometer)	22R, 23.2Y
ค่าความถ่วงจำเพาะ (30 °C)	0.916
ค่าความเป็นกรด [mg KOH/g]	43.62
กรดไขมันอิสระ	21.4
Saponification value [mg KOH/g]	202.9
ค่าไอโอดีน [g I <sub>2</sub> /100 g]	136.2

ตารางที่ 2 กรดไขมันในน้ำมันเมล็ดยางพารา (Okieimen, *et al.*, 2005)

จำนวนคาร์บอนอะตอม / พันธะคู่	กรดไขมัน	น้ำมันเมล็ดยางพารา
C16:0	Palmitic acid	17.51
C18:0	Stearic acid	4.82
C18:1	Oleic acid	25.33
C18:2	Linoleic acid	37.50
C18:3	Linolenic acid	14.21
Other		0.63
Total		100.00

สูตรโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราดังแสดงในรูปที่ 1 เสนอโดย Okieimen *et.al.*, 2005 พบว่า โครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารามีความเป็นไปได้มากที่จะทำการตัดแปลงโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพาราโดยผ่านโดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮดรอกซิเลชัน เพื่อให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) ขึ้นในโครงสร้าง ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว จะเกิดปฏิกิริยากับไดไฮโดรเพอร์ออกไซด์ในกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน

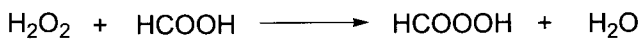


รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา (Okieimen, *et al.*, 2005)

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการตัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราโดยมีวิธีการดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Epoxidation) คือการเปลี่ยนพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอีพอกซี (Epoxy functional group) จากสูตรโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา พบว่า ความไม่อิ่มตัวของกรดโอเลอิก โลโนเลอิก และไลโนเลนิกมีอยู่จำนวนมากในโครงสร้าง การทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเปลี่ยนพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในไตรกลีเซอไรด์ ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอีพอกซีโดยอาศัยกระบวนการ คือ นำน้ำมันซึ่งมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide) และมีกรดฟอร์มิก (Formic acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันอีพอกซีตรงพันธะคู่ ดังรูปที่ 2

Formation of peroxyacid



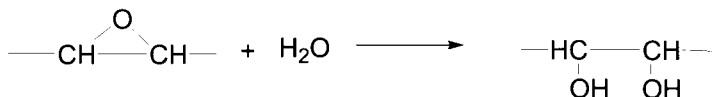
Epoxidation



รูปที่ 2 การเกิดปฏิกิริยา Epoxidation ของน้ำมันเมล็ดยางพารา (Okieimen, *et al.*, 2005)

2. ปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน (Hydroxylation) คือ การทำปฏิกิริยาบริเวณหมู่ฟังก์ชันอีพอกซี โดยการเปิดวง ซึ่งจะเกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) ดังรูปที่ 3

### Hydroxylation

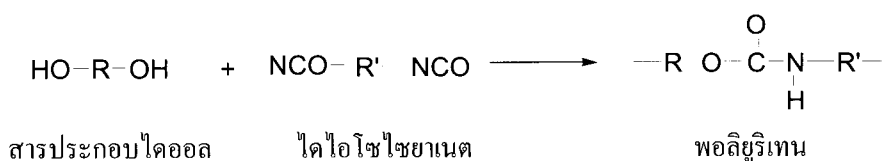


**รูปที่ 3** การเกิดปฏิกิริยา Hydroxylation ของน้ำมันเมล็ดยางพารา (Okieimen, *et al.*, 2005)

จากการตัดแปลงโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพาราข้างต้น จึงทำให้สามารถทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้น ทำให้ได้สารตั้งต้นที่พร้อมในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนต่อไป

พอลิยูรีเทน เป็นพอลิเมอร์ที่น่าสนใจมากที่สุดตัวหนึ่ง ที่สามารถใช้งานในหลากหลายรูปแบบทั้งในรูปแบบของยาง โฟม เทอร์โมพลาสติก เส้นใย รวมทั้งน้ำยาง การประยุกต์ใช้งานในการเคลือบ กาว อุปกรณ์ทางการแพทย์ ยานยนต์ ตัวประสาน ผนัง รองเท้า เป็นต้น น้ำยางพอลิยูรีเทนก็เป็นรูปแบบหนึ่งที่มีความสำคัญมากขึ้นเรื่อย ๆ เนื่องจากมีตัวกลางเป็นน้ำซึ่งมีความปลอดภัยต่อสุขภาพของผู้ใช้ ไม่วางไฟ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย มักจะใช้ในเป็นกาว สารเคลือบผิว ตัวประสาน เป็นต้น

โดยทั่วไป พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากสารสองกลุ่มหลักได้แก่ สารประกอบไดออล และไดไอโซไซยาเนต เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบ step growth (wood, 1990) ดังแสดงในรูปที่ 4



**รูปที่ 4** ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนระหว่างสารประกอบไดออลกับไดไอโซไซยาเนต

สำหรับกระบวนการผลิตน้ำยางพอลิยูรีเทนมีมากกว่า 50 ปีที่ผ่านมาแล้ว (Dieterich, 1981) มีการพัฒนาวิธีการผลิตหลายวิธีเพื่อให้ได้น้ำยางพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยหลักที่สำคัญคือ ขั้นแรกจะเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไดไอโซไซยาเนตที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยทั่วไปจะเตรียมอยู่ในรูปพรีพอลิเมอร์ ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไดออลกับจำนวนโมลที่มากเกินไปของไดไอโซไซยาเนตที่เหมาะสม จากนั้นทำให้พรีพอลิเมอร์มีความสามารถในการกระจายตัวในน้ำ โดยจะใช้สัดส่วนเพียงเล็กน้อยของอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ที่เหมาะสม เพื่อให้พรีพอลิเมอร์มีสมบัติเป็นสารไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) อย่างเพียงพอในโครงสร้าง ทำให้พรีพอลิเมอร์สามารถกระจายในน้ำได้อย่างเสถียร และขั้นต่อไปคือ ขั้นที่ทำให้พอลิยูรีเทนมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นโดยใช้สารขยายสายโซ่ (Chain Extender) โดยปกติจะใช้สารในกลุ่มของเอมีน สมบัติเด่นของน้ำยางพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แต่ความหนืดต่ำ

เนื่องจากมีตัวกลางเป็นน้ำแล้ว ยังมีสมบัติการยึดติดดี มีความยืดหยุ่น และสามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำได้ดี ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะการประยุกต์ใช้เป็นการเคลือบวัสดุผิว เช่น ในงานไม้ หรือหนัง ทดแทนการใช้กาวประเภทที่ใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวกลาง ที่ไวไฟ เช่น เบนซิน โทลูอิน ปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นต้น หรือกาวที่มีความเป็นพิษ เช่น กาวยูเรีย ฟอรัมัลดีไฮด์ ซึ่งมีความเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ใช้ และเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม

Okieimen *et al.* (2005) ทำการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพาราโดยการทำปฏิกิริยาอิพอกซิเดชันและไฮดรอกซิเลชัน เพื่อเพิ่มหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ในการทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานาตของกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน พบว่าการดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพาราให้มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล และยังทำให้น้ำมันที่ได้มีความทนทานต่อการถูกออกซิเดชันและทนความร้อนเพิ่มขึ้น โดยจากการทดลองสามารถทนความร้อนได้ถึง 80 °C

Lu and Larock (2008) ดัดแปลงโครงสร้างของน้ำมันถั่วเหลืองให้มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล เพื่อใช้ทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตเพื่อเตรียมเป็นน้ำยางพอลิยูรีเทน โดยดัดแปลงโครงสร้างของน้ำมันถั่วเหลืองโดยการทำอิพอกซิเดชัน เพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันอิพอกซิ จากนั้นใช้เมทานอลในการเปิดวงอิพอกไซด์ จะได้หมู่ไฮดรอกซิลเกิดขึ้น จากการทดลองพบว่าน้ำมันถั่วเหลืองที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลมากทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตได้ดี และเกิดเป็นพอลิยูรีเทนที่มีความแข็งแรงสูง มีค่าโมดูลัสสูง มีสมบัติเชิงกลที่ดี ความหนาแน่นการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้น มีปริมาณส่วนแข็ง (Hard-segment) มากขึ้น ทนทานต่อความร้อนมากขึ้นเช่นกัน

Bakare, *et al.*, 2008 นำน้ำมันเมล็ดยางพาราไปทำเป็นแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน โดยใช้ Toluene diisocyanate (TDI) และ Hexamethylene diisocyanate (HMDI) และใช้น้ำมันเมล็ดยางพาราเป็นพอลิออล จากการทดลองพบว่าชนิดและปริมาณของไอโซไซยานาตมีผลต่อสมบัติของแผ่นฟิล์ม ปริมาณ isocyanate index ที่ 1.50 ทำให้ได้แผ่นฟิล์มที่แข็งแรงมากที่สุดและการใช้ HMDI เป็น isocyanate ทำให้ปริมาณ crosslink density สูงกว่าการใช้ TDI อีกด้วย

Somani, *et al.*, 2003 สังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนโดยใช้น้ำมันละหุ่งเป็นสารตั้งต้น ที่ใช้ เมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone, MEK) เป็นตัวทำละลาย เพื่อใช้ประยุกต์ในงานไม้ พบว่าที่สัดส่วนของน้ำมันละหุ่งกับอโรมาติกไดไอโซไซยานาต (OH/NCO) เท่ากับ 1.3 และน้ำมันละหุ่งที่มี Hydroxyl value เท่ากับ 300 mgKOH/g ให้ความแข็งแรงของกาวแบบเหนียวสูงที่สุดเมื่อเทียบกับกาวที่ใช้ น้ำมันละหุ่งที่มี Hydroxyl value เท่ากับ 265 และ 249 ตามลำดับ และสูงกว่ากาวติดไม้ทั่วไปทางการค้า

Rahman and Kim, 2006 เตรียมกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนโดยใช้ พอลิอีเทอร์ทางการค้าเป็นสารตั้งต้น โดยศึกษาผลของปริมาณสารช่วยกระจายตัวในน้ำ (Dispersing agent, 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid, DMPA) ต่อความแข็งแรงในการยึดติดแบบลอก (Peel strength) พบว่าที่ปริมาณ DMPA 24.02 mol% มีความแข็งแรงของกาวสูงกว่าที่ปริมาณ DMPA 22.05, 17.03 และ 13.78 mol% ตามลำดับ

US6573354 (Petrovic *et al.*, 2003) เป็นสิทธิบัตรที่ศึกษากระบวนการเตรียมพอลิออกไซด์จากน้ำมันพืช กล่าวโดยสรุปคือใช้กรดเปอร์ออกซิกกับน้ำมันพืช เพื่อตัดแปลงโมเลกุลน้ำมันพืชให้มีโครงสร้างอิพอกไซด์เกิดขึ้น เรียกน้ำมันพืชนี้ว่า น้ำมันอิพอกไซด์ หลังจากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ น้ำและตัวเร่ง ในที่นี้ใช้กรดฟลูออโรบอริก (Fluoroboric acid, HBF<sub>4</sub>) ทำให้ได้พอลิออกไซด์จากน้ำมันพืชดังกล่าว เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูริเทนต่อไป น้ำมันพืชที่ใช้ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันข้าวโพด น้ำมันโอลิว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันปาล์ม น้ำมันลินซีด น้ำมันเรพซีด (Rapeseed oil) น้ำมันตัง (Tung oil)

WO2011/047369 (Larock and Lu, 2011) เป็นสิทธิบัตรที่เตรียมน้ำมันถั่วเหลืองตัดแปลงให้มีหมู่อิพอกไซด์ และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเฉลี่ย 2.4 หรือมากกว่า หลังจากนั้นจึงนำไปเตรียมน้ำยางพอลิยูริเทน โดยทำปฏิกิริยาไอโซไซยานต และสารช่วยกระจายตัว มีทั้งพวกที่เป็น แอนไออนิก แคตไออนิก หรือทั้งสองแบบ (Amphoterics emulsifier) ซึ่งสารกระจายตัวเหล่านี้สามารถทำให้พอลิยูริเทนกระจายตัวในน้ำได้น้ำยางที่เตรียมได้ มีความเสถียร และมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ แผ่นฟิล์มที่ได้มีลักษณะนุ่ม ไปจนกระทั่งแข็งแบบพลาสติก มีสมบัติเชิงกล และสมบัติความเสถียรต่อความร้อนดี

US5455293 (Wood and Burchett, 1995) เป็นสิทธิบัตรที่เตรียมกาวน้ำยางพอลิยูริเทนเอนกประสงค์ โดยเฉพาะเป็นกาวที่เหมาะสมกับการติด ซ่อมแซมพื้นทุกชนิด และสามารถเพิ่มความแข็งแรงให้กับกาวโดยการเพิ่มสารเชื่อมโยง สูตรกาวที่ใช้ดังแสดงในตารางที่ 3 นอกจากนี้กาวดังกล่าวยังสามารถเก็บไว้ได้นาน ไม่มีตัวทำละลาย และสารระเหยต่ำมาก ทำให้เป็นประโยชน์กับสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะในที่ที่ไม่มีอากาศถ่ายเท นอกจากนี้ตัวกาวยังมี green tack ดีเยี่ยม และเนื้อกาวมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาผ่านไป 2-3 ชั่วโมง และจะมีความแข็งแรงที่สุดใน 8-10 ชั่วโมง

ตารางที่ 3 สูตรกาวน้ำยางพอลิยูริเทนที่เสนอไว้ในสิทธิบัตร US5455293

สารเคมี	ปริมาณ (phr)
Polyester-polyurethane latex	80-100
Polymer latex modifiers (such as acrylics, Styrene-butadiene, Carboxylated styrene-butadiene Nitriles, Neoprene, Ethylene vinyl acetones)	0-20
Inter filler additives (Kaolins, Calcium Carbohydats, Barium sulfates, Silicate spheres, Ground reprocessed rubber, Cellulose, Synthetic fiber (reclaim))	0-160
Plasticizer/Extender modifiers (Parafinics, Naphthenics, Phthalates)	0-15
Rosin acid ester	25-70
Polyacrylate (thickener)	1-5
Water (Adjustment for solid)	50-70
Polyisocyanate cross-likers (Aliphatic polyisocyanate crossliker)	2-10

#### 4. วิธีการทดลอง

##### 4.1 สารเคมี

4.1.1 กรดไดเมทิลอลโพรพิโอนิก (Dimethylol propionic acid, DMPA) หรือ 2,2-บิส(ไฮดรอกซีเมทิล)โพรพิโอนิก แอซิด (2,2-Bis(Hydroxymethyl) propionic acid) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 134.13 g/mol จุดหลอมเหลว 189.5 °C CAS No. 4767-03-7 คือ ผลิตโดยบริษัท Aldrich Chemistry ประเทศเยอรมัน ใช้ทำหน้าที่เป็นอิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) ในการเตรียมน้ำยาพอลิยูรีเทน

4.1.2 กรดฟอร์มิก (Formic acid, HCOOH) ความบริสุทธิ์ 99% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่นเปรี้ยว มีน้ำหนักโมเลกุล 46.03 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 1.22 จุดเดือด 100.8 °C จุดหลอมเหลว 8.4°C CAS No. 64-18-6 ผลิตจากบริษัท Ajax Finechem ประเทศออสเตรเลีย ใช้ทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxidation) ของน้ำมันเมล็ดยางพารา

4.1.3 เกลือบริสุทธิ์ (Sodium chloride, NaCl) มีความบริสุทธิ์ 99.99% มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว เป็นเม็ดร่วน มีความชื้นต่ำ น้ำหนักโมเลกุล 58.44 g/mol บริษัทที่ผลิต อุตสาหกรรมเกลือบริสุทธิ์ จำกัด ประเทศไทย ใช้เพื่อล้างกำจัดกรดที่เกิดขึ้นในน้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากทำการดัดแปลงโครงสร้าง

4.1.4 คลอโรฟอร์ม (Chloroform-d) มีความบริสุทธิ์ 99.8 % น้ำหนักโมเลกุล 120.39 g/mol จุดเดือด 60.9 °C ความถ่วงจำเพาะ 1.5 จุดหลอมเหลว -64°C CAS No. 865-49-6 ผลิตจากบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกาใช้เป็นตัวทำละลายน้ำมันเมล็ดยางพาราเพื่อเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค NMR ลักษณะเป็นของเหลวใส

4.1.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ 97% (Sodium hydroxide , NaOH) ความบริสุทธิ์ 97% ลักษณะเป็นของแข็งสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 40.00 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 2.13 จุดหลอมเหลว 318 °C CAS No. 1310-73-2 บริษัทที่ผลิต Labscan Asia Co., Ltd. ประเทศสาธารณรัฐไอร์แลนด์ ใช้เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระในกระบวนการสกัดน้ำมันเมล็ดยางพาราให้บริสุทธิ์

4.1.6 โซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate , NaHCO<sub>3</sub>) มีลักษณะเป็นผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 84.01 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 2.20 จุดหลอมเหลว 50°C CAS No. 144-55-8 บริษัทที่ผลิต Ajax Finechem Pty Ltd ประเทศออสเตรเลีย ใช้เพื่อปรับให้น้ำมันเมล็ดยางพาราหลังจากทำการดัดแปลงโครงสร้างให้มีฤทธิ์เป็นกลาง (pH~7)

4.1.7 ไซโคลเฮกเซน (Cyclohexane) มีความบริสุทธิ์ 99.0% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีน้ำหนักโมเลกุล 84.16 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 0.779 จุดเดือด 80.7 °C จุดหลอมเหลว 6.47°C CAS No. 110-82-7 ผลิตจากบริษัท RCI Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์

4.1.8 ไดบิวทิลทิน ไดลอว์เรต (Dibutyltin dilaurate,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$ ) ความบริสุทธิ์ 95% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 631.56 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 1.066 CAS No. 77-58-7บริษัทที่ผลิต Sigma-Aldrich, Co., Ltd ประเทศอังกฤษ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

4.1.9 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 72.11 g/mol จุดเดือด  $67 \pm 1$  °C ความหนาแน่น 0.887-0.889 g/cm<sup>3</sup> บริษัทที่ผลิต Jiangsu Yonghua Fine Chemistry Co., Ltd. ประเทศจีน

4.1.10 ไตรเอทิลลามีน (Triethylamine (TEA),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ) ความบริสุทธิ์  $\geq 98\%$  มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 101.19 g/mol ความหนาแน่น 0.726 g/cm<sup>3</sup> จุดเดือด 86-89 °C CAS No. 121-44-8บริษัทที่ผลิต Sigma-Aldrich Chemie GmbH ประเทศเยอรมนี

4.1.11 โทลูอีน (Toluene,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 92.14 g/mol จุดหลอมเหลว -95 °C จุดเดือด 110.6 °C ความหนาแน่น 0.865-0.869 g/cm<sup>3</sup> บริษัทที่ผลิต Guangzhou Jinhua Chemical Reagent Co.,Ltd. ประเทศจีน

4.1.12 โทลูอีน-2,4-ไดไอโซไซยานेट (Toluene- 2,4-diisocyanate,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ ) ความบริสุทธิ์ 95% เป็นไดไอโซไซยานेटที่มีโครงสร้างแบบวงอะโรมาติก มีชื่อทางเคมีว่า 2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene มีลักษณะเป็นของเหลวไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 174.16 g/mol จุดหลอมเหลว 20 °C จุดเดือด 124-126 °C/18 mmHg ความหนาแน่น 1.21 g/cm<sup>3</sup> จุดวาบไฟ 132 °C CAS No. 584-84-9 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich Chemie GmbH ประเทศเยอรมันนี ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

4.1.13 1, 4 บิวเทนไดออล (1,4 Butanediol) มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 90.12 g/mol ความถ่วงจำเพาะ 1.014 จุดเดือด 120-122 °C จุดหลอมเหลว 20.1°C CAS No. 110-63-4 ผลิตจากบริษัท Fluka Chemie ประเทศสวิสเซอร์แลนด์ ใช้เป็นสารขยายสายโซ่โมเลกุล (Chain extender) ในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

4.1.14 พอลิอีเทอร์พอลิโออล (Polyether polyol) เป็น Polypropylene oxide-ethylene oxide polyether polyol ชนิด Lupranol 2025SG ชื่อทางการค้าคือ Polyol 3003 มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด ใส ไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 3000 g/mol มีค่า OH number 56 mg KOH/g ปริมาณความชื้นไม่เกิน 0.05 % Acid ค่าความหนืดที่ 20 °C เท่ากับ 600 mPa.s ความหนาแน่น 1.017 g/cm<sup>3</sup> Acid number 0.03 mg KOH/g จัดจำหน่ายโดยบริษัท BASF Asia Pte, Ltd. ประเทศสิงคโปร์

4.1.15 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) มีน้ำหนักโมเลกุล 56.106 g/mol มีความถ่วงจำเพาะ 2.044 จุดหลอมเหลว 360 °C จุดเดือด 1320 °C CAS No. 1310-58-3 ผลิตจากบริษัท RCI Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์ ใช้ในการไทเทรตน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง เพื่อวิเคราะห์หาค่า OH Value และ Acid number ของน้ำมันเมล็ดยางพารา

4.1.16 เมล็ดยางพารา (Rubber seed) เป็นเมล็ดที่ได้จากต้นยางพารามีรูปร่างกลมรี สีน้ำตาลขนาด 2-2.5 ซม. น้ำหนักประมาณ 3-4 กรัม เปลือกในเป็นเยื่อบาง ๆ สีขาวเนื้อในลักษณะนึ่ม สีขาว ดังแสดงในรูปที่ 5 เมล็ดยางพารารับซื้อจากชาวสวนยาง อ. สะเดา จ. สงขลา จำนวน 300 กก. ในช่วง ส.ค.-ธ.ค. 2554 ซึ่งเป็นช่วงที่เมล็ดยางพาราที่ร่วง โดยจะทำการสกัดน้ำมันจำนวนครั้งละ 150 กก. ต่อปี เป็นเวลา 2 ปี



รูปที่ 5 ลักษณะเมล็ดยางพารา

4.1.17 แมกนีเซียมซัลเฟต แอนไฮไดรต (Magnesium sulphate anhydrous,  $MgSO_4$ ) มีลักษณะเป็นผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 120.37 g/mol มีความถ่วงจำเพาะ 2.66 จุดหลอมเหลว 360 °C CAS No. 7487-88-9 ผลิต จากบริษัท QP Panreac ประเทศเยอรมัน ใช้เพื่อดูดน้ำและความชื้นออกจากราน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์และน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง

4.1.18 แมกนีเซียมซัลเฟต แอนไฮไดรต (Magnesium sulphate anhydrous,  $MgSO_4$ ) มีลักษณะเป็นผงสีขาว น้ำหนักโมเลกุล 120.37 g/mol มีความถ่วงจำเพาะ 2.66 จุดหลอมเหลว 360 °C CAS No. 7487-88-9 ผลิต จากบริษัท QP Panreac ประเทศเยอรมัน ใช้เพื่อดูดน้ำและความชื้นออกจากราน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์และน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง



4.1.19 เอทิล เมทิล คีโตน (Ethyl Methyl Ketone ,  $C_2H_5COCH_3$ ) มีความบริสุทธิ์ 95% มีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 72.11 g/mol ความหนาแน่น 0.80 g/cm<sup>3</sup> บริษัทที่ผลิต Ajax Finechem Pty Ltd ประเทศออสเตรเลีย

4.1.20 เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate) ความบริสุทธิ์ 99.8% มีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุล 88.11g/mol จุดเดือด 77°C ความถ่วงจำเพาะ 0.90 จุดหลอมเหลว -83°C CAS NO. คือ 141-78-6 ผลิตจากบริษัท RCI Lab-Scan ประเทศไอร์แลนด์ ใช้เป็นตัวทำละลาย เพื่อสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา หลังจากดัดแปลงโครงสร้างให้บริสุทธิ์

4.1.21 เฮกซะเมทิลีน ไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylenediisocyanate, HDI) มีลักษณะเป็นของเหลวใส เป็นไดไอโซไซยาเนตแบบออลิฟาติก มีชื่อทางเคมีว่า 1,6-diisocyanatohexane ไม่มีสี น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 168.2 g/mol ความถ่วงจำเพาะเท่ากับ 1.05 จุดเดือดเท่ากับ 212.8 °C จุดหลอมเหลวเท่ากับ -67 °C CAS No. 822-06-0 ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสวิสเซอร์แลนด์

4.1.22 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide,  $H_2O_2$ ) มีความเข้มข้น 35% มีกรด Orthophosphoric ละลายอยู่ 0.2 % มีลักษณะเป็นของเหลวใส น้ำหนักโมเลกุล 34.01g/mol ความถ่วงจำเพาะ 1.11 จุดเดือด 150.2 °C จุดหลอมเหลว -0.43°C CAS No. 7722-84-1 ผลิตจากบริษัท Ajax Fine chem. ประเทศออสเตรเลีย เพื่อทำปฏิกิริยา Hydrolysis ในขั้นตอนการดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา

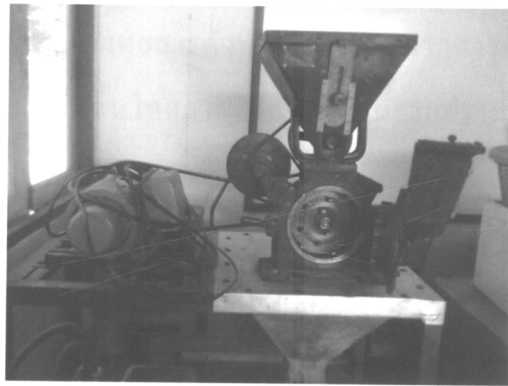
## 4.2 อุปกรณ์

4.2.1 เครื่องบดสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) เครื่องมือชนิดนี้ประกอบด้วยลูกกลิ้ง 2 ลูก ที่มีผิวแข็งเรียบ มีความทนทานสูง ลูกกลิ้งทั้งสองลูกจะวางขนานกัน มีขนาด 16 × 30 นิ้ว (กว้าง × ยาว) ลูกกลิ้งทั้งสองจะหมุนเข้าหากันด้วยอัตราเร็วที่ต่างกัน เพื่อเกิดแรงเฉือน สามารถปรับระยะห่างลูกกลิ้งทั้งสอง เป็นเครื่องมือที่มีในห้องปฏิบัติ จึงนำมาประยุกต์ใช้สำหรับกะเทาะเปลือกเมล็ดยางพารา โดยไม่ทำให้เนื้อในเมล็ดยางพารา ค้านในแตก ดังแสดงในรูปที่ 6



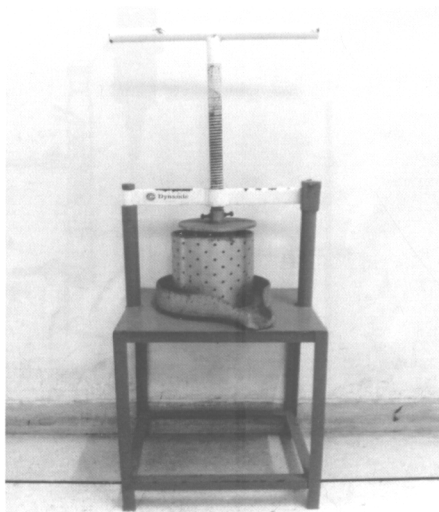
รูปที่ 6 ลักษณะเนื้อในเมล็ดขางพาราหลังกะเทาะเปลือกด้วยเครื่องบดสองลูกกลิ้ง

4.2.2 เครื่องบดเนื้อในเมล็ดขางพารา เป็นเครื่องที่ใช้ในการบดวัตถุดิบที่แข็ง ซึ่งสามารถบดเนื้อในเมล็ดขางพาราได้ประมาณ 1 กิโลกรัมต่อครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 7 ลักษณะเครื่องบดเนื้อในเมล็ดขางพาราหลังกะเทาะเปลือกออก

4.2.3 เครื่องบีบน้ำมันเมล็ดขางพาราแบบมือหมุน ประกอบด้วยฐานตั้ง ชุดที่บีบน้ำมันประกอบด้วย เหล็กสแตนเลสทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7 นิ้ว ตัวกดบีบประกอบด้วยแผ่นสแตนเลสกลม มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 6.5 นิ้วหนา 0.2 นิ้ว ยึดติดกับเกลียวมือ โดยสามารถบีบน้ำมันและตัวทำละลายออกจากกากเมล็ดขางได้อย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 8

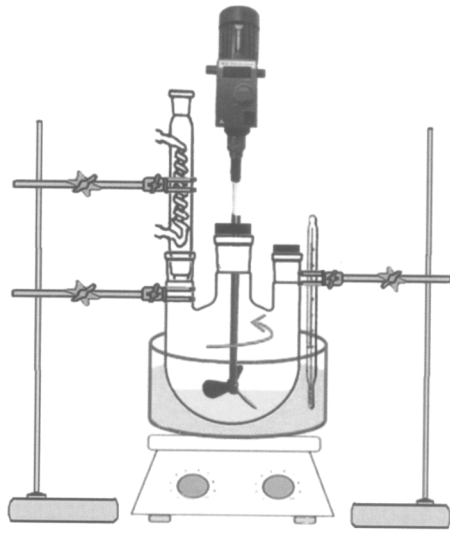


รูปที่ 8 เครื่องบีบน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบมือหมุน

4.2.4 เครื่องกลั่นระเหยสาร (Evaporative cooling system) รุ่น BÜCHI Rotavapor R-200 เป็นเครื่องระเหยสุญญากาศแบบหมุนใช้ระเหยสารตัวทำละลายออกจากสารละลายตัวอย่างเพื่อให้ปริมาณสารละลายตัวอย่างที่ต้องการเข้มข้นขึ้น โดยการให้ความร้อนจากอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิและระบบสุญญากาศเพื่อลดจุดเดือดของตัวทำละลายของสารตัวอย่างให้ต่ำลง ปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่  $20^{\circ}\text{C}$  -  $180^{\circ}\text{C}$  และปรับความเร็วในการหมุนได้ตั้งแต่ 20 – 280 rpm ผลิตโดยบริษัท เค.เอส.พี อินเทอร์เน็ต จำกัด

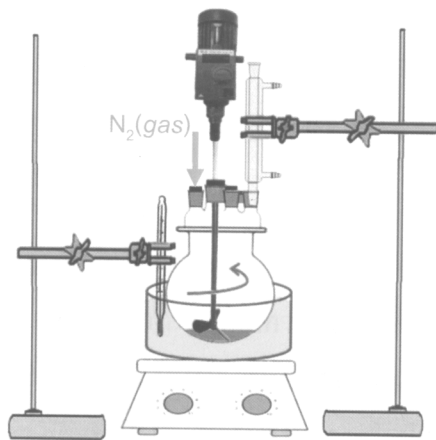
4.2.5 เครื่อง Gel Permeation Chromatography รุ่น Waters 1515 ใช้ในการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

4.2.6 ชุดดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา ประกอบด้วยขวดสามคอ (3-necked round bottle flask) ขนาดปริมาตร 500 มล. สำหรับทำปฏิกิริยาดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราต่อกับคอนเดนเซอร์และเครื่องกวนสารแบบใบกวน (Over head stir) รุ่น IKA® RW20 Digital ปรับความเร็วได้ตั้งแต่ 60 - 2000 rpm ตั้งอยู่ในอ่างน้ำมันบนกับเครื่องกวน (Mechanical stirrer) รุ่น IKA® ETS-D5 ที่สามารถปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่  $-50^{\circ}\text{C}$  -  $450^{\circ}\text{C}$  ดังแสดงในรูปที่ 9



รูปที่ 9 ชุดดัดแปลง โครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา

4.2.7 ชุดสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน ประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ (Wide neck reaction flask) ขนาดปริมาตร 250 มล. สำหรับทำปฏิกิริยาสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน ต่อกับระบบท่อก๊าซไนโตรเจน คอนเดนเซอร์ และเครื่องกวนสารแบบใบกวน (Over head stir) รุ่น IKA® RW20 Digital ควบคุมความเร็วได้ตั้งแต่ 60 - 2000 rpm โดยชุดสังเคราะห์นี้วางอยู่ในอ่างน้ำมันบนเครื่องกวน รุ่น IKA® ETS-D5 ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 ชุดสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

4.2.8 เครื่องทดสอบความเป็นกรด-ด่าง (pH meter) สำหรับวัดค่าความเป็นกรด-ด่างของน้ำยางพอลิยูรีเทนสามารถวัดค่าความเป็นกรด-ด่างได้ในช่วง -2.000 ถึง 19.999 pH มีค่าความถูกต้อง 0.005 pH ผลิตภัณฑ์ของประเทศเยอรมัน

4.2.9 เครื่องมือวิเคราะห์ FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสาร โดยอาศัยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงอินฟราเรด ที่เลขคลื่นในช่วง  $4000-400\text{ cm}^{-1}$

4.2.10 เครื่องมือวิเคราะห์  $^1\text{H-NMR}$  (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของสาร โดยอาศัยการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุ ความถี่ 500 เมกกะเฮิร์ตซ์

4.2.11 เครื่องวัดขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของตัวอย่าง (Laser Particle size Analyzer, LPSA) รุ่น Beckman Coulter LS230 เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของตัวอย่างในตัวกลางทั้งที่เป็นของเหลวและอากาศ สามารถวัดขนาดอนุภาคตั้งแต่ 0.04 ถึง 2000 ไมโครเมตร

4.2.12 เครื่องทดสอบความทนต่อแรงดึง (Tensometer) LLOYD Instrument รุ่น LR10K ผลิตโดยบริษัทอินโทรเอ็นเตอร์ไพรส์ จำกัด ลักษณะของตัวจับขึ้นทดสอบมีรูปร่างคล้ายลิ้ม (Wedge grips) มีปากจับแบบพืนคู่ทำมาจากเหล็กแข็ง มี Load cell ขนาด 1000 N ซึ่งใช้สำหรับทดสอบความแข็งแรงของการยึดติดระหว่างกาวพอลิยูรีเทนกับหนังสังเคราะห์ ซึ่งทำการทดสอบโดยใช้เทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา (180 degree peel strength)

### 4.3 วิธีการวิจัย

#### 4.3.1 ขั้นตอนการสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา

ได้ทำการศึกษาระยะเวลาการเก็บรักษาเมล็ดยางพาราต่อปริมาณน้ำมันที่สกัดได้ จึงได้แบ่งเก็บเมล็ดยางพาราจำนวน 300 กก. ออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกจำนวน 150 กก. นำมาบิบสกัดน้ำมันทันทีหลังจากได้รับชื่อมาจากสวนยางพารา และส่วนที่สองอีกจำนวน 150 กก. เก็บรักษาไว้เป็นเวลา 1 ปี ก่อนนำมาสกัดน้ำมันตามขั้นตอนด้านล่างนี้

##### 4.3.1.1 การสกัดน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพารา

นำเมล็ดยางพาราจำนวน 150 กก. มากะเทาะเปลือกออกด้วยเครื่องบดขยงสองลูกกลิ้ง แล้วนำเนื้อในเมล็ดยางพารามาอบแห้งที่อุณหภูมิ  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 3 วัน จึงนำไปบดด้วยเครื่องบดเนื้อในเมล็ดยางพาราตามที่แสดงไว้ในรูปที่ 2 และนำไปแช่ในตัวทำละลายไซโคลเฮกเซน ที่อัตราส่วน 1: 2 ส่วน เป็นเวลา 24, 48 และ 168 ชั่วโมง และทำการกรองแยกกากออกจากตัวทำละลาย แล้วนำกากที่เหลือมาบิบแยกน้ำมันและตัวทำละลายออกจากกากเมล็ดยางด้วยเครื่องบิบน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบมือหมุน นำสารละลายทั้งหมดมากลั่นระเหยตัวทำละลายไซโคลเฮกเซนออกจากน้ำมันดิบ โดยการใส่เครื่องกลั่นระเหยลดความดัน ได้น้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ (Raw rubber seed oil, Raw RSO) และคำนวณหา % ของปริมาณน้ำมันที่สกัด

#### 4.3.1.2 การทำให้น้ำมันสกัดจากเนื้อในเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์

นำน้ำมันดิบที่สกัดได้จากหัวข้อ 4.3.1.1 มาทำให้บริสุทธิ์โดยการกำจัดกรดไขมันอิสระ โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 40% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 2.5% โดยปริมาตรน้ำมัน ลงในน้ำมันดิบที่อุณหภูมิ 70 °C กวนให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที และตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะเกิดการแยกชั้นของไข กับน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ (Pure rubber seed oil; Pure RSO) และคำนวณหา % ของปริมาณน้ำมันที่สกัด และนำน้ำมันที่สกัดได้มาวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR

#### 4.3.2 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นตอนเดียว

นำน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์จากหัวข้อ 4.3.1.2 มาทำการดัดแปลงโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพารา เพื่อให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) ขึ้นในโครงสร้างโดยผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (Epoxydation) และปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน (Hydroxylation) ดัดแปลงจากวิธีการของ Okicimen *et al*, (2005) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้คือ ชั่งน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์มา 200 กรัม (0.241 โมล) ลงในชุดดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราดังแสดงในรูปที่ 9 ทำการเติมกรดฟอร์มิกเข้มข้น 99% ลงไป 20 มิลลิลิตร (0.5302 โมล) ตามด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 35 % ลงไป 178 มิลลิลิตร (2.034 โมล) ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C โดยศึกษาเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 8 ชั่วโมง ตามลำดับ น้ำมันที่ได้จะทำการสกัดและล้างด้วยสารละลายผสมระหว่างเอทิลอะซิเตทกับน้ำในอัตราส่วน 1 : 1 โดยปริมาตร แล้วทำการกำจัดกรดด้วยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตค้อนตัว และน้ำเกลือ ตามลำดับ หลังจากนั้นจึงเติมแมกนีเซียมซัลเฟตเพื่อทำการดูดน้ำออกจากน้ำมันดัดแปลง แล้วทำการกลั่นระเหยเอาตัวทำละลายออกไปด้วยเครื่องกลั่นระเหยลดความดัน นำน้ำมันเมล็ดยางพาราดัดแปลง หรือ Hydroxyl rubber seed oil (HRSO) ที่ได้ไปหาค่า OH value, Acid number, Iodine number วิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR

#### 4.3.3 สังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคพรีพอลิเมอร์

ชั่งน้ำมันเมล็ดยางพาราดัดแปลงมา 5 กรัม ใส่ลงชุดสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนดังแสดงในรูปที่ 10 เติม DMPA, Dibutyltin dilaurate 20  $\mu$ L และ MEK 40 ml ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 70 °C หลังจากนั้นจึงเติม HDI ลงไป ทำการกวนตลอดเวลาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วหยด TEA ลงไปอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิ 40 °C ทำปฏิกิริยาต่อไปเป็นเวลา 45 นาที ตามด้วยน้ำกลั่นปริมาณ 45 mL กวนด้วยความเร็วสูงประมาณ 500 รอบ/นาที แล้ว นำสารที่ได้ไปทำการระเหยเอา MEK ออกไป จะได้เป็นน้ำยางพอลิยูรีเทน

#### 4.3.3.1 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

การสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนตามหัวข้อ 4.3.3 ได้ศึกษาปริมาณของ DMPA เป็น 0.32, 0.44 และ 0.56 โมลต่อโมลของพอลิออล โดยการใช้น้ำมันเมล็ดยางพาราดัดแปลงมาใช้เป็นพอลิออล ที่มีอัตราส่วนระหว่าง HRSO (OHV= 140) : DMPA : HDI (โดยโมล) เป็น 1 : 0.32 : 1.32, 1 : 0.44 : 1.44 และ 1 : 0.56 : 1.56 ในการทดลองนี้ได้ทำการเปรียบเทียบกับพอลิออลทางการค้า (Polyol 3003) ที่มีการควบคุม

ปริมาณ DMPA เท่ากับ 0.32 โมล ตามสูตรในตารางที่ 4 และนำน้ำยางที่ได้ไปวัดปริมาณของแข็งในน้ำยางตามหัวข้อ 4.3.6.4 และสังเกตความเสถียรของน้ำยางรวมทั้งลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ได้

ตารางที่ 4 สูตรที่ใช้ปริมาณ DMPA แตกต่างกันในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

Ingredient	Formula (mol)			
	1	2	3	4
Polyol 3003	1	-	-	-
HRSO (OHV=140)	-	1	1	1
DMPA	<b>0.32</b>	<b>0.32</b>	<b>0.44</b>	<b>0.56</b>
HDI (Index = 100)	1.32	1.32	1.44	1.56

#### 4.3.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพารา

##### ตัดแปลงต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

ในการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนตามหัวข้อ 4.3.3 ได้ศึกษาอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าเป็น 1.0:0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6 และ 0.3:0.7 (โดยโมล) โดยควบคุมให้มีปริมาณ DMPA เท่ากับ 0.32 โมล เพื่อสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน ที่มีอัตราส่วนระหว่าง (HRSO : Polyol 3003) : DMPA : HDI (โดยโมล) เป็น **(1.0:0)** : 0.32 : 1.32, **(0.8:0.2)** : 0.32 : 1.32, **(0.6: 0.4)** : 0.32 : 1.32, **(0.5: 0.5)** : 0.32: 1.32, **(0.4: 0.6)** : 0.32: 1.32 และ **(0.7: 0.3)** : 0.32 : 1.32 ตามสูตรในตารางที่ 5 และนำน้ำยางที่ได้ไปวัดปริมาณของแข็งในน้ำยาง ตามหัวข้อ 4.3.6.4 และสังเกตความเสถียรของน้ำยางรวมทั้งลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ได้ และทำการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้

ตารางที่ 5 สูตรที่ใช้ปริมาณ DMPA แตกต่างกันในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน

Ingredient	Formula (mol)											
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Polyol 3003	<b>0</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>	<b>0</b>	<b>0.2</b>	<b>0.4</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6</b>	<b>0.7</b>
HRSO (OHV=140)	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>	<b>0.6</b>	<b>0.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.3</b>	-	-	-	-	-	-
HRSO (OHV=280)	-	-	-	-	-	-	<b>1.0</b>	<b>0.8</b>	<b>0.6</b>	<b>0.5</b>	<b>0.4</b>	<b>0.3</b>
DMPA	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
HDI (Index = 100)	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32

#### 4.3.3.3 ศึกษาความแข็งแรงในการยึดติดของกาวน้ำยางพอลิยูรีเทน

ในการสังเคราะห์กาวน้ำยางพอลิยูรีเทน ได้ทำการศึกษาปริมาณกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ทาลงบนชิ้นทดสอบ โดยจะทา กาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ชิ้นทดสอบคู่ละ 1 g ตามวิธีการเตรียมชิ้นทดสอบตามหัวข้อ 4.3.6.7 หลังจากทา กาวบนชิ้นทดสอบ หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้กาว น้ำยางพอลิยูรีเทนเซ็ดตัว แล้วนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา

#### 4.3.4 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบสองขั้นตอน

นำน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์จากหัวข้อ 4.3.1.2 มาทำการดัดแปลงโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดยางพารา เพื่อให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) ขึ้นในโครงสร้างแบบสองขั้นตอน (Lu and Larock , 2008) ซึ่งมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้คือ

##### ขั้นตอนที่ 1 การสังเคราะห์น้ำมันอีพอกไซด์จากเมล็ดยางพารา

ชั่งน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์มา 20 กรัม ลงในชุดดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราตั้งรูปที่ 9 ทำการเติมกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 99 % ปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที ตามด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เข้มข้น 30% ปริมาตร 2 มิลลิลิตร เติมลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาทีเช่นเดียวกัน ทำการกวนด้วยความเร็ว 300 รอบ/นาที ตลอดเวลาที่ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C จากนั้นทำการล้างน้ำมันเมล็ดยางพาราที่สังเคราะห์ได้ด้วยเอทิลอะซิเตตกับน้ำกลั่น ...ใช้อัตราส่วนระหว่างเอทิลอะซิเตต : น้ำกลั่น เป็น 1 : 1 (โดยปริมาตร) จากนั้นล้างด้วยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตอิ่มตัว เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน (free fatty acid) และทำการล้างด้วยน้ำเกลือต่อตามลำดับ จากนั้นเติมแมกนีเซียมซัลเฟตลงไป เพื่อคูดน้ำออกจากน้ำมันอีพอกไซด์จากเมล็ดยางพารา (Epoxidized rubber seed oil, ERSO) ที่สังเคราะห์ได้ แล้วจึงทำการระเหยเอาตัวทำละลายเอทิลอะซิเตตออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยลดความดัน วิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR

##### ขั้นตอนที่ 2 การสังเคราะห์น้ำมันไฮดรอกซิลจากเมล็ดยางพารา

ทำการชั่งเมทานอลเข้มข้น 99.8 % ปริมาณ 20 กรัม ลงในชุดดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราตั้งรูปที่ 4 ทำการกวนด้วยความเร็ว 300 รอบ/นาที โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 40 °C จากนั้นเติมน้ำปริมาณ 2 กรัม ลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที จากนั้นเติมไอโซโพรพานอลเข้มข้น 99.8 % ปริมาณ 20 กรัม ลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที และเติมกรดฟลูออโรโบริก (48% ในน้ำ) ปริมาณ 0.8 กรัม ลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที ตามลำดับ จากนั้นปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 50 °C แล้วค่อย ๆ เติมน้ำมัน ERSO ที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนที่ 1 ลงไปอย่างช้า ๆ เป็นเวลาประมาณ 15 นาที จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อจนครบ 12 ชั่วโมง แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยการเติมแอมโมเนีย



(28.0-30.0 % ในน้ำ) 6 มิลลิลิตรลงไป จากนั้นทำการล้างน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่สังเคราะห์ได้ด้วย เอทิลอะซิเตตกับน้ำกลั่น โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเอทิลอะซิเตต : น้ำกลั่น ที่ 1 : 1 (โดยปริมาตร) จากนั้น ล้างด้วยโซเดียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตต้มตัว เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน (free fatty acid) และ ทำการล้างด้วยน้ำเกลือต่อตามลำดับ จากนั้นเติมแมกนีเซียมซัลเฟตลงไป เพื่อคูดน้ำออกจากน้ำมันเมล็ด ยางพาราตัดแปลงที่สังเคราะห์ได้ แล้วจึงทำการระเหยเอาตัวทำละลายเอทิลอะซิเตตออก จากนั้นนำน้ำมัน เมล็ดยางพาราตัดแปลงที่ได้ หรือ Hydroxyl rubber seed oil (HRSO) ที่ได้ไปหาค่า OH value, Acid number วิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  และ FT-IR

#### 4.3.5 การสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย

##### 4.3.5.1 การศึกษาจลนศาสตร์เคมี (chemical kinetics) ของการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน

ชั่งน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่สังเคราะห์ได้จากหัวข้อ 4.3.4 มา 5 กรัม หยอด DBTL ลงไป 3 หยด เติม MEK ลงไป 30 มิลลิลิตร และ TDI (NCO Index = 100) 1 มิลลิลิตร ลงในชุดสังเคราะห์กาวพอลิ-ยูรีเทน ดังรูปที่ 10 ทำการกวนด้วยความเร็ว 55 รอบ/นาที ภายใต้สถานะไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 80 °C ตลอดเวลาที่ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยแต่ละชั่วโมงที่ทำปฏิกิริยาจะทำการเก็บตัวอย่างกาวพอลิ-ยูรีเทนไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR เพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดยางพารา ตัดแปลงกับ TDI

##### 4.3.5.2 ศึกษาอิทธิพลของดัชนีไอโซไซยานตในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน

ทำการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน ตามหัวข้อ 4.3.5.1 โดยได้ทำการศึกษาดัชนีไอโซไซยานต เป็น 100, 120, 150 และ 180 ตามสูตรในตารางที่ 6 ทำการกวนด้วยความเร็ว 55 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ไปทาบนหนังสือสังเคราะห์ ตามวิธีการเตรียมชิ้น ทดสอบตามหัวข้อ 4.3.6.7 แล้วนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสือสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา

ตารางที่ 6 สูตรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของดัชนีไอโซไซยานตสำหรับการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วย เทคนิคสารละลาย

Chemicals	NCO index			
	100	120	150	180
HRSO (OH value = 130) (g)	10	10	10	10
DBTL (drop)	3	3	3	3
MEK (ml)	30	30	30	30
TDI (ml)	2.00	2.40	3.00	3.60

#### 4.3.5.3 ศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่ในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย

ทำการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน โดยการชั่งน้ำมันเมธีคยงพาราดีคที่สังเคราะห์ได้จากหัวข้อ 4.3.4 มา 10 กรัม หยด DBTL ลงไป 3 หยด MEK ลงไป 30 มิลลิลิตร เติม TDI (NCO Index = 120) โดยได้ทำการแปรปริมาณ 1,4-Butane Diol เป็น 0, 1, 2, 3, และ 4 โมล ตามสูตรในตารางที่ 7 ทำการกวนด้วยความเร็ว 55 รอบ/นาที ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ไปทาบนหนังสือสังเคราะห์ ตามวิธีการเตรียมชิ้นทดสอบตามหัวข้อ 4.3.6.7 แล้วนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสือสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา

ตารางที่ 7 สูตรที่ใช้ในการสูตรที่ใช้ในการศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่สำหรับการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย

Chemicals	1,4-BD (mol)				
	0	1	2	3	4
HRSO (OH value = 130) (g)	10	10	10	10	10
DBTL (drop)	3	3	3	3	3
MEK (ml)	30	30	30	30	30
TDI (ml)	2	4	6	8	10
1,4-BD (ml)	0.00	1.03	2.05	3.08	4.11

#### 4.3.5.4 ศึกษาอิทธิพลของปริมาณกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้และอุณหภูมิการเชื่อมตัวของกาวพอลิยูรีเทน

ในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน ได้ทำการศึกษาปริมาณกาวพอลิยูรีเทนที่ทาลงบนชิ้นทดสอบ โดยจะทา กาวพอลิยูรีเทนที่ชิ้นทดสอบคู่ละ 1 g และ 2 g ตามลำดับ ตามวิธีการเตรียมชิ้นทดสอบตามหัวข้อ 4.3.6.7 หลังจากทา กาวบนชิ้นทดสอบ ได้ทำการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเชื่อมตัวของกาวพอลิยูรีเทน ที่อุณหภูมิ 30 °C และที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสือสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา

#### 4.3.6 การวัดสมบัติพื้นฐานของน้ำมันเมธีคยงพาราและน้ำยางพอลิยูรีเทน

##### 4.3.6.1 วิธีการหาค่า Acid number

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 7253-06 (2011) โดยนำพอลิโอลมา 5 กรัมใส่ในขวดชมพู ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมตัวทำละลาย (1 โทลูอีน : 6 เอทานอล โดยปริมาตร) ปริมาณ 50 มิลลิลิตรลงไป แล้วนำไปไทเทรตด้วย 0.1 N KOH โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ สังเกตจุดยุติจะเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีชมพู คำนวณหาค่า Acid number ตามสมการที่ (1)

$$\text{Acid no.} = 56.1 [(A-B)/W]N \quad (1)$$

โดยที่ A = ปริมาตรของ KOH ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (ml)

B = ปริมาตรของ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต Blank (ml)

W = น้ำหนักพอลิออล (g)

และ N = ความเข้มข้นของ KOH (N)

#### 4.3.6.2 วิธีการหาค่า OH value

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 4274-11 (2011) ทำได้โดยนำพอลิออลมา 3 กรัมใส่ในขวดก้นกลม ขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติม Phthalic mixture (1 Phthalic : 1 pyridine by weight) 20 มิลลิลิตร ลงไป นำของผสมไปทำการรีฟลักซ์ (Reflux) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 °C จากนั้นเติมน้ำกลั่นเย็นลงไป 50 มล. ชำ ๆ ผ่านทางปากคอนเดนเซอร์ แล้วทำให้เย็น แล้วนำไปไทเทรตด้วย 1 N NaOH โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ โดยสังเกตจุดยุติจะเป็นจากใสไม่มีสีเป็นสีชมพู กำหนดหาค่า OH value ตามสมการที่ (2)

$$\text{OH Value} = 56.1 [(B-A)/W] + \text{Acid no.} \quad (2)$$

โดยที่ A = ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (ml)

B = ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต Blank (ml)

และ W = น้ำหนักของพอลิออล (g)

#### 4.3.6.3 วิธีการหาค่า Iodine number

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 5554-95 (2011) การหาค่าไอโอดีนเพื่อหาปริมาณพันธะคู่ในโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารา ทำได้โดยการชั่งพอลิออลมา 0.05 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มล. แล้วไปเปิด Wij's solution 20 มล. ซึ่งเป็นสารละลายไอโอดีนละลายอยู่ในกรดอะซิติก และมีไอโอดีนโมโนคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำของผสมตั้งทิ้งไว้ที่มีดเป็นเวลา 30 นาที นำสารผสมที่ได้มาไตเตรทกับ โซเดียมไธโอซัลเฟตความเข้มข้น โดยใช้น้ำแ่่งเป็นอินดิเคเตอร์ สังเกตสี จากของเหลวใสสีเหลืองเข้มเป็นของเหลวใสไม่มีสี อ่านปริมาตรที่ได้ กำหนดหาค่า Iodine number ตามสมการที่ (3)

$$\text{Iodine number} = [(V_1 - V_2) \times N \times 126.9 \times 100] / W \times 1000 \quad (3)$$

โดยที่  $V_1$  = ปริมาตรโซเดียมไธโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรต Blank, (ml)

$V_2$  = ปริมาตรโซเดียมไธโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตตัวอย่าง (ml)

N = ความเข้มข้นของซเดียมโซโอซัลเฟต

W = น้ำหนักของตัวอย่าง (g)

#### 4.3.6.4 วิธีการหาปริมาณของแข็งในน้ำยาง (Total solid content, TSC)

นำงานแก้วหรือจานโลหะมาชั่ง ให้ละเอียดถูกต้องถึง 0.1 กรัม เทน้ำยางพอลิยูรีเทนสังเคราะห์ลงบนงานแก้วหรือจานโลหะประมาณ 2.5 กรัม เติมน้ำไปมา เพื่อให้ น้ำยางกระจายทั่วงานจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C จนยางแห้งจึงนำออกไปชั่ง คำนวณหาค่า TSC ได้ตามสมการที่ 4

$$\%TSC = \left[ \frac{C-A}{B-A} \right] \times 100 \quad (4)$$

โดยที่ A = น้ำหนักของงาน (g)

B = น้ำหนักของงานกับน้ำยาง (g)

และ C = น้ำหนักของงานกับยางที่แห้งแล้ว (g)

#### 4.3.6.5 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง FT-IR

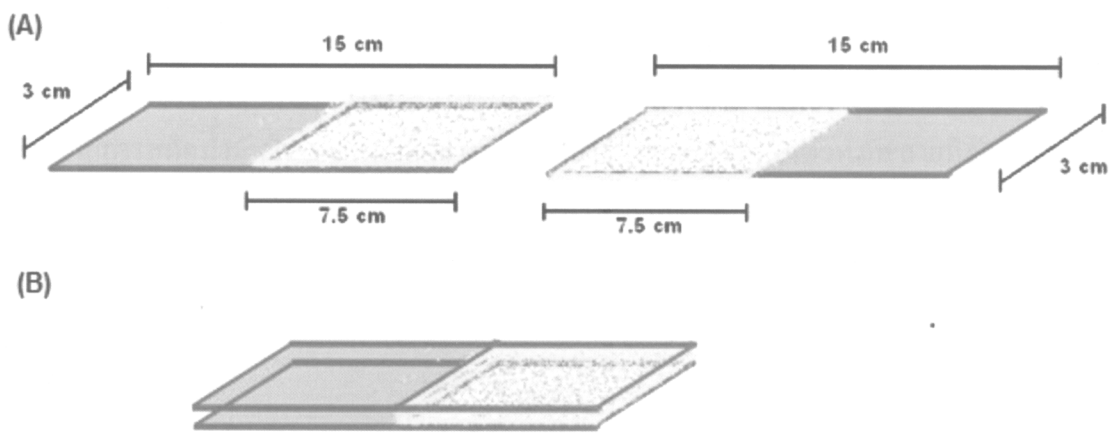
หยดสารตัวอย่างลงบนผลึกผลึกโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ในช่วงเลขคลื่น 4000-400  $\text{cm}^{-1}$

#### 4.3.6.6 การวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันในโครงสร้างของพอลิเมอร์ด้วยเครื่อง NMR

นำสารตัวอย่างประมาณ 10-20 mg ที่ต้องการวิเคราะห์ละลายในดิททอริอุมคลอโรฟอร์ม ( $\text{CDCl}_3$ ) ซึ่งเป็นตัวทำละลาย ใส่สารละลายตัวอย่างลงในหลอด NMR ความสูงของสารไม่น้อยกว่า 4 ซม. แล้วนำไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นความถี่ 500 เมกกะเฮิร์ตซ์

#### 4.3.6.7 การเตรียมชิ้นทดสอบการดึงลอก

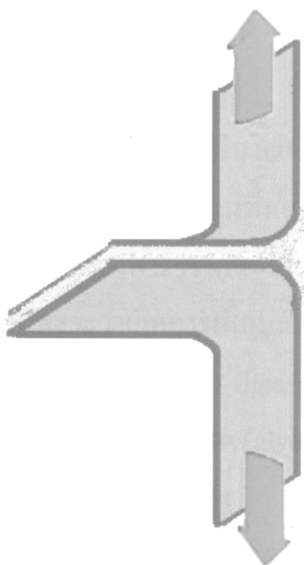
ทำได้โดยตัดหนังสังเคราะห์เป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้า ที่มีขนาดความกว้าง 3 เซนติเมตร ความยาว 15 เซนติเมตร จำนวน 2 ชิ้น และความสะอาดพื้นผิวที่ต้องการทากาวพอลิยูรีเทน โดยการเช็ดด้วยอะซิโตน จากนั้นทากาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ลงบนชิ้นทดสอบทั้ง 2 ชิ้น โดยจะทาแต่ละชิ้นทดสอบเพียงครั้งเดียว ดังรูปที่ 11(A) จากนั้นนำชิ้นทดสอบที่ทากาวพอลิยูรีเทนแล้วทั้งสองชิ้นมาประกบด้านที่ทากาวเข้าด้วยกัน ดังรูปที่ 11(B) ได้เป็นชิ้นทดสอบสำหรับการทดสอบการดึงลอกแบบ 180 องศา



รูปที่ 11 ลักษณะชิ้นทดสอบการดิ่งลอก (A) ขนาดของชิ้นทดสอบและบริเวณที่ทากาว และ (B) ลักษณะการประกบชิ้นทดสอบ

#### 4.3.6.8 วิธีการทดสอบการดิ่งลอกในแนว 180 องศา

ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 903-12 (2012) นำชิ้นทดสอบที่เตรียมได้จากหัวข้อ 4.3.6.7 และใช้จำนวนชิ้นทดสอบ 1 ชิ้น โดยจับปลายชิ้นทดสอบให้ทำมุมระหว่างชิ้นทดสอบในแนว 180 องศา ดังแสดงในรูปที่ 12 ทดสอบด้วยเครื่องทดสอบความทนต่อแรงดึง โดยใช้ Load cell เท่ากับ 1000 N ที่อัตราการดิ่ง 30 mm/min และรายงานผลเป็นค่าแรงดึงสูงสุดที่ใช้ (Maximum Load (N)) โดยใช้ชิ้นตัวอย่างจำนวน 5 ตัวอย่าง ในการทดสอบ



รูปที่ 12 ลักษณะการจับชิ้นทดสอบให้ทำมุมระหว่างชิ้นทดสอบในแนว 180 องศา

## 5. ผลการทดลอง

### 5.1 การสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา

จากการสกัดน้ำมันในเนื้อในเมล็ดยางพาราด้วยไซโคลเฮกเซนเป็นตัวทำละลายที่อัตราส่วนของเนื้อในเมล็ดยางพาราต่อไซโคลเฮกเซน 1: 2 โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24, 48 และ 168 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบระหว่างน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพาราส่วนแรก (ปีที่ 1) กับน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพาราส่วนที่สอง (ปีที่ 2) ดังแสดงในตารางที่ 8

ตารางที่ 8 ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพาราที่สกัดได้

Exaction time (hr)	Weight (g)			% yield	% yield	Cyclohexane recovery (%)
	Seed	Raw RSO	Pure RSO	Raw RSO	Pure RSO <sup>1</sup>	
First part (1 <sup>st</sup> year)						
24	2,000	550	280	27.5	50.90	82
48	2,000	800	430	40.0	53.75	80
168	2,000	900	460	45.0	51.11	60
Second part (2 <sup>nd</sup> year)						
24	2,000	520	270	26.0	51.92	71
48	2,000	560	285	28.0	50.89	70
168	2,000	600	310	30.0	51.67	60

หมายเหตุ <sup>1</sup>% yield Pure RSO คัดเทียบจากปริมาณ Raw RSO

จากผลการทดลองในตารางที่ 8 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณน้ำมันที่สกัดได้จากเนื้อในเมล็ดยางพาราจากส่วนแรก (ปีที่ 1) กับน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพาราส่วนที่สอง (ปีที่ 2) ที่นำมาบดแช่ในตัวทำละลายเป็นเวลา 24, 48 และ 168 ชม. พบว่าเนื้อในเมล็ดยางพาราจากส่วนแรกจะให้ปริมาณน้ำมันดิบสูงกว่าเนื้อในเมล็ดยางพาราจากส่วนที่สอง ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าเกิดการเสื่อมสภาพของเมล็ดยาง เกิดกระบวนการลิปิดออกซิเดชัน (lipid autooxidation) โดยเอนไซม์ไลเปส (lipase) จะออกมาย่อยไขมันที่สะสมไว้ในรูปของไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ให้กลายเป็นกลีเซอรอล (glycerol) และกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ปริมาณน้ำมันที่สกัดในปีที่ 2 ลดลง

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างเวลาในการแช่เนื้อในเมล็ดยางพาราจากส่วนแรกพบว่าเวลาในการแช่เนื้อในเมล็ดยางพาราเพิ่มขึ้นจะให้ปริมาณน้ำมันดิบที่สกัดได้เพิ่มขึ้น แต่ที่เวลาในการแช่เมล็ดยางพาราเป็นเวลา 168 ชั่วโมง จะให้ปริมาณน้ำมันดิบที่สกัดได้เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยจากเวลาในการแช่เมล็ดยางพารา 48 ชั่วโมง โดยเพิ่ม เป็น 45% จาก 40 % ตามลำดับ จากผลการทดลองนี้จึงได้เลือกใช้เวลาในการแช่เนื้อในเมล็ด

ยางพาราเป็นเวลา 48 ชม. ในการทำการสกัดปริมาณน้ำมันจากส่วนที่เหลือ ตามรายงานวิจัยของสุภามิต ชู กลิ่น (2547) ได้สกัดน้ำมันจากเนื้อในเมล็ดยางพาราด้วยตัวทำละลายแบบถ่วงกวนเพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซลด้วย ตัวทำละลายเฮกเซนที่อัตราส่วนของเนื้อในเมล็ดยางพาราคือ 1 : 2 โดยน้ำหนัก กวนเป็นเวลา 3 ชม. สามารถสกัดปริมาณน้ำมันได้ 26.57% และได้อ้างถึงงานวิจัยของ Ikwaugwu และคณะ (2000) ในการสกัด น้ำมันในเนื้อในเมล็ดยางพาราด้วย Soxhlet extractor ใช้ปิโตรเลียมอีเทอร์เป็นตัวทำละลายจะให้ปริมาณ น้ำมันที่สกัดได้ 46.83% และงานวิจัยของ Njoku และคณะ (1996) กล่าวถึงปริมาณน้ำมันในเนื้อในเมล็ด ยางพารามีค่าโดยเฉลี่ยร้อยละ 40 แตกต่างกันไปในแต่ละประเทศ ค่าที่ได้ใกล้เคียงกับงานวิจัยของ จินดา เจริญพรพานิชย์ (2551) ได้ทำการสกัดน้ำมันเมล็ดยางพาราเพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล พบว่าเมล็ด ยางพาราจะให้ปริมาณประมาณร้อยละ 42 ในการทดลองปริมาณและประสิทธิภาพของการสกัดน้ำมันเมล็ด ยางพาราขึ้นอยู่กับปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ปริมาณของตัวทำละลาย ถ้ามีปริมาณมากสามารถสกัดน้ำมันออกมาได้มาก เหลือน้ำมันอยู่ใน กากน้อย ตัวทำละลายส่วนใหญ่ที่สูญเสียไปเนื่องจากการระเหยและหลงเหลืออยู่ในเนื้อในเมล็ดยางพารา หลังการสกัด สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้จะพบว่าปริมาณไซโคลเฮกเซนเรียกคืนกับมาได้ประมาณ 80% และเมื่อเวลาในการแช่เนื้อในเมล็ดยางพาราถึง 168 ชม. การเรียกคืนไซโคลเฮกเซนสามารถทำได้น้อย กว่าที่เวลาแช่ 24 และ 48 ชม. ตามลำดับ ทั้งนี้เป็นเพราะว่าตัวทำละลายนอกจากสูญเสียไปในกากแล้ว ยังอาจ สูญเสียไประหว่างการแช่ แต่อย่างไรก็ตามการเลือกใช้ปริมาณของตัวทำละลายในปริมาณมากก็ต้องใช้เวลา ตลอดจนเครื่องมือที่ใช้ในการแยกตัวทำละลายออกจากน้ำมันมากและปริมาณการสูญเสียตัวทำละลาย เนื่องจากการระเหยออกมาย่อมสูงด้วย

2. ขนาดและความหนาของเมล็ดยางพารา ถ้าขนาดและความหนาของเมล็ดยางพารามีขนาดใหญ่ เกินไปจะทำให้ตัวทำละลายแทรกซึมไปสัมผัสได้น้อย น้ำมันที่สกัดได้จะมีปริมาณน้อย ดังนั้นการบีบเมล็ด ยางพาราให้แตกจะทำให้ตัวทำละลายแทรกซึมไปสัมผัสได้อย่างทั่วถึงทำให้ได้น้ำมันในปริมาณมากขึ้น

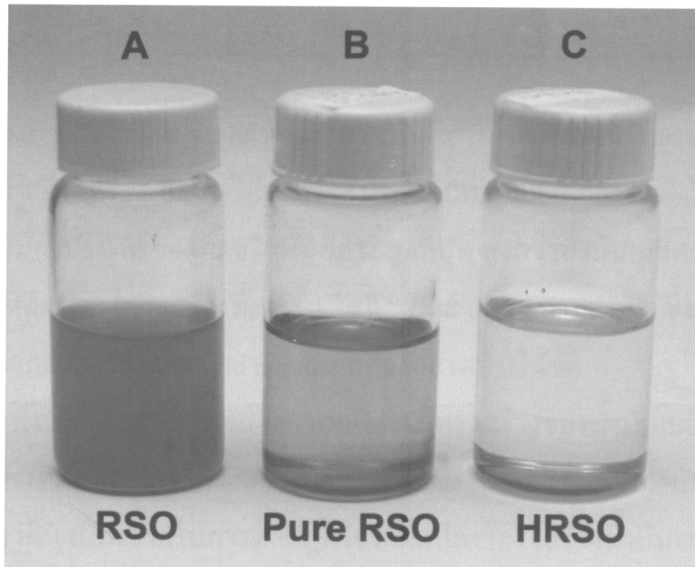
3. ความชื้นของเมล็ดยางพารา ถ้าเมล็ดยางพารามีความชื้นมากจะทำให้ได้น้ำมันในปริมาณน้อย

ดังนั้นจากผลการทดลองและเหตุผลข้างต้นนี้จึงได้เลือกใช้เวลาในการแช่เนื้อในเมล็ดยางพาราเป็น เวลา 48 ชม. ในการทำการสกัดปริมาณน้ำมันจากส่วนที่เหลือ

## 5.2 การทำให้น้ำมันสกัดจากเนื้อในเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์

น้ำมันดิบที่สกัดได้จากหัวข้อ 4.3.1.1 มีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีน้ำตาลส้ม ขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 13 (A) มียางเหนียวในปริมาณสูง เมื่อตั้งทิ้งไว้จะเสื่อมคุณภาพและเกิดการเหม็นหืนอย่างรวดเร็วเนื่องจากมี กรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ จึงต้องนำน้ำมันดิบมาทำให้บริสุทธิ์ด้วย วิธีที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.3.1.2 เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระและยางเหนียว การกำจัดกรดไขมันอิสระและยาง

เหนียวจะทำให้เกิดการสูญเสียน้ำมันเมล็ดยางพาราบางส่วน ซึ่งจากผลการทดลองในตารางที่ 8 พบว่าได้ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ร้อยละ 53.75 ของน้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ โดยการลดลงของปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพารานั้นขึ้นอยู่กับปริมาณยางเหนียว ถ้ามียางเหนียวมากจะส่งผลให้ได้น้ำมันบริสุทธิ์ในปริมาณน้อย น้ำมันที่ได้หลังจากการล้างให้เป็นน้ำมันเมล็ดยางพาราให้บริสุทธิ์จะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีน้ำตาลอมส้ม โส ไม่มียางเหนียวดังแสดงในรูปที่ 13(B)



รูปที่ 13 ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันเมล็ดยาง; A) น้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ B) น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ และ C) น้ำมันเมล็ดยางพาราคัดแปลง

### 5.3 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นตอนเดียว

การดัดแปลงโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารามีจุดประสงค์เพื่อการเปลี่ยนพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) ให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล เรียกว่า HRSO น้ำมัน HRSO นี้จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนทดแทนส่วนของพอลิโออลที่ใช้ทางการค้า โดยหมู่ไฮดรอกซิลของ HRSO นี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานเตนในเตรียมเป็นน้ำยางพอลิยูรีเทน โดยการดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราในการทดลองนี้ดัดแปลงจากวิธีการของ Okieimen *et al*, (2005) โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์:กรดฟอร์มิก:ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เป็น 1 : 2.20 : 8.44 และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงและ 8 ชั่วโมง น้ำมันที่ได้หลังจากดัดแปลงโครงสร้างจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีเหลืองใส ดังแสดงในรูปที่ 13 (C) และนำน้ำมันเมล็ดยางพาราดัดแปลงโครงสร้างมาวิเคราะห์หาค่า OH value, Acid number และ Iodine number ได้ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 9 วิเคราะห์โครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR และ <sup>1</sup>H-NMR



ตารางที่ 9 สมบัติของน้ำมันเมล็ดยางพาราและน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบชั้นตอนเดียว

Properties	Type of rubber seed oils			
	Raw RSO	Pure RSO	HRSO	
			4 hr	8 hr
Acid number (mgKOH/g)	22.43	5.90	4.16	3.29
OH value (mgKOH/g)	0	22.00	140	280
Iodine number	328.21	99.62	13.73	4.18

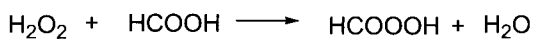
ค่า Acid number บ่งบอกถึงปริมาณของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางพาราได้ ถ้าน้ำมันเมล็ดยางพารามีปริมาณกรดไขมันอิสระมากเกินไปจะทำให้น้ำมันเสื่อมคุณภาพอย่างรวดเร็ว จากตารางที่ 8 พบว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราดิบมีค่าปริมาณของกรดไขมันอิสระสูงที่สุด สูงกว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราที่ทำการตัดแปลงโครงสร้างที่เวลา 4 ชม. และ 8 ชม. ตามลำดับ ซึ่งน้ำมันดังกล่าวได้มีการกำจัดกรดไขมันอิสระออกจึงทำให้มีค่า Acid number ลดลงอย่างเห็นได้ชัด

ค่า OH Value บ่งบอกถึงปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลในโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพาราจากตารางที่ 9 พบว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ตัดแปลงโครงสร้างมีค่า OH value เพิ่มขึ้นกว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ และน้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ เนื่องจากการทำปฏิกิริยาตัดแปลงโครงสร้างน้ำมันจะผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันตรงตำแหน่งพันธะคู่ของน้ำมันเมล็ดยางพาราเปลี่ยนพันธะคู่เป็นหมู่ฟังก์ชันออกซิ และเมื่อทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันบริเวณหมู่ฟังก์ชันออกซิจะเกิดการเปิดวงเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้ค่า OH Value ของน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ตัดแปลงโครงสร้างสูงขึ้น และเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจาก 4 ชม. เป็น 8 ชม. ส่งผลให้ค่า OH Value เพิ่มขึ้นจาก 140 เป็น 280 mgKOH/g ตามลำดับ

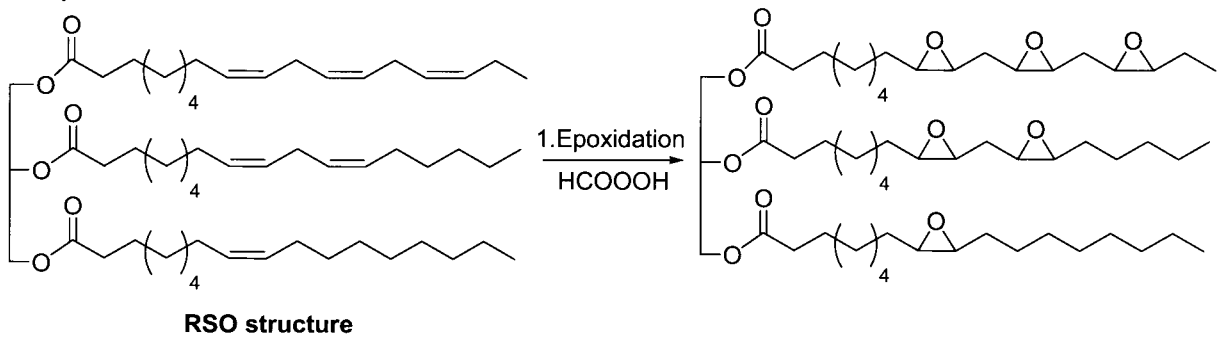
ค่า Iodine number บ่งบอกถึงปริมาณพันธะคู่ที่มีอยู่ในน้ำมัน จากตารางที่ 9 พบว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราดิบมีค่า Iodine number สูงสุดคือ 328.21 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันดิบมีพันธะคู่มากที่สุดเนื่องจากยังไม่ผ่านกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระและตัดแปลงโครงสร้าง ส่วนน้ำมันบริสุทธิ์มีค่า Iodine number ลดลงเหลือ 99.62 เนื่องจากการในน้ำมันบริสุทธิ์มีการกำจัดกรดไขมันออกไปแล้วบางส่วน ซึ่งในกรดไขมันอิสระจะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่ เมื่อกรดไขมันเหล่านี้ถูกกำจัดออกไปจะส่งผลให้ค่า Iodine number ลดลงอย่างมาก และเมื่อทำการตัดแปลงโครงสร้างโดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันตรงตำแหน่งพันธะคู่ของน้ำมันเมล็ดยางพาราเปลี่ยนพันธะคู่เป็นหมู่ฟังก์ชันออกซิ และเมื่อทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันบริเวณหมู่ฟังก์ชันออกซิจะเกิดการเปิดวงเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้นจึงส่งผลให้น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงน้ำมันมีค่า Iodine number ลดต่ำลง และเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นจาก 4 ชม. เป็น 8 ชม. ส่งผลให้พันธะคู่ในโครงสร้างของน้ำมันลดลงมีค่า Iodine number ลดลงจาก 13.73 เหลือ 4.13 สอดคล้องกับค่า OH value ที่เพิ่มขึ้น

สำหรับสูตรโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราที่มีความเป็นไปได้นำเสนอโดย Okieimen *et.al.*, 2005 ดังแสดงในรูปที่ 1 จากโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราจะเห็นว่ามีความไม่อิ่มตัวของกรดโอเลอิก ไลโนเลอิก และไลโนเลนิก อยู่จำนวนมากในโครงสร้าง จึงทำให้สามารถดัดแปลงโครงสร้างเพื่อให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิล (R-OH) ในโครงสร้างผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยเปลี่ยนพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นหมู่ฟังก์ชันออกซิ โดยการใช้กรดเปอร์ออกซี (Peroxy acid) ที่เกิดจากการผสมระหว่าง ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์กับกรดฟอร์มิก ดังแสดงในรูปที่ 14 (A) และมีการเติมกรดให้มากเกินไปเพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันออกซิตรงพันธะคู่ ดังแสดงในรูปที่ 14 (B) และทำการเปิดวงหมู่ฟังก์ชันออกไซด์ผ่านปฏิกิริยาไฮดรอกซีเลชัน เกิดเป็นหมู่ไฮดรอกซิลดังแสดงในรูปที่ 14 (C)

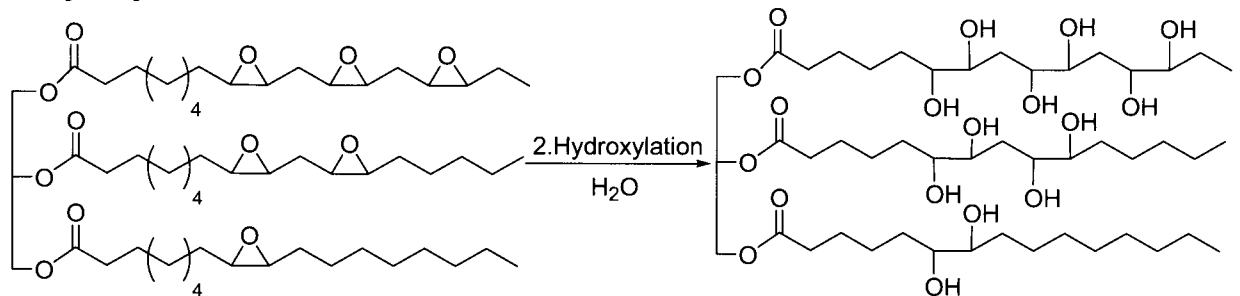
**A. Formation of peroxyacid**



**B. Epoxidation**



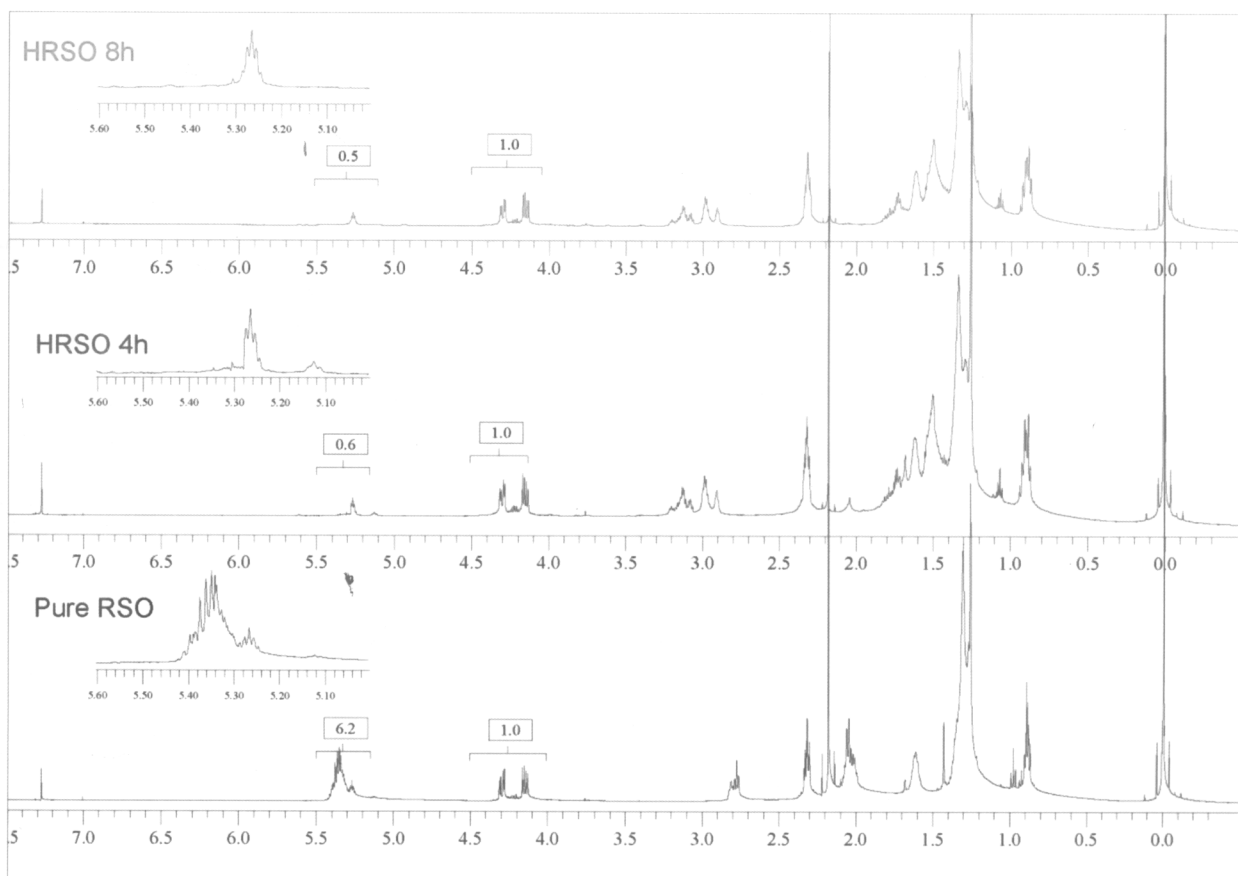
**C. Hydroxylation**



รูปที่ 14 ปฏิกิริยาการดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพารา; (A) การเกิดกรดเปอร์ออกซี, (B) ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และ (C) ปฏิกิริยาไฮดรอกซีเลชัน

เมื่อนำน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR ดังแสดงในรูปที่ 15 ปรากฏสัญญาณ δ 0.7-1.0 ppm จะเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิล สัญญาณ δ 1.1-1.4 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิลีน (methylene) ที่อิ่มตัว และปรากฏสัญญาณ δ 5.2-5.4 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของโอเลฟินิก (Olefinic) ซึ่งเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะมีมากในน้ำมันที่เมล็ดยางพารา

บริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ ในขณะที่บริเวณดังกล่าวของน้ำมันเมล็ดยางพาราที่คัดแปลง โครงสร้างที่ทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. ปรากฏความสูงของพีคลดลงแสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิ เดชันและไฮดรอกซิเลชันตรงตำแหน่งพันธะคู่ และเมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ใต้กราฟที่สัญญาณ  $\delta$  5.2-5.4 ppm ระหว่างน้ำมันเมล็ดยางพาราที่คัดแปลงโครงสร้างที่ทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. พบว่าที่เวลาในการทำ ปฏิกิริยา 8 ชม. มีพื้นที่ใต้กราฟน้อยกว่าที่เวลา ในการทำปฏิกิริยา 4 ชม. แสดงให้เห็นว่าเกิดปฏิกิริยาตรง ตำแหน่งพันธะคู่ได้มากกว่า และปรากฏสัญญาณใหม่  $\delta$  2.9-3.2 ppm แสดงถึงโปรตอนของหมู่ฟังก์ชัน ไฮดรอกซิลในน้ำมันเมล็ดยางพาราที่คัดแปลงโครงสร้างที่ทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. นอกจากนั้นแล้วยัง ปรากฏสัญญาณใหม่  $\delta$  2.7-2.9 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่ฟังก์ชันอีพอกซิ และที่  $\delta$  1.40-1.55 ppm เป็นสัญญาณของ เบต้า-เมทิลีน โปรตอน ที่ติดกับหมู่อีพอกไซด์ ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>, adjacent to epoxy group) แสดง ให้เห็นว่ายังคงเหลือหมู่อีพอกไซด์ที่ยังไม่ได้ทำการเปิดวงแหวนเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้หมดที่มี เหลืออยู่ใน โครงสร้างหลังจากทำปฏิกิริยาการคัดแปลง



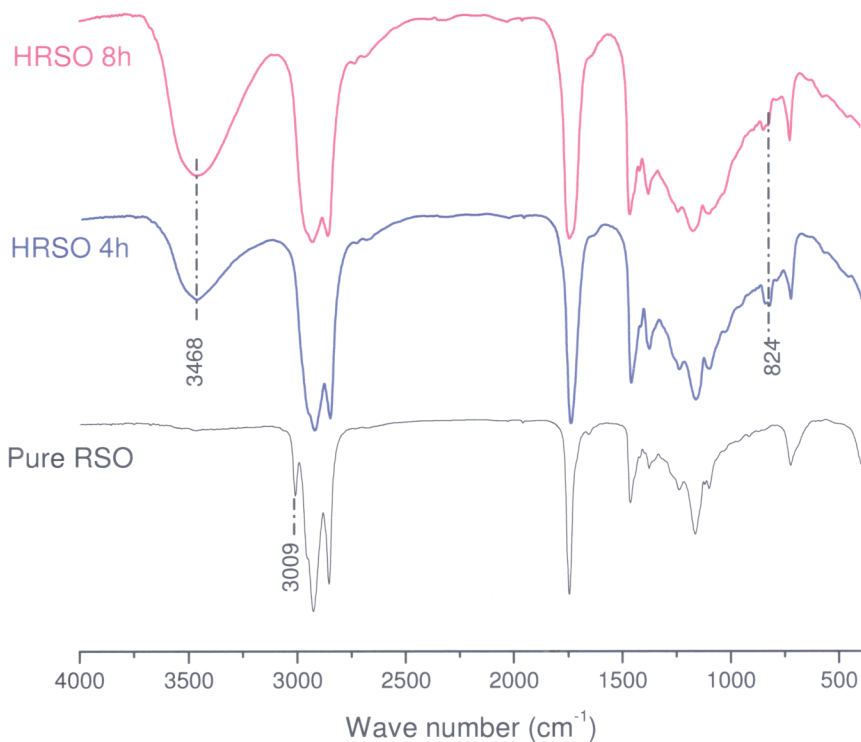
รูปที่ 15 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราที่คัดแปลงที่เวลาทำ ปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม.

สเปกตรัม FT-IR ของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. ดังแสดงในรูปที่ 16 สเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ ที่เลขคลื่น 3009  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งบ่งบอกถึงการสั่นแบบยืดของพันธะคู่ในโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารา ในขณะที่พีคที่เลขคลื่นดังกล่าวไม่ปรากฏสเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. แต่จะพบพีคใหม่ที่เลขคลื่น 3468  $\text{cm}^{-1}$  ที่บ่งบอกถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นการยืนยันให้ทราบว่าพันธะคู่ในน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลหลังจากทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและไฮดรอกซิเลชัน โดยพบว่าสเปกตรัมของของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 8 ชม. จะมีพื้นที่ใต้กราฟที่แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (OH groups) มากกว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการปฏิกิริยาให้มากขึ้นจะส่งผลให้ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและไฮดรอกซิเลชันเกิดได้ดีและสมบูรณ์ขึ้น และในขณะเดียวกันยังพบพีคที่เลขคลื่น 823.91  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่อีพอกซี (C-O-C) ที่เหลืออยู่โครงสร้างหลังจากทำปฏิกิริยาตัดแปลง สอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพาราทั้งสามชนิดด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$

นอกจากนี้ยังพบพีคหลักอื่น ๆ ในสเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราทั้งสามชนิด ดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 10 พีคหลักในสเปกตรัม IR ของน้ำมันเมล็ดยางพาราทั้งสามชนิด

Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment	Remark
2927	C-H	การสั่นแบบยืดของพันธะ C-H ของอัลเคน
1743	C=O	การสั่นแบบยืดของพันธะ C=O ของเอสเทอร์
1278	C-O	การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O ของเอสเทอร์
1128	O-C	การสั่นแบบยืดของพันธะ O-C ของเอสเทอร์
1070	C-O	การสั่นแบบยืดของพันธะ C-O ของไฮดรอกซิล
743	C-C	การสั่นแบบงอของพันธะ C-C ในพันธะอิมตัว



รูปที่ 16 FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม.

#### 5.4 การสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคพรีพอลิเมอร์

##### 5.4.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

นำน้ำยางพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้นตามวิธีที่กำหนดไว้ในหัวข้อที่ 4.3.3.1 โดยแปรปริมาณของ DMPA เป็น 0.32 0.44 และ 0.56 โมลต่อโมลของพอลิออล โดยการใช้ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชม. ที่มีอัตราส่วนระหว่าง HRSO (OHV= 140) : DMPA : HDI (โดยโมล) เป็น 1 : 0.32 : 1.32, 1 : 0.44 : 1.44 และ 1 : 0.56 : 1.56 จากการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน พบว่าสมบัติของน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 อิทธิพลของปริมาณ DMPA ต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

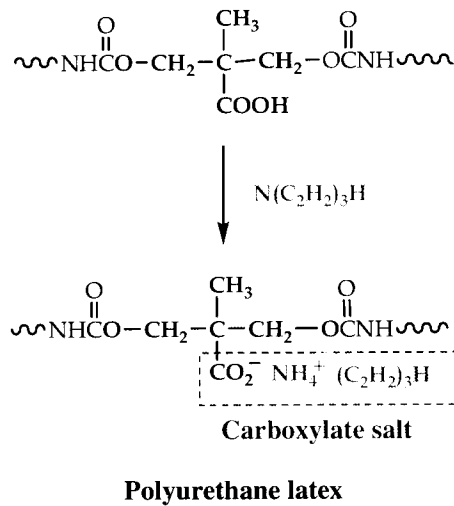
Properties	Formula			
	1*	2**	3**	4**
	(DMPA 0.32 mol)	(DMPA 0.32 mol)	(DMPA 0.44 mol)	(DMPA 0.56 mol)
TSC (%)	20	20	20	20
pH	7.7	7.6	7.7	7.8
Latex appearance	น้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้มีลักษณะสีใส มีความเสถียร ไม่ตกตะกอนเมื่อตั้งทิ้งไว้	น้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้มีลักษณะสีเหลือง ไม่เสถียรตกตะกอนเมื่อตั้งทิ้งไว้	น้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้มีลักษณะสีเหลือง มีความเสถียร ไม่ตกตะกอนเมื่อตั้งทิ้งไว้	น้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้มีลักษณะสีเหลือง มีความเสถียร ไม่ตกตะกอนเมื่อตั้งทิ้งไว้
Film appearance	แผ่นฟิล์มมีสีใส บริเวณผิวเหนียว มีความอ่อนนุ่ม	แผ่นฟิล์มมีสีเหลือง แข็งเปราะแตก ไม่สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มได้	แผ่นฟิล์มมีสีเหลือง สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มแต่แผ่นฟิล์มค่อนข้างแข็ง	แผ่นฟิล์มมีสีเหลือง สามารถลอกเป็นแผ่นฟิล์มแต่แผ่นฟิล์มค่อนข้างแข็ง

หมายเหตุ \* เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (Polyol 3003) \*\* เตรียมจาก HRSO (OHV=140)

จากตารางที่ 11 พบว่าเมื่อปริมาณ DMPA เพิ่มขึ้นความเป็นด่างของน้ำยางพอลิยูรีเทนจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเกิดจากเมื่อปริมาณ DMPA เพิ่มขึ้นทำให้มีการใช้ไตรเอทิลเอมีนเพิ่มขึ้นตามไปด้วยเพื่อปรับสภาพหมู่คาร์บอกซิลที่อยู่ใน DMPA ให้เกิดเป็นกลาง (หมู่เกลือคาร์บอกซิเลต) และสารละลายเอทิลเอมีนมีความเป็นด่าง อีกทั้งยังมีการใช้ในปริมาณที่มากเกินไปอีก 5% เพื่อให้มั่นใจว่าหมู่คาร์บอกซิลถูกปรับให้อยู่ในรูปของอิมัลซิฟายเออร์ทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 12 จึงส่งผลให้น้ำยางพอลิยูรีเทนที่ได้มีความเป็นด่างเพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาในประเด็นความเสถียรของน้ำยางและแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ พบว่าในสูตรที่ปริมาณ DMPA 0.32 โมล น้ำยางพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ตกตะกอนและแยกชั้น เนื่องมาจากปริมาณของหมู่เกลือคาร์บอกซิเลตที่มีอยู่น้อย ทำให้ไม่สามารถทำให้อนุภาคของน้ำยางไม่เสถียรและตกตะกอนในที่สุด ส่งผลให้การเตรียมฟิล์มไม่ประสบความสำเร็จเมื่อเทียบกับสูตรที่ใช้ปริมาณ DMPA ในปริมาณ 0.44 และ 0.56 โมล ตามลำดับ

ดังนั้นจะเห็นว่าแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าจะมีความอ่อนนุ่มมากกว่าแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลทางการค้ามีค่า 3000 กรัมต่อโมล ซึ่งสูงกว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลตัดแปลงที่มีน้ำหนักโมเลกุล 829 กรัมต่อโมล (Aigbodion, et al., 1997) อีกทั้งพอลิออลทางการค้าเป็นพอลิเอเทอร์ พอลิออลชนิดสายโซ่ตรง และมีหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 2 ส่งผลให้แผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนมีความยืดหยุ่นและอ่อนนุ่มกว่าแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ได้จากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงเพียง ดังนั้นเพื่อลดความแข็งเปราะของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่

เตรียมจากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงจึงได้ทำการศึกษาอัตราส่วนของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน ดังอธิบายในหัวข้อถัดไป



**รูปที่ 17** ลักษณะโครงสร้างหมู่เกลือคาร์บอกซิเลตที่อยู่ในโครงสร้างของน้ำยางพอลิยูรีเทน

5.4.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

เตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทนตามวิธีที่กำหนดไว้ในหัวข้อที่ 4.3.3.1 โดยศึกษาอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าเป็น 1.0:0, 0.8:0.2, 0.6:0.4, 0.5:0.5, 0.4:0.6 และ 0.3:0.7 (โดยโมล) กำหนดให้มีปริมาณ DMPA เท่ากับ 0.32 โมล ที่มีอัตราส่วนระหว่าง (HRSO : Polyol 3003) : DMPA : HDI (โดยโมล) เป็น (1.0:0) : 0.32 : 1.32 , (0.8:0.2) : 0.32 : 1.32 , (0.6: 0.4) : 0.32 : 1.32, (0.5: 0.5) : 0.32: 1.32, (0.4: 0.6) : 0.32: 1.32 และ (0.7: 0.3) : 0.32 : 1.32 และสังเกตความเสถียรของน้ำยางรวมทั้งลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 12 และรูปที่ 18 และทำการทดสอบความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้ ดังแสดงในตารางที่ 13 และรูปที่ 19

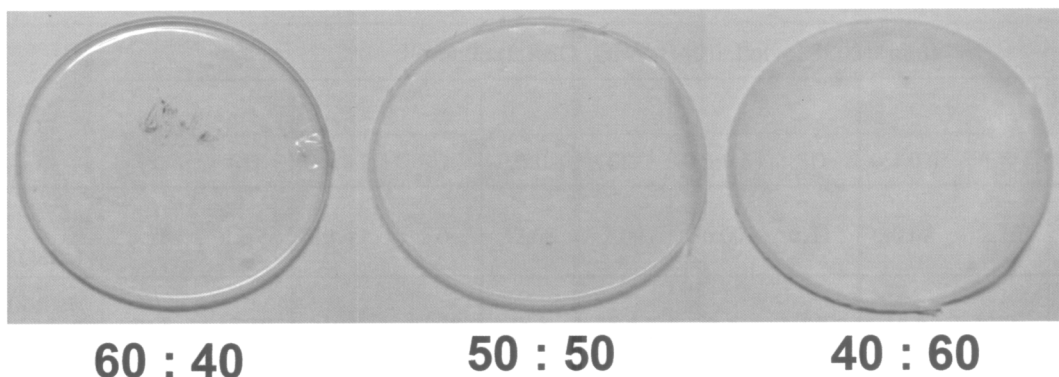
ตารางที่ 12 อิทธิพลของของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิเอทิลีน  
การสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน

Formula (HRSO (OHV=140) : Polyol 3003) (mol)						
Properties	5	6	7	8	9	10
	1:0	0.8:0.2	0.6:0.4	0.5:0.5	0.4:0.6	0.3:0.7
TSC (%)	20	20	20	20	20	20
pH	7.7	7.8	7.7	7.8	7.7	7.7
Particle size ( $\mu\text{m}$ )	0.145 $\pm$ 0.029	0.128 $\pm$ 0.039	0.089 $\pm$ 0.027	0.075 $\pm$ 0.017	0.078 $\pm$ 0.016	0.073 $\pm$ 0.014
Latex	มีสีขาวขุ่น	มีสีขาวขุ่น	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง
Appearance	เสถียรเมื่อ ตั้งไว้	เสถียรเมื่อ ตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้
Film appearance	ฟิล์มมีสีขุ่น แข็งเปราะ ผิวเรียบ	ฟิล์มมีสีขุ่น แข็งเปราะ ผิวเรียบ	ฟิล์มใสขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น	ฟิล์มใสขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น	ฟิล์มใสมากขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น	ฟิล์มใสมากขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น
Formula (HRSO (OHV=280) : Polyol 3003 ) (mol)						
Properties	11	12	13	14	15	16
	1:0	0.8:0.2	0.6:0.4	0.5:0.5	0.4:0.6	0.3:0.7
TSC (%)	-	20	20	20	20	20
pH	-	8.1	8.2	8.1	8.1	8.1
Particle size ( $\mu\text{m}$ )	-	0.133 $\pm$ 0.041	0.094 $\pm$ 0.017	0.077 $\pm$ 0.018	0.082 $\pm$ 0.016	0.079 $\pm$ 0.014
Latex	น้ำยางไม่	มีสีขาวขุ่น	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง	มีสีขาวค่อนข้าง
Appearance	เสถียร เกิดการ จับตัว	เสถียรเมื่อ ตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้	ใส ขอบสีฟ้า เสถียรเมื่อตั้งไว้
Film appearance	-	ฟิล์มมีสีขุ่น แข็งเปราะ ผิวเรียบ	ฟิล์มใสขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น	ฟิล์มใสขึ้น มีความยืดหยุ่น ผิวเรียบลื่น	คล้ายกับที่ อัตราส่วน 0.5:0.5 แต่ แผ่นฟิล์มใส มากกว่า	คล้ายกับที่ อัตราส่วน 0.4:0.6 แต่ แผ่นฟิล์มใส มากกว่า

หมายเหตุ – ไม่สามารถเตรียมแผ่นฟิล์มได้



## Polyol 3003 : HRSO



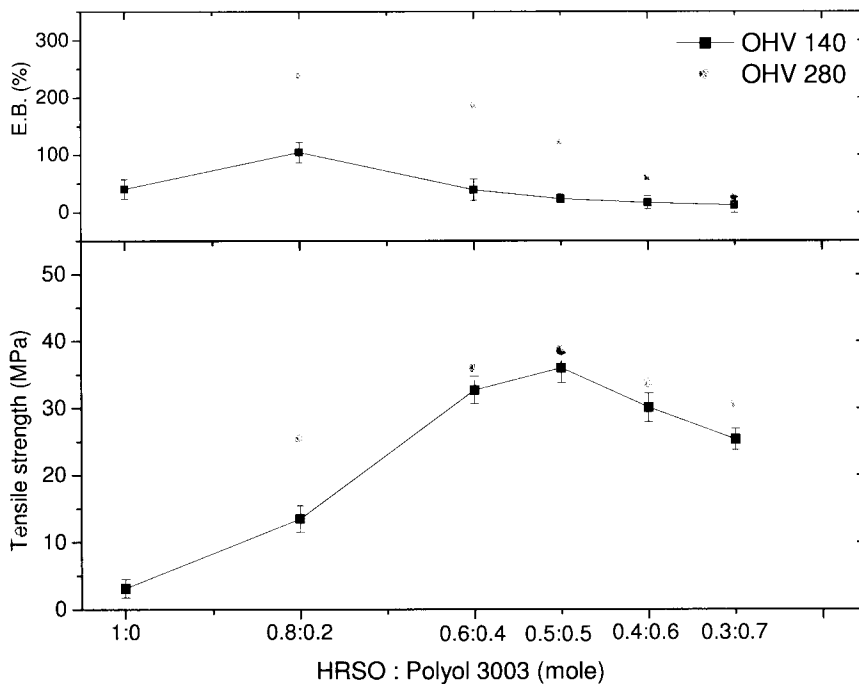
รูปที่ 18 ตัวอย่างลักษณะแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนจากน้ำยางพอลิยูรีเทนที่อัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง (HRSO (OHV=280))

จากตารางที่ 12 พบว่าการใช้พอลิออลทางการค้า (Polyol 3003) ร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงทั้งสองชนิด (HRSO; OHV=140 และ OHV=280) ในอัตราส่วนของพอลิออลในทุกอัตราส่วนจะให้น้ำยางพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความเสถียร และให้แผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของพอลิออลทางการค้าเพิ่มขึ้น และแผ่นฟิล์มมีความใสเพิ่มขึ้น ดังตัวอย่างในรูปที่ 18 ทั้งนี้เป็นเพราะว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลทางการค้ามีค่า 3000 กรัมต่อโมล ซึ่งสูงกว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่มีน้ำหนักโมเลกุล 829 กรัมต่อโมล อีกทั้งพอลิออลทางการค้าเป็นพอลิอีเทอร์ พอลิออลชนิดสายโซ่ตรง และมีหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 2 ในขณะที่น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงมีโครงสร้างเป็นแบบสายโซ่กิ่ง และมีปริมาณไฮดรอกซิลอยู่มาก (OHV = 140 และ OHV=280) จึงส่งผลให้แผ่นฟิล์มมีความยืดหยุ่น หักงอได้เพิ่มมากขึ้นและมีความโปร่งแสงมากกว่าการใช้น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงเพียงอย่างเดียว

**ตารางที่ 13** ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มยางที่ได้

Properties	Formula (HRSO (OHV=140) : Polyol 3003) (mol)											
	5		6		7		8		9		10	
	1:0	SD	0.8:0.2	SD	0.6:0.4	SD	0.5:0.5	SD	0.4:0.6	SD	0.3:0.7	SD
Tensile strength (MPa)	3.18	1.37	13.49	2.0	32.68	2.09	36.00	2.21	30.08	2.10	25.34	1.60
Elongation at break (%)	40.5	17.30	104	17.78	38.8	18.52	23.5	7.5	16.6	11.21	12.3	13.58
	Formula (HRSO (OHV=280) : Polyol 3003) (mol)											
	11		12		13		14		15		16	
	1:0	SD	0.8:0.2	SD	0.6:0.4	SD	0.5:0.5	SD	0.4:0.6	SD	0.3:0.7	SD
Tensile strength (MPa)	-	-	25.34	2.10	35.89	1.70	38.59	1.45	33.68	1.54	30.47	2.36
Elongation at break (%)	-	-	237.8	14.0	185.7	20.0	120.8	25.0	59.2	4.50	25.5	2.30

หมายเหตุ - ไม่สามารถเตรียมแผ่นฟิล์มยางได้



**รูปที่ 19** ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มยางที่ได้

จากตารางที่ 13 และรูปที่ 19 พบว่าการใช้พอลิออลทางการค้า (Polyol 3003) ร่วมกับน้ำมันเมล็ด ยางพาราตัดแปลงทั้งสองชนิด (HRSO; OHV=140 และ OHV=280) จะให้แผ่นฟิล์มที่มีความต้านทานต่อ แรงดึงเพิ่มสูงขึ้นสูงสุดที่อัตราส่วน HRSO:Polyol 3003 เท่ากับ 50 : 50 หากเพิ่มปริมาณพอลิออลทางการค้า สูงกว่าอัตราส่วน 50:50 จะให้ความต้านทานต่อแรงดึงลดลง แต่ยังให้ค่าสูงกว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมจาก น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่าในขั้นตอนการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยู รีเทนการใช้ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงเพียงอย่างเดียว ในขั้นตอนการเตรียมพรีพอลิเมอร์จะมีความหนืดที่สูง กว่าเนื่องจากโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงมีโครงสร้างแบบสามแขน และมีน้ำหนัก โมเลกุล 829 กรัมต่อโมล ทำให้ในขั้นตอนการกระจายตัวในน้ำ (dispersion) ได้ยากกว่า ส่งผลให้ขนาด อนุภาคของน้ำยางมีขนาดใหญ่กว่า อาจส่งผลต่อความแข็งแรงของแผ่นฟิล์ม ให้ความต้านทานต่อแรง ดึงต่ำที่สุด และเมื่อมีการผสมพอลิออลทางการค้าในอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้น จะช่วยลดความหนืดในขั้นตอน การเตรียมพรีพอลิเมอร์ ทำให้การกระจายตัวในน้ำเกิดขึ้นได้ดีกว่า สังเกตได้จากลักษณะน้ำยางที่ได้จะมีความ เสถียร และเห็นขอบสีฟ้า (Milky blue) สอดคล้องกับขนาดอนุภาคของน้ำยางพอลิยูรีเทนจะมีขนาดเล็กลง เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิออลทางการค้า แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิออลทางการค้าสูงกว่า 50 ส่วน ความต้านทานต่อแรงดึงของแผ่นฟิล์มจะลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากสมบัติของแผ่นฟิล์มมาจากส่วนพอลิ ออลทางการค้าเป็นหลักซึ่งจะส่วนที่นิ่ม (soft segment) เพิ่มขึ้น ให้ความต้านทานต่อแรงดึงมีแนวโน้ม ลดลง แต่ยังให้ค่าสูงกว่าแผ่นฟิล์มที่เตรียมจากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงเพียงอย่างเดียว ทั้งนี้อาจ เนื่องจากในขั้นตอนการเตรียมน้ำยางพอลิยูรีเทน ในขั้นตอนการเตรียมพรีพอลิเมอร์จะมีความหนืดต่ำกว่า ทำให้ การกระจายตัวในน้ำเกิดขึ้นได้ดีกว่า สังเกตได้จากลักษณะน้ำยางที่ได้จะมีความเสถียรและเห็นขอบสีฟ้า

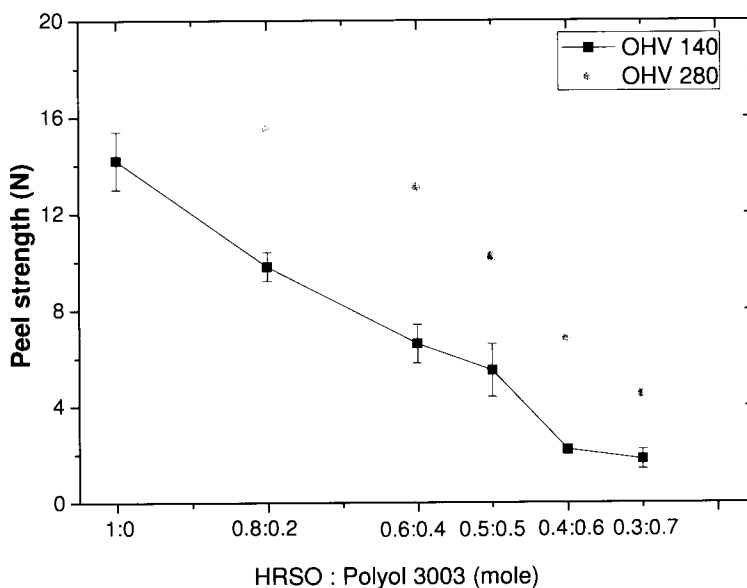
#### 5.4.3 ศึกษาความแข็งแรงในการยึดติดของกาวน้ำยางพอลิยูรีเทน

ในการสังเคราะห์กาวน้ำยางพอลิยูรีเทน ได้ทำการศึกษาปริมาณกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ทาลง บนชิ้นทดสอบ โดยจะทา กาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ชิ้นทดสอบ 1 g ตามวิธีการเตรียมชิ้นทดสอบตามหัวข้อ 4.3.6.7 หลังจากทา กาวบนชิ้นทดสอบ หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้กาว น้ำยางพอลิยูรีเทนเซ็ดตัว แล้วนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสังเคราะห์ ด้วย เทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา ดังแสดงในตารางที่ 14 และรูปที่ 20

**ตารางที่ 14** ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิออลทางการค้าต่อสมบัติ การดึงลอกในแนว 180 องศา

Peel strength 180 <sup>o</sup> *	Formula (HRSO : Polyol 3003) (mol)											
	1:0	SD	0.8:0.2	SD	0.6:0.4	SD	0.5:0.5	SD	0.4:0.6	SD	0.3:0.7	SD
OHV 140	14.2	1.2	9.8	0.6	6.6	0.8	5.2	1.1	2.2	0.2	1.8	0.4
OHV 280	-	-	15.5	1.4	13.1	1.2	10.2	0.8	6.8	0.8	4.5	0.6

หมายเหตุ \* ค่า maximum load (N)



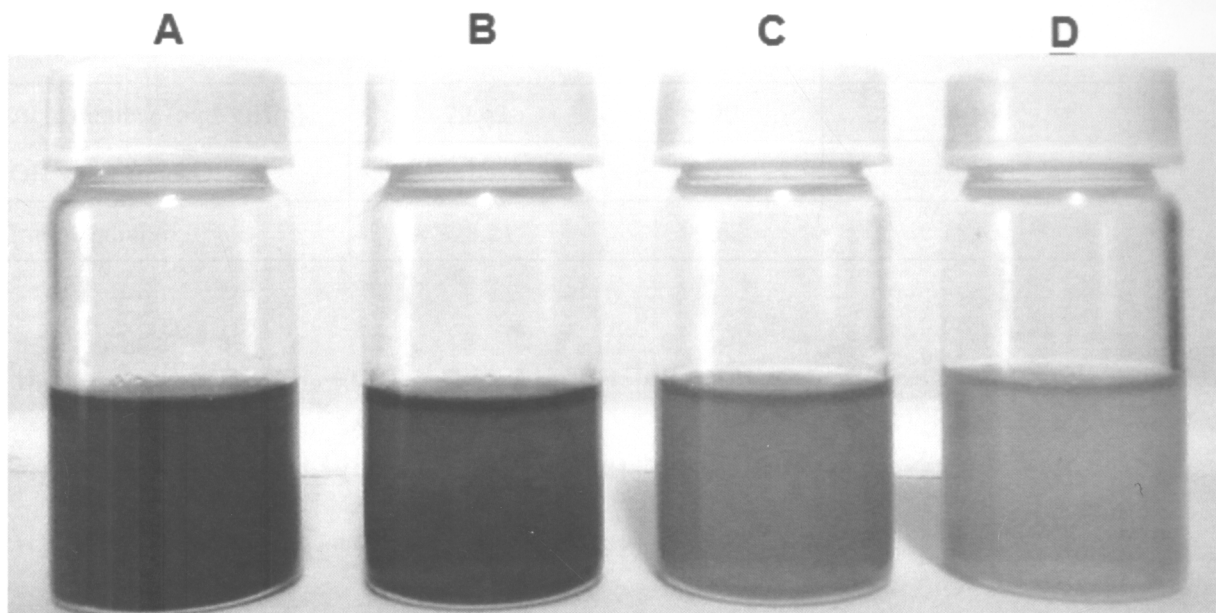
รูปที่ 20 ผลของอัตราส่วนผสมของน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงร่วมกับพอลิโออลทางการค้าต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา

จากตารางที่ 14 และรูปที่ 20 พบว่าการใช้พอลิโออลทางการค้า (Polyol 3003) ร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงทั้งสองชนิด (HRSO; OHV=140 และ OHV=280) เมื่อนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา พบว่ากาวพอลิยูรีเทนจากการน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง จะให้ความต้านทานต่อการดึงลอกสูงสุด ทั้งนี้เป็นเพราะว่าน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (829 กรัมต่อโมล) ทำให้ความสามารถในการแทรกซึมเข้าไปในชั้นของหนังสังเคราะห์ได้ดีกว่าและมีหมู่ฟังก์ชันนาไลตีมากกว่า 2 ส่งผลให้ความสามารถในการยึดติดเกิดขึ้นได้ดีกว่า ทำให้ความแข็งแรงในการยึดติดสูงสุด

### 5.5 การสังเคราะห์น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบสองขั้นตอน

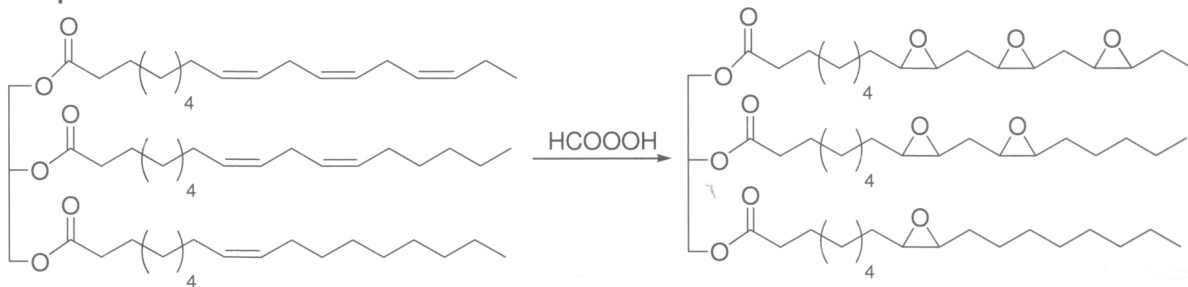
การสังเคราะห์น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงแบบสองขั้นตอน ในขั้นตอนที่ 1 เป็นการสังเคราะห์น้ำมันอียอกไซด์จากเมล็ดยางพารา น้ำมันอียอกไซด์จากเมล็ดยางพาราที่ได้มีสีเหลืองใสอมส้ม ดังรูปที่ 21 (C) และในขั้นตอนที่ 2 เป็นการสังเคราะห์น้ำมันไฮดรอกซิลจากเมล็ดยางพารา น้ำมันไฮดรอกซิลจากเมล็ดยางพาราที่ได้มีสีเหลืองทอง ดังรูปที่ 21 (D) ซึ่งในการตัดแปลงโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพารา ดังกล่าวนี้มีจุดประสงค์เพื่อเปลี่ยนพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิล เรียกว่า HRSO ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 22 น้ำมัน HRSO ที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่า OH value เท่ากับ 130 mgKOH/g ดังแสดงในตารางที่ 15 น้ำมัน HRSO ที่ได้นี้จะใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมกาวพอลิยูรีเทนทดแทนส่วน

ของพอลิเอทิลีนที่ใช้ทางการค้า โดยหมู่ไฮดรอกซิลนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานเนตในเตรียมเป็นกาว  
พอลิยูรีเทน



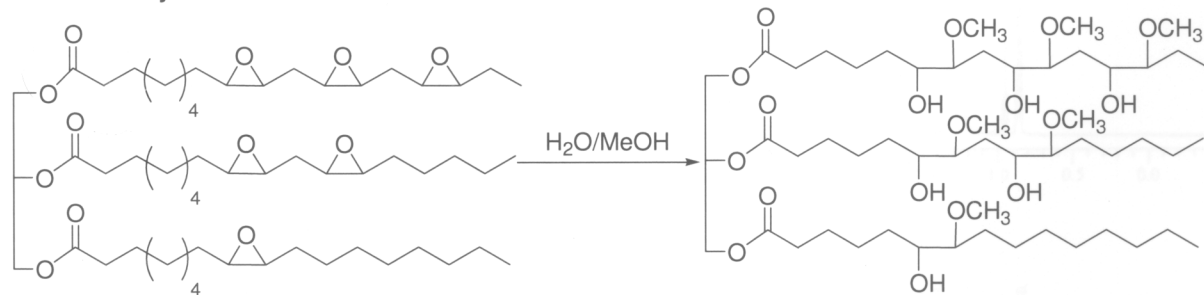
รูปที่ 21 ลักษณะน้ำมันเมล็ดยางพารา (A) น้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ (B) น้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ (C) น้ำมัน  
อีพอกไซด์จากเมล็ดยางพารา (D) น้ำมันไฮดรอกซีเลทจากเมล็ดยางพารา

**A. Epoxidation**



RSO structure

**B. Methanolysis**



รูปที่ 22 ปฏิกิริยาการเตรียมน้ำมันไฮดรอกซีเลทจากเมล็ดยางพารา; (A) การทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน (B)  
การทำปฏิกิริยามาโนลิซิส

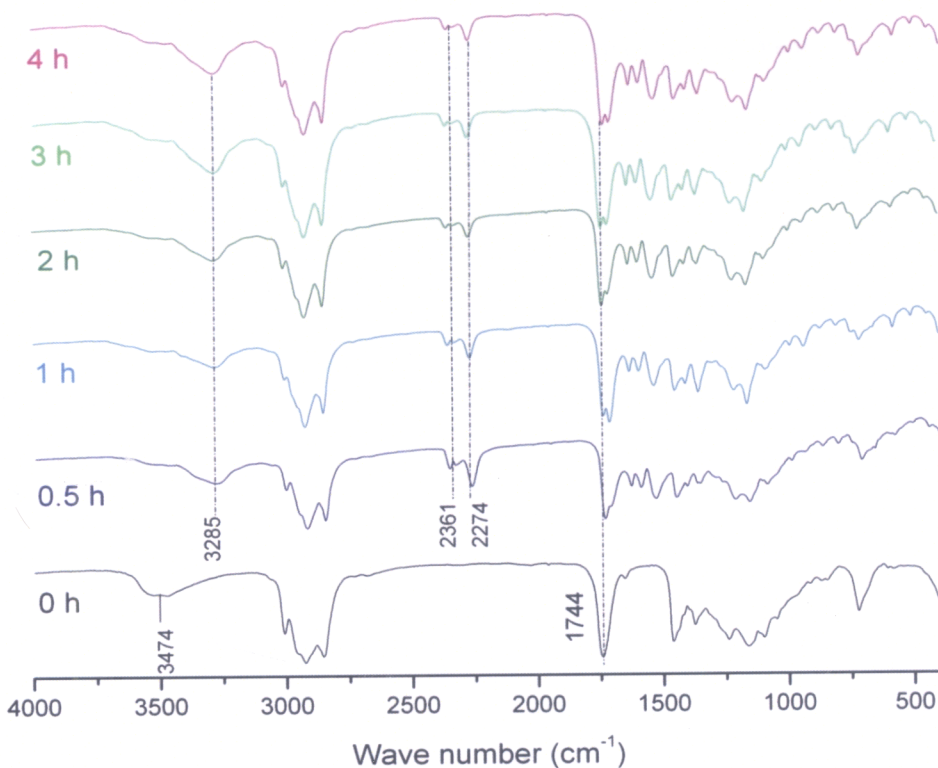


เมื่อนำน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์มาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค  $^1\text{H-NMR}$  ดังรูปที่ 23 (ก) ปรากฏสัญญาณ  $\delta$  0.7-1.0 ppm (9) จะเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทิล สัญญาณ  $\delta$  1.1-1.4 ppm (5) เป็นสัญญาณของหมู่เมทิลีน (methylene) ที่อิ่มตัว และปรากฏสัญญาณ  $\delta$  5.3-5.4 ppm (7) ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่ฟังก์ชัน โอลิฟินิก (olefinic) ซึ่งเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะมีมากในน้ำมันที่เมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ จากรูปที่ 23 (ข) น้ำมันอีพอกไซด์จากเมล็ดยางพารา ปรากฏสัญญาณที่  $\delta$  2.70-2.90 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์และปรากฏสัญญาณที่  $\delta$  5.20-5.60 ppm เป็นสัญญาณพันธะคู่ในน้ำมันอีพอกไซด์ได้แสดงให้เห็นว่ายังคงมีพันธะคู่เหลืออยู่ในโครงสร้างของน้ำมันเมล็ดยางพาราที่ยังไม่ตัดแปลงเป็นหมู่อีพอกไซด์ หลังจากทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน พบว่าปรากฏสัญญาณที่  $\delta$  2.70-2.90 ppm จะหายไปและปรากฏสัญญาณใหม่ที่  $\delta$  3.45 ppm เป็นสัญญาณโปรตอนของหมู่เมทอกไซด์ และที่  $\delta$  3.70 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณโปรตอนของเมทิลที่ติดกับ  $2^\circ$  ไฮดรอกซิล ดังรูปที่ 23 (ค) แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันเกิดขึ้นได้เป็นน้ำมันไฮดรอกซิลเลท

## 5.6 การสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคสารละลาย

### 5.6.1 ผลการติดตามจลนศาสตร์เคมีของการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน

ทำการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง โดยมีการติดตามจลนศาสตร์เคมีของการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อสังเกตการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงกับ TDI โดยเทคนิค FT-IR ดังรูปที่ 24



รูปที่ 24 FT-IR ของกาวพอลิยูรีเทนที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ

จากรูปที่ 24 สเปกตรัม FT-IR ของน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ (0 h) พบพีคที่เลขคลื่น 3474  $\text{cm}^{-1}$  บ่งบอกถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นการยืนยันให้ทราบว่าพันธะคู่ในน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลหลังจากทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและไฮดรอกซิเลชัน นอกจากนี้ยังพบพีคที่เลขคลื่น 1744  $\text{cm}^{-1}$  ที่บ่งบอกถึงหมู่คาร์บอนิล (C=O) ในโครงสร้างน้ำมันบริสุทธิ์

เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงกับ TDI เป็น 30 นาที (0.5 h) พบว่าสัญญาณพีคที่เลขคลื่น 3474  $\text{cm}^{-1}$  จะหายไป แต่จะปรากฏพีคใหม่ที่เลขคลื่น 3285  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่เอมีน (N-H) แสดงให้เห็นถึงการเกิดหมู่ยูรีเทน (urethane linkages) ในโครงสร้างของกาวพอลิยูรีเทนเมื่อเชื่อมโยงด้วย TDI และปรากฏพีคใหม่ที่เลขคลื่น 2274  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไอโซไซยานาต (N=C=O) อิสระ โดยพื้นที่ใต้กราฟบริเวณดังกล่าวจะลดลงและเริ่มคงที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ส่วนพีคที่ปรากฏที่ความยาวคลื่น 2361  $\text{cm}^{-1}$  เกิดจากการดูดกลืนของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยานาตกับความชื้นที่มีอยู่ในระบบ หรือความชื้นจากอากาศ

### 5.6.2 ผลของดัชนีไอโซไซยานาตและอุณหภูมิเซตตัวในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน

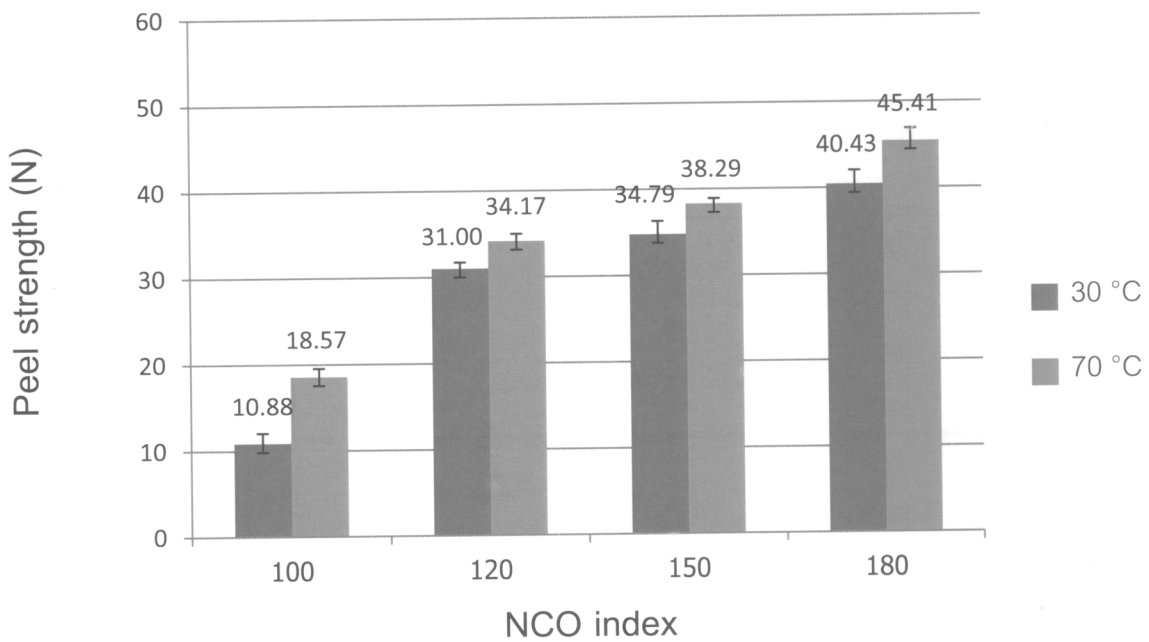
นำกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ที่ระดับดัชนีไอโซไซยานาตเป็น 100, 120, 150 และ 180 มาทดสอบที่อุณหภูมิ 1 g และให้กาวพอลิยูรีเทนเซตที่ตัวที่อุณหภูมิ 30 °C และที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา ดังแสดงในตารางที่ 16 และรูปที่ 25

ตารางที่ 16 ผลของดัชนีไอโซไซยานาต ปริมาณกาวที่ใช้และอุณหภูมิเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทนต่อสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา

NCO index	Temperature (°C)	PU adhesive (g)	Peel strength 180°*	
			$\bar{X}$	SD
100	30	1.00	10.88	1.19
	70		18.57	0.99
120	30	1.00	31.00	0.73
	70		34.17	0.85
150	30	1.00	34.79	1.52
	70		38.29	0.62
180	30	1.00	40.43	1.60
	70		45.41	1.47

หมายเหตุ \* ค่า maximum load (N)





รูปที่ 25 ผลของปริมาณดัชนีไอโซไซยานเนตของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 1 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากตารางที่ 16 และรูปที่ 25 พบว่าเมื่อดัชนีไอโซไซยานเนตเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจมีสาเหตุจากความแข็งแรงของกาวที่เพิ่มขึ้นจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นจากพันธะยูรีเทน และพันธะยูเรีย และน้ำหนักโมเลกุลของกาวที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 เพิ่มขึ้นเมื่อดัชนีไอโซไซยานเนตเพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิ 30 °C และ 70 °C ทุกระดับดัชนีไอโซไซยานเนต พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C จะส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เป็นเพราะว่า ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาของระหว่างเนื้อกาวและเนื้อกาวกับพื้นผิวหนังสังเคราะห์เพิ่มขึ้นที่เวลาเดียวกัน ส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มขึ้น

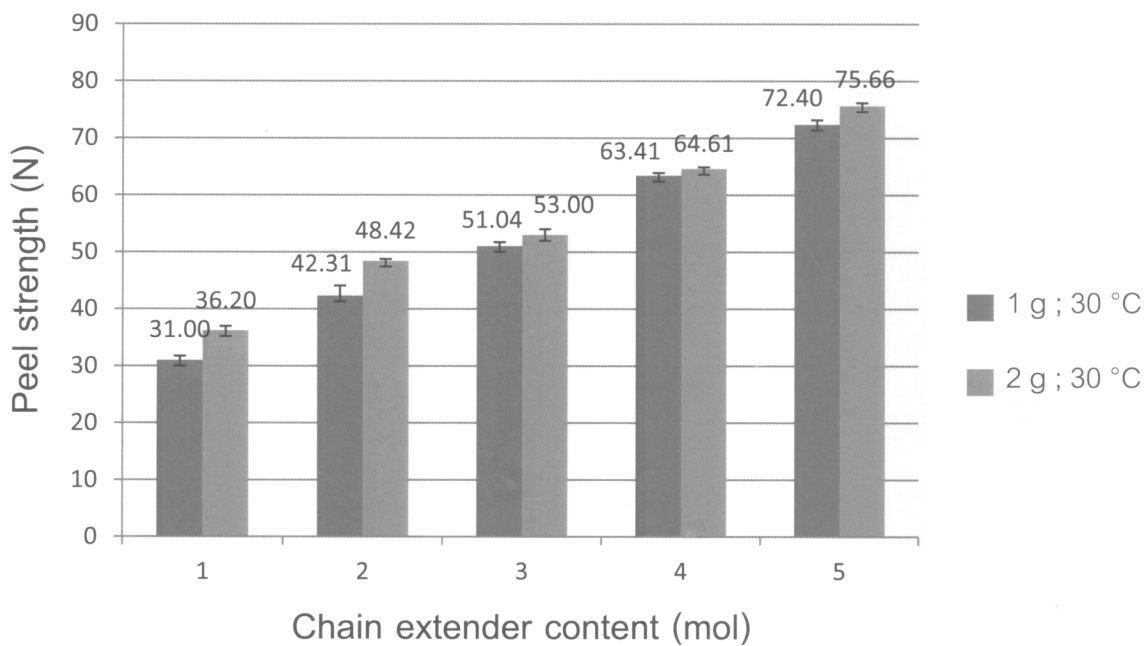
### 5.6.3 ผลของตัวขยายสายโซ่ ปริมาณกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้และอุณหภูมิเซตตัวในการสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทน

นำกาวพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ ได้ที่ระดับตัวขยายสายโซ่เป็น 0, 1, 2, 3 และ 4 โมล มาทาบนขึ้นทดสอบคู่ละ 1 g และ 2 g แล้วให้กาวพอลิยูรีเทนเซตตัวที่อุณหภูมิ 30 °C และที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ก่อนนำไปทดสอบการยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนสำหรับใช้ติดหนังสังเคราะห์ ด้วยเทคนิคการดึงลอกในแนว 180 องศา ดังแสดงในตารางที่ 17 และรูปที่ 26-29

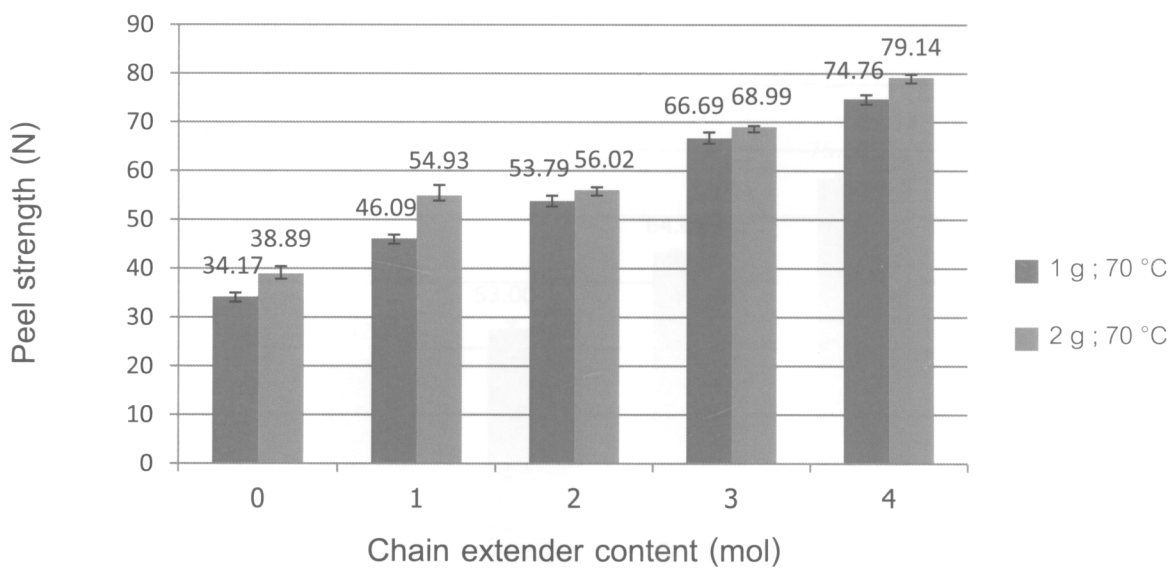
ตารางที่ 17 ผลของตัวขยายสายโซ่ ปริมาณกาวที่ใช้และอุณหภูมิเซ็ดตัวของกาวพอลิยูรีเทนต่อสมบัติการดึง  
ลอกในแนว 180 องศา

HRSO:1,4-BD:TDI	Temperature (°C)	PU adhesive (g)	Peel strength 180°*	
			$\bar{X}$	SD
1 mol : 0 mol : 1.2 mol	30	1.00	31.00	0.73
	70		34.17	0.85
	30	2.00	36.20	0.76
	70		38.89	1.55
1 mol : 1 mol : 2.2 mol	30	1.00	42.31	1.77
	70		46.09	0.85
	30	2.00	48.42	0.35
	70		54.93	2.20
1 mol : 2 mol : 3.2 mol	30	1.00	51.04	0.71
	70		53.79	1.17
	30	2.00	53.00	1.03
	70		56.02	0.66
1 mol : 3 mol : 4.2 mol	30	1.00	63.41	0.49
	70		66.69	1.27
	30	2.00	64.61	0.31
	70		68.99	0.31
1 mol : 4 mol : 5.2 mol	30	1.00	72.40	0.80
	70		74.76	0.90
	30	2.00	75.66	0.57
	70		79.14	0.74

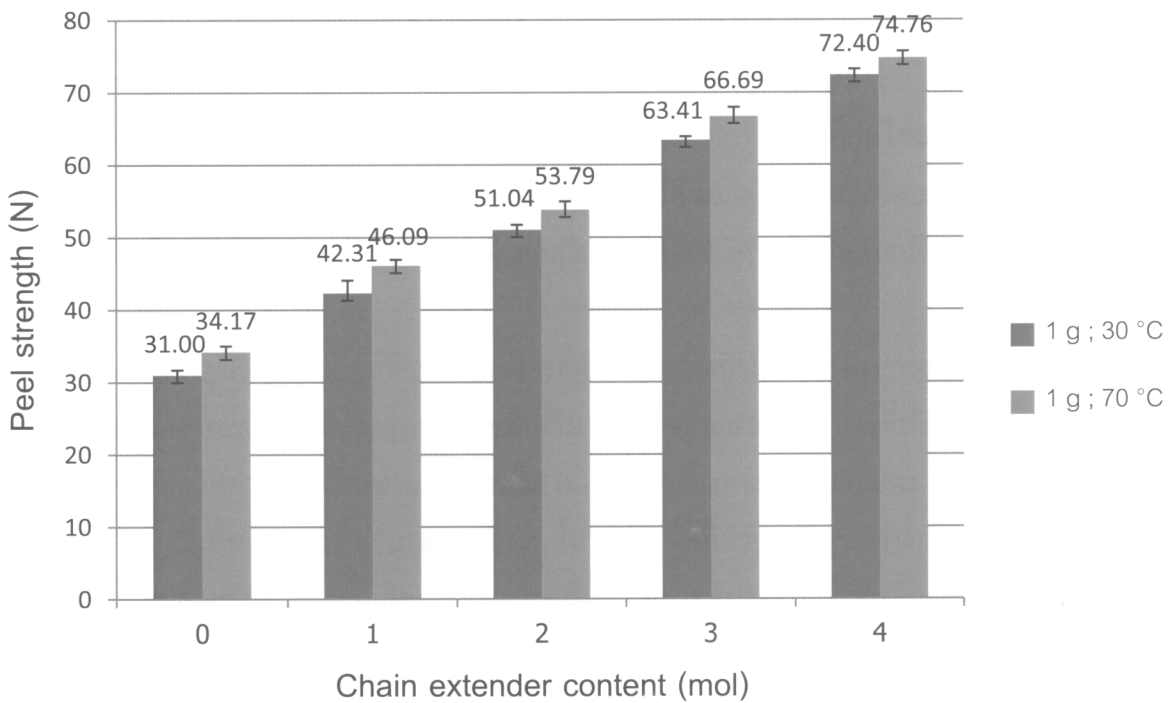
หมายเหตุ \* ค่า maximum load (N)



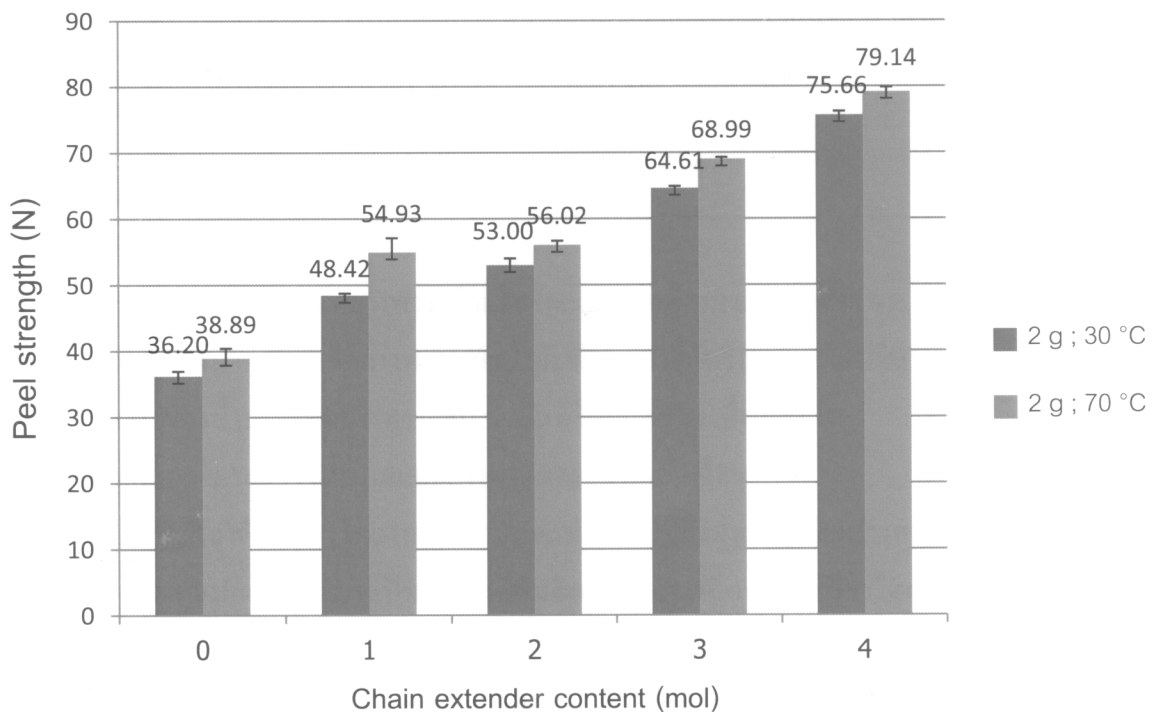
รูปที่ 26 ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา โดยแปรปริมาณกาวพอลิยูรีเทน 1 กรัมและ 2 กรัม ที่อุณหภูมิการเซตตัว 30 °C



รูปที่ 27 ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา โดยแปรปริมาณกาวพอลิยูรีเทน 1 กรัมและ 2 กรัม ที่อุณหภูมิการเซตตัว 70 °C



รูปที่ 28 ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 1 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 29 ผลของปริมาณสารขยายสายโซ่ของกาวพอลิยูรีเทนที่ใช้ 2 กรัมต่อค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา ที่อุณหภูมิการเซตตัวที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากตารางที่ 17 พบว่าเมื่อปริมาณสารขยายสายโซ่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจมีสาเหตุมาจาก สารขยายสายโซ่โมเลกุลสามารถเกิดการเชื่อมโยงกับหมู่ไอโซไซยานตออิสระของ TDI ได้ ดังนั้นเมื่อใช้ปริมาณ 1,4-BD มากขึ้นการเชื่อมโยงกับหมู่ไอโซไซยานตออิสระก็จะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะส่งผลให้กาวพอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และมีน้ำหนักโมเลกุลของกาวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณสารขยายสายโซ่เพิ่มขึ้น

จากตารางที่ 17 รูปที่ 26 และรูปที่ 27 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างปริมาณของกาวพอลิยูรีเทนที่ทาบนหนังสังเคราะห์ที่ 1 กรัม และ 2 กรัม ในทุกระดับของปริมาณสารขยายสายโซ่ พบว่าที่ปริมาณของกาวพอลิยูรีเทน 2 กรัม จะส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา เพิ่มขึ้นในอัตราที่สูงกว่าการทาที่ปริมาณ 1 กรัม ทั้งนี้เป็นเพราะว่า ปริมาณกาวที่เพิ่มขึ้น ทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างกาวกับหนังสังเคราะห์เพิ่มขึ้นด้วย ส่งผลให้หนังสังเคราะห์เกิดการยึดเกาะที่ดีขึ้น อีกทั้งปริมาณกาวที่เพิ่มขึ้นจะมีปริมาณ TDI มากขึ้นด้วย ส่งผลทำให้การยึดติดของกาวพอลิยูรีเทนกับหนังสังเคราะห์เกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มขึ้น

จากตารางที่ 17 รูปที่ 28 และรูปที่ 29 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างอุณหภูมิการเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิ 30 °C และ 70 °C ในทุกระดับของปริมาณสารขยายสายโซ่ พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C จะส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศา เพิ่มขึ้นในอัตราที่สูงกว่าที่อุณหภูมิ 30 °C ทั้งนี้เป็นเพราะว่าที่อุณหภูมิการเซตตัวที่เพิ่มขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาระหว่างเนื้อกาวและเนื้อกาวกับพื้นผิวหนังสังเคราะห์เพิ่มขึ้นที่เวลาเดียวกัน ส่งผลให้ค่าความต้านทานการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มขึ้น

## 6. สรุปผลการทดลอง

### 6.1 การสกัดน้ำมันเมล็ดยางพารา

เวลาในการแช่เนื้อในเมล็ดยางพาราด้วยไซโคลเฮกเซนที่เหมาะสมคือ 48 ชม. สามารถสกัดน้ำมันดิบออกมาได้ 40% ของน้ำหนักเมล็ดยางพารา นำน้ำมันดิบมาทำให้บริสุทธิ์จะได้ปริมาณน้ำมันเมล็ดยางพาราบริสุทธิ์ 53.75 % ของน้ำมันเมล็ดยางพาราดิบ น้ำมันที่ได้มีลักษณะเป็นสีส้มใส

### 6.2 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบขั้นตอนเดียว

การทำปฏิกิริยาดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันจะผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันตรงตำแหน่งพันธะคู่ของน้ำมันเมล็ดยางพาราเปลี่ยนพันธะคู่เป็นหมู่ฟังก์ชันอีพอกซิ และเมื่อทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชันบริเวณหมู่ฟังก์ชันอีพอกซิจะเกิดการเปิดวงเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชม. และ 8 ชม. ให้ค่า OH Value เป็น 140 และ 280 mgKOH/g ตามลำดับ แต่เทคนิคนี้ยังคงเหลือหมู่อีพอกไซด์ที่ยังไม่ได้ทำการเปิดวงแหวนเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้หมด

### 6.3 การสังเคราะห์กาวน้ำยางพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคพรีพอลิเมอร์

6.3.1 ปริมาณ DMPA ที่ระดับ 0.44 และ 0.56 โมล เหมาะสมต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทนจากน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลง แต่แผ่นฟิล์มที่ได้ค่อนข้างแข็ง

6.3.2 การเพิ่มอัตราส่วนผสมของพอลิออลทางการค้าร่วมกับน้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงต่อการสังเคราะห์น้ำยางพอลิยูรีเทน จะให้แผ่นฟิล์มที่มีความใสเพิ่มมากขึ้น และความแข็งแรงของแผ่นฟิล์มมีความต้านทานต่อแรงดึงสูงสุดที่อัตราส่วน 50:50 แต่ความสามารถในการยึดติดจะลดต่ำลง

6.3.3 สูตรกาวน้ำยางพอลิยูรีเทนที่ดีที่สุดคือ สูตรกาวที่ใช้ น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปรอย่างเดียว ทำให้มีความสามารถในการยึดติดหนังสังเคราะห์ดีที่สุด

### 6.4 การดัดแปลงโครงสร้างน้ำมันเมล็ดยางพาราแบบสองขั้นตอน

น้ำมันเมล็ดยางพาราตัดแปลงที่สังเคราะห์ได้นี้มีค่า OH value เท่ากับ 130 mgKOH/g โดยเทคนิคนี้ แต่เทคนิคสามารถเปิดวงแหวนหมู่เอพอกไซด์ได้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลได้หมด

### 6.5 การสังเคราะห์กาวพอลิยูรีเทนในรูปสารละลาย

6.5.1 การเพิ่มดัชนีโซไซยานเนตในกาวพอลิยูรีเทน จะให้สมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มสูงขึ้น โดยดัชนีโซไซยานเนต 180 ให้ค่าสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา

6.5.2 การเพิ่มปริมาณสารขยายสายโซ่ในกาวพอลิยูรีเทน จะให้สมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มสูงขึ้น โดยปริมาณสารขยายสายโซ่ที่ระดับ 4 โมล ให้ค่าสมบัติการดึงลอกสูงสุดในแนว 180 องศา

6.5.3 การเพิ่มปริมาณเนื้อกาวพอลิยูรีเทนในการทดสอบการยึดติด และการเพิ่มอุณหภูมิการเซตตัวของกาวพอลิยูรีเทน จะให้สมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศาเพิ่มสูงขึ้น โดยปริมาณเนื้อกาวพอลิยูรีเทน 2 กรัม มีค่าสูงกว่าที่ปริมาณเนื้อกาวพอลิยูรีเทน 1 กรัม และที่อุณหภูมิการเซตตัวที่ 70 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะให้การยึดติดกับหนังสังเคราะห์ได้ดีกว่ากาวพอลิยูรีเทนที่มีการเซตตัวที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6.5.4 สูตรกาวพอลิยูรีเทนในรูปสารละลายที่ดีที่สุดคือ สูตรกาวที่ใช้สารขยายสายโซ่ที่ระดับ 4 โมล ดัชนีไอโซไซยานเนตเท่ากับ 120 และสภาวะอบที่เหมาะสมคือ 70 °C เวลา 24 h ให้ค่าสมบัติการดึงลอกในแนว 180 องศา สูงที่สุด

## เอกสารอ้างอิง

1. สุภมิตร ลิ้มปชัย, 2547, การขยายผลผลิตและการขยายพันธุ์ยางพารา, เอกสารวิชาการลำดับที่ 12/2547. ฝ่ายประชาสัมพันธ์และเผยแพร่ สำนักงานเลขานุการกรม กรมวิชาการเกษตร, กรุงเทพฯ, หน้า 127-147.
2. สถาบันวิจัยยาง, 2553, ข้อมูลวิชาการยางพารา, กรมวิชาการเกษตร, กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, โรงพิมพ์ชุมชนสหกรณ์การเกษตรแห่งประเทศไทย จำกัด
3. สุภายิต ชุกกลิ่น, 2547, การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางพารา, วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
4. วิทยา ปั่นสุวรรณ และสุขสันต์ สุทธิผลไพบูลย์, 2550, น้ำมันเมล็ดยางพารา อีกหนึ่งทางเลือกพลังงานทดแทนตัวใหม่, เทคโนโลยีชาวบ้าน, 19(415), หน้า 30-31.
5. วีระศักดิ์ อนามัยบุตร, เมล็ดยางพาราและการใช้ประโยชน์, กองเกษตรเคมี, กรมวิชาการเกษตร, Website: <http://thaikasetsart.com> (ค้นเมื่อ 3 พฤศจิกายน 2554)
6. Aigbodion, A. I. and Pillai, C. K. S., Synthesis and molecular weight characterization of rubber seed oil-modified alkyd resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79 (13), 2431-2438.
7. Bakare, I. O.; Pavithran, C.; Okieimen, F. E. and Pillai, C. K. S., Synthesis and characterization of rubber-seed-oil-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 109 (5), 3292-3301.
8. Balköse, D.; Egbuchunam, T. O. and Okieimen, F. E., Formulation and properties' evaluation of PVC/(dioctyl phthalate)/(epoxidized rubber seed oil) plastigels. *J Vinyl Addit Tech* **2008**, 14 (2), 65-72.
9. Corcuera, M. A.; Rueda, L.; Fernandez d'Arlas, B.; Arbelaiz, A.; Marieta, C.; Mondragon, I. and Eceiza, A., Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95 (11), 2175-2184.
10. Dieterich, D., Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. *Prog. Org. Coat.* **1981**, 9 (3), 281-340.
11. Kundu, P. P. and Larock, R. C., Novel Conjugated Linseed Oil-Styrene-Divinylbenzene Copolymers Prepared by Thermal Polymerization. 1. Effect of Monomer Concentration on the Structure and Properties. *Biomacromolecules* **2005**, 6 (2), 797-806.
12. Larock, R. C. and Lu, Y. The vegetable oil-based waterborne polyurethane dispersion. WO2011/047369A2, 2011.
13. Lu, Y. and Larock, R.C., Soybean-oil-based waterborne polyurethane dispersion: Effects of polyol functionality and hard segment content on properties. *Biomacromolecules*, **2008**, 9 (11), 3332-3340.

14. Ikhuoria, E. U.; Aigbodion, A. I. and Okieimen, F. E., Preparation and characterisation of water-reducible alkyds with fumarized rubber seed oil. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *52* (3), 238-240.
15. Ikhuoria, E. U.; Maliki, M.; Okieimen, F. E.; Aigbodion, A. I.; Obaze, E. O. and Bakare, I. O., Synthesis and characterisation of chlorinated rubber seed oil alkyd resins. *Prog. Org. Coat.* **2007**, *59* (2), 134-137.
16. Ikwuagwu, O. E.; Ononogbu, I. C. and Njoku, O. U., Production of biodiesel using rubber [Hevea brasiliensis (Kunth. Muell.)] seed oil. *Industrial Crops and Products* **2000**, *12* (1), 57-62.
17. Melvin Jose, D. F.; Edwin Raj, R.; Durga Prasad, B.; Robert Kennedy, Z. and Mohammed Ibrahim, A., A multi-variant approach to optimize process parameters for biodiesel extraction from rubber seed oil. *Applied Energy* **2011**, *88* (6), 2056-2063.
18. Nandan, V.; Joseph, R. and George, K. E., Rubber seed oil: A multipurpose additive in NR and SBR compounds. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72* (4), 487-492.
19. Okieimen, F. E. and Ebhoaye, J. E., Thermal dehydrochlorination of PVC in the presence of rubber seed oil. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1993**, *206* (1), 11-20.
20. Okieimen, F. E.; Pavithran, C. and Bakare, I. O., Epoxidation and hydroxylation of rubber seed oil: one-pot multi-step reactions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2005**, *107* (5), 330-336.
21. Ramadhas, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C., Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel* **2005**, *84* (4), 335-340.
22. Rahman, M. M. and Kim, H.-D., Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I). *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (6), 5684-5691.
23. Petrovic, Z.; Guo, A. and Javni, I. Process for the preparation of vegetable oil-based polyols and electroinsulating casting compounds created from vegetable oil-based polyols. US 6573354B1, 2003.
24. Somani, K. P.; Kansara, S. S.; Patel, N. K. and Rakshit, A. K., Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2003**, *23* (4), 269-275.
25. Velayutham, T. S.; Majid, W. H. A.; Ahmad, A. B.; Kang, G. Y. and Gan, S. N., Synthesis and characterization of polyurethane coatings derived from polyols synthesized with glycerol, phthalic anhydride and oleic acid. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66* (4), 367-371.
26. Wood, G., *The ICI Polyurethane book*. 2nd ed.; ICI and Wiley: Netherlands, 1990.
27. Wood, B. R. and Burchett, J. H. Water dispersible polyurethane adhesive. US 5455293, 1995.



## ภาคผนวก

## Preparation and properties of polyurethane adhesive derived from modified rubber seed oil and toluene diisocyanates

Nitinarat Saetung<sup>a\*</sup>, Darunrat Dawkrajai<sup>a</sup>, Anuwat Saetung<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science,  
Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112, Thailand

<sup>b</sup> Department of Rubber Technology and Polymer Science, Faculty of Science and Technology,  
Prince of Songkla University, Pattani campus, Pattani 94000, Thailand

\* Corresponding authors: snitinarat@hotmail.com (N. Saetung<sup>a</sup>)  
Tel. +66 (0)74 288374, Fax. +66 (0)74 288395  
and sanuwat@hotmail.com (A. Saetung<sup>b</sup>)  
Tel. +66 (0)73 333963, Fax. +66 (0)73 312213

**Keywords:** Rubber seed oil; Polyurethane; Adhesive

### Abstract

In this research, the polyurethane adhesive based on modified rubber seed oil with toluene diisocyanates was successfully synthesized in presence of DBTL catalyst. The chemical structure of modified rubber seed oil was characterized by <sup>1</sup>H-NMR. The suitable reaction time of the polyurethane adhesive synthesis was 4h by providing with FT-IR technique. The effects of NCO index and chain extender (1,4-butane diols) content in adhesive formulation as well as cure temperature were also studied by leather to leather on adhesion peel strength. It was found that the higher NCO index or chain extender content gave the higher adhesion of substrate. The cure temperature of adhesive at 70 °C gave the better peel strength than that at 30 °C during 24 h.

### Introduction

In Thailand, Our country produces about one-third of world's natural rubber. There was an extensive total rubber area of 17.32 million rai (1 Rai = 0.16 hectare) in 2010. Annually, Thailand supplies the rubber seed around 109,000 tons/year [1]. However, latex and wood has been only commercialized, but a little or some attention have been given to the production and utilization of rubber seed in such as plantation, biodiesel [2-4], and animal feed [2, 5]. These are normally regarded as waste in annual. Despite of its oil can be used as plasticizer in rubber [6-8], composites [9] and surface coating [10] as well as synthesis polyurethane [11]. Although the rubber seed oil (RSO) has a potential use in many fields, the polyurethane adhesive based on this oil has been not reported.

Therefore, in this work, we would like to study the modification of RSO to be a polyol used as starting material to further synthesize polyurethane adhesive. Their chemical structures of modified oils were also defined. The effects of NCO index, chain extender content and cure temperature on adhesive properties were investigated.

### Experimental Procedures

#### Preparation of modification of RSO

Rubber seed from a seed of rubber tree (*Hevea brasiliensis*) was collected from the south of Thailand and its oil was obtained by cyclohexane extraction method at room temperature. After that the solvent was evaporated. The crude rubber seed oil was obtained (around 40% w/w). The oil was then washed with 40% NaOH solution to eliminate free fatty acid in crude rubber seed oil. The purified rubber seed oil (PRSO) was obtained to modify later.

In this work, the modification of RSO was performed via epoxidation and alcoholysis, respectively. Firstly, epoxidized rubber seed oil (ERSO) has been prepared by reaction of the double bonds of the rubber seed oil with a mixture of formic acid and hydrogen peroxide according to literature procedures [12-14]. After that the ERSO has been prepared by reaction of epoxide ring of ERSO with methanol with fluoroboric acid as catalyst according to a literature method

[12]. After purification was performed, the clear and viscous polyol was obtained. The OH number of the hydroxylated rubber seed oil (HRSO) was determined by titrate with phthalic anhydride in pyridine according to ASTM D 1957 and the results is 130 mgKOH/g. These oils were analyzed by  $^1\text{H-NMR}$  to confirm chemical structure of modified RSO before and after chemical reaction.

### Synthesis of polyurethane adhesive

Polyurethane adhesive was prepared by reaction of a HRSO (10g) with toluene diisocyanates (TDI) in the presence of dibutyltin dilaurate (DBTL) catalyst (0.05% of total composition) with various NCO index from 100 to 180. The 1,4-butanediols content from 0 to 4 mole was also studied from 0 to 4 mole by fixing NCO index at 100. The methyl ethyl ketone was used as solvent in the synthesis system. The prepolymer compositions was performed in a dry three-neck flask with mechanical stirrer, septum, and nitrogen inlet/outlet at 70 °C under nitrogen atmosphere, 1 ml was sampled at 30 min, 1h, 2h, 3h and 4h and tested by FT-IR to observe the polyurethane reaction.

### Preparation of test specimens and peel test (180°)

Each adhesive was applied with the glass rod to 2 pieces of leather within 1 g. The 2 coated pieces of leather were placed together as shown in Figure 1. A load of about 1 g was placed on the substrate at desired temperature (30 and 70 °C) for 24 h. The 5 specimens of leather samples in each formulation were analyzed to peel test on Universal Testing Machine (LLOYD), according to the ASTM D 903-98.

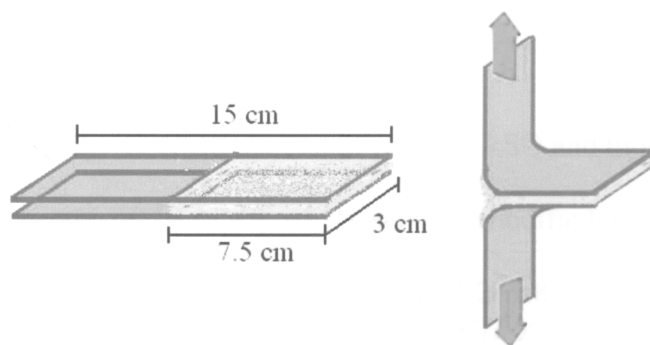
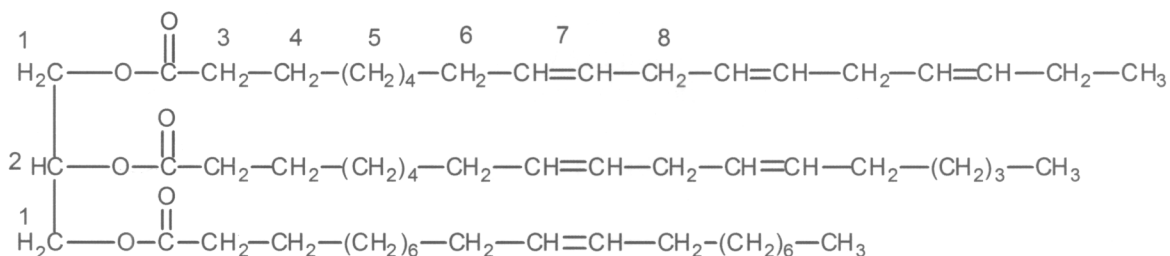


Figure 1. Leather preparation for peel test (180°) (ASTM D 903-98)

### Results and discussions



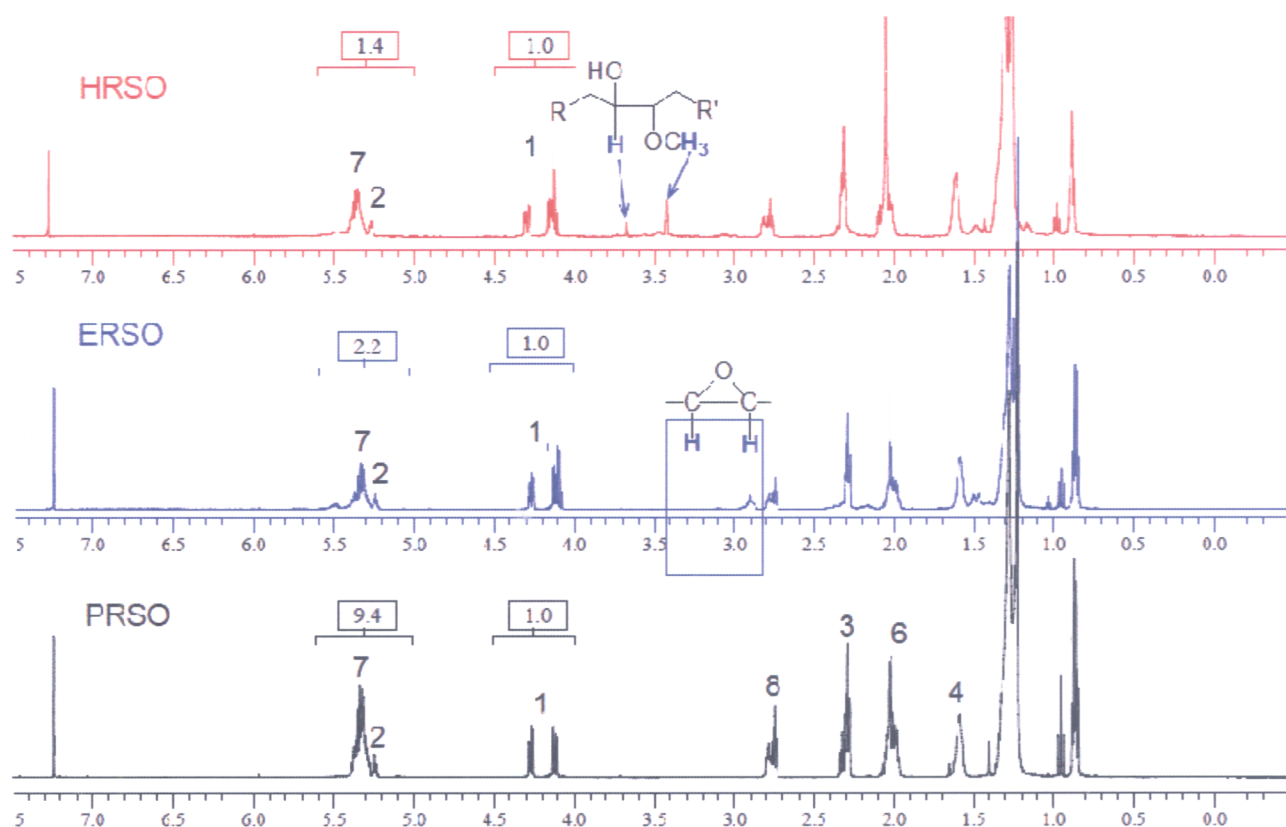


Figure 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of purified RSO and modified RSO

Figure 2 shows the spectra of  $^1\text{H-NMR}$  of PRSO and modified RSO. It was found that the protons of PRSO and ERSO were described below:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.8–1.1 ( $\text{CH}_3$  of the fatty acids), 1.2–1.8 ( $\text{CH}_2$  of the fatty acids), 1.9–2.4 ( $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}-$ ), 2.7 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ ), 2.8–2.9 ( $-\text{CH}$  of the epoxide rings), 4.1–4.3 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ), 5.2–5.6 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )

For the spectrum of HRSO was also described below:

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 0.8–1.1 ( $\text{CH}_3$  of the fatty acids), 1.2–1.8 ( $\text{CH}_2$  of the fatty acids), 1.9–2.4 ( $-\text{CH}_2\text{C}=\text{O}-$ ), 2.7 ( $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ ), 3.4 ( $-\text{OCH}_3$ ), 3.7 ( $-\text{C}(\text{OH})-\text{H}$ ), 4.1–4.3 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ), 5.2–5.6 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )

**Disappearance:** 2.8–2.9 ( $-\text{CH}$  of the epoxide rings)

The chemical structures of polyurethane adhesive were determined by FT-IR spectroscopy with measured using transmission technique by sampling at 30 min, 1h 2h, 3h and 4h as shown in Figure 3. The IR spectra show the presence of new absorption band at around  $3265\text{ cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{N-H}$  stretching vibrations of urethane functional groups. While the absorption band at  $3474\text{ cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{O-H}$  stretching vibration of HRSO was disappeared at 30 min. It mentioned that the reaction was fairly occurred. The other interesting absorption bands around  $1700$  and  $1200\text{ cm}^{-1}$  were assigned to  $\text{C}=\text{O}$  and  $-\text{O}-$  stretching of urethane groups or triglyceride structure of HRSO. The absorption band at  $2270\text{ cm}^{-1}$  shows a small residue of  $\text{NCO}$  function within the adhesive that might be the indication of incomplete reaction. However, that band was decreased with an increasing of reaction until it was constant at 4h.

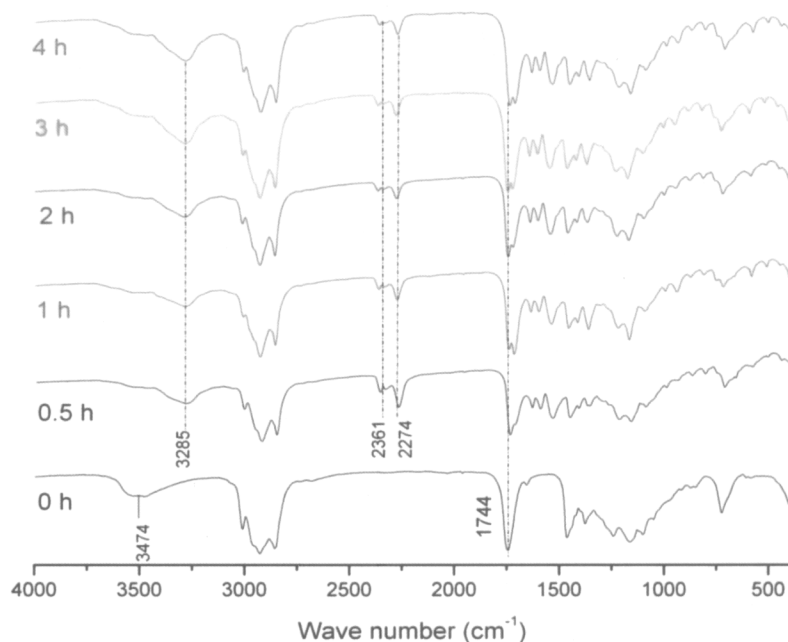


Figure 3. FT-IR spectra of polyurethane adhesive with various reaction times

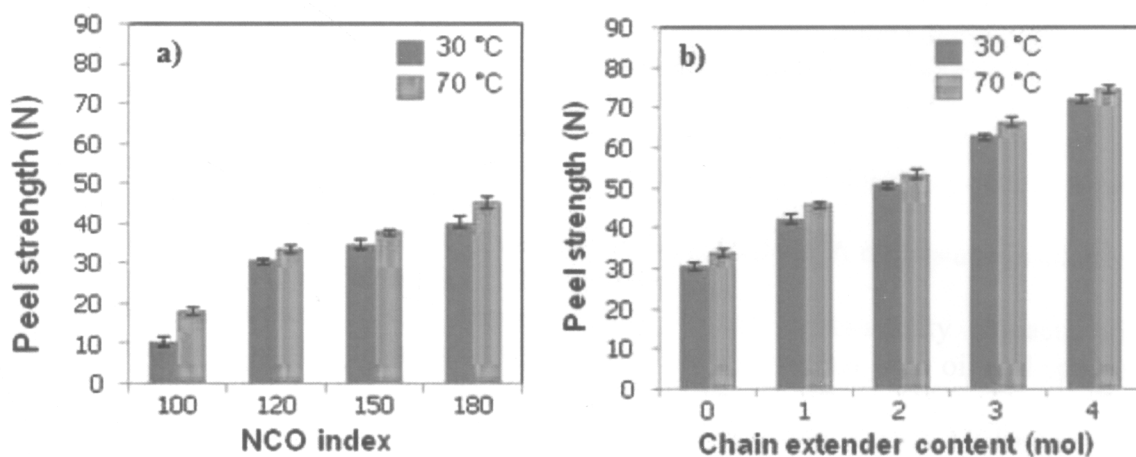


Figure 4. Effect of NCO index a) and chain extender content b) of polyurethane adhesive on peel strength with the different cure temperatures

The peel strength of polyurethane adhesive based on HRSO and TDI with various NCO index, chain extender content and cure temperature applied on leather show in Figure 4. It was found that the increasing of NCO index and chain extender content had an increase of peel strength due to higher hydrogen bonding interaction within adhesive (urethane or urea) or more increase interacted on substrate surface. The cure temperature had also effect on the adhesive property. It was observed that the higher cure temperature, the higher peel strength in all conditions because all above reactions have been increasingly occurred at the same time. However, the effect of cure temperature had a slightly difference of peel strength, approximately 2-3 N due to using a little of DBTL catalyst in formulation.

## Conclusions

The polyurethane adhesive based on HRSO with TDI was successfully synthesized in presence of DBTL catalyst. The purified rubber seed oil was modified to convert into polyol *via* epoxidation and methanolysis reaction, respectively. The HRSO was obtained. The chemical structure of HRSO and polyurethane adhesive were able to confirm by <sup>1</sup>H-NMR and FT-IR, respectively. The adhesion property of polyurethane adhesive based on HRSO was investigated. It was found that the higher NCO index and chain extender content gave the higher adhesion of substrate. The cure temperature of adhesive at 70 °C gave also the better peel strength than that at 30 °C during 24 h.

**Acknowledgement:** We are extremely grateful to the Prince of Songkla University for providing financial support.

## References

- [1] C. Chaiya, P. Reubroycharoen, Production of Bio Oil from Para Rubber Seed Using Pyrolysis Process, *Energy Procedia*, 34 (2013) 905-911.
- [2] H.D. Eka, Y. Tajul Aris, W.A. Wan Nadiah, Potential use of Malaysian rubber (*Hevea brasiliensis*) seed as food, feed and biofuel, *International Food Research Journal*, 17 (2010) 527-534.
- [3] O.E. Ikwuagwu, I.C. Ononogbu, O.U. Njoku, Production of biodiesel using rubber [*Hevea brasiliensis* (Kunth. Muell.)] seed oil, *Industrial Crops and Products*, 12 (2000) 57-62.
- [4] M. Morshed, K. Ferdous, M.R. Khan, M.S.I. Mazumder, M.A. Islam, M.T. Uddin, Rubber seed oil as a potential source for biodiesel production in Bangladesh, *Fuel*, 90 (2011) 2981-2986.
- [5] P. Chanjula, Y. Siriwithananukul, A. Lawpetchara, Effect of feeding rubber seed kernel and palm kernel cake in combination on nutrient utilization, rumen fermentation characteristics, and microbial populations in goats fed on *briachiaria humidicola* Hay-based diets, *Asian-Australasian Journal of Animal Science*, 24 (2011) 73-81.
- [6] R. Joseph, R. Alex, K.N. Madhusoodanan, C.K. Premalatha, B. Kuriakose, Use of epoxidized rubber seed oil as a coupling agent and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, 92 (2004) 3531-3536.
- [7] V. Nandan, R. Joseph, K.E. George, Rubber seed oil: A multipurpose additive in NR and SBR compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 487-492.
- [8] A.I. Aigbodion, A.R.R. Menon, C.K.S. Pillai, Processability characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber modified with rubber seed oil and epoxidized rubber seed oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77 (2000) 1413-1418.
- [9] I.O. Bakare, F.E. Okieimen, C. Pavithran, H.P.S. Abdul Khalil, M. Brahmakumar, Mechanical and thermal properties of sisal fiber-reinforced rubber seed oil-based polyurethane composites, *Materials & Design*, 31 (2010) 4274-4280.
- [10] A.I. Aigbodion, C.K.S. Pillai, Preparation, analysis and applications of rubber seed oil and its derivatives in surface coatings, *Prog. Org. Coat.*, 38 (2000) 187-192.
- [11] I.O. Bakare, C. Pavithran, F.E. Okieimen, C.K.S. Pillai, Synthesis and characterization of rubber-seed-oil-based polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 109 (2008) 3292-3301.
- [12] A. Guo, Y. Cho, Z.S. Petrović, Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 38 (2000) 3900-3910.
- [13] S.N. Khot, J.J. Lascala, E. Can, S.S. Morye, G.I. Williams, G.R. Palmese, S.H. Kusefoglu, R.P. Wool, Development and application of triglyceride-based polymers and composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001) 703-723.
- [14] Y. Lu, R.C. Larock, Soybean-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions: Effects of Polyol Functionality and Hard Segment Content on Properties, *Biomacromolecules*, 9 (2008) 3332-3340.