

การพัฒนาสารเคลือบผิวประเภทพอลิเอสเตอร์จากน้ำมันชนิดต่างๆ



นายวิกสิต อธิมุตติกุล

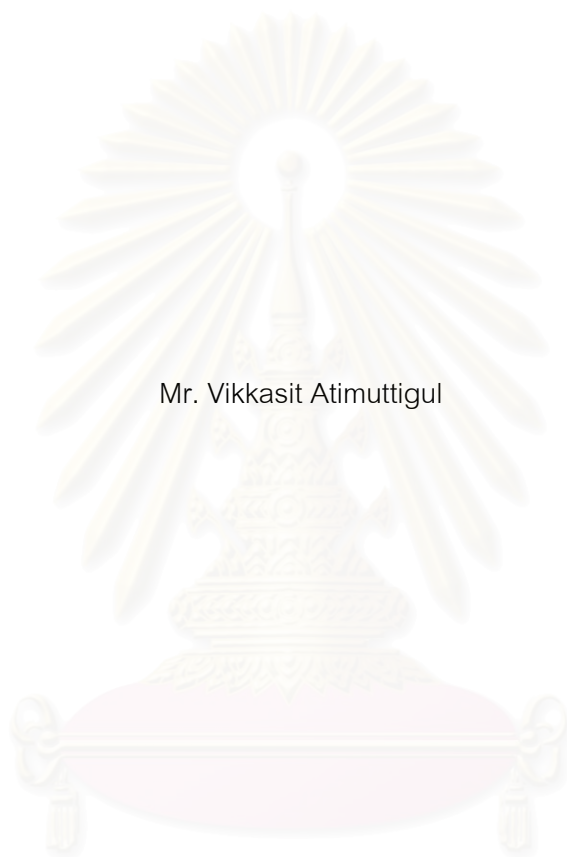
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6545-2

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF POLYESTER COATING MATERIALS FROM VARIOUS OILS



Mr. Vikkasit Atimuttigul

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6545-2

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนาสารเคลือบผิวประเภทพอลิเอสเตอร์จากน้ำมันชนิดต่างๆ
โดย นาย วิกสิต อธิมุตติกุล
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริพร คำรงค์ศักดิ์กุล

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโท

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. ดิเรก ลาวัณย์ศิริ)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริพร คำรงค์ศักดิ์กุล)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศราวุธ ริมคุสิต)

.....กรรมการ
(อาจารย์ ดร. จุใจ ปิ่นประณต)

นายวิภลิต อธิมุตติกุล : การพัฒนาสารเคลือบผิวประเภทพอลิเอสเตอร์จากน้ำมันชนิดต่างๆ
(DEVELOPMENT OF POLYESTER COATING MATERIALS FROM VARIOUS OILS)
อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร. ศิริพร ดำรงค์ศักดิ์กุล, 145 หน้า. ISBN 974-17-6545-2.

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์ชนิดอัลคิเดเรซิน 2 ประเภท คือ Short oil alkyd และ Medium oil alkyd ด้วยกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส โดยใช้ไขมันชนิดต่างๆที่หาได้ภายในประเทศ 5 ชนิด คือ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เพื่อศึกษาผลกระทบของชนิดและปริมาณน้ำมัน รวมถึงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในการผลิตวัสดุเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์ ที่มีต่ออัตราการแห้งตัว ความหนืด และความเป็นกรดของเรซิน และสมบัติของสารเคลือบผิวที่ได้ เช่น ความมันเงา ความสามารถในการติดแน่น ความแข็ง และความสามารถในการทนน้ำ กรด และด่าง จากผลการทดลองพบว่าการใช้ไขมันข้าวโพดและน้ำมันดอกทานตะวันจะให้เรซินสีอ่อน น้ำมันรำข้าวและน้ำมันถั่วเหลืองให้เรซินสีเหลืองเข้ม โดยน้ำมันรำข้าวจะให้ฟิล์มที่มีการแห้งตัวช้าที่สุด สมบัติโดยรวมของเรซินและฟิล์มจะใกล้เคียงกัน ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะให้เรซินที่มีความหนืดสูง ฟิล์มแห้งตัวเร็วและมีความแข็งมากกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างของน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกมีพันธะคู่สลับเดี่ยวซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ง่าย และยังมีหมู่ไฮดรอกซีจากกรดไขมันริซิโนลิกที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมัน เรซินที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นกรดสูงกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆ ทำให้มีความสามารถในการทนด่างน้อยกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆ ช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Short oil alkyd คือ 210°C - 230°C เวลา 4 - 5 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Medium oil alkyd คือ 190°C - 210°C เวลา 5 - 6 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิในช่วงการเกิดมอนอกลีเซอไรด์ที่ 230°C นอกจากนี้ยังพบว่าสีเหลืองเข้มของอัลคิเดเรซินมีสาเหตุหลักจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันในระหว่างการสังเคราะห์ ซึ่งสามารถแก้ไขให้อัลคิเดเรซินมีสีจางลงได้ด้วยการจุ่มท่อแก๊สในโตรเจนลงในสารละลายขณะทำการสังเคราะห์ และพบว่าอัลคิเดเรซินทั้ง 2 ประเภทที่สังเคราะห์ได้ผ่านเกณฑ์มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618)

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2547.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

#4570531021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD : ALKYD RESIN / FILM PROPERTIES

VIKKASIT ATIMUTTIGUL:DEVELOPMENT OF POLYESTER COATING MATERIALS FROM VARIOUS OILS. ADVISOR: ASSOC.PROF. SIRIPORN DAMRONGSAKKUL, Ph.D., 145 pp. ISBN 974-17-6545 -2.

This work aims to study the synthesis of polyester coating materials from two types of alkyd resins; short oil alkyd and medium oil alkyd. Alkyd resins were produced by alcoholysis process using five various local oils; corn oil, rice oil, sunflower oil, soya bean oil and dehydrated castor oil (DCO). The effects of oil types and oil contents as well as synthesis temperatures on the drying rate, viscosity, acid value and coating film properties such as gloss, adhesion, hardness and water, acid or alkali resistance were investigated. The results showed that alkyd resins synthesized from corn oil and sunflower oil were light yellow while the color of alkyd resins from rice oil and soya bean oil was dark yellow. Coating film from rice oil alkyd resin had longest drying time. Overall properties of resins and coating films were similar except those synthesized from DCO, i.e. DCO-based resin was more viscous and the coating film had shortest drying time, comparing to coating film made from other oils. Moreover, film from DCO was hardest but showed the poorest alkali resistance due to conjugated diene and hydroxy groups of ricinoleic acid in DCO structure. This resulted in the highest acid value in the resin. Suitable conditions for short oil alkyd and medium oil alkyd synthesis were 210°C-230°C for 4-5 hr and 190°C-210°C for 5-6 hr, respectively. In addition, the temperature of monoglyceride step for medium oil alkyd synthesis was 230°C. Moreover, it was found that the darkness of alkyd resin was caused by the oxidation reaction occurred in the process. The dark color of resin can be fade by purging nitrogen into the solution during the synthesis reaction. Both types of alkyd resins synthesized were approved by Thai industrial standard (มอก.618).

Department.....Chemical Engineering...

Student's signature.....

Field of study....Chemical Engineering....

Advisor's signature.....

Academic year.....2004.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. ศิริพร คำรงค์ศักดิ์กุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำด้านวิชาการและแนวทางในการดำเนินงานวิจัย ข้อคิดเห็นต่างๆ อีกทั้งให้ความกรุณาและกำลังใจในการทำงานตลอดจนช่วยตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สุทธิชัย อัสสะบารุงรัตน์ ที่กรุณาเป็นประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศราวุธ ริมคูสิต และ อ.ดร. จุงใจ ปั้นประณต ที่กรุณาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และกรุณาให้คำแนะนำและแนวคิดอันมีคุณค่ายิ่งต่องานวิจัย รวมทั้งช่วยตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ และภาควิชาภาพถ่าย คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้กรุณาเอื้อเฟื้อสถานที่ และอุปกรณ์ทดสอบ ตลอดจนสิ่งอำนวยความสะดวกในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณ บริษัทสยามน้ำมันละหุ่ง จำกัด ที่เอื้อเฟื้อน้ำมันมาใช้ในการทำงานวิจัย และขอขอบคุณ บริษัท สยามเคมีเคิล จำกัด บริษัท อีเทอนอล เรซิน จำกัด และบริษัท โควเนเจอร์ จำกัด ที่เอื้อเฟื้อสารเคมีมาใช้ในการทำงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ และน้องๆ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจตลอดมา

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา และญาติพี่น้องของข้าพเจ้าทุกคน ที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจในการศึกษา ตลอดจนครู-อาจารย์ทุกท่านที่เคยสั่งสอนมา จนกระทั่งวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำอธิบายสัญลักษณ์หรือคำย่อ.....	ด
บทที่	
1. บทนำ	
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
2. งานวิจัยที่ผ่านมา	4
3. ทฤษฎี	
3.1 อลคิดเรซิน.....	9
3.2 องค์ประกอบหลักในการผลิตอลคิดเรซิน.....	13
3.2.1 พอลิไฮดริคแอลกอฮอล์.....	13
3.2.2 พอลิเบสิกแอซิด.....	15
3.2.3 น้ำมันไตรกลีเซอไรด์หรือกรดไขมัน.....	18
3.3 กระบวนการผลิตอลคิดเรซิน.....	25
3.3.1 กระบวนการกรดไขมัน.....	25
3.3.2 กระบวนการแอลกอฮอล์ไอซิส.....	26
3.3.3 กระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย.....	28
3.3.4 ข้อเปรียบเทียบของกระบวนการกรดไขมันหรือกระบวนการ แอลกอฮอล์ไอซิสกับกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย.....	31
3.3.5 ข้อดีของกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย.....	31

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.3.6	การควบคุมกระบวนการ..... 32
3.4	ประเภทและประโยชน์การใช้งานของอัลคิดในอุตสาหกรรม..... 33
3.4.1	Long oil alkyd..... 34
3.4.2	Medium oil alkyd..... 34
3.4.3	Short oil alkyd..... 34
3.5	อัลคิดที่ถูกปรับปรุงสมบัติ (Modified alkyd)..... 36
3.5.1	อัลคิดที่ได้จากการปรับปรุงสมบัติด้วยตัวปรับปรุงชนิดต่างๆ..... 38
3.5.2	การปรับปรุงสมบัติของฟิล์มอัลคิด..... 43
3.6	ตัวเร่งแห้ง..... 47
3.7	ตัวทำละลาย (Solvent and Diluent)..... 52
3.7.1	สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายและไดลูเอนต์..... 52
3.7.2	ชนิดของตัวทำละลาย..... 55
3.7.3	ความเป็นพิษของตัวทำละลายต่อผิวหนัง..... 60
4.	สารเคมีและการทดลอง
4.1	ชนิดของน้ำมันและการทดสอบชนิดของน้ำมัน..... 64
4.1.1	ค่าความเป็นกรด..... 64
4.1.2	ค่าสะพอนิฟิเคชัน..... 65
4.1.3	ค่าไอโอดีน..... 67
4.2	การสังเคราะห์อัลคิดเรซิน..... 68
4.2.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... 68
4.2.2	อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... 72
4.2.3	วิธีการสังเคราะห์ Short oil alkyd (35% Oil length)..... 73
4.2.4	วิธีการสังเคราะห์ Medium oil alkyd (50% Oil length)..... 74
4.3	การทดสอบสมบัติของอัลคิดเรซิน..... 75
4.4	การผลิตสารเคลือบพอลิเอสเตอร์..... 77

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
4.5 การทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิว.....	78
4.5.1 การทดสอบเวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบ.....	78
4.5.2 การทดสอบสมบัติของฟิล์มเคลือบ.....	78
5. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
5.1 Short oil alkyd (35% Oil length).....	82
5.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และชนิดของน้ำมัน ต่อค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซิน.....	91
5.1.2 ความหนืด.....	92
5.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อสีของเรซิน.....	93
5.1.4 เวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบ.....	96
5.1.5 สมบัติของฟิล์มเคลือบ.....	98
5.1.6 สรุป.....	100
5.2 Medium oil alkyd (50% Oil length).....	102
5.2.1 ผลของอุณหภูมิการสังเคราะห์และชนิดของน้ำมัน ต่อค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซิน.....	114
5.2.2 ความหนืด.....	115
5.2.3 ผลของอุณหภูมิต่อสีของเรซิน.....	116
5.2.4 เวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบ.....	119
5.2.5 สมบัติของฟิล์มเคลือบ.....	121
5.2.6 สรุป.....	123
6. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
6.1 สรุปผลการทดลอง.....	126
6.2 ข้อเสนอแนะ.....	127
รายการอ้างอิง.....	128
ภาคผนวก.....	131
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	145

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงกรดไขมันและโครงสร้างของกรดไขมันชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำมัน.....	20
ตารางที่ 3.2 แสดงคุณลักษณะและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ.....	21
ตารางที่ 3.3 ชนิดของตัวทำละลายกับอุณหภูมิที่ใช้.....	29
ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณสารที่ใช้ในการผลิตอัลคิเดเรซินชนิดต่างๆ.....	33
ตารางที่ 3.5 แสดงสมบัติต่างๆของอัลคิเดเรซินที่ใช้น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว ซึ่งมีปริมาณ กรดไขมันต่างๆกัน.....	35
ตารางที่ 3.6 แสดงตัวปรับปรุงและผลของตัวปรับปรุง.....	37
ตารางที่ 3.7 แสดงช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ สำหรับพอลิเอสเทอร์ ชนิดไม่อิ่มตัว.....	50
ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติบางประเภทของน้ำมันชนิดต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์.....	68
ตารางที่ 4.2 การจัดลำดับความบกพร่องของฟิล์มจากการกริดเป็นตาราง.....	80
ตารางที่ 5.1 แสดงสีของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	87
ตารางที่ 5.2 แสดงสมบัติของฟิล์มที่ได้จาก Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ (เมื่อผสมกับ 1/2 sec ใน โตรเซลลูโลส, 28% solution ในอัตราส่วน 55:45).....	88
ตารางที่ 5.3 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์ต่อสีของเรซินสำหรับ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 5 ชั่วโมง.....	90
ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆสำหรับ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมัน ชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 5 ชั่วโมง กับค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม.....	90
ตารางที่ 5.5 แสดงสีของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	110
ตารางที่ 5.6 แสดงสมบัติของฟิล์มที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ...	111
ตารางที่ 5.7 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์ต่อสีและความขุ่นของเรซิน สำหรับ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 6 ชั่วโมง.....	113
ตารางที่ 5.8 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆสำหรับ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมัน ชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 6 ชั่วโมง กับค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม.....	113

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ก.1 แสดงค่า hydroxyl excess ที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์กัลิเซอรอล ฟทาสิกอัลคิด.....	133
ตารางที่ ก.2 ค่าแฟกเตอร์ของสารตั้งต้นแต่ละชนิด.....	137



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 3.1 โครงสร้างอย่างง่ายของอัลคิดที่ปริมาณน้ำมันต่างกัน.....	11
รูปที่ 3.2 โครงสร้างของกลีเซอรอล ซึ่งมีฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 3.....	13
รูปที่ 3.3 โครงสร้างของเพนตะอิริทริทอล ซึ่งมีฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 4.....	13
รูปที่ 3.4 โครงสร้างของไดเบสิกแอซิดที่ใช้ในการผลิตอัลคิด.....	16
รูปที่ 3.5 โครงสร้างโมเลกุลทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์.....	18
รูปที่ 3.6 แสดงอุปกรณ์การผลิตอัลคิดด้วยกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย.....	30
รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างที่เป็นไฮโครเปอร์ออกไซด์.....	44
รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้างของคลอโรเรเนดริกแอนไฮไดรด์.....	44
รูปที่ 3.9 แสดงโครงสร้างของเตตระคลอโรฟาทิกแอนไฮไดรด์.....	45
รูปที่ 4.1 ไดอะแกรมแสดงขั้นตอนการผลิตอัลคิดเรซิน.....	62
รูปที่ 4.2 ไดอะแกรมแสดงขั้นตอนการผลิตและทดสอบสมบัติสารเคลือบผิว พอลิเอสเตอร์.....	63
รูปที่ 4.3 แสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิดเรซิน.....	73
รูปที่ 4.4 สีมาตรฐาน หมายเลข 1-18 (Gardner Color).....	76
รูปที่ 4.5 เครื่องมือแอปพลิเคชัน (Film Applicator).....	78
รูปที่ 4.6 เครื่อง Mechanical Scratch Test Apparatus.....	79
รูปที่ 5.1 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C.....	82
รูปที่ 5.2 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 230°C.....	82
รูปที่ 5.3 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	83
รูปที่ 5.4 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	83
รูปที่ 5.5 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	84

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 5.6 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	84
รูปที่ 5.7 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	85
รูปที่ 5.8 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Short oil alkyd (70 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C.....	86
รูปที่ 5.9 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Short oil alkyd (70 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 230°C.....	86
รูปที่ 5.10 กราฟแสดงเวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	87
รูปที่ 5.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าไอโอดีนกับเวลาการแห้งตัว ของฟิล์มจาก Short oil alkyd.....	89
รูปที่ 5.12 กราฟแสดงความสามารถในการทนทานการชุบสีของ ฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	89
รูปที่ 5.13 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	102
รูปที่ 5.14 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 190°C.....	103
รูปที่ 5.15 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C.....	103
รูปที่ 5.16 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	104
รูปที่ 5.17 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	104
รูปที่ 5.18 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	105

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 5.19 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	105
รูปที่ 5.20 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	106
รูปที่ 5.21 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	106
รูปที่ 5.22 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	107
รูปที่ 5.23 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	107
รูปที่ 5.24 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	108
รูปที่ 5.25 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	108
รูปที่ 5.26 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd (60 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 190°C.....	109
รูปที่ 5.27 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd (60 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C.....	109
รูปที่ 5.28 กราฟแสดงเวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	110
รูปที่ 5.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าไอโอดีนกับเวลาการแห้งตัว ของฟิล์มจาก Medium oil alkyd.....	112
รูปที่ 5.30 กราฟแสดงความสามารถในการทนทานการขีดขีดของ ฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	112

คำอธิบายสัญลักษณ์หรือคำย่อ

IP	Intermediate product
PG-AA	Partial glyceride-Acrylic acid
PET	Polyethylene terephthalate
ASTM	American Society for Testing and Materials
PE	เพนตะอิริทิตอล (Pentaerythritol)
TMP	Trimethylol propane
PA	ฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride)
IPA	ไอโซฟทาลิกแอซิด
IPA alkyds	อัลคิิดที่ผลิตจากไอโซฟทาลิกแอซิด
Tg	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
DBP	ไดบิวทิลฟทาเลต (Dibutylphthalate)
Alkyd-MF coating	อัลคิิดที่ปรับปรุงสมบัติด้วยเมลามีน
Acrylic-MF coating	อะคริลิกที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยเมลามีน
DCO	น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออก (Dehydrated castor oil)
TOFA	กรดไขมันของน้ำมันทอลล์
Butylated MF resin	บิวทิลเลตเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน
M.P.	จุดหลอมเหลว
B.P.	จุดเดือด
R	อัตราส่วนของอิกวิวาเลนต์ของไฮดรอกซีกรุปต่ออิกวิวาเลนต์ของแอซิดกรุป (OH : COOH ratio)
W_{fa}	น้ำหนักของกรดไขมัน
E_{fa}	จำนวนอิกวิวาเลนต์ของกรดไขมัน
E_A	น้ำหนักอิกวิวาเลนต์ของกรดไขมัน
W_p	ปริมาณของพอลิออล
E_{OH}	น้ำหนักอิกวิวาเลนต์ของพอลิออล
W_{efa}	น้ำหนักของเอสเทอร์ที่จะเกิดขึ้น (Esterified fatty acid)

คำอธิบายสัญลักษณ์หรือคำย่อ (ต่อ)

PE	น้ำหนักของเอสเทอร์ที่ต้องการ (Polyacid / polyol ester)
W_{pe}	น้ำหนักของเอสเทอร์ที่จะเกิดขึ้นของพอลิเอซิด พอลิโออล เอสเทอร์
E_{pA}	พอลิเอซิด 1 อีควิวาเลนต์
F_{av}	ค่าฟังก์ชันนอลิตีเฉลี่ย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

อัลคิเดเรซิน เป็นเรซินที่มีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมเคลือบผิว โดยใช้เป็นส่วนประกอบหลักของสีน้ำมัน สีอีพอกซี หมึกพิมพ์ และน้ำมันวาร์นิช ทำหน้าที่เป็นตัวประสานเพื่อปิดพื้นผิวของวัสดุที่ถูกเคลือบ อันเป็นการป้องกันการผุกร่อนเนื่องจากสิ่งแวดล้อม และใช้เคลือบเพื่อตกแต่งให้สวยงามแก่พื้นผิว

อัลคิเดเรซินเป็นพอลิเอสเทอร์เรซิน ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซชันระหว่างพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ ซึ่งปกติใช้กลีเซอรอล กับพอลิบิสฟีนอลเอพอกซีแอซิด ซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ อัลคิเดเรซินที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและฟทาสิกแอนไฮไดรด์แต่ลำพังโดยไม่ใส่สารอื่นลงไปด้วยจะเปราะและไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป เนื่องจากเกิดโครงร่างเชื่อมโยงแบบตาข่ายจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เหลืออยู่มากเกินไป และใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวได้น้อย การลดความเปราะและเพิ่มความสามารถในการละลายของอัลคิเดเรซินนี้ทำได้โดยการเติมกรดคาร์บอกซิลิกที่มีสายโซ่ยาวๆ ซึ่งมักได้จากกรดไขมันในน้ำมันที่เกิดในธรรมชาติ เข้าไปในโมเลกุลของอัลคิเดเรซิน ซึ่งกระบวนการผลิตนี้เรียกว่า กระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส โดยมีขั้นตอนของกระบวนการคือ

- (1) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส หรือการเกิดมอนอกลิเซอไรด์ของน้ำมันและกลีเซอรอล
- (2) ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของมอนอกลิเซอไรด์และกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์

ในทางปฏิบัติสามารถเติมน้ำมันลงในของผสมที่จะเตรียมอัลคิเดเรซินได้เลย โดยไม่จำเป็นต้องทำไฮโดรไลซิสแยกเอากรดไขมันออกจากน้ำมันก่อน และเรียกอัลคิเดเรซินที่เตรียมได้โดยวิธีการดังกล่าวนี้ว่า อัลคิเดเรซินที่ถูกปรับแต่งด้วยน้ำมัน (Oil - modified alkyd resin) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วจะใช้น้ำมันชนิดแห้งเร็ว และน้ำมันชนิดแห้งช้า

ในปัจจุบันวัสดุเคลือบผิวที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวมักใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นส่วนใหญ่ มีทั้งที่ผลิตได้เองในประเทศ และที่ต้องสั่งนำเข้าจากต่างประเทศ ทั้งนี้เนื่องจากในงานเคลือบผิวแต่ละประเภท มีความต้องการสมบัติของฟิล์มเคลือบที่แตกต่างกัน เช่น อัตราการแห้งตัว ความใส ความแข็งแรง ความสามารถในการทนต่อน้ำและด่าง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมุ่งเน้นที่จะพัฒนาวัสดุเคลือบผิวประเภทพอลิเอสเทอร์ โดยใช้วัสดุหลักประเภทน้ำมันที่สามารถหาได้

ภายในประเทศ เช่น น้ำมันรำข้าว น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำ ออก ซึ่งเป็นการส่งเสริมอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันภายในประเทศทางหนึ่ง รวมทั้งเป็นการช่วยให้ เงินหมุนเวียนภายในประเทศอีกด้วย เนื่องจากไม่ต้องนำเข้าน้ำมันที่ใช้เป็นสารเคลือบผิวจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อพัฒนาวัสดุเคลือบผิวประเภทพอลิเอสเตอร์ ในระดับห้องปฏิบัติการจากน้ำมัน ชนิดต่างๆ ที่หาได้ภายในประเทศ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว

1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของชนิดและปริมาณของน้ำมัน รวมถึงสภาวะในการผลิตวัสดุเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์ ที่มีต่ออัตราการแห้งตัว ความหนืด และความเป็นกรดของเรซิน และสมบัติของฟิล์มเคลือบที่ได้

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 ทำการสังเคราะห์อัลคิเดเรซิน ด้วยกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส โดยมีตัวแปรที่จะศึกษาคือ

1.3.1.1 ชนิดของน้ำมัน ได้แก่ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออก

1.3.1.2 ปริมาณของน้ำมัน ได้แก่ 35% และ 50% Oil length

1.3.1.3 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในช่วง 190°C - 230°C

1.3.2 ตรวจวัดสมบัติของอัลคิเดเรซินที่ได้ โดยวัดค่าความเป็นกรด ความหนืด และสี

1.3.3 ผลิตวัสดุเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์ โดยการผสม Short oil alkyd (35% oil length) กับ ไนโตรเซลลูโลส อัตราส่วน 55:45 โดยน้ำหนัก สำหรับ Medium oil alkyd (50% oil length) จะผสมกับตัวเร่งแห้งดังนี้ เซอร์โคเนียมออกโทเอต 0.5% โคออลต์ออกโทเอต 0.03% และแคลเซียมออกโทเอต 0.06% และนำไปเคลือบเป็นฟิล์มที่มีความหนา 60 ไมโครเมตร

คุณลักษณะและสมบัติที่ตรวจวัดคือ

1.3.3.1 เวลาการแห้งตัว (Drying time)

1.3.3.2 ความใส / ความเหลืองของฟิล์ม

1.3.3.3 ความมันเงา (Gloss)

1.3.3.4 ความสามารถในการติดแน่น (Adhesion)

1.3.3.5 ความแข็ง (Hardness)

1.3.3.6 ความสามารถในการทนต่อน้ำ ด่างและกรด (Water, alkaline and acid resistance)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

งานวิจัยที่ผ่านมา

Murakami Y., Kubo M. และ Watanabe S. [1] ได้ทำการจดสิทธิบัตร (U.S.4125521) ปี ค.ศ.1978 ในกระบวนการผลิตอัลคิเดเรซินโดยใช้สารผสมของ inner epoxyalkanes ประเภทโซ่ตรงตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป (มีอะตอมของคาร์บอน 6-20 อะตอม) แทนการใช้มอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติที่ดีในด้านความทนทานต่อการไฮโดรไลซิส เช่น ทนต่อด่างและน้ำเดือด กระบวนการผลิตทำได้โดยให้ความร้อนแก่สารผสมของกลีเซอรอล 24 กรัม ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ 30 กรัม และ โซลีน 6 กรัม จนถึงอุณหภูมิ 150°C -180°C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน ระหว่างกระบวนการมีการกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นโดยใช้โซลีน จากนั้นเติมฟทาสิกแอนไฮไดรด์ 35.5 กรัม และสารผสมของ inner epoxyalkanes ซึ่งมีคาร์บอน 11-14 อะตอม 48.6 กรัม โดยมี triethylbenzylammonium chloride 0.5 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเพิ่มเป็น 185°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะได้เรซินที่มีค่าความเป็นกรด 3.4 สารละลายอัลคิเดเรซินนี้สามารถนำไปใช้ทำสีที่มีความมันวาวสำหรับเคลือบแผ่นโลหะ จะให้ฟิล์มเคลือบที่มีความทนทานต่อน้ำ กรด ด่าง และอากาศได้ดีมาก

ต่อมาในปี ค.ศ. 1992 **Jones L.S., Boespflug D.W. และ Ruhoff P.J. [2]** ทำการจดสิทธิบัตร (U.S.5096959) ในกระบวนการผลิตอัลคิเดเรซินที่ทนต่อการไฮโดรไลซิสเช่นกัน โดยพบว่า 1,4-ไซโคลเฮกเซน ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด (1,4-cyclohexane dicarboxylic acid) ทำให้อัลคิเดเรซินที่ปรับปรุงด้วยน้ำมันมีความทนต่อการไฮโดรไลซิสที่ดีเยี่ยม กระบวนการผลิตทำได้โดยให้ความร้อนแก่ของผสมคือ ไอโซฟทาสิก แอซิด (isophthalic acid) 764.1 กรัม ไตรเมทิลอลอีเทน (trimethylolthane) 818 กรัม tall oil fatty acid 939.4 กรัม เบนโซอิกแอซิด 596.4 กรัม ไซโคลเฮกซาโนน 31 กรัม โดยมี dibutyl tin oxide 1 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จนถึงอุณหภูมิ 230°C ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจน มีการกำจัดน้ำออกจนกระทั่งได้สารละลายที่มีค่าความเป็นกรดประมาณ 6-8 จากนั้นทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิ 150°C -160°C และเติม 1,4-ไซโคลเฮกเซน ไดคาร์บอกซิลิกแอซิด 382.2 กรัมแล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230°C อีกครั้งพร้อมกับการกำจัดน้ำออกจนได้ค่าความเป็นกรด 35-40

ในปี ค.ศ. 1993 **Erciyas A.T., Erkal F.S. และ Kalipci A. [3]** ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงอัลคิเดเรซินด้วย Secondary ester ของน้ำมันละหุ่ง ซึ่งผสมกับกรดไขมันของน้ำมันดอกทานตะวัน (น้ำมันชนิดแห้งช้า) และน้ำมันลินซีด (น้ำมันชนิดแห้งเร็ว) โดยกระบวนการ thermal spitting เพื่อให้เกิดเป็นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (DCO) และกรดไขมันอิสระ (splitting mixture)

จากนั้นเติมกลีเซอรอล และเติมแคลเซียมออกไซด์ (CaO) 0.1% โดยน้ำหนักของของผสม เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้เป็น Partial Glyceride เพื่อให้ทำปฏิกิริยากับฟทาลิกแอนไฮไดรด์ที่อุณหภูมิ 232°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดเป็นอัลคิเดเรซินต่อไป คณะผู้วิจัยรายงานว่า ในกระบวนการ thermal spitting จะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีค่าความเป็นกรดลดลงเมื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น โดยเรซินที่ผลิตจากน้ำมันดอกทานตะวันจะใช้เวลาในการแห้งตัวภายใน 3 นาที ซึ่งน้อยกว่าอัลคิเดเรซินที่ผลิตจากน้ำมัน DCO ด้วยกระบวนการมอนอกลิเซอไรด์ และอัลคิเดเรซินที่ผลิตจากน้ำมันละหุ่งด้วยกระบวนการ In-situ รวมทั้งอัลคิเดที่ผลิตจากน้ำมันลินซีด นอกจากนี้ยังมีความต้านทานต่อค้างสูงที่สุด

ปี ค.ศ. 1995 **Kabasakal O.S. และ คณะ** [4] ได้ทำการสังเคราะห์สไตรีนคอกอยล์จากน้ำมันละหุ่งกับกรดไขมันจากน้ำมันลินซีด และจากน้ำมันละหุ่งกับกรดไขมันจากน้ำมันดอกทานตะวัน โดยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 225°C เวลา 2.5 ชั่วโมง แล้วผ่านกระบวนการ Thermal Splitting ที่ 280°C เวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้ได้น้ำมันละหุ่งที่ถูกกำจัดน้ำออก จากนั้นนำน้ำมันที่ได้มาทำการเติมกลีเซอรอล และให้ความร้อนที่ 232°C เป็นเวลา 45 นาที โดยที่อุณหภูมิ 218°C จะเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 0.1% โดยน้ำหนัก เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจนเกิดเป็น Partial glyceride ตามด้วย 4,4' - azobis (4-ไซยาโนเพนทาโนอิกแอซิด) (ACPA) จนได้ผลิตภัณฑ์เป็น ACPC-PG intermediate และนำไปทำปฏิกิริยากับสไตรีนจนเกิดเป็นสไตรีนคอกอยล์

เมื่อศึกษาสมบัติการแห้งตัว พบว่าทั้งน้ำมันลินซีด น้ำมันละหุ่งที่ถูกกำจัดน้ำออกที่ผลิตจากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิส น้ำมันไตรกลีเซอไรด์และ ACPC-PG intermediate ที่นำมาทำปฏิกิริยากับสไตรีนภายหลังจะให้การแห้งตัวที่เร็วพอกันคือ 1-3 นาที แต่หากเปรียบเทียบถึงการทนต่อค้าง อัลคิเดที่ผลิตจากน้ำมันละหุ่งที่ถูกกำจัดน้ำออก โดยกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสจะดีที่สุดคือไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่อัลคิเดที่ใช้ น้ำมันลินซีดโดยกระบวนการแอลกอฮอล์ซิส จะทนค้างได้น้อยกว่าการใช้ น้ำมันไตรกลีเซอไรด์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นและ ACPC-PG intermediate โดยน้ำมันดอกทานตะวันจะทนค้างได้ดีกว่าน้ำมันลินซีด 3 - 7 เท่า

ปี ค.ศ. 1996 **Kabasakal O.S. และ คณะ** [5] ได้ทำการศึกษาถึงการใช้ น้ำมันละหุ่งในการเตรียมเป็นตัวเชื่อมโยงชนิดต่างๆ เช่น ยูรีเทนคอกอยล์ สไตรีนคอกอยล์ และอัลคิเดเรซิน โดยการนำน้ำมันละหุ่งและน้ำมันลินซีดที่อัตราส่วนต่างๆ มาผ่านกระบวนการอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 218°C โดยมีแคลเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของสารผสมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 232°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เรียกว่า Intermediate product (IP) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับฟทาลิกแอนไฮไดรด์ในปริมาณที่เท่ากันของกลุ่มไฮดรอกซิลของ IP ที่ 232°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้การไหลผ่านของแก๊สไนโตรเจน และเปรียบเทียบกับอัลคิเดที่ผลิตจากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสที่อุณหภูมิ 218°C เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 232°C จนกระทั่งสารผสม

ละลายในเมทานอลที่อัตราส่วน 1:3 เป็นสารละลายใส่ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติมฟทาลิกแอนไฮไดรด์และกลีเซอรอลส่วนที่เหลือไปที่อุณหภูมิ 232°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า อัลคิตที่เตรียมจากกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสจะใช้เวลาแห้งตัว 39 นาทีซึ่งเร็วกว่าอัลคิตที่ใช้ IP เป็นสารตั้งต้นทุกอัตราส่วนซึ่งใช้เวลาในการแห้งตัว 3 - 4 ชั่วโมง

ปี ค.ศ. 1998 **Athawale V.D. และ Chamankar A.V.** [6] ได้ทำการศึกษาสมบัติของฟิล์มเคลือบ Long oil alkyd (65% oil length linseed penta-alkyd) ผสมกับไซโคลเฮกซาโนนฟอร์มอลดีไฮด์ (Cyclohexanone formaldehyde) เพื่อให้เกิดเป็นเรซินผสม (Alkyd-ketonic resin blends) โดยอัลคิตเรซินและคีโตนิกเรซินจะถูกเจือจางให้เป็น 50% solid ด้วยตัวทำละลายดังนี้ โทลูอิน 60% ไซโคลเฮกซาโนน 20% และบิวทานอล 20% ต่อจากนั้นนำมาผสมกันในอัตราส่วนต่างๆโดยใช้เซอร์โคเนียมออกตาเอต (Zirconium Octoate) เลดออกตาเอต (Lead Octoate) และแมงกานีสออกตาเอต (Manganese Octoate) เป็นตัวเร่งแห้ง จากผลการศึกษาพบว่า การผสมไซโคลเฮกซาโนนฟอร์มอลดีไฮด์ความเข้มข้น 30% โดยน้ำหนัก กับ Long oil alkyd (65% Oil length) จะเหมาะสมที่สุด โดยฟิล์มที่ได้มีสมบัติดีขึ้นในเรื่องการยึดเกาะ ความแข็ง ความมันเงา ความสามารถในการเก็บรักษา ความทนกรดและเวลาการแห้งตัวที่ดีขึ้น

ปี ค.ศ. 2000 **Guner F.S. และ คณะ** [7] ได้ศึกษาถึงปฏิกิริยาสไตรีนชันของน้ำมันไตรกลีเซอรอล โดยใช้เทคนิคแมโครมอนอเมอร์ (Macromonomer) หรือ แมโครเมอร์ (Macromer) ซึ่งทำได้โดยให้น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันลินซีด ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลในขวด 4 คอ ที่อุณหภูมิ 232°C เวลา 45 นาที โดยเติมแคลเซียมออกไซด์ 0.01 กรัม เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 218°C ภายใต้ระบบที่มีการกวนและมีการป้อนแก๊สไนโตรเจนตลอดเวลา จะได้ Partial glyceride (PG) จากนั้นให้ทำปฏิกิริยากับ อะคริลิกแอซิด ซึ่งมี p-toluenesulfonic acid เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกลุ่มไฮดรอกซีต่อกลุ่มแอซิดเป็น 1:2 และเติมไฮโดรควิโนน 6.5% ของอะคริลิกแอซิด โดยน้ำหนัก เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาฮอโมพอลิเมอร์ไรเซชัน สิ่งที่ได้คือ Partial glyceride-Acrylic acid (PG-AA) หรือเรียกว่า Macromer ต่อไปให้ทำปฏิกิริยากับสไตรีน อัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ที่ 100°C โดยมี Benzoyl peroxide 0.5% โดยน้ำหนักของสไตรีนเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และเติม lead naphthenate (0.5%) และ cobalt naphthenate (0.05%) เพื่อเร่งการแห้งของฟิล์ม ผลการทดลองพบว่าการใช้น้ำมันดอกทานตะวันจะให้สารเคลือบที่แห้งตัวเร็วกว่าการใช้น้ำมันลินซีด โดยใช้เวลา 30 นาที และยังมีความทนทานต่อน้ำและด่างที่ดีกว่าด้วย

และในปี ค.ศ. 2002 **Kawamura C. และ คณะ** [8] ได้ผลิตอัลคิตเรซินจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต (Polyethylene terephthalate, PET) ที่ใช้แล้ว แทนการใช้เอทิลีนไกลคอลกับฟทาลิกแอนไฮไดรด์ แต่ขวด PET เมื่อทำการย่อยสลายจะให้เอทิลีนไกลคอลกับเทเรฟทาลิกแอซิดซึ่งให้ฟิล์มที่ขุ่นมัว เนื่องจากเรซินมีความเป็นผลึกมาก ในการสังเคราะห์จึงควบคุมปริมาณของขวด

PET ซึ่งจะทำให้การย่อยสลายของ PET ในเพนตะอริทิตอล (pentaerythritol) หลอมเหลวที่มีเอทีลีน ไกลคอลในปริมาณเล็กน้อย ในขั้นตอนแรกจะนำเพนตะอริทิตอล เอทีลีน ไกลคอล มาผสมกับกรดไขมันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยมี dibutyl tin oxide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ความร้อนจนกลายเป็นของเหลว จากนั้นเติมขวด PET (10% โดยน้ำหนัก) ลงไป ให้ความร้อนถึง 230°C และรักษาให้อุณหภูมิคงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนได้เป็นของเหลวใส เติมฟทาลิกแอนไฮไดรด์และกรดไขมันของน้ำมันถั่วเหลืองส่วนที่เหลือลงไป ให้ความร้อนถึง 240°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และคงอุณหภูมิไว้ที่ 240°C เพื่อให้ได้ค่าความหนืดและค่าความเป็นกรดตามต้องการ คณะผู้วิจัยพบว่าอัลคิตที่ได้มีค่า Oil length 55% อัตราการเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET และปฏิกิริยาการควบแน่นขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โครงสร้างและสมบัติของอัลคิตที่ได้เหมือนกับเรซินที่สังเคราะห์โดยวิธีที่ใช้สารตั้งต้นแบบดั้งเดิม

ปี ค.ศ. 2002 **Tiwari S., Sexena M. และ Tiwari S.K.** [9] ศึกษาสมบัติของฟิล์มเคลือบจาก Medium oil alkyd ที่มีค่าความเป็นกรด 1.13 ซึ่งสังเคราะห์จากเพนตะอริทิตอล ฟทาลิกแอนไฮไดรด์ และน้ำมันมาร์ฮา (Mahua oil) ซึ่งเป็นน้ำมันชนิดใหม่แห้ง และเพิ่มความสามารถในการแห้งตัวโดยการผสมกับเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ 20% แล้วนำไปอบที่ 140°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หรือสามารถทำให้แห้งได้เองในอากาศโดยผสมกับโรซินเอสเทอร์กัม (Rosin ester gum) ในอัตราส่วน 62.5 : 37.5 โดยน้ำหนัก ฟิล์มเคลือบที่ได้ใช้เวลาแห้งตัว 2 ชั่วโมง โดยฟิล์มที่ได้มีความหนา 50 ไมโครเมตร จากนั้นนำไปทดสอบสมบัติต่างๆของฟิล์ม เช่น การแห้งตัว ความทนทานต่อการขีดขีด (Scratch hardness) ความทนทานต่อแรงกระแทก (Impact resistance) ความสามารถในการยึดเกาะบนผิววัสดุ (Adhesion) ความสามารถในการทนต่อน้ำ สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต 5% สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1% สารละลายกรดซัลฟูริก 2% และตัวทำละลาย คือ โทลูอีน (Toluene) และมินิรอลสปิริต (Mineral spirit) ผลการทดลองพบว่าฟิล์มอัลคิตที่ผสมกับเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ จะให้ความสามารถในการทนต่อต่างได้ดีกว่าฟิล์มจากอัลคิตที่ผสมกับเอสเทอร์กัม โดยฟิล์มที่ได้ทั้งจากการผสมเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์และผสมกับเอสเทอร์กัมจะให้ฟิล์มที่มีความทนทานต่อการขีดขีดและการยึดเกาะที่ดี

ในปี ค.ศ. 2003 **Ito K. และ Kawamura C.** [10] ทำการจดสิทธิบัตร (U.S.6534624) ในกระบวนการผลิตอัลคิตเรซินที่ใช้ระยะเวลาสั้น โดยทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน และเอสเทอร์ฟิเคชันของพอลิเอสเทอร์เรซิน ซึ่งใช้ทาเรฟทาลิกแอซิด เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิต ซึ่งได้จากการนำขวด PET กลับมาใช้ใหม่ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์หลายชนิดโดยตัวหลักคือเพนตะอริทิตอล การผลิตทำโดยการให้ความร้อนแก่สารผสมคือเพนตะอริทิตอล 119 ส่วน เอทีลีนไกลคอล 30 ส่วน กรดไขมันของน้ำมันถั่วเหลือง 347 ส่วน น้ำมันถั่วเหลือง 184 ส่วน ฟทาลิกแอนไฮไดรด์ 207 ส่วน จนถึงอุณหภูมิ 140°C ภายใต้การกวน จากนั้นเติม litharge และ zinc acetate อย่างละ 5 ส่วน และพอลิเอทีลีนทาเรฟทาเลตที่นำกลับมาใช้ใหม่ (regenerated PET) 150 ส่วน และให้ความร้อนถึง 200°C

จากนั้นให้ความร้อนต่ออย่างช้าๆ ถึง 240°C ในขณะที่มีการกำจัดน้ำออก เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและรักษาอุณหภูมิให้คงที่ต่ออีก 2 ชั่วโมง ณ จุดนี้มีการเติมโซลีนเพื่อให้เกิดการย้อนกลับ (reflux) และเกิดปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน และเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นอัลคิเดเรซิน จากนั้นทำการลดอุณหภูมิของเรซินลงและลดความหนืดด้วยมินิรอลสปิริต 610 ส่วน จะได้อัลคิเดเรซินที่มีองค์ประกอบของส่วนที่ไม่ระเหย (non-volatile component) 60%

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องที่ทำในประเทศไทยมีดังนี้

ปี พ.ศ. 2531 วิจัย เตชะโกศล และ วิบูลย์ ถาวรเศรษฐวัฒน์ [11] ได้ศึกษาการปรับปรุงอัลคิเดเรซินจากเพนตะอิริททอลกับฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ด้วยน้ำมันเมล็ดยางพารา โดยวิธีแอลกอฮอล์ไลซิส เริ่มด้วยการให้ความร้อนแก่น้ำมันเมล็ดยางพาราที่ 100°C จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 220°C แล้วเติมเพนตะอิริททอล รักษาอุณหภูมิไว้ 30 นาทีแล้วเพิ่มขึ้นเป็น 260°C สุดท้ายลดอุณหภูมิลงมาที่ 220°C ก่อนเติมฟทาสิกแอนไฮไดรด์ และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นปล่อยให้อัลคิเดเรซินที่ได้เย็นลงแล้วเติมตัวเร่งแห้ง (dryer) และโซลีนเพื่อลดความหนืด จากงานวิจัยพบว่าปริมาณน้ำมันที่เหมาะสมที่ใช้ในการผลิตคือ 55% ตัวเร่งแห้งที่เหมาะสมคือ Mn drier ปริมาณ 0.209% และขั้นตอนการใส่ตัวเร่งแห้งจะไม่มีผลต่อสมบัติการแห้งตัว ฟิล์มที่ได้จะแห้งตัวภายใน 4 ชั่วโมง โดยจะให้ความมันเงามาก มีการยึดเกาะที่ดี สามารถตัดโค้งงอได้โดยไม่เสียหาย แต่มีความแข็งแรงน้อย ไม่ทนทานต่อแรงกระแทก และมีความเป็นกรดสูง เนื่องจากน้ำมันเมล็ดยางพารามีความเป็นกรดสูงนั่นเอง

ปี พ.ศ. 2537 แซ่ไข ไชยวงศ์ และ ปิติ นิธิปรกรณ์ [12] ได้ศึกษาการปรับปรุงอัลคิเดเรซินที่ผลิตจากกลีเซอรอลกับฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ด้วยน้ำมันละหุ่ง โดยวิธีแอลกอฮอล์ไลซิส จากงานวิจัยพบว่า ปริมาณน้ำมันที่เหมาะสมที่ใช้ในการผลิตคือ 45% โดยเป็นน้ำมันละหุ่ง 22.5% และน้ำมันละหุ่งที่กำจัดน้ำออก (DCO) 22.5% และใช้ lead naphthenate drier 0.02% ของปริมาณน้ำมันรวม จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเรียบ ใส และมีความเป็นมันเงาดี โดยใช้เวลาในการแห้งตัว 3.5 ชั่วโมง เมื่อนำอัลคิเดเรซินที่สังเคราะห์ได้ไปผลิตเป็นสี จะให้สีที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีการติดแน่นที่ดี

บทที่ 3

ทฤษฎี

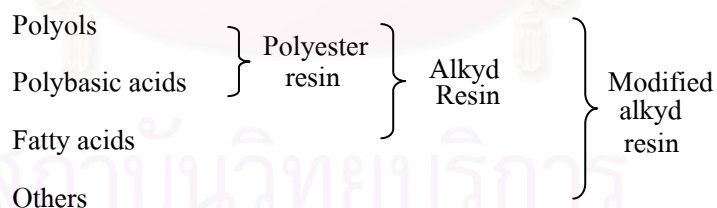
3.1 อัลคิตรีซิน (Alkyd Resin) [13-15]

อัลคิตรีซินเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ประเภทพอลิเอสเทอร์ที่มีโครงร่างแบบตาข่าย ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่น (Condensation polymerization) ของมอนอเมอร์ 3 ชนิด คือ

1. พอลิไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol)
2. พอลิบาสิกแอซิด (Polybasic acid)
3. กรดไขมันหรือน้ำมันไตรกลีเซอไรด์ (Oil or Triglyceride oil)

โดยคำว่า อัลคิตรี มาจากคำว่า แอลกอฮอล์และแอซิด หรืออาจเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า “Glyptal” ตามคำนิยามใน American Society for Testing and Materials (ASTM) อัลคิตรีคือเรซินที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นจากพอลิไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ และพอลิบาสิกแอซิด โดยมีกรดไขมันหรือน้ำมันเป็นตัวปรับปรุงสมบัติ หากมีการเติมมอนอเมอร์ชนิดอื่นลงไปจะเรียกว่าโมดิฟายอัลคิตรี (Modified alkyd) เช่น สไตรีนอัลคิตรี (Styrenated alkyd) และ ซิลิโคนอัลคิตรี (Silicone alkyd)

Type of monomer



อัลคิตรีมีราคาถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารเคลือบผิวชนิดอื่นๆ อัลคิตรีซินให้ผิวชิ้นงานที่เรียบ แต่เมื่อนำไปใช้งานภายนอกอาคารจะมีความคงทนน้อยกว่าสารเคลือบผิวชนิดอื่น เช่น อะคริลิกพอลิยูรีเทน การเปลี่ยนชนิดหรือปริมาณของสารมอนอเมอร์จะทำให้ได้อัลคิตรีที่มีสมบัติต่างๆ มากมาย เช่น สีของอัลคิตรีซิน การแห้งตัวของฟิล์ม ความแข็งของฟิล์ม และความสามารถในการทนต่อสารเคมี

อัลคิเรซินนิยมนำไปใช้ในงานสำหรับเคลือบผิว เช่น งานทางด้านสถาปัตยกรรม งานในโรงงาน หรืองานเฉพาะด้าน เช่น เฟอร์นิเจอร์ที่ทำจากไม้หรือเหล็ก ซึ่งเรซินชนิดนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อม (Binder) ให้ความเหนียวเกิดเป็นฟิล์มที่ติดแน่นบนวัตถุที่ถูกเคลือบ โดยหนึ่งในสามของสารเคลือบผิวประเภทอินทรีย์ที่นำไปใช้จะเป็น Primary binder ก็คืออัลคิ และในบางกรณีอาจมีอัลคิเป็นส่วนผสมอยู่ถึงหนึ่งในสี่ขององค์ประกอบทั้งหมด

นอกจากนี้อัลคิยังสามารถนำไปใช้งานพิมพ์ (Ink binder) รวมทั้งนำไปใช้ในการอุดรอยร้าวต่างๆ ใช้เป็นสารยึดเกาะ (Adhesive) และใช้เป็นสารลดความเปราะ (Plasticizer) อีกด้วย

โดยทั่วไปแล้วอัลคิจะมีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำประมาณ -83°C - 0°C (190K-273K) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น จึงทำให้มีสถานะเป็นของไหลหนืดที่อุณหภูมิห้อง ยกต่อการใช้งาน ดังนั้นในการใช้งานจึงต้องนำไปละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อให้กลายเป็นสารละลายเพื่อง่ายต่อการใช้งาน เมื่อนำไปเคลือบผิวจะเกิดเป็นฟิล์มแข็ง เนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงพันธะซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะเกิดการรวมตัวกับแก๊สออกซิเจนในอากาศ

อัลคิเรซินสามารถแบ่งได้หลายชนิดตามเกณฑ์ที่ใช้แบ่ง เช่น กลไกการเชื่อมโยงของน้ำมันหรือปริมาณของน้ำมัน

ประเภทแรก คือ การแบ่งตามกลไกการเกิดการเชื่อมโยงได้แก่ ชนิดออกซิไดซิง (Oxidizing) และนอนออกซิไดซิง (Nonoxidizing) โดยออกซิไดซิงอัลคิจะมีการเชื่อมโยงเหมือนน้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว หรือเรียกว่าอัลคิชนิดแห้งตัวเร็ว (Drying alkyd) ซึ่งจะประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณเพียงพอที่จะเกิดการเชื่อมโยงโดยแก๊สออกซิเจน ส่วนนอนออกซิไดซิงอัลคิ หรือเรียกว่าอัลคิชนิดไม่แห้ง (Non-drying alkyd) จะประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณน้อยไม่สามารถเกิดพอลิเมอร์ไรซ์กับแก๊สออกซิเจนได้ จะถูกใช้เป็นพอลิเมอร์พลาสติกไซเซอร์ หรือเป็นเรซินกลุ่มที่ให้ไฮดรอกซีซึ่งถูกเชื่อมโยงโดยเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ ยูเรียฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน หรือตัวเชื่อมโยงไอโซไซยานาต

ประเภทที่สอง คือ แบ่งตามปริมาณของน้ำมัน (Oil length) ที่มีอยู่ในอัลคิ อัลคิที่มีอัตราส่วนน้ำมันต่อเรซินมาก (% น้ำมันหรือกรดไขมันมาก) จะเรียกว่า Long oil alkyd และถ้ามีอัตราส่วนที่น้อยลงจะเรียกว่า Medium oil alkyd และ Short oil alkyd ตามลำดับ โดยมีเกณฑ์ดังนี้

อัลคิที่มีค่า Oil length มากกว่า 60% จะเรียกว่า “Long oil alkyd”

อัลคิที่มีค่า Oil length ในช่วง 40 - 60% จะเรียกว่า “Medium oil alkyd”

อัลคิที่มีค่า Oil length น้อยกว่า 40% จะเรียกว่า “Short oil alkyd”

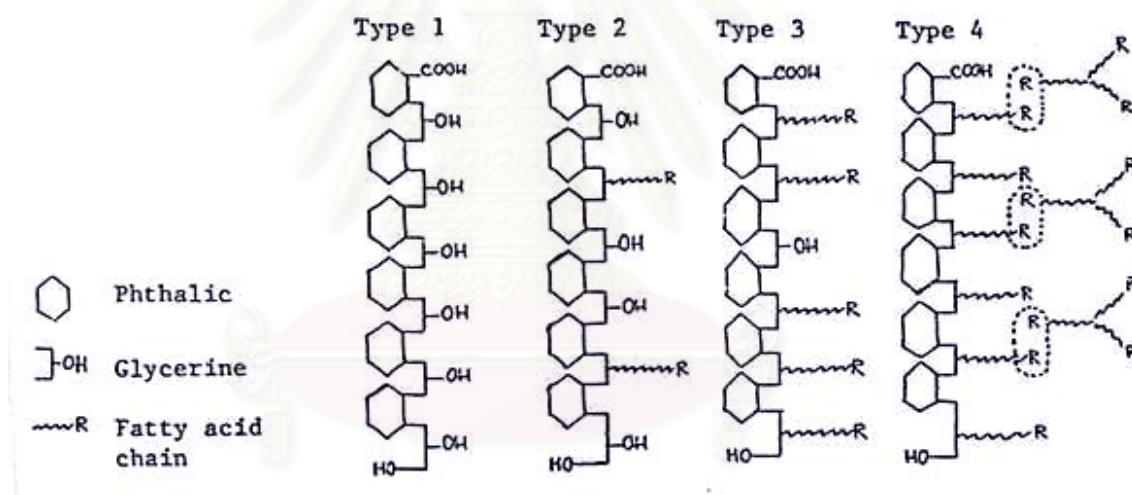
โดยค่า Oil length สามารถคำนวณได้จากสูตรนี้

$$\text{Oil length} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำมัน}}{\text{น้ำหนักของอัลคิต} - \text{น้ำหนักของน้ำที่ถูกกลั่นตัว}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Oil length} = \frac{\text{น้ำหนักของกรดไขมัน} * 1.04}{\text{น้ำหนักของอัลคิต} - \text{น้ำหนักของน้ำที่ถูกกลั่นตัว}} * 100 \quad (2)$$

การคูณแฟกเตอร์ 1.04 ในสมการ (2) เป็นการเปลี่ยนน้ำหนักของกรดไขมันให้กลายเป็นน้ำหนักของน้ำมันไตรกลีเซอไรด์

รูปที่ 3.1 แสดงโครงสร้างง่าย ๆ ของ Short , Medium และ Long oil alkyd โมเลกุลที่แท้จริงจะซับซ้อนและเป็น 3 มิติ ภาพที่แสดงนี้เป็นเพียงส่วนเล็กๆ ของโครงสร้าง และไม่ได้แสดงให้เห็นกิ่งก้าน (Branching) ของกลีเซอริลฟทาเลตอัลคิต (Glyceryl phthalate alkyds) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของฟทาสิกแอนไฮไดรด์ กลีเซอรอล และกรดไขมัน



รูปที่ 3.1 โครงสร้างอย่างง่ายของอัลคิตที่ปริมาณน้ำมันต่างกัน [16] Type 1 : Oil-free alkyd

Type 2 : Short oil alkyd, Type 3 : Medium oil alkyd, Type 4 : Long oil alkyd

ชนิดที่ 1 เป็นอัลคิตที่ปราศจากน้ำมัน (Oil-free alkyd or polyester) ซึ่งเตรียมจากสารที่มีกลุ่มไฮดรอกซีมากเกินพอในขั้นตอนต้นของปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) จะได้เรซินที่ละลายได้ในแอลกอฮอล์

ชนิดที่ 2 เป็น Short oil alkyd ซึ่งสายโซ่ของกรดไขมันเกิดปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซีบางส่วน เป็นการลดปริมาณไฮดรอกซีที่มากเกินพอ เรซินชนิดนี้จะละลายได้ในตัวทำละลายชนิดอะโรมาติก (Aromatic solvent) เช่น ไชลีน โทลูอีน

ชนิดที่ 3 เป็น Medium oil alkyd ซึ่งกลุ่มไฮดรอกซีทั้งหมดจะเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่ของกรดไขมัน ได้แอลคิตที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายชนิดอะลิฟาติก (Aliphatic solvents) เช่น มิเนอร์รัลสปิริต (Mineral spirit)

ชนิดที่ 4 เป็น Long oil alkyd ซึ่งมีน้ำมันมากเกินไป หลังจากการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน น้ำมันส่วนนี้อาจอยู่ในแอลคิตในรูปแบบที่ไม่เกิดปฏิกิริยา หรืออาจเชื่อมโยงกับกรดไขมันในแอลคิตก็ได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.2 องค์ประกอบหลักในการผลิตอัลคิดเรซิน

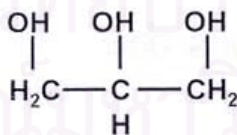
โดยปกติแล้วจะมีการใช้วัตถุดิบมากกว่า 100 ชนิดในการผลิตอัลคิด แต่สารที่เป็นองค์ประกอบสำคัญในการผลิตอัลคิดเรซิน จะประกอบด้วยมอนอเมอร์อย่างต่ำ 3 ชนิด คือ พอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) พอลิเบสิกแอซิด (Polybasic acid) หรืออาจเรียกว่า ไดเบสิกแอซิด (Dibasic acid) และน้ำมัน (Oil) ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงความสำคัญของสารแต่ละตัวดังนี้

3.2.1 พอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol)

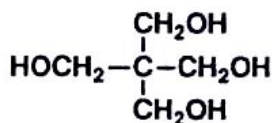
กลุ่มของพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ที่ใช้ในงานเคลือบผิว นอกจากกลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งนิยมใช้มากที่สุดแล้ว สารอื่นๆที่นิยมใช้ได้แก่ เพนตะอิริทิตอล (Pentaerythritol) ไตรเมทิลอลอีเทน (Trimethylol ethane) ไตรเมทิลอลพรอพเพน (Trimethylol propane) ไดกลีเซอรอล (Diglycerol) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol) ไตรเอทิลีนไกลคอล (Triethylene glycol) พรอพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) นีโอเพนทิลไกลคอล (Neopentyl glycol) และไซโคลเฮกเซนไดเมทิลอล (Cyclohexanedimethylol) [1,2,10]

สำหรับอัลคิดที่ผลิตด้วยกระบวนการแอลกอฮอล์ซิส ปกติจะใช้กลีเซอรอลซึ่งอาจเติมพอลิออลชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้เป็นอัลคิดที่มีพอลิออลผสม

แต่ในกระบวนการกรดไขมัน (Fatty acid) จะใช้พอลิออลผสมเพื่อให้ได้สมบัติตามต้องการ ตัวที่เลือกใช้คือ กลีเซอรอล นอกจากนี้ยังมีตัวอื่นที่สำคัญอีก เช่น เพนตะอิริทิตอล (Pentaerythritol) เนื่องจากให้พอลิเมอร์ที่มีกิ่งก้านสาขามากและมีราคาไม่แพง หรืออาจใช้ของผสมระหว่างเพนตะอิริทิตอลและเอทิลีนแทนกลีเซอรอลเพื่อลดต้นทุน [14]



รูปที่ 3.2 โครงสร้างของกลีเซอรอล ซึ่งมีฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 3



รูปที่ 3.3 โครงสร้างของเพนตะอิริทิตอล ซึ่งมีฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 4

ในรูปที่ 3.1 และ 3.2 เป็นรูปแสดงโครงสร้างของกลีเซอรอลและเพนตะอิทธิทอลตามลำดับ ซึ่งจะเห็นได้ว่า เพนตะอิทธิทอล (PE) จะให้เรซินที่มีโครงสร้างซับซ้อนกว่ากลีเซอรอล เนื่องจากมีฟังก์ชันนอลกรุปสูงกว่า การลดความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Reactivity) ของเพนตะอิทธิทอล ทำได้โดยเติมกลีเซอรอล หรืออาจใช้ฟอร์มอลดีไฮด์ (Formaldehyde, paraform) [17] ในบางกรณีที่ใช้กรดไขมันในปริมาณน้อย (30-50% fatty acid) จะมีการใช้พอลิออลผสม โดยผสมเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ซึ่งมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 2 กับ เพนตะอิทธิทอลซึ่งมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 4 หรือ ผสมพรอพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) ซึ่งมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 2 กับ เพนตะอิทธิทอลซึ่งมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับ 4 ด้วยอัตราส่วน 1 : 1 การผสมเอทิลีนไกลคอลหรือพรอพิลีนไกลคอลกับเพนตะอิทธิทอลลงไปเพื่อลดค่าฟังก์ชันนอลกรุปเฉลี่ยของพอลิออลเป็น 3 เหมือนกลีเซอรอล และเพื่อที่จะลดต้นทุนในการผลิต ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับลักษณะงานที่ต้องการใช้

การใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์อัลคิควิลจะมีข้อดีคือ ความหนืดต่ำ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ โอกาสการเกิดเจลในระหว่างการสังเคราะห์น้อยกว่าการใช้เพนตะอิทธิทอล สำหรับการใส่เพนตะอิทธิทอลจะให้ความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลที่สูงกว่าการใช้กลีเซอรอล แต่มีสมบัติที่ดีคือ ความสามารถในการทำความสะอาดที่ดี (Good brushability)

ในทางปฏิบัติอัลคิควิลควรมีอัตราส่วนโดยโมล (Mole ratio) ของพอลิเบสิกแอซิดต่อพอลิออลน้อยกว่า 1 เพื่อเลี่ยงการเกิดเจล โดยที่จะน้อยกว่า 1 มากน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และการเลือกใช้นอนอเบสิกแอซิดหรือไดเบสิกแอซิดและพอลิออล ดังนั้น การใช้เพนตะอิทธิทอลแทนกลีเซอรอลในการสังเคราะห์อัลคิควิล จะใช้อัตราส่วนโดยโมลที่น้อยกว่า เนื่องจากเพนตะอิทธิทอลมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปสำหรับการเชื่อมโยงสูงกว่ากลีเซอรอล [13] ซึ่งนิยมใช้ทำ Long oil alkyd ที่มีกรดไขมันปริมาณมากกว่าหรือเท่ากับ 60% [18]

เมื่อเปรียบเทียบสารเคลือบผิวที่ใช้เพนตะอิทธิทอล กรณีใช้กรดไขมันในปริมาณที่เท่ากันจะให้ฟิล์มที่มีสมบัติที่ดีกว่าการใช้กลีเซอรอลดังนี้ [18]

1. แห้งเร็วกว่า
2. ทนต่อการเหลืองของฟิล์มที่จะเกิดขึ้นดีกว่า (yellowing resistance)
3. ให้ฟิล์มเคลือบที่แข็งกว่า (ยึดหยุ่นน้อย) (film hardness เพิ่มขึ้น)
4. ให้ความมันเงามากกว่า
5. ทนต่อสารเคมีมากกว่า
6. ทนน้ำได้ดีกว่า
7. ทนการขัดถูดีกว่า
8. ความสามารถในการคงทนของสีที่ดี เมื่อถูกความร้อนและแสง

ในการผลิต Short-oil alkyd และ Medium-oil alkyd นิยมใช้พอลิออลผสมระหว่าง เพนตะอริทิตอลกับกลีเซอรอล เพราะฟิล์มเคลือบจะกันน้ำได้ดีกว่าและทนการขัดถูได้ดีกว่า และ ควรผลิตให้มีกลุ่มไฮดรอกซีที่มากเกินไปเพื่อเลี่ยงการเกิดเจล ซึ่งกลุ่มไฮดรอกซีของ Short-oil alkyd จะสามารถเกิดการเชื่อมโยงกับเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ (Malamine- formaldehyde) (MF) หรือกับพอลิไอโซไซยานต (Polyisocyanates) ได้ และการใช้เพนตะอริทิตอลร่วมกับเอทิลีนไกล คอล จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความทนต่อน้ำและมีความทนทานมากขึ้น

ในบางครั้งอาจใช้ไตรเมทิลลอลพรอเพน (Trimethylol propane, TMP) แต่อัตราการ เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะช้ากว่ากลีเซอรอล เนื่องจาก Steric hindrance ของกลุ่มแอลกอฮอล์อันดับหนึ่ง (Primary alcohol groups) ในไตรเมทิลลอลพรอเพน [19] จะให้การกระจายของ น้ำหนักโมเลกุลที่แคบ ทำให้อัลคิตที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลและค่าพินดีต่ำกว่าการใช้กลีเซอรอล

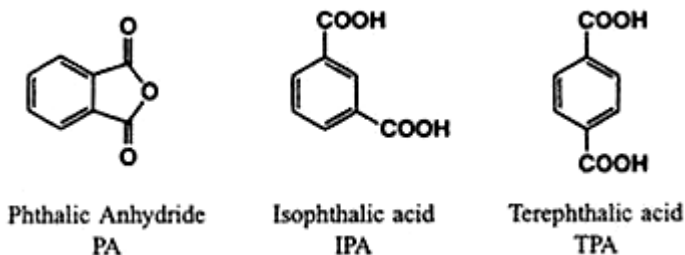
นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ทำให้สมบัติของอัลคิตและฟิล์มที่ได้มีสมบัติดีขึ้น เช่น การใช้สารที่มีกลุ่มไฮดรอกซีอันดับหนึ่ง (Primary hydroxyl group) จะทำให้เสถียรกว่าสารที่มี กลุ่มไฮดรอกซีอันดับสอง (Secondary hydroxyl group) เช่น เอสเทอร์ของไตรเมทิลลอลอีเทน และ ไตรเมทิลลอลพรอเพน (Ester of trimethylol ethane or trimethylol propane)

การใช้สารที่มีจุดหลอมเหลวเพิ่มขึ้นจะทำให้ความแข็งเพิ่มขึ้น เช่น การใช้ไตรเม ทิลลอลซึ่งมีจุดหลอมเหลว 204°C หรือเพนตะอริทิตอลซึ่งมีจุดหลอมเหลว 263°C แทนกลีเซอรอล ที่มีจุดหลอมเหลวเพียง 20°C [20]

3.2.2 พอลิเบสิกแอซิด (Polybasic acid)

สำหรับกลุ่มของพอลิเบสิกแอซิดที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิตจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ Acid (กรด) และ Anhydride (แอนไฮไดรด์) โดยกรดจะประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) อยู่ในโครงสร้าง สำหรับกรดที่มีหมู่คาร์บอกซิล 2 หมู่จะเรียกรวดประเภทนี้ว่า ไดเบสิกแอ ซิด ส่วนแอนไฮไดรด์จะเกิดจากกลุ่มคาร์บอกซิล 2 กลุ่ม มาทำปฏิกิริยากันและกำจัดน้ำออกไป 1 โมเลกุล ตัวอย่างของแอนไฮไดรด์ เช่น กรดฟทาลิกแอนไฮไดรด์ซึ่งถือว่าเป็นไดเบสิกแอซิดชนิด หนึ่ง ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 3.4 การใช้กรดที่อยู่ในรูปของแอนไฮไดรด์จะให้พอลิเมอร์ที่มีองค์ ประกอบเหมือนกับการใช้กรดที่มีหมู่คาร์บอกซิล แต่ดีกว่าในแง่การใช้งาน มีความเสถียรกว่า มี ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า คือง่ายต่อการเกิดพอลิเมอร์เซชัน ซึ่งในระดับอุตสาหกรรม จะมีการเก็บและใช้พอลิเบสิกแอซิดหรือไดเบสิกแอซิดในรูปของของเหลวร้อน [14]

พอลิเบสิกแอซิดที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิต นอกจากฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) ซึ่งนิยมนิยมใช้มากที่สุด ยังมีไอโซฟทาลิกแอซิด (Isophthalic acid) ที่เป็นเมตา ไอโซเมอร์ของฟทาลิกแอซิดซึ่งเป็นตัวที่นิยมนำมา นอกจากนี้ยังมีการใช้ทาเรฟทาลิกแอซิด



รูปที่ 3.4 โครงสร้างของไดเบสิกแอซิดที่ใช้ในการผลิตอัลคิิด

(Terephthalic acid), เตตระไฮโดรฟทาสิกแอซิด (Tetrahydrophthalic acid) , เตตระไฮโดรฟทาสิกแอนไฮไดรด์ (Tetrahydrophthalic anhydride) , ไตรเมทาสิกแอนไฮไดรด์ (Trimellitic anhydride) , แนฟทาไลน์ไดคาร์บอกซิลิกแอซิดและแอนไฮไดรด์ (Naphthalene dicarboxylic acid and anhydride) และเฮกซะไฮโดรฟทาสิกแอนไฮไดรด์ (Hexahydrophthalic anhydride) [1,2,10] ส่วนพวกไซโคลอะลิฟาติกแอนไฮไดรด์ (Cycloaliphatic anhydride) เช่น เฮกซะไฮโดรฟทาสิกแอนไฮไดรด์ (Hexahydrophthalic anhydride) ก็ถูกนำมาใช้ในการผลิตด้วยเช่นกัน การใช้ทาเรฟทาสิกแอซิดจะทำให้ได้ฟิล์มที่คุณภาพที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับไอโซฟทาสิกแอซิด รวมทั้งละลายในสไตรีนได้น้อยและราคาแพงกว่าด้วย ส่วนไตรเมทาสิกแอนไฮไดรด์จะใช้เป็นตัวหลักในการผลิต Water-reducible alkyds นอกจากนี้อัลคิิดหลายชนิดจะประกอบด้วยมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) ในปริมาณน้อยซึ่งช่วยในการเชื่อมโยง

ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ (PA) ซึ่งเป็นตัวที่นิยมใช้มากที่สุด มีข้อดี คือ

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันอันดับหนึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยการเปิดวงแอนไฮไดรด์
2. ปริมาณน้ำที่เกี่ยวข้องน้อยกว่าสารอื่น ซึ่งช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยา
3. มีจุดหลอมเหลว (Melting point) ต่ำ คือ 131°C ทำให้สามารถละลายได้ในของผสมที่ทำปฏิกิริยา
4. ในการผลิตระดับอุตสาหกรรม จะใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์หลอมเหลว ซึ่งช่วยลดราคาในด้านการบรรจุ การขนส่งและการจัดการ
5. ราคาถูกและให้สมบัติโดยรวมที่ดี เช่น ความคงทนของสี ความเหนียว ความทนทาน และการยึดเกาะที่ดี

ตัวที่นิยมรองลงมา คือ ไอโซฟทาสิกแอซิด (IPA) เมื่อเปรียบเทียบกับฟทาสิกแอนไฮไดรด์ จะให้เรซินที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า ความหนืดสูงกว่า สารเคลือบจะมีการแห้งตัวดีกว่า มีสมบัติทางกลดีกว่า เช่น มีความยืดหยุ่น ทนต่อการขีดถู ทนความร้อน ทนด่างและน้ำดีกว่า มีสีและความคงทนของสีที่ดีกว่า [18] นอกจากนี้ยังมีข้อดีคือ ทนต่อการไฮโดรไลซิสมากกว่าการ

ใช้ ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ในช่วง pH 4 - 8 สำหรับความคงทนภายนอก แต่ในภาวะที่เป็นด่าง การใช้ ฟทาสิกแอนไฮไดรด์จะทนต่อการไฮโดรไลซิสมากกว่าการใช้ไอโซฟทาสิกแอซิด ฉะนั้นในงานเคลือบภายนอกที่ต้องการฟิล์มที่มีคุณลักษณะที่ดี จะเลือกใช้อัลคิิดที่ผลิตจากไอโซฟทาสิกแอซิด (IPA alkyds) เช่นการเคลือบผิวรถยนต์ด้วยสีที่ทึบแสง

แต่ข้อเสียของการใช้ไอโซฟทาสิกแอซิดคือ ไอโซฟทาสิกแอซิดมีจุดหลอมเหลวสูง คือ 330°C ซึ่งเป็นปัญหาในการละลายในของผสมที่จะทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องใช้อุณหภูมิสูงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าการใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งนำไปสู่ปฏิกิริยาข้างเคียงของพอลิออล ดังนั้นเมื่อใช้ไอโซฟทาสิกแอซิดแทนฟทาสิกแอนไฮไดรด์ จึงจำเป็นต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซฟทาสิกแอซิดต่อพอลิออลให้น้อยลง เพื่อผลิตอัลคิิดให้ได้ค่าความหนืดที่ใกล้เคียงกับการใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น การใช้ไอโซฟทาสิกแอซิดจะให้อัลคิิดที่มีสมบัติที่ดีกว่า แต่สำหรับอัลคิิดทางการค้าส่วนใหญ่จะใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ทั้งที่ราคาวัตถุดิบของฟทาสิกแอนไฮไดรด์กับไอโซฟทาสิกแอซิดใกล้เคียงกัน เนื่องจากการใช้ไอโซฟทาสิกแอซิดจะมีค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงกว่านั่นเอง

การเพิ่มอัตราส่วนของกรด (Aromatic rings) ต่อแอลกอฮอล์ (Long aliphatic chain) จะทำให้เกิดการเชื่อมโยงเร็วขึ้น เนื่องจากมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเฉลี่ยเพิ่มขึ้น และค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของฟิล์มเพิ่มขึ้น เนื่องจากความแข็งแรงจากวงอะโรมาติกของกรด เมื่อมีการระเหยของตัวทำละลายอาจเกิดเป็นเจล (Gelation) ได้ ซึ่งอาจเลี่ยงได้โดยการใส่กลีเซอรอลในปริมาณที่มากเกินไป เพื่อลดการเกิดการเชื่อมโยง

การใช้ไดเบสิกแอซิดในการผลิตอัลคิิด โดยปกติแล้วจะเป็นพวกอะโรมาติก ซึ่งโครงสร้างวงแหวนอะโรมาติกจะมีผลต่อสมบัติของฟิล์ม [21] คือ ทำให้ฟิล์มแข็งตัวดีขึ้น ให้ฟิล์มที่แข็งแรงและช่วยเพิ่มค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของเรซินให้สูงขึ้น แต่ให้ฟิล์มที่ให้ความยืดหยุ่นน้อย ซึ่งในการใช้งานจริงทางการค้าฟิล์มที่ดีควรมีค่า T_g ต่ำ ซึ่งทำได้โดยใช้พลาสติไซเซอร์ พลาสติไซเซอร์ที่นิยมใช้ คือ ไดบิวทิลฟทาเลต (Dibutylphthalate, DBP) เนื่องจากสามารถละลายได้อย่างสมบูรณ์ในเซลล์ลูโลส ในกรณีของ Short oil alkyd และ Medium oil alkyd ประเภทน้ำหนักโมเลกุลต่ำที่ใช้ร่วมกับไนโตรเซลล์ลูโลส [22] การใช้ DBP ช่วยลดค่า T_g ให้ต่ำลงเพื่อให้เกิดความยืดหยุ่นที่สูงขึ้น ลดการเสียรูป ลดความแข็งแรงในการรับแรงดึงของฟิล์ม และช่วยเพิ่มระยะยืดขยายให้สูงขึ้น [23,24]

อาจกล่าวได้ว่า Short oil alkyd และ Medium oil alkyd ประเภทน้ำหนักโมเลกุลต่ำนั้นใช้เป็นพลาสติไซเซอร์สำหรับไนโตรเซลล์ลูโลส เมื่อเปรียบเทียบกับมอนอเมอร์ริกพลาสติไซเซอร์ (Monomeric plasticizers) เช่น ไดบิวทิล (Dibutyl) หรือ ไดออกทิลฟทาเลต (Diocetyl phthalate) จะมีข้อดีมากกว่า คือจะไม่ระเหยเมื่อฟิล์มเกิดการแตก โดยปกติจะไม่ใช้อัลคิิดที่ใช้น้ำมันชนิดแห้ง

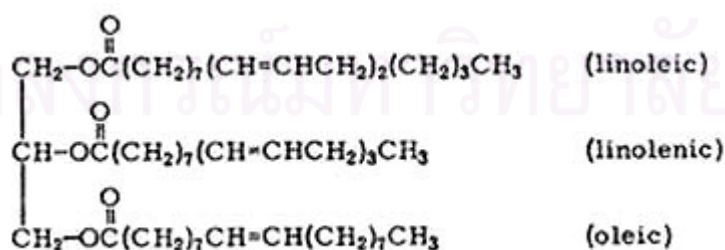
ตัวเร็ว เนื่องจากเกิดการเชื่อมโยงและทำให้เกิดการเปราะของฟิล์มได้ จึงต้องเลือกใช้กรดไขมันหรือน้ำมันชนิดแห้งตัวช้าหรือชนิดไม่แห้งตัว

นอกจากนี้ น้ำมันที่เป็นองค์ประกอบตั้งต้นในการผลิตก็ถือว่าเป็นพลาสติกไซเซอร์ภายใน (Internal plasticizer) ช่วยเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับเรซินไม่เปราะง่ายอีกทางหนึ่งด้วย

อัลคิลหลายชนิดมักจะมีการใช้โคเบติกบางตัวเติมเข้าไปเพื่อผลพิเศษบางอย่างได้แก่ มาเลอิกแอซิด (Maleic acid) ฟูมาลิกแอซิด (Fumalic acid) โดยเติมในปริมาณ 1-10% ของฟทาสิกแอนไฮไดรด์ นอกจากนี้จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันตามปกติแล้ว ทั้งสองตัวจะทำปฏิกิริยากับพันธะที่ไม่อิ่มตัวในกรดไขมันทำให้ฟังก์ชันนอลกรุปของอัลคิลเรซินเพิ่มขึ้น โมเลกุลมีโครงสร้างที่ซับซ้อน เป็นการเพิ่มความหนืดและน้ำหนักโมเลกุล แต่ระหว่างการสังเคราะห์อาจเกิดเป็นเจลเกิดขึ้น อัลคิลเรซินที่ได้จึงแห้งตัวเร็วขึ้น ให้ฟิล์มที่แข็งขึ้น ให้สีดีขึ้น ทนน้ำ ด่างและการขัดถูดีขึ้น อาจมีการเติมมอนอฟังก์ชันนอลแอซิด (Mono functional acid) เช่น เบนโซอิกแอซิด (Benzoic acid) เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวหยุดการเกิดปฏิกิริยา (Chain stopper) ซึ่งจะเป็นการลดค่าความเป็นกรดของเรซิน โดยปราศจากการเกิดเจล (Gelation) นอกจากนี้ในการประยุกต์ใช้งานหลายๆอย่างจะใช้อัลคิลที่ปรับปรุงสมบัติด้วยเมลามีน (Alkyd-MF coating) แทนอะคริลิกที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยเมลามีน (Acrylic-MF coating) หรือพอลิเอสเทอร์ที่ปรับปรุงคุณสมบัติด้วยเมลามีน (Polyester-MF coating) เพื่อปรับปรุงสมบัติโดยรวมของฟิล์ม

3.2.3 น้ำมันไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมัน (Triglyceride oil and Fatty Acids)

น้ำมันเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ กล่าวคือเป็นไตรเอสเทอร์ (Triester) ของกลีเซอรอล ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวหลายชนิด ที่ยังคงเป็นของเหลวได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0°C โครงสร้างของโมเลกุลทั่วไปเป็นดังรูปที่ 3.5 โดยกรดไขมันจะมีผลต่อสมบัติการแห้งตัวของน้ำมันและฟิล์มที่ได้ [14]



รูปที่ 3.5 โครงสร้างโมเลกุลทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์

กรดไขมัน แบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ [25]

1. กรดไขมันอิ่มตัว ไม่มีพันธะคู่ (double bond) ในโครงสร้าง คาร์บอนแต่ละตัวในสายโซ่จะต่ออยู่กับไฮโดรเจนอย่างน้อย 2 ตัว เนื่องจากไม่มีพันธะคู่ ดังนั้นน้ำมันที่มีแต่กรดไขมันอิ่มตัวอยู่ในโครงสร้าง จะมีสมบัติไม่แข็งตัว

ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัว ได้แก่ กรดสเตียริก (Stearic acid) กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) เป็นต้น

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว ประกอบด้วยพันธะคู่ตั้งแต่ 1 พันธะขึ้นไป และตำแหน่งของพันธะคู่ในกรดไขมันแต่ละชนิดก็แตกต่างกันออกไป ถ้ามีพันธะเดียวกันอยู่ระหว่างพันธะคู่ เรียกพันธะคู่แบบนี้ว่า พันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated double bond) แต่ถ้าพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ไม่ได้สลับกันจะเรียกพันธะคู่แบบนี้ว่า พันธะคู่แบบห่าง (isolated double bond)

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ พันธะคู่สลับเดี่ยว (conjugated double bond)

$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ พันธะคู่แบบห่าง (isolated double bond)

พันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมัน มีผลต่อสมบัติการแข็งตัวของน้ำมันมาก ทั้งนี้เพราะปฏิกิริยาการแข็งตัวของน้ำมัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับพันธะคู่ในโมเลกุลของน้ำมัน ถ้ามีจำนวนพันธะคู่มาก การแข็งตัวก็จะยิ่งเร็วขึ้น นอกจากนี้ ตำแหน่งของพันธะคู่ก็มีผลต่อสมบัติการแข็งตัวของน้ำมัน กล่าวคือ ถ้าเป็นพันธะคู่สลับเดี่ยว เช่น กรดไขมันจากน้ำมันทัง (Tung) น้ำมันโออิทิจิกา (Oiticica) และน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออก (Dehydrated castor oil) จะเกิดปฏิกิริยาและแข็งตัวได้เร็วกว่าพันธะคู่แบบห่าง

ตัวอย่างกรดไขมันไม่อิ่มตัว ได้แก่ กรดโอเลอิก (Oleic acid) กรดลินโนลีนิก (Linoleic acid) กรดลินโนลินิก (Linolenic acid) กรดอีลีสเตียริก (Eleostearic acid) เป็นต้น

เมื่อพิจารณาสมบัติการแข็งตัวของน้ำมัน ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีอยู่ในโมเลกุลจะทำให้สามารถแบ่งน้ำมันออกเป็น 3 กลุ่ม คือ

1. น้ำมันชนิดแห้งเร็ว (Drying oil) มีสมบัติการแข็งตัวได้เร็วที่สุด กล่าวคือ สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศ เปลี่ยนสภาพจากของเหลวเป็นฟิล์มที่แห้งแข็ง ไม่ละลายในตัวทำละลายที่สามารถละลายน้ำมันได้ และไม่ยอมให้ความชื้นซึมผ่านได้ รวมไปถึงมีความทนทานต่อสารเคมีด้วย น้ำมันชนิดนี้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ ตัวอย่างเช่น น้ำมันลินสีด (Linseed oil) น้ำมันทัง (Tung oil) น้ำมันละหุ่งที่ถูกจัดน้ำออก (Dehydrated castor oil, DCO) เป็นต้น

2. น้ำมันชนิดแห้งช้า (Semi-drying oil) สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดเป็นฟิล์มที่แห้งช้ากว่าน้ำมันชนิดแห้งเร็ว กรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันชนิดนี้ จะมีพันธะคู่ 2 พันธะ น้ำมันชนิดนี้ส่วนใหญ่นำมาใช้เป็นส่วนประกอบในอัลคิเดเรซินชนิดไม่ขึ้นเหลือง (Non-yellowing alkyd) ตัวอย่างของน้ำมันชนิดแห้งช้า ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง (Soya bean oil) น้ำมันทอลล์ (Tall oil) น้ำมันทานตะวัน (Sunflower oil) น้ำมันดอกคำฝอย (Safflower oil)

3. น้ำมันชนิดไม่แห้ง (Non-drying oil) น้ำมันชนิดนี้ประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวเป็นส่วนใหญ่ จึงไม่สามารถทำปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ทำให้ไม่แห้งตัว มักใช้ประโยชน์เป็นพลาสติกไซเซอร์สำหรับเรซินที่ใช้เป็นสารยึดในแล็กเกอร์ เพื่อช่วยลดความแข็งของสารเคลือบผิว ทำให้ยึดหยุ่นมากขึ้น ตัวอย่างของน้ำมันชนิดไม่แห้ง ได้แก่ น้ำมันละหุ่ง (Castor oil) น้ำมันมะพร้าว (Coconut oil) น้ำมันปาล์ม (Palm oil) เป็นต้น

ตารางที่ 3.1 แสดงกรดไขมันและโครงสร้างของกรดไขมันชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในน้ำมัน

กรดไขมัน (จำนวนคาร์บอน : พันธะคู่)	โครงสร้าง
กรดบิวทิริก (Butyric acid) (4:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดวาเลอริก (Valerianic acid) (5:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดคาร์โพรอิก (Caproic acid) (6:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดคาร์พริลิก (Caprylic acid) (8:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดคาร์พริก (Capric acid) (12:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดไมริสติก (Myristic acid) (14:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) (16:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดสเตียริก (Stearic acid) (18:0)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดโอลีอิก (Oleic acid) (18:1)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดลินออลิก (Linoleic acid) (18:2)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
กรดลินออลินิก (Linolenic acid) (18:3)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

ตารางที่ 3.1 แสดงโครงสร้างของกรดไขมันชนิดต่างๆ และตารางที่ 3.2 แสดงคุณลักษณะและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ ซึ่งสัดส่วนองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดเดียวกันอาจแตกต่างกันได้ขึ้นกับสภาพการเพาะปลูก สภาพภูมิอากาศ และกระบวนการสกัด

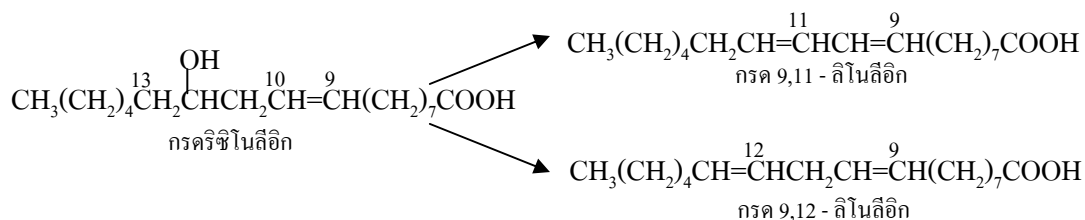
กรดไขมันที่ใช้ในการผลิตอัลคิดส่วนใหญ่จะมาจากการไฮโดรไลซ์ (Saponifying หรือ Splitting) น้ำมันไตรกลีเซอไรด์เพื่อให้ได้เป็นกรดไขมันผสม โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันลินซีดและน้ำมันถั่วเหลืองจะถูกนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง

กรดไขมันผสมที่ไม่ได้จากไตรกลีเซอไรด์ คือ กรดไขมันของน้ำมันทอลล์ (Tall oil fatty acid, TOFA) เพราะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการ Kraft pulping ซึ่งองค์ประกอบและคุณลักษณะจะคล้ายกับกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งจะมีพันธะคู่สลับเดี่ยวอยู่ 10%

ตารางที่ 3.2 แสดงคุณลักษณะและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ [26]

การวิเคราะห์	ชนิดของน้ำมัน							
	ลินสีด	ถั่วเหลือง	ดอกคำฝอย	ทานตะวัน	ฝ้าย	ข้าวโพด	รำข้าว	ถั่วลิสง
ความถ่วงจำเพาะ ที่ 25/25°C	0.9184-0.9201	0.917-0.921	0.919-0.924	0.915-0.919	0.916-0.918	0.915-0.920	0.916-0.921	0.910-0.915
ดัชนีหักเห ที่ 25°C	1.477-1.482	1.470-1.476	1.472-1.475	1.472-1.474	1.468-1.472	1.470-1.474	1.470-1.473	1.467-1.470
ค่าไอโอดีน	165-204	120-141	140-150	125-136	90-113	103-128	99-108	84-100
ค่าสะพอนิฟิเคชัน	188-190	189-195	186-197	188-194	189-198	187-193	188-189	188-195
<i>กรดไขมัน, %โดยน้ำหนัก</i>								
ไมริสติก (Myristic)	-	0-0.5	-	-	0.5-1.5	0-1.7	0.4-1.6	0-1
ปาล์มิติก (Palmitic)	4-7	7-11	3-6	3-6	20-23	8-12	12-18	6-9
สเตียริก (Stearic)	2-5	2-6	1-4	1-3	1-3	2-5	1-3	3-6
อะราชีดิก (Arachidic)	0.3-1	-	0-0.2	0.6-4	0.2-1.5	0-0.2	-	2-4
เบฮีนิก (Behenic)	-	-	-	0-0.8	-	-	-	1-3
ลิกโนซีริก (Lignoceric)	-	-	-	0-0.4	-	-	-	1-3
คาร์บอน 20-22 อะดอมที่อิ่มตัว	-	0.3-3	-	-	-	-	1	-
<i>กรดไขมันอิ่มตัวทั้งหมด</i>	6-13	11-20	5-10	8.7-14.2	22-29	12-18	15-20	13-26
เฮกซะเดซิโนอิก (Hexadecenoic and lower)	-	0-1	-	-	-	0.2-16	0.2-0.4	0-1.7
โอลีอิก (Oleic)	12-34	15-33	13-21	14-43	23-35	19-49	40-50	53-71
ลินอเลอิก (Linoleic)	17-24	43-56	73-73	44-75	42-54	34-62	29-42	13-27
ลินอเลอิก (Linolenic)	35-60	5-11	-	2	2	0-2	1	-
<i>กรดไขมันไม่อิ่มตัวทั้งหมด</i>	64-97	83-90	90-95	85-91	67-78	82-88	80-85	66-87

นอกจากน้ำมันชนิดต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีการนำน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (Dehydrated castor oil, DCO) มาใช้ในการในอุตสาหกรรมเคลือบผิว เช่นกัน โดยน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก ได้จากการนำน้ำมันละหุ่งที่มีกรดริซิโนเลอิกอยู่ในปริมาณสูงไปผ่านกระบวนการขจัดน้ำ (dehydration) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250°C ซึ่งนิยมใช้ กรดซัลฟูริก กรดซัลโฟนิก กรดฟอสฟอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในบรรยากาศเฉื่อยเพื่อไม่ให้มีสีเข้ม ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ 2 แบบ คือ กรด 9,11 - ลินอเลอิก และกรด 9,12 - ลินอเลอิก ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้



โดยปกติ กรด 9,11 - ลิโนลีนิกจะไม่เกิน 30% ทั้งนี้เพราะกรด กรด 9,11 - ลิโนลีนิก เกิดพอลิเมอไรซ์ได้ง่าย น้ำมัน DCO มีข้อดีคือ มีความคงทนต่อสปีดี จึงมักนำไปใช้เป็นส่วนหนึ่งของอัลคิเดเรซินที่ไม่ขึ้นเหลืองชนิดต่างๆได้เองในอากาศ

การเลือกใช้น้ำมันหรือกรดไขมันในการสังเคราะห์อัลคิเดเรซินขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตและสมบัติของอัลคิดที่ต้องการ ดังนี้ [13]

1. กระบวนการผลิต

สำหรับอัลคิดที่ผลิตโดยกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิสหรือกระบวนการมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglyceride process) จะใช้น้ำมันถั่วเหลืองในปริมาณที่มากที่สุด แต่อัลคิดที่ผลิตโดยกระบวนการกรดไขมัน (Fatty acid process) จะใช้กรดไขมันของน้ำมันทอลล์ (TOFA) มากกว่าการใช้น้ำมันถั่วเหลือง

2. การแห้งของฟิล์ม

การนำไขมันมาใช้ประโยชน์ ในด้านการแห้งตัวได้เองในอากาศ (Air drying) นั้น กรดไขมันจะต้องมีพันธะคู่ 2 หรือมากกว่า 2 ตำแหน่ง แต่น้ำมันชนิดแห้งช้า (Semi-drying oil) จะมีกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 2 หรือมากกว่า 2 ตำแหน่งน้อย จึงอาจเลือกใช้น้ำมันชนิดแห้งเร็ว (Drying oil) ซึ่งจะให้ฟิล์มที่แห้งตัวเร็วและความหนาแน่นการเชื่อมโยงสูง ซึ่งเป็นผลจากค่าฟังก์ชันนอลกรุปของน้ำมันชนิดแห้งเร็ว ตัวอย่างเช่น อัลคิดที่ใช้น้ำมันลินสีด (Linseed long oil alkyd) จะแห้งเร็วกว่าอัลคิดที่ใช้น้ำมันถั่วเหลือง (Soybean long oil alkyd)

สำหรับอัลคิดที่ใช้น้ำมันทัง (Tung oil based alkyd) จะแห้งเร็วเนื่องจากมีสัดส่วนของเอสเทอร์ต่อพันธะคู่สลับเดี่ยวสามตำแหน่ง (Three conjugated double bond) สูง นอกจากนี้ยังแสดง Degree of yellowing สูง คือจะเหลืองยากกว่าการใช้น้ำมันลินสีด เนื่องจากมีกรดไลโนลินิกเพียง 3% และทนน้ำดีที่สุดในกลุ่มของน้ำมันชนิดแห้งเร็วอีกด้วย

การใช้น้ำมันที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยว จะมีความสามารถในการทำปฏิกิริยามากกว่า พันธะคู่แบบห่าง เมื่อมีความไม่อิ่มตัวเท่ากัน เช่น น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้วและน้ำมันทั้งจะมี พันธะคู่สลับเดี่ยว ส่วนน้ำมันลินสีดจะมีพันธะคู่แบบห่าง

การปรับปรุงอัลคิเดเรซินด้วยกรดเบนโซอิกไม่สามารถใช้ได้ในกรณีที่ต้องการให้ फिल्मแห้งเร็ว บางครั้งอาจเรียกอัลคิดที่ถูกปรับปรุงด้วยกรดเบนโซอิก (Benzoic acid - modified alkyd) ว่า อัลคิดที่ถูกหยุดการสร้างสายโซ่ (Chain - stopped alkyd)

การใช้กรดไขมันที่มีความไม่อิ่มตัวสูง นอกจากจะทำให้ฟิล์มแห้งตัวเร็วขึ้นแล้ว ยังช่วยให้มีการยึดเกาะที่ดีขึ้น ทนต่อน้ำดีขึ้น แต่จะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความเหลืองเพิ่มขึ้น [18]

ในกรณีของ Medium oil alkyd การลดปริมาณน้ำมันจะทำให้เวลาในการแห้งตัว ลดลง เช่น ลดปริมาณน้ำมันจาก 60% เป็น 50% นอกจากนี้ทำให้อัตราส่วนระหว่างวงแหวนอะโรมาติกต่อสายโซ่อะลิฟาติกเพิ่มขึ้น ฟิล์มที่ได้จะมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเพิ่มขึ้น เมื่อตัวทำละลายระเหยออกไปจากฟิล์มทำให้เวลาในการเกิด Tack - free film สั้นลง ในกรณีที่น่าไปใช้กับชิ้นงานที่มี การอบ (Baking) ต้องเลือกใช้กรดไขมันที่มาจากน้ำมันชนิดไม่แห้งหรือน้ำมันชนิดไม่แห้งในการเตรียมอัลคิด โดยอาจเติมเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ในปริมาณน้อย เพื่อเพิ่มการเชื่อมโยงในระหว่างการอบ และอาจมีการเติมบิวทิลเลตเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน (Butylated MF resin)ร่วมด้วย เพื่อให้เกิดการรวมตัวที่ดี ซึ่งจะให้เรซินที่มีความคงทนและมีการแห้งตัวที่เร็วกว่าเรซินที่ไม่มีการเติมสารใดๆ แต่จะทำให้ราคาแพงขึ้นเล็กน้อย

3. ความใส/เหลืองของฟิล์ม

กรดไลโนเลนิก (Linolenic acid) เป็นปัจจัยที่ทำให้ฟิล์มเหลือง ดังนั้น การใช้น้ำมันดอกคำฝอย (Safflower oil) หรือน้ำมันดอกทานตะวัน (Sunflower oil) ซึ่งมีปริมาณกรดลิโนลินิก (linoleic acid) สูง แต่มีกรดลิโนเลนิก (linolenic) น้อยมาก จะทำให้ฟิล์มที่ได้ไม่เหลือง จากข้างต้นแม้ว่าอัลคิดที่ใช้ น้ำมันลินสีด (Linseed long oil alkyd) จะแห้งเร็วกว่าอัลคิดที่ใช้ น้ำมันถั่วเหลือง (Soybean long oil alkyd) ก็ตาม แต่ฟิล์มที่ได้จะมีความคงทนของสีดีน้อยกว่าอัลคิดที่ใช้ น้ำมันถั่วเหลือง คือฟิล์มจะกลายเป็นสีเหลืองได้เร็วขึ้น เพราะในน้ำมันลินสีดมีปริมาณของกรดลิโนเลนิก มากนั่นเอง

ส่วนอัลคิดที่ใช้ น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว (Dehydrated castor alkyds) จะมีความคงทนต่อสีพอสมควร เนื่องจากมีสัดส่วนของเอสเทอร์ของกรดไขมันต่อพันธะคู่ตามตำแหน่งน้อย หรืออาจกล่าวได้ว่าจะให้ฟิล์มที่แนวโน้มการเหลืองน้อยกว่าน้ำมันชนิดอื่นมาก เนื่องจากไม่มีกรดลิโนลินิก [18] และอัลคิดชนิดนี้จะเหมาะสำหรับไนโตรเซลลูโลสแลกเกอร์ (Nitrocellulose lacquers) ที่ใช้ในงานภายใน เนื่องจากกลุ่มไฮดรอกซีของกรดริซิโนลินิก (Recenoleic acid) จะเพิ่มความสามารถในการรวมตัวกับไนโตรเซลลูโลสแลกเกอร์

การใช้น้ำมันที่มีกรดลิโนลีนิกสูง เช่น น้ำมันลินซีดซึ่งมีกรดลิโนลีนิก 51% จะได้อัลคิตและฟิล์มที่เหลือง แต่ถ้าใช้น้ำมันที่มีกรดลิโนลีนิกน้อย เช่น น้ำมันทังซึ่งมีกรดลิโนลีนิก 3% จะได้อัลคิตและฟิล์มที่ไม่เหลือง และนอกจากนี้ความเหลืองยังขึ้นอยู่กับประเภทของน้ำมัน (ประเภทแห้งช้า) โดยทั่วไปน้ำมันชนิดแห้งช้าจะมีกรดลิโนลีนิกน้อย จึงนิยมนำมาใช้ผลิตเป็นอัลคิตชนิดไม่ขึ้นเหลือง ยกเว้นน้ำมันถั่วเหลืองจะมีปริมาณกรดไลโนเลนิกค่อนข้างสูง 7-10% แต่ยังคงจัดอยู่ในประเภทชนิดแห้งช้า ส่วนน้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันดอกคำฝอยมีปริมาณกรดไลโนเลนิกน้อยกว่า 2%

ดังนั้นหากชิ้นงานต้องการความใส จึงควรเลือกใช้น้ำมันชนิดต่างๆ ในการสังเคราะห์อัลคิตเรซิน ดังนี้

1) น้ำมันทัง เนื่องจาก

- เป็นกรดไขมันที่มีคอนจูเกตของพันธะคู่ 3 ตำแหน่ง (Conjugated triene fatty acid)
- เป็นน้ำมันชนิดแห้งเร็ว เพราะมีค่าไอโอดีนเท่ากับ 165 - 170
- มีปริมาณของกรดไลโนเลนิก 3%
- มีปริมาณของกรดอิลีโอสเตอริก 80%
- ทนน้ำและต่างได้ดีที่สุดในบรรดากลุ่มน้ำมันชนิดแห้งเร็ว

2) น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เพราะมีปริมาณกรดลิโนลีนิก (พันธะคู่สลับเดี่ยว) 62% และยังมีพันธะคู่สลับเดี่ยวชนิดอื่นอีก 22% [18]

3) น้ำมันชนิดแห้งช้า เช่น น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เจือจางน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกสำหรับฟทาสิกอัลคิต (Phthalic alkyd) [3] เพื่อให้มีความทนต่อค่าดีซีขึ้นและเกิดการแห้งที่เร็ว หรือการใช้ น้ำมันดอกทานตะวันในกรณีที่มีการเกิดปฏิกิริยาสไตรเนชัน (Styration) ของน้ำมันไตรกลีเซอไรด์ [7]

ในกรณีของ Medium oil alkyd ที่นำไปใช้กับชิ้นงานที่มีการอบ ต้องเลือกใช้กรดไขมันที่ได้มาจากน้ำมันชนิดไม่แห้ง หรือใช้น้ำมันชนิดไม่แห้งในการเตรียมอัลคิตดั่งที่กล่าวไว้ข้างต้นในเรื่องการแห้งตัว แต่หากน้ำมันที่เลือกใช้มีระดับความไม่อิ่มตัวมาก ขณะอบชิ้นงานจะทำให้ความคงทนของสีลดลง ทำให้ฟิล์มมีความมันเงาลดลงและเปราะเมื่อมีการสัมผัสภายนอก ซึ่งสามารถลดปัญหาเหล่านี้โดยใช้น้ำมันชนิดไม่แห้งตัวที่มีระดับความไม่อิ่มตัวน้อย เช่น น้ำมันมะพร้าว ซึ่งมีการใช้กันอย่างกว้างขวาง

3.3. กระบวนการผลิตอัลคิเดเรซิน (Alkyd Process) [14]

ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในการผลิตอัลคิเดเรซิน คือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction) ซึ่งผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ (By-product) ที่เกิดขึ้นคือน้ำ และเนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่มีความสมดุลสามารถผันกลับได้ ในการผลิตอัลคิเดจึงต้องมีการกำจัดน้ำออกเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยกระบวนการผลิตอัลคิเดมี 4 วิธี คือกระบวนการกรดไขมัน (Fatty acid process) กระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis Process) กระบวนการแอซิโดไลซิส (Acidolysis process) และกระบวนการกรดไขมัน/น้ำมัน (Fatty acid/oil process) แต่กระบวนการที่นิยมในปัจจุบันมี 2 กระบวนการ คือ กระบวนการกรดไขมันและกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส

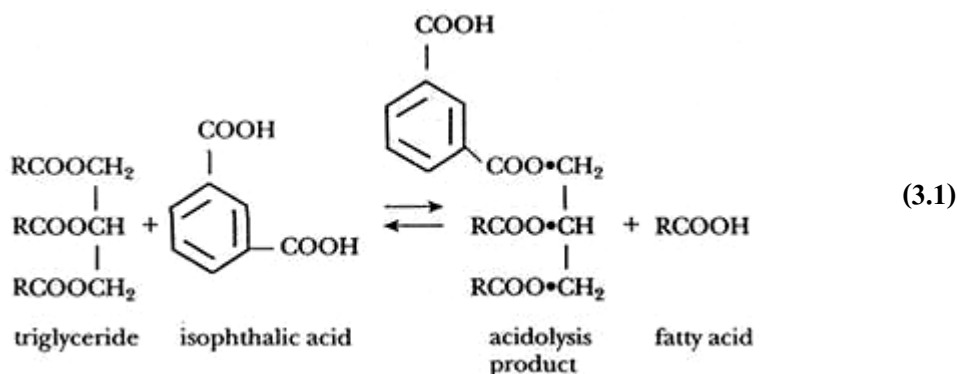
จากการที่อัลคิเดเรซินถูกสังเคราะห์ในกระบวนการแบบกะ (batch) จึงอาจเรียกกระบวนการนี้ว่า “Laboratory Processing” ได้อีกด้วย [14]

3.3.1 กระบวนการกรดไขมัน (Fatty acid Process)

เป็นกระบวนการที่ง่ายเนื่องจากจะใช้สารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด คือ พอลิออล ไคเบติกแอซิด และน้ำมันทำปฏิกิริยาพร้อมกัน แต่จะต้องทำการไฮโดรไลซ์น้ำมันให้ได้กรดไขมันเสียก่อนที่อุณหภูมิ 210 - 250°C จากนั้นค่อยเติมพอลิออลและไคเบติกแอซิดลงไป โดยควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ ถ้าให้พอลิออลและไคเบติกแอซิด ทำปฏิกิริยากันก่อนเติมน้ำมันหรือกรดไขมันจะทำให้เรซินมีความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

วิธีนี้นิยมใช้กับเรซินที่ใช้ไอโซฟทาสิกแอซิดประเภทที่มีน้ำมันปริมาณมาก (Long oil isophthalic acid resins, Oil length 60% หรือมากกว่า) โดยถูกกำหนดว่าต้องใช้ น้ำมันอย่างน้อย 1 โมล ต่อไคเบติกแอซิด 1 โมล ในการผลิตเรซิน ดังสมการที่ 3.1 [20]

กระบวนการนี้หากให้กรดทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์ (ไตรกลีเซอไรด์) จะเรียกว่า แอซิโดไลซิส (Acidolysis) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงโดยปราศจากตัวเร่ง โดยกรดที่ใช้ได้แก่กรดไอโซฟทาสิกแอซิดและกรดทาเรฟทาสิกแอซิด [18]



การใช้น้ำมันแทนการใช้กรดไขมันจะมีราคาถูกกว่า แต่ระยะเวลาของกระบวนการจะนานกว่าและความร้อนที่ใช้จะต้องใช้ในปริมาณที่มากกว่าด้วย

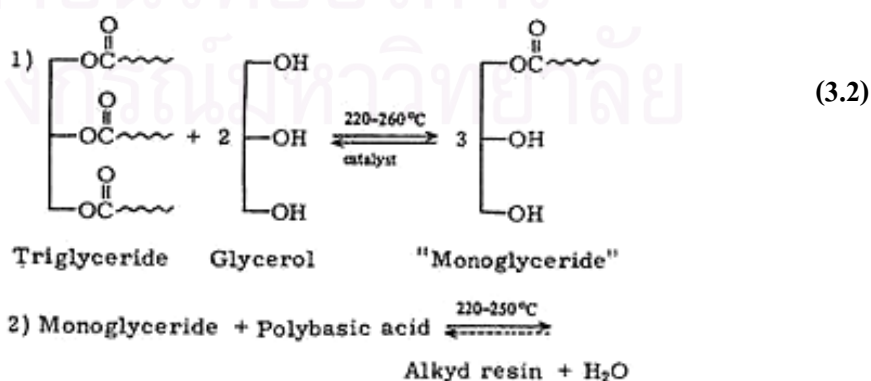
โดยปกติแล้วกระบวนการนี้จะไม่นิยมใช้กับแอลกอฮอล์แบบผสม (Mixture of polyols) แต่สำหรับอัลคิลหลายชนิดจะใช้แอลกอฮอล์ผสม เช่น ใช้เพนตะอริทิตอลกับกลีเซอรอล ซึ่งจะผลิตโดยกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส

จุดยุติของการเกิดกระบวนการกรดไขมันหรือเอซิดไลซิส สามารถทราบจากการที่ของผสมนั้นกลายเป็นของผสมที่มีลักษณะใส เมื่อทดสอบการละลายในเมทานอลหรือเอทานอล อัตราส่วน 1 : 3

ตัวอย่างในการเตรียมอัลคิลในระดับห้องปฏิบัติการ (Laboratory scale) คือ เดิมสารตั้งต้นทั้งหมดในเครื่องปฏิกรณ์ ให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 240°C ภายใต้ระบบที่มีการกวนและมีการไหลผ่านของแก๊สเฉื่อย น้ำที่ถูกควบแน่นออกมาจะถูกวัดปริมาณ เพื่อคำนวณความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาใกล้สมบูรณ์ (ประมาณ 5 ถึง 10 ชั่วโมง) จะนำตัวอย่างมาทดสอบค่าความเป็นกรดและความหนืด เมื่อได้ค่าตามต้องการให้ลดอุณหภูมิลงอย่างช้า ๆ จากนั้นทำการเจือจางเพื่อลดความหนืดด้วยมินิโรลสปิริต (mineral spirit) ด้วยปริมาณที่เท่ากันหรือใกล้เคียงกับเรซิน

3.3.2. กระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis Process)

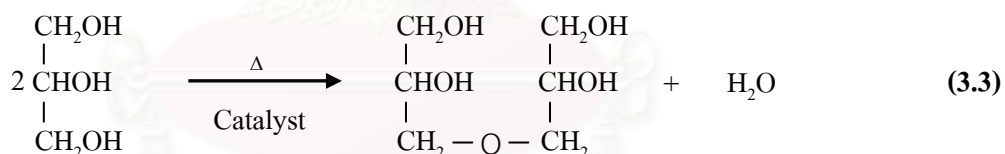
กระบวนการนี้เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กระบวนการมอนอกลิเซอไรด์ (Monoglyceride process) กระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิสนี้ต่างจากกระบวนการกรดไขมัน เพราะจะมี 2 ขั้นตอน ดังสมการที่ 3.2 เริ่มต้นจะเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการไฮโดรไลซ์น้ำมันกับกลีเซอรอลได้เป็นมอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งสามารถตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาเป็นมอนอกลิเซอไรด์ โดยการละลายของเรซินในเมทานอลหรือเอทานอลอัตราส่วน 1:3 เช่นเดียวกันกับกระบวนการกรดไขมัน [20]



กระบวนการแยกออกไฮลิสซันขั้นตอนแรกในสมการ 3.2 เป็นเพียงสมการในอุดมคติ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นของผสมระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride) มอนอกลิเซอไรด์ (Monoglyceride) และกลีเซอริน (Glycerine) แต่ในทางปฏิบัตินั้นจะถือว่ากระบวนการแยกออกไฮลิสซันสุดลงเมื่อสารที่ได้สามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์ นอกจากนี้ปริมาณการเกิดปฏิกิริยาแยกออกไฮลิสซันสามารถติดตามด้วยการวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายได้อีกด้วย [18] จากนั้นในขั้นที่สองจะเติมพอลิเบสติกลงไป เช่น กรดฟทาสิก แอนไฮไดรด์ โดยกรดจะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับมอนอกลิเซอไรด์เกิดเป็นอัลคิเดเรซินต่อไป

ในการเกิดปฏิกิริยาจะใช้ตะกั่ว แคลเซียมและโลหะอัลคาไลน์ ในรูปของออกไซด์ / ไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ลิเทียมริซินโอเลต (Lithium ricinoleate) ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) Litharge (PbO) และแคลเซียมแนฟทีเนต (Calcium naphthanate) [20] ที่อุณหภูมิประมาณ 220 - 260°C หากไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องใช้อุณหภูมิมากกว่า 280°C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.01-0.05% ของน้ำมันไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยากลายเป็นมอนอกลิเซอไรด์ภายใน 1 ชั่วโมง หากใช้ปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้อัลคิเดที่มีสีเข้มและขุ่น [18]

ขณะเกิดปฏิกิริยาแยกออกไฮลิสซันนี้อาจเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมด้วย เป็นผลให้กลุ่มไฮดรอกซิลลดลง เกิดเป็นพอลิออลที่มีค่าฟังก์ชันนอลกรู๊ปสูงขึ้น ทำให้ปริมาณของกลีเซอรอลซึ่งเป็นสารตั้งต้นลดลง [18] ดังสมการ 3.3



วิธีนี้จะทำในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งของผสมจะทำปฏิกิริยากันอย่างต่อเนื่อง และมีการไหลผ่านของแก๊สเฉื่อย (โดยปกติจะใช้แก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์) เพื่อป้องกันแก๊สออกซิเจนเข้ามาทำปฏิกิริยาและเพื่อกำจัดไอน้ำออกจากเครื่องปฏิกรณ์ได้อย่างต่อเนื่อง [20] และเพื่อให้ได้การผลิตอัลคิเดที่เป็นผลดี เครื่องมือที่ใช้ต้องสะอาด ไม่มีกรดหรือน้ำมันที่มีความเป็นกรดสูงกว่าหลงเหลืออยู่

นอกจากนี้ในทางปฏิบัติอาจมีการให้ความร้อนกับน้ำมันก่อน ก่อนที่จะเติมกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยา เรียกว่า “Hot kettle” หรืออาจให้ความร้อนพร้อมกันทั้ง 3 ตัว เรียกว่า “Cold Kettle” โดยจะให้อัลคิเดที่มีสีจางกว่า

การใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงขึ้น จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาแยกออกไฮลิสซันได้ดีขึ้น แต่จะทำให้สูญเสียสารตั้งต้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้สารที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา

ระเหยได้ในปริมาณที่มากขึ้นเมื่อเทียบกับอุณหภูมิต่ำ เช่นกลีเซอรอลซึ่งมีจุดเดือด 290°C นอกจากนี้ การระเหยของสารยังขึ้นอยู่กับอัตราการไหลของแก๊สและการออกแบบของเครื่องปฏิกรณ์อีกด้วย [13]

สำหรับวิธีการและอุปกรณ์ในการเตรียมอัลคิตในระดับห้องปฏิบัติการ โดยทั่วไปแล้วจะเหมือนกับกระบวนการที่ใช้กรดไขมัน

สำหรับอัลคิตที่ได้จากกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิส เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกรดไขมันพบว่า อัลคิตมีความหนืดที่สูงกว่า ฟิล์มมีความนุ่มกว่า สีอ่อนกว่าและราคาถูกกว่า แต่ฟิล์มจะแห้งช้ากว่า ซึ่งสามารถเร่งการแห้งโดยใช้ ตัวเริ่มต้น (Initiator) และตัวกระตุ้น (Activator) ตัวอย่างการใช้สำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนในสารละลายพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer) ได้แก่ การใช้เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ MEKP (methyl ethyl Ketone peroxide) เป็นตัวเริ่มต้นและ ใช้โคบอลต์เนฟทีเนต (Cobalt naphthenate) เป็นตัวกระตุ้น หรือการใช้ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ BPO (Benzoyl peroxide) เป็นตัวเริ่มต้น และใช้ไดเมทิลแอนิลีน (N,N - dimethyl aniline) เป็นตัวกระตุ้น [27]

ปัญหาของกระบวนการทั้ง 2 ชนิด (กระบวนการกรดไขมันและกระบวนการมอนอกลิเซอไรต์) คือการกำจัดน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาโดยวิธีการไหลผ่านของแก๊สเหนือภายในเครื่องปฏิกรณ์ (Sparging) ถ้ากระบวนการไม่มีการไหลผ่านของแก๊สเหนือจะทำให้อัตราการกำจัดน้ำออกช้า เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีความสามารถผันกลับได้มาก อย่างไรก็ตามการไหลผ่านของแก๊สเหนือก็จะทำให้เกิดการสูญเสียสารตั้งต้นคือฟทาติกแอนไฮไดรด์และพอลิออล เนื่องจากการมีไอออกจากระบบ ซึ่งอาจควบแน่นในส่วนบนของเครื่องมือทำให้ไหลกลับมาเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ เป็นสาเหตุให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความขุ่นมัว (Dark) ต่อมาจึงมีการพัฒนากระบวนการเพื่อที่จะลดปัญหานี้ โดยการเติมตัวทำละลายเข้าไปในกระบวนการ (Solvent Process) ดังนั้นในระดับอุตสาหกรรมจะพัฒนาการผลิตอัลคิต เรซินโดยใช้กระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย

3.3.3 กระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย (Solvent Process)

วิธีนี้จะมีการเติมตัวทำละลาย เพื่อเป็นตัวช่วยกำจัดน้ำออกระหว่างเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายที่ไม่ละลายน้ำ โดยส่วนมากมักเป็นพวกอะโรมาติก จะไม่ใช่พวกอะลิฟาติกเพราะไม่เหมาะสมกับพวกฟทาติกแอนไฮไดรด์

ตัวทำละลายที่ใช้ในทางการค้า คือไซลีน (Xylene) และโทลูอีน (toluene) [20] หรือไซลอล (Xylol) ซึ่งเป็นของผสมระหว่างไดเมทิลเบนซีน (Dimethyl-benzene) และเอทิลเบนซีน (Ethyl benzene) ที่มีค่าจุดเดือดในช่วง $138-140^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจะเติมในปริมาณ 3-10% ของระบบ

โดยทั่วไปกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของอัลคิลภายใต้ระบบที่มีการกวนจะมีการเติมไซลีน [14] ซึ่งต้องให้เหมาะสมกับอุณหภูมิที่ต้องการใช้ ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ชนิดของตัวทำละลายกับอุณหภูมิที่ใช้ [28]

ตัวทำละลาย	น้ำหนัก (%)	จุดเดือด (°C)
ไซลีน	3	251-260
ไซลีน	4	246-251
ไซลีน	7	204-210
แนฟทาที่มีจุดวาบไฟสูง	10	204-210

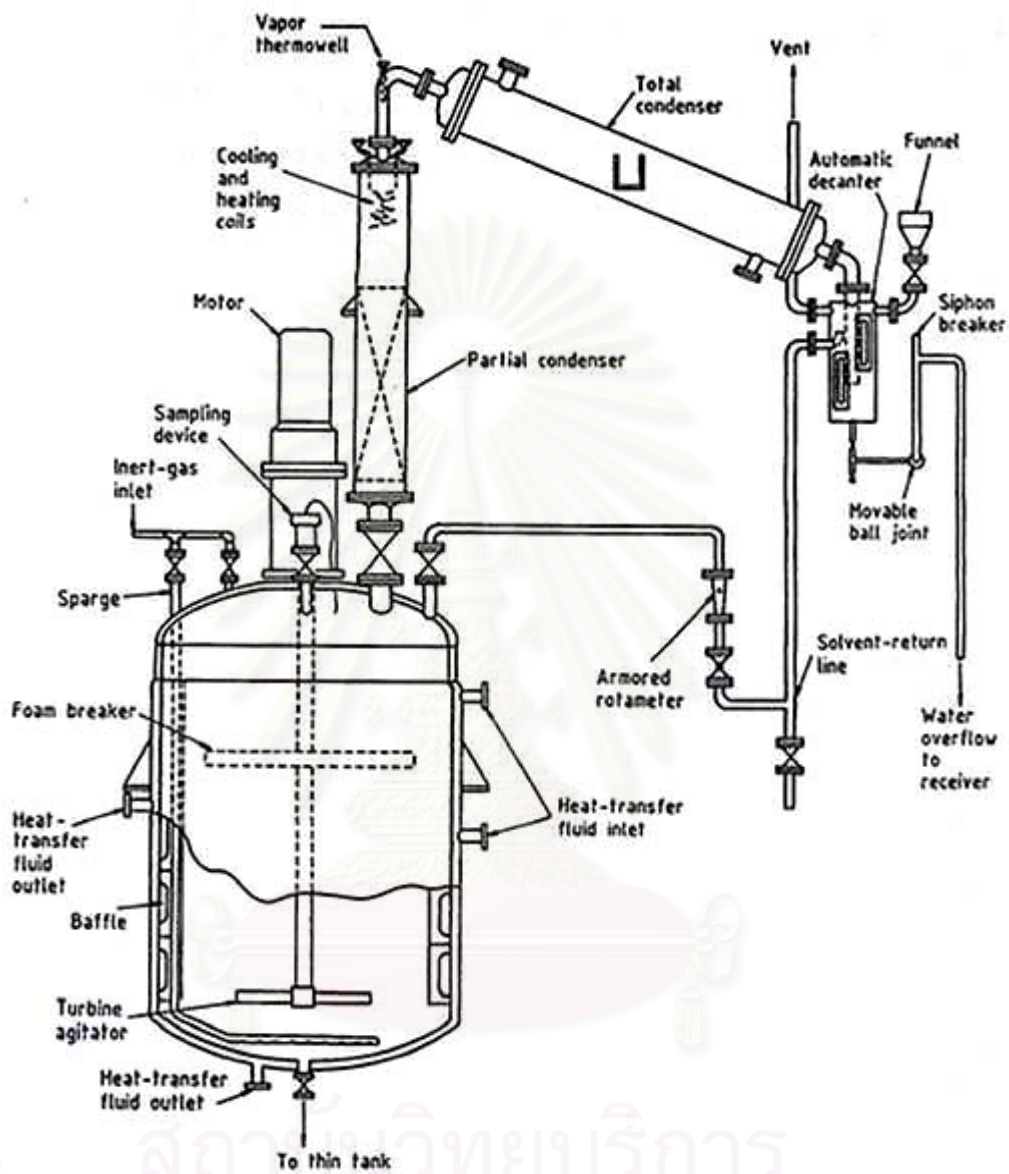
โดยทั่วไปในกระบวนการเกิดพอลิเมอไรเซชัน ภายในระบบจะมีการกวนอยู่ตลอดเวลาที่อุณหภูมิสูง ไซลีนจะมีความเป็นอะซีโโทริกกับน้ำ ซึ่งจะออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ผ่านไปยัง Partial condenser โดยน้ำและไซลีนจะถูกแยกออกเป็น 2 ชั้น น้ำจะถูกกำจัดออกและถูกวัดปริมาตร ส่วนไซลีนและมอนอเมอร์เกือบทั้งหมดจะไหลกลับไปทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (Kettle) อีกครั้ง [14] ซึ่งกล่าวได้ว่าตัวทำละลายจะทำให้เกิดการไหลย้อนกลับ (Reflux) ณ อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

สำหรับวิธีการใช้ตัวทำละลายนี้ หากใช้กับกระบวนการกรดไขมัน จะใส่ส่วนผสมทั้งหมดรวมทั้งตัวทำละลายลงในเครื่องปฏิกรณ์ แต่ถ้าใช้กับกระบวนการแอลกอฮอล์ไซสจะเติมตัวทำละลายภายหลังจากเติมไดเบสิกแอซิด (ฟทาสิกแอนไฮไดรด์) ซึ่งจะมีการสูญเสียของไซลีนและมอนอเมอร์น้อยในระหว่างเกิดปฏิกิริยาและให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความสม่ำเสมอ (Uniform)

การใช้ไซลีนเป็นตัวทำละลายจะดีกว่าการใช้มินเนอรัลสปิริต (Mineral spirit) เนื่องจากมีความสามารถในการละลายในน้ำได้ดี จึงเป็นการลดปริมาณน้ำที่จะกลับเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ และมีอันตรายน้อยกว่าถ้าเทียบกับตัวทำละลายชนิดอะลิฟาติก (Aliphatic solvent) เช่น มินเนอรัลสปิริต เนื่องจากมีค่าออโตอิกนิชัน (Autoignition) ต่ำกว่า 260°C

ในรูปที่ 3.6 แสดงโครงสร้างที่ถูกออกแบบสำหรับกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลายในระดับอุตสาหกรรม เครื่องปฏิกรณ์โดยทั่วไปที่ใช้ในการผลิตเรซินจะสร้างจาก 304 หรือ 316 สแตนเลสสตีล (Stainless steel) ความจุที่ผลิตสำหรับในระดับการค้า คือ 20 - 300 ลูกบาศก์เมตร ใบพัดกวน (Turbine agitator) จะถูกขับเคลื่อนโดยใช้พลังงานไฟฟ้า การให้ความร้อนและลดอุณหภูมิมักจะใช้การถ่ายโอนความร้อนของของไหลผ่านแจ็กเก็ต (Jacket) ที่หุ้มอยู่รอบเครื่องปฏิกรณ์โดยผ่านคอยล์ (Coil) หากมีการใช้อุณหภูมิที่มีความดันสูงและให้ความร้อนโดยใช้เปลวไฟจะไม่ดี อาจเกิดอันตรายได้ แม้ว่าเครื่องปฏิกรณ์ดังในรูปที่ 3.6 จะเป็นสิ่งสำคัญของโรงงานที่ผลิตอัลคิล

แต่จำเป็นที่จะต้องมีการใช้อุปกรณ์อื่นอีก เพื่อให้การผลิตระดับ Large-scale มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น เช่น



รูปที่ 3.6 แสดงอุปกรณ์การผลิตอัลคิลด้วยกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย [14]

- 1) ถังเก็บวัตถุดิบและอุปกรณ์วัดปริมาตร สำหรับพthalicแอนไฮไดรด์ในรูปของเหลวร้อน
- 2) ช่องสำหรับใส่ของแข็งในส่วนบนของเครื่องปฏิกรณ์ (Manhole) และสะดวกในการทำความสะดวก
- 3) เครื่องให้ความร้อน (Heater) สำหรับของไหลที่เป็นตัวถ่ายโอนความร้อน

- 4) ถังสำหรับเก็บเรซินที่เจือจางด้วยตัวทำละลาย (Thin tank) ที่มีขนาดใหญ่กว่าเครื่องปฏิกรณ์ประมาณ 2.5 เท่า
- 5) ถังเก็บผลิตภัณฑ์ เครื่องกรอง และอุปกรณ์ Drimming
- 6) อุปกรณ์ควบคุมทางด้านสิ่งแวดล้อม รวมทั้งเครื่องกำจัดของเสียทั้งแก๊สและของเหลว
- 7) อุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับความปลอดภัย เช่น เครื่องดับเพลิง รวมทั้ง Rupture disks, Blow out vents และหัวฉีดน้ำดับเพลิง (Sprinklers)

3.3.4 ข้อเปรียบเทียบของกระบวนการกรดไขมันหรือกระบวนการแอลกอฮอล์ซิสกับกระบวนการใช้ตัวทำละลาย [20]

กระบวนการกรดไขมันหรือกระบวนการแอลกอฮอล์ซิส

- (1) ใช้อุปกรณ์ง่าย ทำให้ราคาในการลงทุนต่ำ
- (2) มีการใช้แก๊สเฉื่อย ทำให้เกิดการสูญเสียของสารตั้งต้น
- (3) อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์สามารถควบคุมได้ โดยการเติมสารตั้งต้น
- (4) จากระดับ Kettle ไปเป็นขนาดใหญ่ อาจต้องมีการใช้สูตรใหม่ เนื่องจากความเปลี่ยนแปลงในการสูญเสียของสารตั้งต้น
- (5) ฟองอากาศของแก๊สเฉื่อยช่วยให้การกวนดีขึ้น

กระบวนการซึ่งใช้ตัวทำละลาย

- (1) อุปกรณ์ที่ใช้ให้เกิดปฏิกิริยาควบแน่นและแยกสารมีความซับซ้อน ทำให้ราคาในการลงทุนสูง
- (2) การสูญเสียของสารตั้งต้นจะน้อย และให้สีของเรซินที่ดีกว่า
- (3) อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะถูกควบคุมโดยปริมาณของตัวทำละลาย
- (4) จากระดับ Kettle ไปเป็นขนาดใหญ่จะเกิดปัญหาในการผลิตน้อย
- (5) ความหนืดของอัลคิลจะลดลง เนื่องจากการมีตัวทำละลายและยังทำให้การกำจัดน้ำที่ดีกว่า รวมทั้งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าด้วย
- (6) การเติมตัวทำละลายทำให้ลดความเข้มข้นของสารตั้งต้น

3.3.5 ข้อดีของกระบวนการที่ใช้ตัวทำละลาย [1,2]

- (1) ให้สีที่ดีกว่า

- (2) ให้เรซินที่มีความสม่ำเสมอ เนื่องจากการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมีความสม่ำเสมอคงที่มากกว่า
- (3) ให้ผลผลิต (Yield) สูงกว่า เพราะเสียดฟทาสิกแอนไฮไดรด์และพอลิออกออกทางเครื่องควบแน่นน้อยกว่า เนื่องจากตัวทำละลายจะทำให้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์ไหลกลับเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
- (4) ใช้อุณหภูมิเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่ำกว่า
- (5) การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเร็วกว่า
- (6) ง่ายต่อการควบคุมอุณหภูมิ โดยการเติมหรือแยกตัวทำละลายออก
- (7) ง่ายต่อการทำความสะอาด โดยการใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรืออะซิโตน
- (8) การถ่ายเทความร้อนได้ดี
- (9) เรซินที่ได้มีความหนืดน้อยกว่า
- (10) ใช้แก๊สเฉื่อยน้อยเนื่องจากเป็นระบบปิด

3.3.6 การควบคุมกระบวนการ (Process Control) [20]

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปกติแล้วจะควบคุมความหนืดที่เพิ่มขึ้นและค่าความเป็นกรดที่ลดลง โดยจะนำตัวอย่างมาทดสอบความหนืดที่เพิ่มขึ้น และค่าความเป็นกรดที่ลดลง โดยจะนำตัวอย่างมาทดสอบความหนืดโดยวิธี Gardner-Holdt methode คือ เปรียบเทียบอัตราการขึ้นของฟองในหลอดที่บรรจุเรซิน ที่ 25°C กับอัตราการขึ้นฟองในหลอดมาตรฐาน ตามมาตรฐาน ASTM D 1545 หรืออาจเรียกวิธีนี้ว่า “Bubble-tube viscosity measurement” และวัดค่าความเป็นกรดโดยการติเตรตกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ (Alcoholic potassium hydroxide) ซึ่งมีหน่วยเป็นมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม (mg KOH/g) ตามมาตรฐาน ASTM D 1639

หากนำค่าความหนืดไปพลอตเทียบกับเวลาในกระดาษเซมิล็อก (Semi-log) สำหรับกระบวนการแบบกะ ปกติแล้วกราฟจะเป็นเส้นตรง และอาจคาดคะเนอุณหภูมิในกระบวนการได้ โดยเพิ่มอุณหภูมิสำหรับเรซินที่ความหนืดเพิ่มขึ้นช้า (Slow-bodying) และลดอุณหภูมิสำหรับเรซินที่ความหนืดเพิ่มขึ้นเร็ว (Fast-bodying) (คำว่า Bodying เป็นคำที่ใช้สำหรับการเพิ่มความหนืด)

สำหรับในกระบวนการจะทำการวัดค่าความหนืดทุก ๆ 20 นาที เมื่อได้ค่าใกล้เคียงที่ต้องการ ให้ลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ลง และเรซินที่ได้จะถูกเจือจางด้วยตัวทำละลาย จากนั้นวัดค่า Non-volatile content ตามมาตรฐาน ASTM D1644 (โดยการระเหยให้แห้งและนำไปวัดเปอร์เซ็นต์ที่เหลืออยู่) และปรับค่าความหนืดและ Non-volatile ให้ได้ตามต้องการโดยเติมตัวทำละลาย

3.4. ประเภทและประโยชน์การใช้งานของอัลคิดในอุตสาหกรรม

(Type and Useful of alkyd in industry)

ผลิตภัณฑ์อัลคิดมากกว่า 90% จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรม เช่น

- ใช้เป็นสารเคลือบเงา (Clear finish)
- ใช้เป็นตัวพาเพื่อให้ผงสี (Pigment) รวมตัวกับเรซินอื่น ๆ หรือรวมตัวกับสารละลายพอลิเมอร์ (Polymer solution)

- เป็นตัวทำให้เกิดการรวมตัวกันของผงสี (Pigment) เพื่อผลิตสีอัลคิด เนื่องจากอัลคิดใช้งานได้กว้างขวางมาก

ดังนั้นโรงงานอุตสาหกรรมจึงแบ่งชนิดของอัลคิด โดยใช้ชนิดของกรดไขมันเป็นหลักได้เป็น 2 ประเภท ดังนี้

1. อัลคิดชนิดแห้งตัวเร็ว (Drying Alkyd) ได้แก่ Medium oil alkyd และ Long oil alkyd
2. อัลคิดชนิดไม่แห้งตัว (Non-drying alkyd) ได้แก่ Short oil alkyd

โดยตัวอย่างองค์ประกอบต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิดเป็นดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณสารที่ใช้ในการผลิตอัลคิดเรซินชนิดต่างๆ [16]

Type	Short	Medium	Long
% Oil	32	55	74
% Phthalic anhydride	40	33	15
Excess hydroxyl	29	6	0
<i>Moles</i>			
Phthalic anhydride	6	6	6
Glycerine	6	6	6
Fatty acid	2	5	6
Oil	-	-	3

ปริมาณขององค์ประกอบในอัลคิด อาจแสดงโดยสมการต่อไปนี้

$$\text{ปริมาณโดยน้ำหนักของสาร X} = \frac{\text{น้ำหนักของสาร X ที่เป็นองค์ประกอบในอัลคิด} * 100}{\text{น้ำหนักของอัลคิดที่สังเคราะห์ได้}} \quad (3.4)$$

โดย x อาจเป็น ฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) น้ำมัน (Oil) กรดไขมัน (Monobasic fatty acid) พอลิแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) หรือรีเอเจนต์อื่นๆ

สมบัติและประโยชน์การใช้งานของอัลคิิดประเภทต่าง ๆ เป็นดังนี้

3.4.1 Long Oil Alkyd (60 – 75% oil)

พวกนี้ส่วนมากจะเตรียมจากน้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว (Drying oil) และชนิดแห้งตัวช้า (Semi-drying oil) เช่น น้ำมันลินสีด น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันทอลล์ เป็นต้น พอลิแอลกอฮอล์มักจะใช้เพนตะอิริททอล โดยอัลคิิดที่ได้จะสามารถละลายในตัวทำละลายอะลิฟาติก (Low odor aliphatic solvent) ซึ่งให้สมบัติในการทาและการไหลตัวที่ดี จึงสามารถทำความสะอาดแปรงที่ใช้ทาได้ง่าย แต่แห้งตัวค่อนข้างช้า อัลคิิดพวกนี้ใช้ประโยชน์ได้หลายอย่าง เช่น สีทาบ้าน ฟิล์มเคลือบเงา (Maintenance enamel) เครื่องพิมพ์หมึก (Printing ink vehicle) และแล็กเกอร์ (lacquer) เป็นต้น และในกรณีที่มีน้ำมันมากกว่า 75% จะเรียกอัลคิิดชนิดนี้ว่า Long oil alkyd และพอลิเบสิกแอซิดที่นิยมใช้กับอัลคิิดประเภทนี้ คือ ไอโซฟทาลิกแอซิด ถ้าเลือกใช้ตัวอื่นจะให้อัลคิิดที่มีความเหนียวเกินไป การแห้งตัวของอัลคิิดพวกนี้จะขึ้นกับน้ำมันเป็นส่วนใหญ่ จึงจำเป็นต้องใช้น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว เช่น น้ำมันลินสีด เป็นต้น ถ้าเลือกใช้น้ำมันชนิดไม่แห้งตัว จะให้อัลคิิดที่นำมาใช้ทำพลาสติกไซเซออร์ (plasticizer) ได้อย่างเดียว นอกจากนี้อัลคิิดประเภทนี้มีความยืดหยุ่นตัวสูง

3.4.2. Medium Oil Alkyd (45 – 60 % oil)

เป็นอัลคิิดชนิดที่ใช้ประโยชน์ได้กว้างขวางมากที่สุด อัลคิิดพวกนี้ละลายได้ดีทั้งในตัวทำละลายอะลิฟาติกที่มีจุดเดือดต่ำ (Low boiling aliphatic solvent) และตัวทำละลายอะลิฟาติกที่ระเหยเร็ว (Faster evaporating aliphatic solvent) หรือตัวทำละลายผสมทั้งชนิดอะลิฟาติกและอะโรมาติก ซึ่งความเหนียวจะลดลงตามสัดส่วนเมื่อตัวทำละลายอะโรมาติกเพิ่มขึ้น จึงใช้เตรียมได้ทั้งสีที่ใช้แปรงทา (Brushing paint) และสีที่ใช้พ่น (Spraying paint) อัลคิิดพวกนี้มีสมบัติในการผสมเข้ากันกับผงสี (pigment) ได้ดี น้ำมันที่ใช้มักจะใช้น้ำมันลินสีดและน้ำมันถั่วเหลือง พอลิแอลกอฮอล์ที่ใช้จะใช้ทั้งกลีเซอรอลและเพนตะอิริททอล อาจมีการปรับปรุงความสามารถในการละลายน้ำได้โดยการเติมไตรเมทาสิกแอนไฮไดรด์ การนำอัลคิิดพวกนี้มาใช้ประโยชน์ เช่น สีรองพื้นชิ้นงานที่มีการอบ (Baking primer) เป็นต้น

3.4.3. Short Oil Alkyd (35 – 45 % oil)

น้ำมันที่นิยมใช้ในการผลิต Short Oil Alkyd ได้แก่ น้ำมันลินสีด น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกและอาจมีการปรับปรุงสมบัติโดยการเติมสารอื่นๆ เช่นยูเรียฟอร์มัลดีไฮด์ (Urea-formaldehyde resin), ไวนิลเรซิน (Vinyl resin), เซลลูโลสไนเตรต (Cellulose nitrate) และซิลิโคน (Silicone) เป็นต้น อัลคิเดชนิดนี้มีสมบัติในการยึดเกาะที่ดี (Good adhesion) สีของอัลคิเดไม่เข้ม (Good colour) มีความคงทนสีที่ดี (Good colour retention) มีความมันเงา (Good gloss) และมีความยืดหยุ่นดีปานกลาง ตัวทำละลายที่ใช้กับอัลคิเดพวกนี้เป็นตัวทำละลายชนิดอะโรมาติก เช่นโทลูอีนและไซลีน เป็นต้น สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลายทาง เช่น สีเคลือบชั้นสุดท้ายของชิ้นงานที่ต้องการความใส (White finishes) เป็นต้น

ตารางที่ 3.5 แสดงสมบัติต่างๆของอัลคิเดเรซินที่ใช้น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันต่างกัน [18]

Property	Fatty acid modification (%)				
	30	40	50	60	70
	Aromatic			Aliphatic	
Aromaticity of solvent	→				
Pet. spirits tolerance	→				
Solubility	→				
Viscosity	←				
Set time	←				
Air drying time	←				
Baking speed	←				
Hardness	←				
Brushing ease	→				
Tendency towards flow, sagging and grinding ease	→				
Initial gloss	←				
Gloss retention	←				
Colour retention	←				
Exterior durability	→			←	
Storage stability	→				
Water permeability	→			←	

ตารางที่ 3.5 แสดงสมบัติต่างๆของอัลคิเดเรซินที่ใช้น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันต่างกัน ตัวอย่างเช่น อัลคิเดที่มีปริมาณน้ำมันน้อย (Short oil alkyd) จะละลายในตัวทำละลายชนิดอะโรมาติก ส่วนอัลคิเดที่มีน้ำมันปริมาณมากจะละลายในตัวทำละลายชนิดอะลิฟาติก ฟิล์มจาก Short oil alkyd จะมีความแข็งมากที่สุด (ในกรณีที่ใช้แอลกอฮอล์ชนิดเดียวกัน) Long oil alkyd จะใช้งานง่ายเนื่องจากมีปริมาณน้ำมันมากแต่จะมีปัญหาตามมาคือ การไหลย้อย (Sagging) โดยฟิล์มไหลลงมาระหว่างเคลือบแล้วเกิดการแข็งตัวทำให้ผิวเคลือบไม่สม่ำเสมอ ซึ่งอาจเกิดจากการใช้ตัวทำละลายอะลิฟาติกที่ระเหยช้าหรือเคลือบหนาเกินไป Short oil alkyd จะให้ความมันเงา และมีความคงทนต่อความมันเงาและสีของฟิล์มสูงกว่า Long oil alkyd สำหรับ Medium oil alkyd จะมีความคงทนและการทนน้ำได้ดีที่สุด แต่ Long oil alkyd จะมีความเสถียรภาพในการเก็บรักษานานที่สุด

3.5 อัลคิควัสดุที่ถูกรับปรุงสมบัติ (Modified Alkyd)

สมบัติของอัลคิควัสดุสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารตัวอื่นๆ เข้าไปในระหว่างการผลิตเพื่อให้สมบัติดีขึ้นหรือเพื่อเป็นการทำให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ ประมาณ 1 ใน 4 ของอัลคิควัสดุที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน เป็นอัลคิควัสดุที่ถูกรับปรุง (Modified alkyds) ซึ่งสารที่เติมลงไปจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับอัลคิควัสดุชนิดต่างๆ ได้แก่ Short oil alkyd, Medium oil alkyd และ Long oil alkyd [14] เนื่องจากอัลคิควัสดุมีคุณสมบัติเด่นในการเข้ารวมกันกับสารอื่นๆ ได้ ซึ่งความสามารถนี้เกิดขึ้นได้เพราะ [16]

1. กลุ่มที่เป็นกรดไขมันที่มีสายโซ่ยาว (Long chain fatty acid) ซึ่งเป็นส่วนที่ไม่มีขั้ว (Nonpolar) จะสามารถเข้ากันได้กับสารที่ไม่มีขั้วตัวอื่น เช่น คลอรีนเรบเบอร์ (Chlorinated rubber)
2. กลุ่มไฮดรอกซิลที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน (Functional hydroxy groups) สามารถทำปฏิกิริยากับกลุ่มหมู่ฟังก์ชันของเรซินชนิดอื่น ๆ เช่น กรด เอไมด์ อีพอกซี เป็นต้น
3. กลุ่มคาร์บอกซิลิกที่เป็นหมู่ฟังก์ชัน (Functional acid groups) สามารถทำปฏิกิริยากับ กลุ่มไฮดรอกซิล กลุ่มอีพอกซี เป็นต้น
4. พันธะคู่ที่มีความไม่อิ่มตัว (Unsaturated double bonds) ในสายโซ่ของกรดไขมัน (Fatty acid chains) สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated monomers) ได้ เช่น สไตรีน

เราสามารถปรับปรุงสมบัติของอัลคิควัสดุโดยการผสมกับสารเคลือบชนิดอื่นๆ เช่น ไนโตรเซลลูโลส (Nitrocellulose) ยูเรียฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน (Urea-formaldehyde resin) เมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน (Melamine-formaldehyde resin) ฟีนอลิกเรซิน (Phenolic resins) เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose) คลอรีนเรบเบอร์ (Chlorinated rubber) คลอรีนพาราฟิน (Chlorinated paraffins) อีพอกซีเรซิน (Epoxy resins) พอลิไอโซไซยานาต (Polyisocyanates) ซิลิโคนเรซิน (Silicone resins) พอลิอิมิน (Polyamides) เรซินจากธรรมชาติ (Natural resins) เช่น โรซิน (Rosin) เซลลูโลสอะซิโตนบิวทาเตต (Cellulose acetobutyrate) มอนอเมอร์ต่างๆ (Monomers) เช่น สไตรีน (Styrene) ไวนิลโทลูอีน (Vinyl toluene) เมทิลอะคริเลต (Methyl methacrylate) ผลึกสังเคราะห์ (Synthetic latices) เช่น สไตรีนบิวตาไดอีน (Styrene butadiene) พอลิไวนิลอะซิเตต (Polyvinyl acetate) อะคริลิก (acrylic) [16]

สารที่เติมลงไปเพื่อปรับสมบัตินี้เรียกว่าตัวรับปรุง (Modifiers) ซึ่งเป็นสารที่เติมระหว่างการเตรียม โดยนิยมเติมในปริมาณ 10 – 25% (อาจถึง 40%) ดังตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 แสดงตัวปรับปรุงและผลของตัวปรับปรุง [28]

MODIFIER	ADVANTAGE	DISADVANTAGE
rosin or rosin ester	<ul style="list-style-type: none"> - faster dry - better brushing - greater harness - better mar resistance - better adhesion 	<ul style="list-style-type: none"> - more yellowing - decrease exterior - durability when - use in excess
phenolic	<ul style="list-style-type: none"> - greater hardness - better water resistance - better alkali resistance - better solvent resistance 	<ul style="list-style-type: none"> - more yellowing - poorer stability - drier problems
styrene, vinyl toluene	- faster dry improved color and gloss	-poorer solvent resistance
methyl metacrylate		
acrylonitrile	<ul style="list-style-type: none"> - improved color and gloss retention - improved chemical resistance 	
silicones	<ul style="list-style-type: none"> - improved heat resistance - greater hardness - more resistance to thermal shock 	<ul style="list-style-type: none"> - higher cost -higher curing temperature
hydroabietyl	- better brushing	- slightly more yellowing
alcohol (Abitol, trademark Hercules powder Co.)	<ul style="list-style-type: none"> reduce alkyd functionality and acts as gelation inhibitor solubility (in aliphatic solvent) - better gloss - better flow - greater hardness 	<ul style="list-style-type: none"> - slightly decrease - durability - used in excess
p-tert-butylbenzoic acid, benzoic acid)	<ul style="list-style-type: none"> - reduces alkyd functionality and acts as a gelation inhibitor - greater hardness 	<ul style="list-style-type: none"> - poorer solubility - poorer flexibility

MODIFIER	ADVANTAGE	DISADVANTAGE
	- higher viscosity	
	- faster dry	
	- improved color and gloss	
	- improved chemical resistance	
epoxides	- improved adhesion	- poorer color
	- better alkali resistance	- retention
	- better detergent resistance	- rapid chalking
	- better solvent resistance	
isocyanates	- better water resistance	- greating yellowing
	- faster dry	- toxicity problem
	- better abrasion resistance	(in manufacture)

3.5.1 อัลคิดที่ได้จากการปรับปรุงสมบัติด้วยตัวปรับปรุงชนิดต่างๆ

3.5.1.1 สไตรีนเอคอัลคิด (Styrenated Alkyds) [13,14]

อัลคิดชนิดแห้งตัวเร็วสามารถปรับปรุงโดยทำปฏิกิริยากับไวนิลมอนอเมอร์ เช่น สไตรีน ไวนิลโทลูอีน เมทิลอะคริเลต เพื่อให้เป็นอัลคิดที่ถูกปรับปรุงสมบัติ (Modified alkyd)

ในการผลิตสไตรีนเอคอัลคิด โดยปกติจะเตรียมด้วยกระบวนการดังนี้ คือ กำหนดสูตรเพื่อจำกัดน้ำหนักโมเลกุลของอัลคิดชนิดแห้งตัวเร็ว เมื่อทำการสังเคราะห์อัลคิดได้แล้วจะทำให้เย็นลงที่อุณหภูมิประมาณ 130°C ในถังปฏิกรณ์ จากนั้นทำการเติมสไตรีนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอินเทอร์พอลิเมอร์เรชันกับส่วนที่ไม่อิ่มตัวของกรดไขมัน จะทำให้ได้สไตรีนเอคอัลคิด นอกจากนี้ยังมีการเติมตัวเริ่มต้นชนิดฟรีเรดิคัล (Free radical initiator) เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาหลากหลาย รวมทั้งการเกิดฮอโมพอลิเมอร์ (Homopolymer) ของสไตรีน โดยในขั้นนี้จะเกิดที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 140°C) เกิดเป็นกราฟ (graft) ของพอลิสไตรีนบนอัลคิด ผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงเป็นของผสมของอัลคิดที่ไม่ถูกกราฟ (Ungrafted alkyds) ฮอโมพอลิ สไตรีน (Homopolystyrene) และกราฟโคพอลิเมอร์ (Graft copolymer) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และเกิดไคเมอไรเซชันของโมเลกุลอัลคิด หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้ว เรซินที่ได้จะถูกนำมาเจือจางด้วยตัวทำละลาย เช่น สไตรีน อัตราส่วนอัลคิดต่อสไตรีนที่ใช้มีหลายค่า แต่โดยปกติจะ

ใช้อัลคิต 50% และสไตรีน 50% ซึ่งการเติมสไตรีนนี้ส่งผลให้อัตราส่วนของวงแหวนอะโรมาติกต่อสายโซ่อะลิฟาติกเพิ่มขึ้น ทำให้สไตรีนดอลคิตมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่สูงขึ้น และใช้เวลาในการแห้งตัวสั้นลง

ถ้าปริมาณสไตรีนมากถึง 60% ส่วนของฮอมอพอลิสไตรีนจะมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ 100°C มีความแข็งแรง ทนต่อสารเคมีและแห้งเร็ว แต่จะลดความสามารถในการทนต่อสิ่งแวดล้อมและความเหนียวลดลง [14]

การปรับปรุงสมบัติด้วยสไตรีน (Styrene) นิยมใช้กับอัลคิตชนิดน้ำมันปริมาณน้อย ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งในกรณีน้ำมันที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยวและพันธะคู่แบบห่าง [29] แต่การใช้น้ำมันที่มีพันธะคู่แบบห่างจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างกรดไขมันกับสไตรีนยากกว่าการใช้ น้ำมันที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยว ทำให้ฟิล์มแห้งตัวได้ช้ากว่าการใช้น้ำมันที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยว

นอกจากนี้อาจมีการผสมฟาราฟินร่วมด้วยในอัตราส่วน 100:5 โดยน้ำหนัก [28] และไซโคลเพนเตไดอิน (Cyclopentadiene) [29] เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอไรเซชันกับส่วนของน้ำมันในอัลคิต ซึ่งช่วยให้ฟิล์มแห้งตัวเร็วขึ้นและให้ความแข็งแรงมากขึ้น หรือการใช้อะคริลิก (Acrylic) และเมทาคริลิก (Methacrylic) แทนสไตรีนจะให้ฟิล์มที่ทนแสงแดดได้ดีกว่า แต่ราคาจะแพงกว่าการใช้สไตรีน

สไตรีนดอลคิตจะใช้เวลาแห้งตัวภายใน 1 ชั่วโมง แต่สำหรับอัลคิตที่ไม่ได้ปรับปรุงด้วยสไตรีน (Nonstyrenated alkyd) จะใช้เวลาการแห้งตัวน้อยกว่า 4 - 6 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม การเติมสไตรีนจะทำให้ค่าฟังก์ชันนอลกรุปเฉลี่ยในการเชื่อมโยงลดลง เนื่องจากเป็นการทำให้เกิดการเงาจาง รวมทั้งฟรีเรดิคัลจะไปทำปฏิกิริยากับกลุ่มเมทิลลีน สไตรีนดอลคิตจึงเป็นที่สนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ เนื่องจากฟิล์มเกิดการแห้งเร็วและราคาในการผลิตต่ำ แต่ในกรณีที่ต้องการเวลาในการแห้งตัวนาน การใช้สไตรีนดอลคิตจะไม่เหมาะสม

สไตรีนดอลคิตถูกใช้มากในสีรองพื้น (Air dry primers) ซึ่งก่อนที่จะทาเคลือบผิวชั้นบนสุด (Top coat) จะต้องให้ฟิล์มเคลือบชั้นแรกแห้งสนิทก่อน เพราะถ้าแห้งไม่สนิทจะเป็นสาเหตุให้เกิดการบวมของสีรองพื้นซึ่งเรียกว่า Lifting เมื่อฟิล์มแห้งตัวจะทำให้ฟิล์มย่นได้

3.5.1.2 อัลคิตที่ถูกทำให้หยุดการสร้างสายโซ่ (Chain-stopped alkyd)

ประกอบด้วยมอนอเบสิกแอซิดที่มีวงอะโรมาติก เช่น เบนโซอิกแอซิด หรือ 4-(1,1-dimethylethyl) benzoic acids (p-tert butylbenzoic acid) ซึ่งใช้ปรับปรุงคุณลักษณะของแลคเกอร์ ให้ฟิล์มมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้เข้าร่วมการเกิดพันธะโควาเลนต์ ฟิล์มจึงอาจเกิดความเปราะได้

การใช้ 4-เตตระบิวทิลเบนโซอิกแอซิด (4-tert-butylbenzoic acid) จะให้ฟิล์มที่แห้งตัวเร็วมีลักษณะเป็นพลาสติก แต่ไม่เป็นที่นิยมใช้เนื่องจากมีผลต่อสุขภาพ

3.5.1.3 อะคริเลตอัลคีด (Acrylated alkyds)

ผลิตโดยใช้กระบวนการที่คล้ายกับการใช้สไตรีน แต่ใช้อะคริลิกหรือเมทาอะคริลิกมอนอเมอร์ (Methacrylic monomers) แทนการใช้สไตรีน เช่น อัลคีดที่ถูกปรับปรุงด้วยการใช้เมทิลอะคริเลต (ซึ่งมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเท่ากับ 105°C) จะให้คุณสมบัติที่คล้ายกับสไตรีนอะคริเลตแต่จะทนต่อสภาพภูมิอากาศมากกว่า คือฟิล์มที่ได้จะทนความร้อนหรือแสงแดด ได้ดีกว่าสไตรีนแต่ราคาจะสูงกว่า

แต่สำหรับอัลคีดที่ปรับปรุงด้วยอะคริลิก หรือเมทาอะคริลิกมอนอเมอร์ ซึ่งมีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำ จะไม่นิยมเนื่องจากมีข้อดีมากกว่าอัลคีดที่ไม่ได้ปรับปรุงสมบัติเพียงเล็กน้อย

3.5.1.4 มอนอเมอร์ชนิดอื่นๆ (Other olefinic monomer)

เช่น อะคริโลไนไตรด์ (Acrylonitrile) อัลฟาเมทิลสไตรีน (α -methylstyrene) และไวนิลโทลูอินผสม (Mixed 3- and 4 - vinyltoluene) (VT) โดยเฉพาะอัลคีดจากไวนิลโทลูอิน (VT alkyd) มีความสำคัญในทางการค้า ซึ่งใช้เป็นแลคเกอร์มีความสามารถในการแห้งตัวเร็วใกล้เคียงกับสไตรีนอะคริเลต แต่ให้สมบัติของฟิล์มที่ดีกว่า รวมทั้งการใช้ในงานเคลือบที่ต้องการการแห้งตัวเร็ว (Fast-dry industrial enamels) และสีแอโรซอล (Aerosol paints)

3.5.1.5 ซิลิโคนอัลคีด (Silicone alkyd)

ซิลิโคนอัลคีด ถูกเตรียมโดยให้เกิดปฏิกิริยาอินเทอร์พอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างกลุ่มไฮดรอกซีของออลิโกซิลิโคนโอลิโกเมอร์ (Organosilicone oligomer) กับอัลคีดเรซิน โดยใช้ซิลิโคนที่ถูกแทนที่ด้วยหมู่เมทิลหรือฟีนิล (Methyl/phenyl-substituted silicone) ในปริมาณ 15 - 55% จะให้เรซินที่มีความทนต่อความร้อนและสภาพอากาศดีเยี่ยม แต่มีความแข็งแรงต่ำ มีการใช้ซิลิโคนอัลคีดซึ่งใช้น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็ว (Drying oil silicone alkyd) เป็นตัวเคลือบสำหรับทนความร้อน เช่น เคลือบเตา และเคลือบภายนอกซึ่งเน้นความคงทนเป็นสำคัญ เช่น ถังเก็บปิโตรเลียม และมีการใช้ของผสมระหว่างซิลิโคนอัลคีดซึ่งใช้น้ำมันชนิดไม่แห้งตัว (Non-drying silicone alkyd) กับเมลามีนเรซิน

3.5.1.6 ทีโซโทรปิกอัลคีด (Thixotropic alkyds)

ทีโซโทรปิกอัลคีดถูกปรับปรุงที่อุณหภูมิสูงกับพอลิอีมีนเรซิน เช่น พอลิเมอร์ของ ออกตะเดคก้าไดอีโนอิกแอซิดไดเมอร์ (Octadecadienoic acid dimer) และ 1,2 ไดอะมิโนอีเทน (1,2-diamino ethane) โดยเป็นองค์ประกอบในสี ซึ่งให้ความหนืดแต่ความหนืดจะลดลงเมื่อมีแรง เลื่อนมากระทำ จากสมบัติทีโซโทรปิกนี้จึงนำไปสู่งานที่ใช้แปรงทาหรือสีที่ใช้พ่นในงานเคลือบ

3.5.1.7 ฟีนอลิกอัลคีด (Phenolic modified alkyd)

อัลคีดที่ถูกปรับปรุงด้วยฟีนอลิก จะนำไปใช้ในงานที่ต้องการความแข็งแรงและทน ต่อความชื้น ให้ความคงทนของความเงาสูง ทนต่อน้ำและด่าง เช่น การพัฒนาเป็นสูตร High-solids

3.5.1.8 โรซินและเอสเทอร์ของโรซิน (Rosin and rosin ester)

โรซินและเอสเทอร์ของโรซิน ถูกนำมาปรับปรุงเพื่อลดค่าใช้จ่ายเป็นหลัก โดย สมบัติจะคล้ายกับอัลคีดชนิดอัลคีดที่ถูกทำให้หยุดการสร้างสายโซ่ แต่ฟิล์มจะเหลืองเมื่ออายุการ ใช้งานเพิ่มขึ้น ส่วนใหญ่เรซินชนิดนี้จะถูกใช้เป็นตัวรองพื้นผนัง

3.5.1.9 ยูรีเทนอัลคีด (Urethane alkyds)

ยูรีเทนอัลคีดหรือยูรีเทนออยล์ หรืออาจเรียกว่า “Uralkyds” ซึ่งเป็นเรซินประเภท แห้งตัวได้เองในอากาศ (Air-drying) ซึ่งใช้พวกไดไอโซไซยานต ปกติใช้โทลูอินไดไอโซไซยานต (Toluene diisocyanate) แทนฟทาติกแอนไฮไดรด์บางส่วนหรือทั้งหมดในการผลิตอัลคีดเพื่อเกิด เป็นพอลิเอสเทอร์-พอลิยูรีเทนอินเทอร์พอลิเมอร์ (Polyester-polyurethane interpolymer) ซึ่งมี 2 ขั้นตอน คือ

1. ขั้นตอนการเกิดทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Tranesterification) ของน้ำมันชนิด แห้งตัวเร็วกับพอลิออล เช่น กลีเซอรอลหรือเพนตะอริทิทอล เกิดเป็นมอนอกลิเซอไรด์ (Monogly ceride)

2. ขั้นตอนการทำปฏิกิริยากับฟทาติกแอนไฮไดรด์และไดไอโซไซยานตที่น้อย กว่าอิกวิวาเลนต์ (Equivalent) ของ $N=C=O$ ต่อปริมาณกลุ่มไฮดรอกซีอิสระ เพื่อไม่ให้กลุ่ม $N=C=O$ เหลืออยู่ที่อุณหภูมิต่ำ จากนั้นเติมเมทานอลในขั้นตอนสุดท้ายของการผลิต Uralkyd จะ

แห้งเร็วกว่าอัลคิดปกติที่ผลิตใช้อยู่ เนื่องจากมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเฉลี่ยสูงกว่าและวงอะโรมาติกของโทลูอินไดไอโซไซยาเนตยังช่วยให้ฟิล์มที่แห้งมีความแข็ง โดยการเพิ่มค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของเรซิน

นอกจากนี้ Uralkyd ยังให้ฟิล์มที่มีความคงทนต่อการสึกกร่อนและทนต่อการถูกไฮโดรไลซ์ ในกรณีที่ใช้โทลูอินไดไอโซไซยาเนต จะมีข้อเสียคือ สีฟิล์มจะไม่คงทนและเรซินที่ได้มีความหนืดสูงที่ปริมาณของแข็งเท่ากัน แต่มีราคาถูก และการใช้อะลิฟาติกไดไอโซไซยาเนต (Aliphatic diisocyanate) จะให้ความคงทนของสีที่ดีกว่า มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ต่ำกว่า แต่ราคาสูงกว่า พวก Uralkyd จะใช้ในงานเฟอร์นิเจอร์ งานไม้และพื้น ซึ่งเน้นความทนต่อการสึกกร่อนเป็นสำคัญ เนื่องจากการใช้โทลูอินไดไอโซไซยาเนตจะมีแนวโน้มที่จะเหลืองมากขึ้นตามอายุการใช้งาน

3.5.1.10 อีพอกซีเอสเทอร์ (Epoxy Esters)

อีพอกซีเอสเทอร์ เกิดโดยการควบแน่นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวจากทั้งน้ำมันชนิดแห้งตัวเร็วและแห้งตัวช้า (Drying, Semi-drying oil fatty acid) กับอีพอกซีเรซิน โดยเติมกรดไขมันลงในเรซินหลอมเหลวที่ร้อนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจนให้ได้ค่าความเป็นกรดต่ำ ปกติควรน้อยกว่า 7 mg of KOH ต่อ 1 กรัมของเรซิน โดยทำที่อุณหภูมิ 220 - 240°C อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าตามความเข้มข้นของกลุ่มไฮดรอกซีที่ลดน้อยลง

อีพอกซีเอสเทอร์ ถูกนำมาใช้เป็นฟิล์มที่มีความเหนียว มีการติดแน่นและทนต่อการกัดกร่อนที่ดี ทนต่อการไฮโดรไลซ์และสะพอนิฟิเคชัน แต่จะมีสีซีดเมื่อถูกแดดนานๆ นิยมใช้ในในงานที่เน้นการติดแน่นและการกัดกร่อน แต่ไม่เน้นความคงทนต่อสภาพภูมิอากาศ เช่นสีรองพื้น (Autobody primer) และสีที่ใช้ใน โรงงานอุตสาหกรรม (Industrial maintenance paints)

กรดไขมันจากน้ำมันทอลล์ก็ใช้ในการผลิตด้วยเช่นกันเนื่องจากราคาถูก สำหรับกรดไขมันจากน้ำมันลินสีดจะให้การแห้งตัวที่เร็วเนื่องจากมีค่าฟังก์ชันนอลดีเฉลี่ยสูง แต่จะให้ความหนืดที่สูงกว่าเพราะปริมาณการเกิดไคเมอไรเซชันระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีจำนวนมาก

อีพอกซีเอสเทอร์สามารถทำเป็น Water-reducible ได้ด้วย โดยส่วนใหญ่จะให้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ทำปฏิกิริยากับอีพอกซีเอสเทอร์ที่เตรียมจากกรดไขมันของน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว จากนั้นเติมเทอเทียรีอามีน (Tertiary amide) เช่น 2-ไดเมทิลอะมิโน เอทานอล (2-dimethylamino) ethanol ทำให้เกิดเป็นเกลือของอามีน ซึ่งทำให้เรซินนี้ไม่ละลายในน้ำและมีความคงทนต่อน้ำดีกว่าอัลคิด โดยใช้ในงานพ่นสำหรับ Electrodeposition primers, Baking primers,

Primer-surfacers และ Dip coating primers ซึ่งลักษณะจะเหมือนกับสีรองพื้นอีพอกซีเอสเทอร์ชนิดละลายได้ในตัวทำละลาย (Solvent-soluble epoxy ester primers)

นอกจากการปรับปรุงสมบัติของอัลคิควิเคราะห์โดยการใช่วัสดุปรับปรุงชนิดต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้ว การปรับปรุงสมบัติของฟิล์มที่เกิดจากอัลคิควิเคราะห์ยังสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนประเภทขององค์ประกอบที่ใช้ในกระบวนการผลิต รวมถึงขั้นตอนการผลิต ซึ่งพอสรุปได้ในหัวข้อ 3.5.2

3.5.2 การปรับปรุงสมบัติของฟิล์มอัลคิควิเคราะห์ (Alkyd film modification)

3.5.2.1 การปรับปรุงด้วยกรดไขมัน (Fatty acid modification)

เป็นการเติมมอนอแอซิด (Mono acid) เข้าไปในระหว่างการผลิตอัลคิควิเคราะห์ซึ่งได้จากการย่อยสลายน้ำมันพืช เช่น น้ำมันลินสีดหรือน้ำมันจากพืชอื่น ๆ หน้าที่ของมอนอแอซิดคือเป็นตัวจำกัดการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Condensation of polymerization) ของพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์กับพอลิเบสิกแอซิด ดังนั้นมอนอแอซิดจึงเป็นตัวลดฟังก์ชันนอลิตี้ของพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ เป็นตัวป้องกันการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันไม่ให้เกิดมากเกินไปเพื่อป้องกันการเกิดเป็นเจล (Gelation)

การเปลี่ยนแปลงสมบัติของกรดไขมันมอนอแอซิด (Monobasic fatty acid component) ที่ใช้จะมีผลต่อความหนืด ความแข็ง และความเร็วในการแห้งตัวของอัลคิควิเคราะห์ อัลคิควิเคราะห์ที่ได้จะมีขนาดของพอลิเมอร์ใหญ่ที่สุดและมีน้ำหนักโมเลกุลมากที่สุดเมื่อใช้กรดไขมันน้อยที่สุด หรือกล่าวได้ว่าอัลคิควิเคราะห์ชนิดน้ำมันปริมาณน้อย (Short oil resin) จะมีน้ำหนักโมเลกุลมากที่สุด และในทางตรงกันข้ามน้ำหนักโมเลกุลจะน้อยลงเมื่อใช้กรดไขมันในปริมาณเพิ่มขึ้น

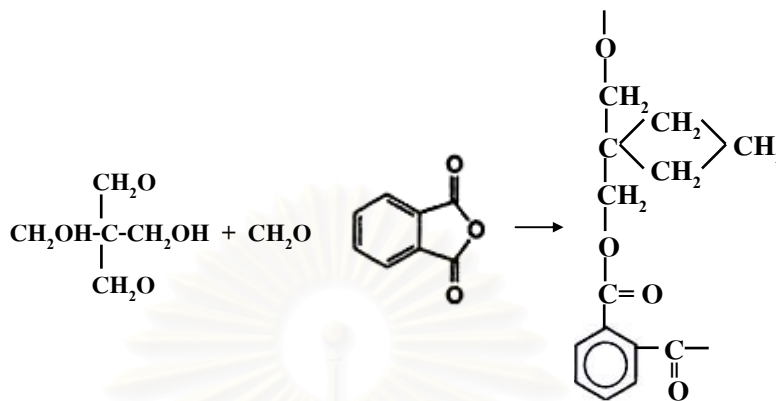
กรดไขมันมอนอแอซิดจะให้สมบัติแก่เรซินดังนี้ คือ ให้การแห้งตัวที่เร็วขึ้น มีความคงทนของสีและความเงามากกว่า

3.5.2.2 การปรับปรุงด้วยสายโซ่ (Chain modification)

สารที่จะใช้ทำการปรับปรุงด้วยสายโซ่ ได้แก่

พอลิแอลกอฮอล์ จะใช้พอลิแอลกอฮอล์ชนิดอื่นที่มีค่าอิกวาเลนซ์และมีค่าฟังก์ชันนอลกรุปเท่ากับพอลิแอลกอฮอล์เดิม การใช้ไกลคอล (Glycol) เข้าไปเป็นส่วนประกอบของเรซินจะเปลี่ยนแปลงฟังก์ชันนอลิตี้ของเพนตะอริทริทอล (Pentaerythritol) ไปเป็นแบบ Short oil alkyd ซึ่งจะให้อัลคิควิเคราะห์ที่มีโครงสร้างที่ดีขึ้นและมีราคาถูกลง

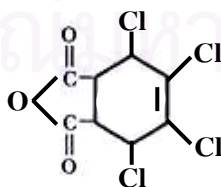
อัลดีไฮด์ ในที่นี้จะใช้ฟอร์มอลดีไฮด์ ถ้าให้ฟอร์มอลดีไฮด์เข้าทำปฏิกิริยากับเพนตะอริทิตอลโดยมีฟทาลิกแอนไฮไดรด์อยู่ด้วย จะให้กลุ่มอะซิทอลที่เป็นวง (Cyclic acetal group) ซึ่งจะให้โครงสร้างที่เป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide structure) ดังแสดงในรูปที่ 3.7



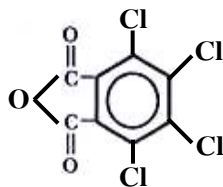
รูปที่ 3.7 แสดงโครงสร้างที่เป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์

โทลูอินไดไอโซไซยานเนต (Toluene Diisocyanate) การใช้โทลูอินไดไอโซไซยานเนต เพื่อปรับปรุงสายโซ่ของพอลิเมอร์ ผลที่ได้คือ ยูรีเทนอัลคิด์ ซึ่งให้ผลคือเพิ่มความทนทานในการขัดถู เพิ่มคุณสมบัติในการเกาะติดดียิ่งขึ้น เพิ่มอัตราการแห้งตัว

ฮาโลจีนเนตอะโรมาติกแอซิด (Halogenated Aromatic Acid) สารประเภทนี้ได้แก่ คลอโรเรนดริกแอนไฮไดรด์ (Chlorendric anhydride) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ซึ่งเป็นสารที่ได้จากปฏิกิริยา Diel-Alder adduct ของมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) กับเฮกซะคลอโรเพนตะไดอีน (Hexachloropentadiene) และสารอีกตัวที่ใช้ คือ เตตระคลอโรฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Tetachlorophthalic anhydride) ดังแสดงในรูปที่ 3.9 ซึ่งสารทั้งสองตัวนี้จะให้คุณสมบัติต้านทานการติดไฟแก่อัลคิเดเรซิน (Fire retardant) [30,31]



รูปที่ 3.8 แสดงโครงสร้างของคลอโรเรนดริกแอนไฮไดรด์



รูปที่ 3.9 แสดงโครงสร้างของเตตระคลอโรฟทาสิกแอนไฮไดรด์

ซิลิโคน ได้แก่ อัลคอกซีพอลิซิลอกเซน (Alkoxy – polysiloxane) ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับกลุ่มไฮดรอกซีที่ไม่ทำปฏิกิริยาในสายโซ่หลักของอัลคิต ผลที่ได้คืออัลคิตทนความร้อนและแสงแดดมากขึ้น ปัจจุบันนิยมใช้ในสีทาภายนอกอาคารมากขึ้น

3.5.2.3 การปรับปรุงด้วยขั้นตอนการผลิต (Resin modification without substitution)

วิธีธรรมดาในการเตรียมอัลคิตที่ปรับปรุงด้วยกรดไขมัน คือ การรวมองค์ประกอบทุกอย่าง (พอลิเอสเตอร์ ไดเบสิกแอซิดและมอนอเบสิก) เข้าด้วยกันตั้งแต่แรก และให้ความร้อนจนได้สมบัติที่ต้องการ หากเปลี่ยนวิธีการโดยเติมกรดไขมันภายหลังจากที่องค์ประกอบอื่นๆ ทำปฏิกิริยาภายใต้ความร้อนไปแล้ว พอลิเมอร์ที่ได้จะเป็น “High-polymer alkyd” ที่มีค่าความเป็นกรดต่ำ อัลคิตจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น แห้งตัวเร็วขึ้น มีความทนทานต่อต่างมากขึ้น แต่จะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

3.5.2.4 การปรับปรุงด้วยสารเคมี (Chemical modification) [18]

เป็นวิธีการปรับปรุงอีกวิธีที่นิยมมาก ได้แก่ การแทนที่กรดไขมันด้วยกรดชนิดอื่นๆ นอกจากการใช้ฟทาสิกแอนไฮไดรด์จะทำให้ฟิล์มมีความแข็งแล้ว อาจมีการใช้อะโรมาติกมอนอเบสิกแอซิด (Aromatic monobasic acids) รวมด้วย เช่น เบนโซอิก (Benzoic) พาราเตตระบิวทิลเบนโซอิกแอซิด (p-tert-butyl-benzoic acid) และพาราเทอเทอริบิวทิลเบนโซอิก (p-tert-butyl benzoic) เป็นต้น ในปริมาณเล็กน้อยในสูตรการผลิต โดยจะช่วยให้ฟิล์มมีการแห้งตัวที่เร็วขึ้น สีอ่อนมากขึ้น ความแข็งเพิ่มขึ้น มีความคงทนของความมันเงาต่อการสัมผัสภายนอกได้ดีขึ้น

การใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ปริมาณ 15-45% ลงไปแทนที่ในกรดไขมัน ส่งผลให้อัลคิตเรซินมีสีและความแข็งที่ดีขึ้น ทนทานต่อแสงแดดจากภายนอกอาคารได้ดียิ่งขึ้น แห้งตัวเร็วขึ้น ทนสารเคมีจำพวกด่างและผงซักฟอก (detergent) ได้มากขึ้น

สารเคลือบผิวที่ใช้น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกแล้ว (DCO varnishes) ยังสามารถผลิตโดยใช้น้ำมันถั่วเหลืองซึ่งให้สีที่เข้มและเติมมาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) 5-8% จะช่วย

การเชื่อมโยงให้ฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น เพราะมาเลอิกแอนไฮไดรด์มีโครงสร้างแบบวงแหวน ฟิล์มที่ได้จะมีสมบัติใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว

ของผสมระหว่างเพนตะอิริทอล (Pentaerythritol) และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) นิยมนำมาผลิตอัลคิควที่มีปริมาณน้ำมัน 30-50% เช่นกัน จะทำให้เรซินเข้ากันได้ดีมาก ขึ้น ความคงทนต่อความมันเงาและสมบัติเรื่องความคงทนของฟิล์มจะดีกว่าการใช้กลีเซอรอลเพียงอย่างเดียว แต่จะมีปัญหาในการระเหยของเอทิลีนไกลคอลในขั้นตอนการผลิต นอกจากนี้ยังมีการใช้ซอร์บิทอล (Sorbitol) กับไซลิตอล (Xylitol) แทนกลีเซอรอลหรือเพนตะอิริทอล ในการสังเคราะห์อัลคิควโดยไม่ทำให้สมบัติเปลี่ยนไป [32]



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

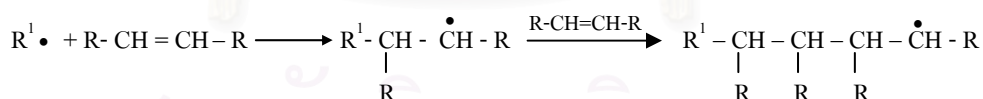
3.6 ตัวเร่งแห้ง (Dryer) หรือตัวทำให้แข็ง (Hardener)

การเติมตัวเร่งแห้งในอัลคิเดเรซิน เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของน้ำมัน เพื่อให้เกิดเป็นกิ่งก้านสาขาที่หนาแน่นจนถึงขั้นเกิดเป็นฟิล์มแห้งแข็ง ซึ่งการแห้งของน้ำมันจะขึ้นกับอุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงมีการเติมเกลือของโลหะที่ละลายน้ำมันได้ เช่น โคบอลต์ สังกะสี ตะกั่ว และแมงกานีส จากการศึกษาผลของการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะต่างๆ ได้แก่ แมงกานีส โคบอลต์ ตะกั่ว ซีนิเยม และเหล็ก ที่มีต่อการออกซิไดส์ของ 9,12-เมทิลลิโนลิเอต พบว่าอำนาจการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะลดลงจากแมงกานีสจนถึงเหล็กตามลำดับ สำหรับสังกะสีและแคลเซียมตามลำดับจะไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่จะเป็นตัวเพิ่มอำนาจเร่งปฏิกิริยาของโคบอลต์ กลไกในการแห้งตัวของน้ำมันเป็นฟิล์มแห้งแข็งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ [25]

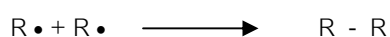
1. ขั้นเริ่มต้น (Initiation) น้ำมันทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ (R-O-OH) ซึ่งสลายตัวให้ฟรีเรดิคัล



2. ขั้นแผ่ขยาย (Propagation) ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นจากขั้นเริ่มต้นจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของโมเลกุลอื่นๆ ของน้ำมัน เกิดเป็นโมเลกุลที่ใหญ่กว่าเดิม โดยมีฟรีเรดิคัลอยู่ที่ปลายโมเลกุลและปฏิกิริยาเกิดต่อไปเรื่อยๆ



3. ขั้นสิ้นสุด (Termination) ฟรีเรดิคัลที่ปลายของโมเลกุลที่ใหญ่ขึ้น จะเข้าร่วมตัวกันเอง ได้เป็นฟิล์มแห้งแข็งที่มีโครงสร้างแน่นอน



สำหรับน้ำมันชนิดที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยว หลังจากรับออกซิเจนแล้วจะเกิดเป็นฟรีเรดิคัลได้เลย โดยไม่ต้องเกิดเป็นเปอร์ออกไซด์ก่อน ฟรีเรดิคัลจะเกิดถึง 2 ตำแหน่ง คือ เกิดที่คาร์บอนและออกซิเจน ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่อื่นๆ ของน้ำมันต่อไป ทำให้น้ำมันชนิดนี้

แห้งตัวได้เร็วกว่าน้ำมันที่มีพันธะคู่แบบห่าง ซึ่งการเร่งปฏิกิริยาของสารเร่งแห้งนั้น จะเร่งปฏิกิริยาโดย

- (1) การรับออกซิเจน
- (2) การสลายตัวของเปอร์ออกไซด์เป็นเรดิคัล

การที่ตัวเร่งแห้งสามารถเร่งให้น้ำมันรับออกซิเจนได้เร็วขึ้นนั้น ยังไม่เป็นที่เข้าใจดี แต่การที่ตัวเร่งแห้ง เช่น โคบอลต์ เร่งการสลายตัวของเปอร์ออกไซด์นั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังนี้

ปฏิกิริยาออกซิเดชันของโคบอลต์



ปฏิกิริยารีดักชันของโคบอลต์



โคบอลต์จะเกิดออกซิเดชันและรีดักชันสลับกันไป ทำให้เปอร์ออกไซด์สลายตัวให้ฟรีเรดิคัลเร็วขึ้น

ส่วนสารอินทรีย์ในเกลือจะทำให้โลหะละลายได้ในอัลคิล การเลือกชนิดของตัวเร่งแห้งมีผลต่ออัตราการแห้งตัวที่เหมาะสม ชนิดของน้ำมัน ปริมาณของน้ำมัน (Oil content) และเมล็ดของอัลคิล โดยปกติตัวเร่งแห้งเป็นสารเมทาโลออร์แกนิก (Metallo-organic) ซึ่งแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ [33]

1. ตัวเร่งแห้งบริเวณผิวหน้า (Surface driers) ซึ่งเป็นสารประกอบของโคบอลต์และแมงกานีส ทำให้เกิดการแห้งตัวที่ผิวหน้า
2. ตัวเร่งแห้งภายใน (Through driers) ซึ่งเป็นสารประกอบของตะกั่ว แคดเมียม สังกะสี หรือ เซอร์โคเนียม ทำให้เกิดการแห้งตัวภายใน

การใช้ตัวเร่งแห้งบริเวณผิวหน้าเพียงอย่างเดียว อาจทำให้เกิดการแห้งตัวที่ผิวหน้าเร็วเกินไปก่อนที่จะดูดซึมแก๊สออกซิเจนเข้าไป ในกรณีที่ฟิล์มมีความหนาอาจทำให้ฟิล์มเกิดการย่นได้ จึงจำเป็นต้องมีการใช้ร่วมกับตัวเร่งแห้งภายใน ซึ่งช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงแบบออกซิเดชัน (Autooxidation)

นอกจากนี้ตัวเร่งแห่งหนึ่งจะมีประสิทธิภาพที่ลดลง หากมีการเก็บไว้ในระยะเวลาที่นานเกินไป ซึ่งเชื่อว่าอาจเกิดจากการดูดซึม (Adsorption) ของเม็ดสี เช่นคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) ทำให้ตัวเร่งแห่งหนึ่งใช้ไม่ได้ (ในกรณีที่การผลิตมีการเติมตัวเร่งแห่งหนึ่งในขั้นตอนการผลิต) ความเข้มข้นของตัวเร่งแห่งที่ใช้อยู่คือตะกั่ว 0.1-0.6% โคบอลต์ 0.02-0.06% ซึ่งส่วนมากปริมาณที่ใช้ในสารเคลือบผิวคือ ตะกั่ว 0.5% โคบอลต์ 0.05% และบางทีอาจมีแมงกานีส 0.02% ปนอยู่ด้วย จากที่กล่าวมาข้างต้น ตัวเร่งแห่งหนึ่งทำหน้าที่เสมือนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดเป็นฟิล์มแข็ง ตัวเร่งแห่งหรือตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst หรือ Hardener) ที่นิยมใช้ คือ เมทิลเอทิลลิตอนเปอร์ออกไซด์ (MEKP) ซึ่งใช้ความร้อนช่วยในการแห้งตัวแต่ช้ามาก ดังนั้น ในทางปฏิบัติจะมีการเติมตัวเร่งที่เรียกว่าตัวกระตุ้น (Accelerator หรือ Promotor) ลงไปด้วย ซึ่งเป็นสารประกอบของโลหะที่เรียกว่า (Activator) เพื่อช่วยปรับให้ฟิล์มแข็งตัวเร็วขึ้น [34] ซึ่งเรียกรวมทั้งตัวเร่งแห่งและตัวกระตุ้นว่าตัวเริ่มต้น (Initiators) โดยตัวเริ่มต้นที่ใช้กันส่วนใหญ่เพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงที่อุณหภูมิห้อง (Ambient temperatures) คือ [27]

(1) เมทิลเอทิลลิตอนเปอร์ออกไซด์ และเกลืออินทรีย์ของโลหะ เช่น โคบอลต์แนฟทีเนต ซึ่งสามารถละลายในสไตรีนได้

(2) คิวมินไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Cumene hydroperoxide) และแมงกานีสแนฟทีเนต (Manganeses naphthenate)

(3) เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl peroxide) หรือเปอร์ออกไซด์ประเภทอื่นกับเทอร์ติอะโรมาติกเอมีน (Tertiary aromatic amine) หรือเกลือของโลหะที่เป็นตัวกระตุ้น เช่น สารประกอบของโคบอลต์ แมงกานีส วานาเดียม คอปเปอร์ สังกะสี และลิเทียม แต่ตัวกระตุ้นที่นิยมใช้กัน คือ โคบอลต์แนฟทีเนต ที่มีลักษณะใสสีม่วง ความเข้มข้นที่ใช้งานประมาณ 4-6% ซึ่งมีความเข้มข้นมากเกินไป ดังนั้น ก่อนนำไปใช้งานต้องนำไปเจือจางโดยผสมกับมอนอสไตรีนหรือโทลูอีนก่อน [7]

โดยสูตรตัวเริ่มต้นสำหรับพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวได้แสดงไว้ดังตารางที่ 3.7

ตัวเร่งแห่งนอกจากจะแบ่งเป็นตัวเร่งแห่งบริเวณผิวหน้าและตัวเร่งแห่งภายในแล้วยังสามารถแบ่งเป็น 3 ประเภทดังนี้ คือ แนฟทีเนต (Naphthenate) ออกโทเอต (Octoate) และทอลเลต (Tallate) ได้อีกด้วย [25]

ตารางที่ 3.7 แสดงช่วงอุณหภูมิของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ สำหรับพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว
(Optimal Temperature Range of Conventional Catalyst System for Unsaturated Polyesters) [27]

Catalyst / Hardener	Accelerator / Activator	Processing
		Temperature (°C)
Benzoyl peroxide	Dimethyl aniline	0-25
Methyl ethyl ketone hydroperoxide (MEKP)	Cobalt octoate / nathenate	25-35
Cumene hydroperoxide	Manganese naphthenate	25-50
Layroyl peroxide	Heat	50-80
t-Butyl peroctoate	Heat	80-120
Benzoyl peroxide	Heat	80-140
2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy) hexane	Heat	93-150
t-Butyl perbenzoate	Heat	105-150
di-t-Buty peroxide	Heat	110-160
Dicumyl peroxide	Heat	130-175

ในสมัยก่อนมักใช้เกลือของตะกั่ว แมงกานีส หรือโคบอลต์ที่ได้จากน้ำมันลินลิด หรือกรดโรซิน ดังนั้นจึงมักเรียกกันว่า สารเร่งแห้งลิโนเลต (Linoleate drier) หรือสารเร่งแห้งโรซิเนต (Rosinate drier) แต่ปัจจุบันนี้มักเตรียมเกลือโลหะจากกรดเหล่านี้กันมาก คือ กรดแนฟทีนิก (Naphthenic acid) กรด 2-เอทิลเฮกโซอิก (2-ethylhexoic acid) หรือกรดออกโทอิก (Octoic acid) และกรดไขมันจากน้ำมันทอลล์ (Tall oil fatty acid)

1. สารเร่งแห้งแนฟทีนิก (Naphthenate Drier)

กรดแนฟทีนิกเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำน้ำมันปิโตรเลียมให้บริสุทธิ์ ประกอบด้วยไซโคลเพนเทน ไซโคลเฮกเซน และกรดคาร์บอซิลิกเป็นส่วนใหญ่ ปริมาณของกรดแนฟทีนิกที่มีอยู่ในน้ำมันปิโตรเลียมขึ้นอยู่กับแหล่งของน้ำมัน น้ำมันปิโตรเลียมที่ได้จากโรมานีเย แคลิฟอร์เนีย และเม็กซิโก จะมีกรดแนฟทีนิกอยู่มาก

เกลือแนฟทีนิก ละลายในน้ำมันได้ดีกว่าเกลือลิโนเลตและเกลือโรซิเนต และเนื่องจากกรดแนฟทีนิกเป็นสารประกอบที่อิ่มตัว จึงไม่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ละลายในน้ำมัน

ตะกั่วแนฟทีนิกที่ใช้เป็นสารเร่งแห้งทางการค้า จะมีตะกั่วอยู่ 16, 24 และ 30%

โคบอลต์เนฟทีเนตที่ใช้เป็นสารเร่งแห้งทางการค้า จะมีโคบอลต์อยู่ 4 , 6 และ 12% และแมงกานีสเนฟทีเนตที่ใช้เป็นสารเร่งแห้งทางการค้า จะมีแมงกานีสอยู่ 4 และ 6%

2. สารเร่งแห้งออกโทเอต (Octoate Drier)

กรดออกโทอิก หรือกรด 2 - เอทิลเฮกโซอิก เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากการสลายน้ำมันปิโตรเลียมในที่ที่อากาศเข้าไปไม่ได้ เป็นสารที่ไม่มีสี และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง กลี้ออกโทเอต แสดงสมบัติการละลายและความทนทานใกล้เคียงกับ กลี้อเนฟทีเนต

3. สารเร่งแห้งทอลเลต (Tailate Drier)

ทำจากกรดไขมันของน้ำมันทอลล์ มีราคาถูก สีซีดและทนทานดี แต่จะเป็ยกและเข้าเป็นเนื้อเดียวกับผงสีได้ยากกว่ากลี้อเนฟทีเนต

ในทางปฏิบัติจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1-2% โดยน้ำหนักของเรซินที่ใช้ ผสมลงในเรซินเสียก่อน เมื่อจะใช้งานจึงผสมตัวทำปฏิกิริยาในปริมาณ 0.5-2% หรือมากกว่าแต่ไม่เกิน 4% [7]

การใช้ตัวเร่งแห้งนี้ หากจะใช้ในกรณีของอัลคิเดเรซินจะใช้ได้กับ Medium oil alkyd และ Long oil alkyd เท่านั้น แต่สำหรับ Short oil alkyd จะมีปริมาณพันธะคู่ที่น้อยไม่เพียงพอต่อความสามารถในการแห้งตัวในอากาศแม้ว่าจะใช้ตัวเร่งแห้งก็ตาม จึงจำเป็นต้องผสมกับสารอื่นเพื่อให้ฟิล์มสามารถแห้งตัวได้ ซึ่งอาจผสมกับไนโตรเซลลูโลสหรือพวกอะมิโนเรซิน เช่น เมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์เรซิน (MF)

ในกรณีของการผสม Short oil alkyd กับเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์จะเติมในปริมาณเล็กน้อย เช่น เติมเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ 25% และนำไปอบที่ 150°C เป็นเวลา 30 นาที [28] หรือในกรณีของ Medium oil alkyd จะเติมเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ 20% เพื่อเพิ่มความสามารถในการเชื่อมโยงในระหว่างการอบ (baking) และนำไปอบที่ 140°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [34]

นอกจากนี้ ในสูตรที่สังเคราะห์ Short oil alkyd จะให้กลุ่มไฮดรอกซีที่มากเกินไปเพื่อเลี่ยงการเกิดเจล หากใช้ร่วมกับเมลามีนฟอร์มอลดีไฮด์ก็สามารถเชื่อมโยงกันได้อีกด้วย

หากมองในแง่ตรงข้าม อาจกล่าวได้ว่า Short oil alkyd ทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซออร์สำหรับพอลิเมอร์บางชนิด เช่น ไนโตรเซลลูโลส เนื่องจากสามารถรวมตัวกันได้ และมีข้อดีคือ จะไม่ระเหยเมื่อฟิล์มเกิดการแตกร้าว ปกติแล้วในทางการค้าจะเติมพลาสติกไซเซออร์พวกมอนอเมอร์ริกพลาสติกไซเซออร์ เช่น ไดบิวทิลฟทาเลต (Dibutylphthalate, DBP) เพื่อลดค่า T_g ให้ต่ำลง

3.7 ตัวทำละลาย (Solvent and Diluent)

ตัวทำละลาย (Solvent) คือ ของเหลวที่ระเหยได้ ซึ่งใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิว เพื่อที่จะละลายของแข็งหรือตัวเชื่อมโยง ที่มีความหนืดสูงให้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกันที่มีความหนืดต่ำ

น้ำที่เป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้ แต่ไม่เหมาะสำหรับงานเคลือบผิวที่ต้องการความคงทน ตัวทำละลายที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวน้ำจึงพวกเป็นสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลว (Organic liquid)

ไดลูเอนต์ (Diluent) คือ ของเหลวที่ไม่สามารถละลายเรซิน (สารยึด) หรือพอลิเมอร์ได้ แต่เข้าเป็นเนื้อเดียว (เพิ่มความสามารถในการละลาย) กับตัวทำละลาย และใช้เติมลงไปเพื่อปรับความหนืด เพื่อให้การใช้งานของสารเคลือบผิวทำได้ง่ายขึ้น

ตัวทำละลายแฝง (Latent solvent) คือตัวทำละลายที่ไม่สามารถละลายสารยึดได้ด้วยตนเอง แต่เมื่ออยู่กับตัวทำละลายแท้จริง (True solvent) จะช่วยให้ของผสมรับไดลูเอนต์ได้มากขึ้น

ทินเนอร์ (Thinner) หมายถึง ของเหลวที่เติมลงในสีน้ำ ใช้สำหรับลดความหนืดและเป็นวัตถุดิบที่ถูกที่สุด ซึ่งใช้กันมากในอุตสาหกรรมเคลือบผิวน้ำ สารพวกทินเนอร์ควรที่จะสามารถละลายของผสมและรักษาสารละลายให้คงสภาพเดิมในระหว่างที่เก็บไว้ใช้งาน และลดความหนืดให้ได้ผลดีที่สุดเท่าที่จะทำได้ โดยไม่ทำให้ส่วนผสมอื่นหรือผิวของสิ่งที่ต้องการจะทาปกคลุมเป็นอันตราย และประการสุดท้าย คือ ควรที่จะระเหยออกจากฟิล์มในอัตราที่จะทำให้ฟิล์มที่ได้เรียบและมีแรงยึดเกาะกับผิวได้ดี

ทินเนอร์ที่จำหน่ายในท้องตลาดประกอบด้วยสารพวก อะโรมาติก แนฟทีนิก และพาราฟินไฮโดรคาร์บอน (Paraffin hydrocarbon) ตัวทำละลายยังช่วยอุดรอยแยกและลดความไม่สม่ำเสมอ หากตัวทำละลายระเหยเร็ว นอกจากจะช่วยละลายของแข็งแล้ว ยังช่วยป้องกันการไหลย้อนของฟิล์มได้อีกด้วย แต่ถ้าระเหยเร็วเกินไปก็จะทำให้ฟิล์มมีความเงาตกลง ในทางปฏิบัตินั้นจะมีการทำเป็นสารผสมของตัวทำละลายเพื่อให้ได้ฟิล์มที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสม เช่น ให้มีการระเหยของตัวทำละลายที่เร็วขึ้นหรือช้าลง เมื่อตัวทำละลายระเหยหมดจะทำให้ได้ฟิล์มที่มีความแข็ง

3.7.1 สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายและไดลูเอนต์

สมบัติทั่วไปของตัวทำละลายและไดลูเอนต์ ที่ต้องการในงานด้านเคลือบผิวน้ำ ได้แก่ ความสามารถในการทำละลาย (Solvency) การระเหย (volatility) จุดวาบไฟ (Flash point) จุดติดไฟที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneousignition temperature) ความเสถียรทางเคมี (Chemical stability)

สี กลิ่น คุณสมบัติทางสรีรวิทยา (Physiological properties) คุณสมบัติการกัดกร่อน (Corrosive properties) และราคา (Cost)

3.7.1.1 ความสามารถในการทำละลาย (Solvency or Solvent Power)

วิธีหาอำนาจการละลาย (Solvency) ในห้องทดลองได้แก่

- (1) การหาอัตราส่วนการเจือจาง (Dilution ratio)
- (2) การหาค่าเคารี-บิวทานอล (Kauri-butanol value)
- (3) การหาจุดหมอกแอนิไลน์ (Aniline cloud point)
- (4) การหาความหนืด (Viscosity)

3.7.1.1.1 การหาอัตราส่วนการเจือจาง (Dilution ratio)

อาจนิยามได้ว่า เป็นความสัมพันธ์ทางปริมาตรระหว่างไดลูเอนต์และตัวทำละลายแท้จริง หรือของผสมระหว่างตัวทำละลายแท้จริงกับตัวทำละลายแฝง ณ จุดซึ่งได้เติมไดลูเอนต์ลงไปเพียงพอในสารละลายแลกเกอร์จนทำให้มีการตกตะกอนออกมา ซึ่งสามารถหาอัตราส่วนเจือจางได้โดยหยดไดลูเอนต์จากบิวเรตลงในน้ำยาพอลิเมอร์ที่ทราบความเข้มข้นและปริมาตรจนสังเกตเห็นความขุ่น

ตัวทำละลายที่ได้รับไดลูเอนต์ได้มากแสดงว่ามีความสามารถทำละลายได้ดี โดยปกติอัตราส่วนการเจือจางจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

3.7.1.1.2 การหาค่าเคารี-บิวทานอล (The Kauri-Butanol Test, KB Test)

ทดสอบโดยใช้สารละลายเคารีโคแพลเรซิน 16.7% ในนอร์มอล-บิวทานอล มาไทเทรตกับไดลูเอนต์จนของผสมขุ่นมาก จนกระทั่งไม่สามารถอ่านตัวหนังสือบนแผ่นกระดาษที่วางไว้ได้ขณะที่ใช้ในการไตเตรตได้ เคารีโคแพลต้องเป็นชนิดพิเศษที่ได้ระบุไว้ใน ASTM D1133-61 KB Test วิธีนี้ใช้กันน้อย โดยมากมักใช้ในการหาคุณสมบัติการทำละลายของตัวทำละลายพวกไฮโดรคาร์บอน เพราะสามารถบอกถึงปริมาณของสารอะโรมาติกที่มีอยู่ในตัวทำละลายประเภทนี้ เช่น ไวต์สปีริต ซึ่งมีปริมาณของสารอะโรมาติกต่ำ (5–20% โดยปริมาตร) จะมี KB value ระหว่าง 30–40 ในขณะที่โทลูอีนบริสุทธิ์มีค่า KB value 105

3.7.1.1.3 จุดหมอกแอนิไลน์ (Aniline Point หรือ Aniline Cloud Point)

จุดหมอกแอนิไลน์ คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่แอนิไลน์และตัวทำละลายจะรวมกันอยู่ได้ เป็นเนื้อเดียวกันด้วยปริมาตรเท่าๆกัน ซึ่งหาได้โดยลดอุณหภูมิของผสมลงอย่างช้าๆ จนกระทั่ง

ของผสมเริ่มขุ่นขึ้น (Aniline point) ซึ่งใช้มากในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเพราะเป็นการวัดปริมาณของสารอะโรมาติกอย่างคร่าว ๆ

3.7.1.1.4 การหาความหนืด (Viscosity Measurement)

การหาความหนืด คือ การวัดความต้านทานต่อการไหลของของเหลว โดยปกติตัวทำละลายทั้งหมดจะมีความหนืดน้อยกว่าน้ำ คือ ที่ 25 °C น้ำมีความหนืด 0.89 เซนติพอยส์

ถ้ารู้ค่าความหนืดของสารละลายเรซินหรือสารยัดในตัวทำละลายมาตรฐาน และตัวทำละลายทดสอบ (โดยที่อัตราส่วนของเรซิน : ตัวทำละลายคงที่เช่น X %) สามารถนำมาหาค่าดัชนีการละลาย (Solubility index) ได้ดังนี้

$$\text{ดัชนีการละลาย} = \frac{\text{ความหนืดของสารละลายของเรซิน X \% ในตัวทำละลายมาตรฐาน} \times 100}{\text{ความหนืดของสารละลายของเรซิน X \% ในตัวทำละลายทดสอบ}}$$

3.7.1.2 ความสามารถในการระเหย (Evaporation and Volatility)

ความสามารถในการระเหยของตัวทำละลายในสารเคลือบผิวหน้าเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งโดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีของไนโตรเซลลูโลสและสารเคลือบผิวหน้าชนิดอื่นๆ ซึ่งแห้งตัวโดยทางฟิล์ม การระเหยเร็วจะทำให้การแห้งเร็วด้วย แต่ในขณะเดียวกันจะทำให้ฟิล์มมีข้อบกพร่อง เช่น การไหลไม่ดี ฟิล์มมีลักษณะเป็นผิวส้มหรือเกิดความดัน แต่ถ้าการระเหยเป็นไปอย่างช้ามาก ข้อบกพร่องเหล่านี้จะไม่เกิดขึ้น แต่เวลาในการแห้งจะนานมาก

3.7.1.3 สมบัติอื่นๆของตัวทำละลาย

3.7.1.3.1 การกัดกร่อน (Corrosivity)

ตัวทำละลายที่ใช้ในการเคลือบผิวส่วนใหญ่จะมีคุณสมบัติเป็นกลาง ยกเว้น ในโตรพาราฟิน ซึ่งจะอยู่ในรูปอินอล (Enol form) , $R-CH=N-HO$ จึงมีสมบัติเป็นกรดเล็กน้อย

ตัวทำละลายคลอรีนเตตไฮโดรคาร์บอน อาจสลายตัวให้กรดไฮโดรคลอริกออกมาได้ถ้าไม่เก็บไว้ในที่มืด การสลายตัวนี้อาจแก้โดยเติมเอมีนลงไปเล็กน้อย

ในปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายน้ำมันดิน (coal tar solvent) หรือเทอร์เพนโทนที่ได้จากกรรมวิธี อาจมีสารประกอบซัลเฟอร์ปนอยู่ด้วยเล็กน้อย สารประกอบเหล่านี้นอกจากจะกัดกร่อนแล้วยังทำให้ผงสีเปลี่ยน และยังมีกลิ่นเหม็นอีกด้วย

3.7.1.3.2 สีและกลิ่น (Colour and Odour)

ตัวทำละลายที่ใช้ในสารเคลือบผิวต้องไม่มีสีและกลิ่น การที่ตัวทำละลายมีสีอาจมาจากสิ่งสกปรกที่เจือปน หรืออาจมาจากการสลายตัวระหว่างเก็บรักษา

3.7.1.3.3 จุดเดือด (Boiling point)

ของเหลวที่ระเหยได้จะเดือดที่อุณหภูมิหนึ่งคงที่แน่นอน อุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่าจุดเดือด แต่ตัวทำละลายที่ใช้ในสารเคลือบผิวจะเริ่มเดือดที่อุณหภูมิหนึ่ง และจะเดือดอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูงกว่า เรียกช่วงอุณหภูมินี้ว่า ช่วงจุดเดือด (boiling range) ทั้งนี้ขึ้นกับความบริสุทธิ์ของตัวทำละลาย

3.7.2 ชนิดของตัวทำละลาย

จากที่กล่าวมาข้างต้น อาจแบ่งตัวทำละลายออกได้ตามสมบัติ และองค์ประกอบทางเคมี ดังนี้ [16,26]

- (1) ไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon solvents)
- (2) เทอร์เพนไทม์ (Turpentine solvents)
- (3) แอลกอฮอล์ (Alcohol)
- (4) เอสเทอร์ (Esters solvents)
- (5) ไกลคอลอีเทอร์และเอสเทอร์ของไกลคอลอีเทอร์ (Glycol ether and their ester)
- (6) คีโตน (Ketone solvents)
- (7) ไนโตรพาราฟิน (Nitroparaffin)
- (8) คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน (Chlorinated hydrocarbon)

ซึ่ง 2 ประเภทสุดท้ายจัดเป็นพวกตัวทำละลายที่ไม่ใช่ไฮโดรคาร์บอน (Non-hydrocarbon solvents)

3.7.2.1 ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon solvents)

ได้จากแหล่งของปิโตรเลียมและถ่านหิน โดยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนจากปิโตรเลียมเป็นส่วนที่น้อยกว่าจากการกลั่นน้ำมันดิบ ส่วนตัวทำละลายน้ำมันดิบ (Coal tar hydrocarbon) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการกลั่นจากโค้ก (Coke solvent by-products) โดยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนยังแบ่งเป็นประเภทอะลิฟาติกและอะโรมาติก

(1) ตัวทำละลายอะลิฟาติก อาจเป็นโซ่ตรง มีกิ่งก้านสาขาหรือวงซึ่งไม่มีหัว เช่น มิเนอร์ลสปิริต ซึ่งเรียกว่า “Varnish marker and painter” (VMP) แนฟทา และสารอื่นๆ เช่น เฮกเซนและเฮปเทน ซึ่งเป็นตัวทำละลายอะลิฟาติกที่อิ่มตัวที่เรียกว่า พาราฟิน (paraffin) สารกลุ่มนี้ ส่วนใหญ่จะมีค่าความสามารถในการละลายต่ำจนถึงปานกลาง สำหรับสารเคลือบผิวที่ใช้น้ำมันเป็นตัวตัดแปร อาจเพิ่มความสามารถในการละลายโดยเติมตัวทำละลายบางชนิดในปริมาณน้อย เช่น ตัวทำละลายอะโรมาติกหรือดีโตน โดยทั่วไปตัวทำละลายอะลิฟาติกจะมีราคาถูกลงกว่าตัวทำละลายชนิดอื่นๆ และยังสามารถควบคุมให้มีความสามารถในการระเหยได้ในช่วงกว้าง มีความเป็นพิษน้อย แต่ก็ควรมีการสวมเสื้อผ้าที่ป้องกันได้

นอกจากนี้ยังมีแนฟทานิกไฮโดรคาร์บอน (Naphthenic hydrocarbons) ที่จัดเป็นตัวทำละลายอะลิฟาติกแบบวงอิมตัว ซึ่งอาจมีหรือไม่มีกิ่งก้านก็ได้ มีความสามารถในการละลายกึ่งกลางระหว่างอะลิฟาติกและอะโรมาติก ตัวทำละลายแนฟทานิกถูกใช้ในอัลคิเด อีพอกซีเอสเทอร์ และสารเคลือบผิวที่มีพวกออสฟาติก (Asphaltic) และน้ำมันดิบ

(2) ตัวทำละลายอะโรมาติก จะประกอบด้วยโครงสร้างวงแหวนเบนซีน ตัวทำละลาย ส่วนใหญ่ คือ โทลูอิน ไชลีน และแนฟทา (High-flash naphtha) ตัวทำละลายกลุ่มนี้มีความสามารถในการละลายมากกว่าพวกตัวทำละลายประเภทอะลิฟาติก ซึ่งสามารถเพิ่มความสามารถการละลายโดยผสมกับตัวทำละลายที่มีความสามารถในการละลายสูงกว่า โดยทั่วไปจะเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับน้ำมัน อัลคิเดเรซินธรรมชาติ (oleoresinous binders) และเรซินที่ได้จากการ สังกะสีบางประเภท

ในทางปฏิบัติ สมบัติของตัวทำละลายที่สำคัญในด้านเคลือบผิว ได้แก่

1. ช่วงจุดเดือด
2. ปริมาณของอะโรมาติกที่มีอยู่
3. จุดวาบไฟ

คำศัพท์ที่ใช้เกี่ยวกับตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน

ไวท์สปิริต (White spirit) เป็นศัพท์ที่ใช้กันในภาษาอังกฤษ หมายถึงส่วนของน้ำมันปิโตรเลียม (Petroleum fractions)

ปิโตรเลียมสปิริตและมิเนอร์ลสปิริต (Petroleum spirits & Mineral spirits) เป็นศัพท์ที่ใช้กันในอเมริกาและแคนาดา หมายถึงส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งใกล้เคียงกับไวท์สปิริต

Special boiling point spirits (SBP) เป็นปิโตรเลียมสปิริตที่ได้กลั่นลำดับส่วนและเอาไปทำให้นบริสุทธิ์ต่อ

VM & P naphtha (Varnish makers and painters Naphtha) เป็นส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีขายในอเมริกาซึ่งมีจุดเดือดต่ำกว่าไวท์สปีริต คืออยู่ในช่วง $100^{\circ}\text{C} - 160^{\circ}\text{C}$ และมีจุดวาบไฟต่ำกว่า 15°C

ปิโตรเลียมอีเทอร์หรือลิโกริน (Petroleum ethers or Ligroin) ได้แก่ ส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่ระเหยง่ายที่สุดของน้ำมันปิโตรเลียม มีช่วงจุดเดือดแคบ $40^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$, $60^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ และ $60^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ และมีปริมาณอะโรมาติกต่ำประมาณ 1-5%

น้ำมันก๊าด (Kerosene หรือ Kerosine) เป็นส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมที่มีช่วงจุดเดือดระหว่าง $160^{\circ}\text{C} - 285^{\circ}\text{C}$ น้ำมันก๊าดระเหยได้ยาก จึงไม่ใช้ในสีทาบ้านและผลิตภัณฑ์ที่คล้ายคลึงกัน

เทอร์เพนไทน์ (Turpentine) บางทีเรียกว่า Spirits or Turpentine หรือ Oil of turpentine เป็นตัวทำละลายที่เก่าแก่ที่สุดและมีอันตรายน้อยที่สุด ส่วนใหญ่ประกอบด้วยของผสมของเทอร์พีน (Turpenes, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) ประกอบด้วย 6-ring และไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว เช่น ไดเพนทีน ระหว่างน้ำมันรถยนต์กับน้ำมันก๊าดซึ่งมีช่วงจุดเดือดประมาณ $150^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$

ตัวทำละลายน้ำมันดิน (Coal tar solvents) ในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ จะแยกได้ส่วนซึ่งประกอบด้วยสารอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน 3 ชนิดที่ต่ำที่สุด ซึ่งประกอบด้วย เบนซีน โทลูอีน และไซลีน จะได้ตัวทำละลายน้ำมันดิบหลายเกรดต่างๆ กัน เช่น 90's Benzene หมายถึงถึงอย่างน้อยที่สุด 90% ของผลิตภัณฑ์จะกลั่นออกมา ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C ทำนองเดียวกัน 90's Toluene จะหมายถึงอย่างน้อยที่สุด 90% ของผลิตภัณฑ์จะกลั่นออกมา ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 120°C

เบนซีนไม่เหมาะที่จะเป็นตัวทำละลายและไดลูเอนต์ เนื่องจากระเหยง่าย มีจุดวาบไฟต่ำและเป็นพิษ ดังนั้นจึงไม่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว

โทลูอีนเป็นพิษน้อยกว่าเบนซีน ความสามารถในการระเหยเป็นไปได้โดยเหมาะสม ดังนั้นจึงนิยมใช้โทลูอีนเป็นไดลูเอนต์ในในโตรเซลลูโลสและไวนิลแลกเกอร์ ซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับเรซินสังเคราะห์บางตัว

3.7.2.2 เทอร์เพนไทน์ (Turpentines solvents)

บางครั้งอาจเรียกว่า สปีริต จัดเป็นตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนแบบวงที่ไม่อิ่ม แต่ทำการแยกออกมาจากตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน เพราะได้มาจากการกลั่นเรซินของต้นสน ไม่ได้จากการกลั่นลำดับส่วนจากปิโตรเลียมและน้ำมันดิบ ซึ่งกลั่นออกมาระหว่างอุณหภูมิ $150^{\circ}\text{C} - 180^{\circ}\text{C}$ มีกลิ่นเฉพาะตัวและมีความสามารถในการระเหยเท่ากับไลต์มินเนอรัล สปีริต (Light mineral spirit)

เทอร์เพนไทน์ที่ใช้กันอยู่ทุกวันนี้ในงานเคลือบผิวมีคุณสมบัติดังนี้ คือ ป้องกันการกัดกร่อน มีความสามารถในการละลายค่อนข้างสูง (Moderately higher solvency) เป็นตัวทำ

ละลายที่ดีของน้ำมันและเรซินธรรมชาติ (Oleoresinous binders) ทำให้ผงสีมีการกระจายตัวดี ใช้ในอัตราส่วนน้อยเมื่อรวมกับตัวทำละลายชนิดอื่น ทำให้ฟิล์มมีความสม่ำเสมอ

น้ำมันสนแบ่งออกเป็น 4 ชนิด ดังนี้ คือ

(1) Gum-spirits หรือ Gum turpentine ซึ่งถูกกลั่นจากยางไม้ (Crude gum resin) หรือโพลิโอเรซิน ที่เก็บมาจากต้นสนที่ยังไม่ตาย

(2) Steam-distilled Wood turpentine จะมีองค์ประกอบต่างจาก Gum turpentine ซึ่งได้จากการกลั่นโรซินดิบ (Crude resin) ที่สกัดมาจากดอกของต้นสน โดยการผ่านไอน้ำเข้าไปที่ไม้ที่บดแล้ว หรือโดยการสกัดไม้ที่บดแล้วด้วยตัวทำละลาย

(3) Sulfate wood turpentine เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากขบวนการเปลี่ยนไม้เป็นเยื่อกระดาษ โดยกรรมวิธีซัลเฟต ของ Kraft paper Industry

(4) Destructively distilled wood turpentine ได้จากส่วนของผลิตภัณฑ์ซึ่งระเหยในระหว่างกรรมวิธีการกลั่นทำลายของไม้สน ปัจจุบันเทอร์เพนไทน์ถูกใช้ในปริมาณที่จำกัด เนื่องจากมีราคาสูงและมีความสามารถในการระเหยต่ำ

3.7.2.3 แอลกอฮอล์ (Alcohol)

เป็นสารที่สามารถละลายได้ในน้ำ เนื่องจากมีความเป็นขั้ว จึงใช้แอลกอฮอล์ละลายสารที่มีขั้ว หากนำไปใช้งานเคลือบผิว ควรมั่นใจว่าแอลกอฮอล์นั้นจะระเหยได้ แต่ความสามารถในการละลายน้ำจะลดลงเมื่อมีกลุ่มอัลคิดเพิ่มขึ้น ตัวที่สำคัญ 3 ตัว คือเอทานอล ไอโซพโรพานอล (Isopropanol) และนอร์มอลบิวทานอล (n-butanol) สำหรับเมทานอลจะมีความเป็นพิษและถูกใช้เป็นสารเติมแต่งที่มีขั้วในสีเท่านั้นเนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

แอลกอฮอล์ยังใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับเรซินชนิดต่างๆ ของกลุ่มไฮดรอกซี เช่น โพลีไวนิลอะซิเตดฟีโนลิก (Polyvinyl acetate phenolics) ที่มีเอทิลซิกเกต (Ethyl siccate) เป็นองค์ประกอบพื้นฐาน โดยส่วนใหญ่จะเป็นตัวทำละลายสำหรับสารประเภทอีพอกซี เนื่องจากความสามารถในการทำปฏิกิริยา แต่จะไม่ใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายในสารเคลือบผิวประเภทพอลิยูรีเทน

3.7.2.4 เอสเทอร์ (Esters solvents)

ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันอะซิเตด (-C-O-R) เช่น เอทิลอะซิเตด ไอโซบิวทิลอะซิเตด เอทิลกลีคอล และมอนอเอทิลอีเทอร์ มีความสามารถในการละลายระหว่างพวกตัวทำละลายอะโรมาติกและคีโตน แต่มีความเป็นขั้วสูง ซึ่งถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับเรซินที่มี

ขี้ว เช่นสารเคลือบผิวประเภทเซลลูโลสแลกเกอร์ (Cellulose lacquers) ยูรีเทน ไวนิล อีพอกซี และอะคริลิก

ตัวทำละลายเอสเทอร์มีความสามารถในการระเหยซึ่งจึงถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลายตัวสุดท้ายที่ระเหยจากสารเคลือบผิว (Tail solvents) ใน Waterborne acrylic emulsions เพื่อรวมเข้ากับ Solvent-borne coatings โดยยังคงให้มีความสามารถในการละลาย และลดการตกตะกอนของเราชิน

3.7.2.5 ไกลคอลอีเทอร์ และเอสเทอร์ของไกลคอลอีเทอร์ (Glycol ether solvents)

ได้แก่ เอทิลีนไกลคอลมอนอเอทิลอีเทอร์ (Ethylene glycol monoethyl ether) และเอทิลีนไกลคอลมอนอบิวทิลอีเทอร์ (Ethylene glycol monobutyl ether) ซึ่งเป็นกลุ่มย่อยของตัวทำละลายประเภทเอสเทอร์ โดยตัวที่สำคัญที่สุดในกลุ่มนี้ คือเอทิลีนไกลคอลมอนอเอทิลอีเทอร์อะซิเตด (Ethylene glycol monoethyl ether acetate) แต่ตัวทำละลายกลุ่มนี้จะมีความเป็นพิษส่วนใหญ่จึงถูกแทนด้วย พรอพิลีนไกลคอลมอนอเอทิลอีเทอร์อะซิเตด (Propylene glycol mono methyl ether acetate) ซึ่งมีพิษน้อยกว่าไกลคอลอีเทอร์ (Glycol ether) ใช้เป็นตัวทำละลายตัวสุดท้ายที่ระเหยจากสารเคลือบผิว สำหรับอีพอกซี ไวนิล และยูรีเทน ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ดีโดยเฉพาะสำหรับอีพอกซีเรซิน

ตัวทำละลายไกลคอลอีเทอร์ ไม่สามารถละลายในน้ำ แต่สามารถดูดความชื้นได้ ดังนั้น จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลายประเภทแอนไฮดรัส (Anhydrous) ถ้าไกลคอลอีเทอร์ถูกนำไปใช้ในการผลิตยูรีเทน

3.7.2.6 คีโตน (Ketone solvents)

ได้แก่ อะซีโตน (acetone) เมทิลเอทิลคีโตน (Methyl ethyl ketone) เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน (methyl isobutyl ketone) และไดอะซีโตนแอลกอฮอล์ (Diacetone alcohol) ซึ่งมีอัตราการระเหยได้หลายค่า และมีความสามารถในการละลายสูง เนื่องจากจะแสดงพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงและมีความเป็นขี้วมาก แต่จะมีความสามารถในการละลายลดลงเมื่อมีน้ำหนักโมเลกุลและกิ่งก้านเพิ่มขึ้น เมื่อนำไปใช้งานเคลือบผิวตัวทำละลายนี้จะดูดความชื้นมายังฟิล์มได้

ตัวทำละลายชนิดนี้จะถูกนำมาใช้ในงานเคลือบผิวที่ป้องกันพื้นผิว ซึ่งนำมาใช้กันอย่างกว้างขวาง โดยเป็นตัวทำละลายสำหรับไวนิล ยูรีเทน อีพอกซี และอะคริลิก โดยปกติสารพวกคีโตนจะมีราคาแพงกว่าตัวทำละลายประเภทเอสเทอร์

3.7.2.7 ไนโตรพาราฟิน (Nitroparaffins)

ที่นิยมใช้กันมี 4 ตัว คือ ไนโตรมีเทน (Nitromethane) ไนโตรอีเทน (Nitroethane) ไนโตรโพรเพน (1-nitropropane) และ อัลฟา-ไนโตรโพรเพน (2-Nitropropane) ตัวทำละลายทั้งหมดนี้เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับ ไวนิลเรซิน ไนโตรเซลลูโลส เซลลูโลสแอซีเตต น้ำมัน ไขมัน น้ำมัน และยางบางชนิด ซึ่งกลิ่นของตัวทำละลายเหล่านี้น้อยกว่าพวกคีโตนมาก และมีความสามารถในการระเหยปานกลาง

3.7.2.8 คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน (Chlorinated Hydrocarbons)

ที่ใช้กันมาก คือ เมทิลีนคลอไรด์ (Methylene chlorides) ไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloro ethylene) และเปอร์คลอโรเอทิลีน (Perchloroethylene) เมทิลีนคลอไรด์ (Methylene chloride) ส่วนใหญ่ใช้เป็นน้ำยาล้างสี ในขณะที่ตัวทำละลายที่เหลือใช้เป็นตัวทำละลายไขมัน (degreasing agent) บนผิวโลหะ และยังมีสารชนิดอื่นๆ อีกเช่น 1,1,1 ไตรคลอโรอีเทน (1,1,1 Trichloroethane) คลอโรฟอร์ม (chloroforms) และคลอโรอีเทน (Dichloroethane) แม้ว่าจะไม่เป็นส่วนผสมของสี แต่เป็นทำละลาย (Strippers) ที่ดี โดยเฉพาะสำหรับพวกอีพอกซี และพอลิยูรีเทน สารกลุ่มนี้จะไม่ติดไฟและมีปริมาณ VOC ที่ไม่มาก จึงนำไปใช้เป็น Nonphoto chemically reactive แต่ก็ยังเป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม ตัวทำละลายเหล่านี้ไม่ควมเก็บหรือใช้กับอุปกรณ์ที่เป็นอะลูมิเนียม

3.7.3 ความเป็นพิษ ของตัวทำละลายต่อผิวหนัง (Toxicity of Solvents)

ตัวทำละลายส่วนมากถ้าสัมผัสเป็นเวลานานๆ จะมีผลทำให้เป็นโรคผื่นคัน (Skin inflammation, Dermatitis) โดยตัวทำละลายจะละลายและย่อยสลาย Emulsify natural ที่มีอยู่ในเนื้อเยื่อทำให้ผิวหนังของเราอยู่ในสภาพที่หยาบกระด้าง (Harsh) ผิวแตกและติดเชื้อต่างๆ ได้ง่าย ซึ่งโรคผื่นคัน (Inflammation) อาจเกิดอยู่ในรูปของผื่นแดง บวม (swelling) ผิวเป็นตุ่ม (blister) หรือแผลเปิดที่มีการติดเชื้อ (Open sores)

เบนซีนมีพิษต่อกระแสเลือด ถ้าการใช้เบนซีนนาน ๆ เป็นอันตรายต่อสุขภาพมากกว่าโทลูอีน ไซลีน คลอโรเฮกเซน

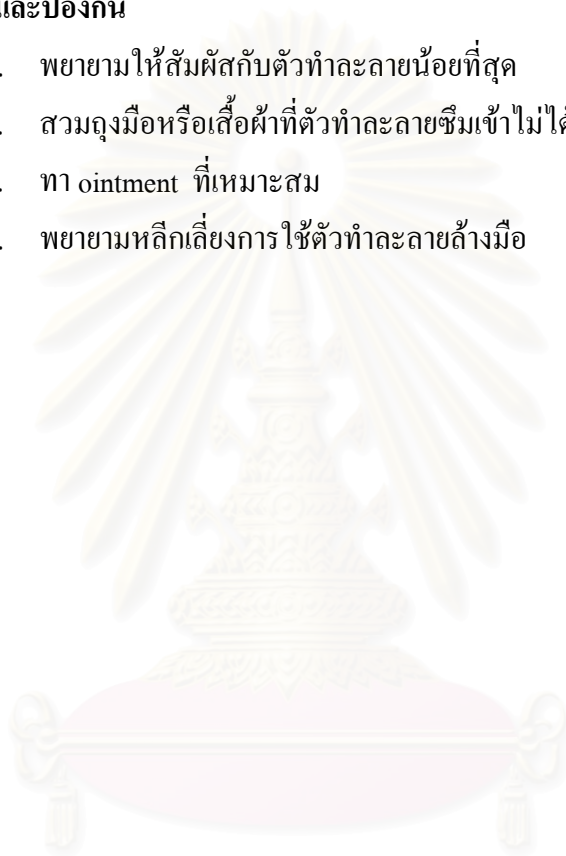
ฮาโลจิเนตไฮโดรคาร์บอน (Halogenated Hydrocarbon) เช่น ไตรคลอโรเอทิลีน (Trichloroethylene) อีเทอร์ เป็นยาสลบที่แรง (Potent anaesthetic) แต่พวกแอลกอฮอล์ คีโตน และเอสเทอร์มีพิษไม่มากนัก

เทอร์เพนไฮน ไตรคลอโรเอทีลีน และฟีนอล จะทำให้ผิวหนังระคายเคือง (skin irritants)

ตัวทำละลายอะโรมาติกจะแฉกที่ฟมากกว่าตัวทำละลายอะลิฟาติก เมื่อใช้ไวต์สปริตหรือเทอร์เพนไฮนเช็ดสารเคลือบผิวออกจากมือ ก็ควรจะรีบทำให้แห้งโดยเฉพาะระหว่างนิ้วมือ

การแก้ไขและป้องกัน

1. พยายามให้สัมผัสกับตัวทำละลายน้อยที่สุด
2. สวมถุงมือหรือเสื้อผ้าที่ตัวทำละลายซึมเข้าไม่ได้
3. ทา ointment ที่เหมาะสม
4. พยายามหลีกเลี่ยงการใช้ตัวทำละลายล้างมือ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

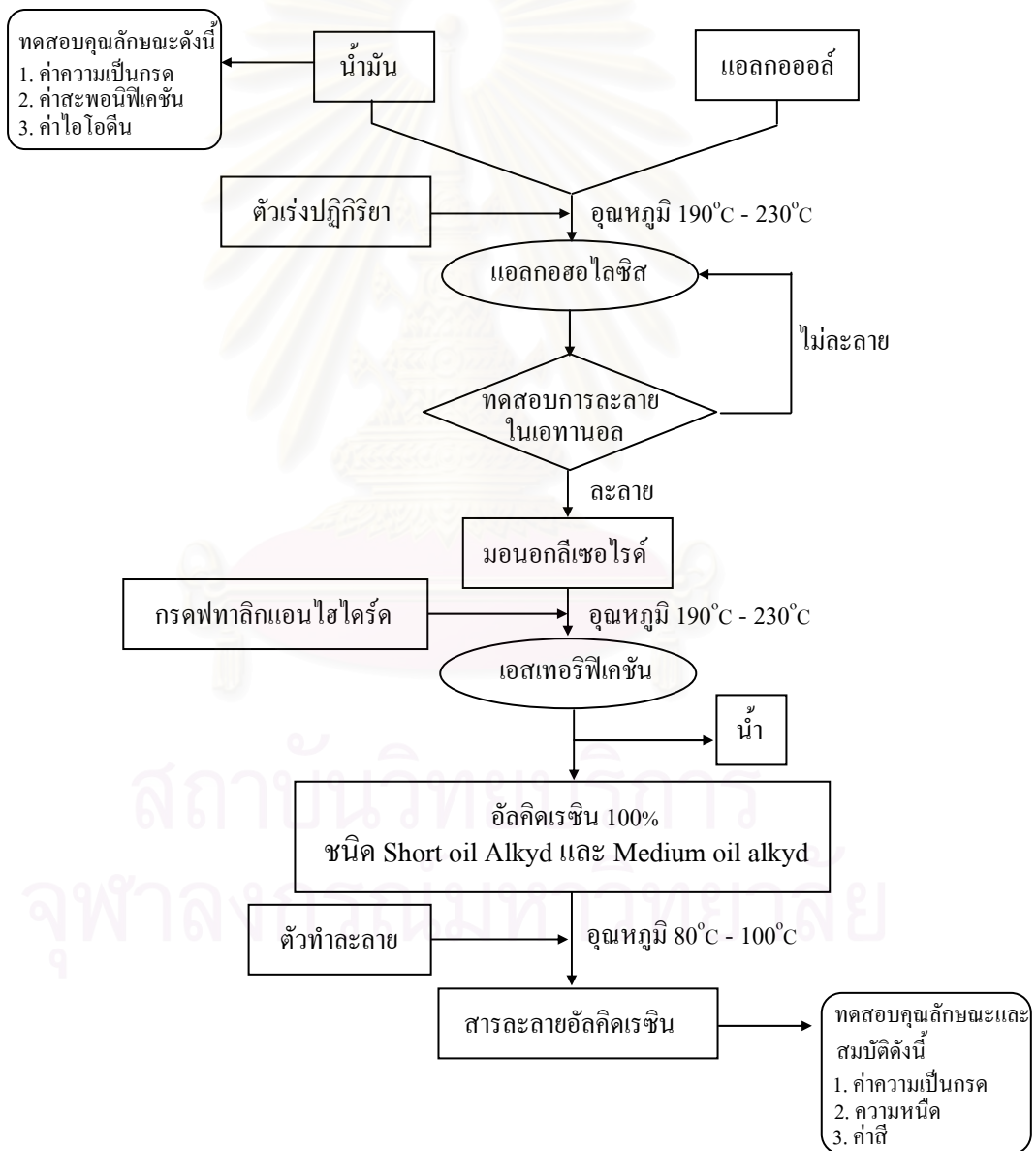
บทที่ 4

สารเคมีและการทดลอง

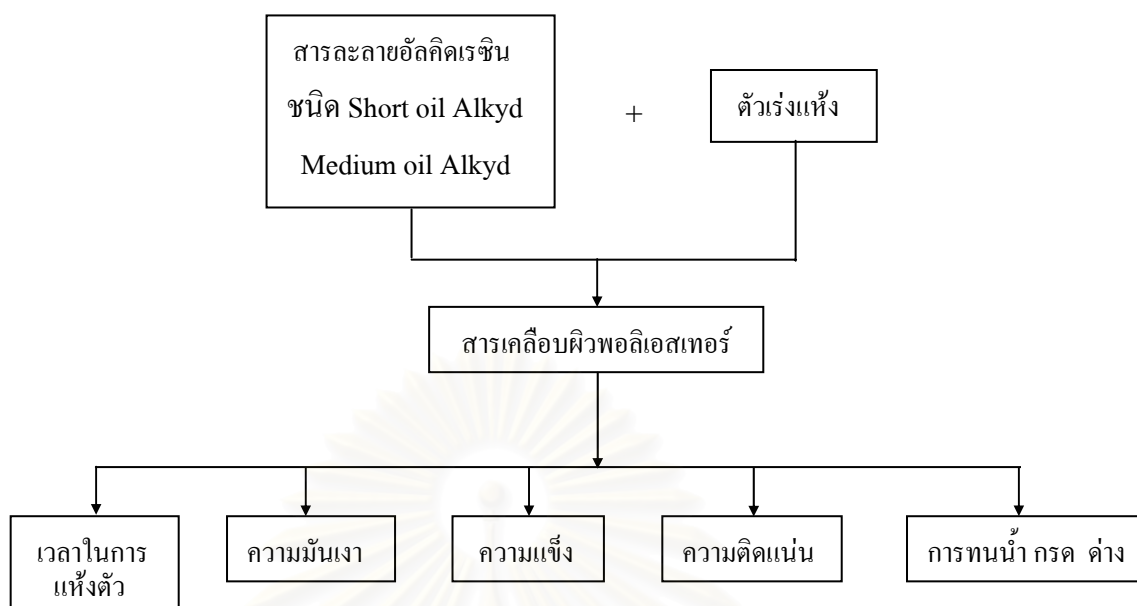
ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย ในงานวิจัยนี้สามารถแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนใหญ่ คือ

1. ขั้นตอนการผลิตอัลคิเดเรซิน
2. ขั้นตอนการผลิตสารเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์

ซึ่งรายละเอียดโดยสรุปของขั้นตอนทั้งสองแสดงไว้ในไดอะแกรมในรูปที่ 4.1 และ 4.2



รูปที่ 4.1 ไดอะแกรมแสดงขั้นตอนการผลิตอัลคิเดเรซิน



รูปที่ 4.2 ไคอะแกรมแสดงขั้นตอนการผลิตและทดสอบสมบัติสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์

4.1 ชนิดของน้ำมันและการทดสอบน้ำมัน

ในงานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์อัลคิลเรซินโดยมุ่งเน้นประเภทที่ไม่ขึ้นเหลือง (ใส) หรือเหลืองน้อย โดยใช้น้ำมันที่สามารถหาได้ภายในประเทศ จึงเลือกใช้น้ำมันที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันในปริมาณน้อยมาทำการศึกษา (ดูจากตาราง 3.2) ซึ่งได้แก่ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก

โดยก่อนการนำไปใช้ในกระบวนการสังเคราะห์จะทำการวัดคุณลักษณะต่างๆของน้ำมัน คือ ค่าความเป็นกรด ค่าสะพอนิฟิเคชัน และค่าไอโอดีน

4.1.1 ค่าความเป็นกรด (Acid number or Acid value) ASTM D1639

ค่าของกรด คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นกลางพอดีกับกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่างหนัก 1 กรัม ค่าของกรดเป็นตัวบ่งชี้ความบริสุทธิ์หรือความสมบูรณ์ในขั้นตอนการกลั่นของกรดไขมันหรือน้ำมันให้บริสุทธิ์ ถ้ามีค่าของกรดมากคุณภาพจะด้อยลง นอกจากนี้ค่าของกรดยังใช้ควบคุมกระบวนการผลิตอัลคิลเรซินว่าการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์เพียง พอหรือไม่

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

1. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer Flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. บิวเรต (Burette) ขนาด 50 มิลลิลิตร

สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

1. สารละลายมาตรฐานของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล (Potassium Hydroxide in methanol) ความเข้มข้น 0.1 N ซึ่งหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยนำไปไตเตรตกับโพตัสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassium Hydrogen Phthalate, KHP)
2. สารละลายฟีนอล์ฟทาเลอินดิเคเตอร์ (Phenolphthalein Indicator)
3. ตัวทำละลายผสมที่เป็นกลาง (Neutral Solvent Mixture) ของไอโซโพรพานอล (Isopropanol) กับโทลูอีน (Toluene) อัตราส่วน 1 : 1 โดยปริมาตร ทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายมาตรฐานของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์

วิธีการทดลอง

1. นำน้ำมันมา 5-10 กรัม ซึ่งให้น้ำหนักแน่นอนในขวดแก้ว อ่านให้ละเอียดถึง 0.01 กรัม
2. เติมตัวทำละลายผสมที่เป็นกลาง จำนวน 100 มิลลิลิตรเขย่าให้ละลาย
3. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ ประมาณ 4-5 หยด
4. เติเรตกับสารละลายมาตรฐานของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ จนกระทั่งฟีนอล์ฟทาลีนเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพูคงที่นานประมาณ 30 วินาที

การคำนวณ

คำนวณค่าของกรดจากสูตร

$$\text{Acid value} = \frac{56.1 * A * N}{P}$$

เมื่อ A คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ หน่วยเป็นมิลลิลิตร

N คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ หน่วยเป็นนอร์มัล

P คือ น้ำหนักของน้ำมัน หน่วยเป็นกรัม

4.1.2 ค่าสะพอนิฟิเคชัน (Saponification number) ASTM D 1962-85

ค่าสะพอนิฟิเคชัน คือ การหาปริมาณกลุ่มที่สามารถทำปฏิกิริยากับด่างได้ (Alkaline reactive group) เช่น หมู่เอสเตอร์ (Ester linkage) ในน้ำมัน เป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันกับน้ำมัน 1 กรัม โดยค่าที่ได้สามารถนำไปคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันได้ ค่าสะพอนิฟิเคชันนี้ไม่ได้เป็นค่าที่ใช้ในการวัดคุณภาพของน้ำมัน โดยน้ำมันที่ถูกตัดแปลงอาจต้องใช้เวลาในการย่อยสลาย (Saponification) มากกว่า 1 ชั่วโมงเพื่อให้เกิด ปฏิกิริยาที่สมบูรณ์

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

1. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer Flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เครื่องควบแน่น (Condenser loop)
3. Water Bath
4. ขวดวัดปริมาตร (Volumn flask) ขนาด 2 ลิตร

สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

1. น้ำกลั่น

2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์ (Phenolphthalein Indicator)
3. สารละลายมาตรฐานของโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (Potassium Hydroxide in ethanol)

นำโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 5-10 กรัม ใส่ในขวดวัดปริมาตรขนาด 2 ลิตร เติมเอทานอล (95%) ลงไป 1-1.5 ลิตร ต้มบนอ่างและให้กลั่นแบบไหลย้อนกลับ (Reflux) เป็นเวลา 30-60 นาที สารละลายที่ได้เรียกว่า Distilled alcohol จากนั้นนำโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ 40 กรัมละลายใน Distilled alcohol ปริมาตร 1 ลิตร เมื่อโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ละลายหมด เก็บไว้ที่อุณหภูมิ 15°C สารละลายที่ได้จะใส

4. กรดซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรคลอริก (Sulfuric or Hydrochloric Acid) ความเข้มข้น 0.5 N

เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น (ความถ่วงจำเพาะ 1.84) 15 มิลลิลิตร หรือกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (ความถ่วงจำเพาะ 1.19) 45 มิลลิลิตร ลงในน้ำกลั่น 900 มิลลิลิตร ทิ้งไว้ให้เย็น และนำไปเจือจางด้วยน้ำกลั่นให้ได้ปริมาตร 1 ลิตร แล้วนำไปหาความเข้มข้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่รู้ความเข้มข้นแน่นอน

วิธีการทดลอง

1. เติมน้ำมันลงในขวดรูปชมพู่ ชั่งบันทึกน้ำหนักอ่านให้ละเอียดถึง 0.01 กรัม
2. เติมสารละลายมาตรฐานของโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอลปริมาตร 25 มิลลิลิตร พร้อมทั้งทำ Blank ด้วย
3. ต่อเครื่องควมแน่น ให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการไหลย้อนกลับนาน 1 ชั่วโมง
4. ทิ้งสารละลายให้เย็น เติมอินดิเคเตอร์ และไตเตรตด้วยกรดซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.5 N จนสีชมพูจางหายไป

การคำนวณ

$$\text{คำนวณค่าสะพอนิฟิเคชันจากสูตร Saponification number} = \frac{56.1 * (B-V) * N}{S}$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของกรดซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรตของสารละลายตัวอย่าง หน่วยเป็นมิลลิลิตร

B คือ ปริมาตรของกรดซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรตของ Blank หน่วยเป็นมิลลิลิตร

N คือ ความเข้มข้นของกรดซัลฟูริกหรือกรดไฮโดรคลอริก หน่วยเป็นนอร์มัล

S คือ น้ำหนักของน้ำมัน หน่วยเป็นกรัม

4.1.3 ค่าไอโอดีน (Iodine Number)

ค่าไอโอดีน คือ จำนวนเซนติกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซับโดยน้ำมัน 1 กรัม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไอโอดีนที่ถูกดูดซับ) เป็นค่าที่แสดงถึงความไม่อิ่มตัว (Unsaturation) ของกรดไขมันและน้ำมัน ซึ่งพิจารณาจากปริมาณของไอโอดีนที่ถูกดูดซับหรือทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ในโมเลกุลของน้ำมัน โดยน้ำมันที่มีค่าไอโอดีนมากจะแห้งตัวเร็ว

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

1. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer Flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. ปิเปต (Pipette) ขนาด 20 และ 25 มิลลิลิตร

สารเคมีที่ใช้ในการทดสอบ

1. น้ำกลั่น
2. กรดอะซิติก (Acetic Acid, Glacial)
3. คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (Carbon Tetrachloride, CCl₄)
4. สารละลายโปตัสเซียมไอโอไดไรด์ (Potassium Iodide Solution, KI) (150 กรัม/ลิตร)
5. สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium Thiosulfate, Na₂S₂O₃·5H₂O) ความเข้มข้น 0.1N
6. น้ำแป้ง (Starch Indicator Solution)
7. สารละลายไอโอดีน (Wijs Solution)

วิธีการทดลอง

1. เติมน้ำมันลงในขวดรูปชมพู่ ชั่งบันทึกน้ำหนักอ่านให้ละเอียดถึง 0.01 กรัม
2. เติมคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร พร้อมทั้งทำ Blank ด้วย
3. ปิเปต Wijs Solution ปริมาตร 25 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่
4. เก็บในที่มืดเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 25 ± 5°C
5. เติมสารละลายโปตัสเซียมไอโอไดไรด์ ปริมาตร 20 มิลลิลิตร และเติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตร
6. ดิเตรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตจนกระทั่งสีเหลืองหายไปเกือบหมด
7. เติมน้ำแป้ง 1-2 มิลลิลิตร และดิเตรตต่อไปจนกระทั่งสีน้ำเงินจางหายไป

การคำนวณ

$$\text{คำนวณค่าไอโอดีนจากสูตร Iodine number} = \frac{12.69 * (B-V) * N}{S}$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ที่ใช้ในการติเตรตของสารละลายตัวอย่าง หน่วยเป็นมิลลิลิตร

B คือ ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ที่ใช้ในการติเตรตของ Blank หน่วยเป็นมิลลิลิตร

N คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต หน่วยเป็นนอร์มัล

S คือ น้ำหนักของน้ำมัน หน่วยเป็นกรัม

โดยผลการทดสอบคุณลักษณะต่างๆของน้ำมันที่ใช้ในการสังเคราะห์แสดงไว้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงสมบัติบางประเภทของน้ำมันชนิดต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์

ชนิดของน้ำมัน	ค่าความเป็นกรด (Acid Value)	ค่าไอโอดีน (Iodine Value)	ค่าสะพอนิฟิเคชัน (Saponification Value)	ค่าไฮดรอกซี (Hydroxy Value)
น้ำมันข้าวโพด	0.64	120.1	189.7	-
น้ำมันรำข้าว	0.81	98.3	182.0	-
น้ำมันดอกทานตะวัน	0.19	124.2	188.0	-
น้ำมันถั่วเหลือง	0.11	120.0	197.3	-
น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก	1.80	132.2	190.6	12.7*

หมายเหตุ * คือ ค่าไฮดรอกซีจากบริษัทผู้ผลิต

4.2 การสังเคราะห์อัลคิลเรซิน

4.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิลเรซิน

4.2.1.1 น้ำมันชนิดต่างๆ ได้แก่

น้ำมันข้าวโพด ตรา Golden Crop จากบริษัท มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน)

น้ำมันรำข้าว ตรา King จากบริษัท น้ำมันปริโภคไทย จำกัด

น้ำมันดอกทานตะวัน ตรามรกต จากบริษัท มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน)

น้ำมันถั่วเหลือง ตราอรุณ จากบริษัท น้ำมันพืชไทย จำกัด (มหาชน)

น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก จาก บริษัทสยามน้ำมันละหุ่ง จำกัด

4.2.1.2 กรดฟทาลิกแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, $C_8H_4O_3$) เกรดการค้า (Commercial grade) จากบริษัท สยามเคมีเคิล จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว
2. มีกลิ่นเฉพาะตัว
3. ละลายในแอลกอฮอล์ คาร์บอนไดซัลไฟด์ (Carbon disulfide) และในน้ำร้อน
4. น้ำหนักโมเลกุล 148.12
5. ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) 1.53 ($4^{\circ}C$)
6. จุดหลอมเหลว (M.P.) $132^{\circ}C$
7. จุดเดือด (B.P.) $295^{\circ}C$
8. จุดวาบไฟ (Flash point) $151.6^{\circ}C$
9. อุณหภูมิที่สามารถจุดติดไฟเองได้ (Autoignition temperature) $535^{\circ}C$
10. เผาไหม้ได้

การใช้ประโยชน์

1. ใช้สังเคราะห์อัลคิลเรซิน
2. ใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์
3. ให้ความแข็งสำหรับเรซิน เมื่อนำไปใช้เป็นสารเคลือบผิว
4. ใช้สังเคราะห์สารจำพวกพอลิเอสเทอร์

4.2.1.3 กลีเซอรอล (Glycerol, $C_3H_5(OH)_3$) เกรดการค้า จากบริษัท สยามเคมีเคิล จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. เป็นของเหลวใสคล้ายน้ำมัน
2. ไม่มีกลิ่น
3. ละลายในน้ำ ละลายในเอทานอล
4. จุดหลอมเหลว (M.P.) $18^{\circ}C$
5. จุดเดือด (B.P.) $290^{\circ}C$

การใช้ประโยชน์

1. ใช้เป็นตัวถ่ายเทความร้อน
2. ใช้วัดจุดเดือด
3. เป็นองค์ประกอบในเครื่องสำอางค์

4.2.1.4 เพนตะอิริทิตอล (Pentaerythritol, $C_5H_{12}O_4$) เกรดการค้า จากบริษัท สยามเคมีเคิล จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. เป็นผลึกสีขาว
2. ไม่มีกลิ่น
3. ละลายในน้ำและในแอลกอฮอล์ได้เล็กน้อย
4. ไม่ละลายในเบนซีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ อีเทอร์และปิโตรเลียมอีเทอร์
5. น้ำหนักโมเลกุล 136
6. จุดหลอมเหลว (M.P.) $262^{\circ}C$
7. จุดเดือด (B.P.) $276^{\circ}C$

การใช้ประโยชน์

1. ยาฆ่าแมลง (Insecticides)
2. น้ำมันหล่อลื่น (Synthetic lubricants)
3. วัตถุระเบิด (Explosive materials)
4. วัสดุทางเภสัชกรรม (Pharmaceutical materials)

4.2.1.5 ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (Lithium hydroxide, LiOH) จากบริษัท เอส.อาร์.แอล จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. เกิดจากลิเทียม (Lithium) ทำปฏิกิริยากับน้ำแล้วปล่อยไฮโดรเจนอะตอมออกมา เกิดเป็นลิเทียมไฮดรอกไซด์
2. เป็นของแข็งสีขาว
3. ไม่มีกลิ่น
4. ละลายในน้ำได้แต่ช้า
5. น้ำหนักโมเลกุล 23.95
6. จุดหลอมเหลว (M.P.) $471^{\circ}C$

7. จุดเดือด (B.P.) 924°C

การใช้ประโยชน์

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Tranesterification)
2. นำไปใช้ในการผลิตลิเทียมสเตียเรต (Lithium stearate) และสบู่ลิเทียมอื่นๆ
3. สารดูดซึ่มคาร์บอนไดออกไซด์
4. ใช้ในการผลิต Tritium
5. ใช้เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ในการผลิตแบตเตอรี่ในระบบเนส
6. ใช้เป็นสารยับยั้งการกัดกร่อน

4.2.1.6 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas) ความบริสุทธิ์ 99.99%

สมบัติทางกายภาพ

1. เป็นแก๊สเฉื่อย (Inert gas) ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น
2. น้ำหนักโมเลกุล 28.01
3. จุดหลอมเหลว (M.P.) - 209.9°C
4. จุดเดือด (B.P.) - 195.8°C
5. สามารถละลายได้ในแอมโมเนียเหลวและแอลกอฮอล์

การใช้ประโยชน์

1. ใช้เป็นแก๊สพา (Carrier gas)
2. ใช้เป็น Scavenger gas
3. เพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ (Yield of product)
4. ใช้ขจัดหรือลดอันตรายจากปฏิกิริยา เช่น การลุกไหม้ การระเบิด
5. ป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) การย่อยสลาย (Decomposition) หรือไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

4.2.1.7 ไซลีน (Xylene or Dimethylbenzene, C₂₄H₃₀) A.R. grade จากบริษัท เอส.อาร์.แลป

จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. ของเหลวใส

2. น้ำหนักโมเลกุล	106.16
3. ละลายในแอลกอฮอล์และอีเทอร์ แต่ไม่ละลายน้ำ	
4. จุดหลอมเหลว	30°C
5. จุดเดือด	138.3°C
6. ค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity)	0.86 - 0.87
7. จุดวาบไฟ (Flash point)	27.2°C - 46.1°C

การใช้ประโยชน์

1. เป็นตัวทำละลายสำหรับอัลคิเดเรซิน (Alkyd resin) แล็กเกอร์ (Lacquers) สารเคลือบโลหะ (Enamels)
2. เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องบิน
3. ใช้สังเคราะห์สารอินทรีย์ (Organic chemicals)

4.2.1.8 ไวต์สปิริต (White spirit) เกรดการค้า จาก บริษัท สยามเคมีเคิล จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. ของเหลวใส
2. จุดเดือด (B.P.) 93°C - 204°C

การใช้ประโยชน์

1. เป็นตัวทำละลายสำหรับอัลคิเดเรซิน หมึกพิมพ์ และสารเคลือบผิว (Varnish)

4.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์

4.2.2.1 เครื่องให้ความร้อน (Heating mantles)

4.2.2.2 มอเตอร์ (Motor)

4.2.2.3 ใบพัดกวน (Agitator)

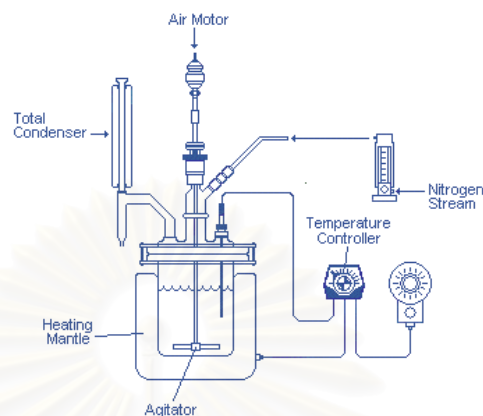
4.2.2.4 เครื่องวัดอัตราการไหลของแก๊ส (Flow rate meter)

4.2.2.5 ขวด 5 คอ (Five necked flask)

4.2.2.6 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Thermocouple)

4.2.2.7 เครื่องควบแน่น (Condenser)

โดยอุปกรณ์ต่างๆ ได้ติดตั้งดังในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อัลคิเดเรซิน
(<http://csct.org/presentations/AlkydChemistry%20oct.ppt>)

4.2.3 วิธีการสังเคราะห์ Short oil alkyd (35% Oil length)

1. เติมน้ำมันข้าวโพด กลีเซอรอลและลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ปริมาณ 0.03% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ลงในขวด 5 คอ
2. เปิดแก๊สไนโตรเจนให้มีการไหลผ่านภายในเครื่องปฏิกรณ์ตลอดเวลา ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาที และเริ่มเปิดใบพัดกวนสาร (70 รอบต่อนาที)
3. ปิดวาล์วที่เครื่องควบแน่นและเปิดน้ำให้ผ่านเครื่องควบแน่น
4. ค่อยๆ ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 210°C
5. นำตัวอย่างออกมาทดสอบทุกๆ 15 นาที โดยทดสอบการละลายกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1:3 ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยการเขย่าจนกระทั่งสารผสมเป็นสารละลายใส
6. เมื่อได้สารละลายใส ให้เติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ลงไป
7. ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยระหว่างที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่จะมีการนำตัวอย่างออกมาทดสอบค่าความเป็นกรดและค่าความหนืด (70%ในไซลีน) ทุกๆ 1 ชั่วโมง
8. เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาครบ 5 ชั่วโมง จึงทำการปิดแก๊สไนโตรเจน
9. ปลอ่ยให้อัลคิเดเย็นลง เจือจางด้วยไซลีนให้กลายเป็นอัลคิเด 70%ในไซลีน

10. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-9 โดยเปลี่ยนชนิดของน้ำมันเป็นน้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (DCO)
11. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งตั้งแต่ข้อ 1-10 โดยเปลี่ยนอุณหภูมิในข้อ 4 เป็น 230°C

4.2.4 วิธีการสังเคราะห์ Medium oil alkyd (50% Oil length)

1. เติมน้ำมันข้าวโพด เพนตะอิริททอลและลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) ปริมาณ 0.03% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ลงในขวด 5 คอ
2. เปิดแก๊สไนโตรเจนให้มีการไหลผ่านภายในเครื่องปฏิกรณ์ตลอดเวลา ด้วยอัตราการไหล 1 ลิตรต่อนาที และเริ่มเปิดใบพัดกวนสาร (90รอบต่อนาที)
3. ปิดวาล์วที่เครื่องควบแน่นและเปิดน้ำให้ผ่านเครื่องควบแน่น
4. ค่อยๆ ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 190°C
5. นำตัวอย่างออกมาทดสอบทุกๆ 15 นาที มาทดสอบการละลายกับเอทานอล ในอัตราส่วน 1:3 ที่อุณหภูมิห้อง ด้วยการเขย่าจนกระทั่งสารผสมเป็นสารละลายใส
6. เมื่อได้สารละลายใส ให้เติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ลงไป
7. ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยระหว่างที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่จะมีการนำตัวอย่างออกมาทดสอบค่าความเป็นกรดและค่าความหนืด (60% ในมินิรอลสปีริต) ทุกๆ 1 ชั่วโมง
8. เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาครบ 6 ชั่วโมง จึงทำการปิดแก๊สไนโตรเจน
9. ปล่องยให้อัลคิเดียนลง เจือจางด้วยมินิรอลสปีริตให้กลายเป็นอัลคิเด 60% ในมินิรอลสปีริต
10. ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 1-9 โดยเปลี่ยนชนิดของน้ำมันเป็นน้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (DCO)
11. ทำการทดลองซ้ำอีกครั้งตั้งแต่ข้อ 1-10 โดยเปลี่ยนอุณหภูมิในข้อ 4 เป็น 210°C

4.3 การทดสอบคุณลักษณะและสมบัติของอัลคิเดเรซิน

4.3.1 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

การทดสอบค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซินจะดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM D1639 ในหัวข้อ 4.1.1

4.3.2 ความหนืด (Viscosity)

ความหนืด หมายถึง ความต้านทานต่อการไหลของของเหลว โดยปกติความหนืดของสารเคลือบผิวหาได้ในหน่วยพอยส์ (poise) ด้วยเครื่อง Physica Rheolab MC1 บริษัท Paar Physica

4.3.3 สีของเรซิน (Color)

การวัดสีทำได้โดยบรรจุสารเคลือบผิวในหลอดทดสอบ แล้วนำไปเทียบกับสีของสารละลายมาตรฐาน (Gardner solution) ซึ่งเป็นสารละลายผสมในน้ำ (aqueous solution mixture) ของ $\text{FeCl}_3 + \text{CCl}_4 + \text{HCl}$ ที่มีความเข้มข้นต่างกัน และมีหมายเลขวัดสีตั้งแต่หมายเลข 1-18 โดยที่หมายเลข 1 สีจะอ่อนที่สุดและหมายเลข 18 สีจะเข้มที่สุด (รูปที่ 4.4)



รูปที่ 4.4 สีมาตรฐาน หมายเลข 1-18 (Gardner Color)

4.4 การผลิตสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์

4.4.1 กรณี Short oil alkyd (35% Oil length)

สารเคมี สารละลายไนโตรเซลลูโลส (Nitrocellulose, 1/2sec, 28% solution) หรือ สารละลายเซลลูโลสไนเตรต (Cellulose nitrate) จากบริษัท ไนโตรเคมีอุตสาหกรรม จำกัด

สมบัติทางกายภาพ

1. ของเหลวใส
2. จุดวาบไฟ -45°C

การใช้ประโยชน์

1. เป็นสารเคลือบผิว (Varnish) สำหรับไม้
2. ใช้ทำน้ำยาทาเล็บ
3. สีโปรยชนิดชนิดแห้งเร็ว
4. วัตถุระเบิด

นำอัลคิเดรซินที่สังเคราะห์ได้ผสมกับไนโตรเซลลูโลส (1/2sec, 28% solution) อัตราส่วน 55:45 โดยน้ำหนัก และนำไปเคลือบเป็นฟิล์มด้วยแอปพลิเคชัน (รูปที่ 4.5) ที่มีความหนา 60 ไมโครเมตร

4.4.2 กรณี Medium oil alkyd (50% Oil length)

สารเคมี เซอร์โคเนียมออกโทเอต โคบอลต์ออกโทเอตและแคลเซียมออกโทเอต จากบริษัท โควินเจอร์ จำกัด

นำอัลคิเดรซินที่สังเคราะห์ได้ผสมกับตัวเร่งแห้งต่างๆดังนี้ เซอร์โคเนียมออกโทเอตให้มีเซอร์โคเนียมร้อยละ 0.5% โคบอลต์ออกโทเอตให้มีโคบอลต์ร้อยละ 0.03% และแคลเซียมออกโทเอตให้มีแคลเซียม 0.06% ของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย ที่ทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเคลือบเป็นฟิล์มที่มีความหนา 60 ไมโครเมตร

4.5 การทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิว

4.5.1 การทดสอบเวลาในการแห้งตัวของฟิล์ม (Drying time)

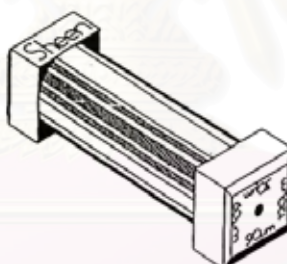
ในการทดสอบนี้จะใช้มาตรฐาน ASTM D1640-95 โดยจะนำสารเคลือบผิวมาปาดเคลือบลงบนกระจกให้เป็นฟิล์มหนา 60 ไมโครเมตร พร้อมกับจับบันทึกเวลาเริ่มต้นการทดลอง จากนั้นเริ่มทำการตรวจเช็คระยะเวลาการแห้งตัวของฟิล์ม ซึ่งจะแบ่ง ออกเป็น 3 ระยะดังนี้

(1) ระยะ Tack Free หรือ Set To Touch คือระยะเวลาจากเริ่มต้นจนถึงระยะที่เมื่อนิ้วมือกดลงบนฟิล์มแล้วเกิดเสียงดังจากการกระชากนิ้วมือออกอย่างรวดเร็ว และไม่มีเส้นใยติดนิ้วมือขึ้นมาแต่ฟิล์มยังไม่แห้ง (ลักษณะยังเหนียวอยู่)

(2) ระยะ Surface Dry คือระยะจากเริ่มต้นจนถึงระยะที่นิ้วมือลูบบนฟิล์ม แล้วรู้สึกฟิล์มแห้งและไม่เหนียวติดมือ (แต่ถ้ากดแรงๆยังคงมีรอยอยู่)

(3) ระยะ Hard Dry คือระยะจากเริ่มต้นจนถึงระยะที่ใช้นิ้วมือกดหรือลูบบนฟิล์มที่แห้งแล้วแรงๆจะไม่ปรากฏรายนิ้วมือ

โดยในงานวิจัยนี้จะเสนอผลของเวลาการแห้งตัวในระยะ Hard Dry



รูปที่ 4.5 เครื่องมือแอปพลิเคชัน (Film Applicator)

4.5.2 การทดสอบสมบัติของฟิล์มเคลือบ

ในการทดสอบสมบัติของฟิล์มเคลือบ จะเคลือบบนวัสดุรองรับที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับประเภทของการทดสอบ ดังนี้

- การทดสอบความมันเงา จะเคลือบบนกระจก (พื้นหลังสีดำ) ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D523-89 / มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.285 เล่ม 17) โดยวัดที่มุม 60 องศา

- การทดสอบความแข็ง จะเคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (tin plate) ตามการทดสอบในระดับอุตสาหกรรม / มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.285 เล่ม 32)

- การทดสอบความติดแน่น จะเคลือบบนแผ่นเหล็ก ตามการทดสอบในระดับอุตสาหกรรม / มาตรฐานการทดสอบ ASTM D3359-74
- การทดสอบความทนน้ำ จะเคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (tin plate) ตามการทดสอบในระดับอุตสาหกรรม / มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.285 เล่ม 22)
- การทดสอบความทนกรด จะเคลือบบนแผ่นเหล็กเคลือบดีบุก (tin plate) ตามการทดสอบในระดับอุตสาหกรรม
- การทดสอบความทนด่าง จะเคลือบบนหลอดทดลอง ตามมาตรฐานการทดสอบ ASTM D1647-89

ฟิล์มแห้งที่ได้ในหัวข้อ 4.5.1 จะนำไปทดสอบสมบัติดังนี้

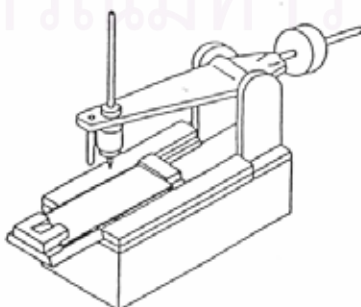
4.5.2.1 ความมันเงา (Gloss)

ความมันเงา คือ ความสามารถในการสะท้อนแสงออกไป เนื่องจากความเรียบของผิวฟิล์ม การวัดความมันเงาจะวัดเทียบกับ Standard glass surface ที่มีมุมสะท้อนแสงต่างๆ กัน เช่น 60°, 20° และ 85° ตามมาตรฐาน ASTM D523-89

โดยปกติจะทำการวัดที่มุม 60° หากมีค่าความมันเงามากกว่า 70 อาจเปลี่ยนเป็นมุม 20° หรือถ้าค่าความมันเงาน้อยกว่า 10 ควรเปลี่ยนเป็นการวัดที่มุม 85° ในงานวิจัยนี้จะเลือกวัดที่มุม 60° โดยใช้เครื่อง Specular Glossmeter บริษัท Sheen

4.5.2.2 ความแข็ง (Hardness)

ความแข็ง หมายถึง ความสามารถของฟิล์มเคลือบผิวที่ทนต่อการเกิดรอยจากการกดหรือขีดด้วยของแข็ง การหาความแข็งของฟิล์มของสารเคลือบผิวที่ใช้ทั่วไปคือ การทดสอบการขีดขีด (scratch test) ซึ่งก็คือ การหาความต้านทานต่อการแทงทะลุของฟิล์มของสารเคลือบผิว โดยการขีดด้วยเข็มทดสอบด้วยเครื่อง Mechanical Scratch Test Apparatus (รูปที่ 4.6) การรายงานความแข็งของฟิล์มของตัวอย่างทดสอบคือ น้ำหนักที่น้อยที่สุด (กรัม) ที่ทำให้เข็มแทงทะลุผิวเคลือบ ตามมาตรฐาน มอก.285 เล่ม 32-2527

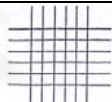
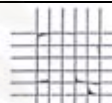
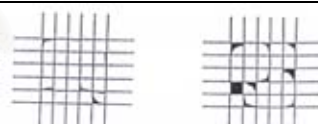
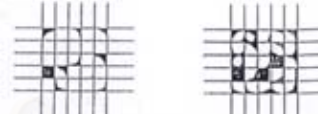
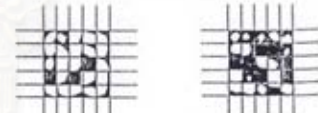
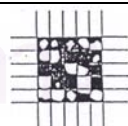


รูปที่ 4.6 เครื่อง Mechanical Scratch Test Apparatus

4.5.2.3 ความติดแน่น (Adhesion)

ความติดแน่นของฟิล์มของสารเคลือบผิวเป็นตัวบอกระดับความมากน้อยของการยึดเกาะระหว่างฟิล์มกับพื้นผิววัสดุ ทดสอบโดยใช้วิธี Cross-cut tape ตามมาตรฐาน ASTM D3359-95 Method B ในการทดสอบใช้เครื่อง Cross Hatch Cutter หรือคัตเตอร์กรีดเป็นตารางบนผิวของฟิล์มให้ทะลุถึงแผ่นทดสอบ จากนั้นใช้เทปติดที่บริเวณรอยขีดให้สนิทแล้วดึงเทปออกอย่างรวดเร็ว ตรวจสอบข้อบกพร่องของฟิล์มแล้วนำไปเปรียบเทียบกับภาพมาตรฐาน และรายงานผลเป็นเกรด ซึ่งแบ่งเกรดไว้ตั้งแต่ 5B-0B ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 การจัดลำดับความบกพร่องของฟิล์มจากการกรีดเป็นตาราง

เกรด	ลักษณะของฟิล์ม	ภาพ
5B	ขอบของรอยตัดเรียบ ไม่มีส่วนเสียหาย	
4B	เกิดการหลุดล่อนของส่วนที่ติดกัน แต่ความเสียหายต้องไม่เกิน 5%	
3B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและส่วนที่ติดกัน ความเสียหายมากกว่า 5% แต่ไม่เกิน 15%	
2B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและตามแนวยาวของส่วนที่ถูกตัด ความเสียหายมากกว่า 15%	
1B	เกิดการหลุดล่อนตามขอบและตามแนวยาวของส่วนที่ถูกตัด ความเสียหายมากกว่า 35% แต่ไม่เกิน 65%	
0B	เกิดการหลุดล่อนมากและเกิดทุกจุดบนสารเคลือบผิวจนไม่สามารถจัดอยู่ในเกรด 1B ได้	

4.5.2.4 ความทนน้ำ (Water resistance)

การหาความทนน้ำ เป็นการหาความสามารถของฟิล์มเคลือบผิวที่จะกันไม่ให้ น้ำซึมผ่านเข้าไปได้ การทดสอบทำโดยวิธีจุ่มน้ำภายในระยะเวลาที่กำหนด โดยฟิล์มจาก Short oil alkyd (35% Oil length) จุ่มน้ำเป็นเวลา 48 ชั่วโมง ส่วนฟิล์มจาก Medium oil alkyd (50% Oil length) จุ่มน้ำเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบระยะเวลาแล้ว นำแผ่นทดสอบออกจากรูน้ำแล้วซับด้วยกระดาษซับ ตรวจสอบผิวแผ่นทดสอบ เพื่อดูรอยพองหรือข้อบกพร่องอื่นๆ จากนั้นตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ

ภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และทำการตรวจสอบพื้นผิวแผ่นทดสอบอีกครั้งว่าถูกกัดกร่อนหรือไม่ ตามมาตรฐาน ASTM D1647-89

4.5.2.5 ความทนกรดและด่าง (Acid and Alkaline Resistance)

ทดสอบโดยการนำชิ้นงานทดสอบไปแช่ในกรด (สารละลายกรดซัลฟูริก 5%w/w) หรือด่าง (สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5%w/w) ภายในช่วงเวลาที่กำหนด โดยฟิล์มจาก Short oil alkyd (35% Oil length) แช่ในกรดนาน 48 ชั่วโมง แช่ในด่าง 24 ชั่วโมง ส่วนฟิล์มจาก Medium oil alkyd (50% Oil length) แช่ในกรดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แช่ในด่าง 15 นาที แล้วตรวจสอบสภาพของฟิล์มว่าถูกทำลายพื้นผิวหรือหลุดล่อนออกจากวัสดุที่ยึดเกาะหรือไม่ ถ้าฟิล์มมีความทนทานต่อกรดและด่างได้ดี ฟิล์มจะต้องมีสภาพเหมือนเดิมไม่มีข้อบกพร่องใดๆเกิดขึ้น ตามมาตรฐาน ASTM D1647-89

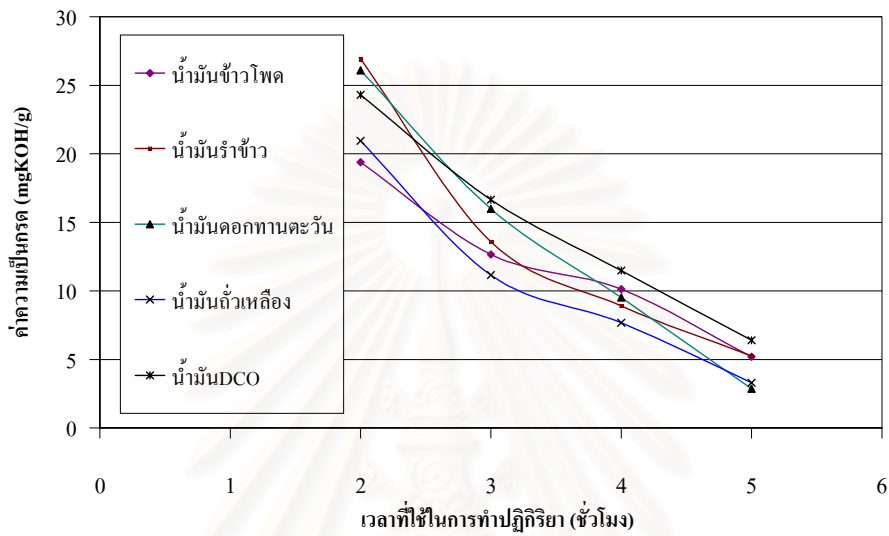


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

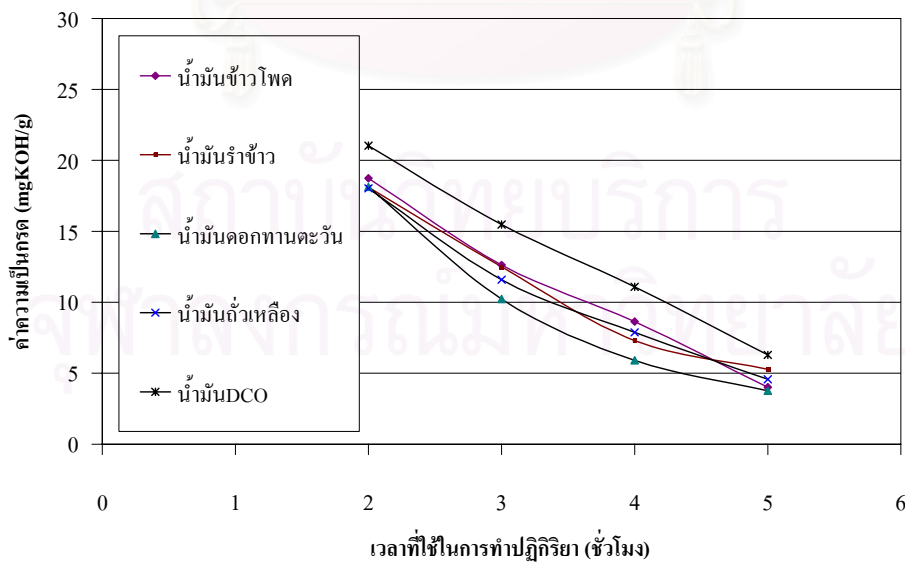
บทที่ 5

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

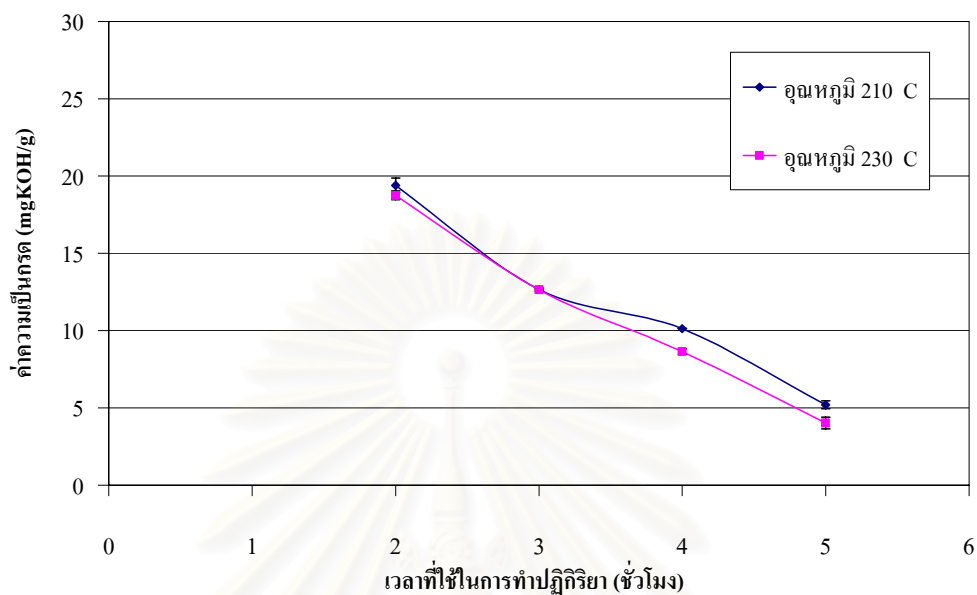
5.1 Short oil alkyd (35%oil length)



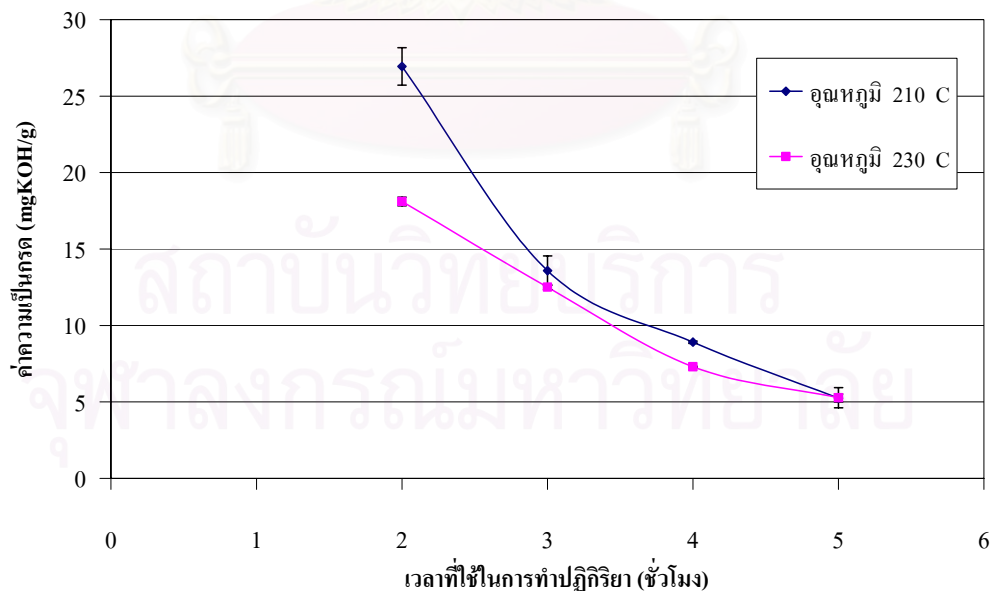
รูปที่ 5.1 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C



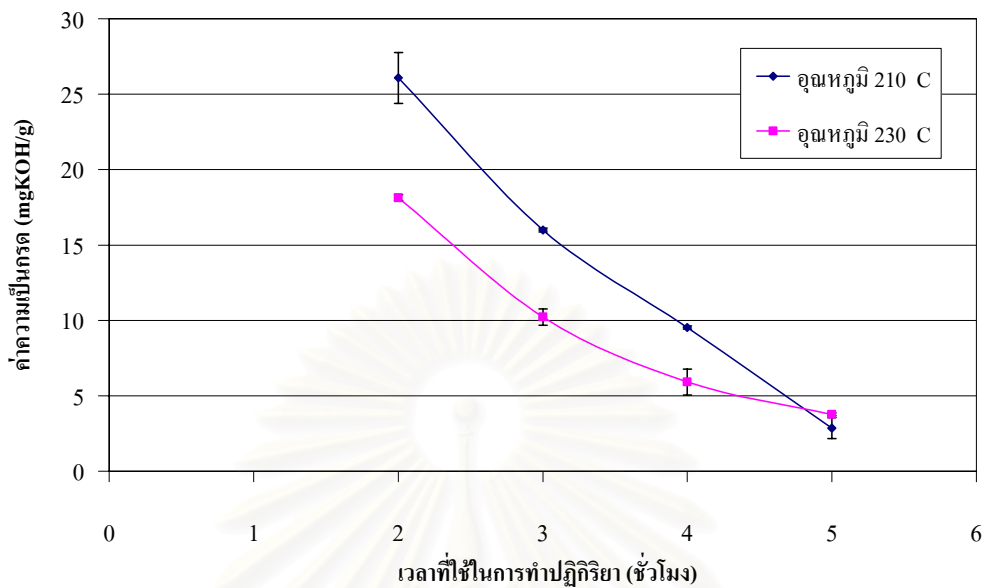
รูปที่ 5.2 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 230°C



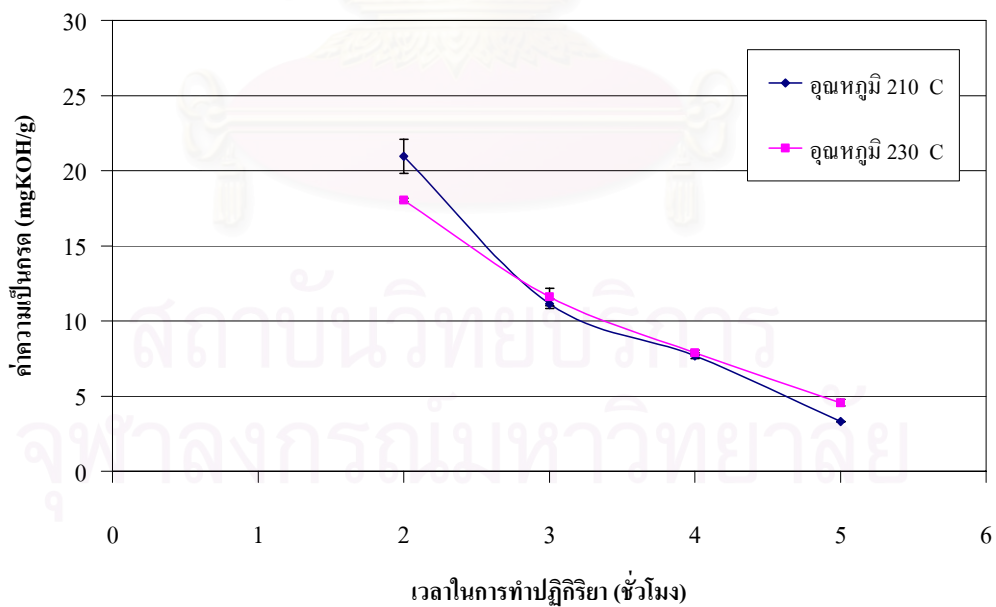
รูปที่ 5.3 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ



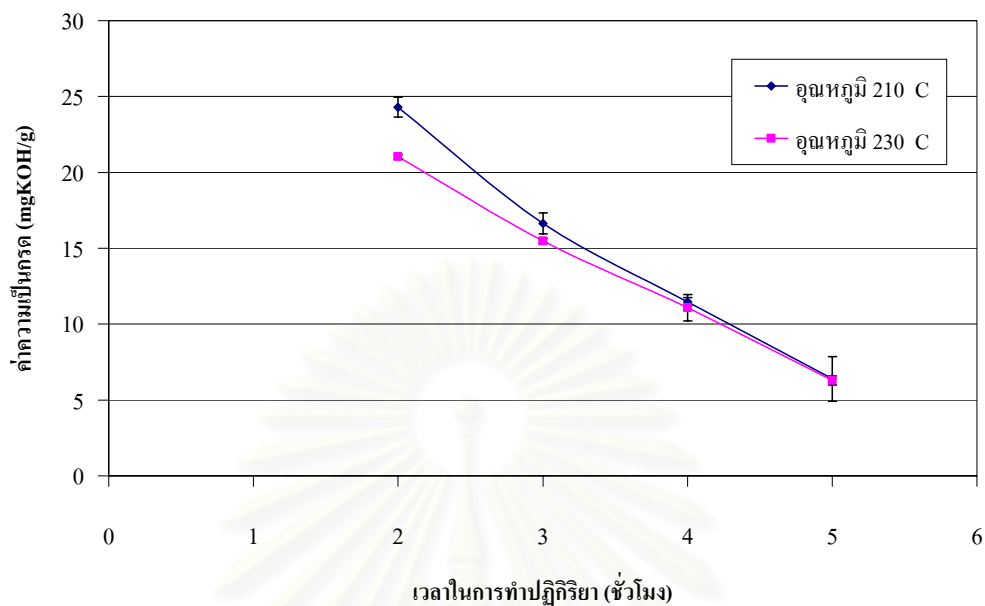
รูปที่ 5.4 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5.5 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่างๆ

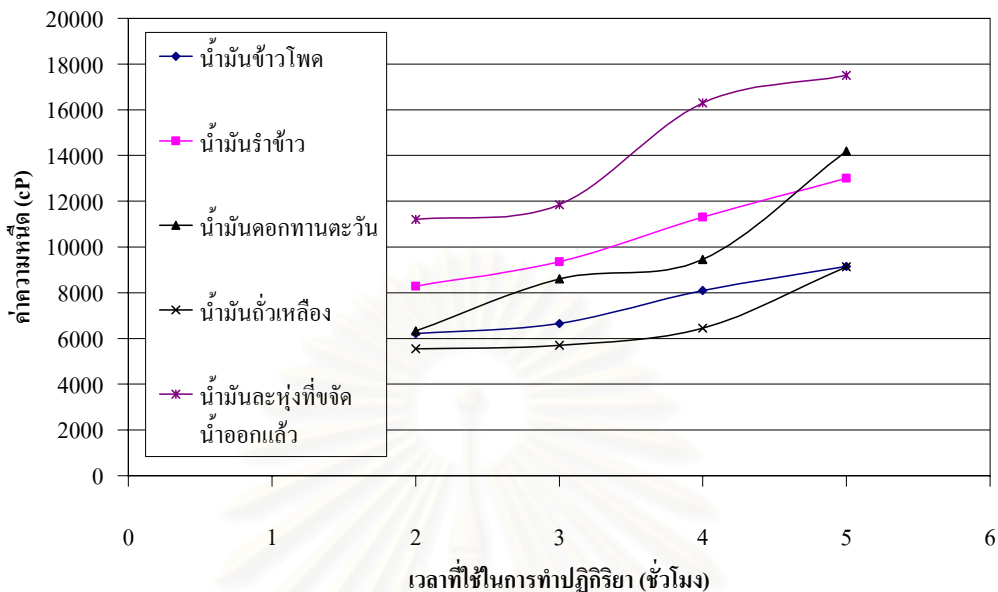


รูปที่ 5.6 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ

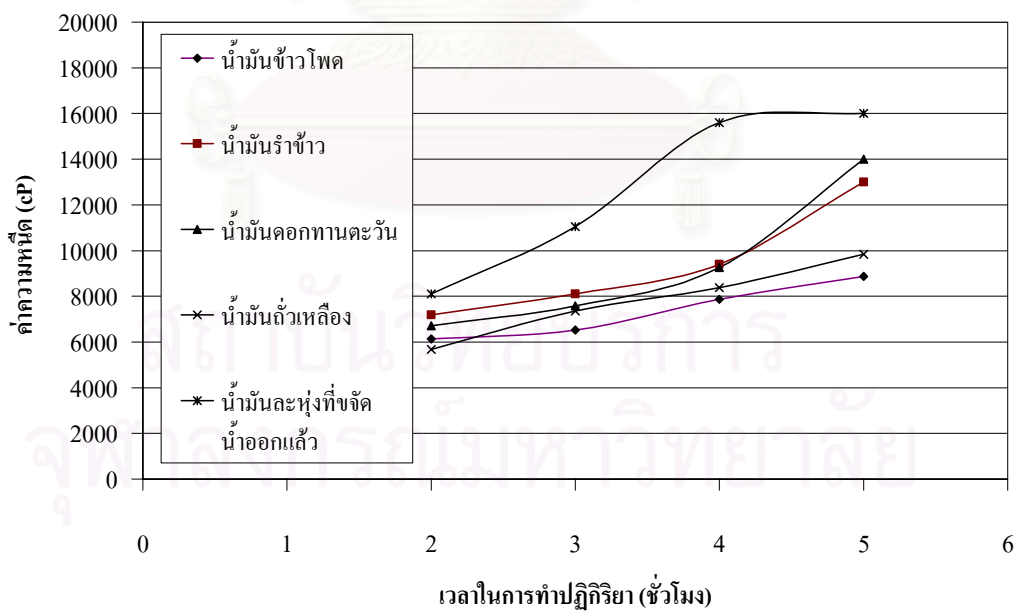


รูปที่ 5.7 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่
ขจัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.8 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Short oil alkyd (70 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C



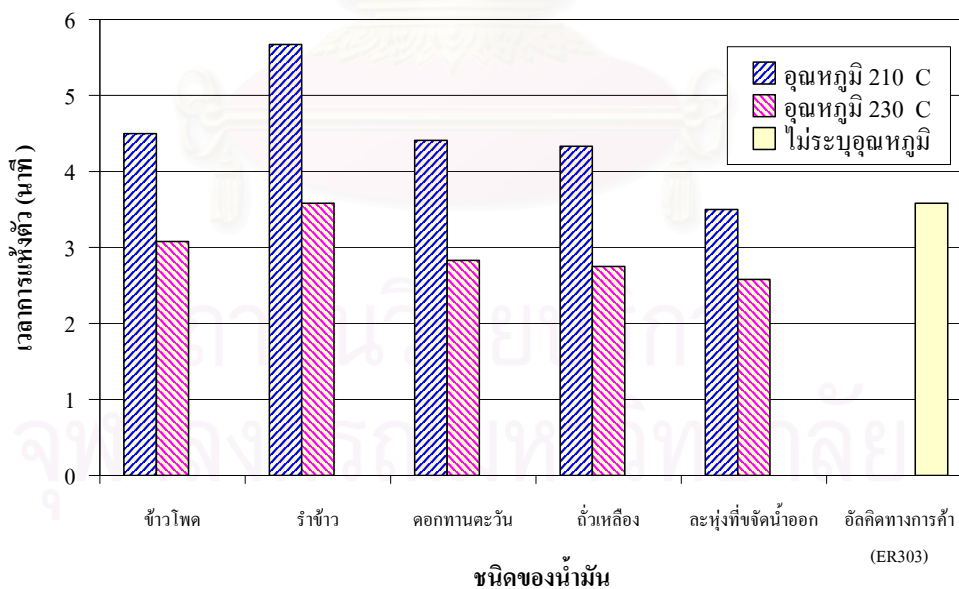
รูปที่ 5.9 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Short oil alkyd (70 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 230°C

ตารางที่ 5.1 แสดงสีของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

ชนิดของน้ำมัน	สีของเรซินชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์ ณ	
	อุณหภูมิ 210°C	อุณหภูมิ 230°C
น้ำมันข้าวโพด	4-5	12-13
น้ำมันรำข้าว	9-10	10-11
น้ำมันดอกทานตะวัน	5-6	10-11
น้ำมันถั่วเหลือง	10-11	11-12
น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก	6-7	14-15
อัลคิตทางการค้า ER303 (40% oil length) น้ำมันถั่วเหลือง	4-5*	
มอก.	10 Max**	

หมายเหตุ * ค่าสี 4-5 หมายถึง ความเข้มสีของอัลคิตทางการค้าที่ได้จากการวัดด้วย Gardner color (ไม่ทราบอุณหภูมิสังเคราะห์)

** มาตรฐานอุตสาหกรรม (ไม่ระบุอุณหภูมิสังเคราะห์)

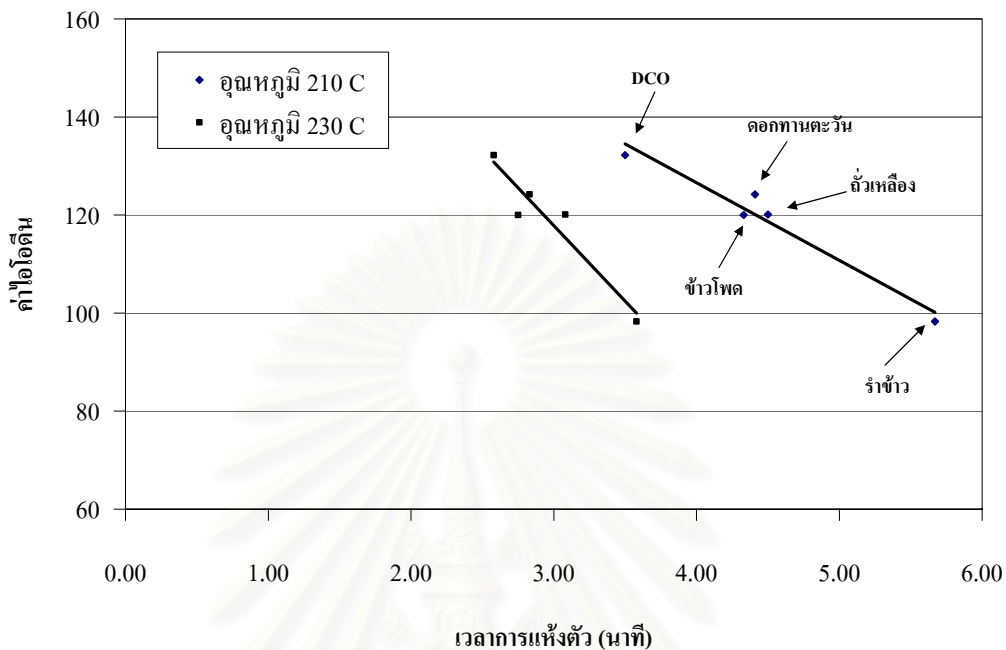


รูปที่ 5.10 กราฟแสดงเวลาการแห้งตัวของ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

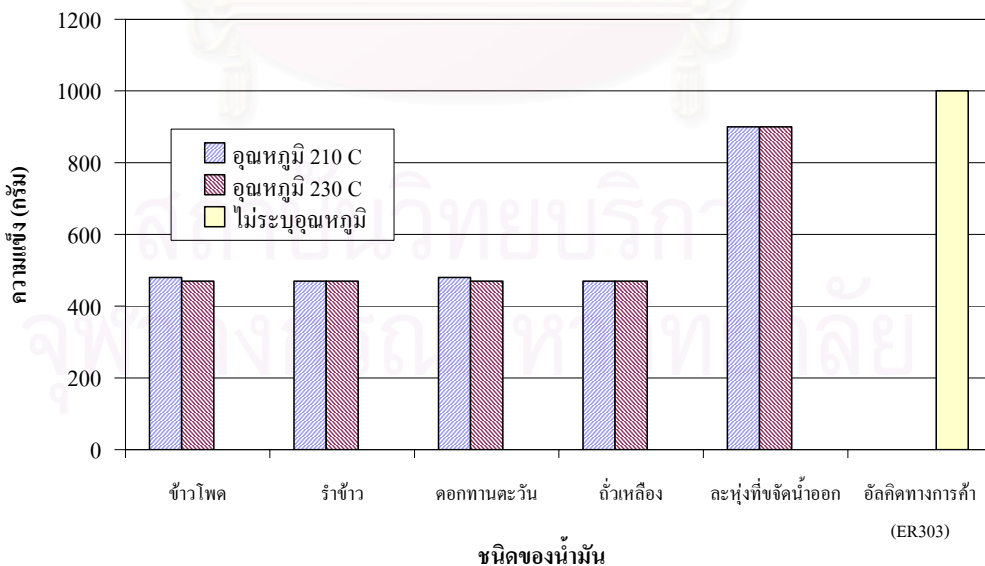
ตารางที่ 5.2 แสดงสมบัติของฟิล์มที่ได้จาก Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ
(เมื่อผสมกับ 1/2 sec ในไตรเซลลูโลส, 28 % solution ในอัตราส่วน 55:45)

ชนิดของน้ำมัน	ทนน้ำ ¹		ทนกรด ²		ทนด่าง ³ (ชั่วโมง)		การยึดติด ⁴		ความมันเงา ⁵	
	210°C	230°C	210°C	230°C	210°C	230°C	210°C	230°C	210°C	230°C
น้ำมันข้าวโพด	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	19	19	5B	5B	102.8	103.1
น้ำมันรำข้าว	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	19	19	5B	5B	103.2	102.8
น้ำมันดอกทานตะวัน	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	19	19	5B	5B	103.0	103.1
น้ำมันถั่วเหลือง	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	19	19	5B	5B	103.1	102.8
น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออก	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	17	17	5B	5B	102.6	102.2
อัลคิตทางการค้า ER 303 (40% oil length) น้ำมันถั่วเหลือง	ดีเยี่ยม		ดีเยี่ยม		17		5B		102.8	

- หมายเหตุ
- 1 : การทดสอบด้วยน้ำกลั่น เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
 - 2 : การทดสอบด้วย H₂SO₄ 5% (W/W) เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
 - 3 : การทดสอบด้วย NaOH 5% (W/W) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - 4 : 5B หมายถึง มีความสามารถในการยึดเกาะกับวัสดุที่ดีเยี่ยม
 - 5 : ตัวเลขมาก หมายถึง ความมันเงามาก
- ดีเยี่ยม หมายถึง ฟิล์มไม่ถูกทำลายพื้นผิวและไม่หลุดล่อนออกจากวัสดุที่ยึดเกาะ



รูปที่ 5.11 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าไอโอดีนกับเวลาการแห้งตัวของฟิล์ม จาก Short oil alkyd



รูปที่ 5.12 กราฟแสดงความสามารถในการทนทานการดูดซับของฟิล์มเคลือบที่ได้ จาก Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 5.3 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์ต่อสีของเรซินสำหรับ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 5 ชั่วโมง

ชนิดของน้ำมัน	การทดลองครั้งที่	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% ของน้ำหนักน้ำมัน)	ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	ความหนืด (เซนติพอยส์)	สีของเรซิน (Gardner)
ถั่วเหลือง	1	0.030	3.30	9140	10-11
	2	0.015	2.98	10400	10-11
	3	0.015	3.10	9850	10-11 ¹
	4	0.015	2.37	10000	5-6 ²
ข้าวโพด	5	0.030	5.20	9150	4-5
	6	0.015	5.23	10200	4-5
	7	0.015	5.17	9820	3-4 ²

หมายเหตุ 1 คือ ลดอุณหภูมิสารละลายมอนอกลิเซอไรด์ก่อนการเติมกรด

2 คือ ลดอุณหภูมิสารละลายมอนอกลิเซอไรด์ก่อนการเติมกรดและจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลาย

ตารางที่ 5.4 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆสำหรับ Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 5 ชั่วโมง กับค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม

Type of Oils	Oil (%)	PA (%)	Specification				
			Acid value (mgKOH/g)	Viscosity (cP)	Color (Gardner)	%NVM	Drying Time (Min)
มอก.	>32	>38	<10	<6340	<7	60 ± 1	N/A
เกรดการค้า (ER303)	40	41	7.05	12200	4-5	70	3.6
น้ำมันข้าวโพด	35	42.9	5.20	9150	4-5	70	4.5
น้ำมันรำข้าว	35	42.9	5.25	13000	9-10	70	5.6
น้ำมันทานตะวัน	35	42.9	2.86	14200	5-6	70	4.4
น้ำมันถั่วเหลือง	35	42.9	3.30	9140	10-11	70	4.3
น้ำมันละหุ่งที่จัดนำออก	35	42.6	6.39	17500	6-7	70	3.5

5.1.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และชนิดของน้ำมันต่อค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซิน (Effects of synthesis temperature and types of oil on the acid values of alkyd resin)

สำหรับงานวิจัยนี้ได้เลือกสังเคราะห์อัลคิเดเรซินที่อุณหภูมิ 210°C และ 230°C เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 210°C จะให้ค่าความเป็นกรดที่ลดลงช้ามาก ต้องใช้เวลานานถึงจะได้ค่าความเป็นกรดตามที่ต้องการ หากพิจารณาในแง่ของอุตสาหกรรมจะเปลืองพลังงานที่ใช้ในการสังเคราะห์ ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตมีค่าเพิ่มขึ้น สำหรับอุณหภูมิที่สูงกว่า 230°C จะทำให้กรดสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่าที่อุณหภูมิต่ำ ใช้เวลาน้อยในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าความเป็นกรดตามที่ต้องการซึ่งเป็นข้อดี แต่การที่สารทำปฏิกิริยาเร็วเกินไป ทำให้เราไม่สามารถควบคุมความหนืดของเรซินที่สังเคราะห์ได้ ทำให้ เรซินที่สังเคราะห์ได้เกิดเป็นเจล อีกทั้งสีของเรซินที่ได้มีสีที่เข้มกว่าการสังเคราะห์อุณหภูมิต่ำอีกด้วย

รูปที่ 5.1 และ 5.2 แสดงค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C และ 230°C ตามลำดับ โดยในรูปจะไม่แสดงค่าความเป็นกรด ณ ชั่วโมงแรกในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาสารละลายจะเริ่มมีความหนืดเพิ่มขึ้นสำหรับน้ำมันทุกชนิดเมื่อใช้เวลาประมาณ 45 นาที ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเริ่มเกิดขึ้น นอกจากนี้ในการเก็บตัวอย่างต้องปิดใบพัดกวนและเปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์ชนิด 5 คอ ทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ไม่ต่อเนื่องและมีแก๊สออกซิเจนลงไปเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้อย่างต่อเนื่องในช่วงแรกจึงเริ่มเก็บตัวอย่างเพื่อวัดค่าความเป็นกรดในชั่วโมงที่ 2

เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรดลดลง เนื่องจากกรดฟทาสิก แอนไฮไดรด์ที่เติมลงไปเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับมอนอกลีเซอไรด์ได้มากขึ้นตามลำดับ โดยค่าความเป็นกรดส่วนใหญ่ลดลงในอัตราที่เร็วมากในช่วงต้นและมีค่าเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีค่าสูงเพราะมีกรดในปริมาณสูง ซึ่งสามารถสังเกตได้จากปริมาณน้ำที่กลั่นตัวออกมาอย่างต่อเนื่องในช่วงแรก

ถ้าเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นค่าความเป็นกรดจะลดน้อยลงอีก แต่ไม่ควรใช้เวลานานจนเกินไป เพื่อป้องกันการเกิดเจลระหว่างการสังเคราะห์ เพราะเจลเกิดจากเรซินที่เชื่อมโยกันเองเกิดเป็นสายโซ่ที่ยาวขึ้น (Chain grown polymerisation) ทำให้เรซินที่ได้จะมีความหนืดมากจนไม่สามารถที่จะนำไปใช้งานเป็นฟิล์มได้

สำหรับอัลคิเดที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว จะให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆที่สังเคราะห์ที่ 210°C และ 230°C (รูปที่ 5.1 และ 5.2) คือมีอัตราการลดลงของค่าความเป็นกรดที่ต่ำเมื่อเทียบกับน้ำมันชนิดอื่นๆ เนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้วมีปริมาณที่สูงกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ (ดูตารางที่ 4.1) อีกทั้งการใช้

ลิเทียมไฮดรอกไซด์ (LiOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์อัลคิลจากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์สูง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลดั่งสมการ 3.3 ที่เพิ่มมากขึ้น [18] ปริมาณกลีเซอรอลจึงลดลง รวมทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างมอนอกลิเซอไรด์ด้วยกันเอง เพราะมอนอกลิเซอไรด์มีหมู่ไฮดรอกซิลที่เป็นองค์ประกอบของกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกกรดที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาจึงเหลือในปริมาณที่มาก ทำให้ค่าความเป็นกรดสูงกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆ

จากรูปที่ 5.3-5.7 เมื่อเปรียบเทียบค่าความเป็นกรดของอัลคิลเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 210°C เป็น 230°C โดยรวมพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เรซินจะช่วยเพิ่มความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้เพิ่มขึ้นในช่วง 2-3 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยา ยกเว้นเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 210°C เป็น 230°C จะใกล้เคียงกันสำหรับน้ำมันแต่ละชนิด จนถึง ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 ชั่วโมง พบว่าค่าความเป็นกรดมีค่าใกล้เคียงกันมาก ดังนั้นอาจจะสรุปได้ว่าผลของอุณหภูมิที่ใช้ในช่วง 210°C ถึง 230°C มีผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในช่วง 2-3 ชั่วโมงต้น หลังจากนั้นจะไม่มีผลต่ออัตราในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

จากมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) กำหนดให้ Short oil alkyd มีค่าความเป็นกรดไม่เกิน 10 และจากตัวอย่างค่าความเป็นกรดของ Short oil alkyd เกรดการค้า (40% Oil length, ER303) พบว่ามีค่าความเป็นกรด 7.05 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า เรซินที่สังเคราะห์ได้ให้ค่าความเป็นกรดในช่วง 2.86-6.39 ซึ่งมีค่าที่ต่ำกว่าอัลคิลเรซินเกรดการค้าเล็กน้อย ซึ่งถือว่าผ่านเกณฑ์มอก. ดังนั้นจึงอาจคาดคะเนได้ว่าเวลา 5 ชั่วโมงเป็นเวลาที่เหมาะสมในการผลิต Short oil alkyd (35% oil length) โดยใช้อุณหภูมิ 210°C

5.1.2 ความหนืด (Viscosity)

จากรูปที่ 5.8 และ 5.9 แสดงค่าความหนืดของเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 210°C และ 230°C ตามลำดับ พบว่าจะมีค่าตรงกันข้ามกับค่าความเป็นกรด คือเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นสำหรับน้ำมันทุกชนิด เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มอนอกลิเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์เกิดการเชื่อมโยงที่มากขึ้นทำให้เรซินที่ได้มีความหนืดสูงขึ้น โดยในช่วงเวลา 2-3 ชั่วโมงแรกของการ

เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างมอนอกลิเซอไรด์กับฟาทิกแอนไฮไดรด์ ความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ หลังจากนั้นความหนืดจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

นอกจากนี้ยังพบว่า อัลคิลชนิดที่ใช้ น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะให้ค่าความหนืดที่สูงกว่าการใช้ น้ำมันชนิดอื่นๆ ที่สภาวะเวลาและอุณหภูมิเดียวกัน เนื่องจากกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว จะประกอบด้วยกรดลิโนลินิกที่มีโครงสร้าง 2 แบบ คือ โครงสร้างแบบพันธะคู่สลับเดี่ยว (9,11-linoleic acid – conjugated diene) 28.6% [35] และพันธะคู่แบบห่าง (9,12-linoleic acid – nonconjugated diene) ทำให้อัลคิลชนิดที่ใช้ น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไคเมอไรเซชันสูงกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ รวมทั้งเกิดจากพันธะไฮโดรเจนจากหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ในโมเลกุลของกรดลิโนลินิก ส่งผลให้มีความหนืดที่สูงมาก ในขณะที่น้ำมันชนิดอื่นๆ ไม่มีหมู่ไฮดรอกซิลแต่จะประกอบด้วยกรดลิโนลินิกที่มีโครงสร้างพันธะคู่แบบห่าง ทำให้ค่าความหนืดที่ได้มีค่าไม่สูงเหมือนกับการใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก

ปกติในงานเคลือบผิวค่าความหนืดจะแสดงค่าเป็นตัวอักษรอังกฤษตามมาตรฐาน ASTM D 1545 เพื่อให้เข้าใจต่อการซื้อขายสำหรับผู้ซื้อและผู้ขาย แต่ในงานวิจัยนี้ได้รายงานผลในหน่วยของเซนติพอยส์ซึ่งแสดงเป็นตัวเลข โดยนำเสนอในรูปแบบกราฟ เพื่อให้เห็นถึงความสัมพันธ์ของชนิดของน้ำมัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่อค่าความหนืดดังรูปที่ 5.8 และ 5.9 เพื่อให้ทราบถึงเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าความหนืดตามต้องการ

จากมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) กำหนดให้ Short oil alkyd (60% non-volatile) มีค่าความหนืดไม่เกิน 6340 เซนติพอยส์ แต่ในทางการค้าความหนืดสำหรับ Short oil alkyd (40% Oil length , 70% non-volatile) มีค่าความหนืด 12200 เซนติพอยส์ ซึ่งค่าความหนืดของอัลคิลการค้าจะมีค่าที่สูงกว่าค่าที่มอก.กำหนด เนื่องจากอัลคิลการค้ามีปริมาณของตัวทำละลายที่น้อยกว่า

สำหรับค่าความหนืดที่สังเคราะห์ได้ (35% Oil length, 70% non-volatile) (รูปที่ 5.8 และ 5.9) จะมีค่าความหนืดอยู่ในช่วง 9000 - 14000 เซนติพอยส์ ซึ่งถือได้ว่ามีค่าความหนืดใกล้เคียงกับอัลคิลการค้า ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะให้ความหนืดที่สูงกว่า คือมีค่าความหนืดอยู่ในช่วง 16000 - 17500 เซนติพอยส์

5.1.3 ผลของอุณหภูมิต่อสีของเรซิน (Effects of temperature on the color of resin)

ค่าสีของอัลคิลเรซินได้แสดงไว้ดังตารางที่ 5.1 ในการสังเคราะห์อัลคิลเรซินที่อุณหภูมิ 210°C พบว่าสีของเรซินโดยการใช้ น้ำมันข้าวโพดจะมีสีอ่อนที่สุด และอัลคิลที่ใช้ น้ำมันถั่วเหลืองจะมีสีเข้มที่สุด ความเหลืองของเรซินและฟิล์มขึ้นกับปริมาณกรดลิโนลินิก (linolenic) ที่มีอยู่ใน

น้ำมัน สีของเรซินโดยใช้น้ำมันข้าวโพดมีสีอ่อนที่สุด เนื่องจากมีปริมาณกรดลิโนลินิกที่น้อยกว่า น้ำมันชนิดอื่นๆ คือ 0-2% ของปริมาณกรดไขมันทั้งหมด และอัลคิลที่ใช้ น้ำมันถั่วเหลืองจะมีสีเข้มที่สุด เนื่องจากมีปริมาณกรดลิโนลินิกที่มากที่สุด คือ 5-11% ของปริมาณกรดไขมันทั้งหมด [28]

เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจาก 210°C เป็น 230°C จะทำให้สีของเรซินเข้มและขุ่นมากขึ้น อาจเนื่องมาจากการมีอากาศลงไปเครื่องปฏิกรณ์และทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับพันธะคู่ในสายโซ่ของกรดไขมัน ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และอาจเนื่องมาจากชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการแอลกอฮอล์ไลซิสไม่เหมาะสม โดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์และชนิดของแอลกอฮอล์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปนอกจากจะสิ้นเปลืองแล้วยังทำให้สีของเรซินเข้มขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้เนื่อง จากตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณมาก จะไปช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสหรือการเกิดเป็นมอนอ กลีเซอไรด์ได้เร็วขึ้น ออกซิเจนจึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับพันธะคู่ในสายโซ่ของกรดไขมันได้ดีขึ้น ส่งผลให้สีของเรซินเข้มขึ้นนั่นเอง ถ้าหากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยเกินไป จะทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสนานขึ้น ซึ่งสามารถใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสเพื่อลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส แต่การเพิ่มอุณหภูมิ นั้นทำให้สีเรซินเข้มขึ้นอีกด้วย

เมื่อพิจารณาสีของเรซินที่ได้จากน้ำมันชนิดเดียวกัน พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 210°C เป็น 230°C น้ำมันข้าวโพดจะให้เรซินที่มีสีเข้มขึ้นอย่างชัดเจน ทั้งนี้่าจะเนื่องมาจากน้ำมันข้าวโพดยังประกอบด้วยกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอม พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง คือ กรดปาล์มิทอลิก (palmitoleic) ซึ่งมีโครงสร้างดังนี้



ทำให้น้ำมันข้าวโพดเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ จึงให้เรซินที่มีสีเข้มกว่าการใช้ น้ำมันชนิดอื่นๆ อย่างชัดเจน เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

สำหรับน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกให้เรซินที่มีสีเข้มขึ้นอย่างชัดเจนเช่นกัน ทั้งนี้่าจะเนื่องมาจากน้ำมันชนิดนี้มีพันธะคู่สลับเดี่ยว ซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ ที่มีพันธะคู่แบบห่าง

เมื่อเปรียบเทียบสีของเรซินที่สังเคราะห์โดยใช้ น้ำมันถั่วเหลืองกรณีที่ใช้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ (210°C) กับอัลคิลเรซินเกรดการค้า (ER303) ซึ่งใช้น้ำมันถั่วเหลืองเช่นกัน พบว่า อัลคิลที่สังเคราะห์ได้นั้นจะให้สีที่เข้มกว่ากับอัลคิลเรซินทางการค้า อาจเนื่องจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งใช้ในการทำปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสมากเกินไปและมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หากพิจารณาค่าสีกับมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) ซึ่งกำหนดว่าค่าสีไม่ควรเกิน 7 จะพบว่าการใช้น้ำมันข้าวโพดและน้ำมันดอกทานตะวันจะผ่านเกณฑ์มอก. แต่สำหรับการใช้น้ำมันรำข้าว

และน้ำมันถั่วเหลือง จะให้สีที่เข้มกว่าที่มอกกำหนด ซึ่งถือว่ายังไม่ผ่านเกณฑ์ ซึ่งอาจต้องศึกษาเพิ่มเติมถึงประเด็นที่มีผลต่อความเข้มของสีของเรซิน เช่น

- ก. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- ข. ความรุนแรงในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขณะเติมกรด
- ค. การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของอากาศขณะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง

มอนอกลิเซอไรด์กับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไป

การทดลองเพิ่มเติมเพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสีของเรซิน ได้ดำเนินการโดยทำการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.03% เป็น 0.015% ของน้ำหนักน้ำมัน โดยใช้น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพดเป็นสารตั้งต้น ซึ่งจะพบว่าเรซินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.03% และ 0.015% ของน้ำหนักน้ำมันจะให้สีเข้มเท่ากัน (การทดลองที่ 2 และ 6 ตารางที่ 5.3) แสดงว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสีของเรซิน นอกจากนี้ยังพบว่าต้องใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสมากขึ้น (ในการทดลองใช้เวลา 45 นาที และ 60 นาที เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.03% และ 0.015% ของน้ำหนักน้ำมัน ตามลำดับ)

เมื่อทราบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อสีของเรซิน ฉะนั้นประเด็นที่น่าจะทำให้สีของเรซินเข้มอาจจะมาจากความรุนแรงในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขณะเติมกรด ซึ่งในขั้นตอนที่เติมกรดลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 210°C พบว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไปทำกับมอนอกลิเซอไรด์เกิดขึ้นก่อนข้างรุนแรงและรวดเร็ว ดังนั้นเพื่อลดความเร็วในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและลดอันตรายที่อาจจะเกิดขึ้น จึงทำการลดอุณหภูมิของมอนอกลิเซอไรด์ในเครื่องปฏิกรณ์ลงเป็น 180°C ก่อนการเติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ โดยเลือกใช้น้ำมันถั่วเหลืองเพราะให้สีที่เข้มที่สุด แต่จากผลการทดลองครั้งที่ 3 ตารางที่ 5.3 พบว่าสีของเรซินที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลง (ความเข้มเท่าเดิม) แสดงว่าการลดอุณหภูมิของมอนอกลิเซอไรด์ลงเป็น 180°C ก่อนการเติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ไม่ได้ช่วยลดความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ประเด็นสุดท้ายที่น่าจะทำให้สีของเรซินเข้ม อาจจะเกิดจากอากาศที่อยู่ในสารละลายเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ดังนั้นจึงทำการทดลองเพิ่มเติมโดยเปลี่ยนวิธีการให้แก๊สไนโตรเจนจากการไหลผ่านปกคลุมบริเวณผิวหน้าของสารละลายมอนอกลิเซอไรด์เป็นการจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลาย เพื่อเป็นการไล่แก๊สออกซิเจนที่อยู่ในน้ำมันขณะเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.015% ของน้ำหนักน้ำมัน จากผลการทดลองครั้งที่ 4 และ 7 ตารางที่ 5.3 พบว่าสีของเรซินที่ได้จากการใช้น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพดจางลง โดยน้ำมันถั่วเหลืองให้ค่าสีในช่วง 5-6 (เดิมให้ค่าสีในช่วง 10-11) และน้ำมันข้าวโพดให้ค่าสีในช่วง 3-4 (เดิมให้ค่าสีในช่วง 4-5) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับค่าสีของมอกที่กำหนดไว้คือค่าสีไม่เกิน 7 พบว่า ความเข้มสีของเรซินที่ได้ผ่านเกณฑ์มอก. นอกจากนี้ยังพบว่าการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจน

(การทดลองครั้งที่ 2 และ 4, 6 และ 7 ตารางที่ 5.3) จะไม่มีผลต่อค่าความเป็นกรดและความหนืดของอัลคิเดเรซิน เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาดีทิลไฮดรอกไซด์นั้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแอลกอฮอล์ซิสหรือการเกิดเป็นมอนอกลิเซอไรด์เท่านั้น ส่วนการจุ่มต่อแก่สลงในสารละลายเป็นเพียงการไล่แก๊สออกซิเจนที่มีอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และในสารละลายเพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไม่มีผลต่ออัลคิเดเรซินที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของมอนอกลิเซอไรด์กับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไป เนื่องจากให้ค่าความเป็นกรดที่ใกล้เคียงกัน

จากที่กล่าวมาข้างต้นถึงประเด็นที่อาจมีผลต่อความเข้มข้นของเรซิน พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มข้นอย่างเด่นชัดคือ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขณะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างมอนอกลิเซอไรด์กับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ดังนั้นการใช้วิธีเช่นนี้กับน้ำมันชนิดอื่นๆ ที่ให้สีของเรซินค่อนข้างเหลืองน้อย จะช่วยให้สีของเรซินมีความเข้มลดลงหรือใสมากขึ้น ซึ่งจะส่งผลดีต่อสีผิวของชิ้นงาน เพราะสีผิวของชิ้นงานที่เคลือบจะขึ้นกับความเหลืองของเรซิน หากเรซินมีสีที่เข้มมากสีผิวของชิ้นงานก็จะมีสีเข้มมากขึ้นตามไปด้วย อย่างไรก็ตาม ถ้าให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันให้น้อยลง น่าจะทำให้เรซินที่สังเคราะห์ได้มีสีที่อ่อนลงอีก ซึ่งอาจต้องศึกษาเพิ่มเติมถึงปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ได้แก่ อัตราการไหลของแก๊สในโตรเจนและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

5.1.4 เวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบ (Drying time)

โดยปกติแล้ว Short oil alkyd (35% oil length) จะมีปริมาณพันธะคู่ที่น้อยไม่เพียงพอต่อความสามารถในการแห้งตัวในอากาศ จึงจำเป็นต้องผสมกับสารอื่นเพื่อให้ฟิล์มสามารถแห้งตัวได้ ซึ่งอาจผสมกับไนโตรเซลลูโลสหรือพวกออะมิโนเรซิน เช่น เมลามีนฟอรั่มอลดีไฮด์เรซิน (MF)

ในงานวิจัยนี้เลือกผสม Short oil alkyd กับไนโตรเซลลูโลสในอัตราส่วน 55:45 โดยน้ำหนัก โดยปกติไนโตรเซลลูโลสจะให้ฟิล์มที่แห้งตัวเร็ว แข็ง ทนทานต่อสารเคมี แต่ให้ฟิล์มที่ไม่เงา ส่วนอัลคิเดจะให้ฟิล์มที่มีความมันเงา และให้การยึดติดบนพื้นผิวที่ดี ดังนั้นการผสม Short oil alkyd กับไนโตรเซลลูโลส จะทำให้ได้ฟิล์มเคลือบที่มีความสามารถในการแห้งตัวได้เอง และมีสมบัติที่ดีในด้านความมันเงา ความสามารถในการยึดเกาะ และเพิ่มความคงทนให้กับฟิล์ม ซึ่งการแห้งตัวนั้นเกิดจากการระเหยของตัวทำละลายทั้ง Short oil alkyd และไนโตรเซลลูโลส โดยไนโตรเซลลูโลสจะพยายามกลับสู่สภาพเดิม คือสถานะของแข็ง และทำให้ Short oil alkyd เกิดการแห้งตัวด้วย โดยฟิล์มจาก Short oil alkyd และไนโตรเซลลูโลสจะไม่เกิดการเชื่อมโยงซึ่งกันและกัน แต่จะยึดกันด้วยสภาพขี้ว เนื่องจากมีดีกรีของความเป็นขี้วสูง (high degree of polarity) จากเอสเทอร์และจากกลุ่มไฮดรอกซีที่มากเกินไป (excess hydroxyl groups) เกิดเป็นฟิล์มพลาสติกชนิดเทอร์โม

พลาสติก แต่ความสามารถในการแห้งตัวจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของไนโตรเซลลูโลส คือถ้ามีปริมาณไนโตรเซลลูโลสเพิ่มขึ้น อัตราการแห้งตัวจะเร็วขึ้นทำให้เวลาการแห้งตัวลดลง [18]

สำหรับการแห้งตัวของฟิล์มนั้นสามารถพิจารณาได้จาก 2 ประการใหญ่คือ

1. ปริมาณพันธะคู่ของกรดไขมัน
2. โครงสร้างของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ

ปกติแล้วถ้ากรดไขมันที่มีพันธะคู่มาก จะทำให้ฟิล์มเกิดการแห้งตัวที่เร็ว ได้แก่ น้ำมันชนิดแห้งตัวเร็วซึ่งประกอบด้วยพันธะคู่ 3 พันธะ เช่น น้ำมันลินสีด น้ำมันทัง จะแห้งตัวเร็วกว่าน้ำมันชนิดแห้งตัวช้าซึ่งประกอบด้วยพันธะคู่ 2 พันธะ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน [25] นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์ม ถ้าฟิล์มยิ่งหนา การแห้งตัวจะยิ่งใช้เวลานาน สำหรับงานวิจัยนี้จะทำการเคลือบฟิล์มที่มีความหนา 60 ไมโครเมตร

จากรูปที่ 5.10 ซึ่งแสดงเวลาการแห้งตัวของฟิล์มพบว่า ที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์แห้งที่หนึ่งๆ ฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมัน DCO จะแห้งเร็วที่สุด เนื่องจากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะประกอบด้วยกรดไขมัน 9,11 ไลโนเลอิก ที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันซึ่งมีโครงสร้างพันธะคู่สลับเดี่ยว ซึ่งมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้ดีกว่ากรดไขมันที่มีโครงสร้างพันธะคู่แบบห่าง [25] นอกจากนี้ยังมีปริมาณพันธะคู่มากกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆอีกด้วย ดังนั้นในการแห้งตัวฟิล์มจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ดี เกิดการแห้งตัวที่เร็วกว่าการใช้อัลทราเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดอื่นๆ

ส่วนฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลือง จะแห้งตัวใกล้เคียงกันมาก โดยจะแห้งเร็วกว่าการใช้น้ำมันรำข้าวเล็กน้อย เนื่องจากการแห้งตัวของฟิล์มจะขึ้นกับความสามารถในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศของน้ำมัน โดยน้ำมันที่มีปริมาณพันธะคู่มากก็จะสามารถทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้ดี ซึ่งสามารถพิจารณาปริมาณพันธะคู่จากค่าไอโอดีนในตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลืองจะมีค่าไอโอดีนที่ใกล้เคียงกันคือ 120 ส่วนน้ำมันรำข้าวมีค่าไอโอดีนที่น้อยกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ ทำให้การแห้งตัวของฟิล์มช้ากว่าการใช้น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลือง หรืออาจกล่าวได้ว่าความสามารถในการแห้งตัวของฟิล์มขึ้นกับค่าไอโอดีนของน้ำมันที่ใช้ โดยค่าไอโอดีนยิ่งสูง การแห้งตัวจะยิ่งเร็วขึ้น ดังในรูปที่ 5.12

สำหรับผลของอุณหภูมิ เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 210°C เป็น 230°C จะพบว่าฟิล์มที่ได้จะเกิดการแห้งตัวที่เร็วขึ้น อาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มความสามารถในการเชื่อมโยง (chain growth polymerization) ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

สำหรับมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) ไม่ได้กำหนดเวลาในการแห้งตัวสำหรับ Short oil alkyd (60% non-volatile) ดังนั้นจึงทำการเปรียบเทียบกับเวลาการแห้งตัวกับฟิล์มที่ได้

จากอัลคิดเกรดการค้า (60% non-volatile, ER303) พบว่า ฟิล์มที่ได้จากอัลคิดเกรดการค้าจะใช้เวลาการแห้งตัว 3.6 นาที และฟิล์มที่ได้จากอัลคิดที่สังเคราะห์ได้จะใช้เวลาการแห้งตัวในช่วง 3.5-5.6 นาที ซึ่งถือว่ามีความสามารถในการแห้งตัวที่ใกล้เคียงกับฟิล์มจากอัลคิดเกรดการค้า โดยการแห้งตัวจะเร็วช้าจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันและอุณหภูมิในการสังเคราะห์ โดยฟิล์มจะแห้งตัวเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อสีและความเป็นกรดของเรซินที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น รวมถึงเวลาในการแห้งตัวของฟิล์ม พบว่าการใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (230°C) จะช่วยให้สารเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นในช่วงต้น 2-3 ชั่วโมงแรกเท่านั้น แต่ไม่ได้เป็นการเร่งให้สารเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นเพื่อให้ได้ความเป็นกรดตามต้องการ เพราะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ค่าความเป็นกรดตามต้องการนั้นคือที่เวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งให้ค่าความเป็นกรดใกล้เคียงกับการใช้อุณหภูมิต่ำ (210°C) เพียงแต่ช่วยให้ฟิล์มแห้งตัวได้ดีขึ้นเล็กน้อย แต่ข้อเสียคือ สีของเรซินจะเข้มขึ้นมาก ดังนั้นในการสังเคราะห์เพื่อการค้าควรใช้อุณหภูมิสูงมากเท่าที่จะทำได้โดยปราศจากการเกิดเจลระหว่างการสังเคราะห์ เพื่อให้ได้ฟิล์มที่แห้งตัวเร็ว ซึ่งในกระบวนการผลิตนั้นควรมีการควบคุมที่ดี โดยป้องกันแก๊สออกซิเจนจากภายนอกเข้าไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับพันธะคู่ในกรดไขมัน เพื่อลดความเข้มของสี

5.1.5 สมบัติของฟิล์มเคลือบ (Film properties)

5.1.5.1 ความแข็ง (Hardness)

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิธีแอลกอฮอล์ไอซิสในการสังเคราะห์อัลคิด เนื่องจากความแข็งของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับวิธีการในการสังเคราะห์ โดยวิธีแอลกอฮอล์ไอซิสนี้จะให้ฟิล์มที่มีความแข็งมากกว่าการเตรียมด้วยกระบวนการกรดไขมัน (Fatty acid process) [18]

หากพิจารณาในแง่ของสารตั้งต้นคือ กรดพทาสิกแอนไฮไดรด์ซึ่งมีโครงสร้างแบบวงแหวนที่จะช่วยให้ฟิล์มมีความแข็งแรง เรซินที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันทุกชนิดจะมีปริมาณของกรดที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งน่าจะทำให้ฟิล์มที่ได้มีความแข็งใกล้เคียงกัน แต่จากผลการทดลองดังรูปที่ 5.12 พบว่าความแข็งของฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกแล้วจะให้ฟิล์มที่มีความแข็งมากที่สุด อาจเนื่องมาจากกลุ่มไฮดรอกซีที่มีอยู่ในโครงสร้างของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออก ที่มีชื่อว่า กรดริซิโนลิก (Ricinoic acid) เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดพทาสิกแอนไฮไดรด์เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลุ่มไฮดรอกซีของเพนเตอริทอล (Pentaerythritol) กับกรดพทาสิกแอนไฮไดรด์ ทำให้เรซินที่ได้มีการเชื่อมโยงแบบตาข่ายที่มี

โครงสร้างซับซ้อนมากกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ ทำให้มีค่าความหนืดที่มากกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น นอกจากการผสมในโตรเซลลูโลสเพื่อให้ฟิล์มเคลือบมีความสามารถในการแห้งตัวได้เองแล้วนั้น ในโตรเซลลูโลสจะรวมตัวกับกลุ่มไฮดรอกซิลของกรดรีซินอลิติกได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากความมีขั้วของสารทั้งสอง [14] ทำให้มีแรงยึดเหนี่ยวที่มาก ฟิล์มที่ได้จึงมีความแข็งแรงมากกว่าฟิล์มที่ได้จากอัลคิเดเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดอื่นๆ [18]

สำหรับฟิล์มที่ได้จากน้ำมันชนิดอื่นๆ จะให้ค่าความแข็งที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากปริมาณกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน ทราบได้จากค่าความเป็นกรดหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (รูปที่ 5.1 และ 5.2) และน้ำมันทั้ง 4 ชนิดก็มีโครงสร้างใกล้เคียงกันคือ มีพันธะคู่แบบห่าง ดังนั้นโครงสร้างแบบตาข่ายของเรซินที่สังเคราะห์ได้จึงน่าจะใกล้เคียงกัน ส่งผลให้ค่าความแข็งที่ได้ใกล้เคียงกันนั่นเอง

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อความแข็งของฟิล์ม พบว่า ไม่มีความแตกต่าง เนื่องจากความแข็งเป็นผลมาจากโครงสร้างของวงแหวนดังที่กล่าวไว้ข้างต้น แต่ในกรณีนี้ปริมาณสารตั้งต้นของเรซินเท่ากัน โครงสร้างวงแหวนที่มีอยู่ในเรซินที่สังเคราะห์ได้จึงใกล้เคียงกัน ทำให้ความแข็งของเรซินสำหรับน้ำมันแต่ละชนิดไม่มีความแตกต่างกัน

หากเปรียบเทียบความแข็งของฟิล์มที่ได้จากอัลคิเดที่สังเคราะห์ขึ้นกับอัลคิเดเกรดการค้า (ER 311) พบว่าฟิล์มที่ได้จากอัลคิเดที่สังเคราะห์ขึ้นจะให้ความแข็งที่น้อยกว่าอัลคิเดเกรดการค้า อาจเนื่องมาจากอัลคิเดทางการค้ามีการใช้แอลกอฮอล์ผสม เช่นการใช้เพนตะอิทธิทอลแทนกลีเซอรอลบางส่วน ฟิล์มที่ได้จึงมีความแข็งที่เพิ่มขึ้น ทำให้มีความสามารถในการทนต่อการขีดขีดสูงขึ้น แต่ฟิล์มที่ได้จากอัลคิเดที่สังเคราะห์ขึ้นไม่ได้มีการใช้แอลกอฮอล์ผสม ทำให้มีความสามารถในการทนต่อการขีดขีดที่น้อยกว่านั่นเอง

5.1.5.2 ความสามารถในการทนน้ำ กรด และด่าง (Water, acid and alkali resistance)

จากตารางที่ 5.2 เมื่อพิจารณาความสามารถในการทนน้ำและกรด พบว่าฟิล์มจะทนน้ำและกรดได้ดีเยี่ยม คือ ฟิล์มไม่เสียหายและไม่หลุดลอกออกมา อาจเนื่องมาจากฟิล์มที่ได้เป็นฟิล์มผสมระหว่าง Short oil alkyd กับไนโตรเซลลูโลส อัตราส่วน 55:45 และจากสมบัติของไนโตรเซลลูโลสซึ่งทนต่อสารเคมีได้ดี จึงทำให้ฟิล์มที่ได้มีความสามารถในการทนน้ำและทนกรดที่ดีเยี่ยมนั่นเอง รวมทั้งความสามารถในการทนด่างที่ดีด้วย แต่จากผลการทดลองพบว่า ความสามารถในการทนด่างจะทนได้น้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรทนน้ำและกรด ทั้งนี้เนื่องจากสารเคลือบผิวประเภทอัลคิเดจะมีกรดที่หลงเหลืออยู่จากการสังเคราะห์ เมื่อฟิล์มสัมผัสกับด่างก็จะทำปฏิกิริยากับกรดที่เหลืออยู่ ฟิล์มจึงถูกทำลาย เมื่อพิจารณาความสามารถในการทนด่างจากตารางที่ 5.2 พบว่า Short oil alkyd (35% Oil length) กรณีที่ใช้น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกจะทนด่างได้น้อยกว่าการใช้

น้ำมันชนิดอื่นๆ อาจเนื่องมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ (จากตารางที่ 4.1) ส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของอัลคิได (เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากัน) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกมีค่าสูงกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ ตามไปด้วย จากปริมาณกรดที่เหลืออยู่มากเมื่อนำไปทดสอบกับสารละลายต่าง ทำให้ฟิล์มมีความสามารถในการทนด่างน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ

หากเปรียบเทียบความสามารถในการทนด่างของฟิล์มจากอัลคิไดที่สังเคราะห์ขึ้นกับอัลคิไดเกรดการค้า (ER 303) ซึ่งมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 7.05 พบว่า ฟิล์มที่ได้จากอัลคิไดที่สังเคราะห์ขึ้น จะให้ความสามารถในการทนด่างที่ดีกว่าอัลคิไดทางการค้า เนื่องจากอัลคิไดที่สังเคราะห์ขึ้นจากน้ำมันทุกชนิดยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก มีค่าความเป็นกรดที่น้อยกว่า (จากรูปที่ 5.1 และ 5.2) ทำให้มีความสามารถในการทนด่างที่ดีกว่า ส่วนในกรณีของฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิ 210°C และ 230°C ให้ค่าความเป็นกรด 6.39 และ 6.29 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับทางการค้า ทำให้ความสามารถในการทนด่างมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.5.3 ความสามารถในการยึดเกาะ (Adhesion)

จากตารางที่ 5.2 เมื่อพิจารณาความสามารถในการยึดเกาะของฟิล์มบนแผ่นเหล็ก พบว่าฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันชนิดต่างๆ ให้การยึดเกาะที่ดีเหมือนกันคือ ฟิล์มไม่เกิดหลุดออกจากแผ่นเหล็ก แสดงว่าสารเคลือบผิวประเภทอัลคิไดจะให้การยึดเกาะที่ดีเมื่อนำไปใช้กับงานที่เป็นเหล็ก โดยชนิดของน้ำมันและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อความสามารถในการยึดเกาะ

5.1.5.4 ความมันเงา (Gloss)

จากตารางที่ 5.2 เมื่อพิจารณาความมันเงาของฟิล์มจาก Short oil alkyd ผสมกับไนโตรเซลลูโลส อัตราส่วน 55:45 พบว่า ฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ รวมทั้งอัลคิไดเกรดการค้า จะให้ค่าความมันเงาอยู่ในช่วง 102.2 - 103.2 ซึ่งถือได้ว่าไม่มีความแตกต่าง แสดงว่าความมันเงาของฟิล์มไม่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันหรือกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมัน

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อความมันเงาของฟิล์ม พบว่าการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ (230°C) ให้ความมันเงาที่ใกล้เคียงกันมากกับการใช้อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ (210°C) แสดงว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อความมันเงาเช่นเดียวกับชนิดของน้ำมันสำหรับ Short oil alkyd

5.1.6 สรุป

จากที่กล่าวมาทั้งหมดอาจสรุปได้ว่า เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงและให้ค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นสำหรับน้ำมันทุกชนิด โดยสีของเรซินจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน สีของเรซินโดยการใช้ น้ำมันข้าวโพดจะให้สีอ่อนที่สุดและน้ำมันถั่วเหลืองให้สีเข้มที่สุด เพราะความเหลืองของเรซินและฟิล์มจะขึ้นกับปริมาณของกรดคลิโนลินิกที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพบว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อความเข้มสีของเรซิน ซึ่งสามารถลดความเข้มสีได้โดยจุ่มท่อแก๊สในโตรเจนลงในสารละลาย

การใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกซึ่งมีกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่มากกว่าน้ำมันชนิดอื่น รวมทั้งมีกลุ่มไฮดรอกซีจากกรดไขมันที่ชื่อว่า ริซิโนลิก และมีพันธะคู่สลับเดี่ยวอีกด้วย ทำให้ได้เรซินที่มีค่าความเป็นกรดและความหนืดสูง และเมื่อนำ Short oil alkyd จากการใช้ น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกผสมกับไนโตรเซลลูโลส ในอัตราส่วน 55:45 พบว่า ฟิล์มแห้งตัวเร็วและแข็งกว่าการใช้ น้ำมันชนิดอื่นๆอย่างชัดเจน แต่ฟิล์มมีความสามารถในการทนต่างได้น้อยกว่าการใช้ น้ำมันชนิดอื่นๆ การใช้ น้ำมันทุกชนิดในการสังเคราะห์ Short oil alkyd (35% Oil length) และเมื่อนำไปผสมกับไนโตรเซลลูโลส ในอัตราส่วน 55:45 จะให้ฟิล์มที่มีความสามารถในการทนน้ำและกรดที่ดีเยี่ยม มีความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงาและความแข็งที่ใกล้เคียงกัน โดยชนิดของน้ำมันไม่มีผลต่อความสามารถในการทนน้ำ ทนกรด ทนด่าง ความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงาและความแข็งของฟิล์ม (ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะทนต่างได้น้อย ดังที่กล่าวข้างต้น)

การใช้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้น จะช่วยให้สารเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นในช่วง 2-3 ชั่วโมงแรกเท่านั้นและส่งผลให้สีของเรซินเข้มขึ้น แต่ช่วยให้แห้งตัวได้ดีขึ้นเล็กน้อย ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อความสามารถในการทนน้ำ ทนกรด ทนด่าง ความสามารถในการติดแน่น ความมันเงาและความแข็งของฟิล์ม

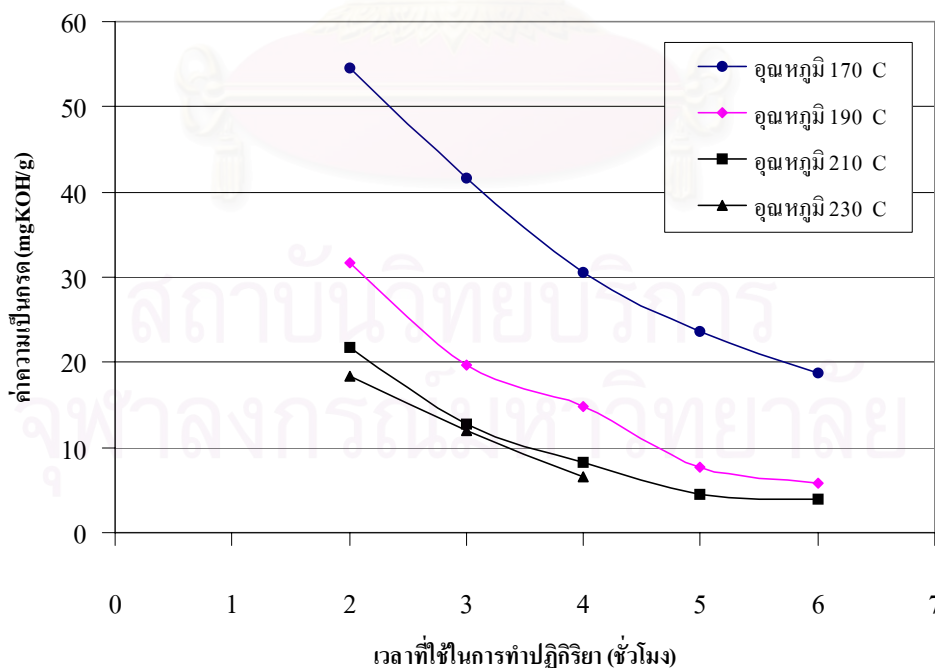
จากตารางที่ 5.4 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของ Short oil alkyd (35% Oil length) ที่สังเคราะห์ได้กับมาตรฐานอุตสาหกรรม พบว่าปริมาณน้ำมันและปริมาณกรดผ่านเกณฑ์ คือ น้ำมันมีปริมาณมากกว่า 32% กรดมีปริมาณมากกว่า 38% ซึ่งถือว่าผ่านมอก. ส่วนค่าความเป็นกรดของเรซินที่สังเคราะห์ได้ผ่านมอก.เช่นกัน คือมีค่าความเป็นกรดน้อยกว่า 10 สำหรับน้ำมันทุกชนิด ความหนืดไม่สามารถเปรียบเทียบกับมอก.ได้ เนื่องจากเจือจางเรซินที่สังเคราะห์ได้ให้มีปริมาณของแข็ง (nonvolatile) เท่ากับ 70 เพื่อให้มีค่าปริมาณของแข็งเท่ากับอัลคิเดกรดการค้าและพบว่าความหนืดที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ความเข้มสีของเรซินพบว่าการใช้น้ำมันรำข้าวและน้ำมันถั่วเหลืองจะให้สีที่เข้มและไม่ผ่านมอก. โดยสามารถลดความเข้มสีโดยการจุ่มท่อแก๊สในโตรเจนลงในสารละลาย ทำให้สีของเรซินที่ได้ผ่านเกณฑ์มอก. สำหรับเวลาการแห้งตัวมอก. ไม่ได้กำหนดไว้ จึง

ทำการเปรียบเทียบการแห้งตัวของฟิล์มที่ได้กับฟิล์มที่ได้จากอัลคิเดกรดการคั่ว โดยการผสม Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้รวมทั้งอัลคิเดกรดการคั่วกับไนโตรเซลลูโลส อัตราส่วน 55:45 พบว่าฟิล์มที่สังเคราะห์ได้แห้งตัวช้ากว่าเล็กน้อย ยกเว้นน้ำมันรำข้าว แต่ถือว่าใช้เวลาไม่แตกต่างกันในการนำไปใช้งาน

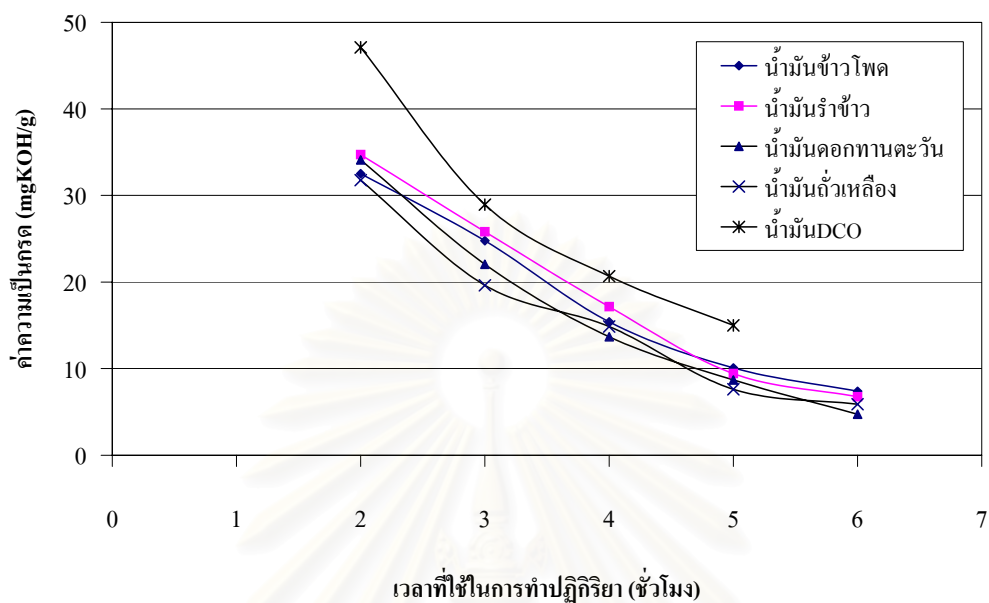
ในการนำไปใช้งานต้องคำนึงถึงสมบัติของฟิล์มได้แก่ ความแข็ง ความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงา ความสามารถในการทนน้ำ กรดและด่าง โดยน้ำมัน 4 ชนิด คือน้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง จะให้ค่าที่ใกล้เคียงกันทั้งหมด ซึ่งสามารถเลือกใช้น้ำมันชนิดใดแทนซึ่งกันและกันได้ แต่หากต้องการชิ้นงานที่มีความใส (เหลืองอ่อน) ควรเลือกใช้น้ำมันข้าวโพดหรือน้ำมันดอกทานตะวันเนื่องจากเรซินมีสีเหลืองอ่อน ส่วนชิ้นงานที่ไม่ได้คำนึงถึงความเหลืองของฟิล์มอาจเลือกใช้น้ำมันรำข้าวหรือน้ำมันถั่วเหลือง แต่การใช้น้ำมันรำข้าวจะให้ฟิล์มที่แห้งตัวที่ช้ากว่าน้ำมันถั่วเหลือง การใช้น้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกเหมาะสำหรับต้องการฟิล์มที่แห้งตัวเร็ว มีความแข็งแรง

อนึ่งสมบัติของฟิล์มนั้นยังขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งแห้งและสัดส่วนระหว่างเรซินกับตัวเร่งแห้งที่เลือกใช้อีกด้วย

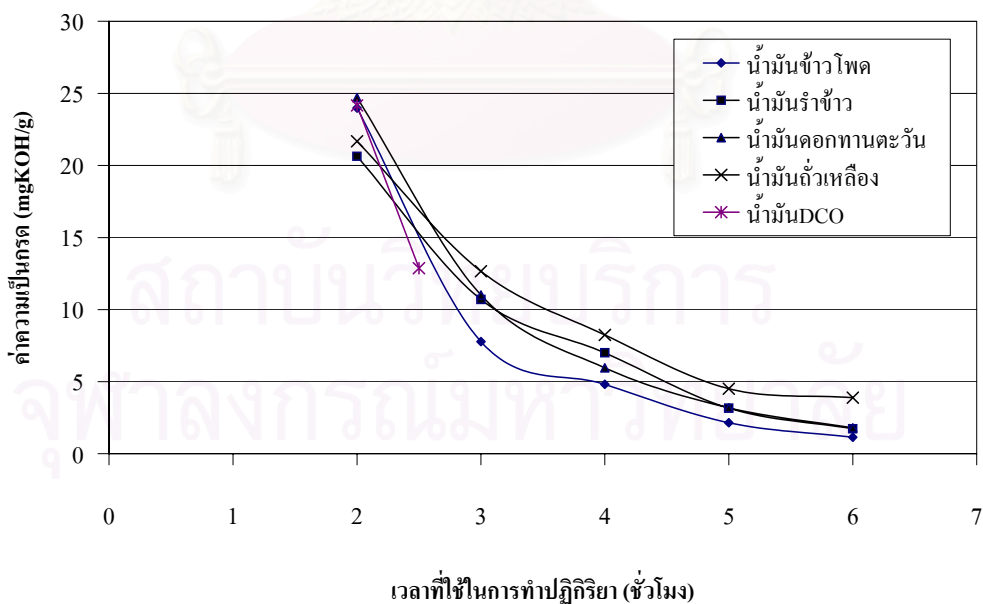
5.2 Medium oil alkyd (50%Oil length)



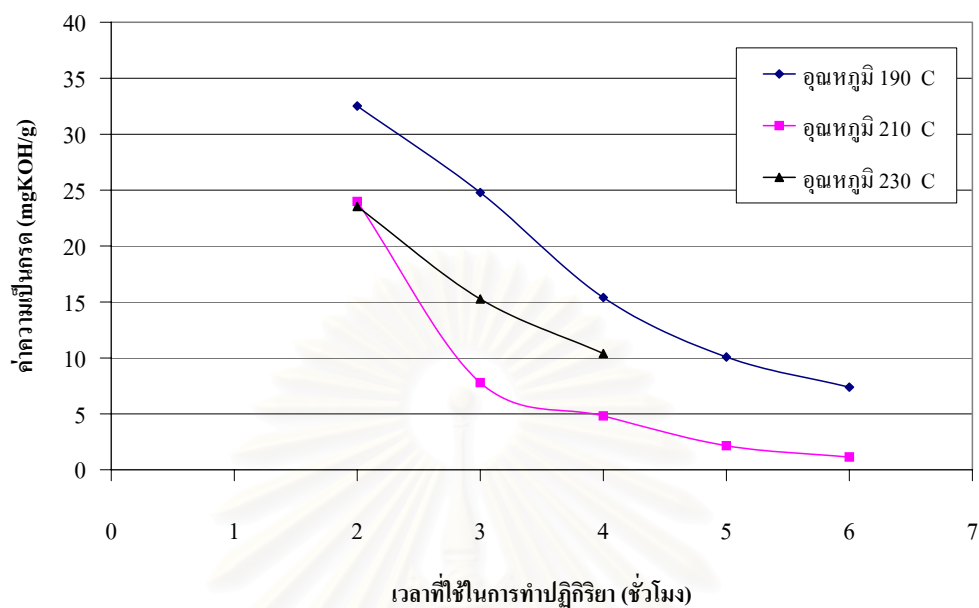
รูปที่ 5.13 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ



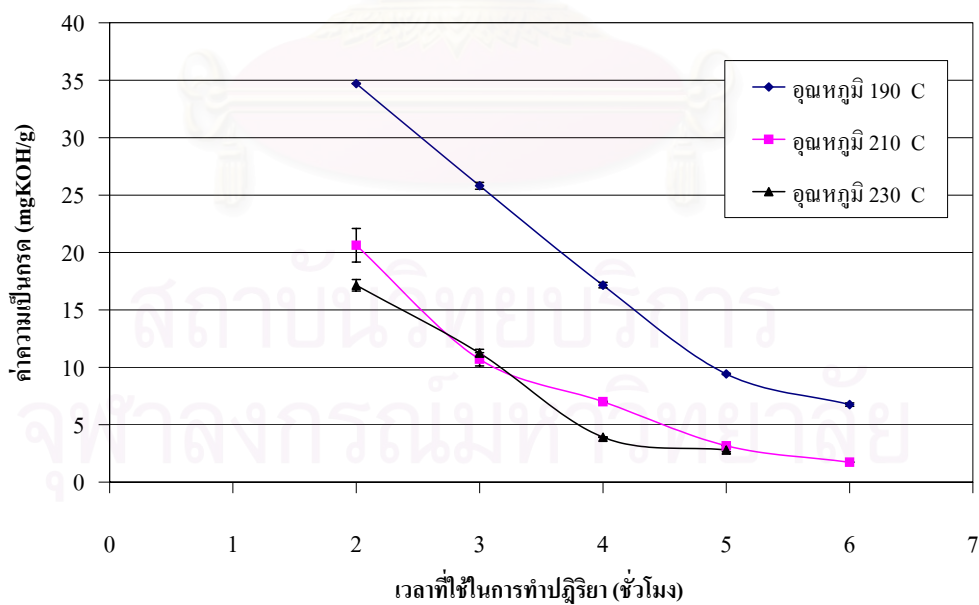
รูปที่ 5.14 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 190°C



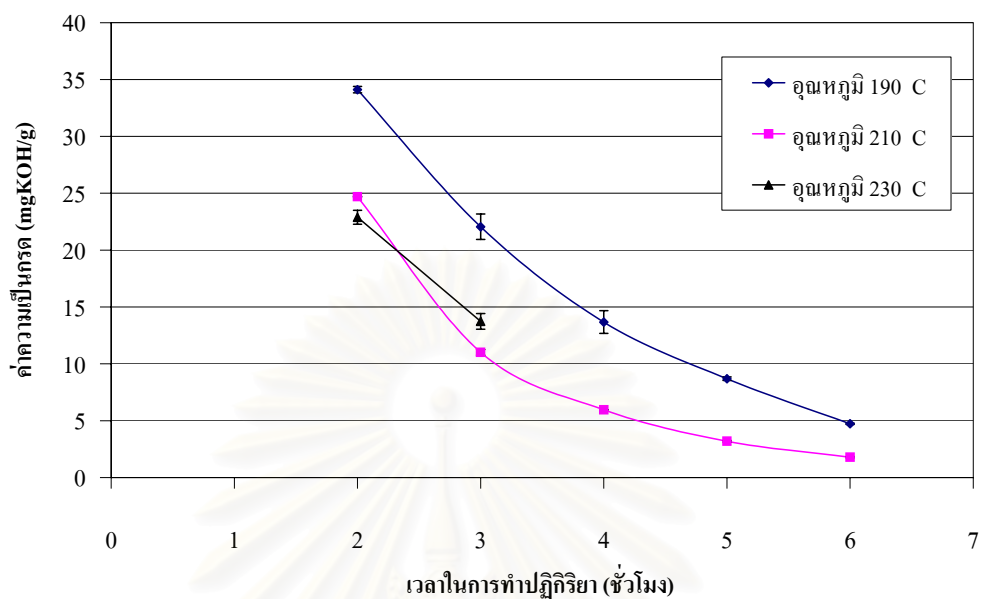
รูปที่ 5.15 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C



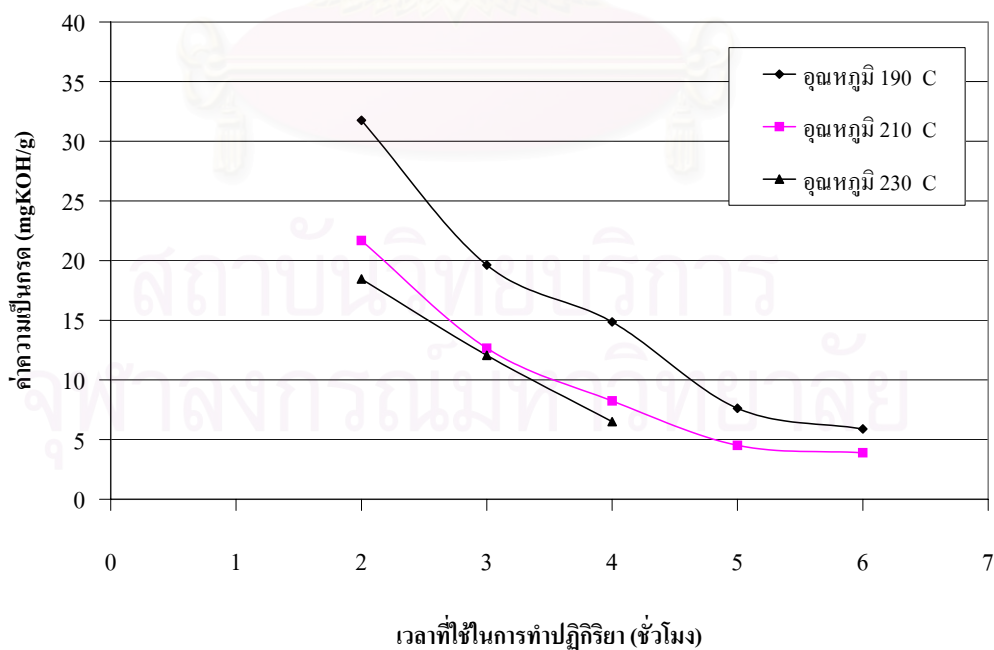
รูปที่ 5.16 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ



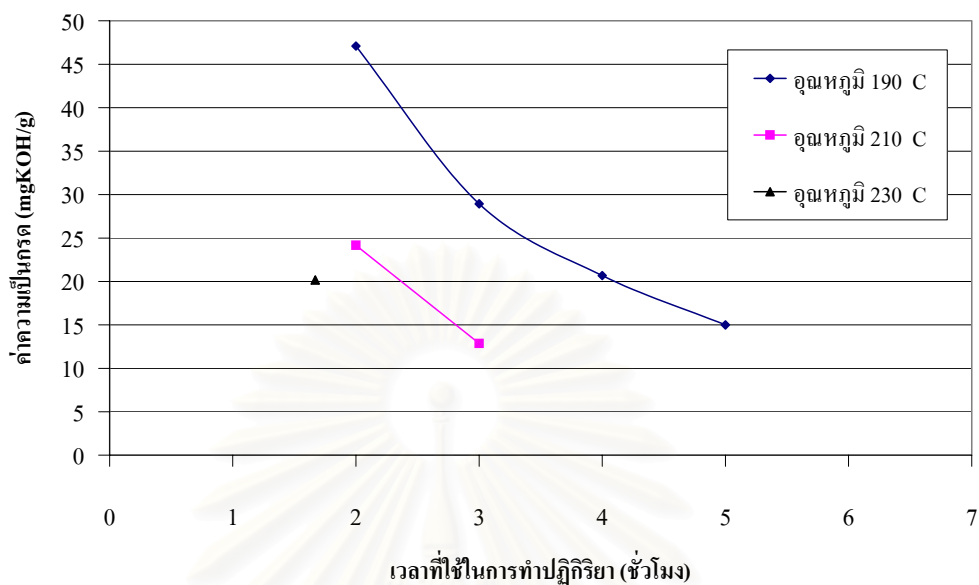
รูปที่ 5.17 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ



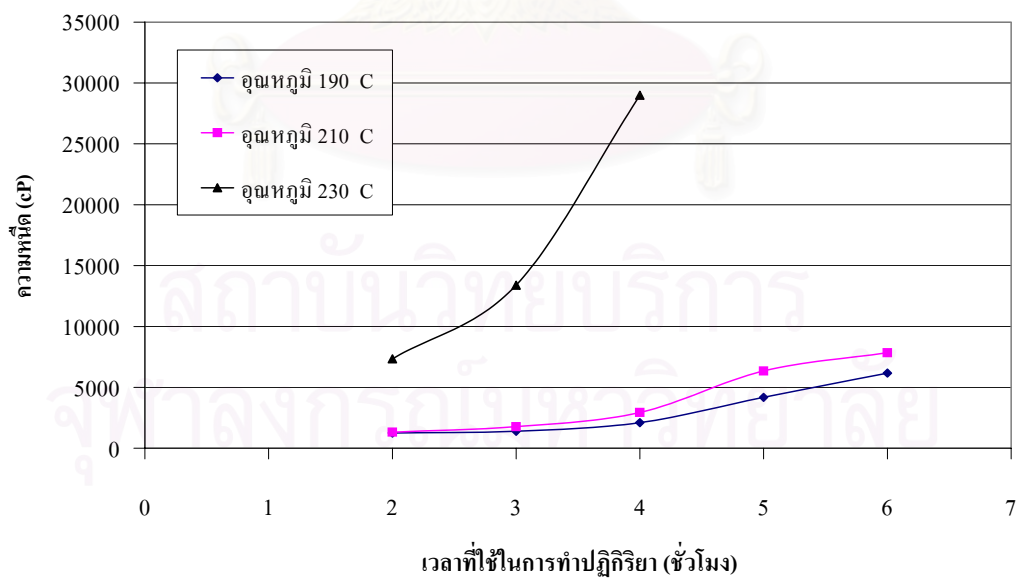
รูปที่ 5.18 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่าง



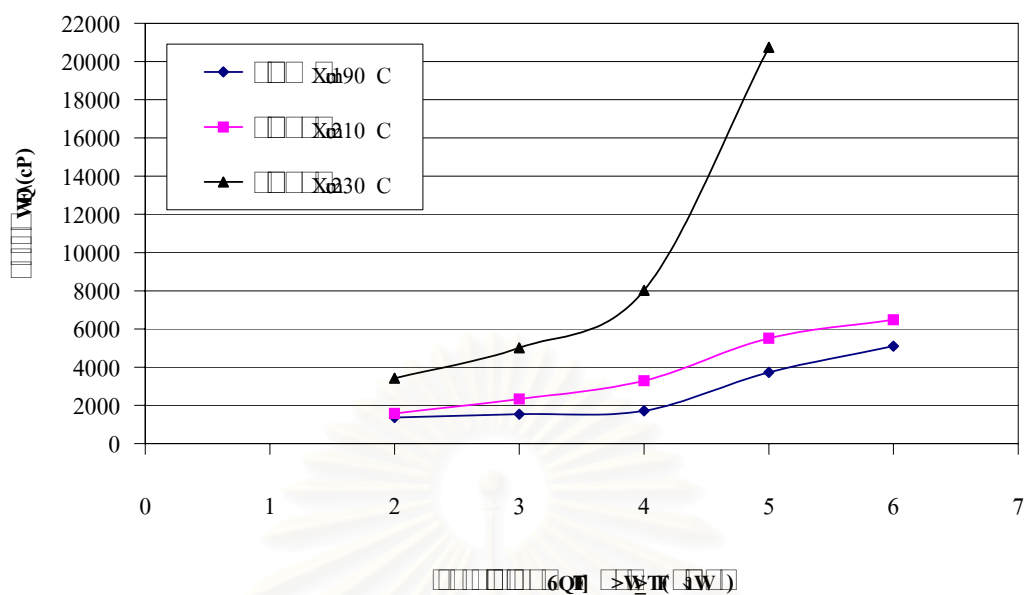
รูปที่ 5.19 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ



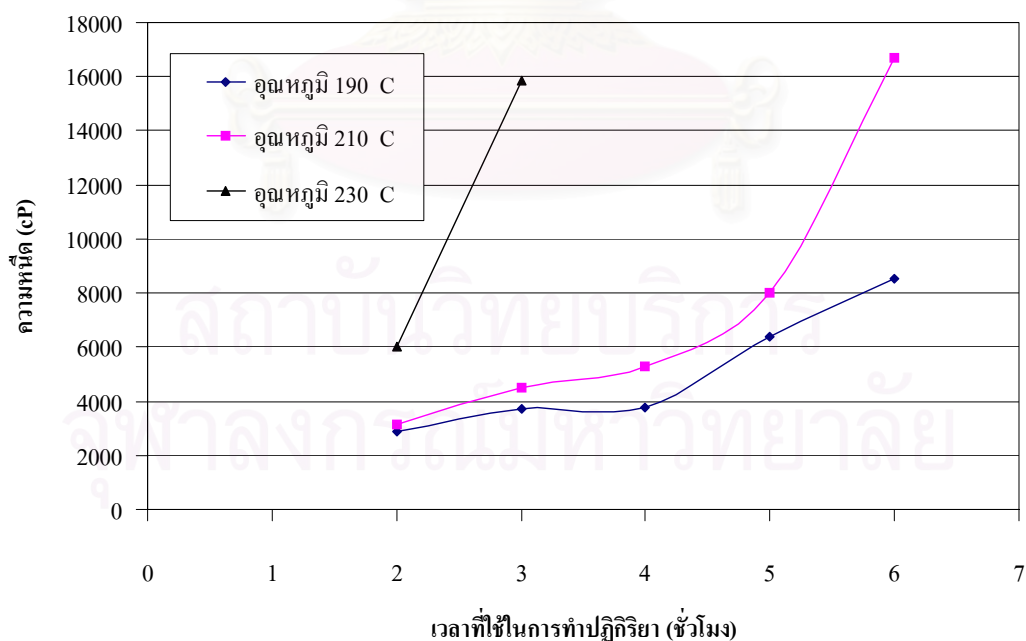
รูปที่ 5.20 กราฟแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่จัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ



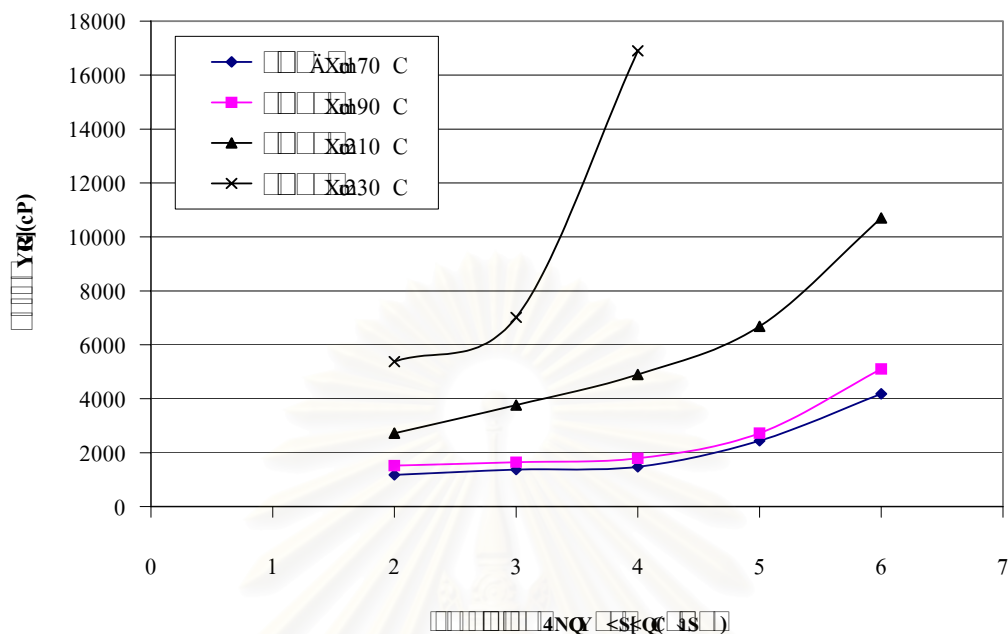
รูปที่ 5.21 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันข้าวโพด ณ อุณหภูมิต่างๆ



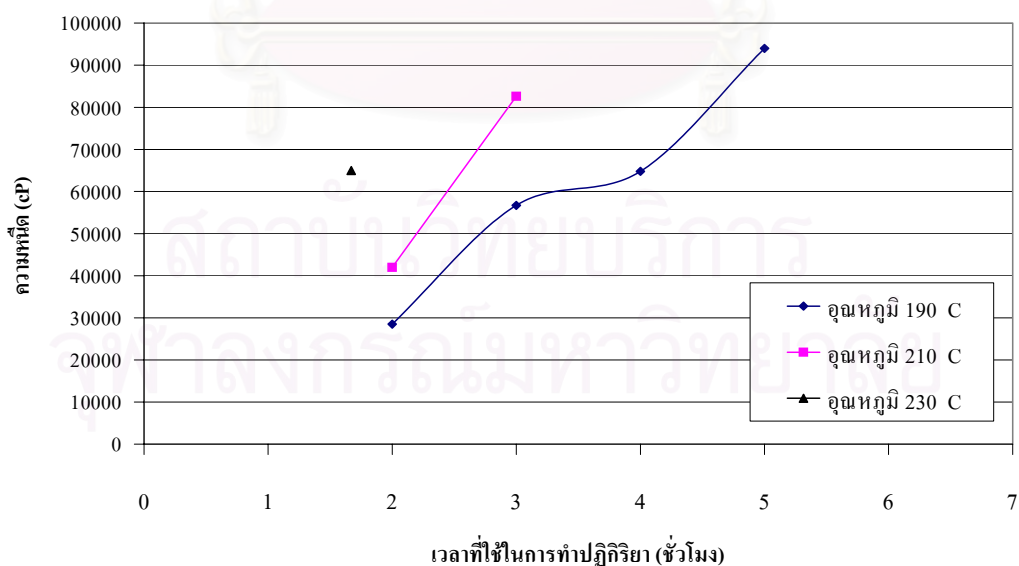
รูปที่ 5.22 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าว ณ อุณหภูมิต่างๆ



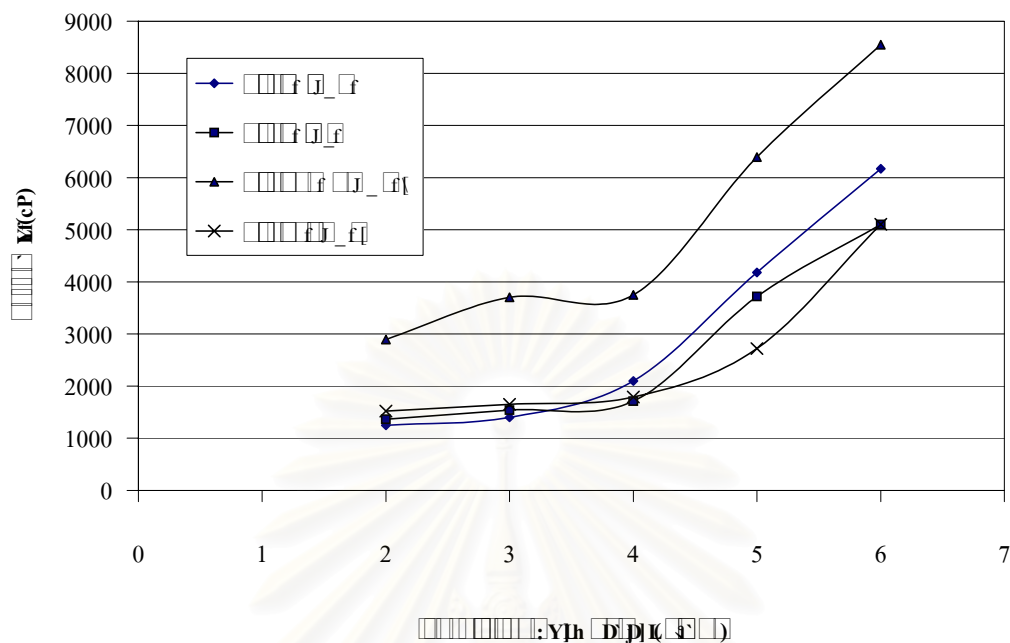
รูปที่ 5.23 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันดอกทานตะวัน ณ อุณหภูมิต่างๆ



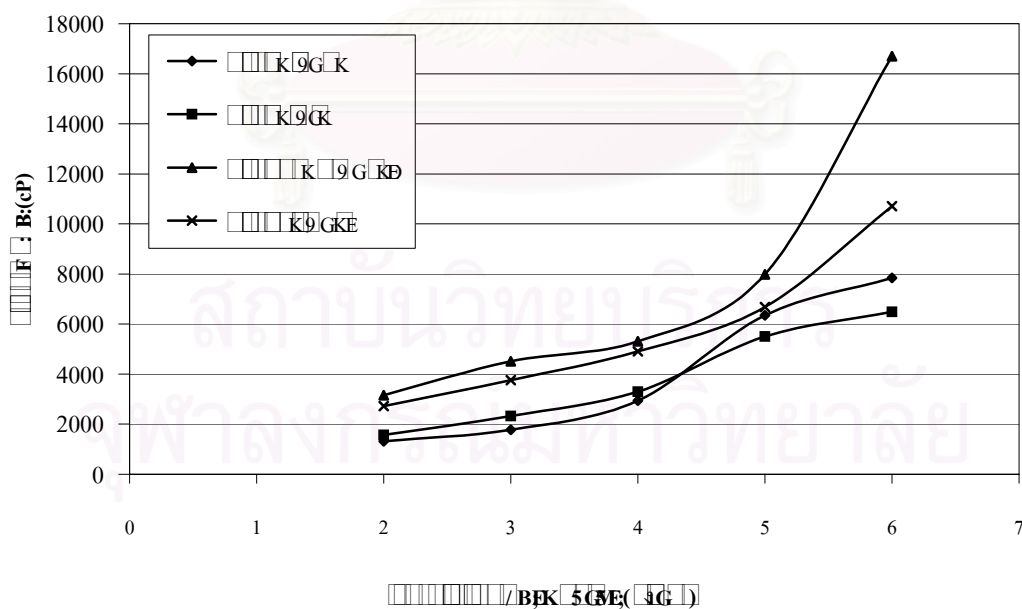
รูปที่ 5.24 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลือง ณ อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5.25 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกแล้ว ณ อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5.26 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd (60 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 190°C



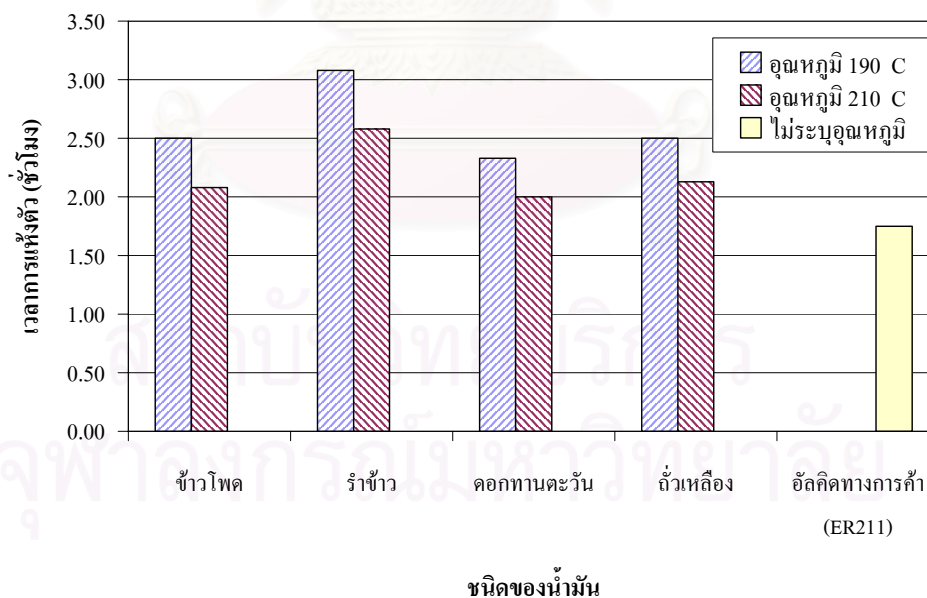
รูปที่ 5.27 กราฟแสดงค่าความหนืดของ Medium oil alkyd (60 % non-volatile) ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ ณ อุณหภูมิ 210°C

ตารางที่ 5.5 แสดงสีของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

ชนิดของน้ำมัน	สีของเรซินชนิดต่างๆ ที่สังเคราะห์ ณ	
	อุณหภูมิ 190°C	อุณหภูมิ 210°C
น้ำมันข้าวโพด	3-4	3-5
น้ำมันรำข้าว	6-7	8-10
น้ำมันดอกทานตะวัน	3-4	3-4
น้ำมันถั่วเหลือง	3-4	5-7
อัลคิดทางการค้า ER211 (50%oil length) น้ำมันถั่วเหลือง	2-3*	
มอก.	7 Max**	

หมายเหตุ * ค่าสี 2-3 หมายถึง ความเข้มสีของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวัดด้วย Gardner color (ไม่ทราบอุณหภูมิสังเคราะห์)

** มาตรฐานอุตสาหกรรม (ไม่ระบุอุณหภูมิสังเคราะห์)



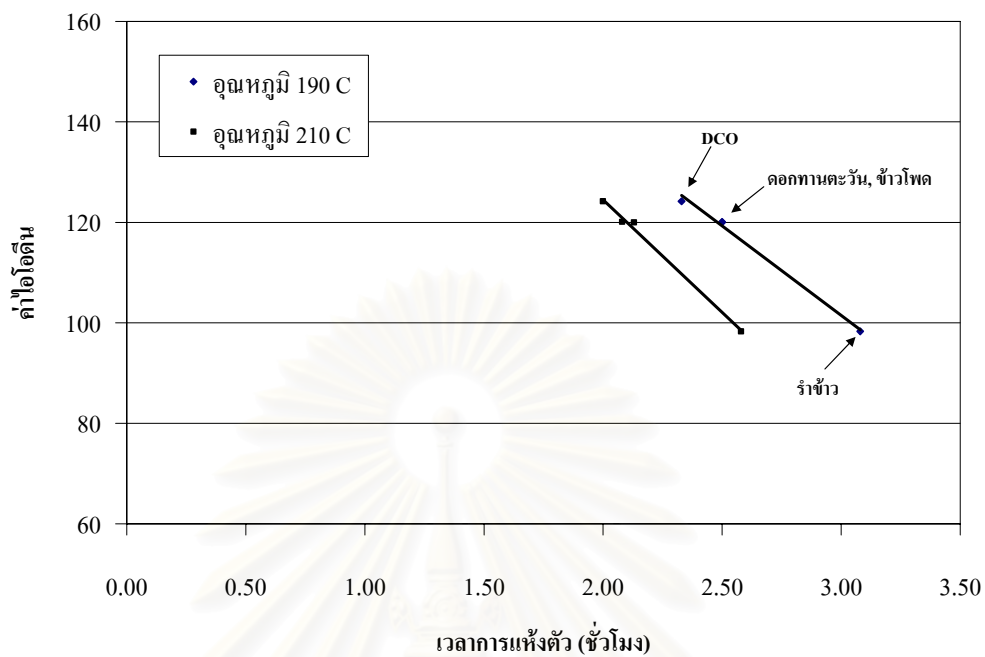
รูปที่ 5.28 กราฟแสดงเวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 5.6 แสดงสมบัติของฟิล์มที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

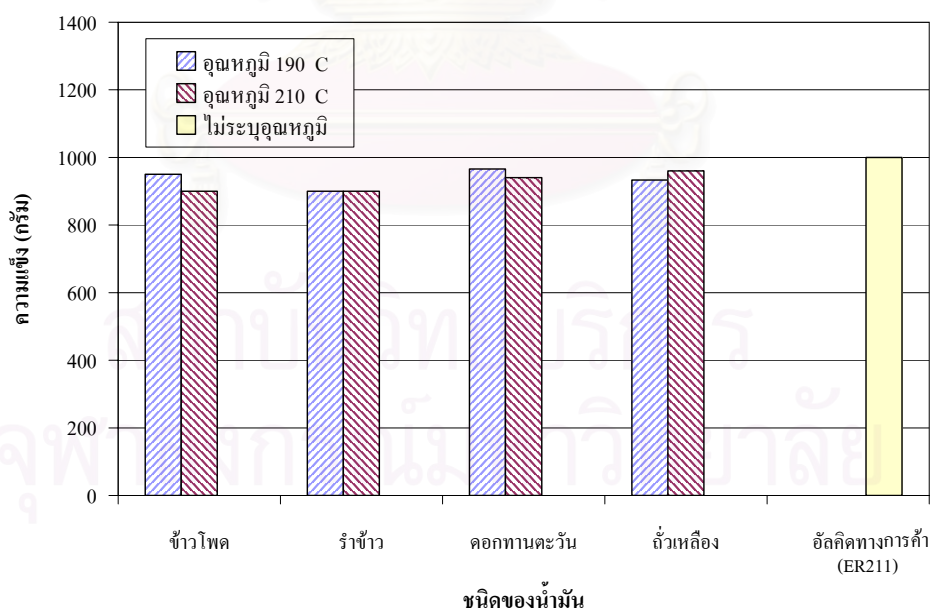
ชนิดของน้ำมัน	ทนน้ำ ¹		ทนกรด ²		ทนด่าง ³ (นาที)		การยึดติด ⁴		ความมันเงา ⁵	
	190°C	210°C	190°C	210°C	190°C	210°C	190°C	210°C	190°C	210°C
น้ำมันข้าวโพด	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	พอใช้	พอใช้	6-8	10-12	5B	5B	85.7	100.5
น้ำมันรำข้าว	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	พอใช้	พอใช้	6-8	10-12	5B	5B	96.6	99.3
น้ำมันดอกทานตะวัน	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	พอใช้	พอใช้	7-9	10-12	5B	5B	93.8	101.1
น้ำมันถั่วเหลือง	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	พอใช้	พอใช้	7-9	10-11	5B	5B	94.4	98.8
อัลคิดทางการค้า ER 211 (50% Oil length) น้ำมันถั่วเหลือง	ดีเยี่ยม		พอใช้		6-8		5B		102.2	

หมายเหตุ

- 1 : การทดสอบด้วยน้ำกลั่น เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 2 : การทดสอบด้วย H_2SO_4 5% (W/W) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3 : การทดสอบด้วย NaOH 5% (W/W) เป็นเวลา 15 นาที
- 4 : เวลาที่ฟิล์มสามารถคงสภาพอยู่ได้ในสารละลายต่าง หลังจากนั้นฟิล์มจะถูกทำลายหลุดล่อนออกมา
ดีเยี่ยม หมายถึง ฟิล์มไม่ถูกทำลายพื้นผิวและไม่หลุดล่อนออกจากวัสดุที่ยึดเกาะ
พอใช้ หมายถึง ฟิล์มไม่ถูกทำลายจนเสียสภาพ แต่แผ่นทดสอบถูกทำลายเล็กน้อย



รูปที่ 5.29 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าไอโอดีนกับเวลาการแห้งตัวของฟิล์มจาก Medium oil alkyd



รูปที่ 5.30 กราฟแสดงความสามารถในการทนทานการขีดขูดขีดของฟิล์มเคลือบที่ได้จาก Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 5.7 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์ต่อสีและความขุ่นของเรซิน
สำหรับ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพด
ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 6 ชั่วโมง

ชนิดของน้ำมัน	การทดลองครั้งที่	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (% ของน้ำหนักน้ำมัน)	อุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนแอลกอฮอล์ไลซิส	ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	ความหนืด (เซนติพอยส์)	สีของเรซิน (Gardner)	ความขุ่นของเรซิน ²
ถั่วเหลือง	1	0.030	210°C	3.89	10700	5-7	**
	2	0.015	210°C	2.95	9850	5-7	**
	3	0.015	210°C	3.20	11000	4-6 ¹	**
	4	0.015	230°C	3.15	9950	5-6 ¹	*
	5	0.030	230°C	3.42	10200	5-6 ¹	*
ข้าวโพด	6	0.030	210°C	1.14	7850	3-5	**
	7	0.015	210°C	1.71	8270	3-4 ¹	**

หมายเหตุ 1 คือ ลดอุณหภูมิสารละลายมอนอกลิเซอไรด์ก่อนการเติมกรดและขุ่นต่อเกิดขึ้นในโตรเจนลงสารละลาย

2 คือ ลำดับความขุ่นของเรซิน * ขุ่นน้อยมาก ** ขุ่นเล็กน้อย

ตารางที่ 5.8 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆสำหรับ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันชนิดต่างๆ
ณ อุณหภูมิ 210°C เวลา 6 ชั่วโมง กับค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม

Type of Oils	Oil (%)	PA (%)	Specification				
			Acid value (mgKOH/g)	Viscosity (cP)	Color (Gardner)	%NVM	Drying Time (Hr:min)
มอก.	45-55	30-36	5-12	2270 - 38800	<10	60 ± 1	<5:00
เกรดการค้า (ER211)	50	34	7.70	6675	2-3	60	1:45
น้ำมันข้าวโพด	50	33.3	1.14	7850	3-5	60	2:05
น้ำมันรำข้าว	50	33.5	1.73	6485	8-10	60	2:35
น้ำมันทานตะวัน	50	33.3	1.79	16700	3-4	60	2:00
น้ำมันถั่วเหลือง	50	33.3	3.89	10700	5-7	60	2:08

5.2.1 ผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และชนิดของน้ำมันต่อค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซิน (Effects of synthesis temperature and types of oil on the acid values of alkyd resin)

สำหรับการสังเคราะห์ Medium oil alkyd (50% Oil length) ได้ทำการศึกษาหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โดยเลือกใช้น้ำมันถั่วเหลือง (รูปที่ 5.13) พบว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ (170°C) จะทำให้ค่าความเป็นกรดของเรซินลดลงช้า ทำให้ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์สำหรับการใช้อุณหภูมิสูง (230°C) จะทำให้สารทำปฏิกิริยากันอย่างรวดเร็วและทำให้เรซินที่สังเคราะห์เกิดเป็นเจลขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์เกินกว่า 4 ชั่วโมง ดังนั้นในการสังเคราะห์ Medium oil alkyd จึงเลือกใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 190°C , 210°C และ 230°C

เมื่อพิจารณา จากรูปที่ 5.14-5.15 ซึ่งแสดงค่าความเป็นกรดของ Medium oil alkyd พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรดลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์กับมอนอกลิเซอไรด์ เช่นเดียวกับ Short oil alkyd (35% Oil length) นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จาก 190°C เป็น 210°C จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเร็วขึ้น กล่าวคือ ความเป็นกรดเมื่อเวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน จะให้ค่าความเป็นกรดที่ต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเทียบกับในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length)

สำหรับอัลคิเดที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก จะให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ ในกรณีที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำคือ 190°C (รูปที่ 5.14) เนื่องจากมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง หรืออาจเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเพนตะอริทอลเพิ่มขึ้น รวมทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างมอนอกลิเซอไรด์ด้วยตัวเอง ทำให้เหลือกรดในปริมาณมากกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ เช่นเดียวกับในกรณีของ Short oil alkyd ในกรณีนี้การใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกสามารถทำปฏิกิริยาได้เพียง 5 ชั่วโมงก็จะเกิดเป็นเจลขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 210°C (รูปที่ 5.15) จะสามารถทำปฏิกิริยาได้เพียง 2.5 ชั่วโมง เรซินก็เกิดเป็นเจลขึ้น แต่ Short oil alkyd (35% Oil length) ที่ใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เมื่อทำปฏิกิริยาไป 5 ชั่วโมง ยังคงสภาพเป็นเรซินอยู่ได้ ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเพนตะอริทอลที่สูงกว่ากลีเซอรอลนั่นเอง นอกจากนี้หมู่ไฮดรอกซีที่อยู่ในโมเลกุลของกรดริซิโนลิกยังช่วยให้การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เร็วขึ้น รวมทั้งการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วอีกด้วย ดังนั้นจึงทำให้การสังเคราะห์อัลคิเดที่อุณหภูมิ 210°C เกิดเป็นเจลได้เร็วขึ้น จากค่าความเป็นกรดที่ได้ ณ จุดที่เรซินเกิดเป็นเจลให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า 10 ซึ่งคาดคะเนได้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกไม่เหมาะสมที่จะนำไปผลิตเป็น Medium oil alkyd (50% Oil length) ในกรณีที่ใช้อัลกอฮอล์เพียงชนิดเดียวคือ เพนตะอริทอลเป็นสารตั้งต้น

จากรูปที่ 5.16-5.20 เมื่อเปรียบเทียบค่าความเป็นกรดของอัลคิเดเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 190°C เป็น 210°C และ 230°C โดยรวมพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เรซินจะช่วยเพิ่มความสามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้อย่างชัดเจนกว่าในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) โดยการเพิ่มอุณหภูมิจาก 190°C เป็น 210°C ความแตกต่างของค่าความเป็นกรดจะเห็นอย่างชัดเจนตลอดช่วงการทดลอง ทั้งนี้เป็นผลจากชนิดของแอลกอฮอล์ที่เลือกใช้ต่างกัน โดยค่าความเป็นกรดที่อุณหภูมิ 210°C และ 230°C จะให้ค่าความเป็นกรดที่ใกล้เคียงกัน โดยที่อุณหภูมิ 230°C ควรจะให้ค่าความเป็นกรดที่ต่ำกว่า แต่จากใช้น้ำมันบางชนิด เช่น น้ำมันข้าวโพด (รูปที่ 5.16) จะให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงมาก อาจทำให้มอนอกลิเซอไรด์เกิดการเชื่อมโยงซึ่งกันและกัน นอกเหนือจากการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างมอนอกลิเซอไรด์กับกรดพทาสิกแอนไฮไดรด์ ทำให้กรดเหลืออยู่ในปริมาณมาก ค่าความเป็นกรดที่ได้จึงสูงกว่าการใช้อุณหภูมิ 210°C และการใช้อุณหภูมิที่สูงมาก (230°C) จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดของเรซินไม่สามารถควบคุมได้ เกิดเป็นเจลขึ้น โดยเกิดเป็นเจลช้าเร็วต่างกันเพราะองค์ประกอบของน้ำมันแต่ละชนิดแตกต่างกัน จึงอาจสรุปได้ว่า อุณหภูมิ 230°C เป็นอุณหภูมิที่ไม่เหมาะสมในการสังเคราะห์ Medium oil alkyd (50% Oil length) ในกรณีที่ใช้แอลกอฮอล์เพียงชนิดเดียวคือ เพนตะอริทอล

จากมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) กำหนดให้ Medium oil alkyd มีค่าความเป็นกรดระหว่าง 5-12 โดยตัวอย่างอัลคิเดเรซิน ER211 (50% Oil length) มีค่าความเป็นกรด 7.70 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันทุกชนิด ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เมื่อพิจารณาค่าความเป็นกรดที่เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 190°C และ 210°C จะให้ค่าความเป็นกรดในช่วง 5.89-7.38 และในช่วง 1.14-3.89 ตามลำดับ ซึ่งถือว่าผ่านเกณฑ์มอก. แต่เมื่อพิจารณาค่าความเป็นกรดเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5 ชั่วโมงจะให้ค่าความเป็นกรดในช่วง 7.62-10.08 และในช่วง 2.15-4.51 เมื่อสังเคราะห์อุณหภูมิ 190°C และ 210°C ตามลำดับ ซึ่งถือว่าผ่านเกณฑ์มอก. เช่นกัน ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาควรจะต้องพิจารณาค่าความหนืดของเรซินด้วยจึงจะสามารถสรุปได้ว่าควรใช้เวลาเท่าใดในการสังเคราะห์

5.2.2 ความหนืด (Viscosity)

จากรูปที่ 5.21-5.25 แสดงค่าความหนืดของเรซินที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆที่อุณหภูมิ 190°C, 210°C และ 230°C พบว่าการเปลี่ยนความหนืดจะตรงข้ามกับค่าความเป็นกรด คือ

เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นสำหรับน้ำมันทุกชนิดและทุกอุณหภูมิ เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มอนอกลิเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์เกิดการเชื่อมโยงที่มากขึ้นทำให้เรซินที่ได้มีความหนืดสูงขึ้น โดยการใช้อุณหภูมิสูง (230 °C) สำหรับน้ำมันทุกชนิดจะเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ความหนืดของเรซินเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C และ 210°C) การเชื่อมโยงกันอย่างรวดเร็วทำให้ไม่สามารถควบคุมความหนืดได้ จนกระทั่ง ณ เวลาหนึ่งจะเกิดเป็นเจลขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งอัลคิไดชนิดที่ใช้ น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (รูปที่ 5.25) จะให้ค่าความหนืดที่สูงกว่าการใช้ น้ำมันชนิดอื่นๆ มาก และเมื่อเปรียบเทียบกับค่าความหนืดกับ Short oil alkyd (35% Oil length) ณ สภาวะเวลาและอุณหภูมิเดียวกัน (รูปที่ 5.8-5.9) พบว่า Medium oil alkyd ที่ใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกจะให้ค่าความหนืดที่สูงกว่ามาก ทั้งนี้เนื่องจากกรดคลิโนลินิกที่มีพันธะคู่สลับเดี่ยวที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมัน (น้ำมันชนิดอื่นๆเป็นกรดคลิโนลินิกที่มีพันธะคู่แบบห่าง) หมู่ไฮดรอกซีที่อยู่ในโมเลกุลของกรดริซิโนลินิก รวมทั้งการใช้เพนตะอิริททอลที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาที่ดีกว่ากลีเซอรอล จากมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) กำหนดให้อัลคิไดชนิดนี้มีค่าความหนืดอยู่ระหว่าง 2270-38800 เซนติพอยส์ และจากตัวอย่างสำหรับ Medium oil alkyd (50% Oil length, 60% non-volatile) เกรดการค้ามีความหนืด 6675 เซนติพอยส์ เมื่อเปรียบเทียบกับความหนืดของอัลคิไดที่สังเคราะห์ได้ (50% Oil length, 60% non-volatile) (รูปที่ 5.26-5.27) พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 5 และ 6 ชั่วโมง ทั้งที่อุณหภูมิ 190°C และ 210°C ให้ความหนืดที่อยู่ในเกณฑ์ มอก. และหากพิจารณาค่าความเป็นกรดรวมด้วย ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 และ 6 ชั่วโมง จะให้ค่าความเป็นกรดที่อยู่ในเกณฑ์เช่นกัน ดังนั้นในการผลิต Medium oil alkyd ควรใช้ช่วงเวลา 5-6 ชั่วโมง และช่วงอุณหภูมิ 190°C ถึง 210°C ในกรณีที่ใช้แอลกอฮอล์ชนิดเดียว คือ เพนตะอิริททอลเป็นสารตั้งต้น

แต่หากต้องการค่าความเป็นกรดน้อย พบว่าควรใช้เวลาในการสังเคราะห์ 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 190°C หรือใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 210°C

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมบัติของฟิล์ม ซึ่งต้องเลือกใช้อัลคิไดที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้ในเวลา 6 ชั่วโมง ไปทำการขึ้นฟิล์มเคลือบต่อไป

5.2.3 ผลของอุณหภูมิต่อสีของเรซิน (Effects of temperature on the color of resin)

ค่าสีของ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดต่างๆ แสดงไว้ดังตารางที่ 5.5 ในการสังเคราะห์อัลคิไดเรซินที่อุณหภูมิ 190°C พบว่าสีของเรซินโดยการใช้ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลือง จะให้สีเหลืองอ่อนที่ใกล้เคียงกัน แม้ว่าน้ำมันถั่วเหลืองจะมี

ปริมาณกรดลิโนลีนิกมากที่สุดก็ตาม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำ การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างพันธะคู่ น้ำมันกับออกซิเจนเกิดขึ้นได้น้อย ส่งผลให้สีของเรซินที่ได้มีสีไม่เข้มมากนัก แต่สำหรับน้ำมันรำข้าว พบว่ามีสีที่เข้มกว่าการใช้ไขมันชนิดอื่นๆ อาจเนื่องมาจากปริมาณของกรดลิโนลีนิกที่มีอยู่มาก ประกอบกับอัลคิไดชนิดนี้มีปริมาณน้ำมันมากถึง 50% อิทธิพลของกรดลิโนลีนิกที่มีอยู่มากนี้ทำให้สีของเรซินที่ได้มีสีเข้มกว่าการใช้ไขมันถั่วเหลือง

เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจาก 190°C เป็น 210°C จะทำให้สีของเรซินเข้มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) อาจเนื่องมาจากอุณหภูมิ 210°C ยังคงเป็นอุณหภูมิที่ต่ำ จึงไม่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมากนัก ทำให้สีเข้มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

หากเปรียบเทียบสีของ Medium oil alkyd (50% Oil length) กับ Short oil alkyd (35% Oil length) กรณีที่ใช้อุณหภูมิ 210°C ในการสังเคราะห์ พบว่าสีของ Medium oil alkyd (50% Oil length) มีสีที่อ่อนกว่าเมื่อเทียบกับ Short oil alkyd (35% Oil length) แม้จะมีน้ำมันในปริมาณที่มากกว่า ซึ่งน่าจะให้สีของเรซินที่เข้มกว่าเพราะอิทธิพลจากปริมาณของน้ำมัน แต่ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แตกต่างกันคือในกรณีของ Medium oil alkyd จะใช้เพนตะอิริทริทอล ส่วน Short oil alkyd ใช้กลีเซอรอล โดยเพนตะอิริทริทอลจะมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่ากลีเซอรอล ทำให้เพนตะอิริทริทอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันเกิดเป็นมอนอกลิเซอไรด์ได้เร็วกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กลีเซอรอล น้ำมันที่จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศจึงเหลืออยู่ในปริมาณที่น้อย อีกทั้งในกรณี Medium oil alkyd (60% nonvalatile) มีปริมาณของตัวทำละลายที่มากกว่า Short oil alkyd (70% nonvalatile) ซึ่งเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้สีของเรซินที่ได้อ่อนกว่า

หากพิจารณาสีของเรซินที่สังเคราะห์โดยใช้น้ำมันถั่วเหลือง (50% Oil length) กับอัลคิไดเกรดการค้าซึ่งใช้น้ำมันถั่วเหลือง (50% Oil length) พบว่าอัลคิไดที่สังเคราะห์ได้นั้นจะให้สีที่เข้มกว่าอัลคิไดทางการค้าเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบค่าสีกับมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) ของ Medium oil alkyd ซึ่งกำหนดค่าสีไม่เกิน 10 พบว่าสีที่ได้มีค่าต่ำกว่า 10 ทั้งหมด ซึ่งถือว่าผ่านเกณฑ์มาตรฐานอุตสาหกรรมสำหรับน้ำมันทุกชนิด แต่เรซินที่ได้มีลักษณะขุ่น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป ในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) พบว่าไม่มีผลต่อสีของเรซินที่ได้ แต่สำหรับ Medium oil alkyd (50% Oil length) อาจมีผลต่อความขุ่นของเรซิน โดยที่อุณหภูมิต่ำ 190°C เรซินที่ได้จะมีลักษณะที่ขุ่นมากกว่าการใช้อุณหภูมิสูงที่ 210°C ซึ่งสันนิษฐานว่าความขุ่นอาจเกิดจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสารละลาย เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีจุดหลอมเหลวสูง (471°C) อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (190°C และ 210°C) จึงต่ำเกินไปที่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลอมเป็นของเหลวผสมอยู่ในสารละลายได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงยังคงอยู่ในสภาพของแข็งเช่นเดิม ฉะนั้นถ้าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยลงจะทำให้ความขุ่นของเรซินน้อยลง จึงได้

ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อสีและความขุ่นของเรซิน จากผลการทดลองครั้งที่ 2 และ 7 ตารางที่ 5.7 พบว่าการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0.03% เป็น 0.015% ของน้ำหนักน้ำมัน โดยใช้ไขมันถั่วเหลืองและน้ำมันข้าวโพดเป็นสารตั้งต้น พบว่าเรซินที่ได้ทั้งสองกรณีจะให้สีและความขุ่นใกล้เคียงกันมาก แสดงว่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่อค่าสีของเรซิน เช่นเดียวกับในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) และไม่มีผลต่อความขุ่นของเรซินชนิด Medium oil alkyd นอกจากนี้ยังพบว่า การลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสมากขึ้น (ในการทดลองใช้เวลา 45 นาที และ 60 นาที เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 0.03% และ 0.015% ของน้ำหนักน้ำมัน ตามลำดับ)

ในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) การจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายช่วยลดความเข้มสีของเรซินได้ ฉะนั้นจึงทำการศึกษาเพิ่มเติมกับ Medium oil alkyd (50% Oil length) โดยการจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายพร้อมทั้งลดอุณหภูมิสารละลายมอนอกลิเซอไรด์ลงเป็น 180°C ก่อนการกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ ผลการทดลองครั้งที่ 3 ในตารางที่ 5.7 พบว่าวิธีการจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายจะช่วยลดความเข้มสีของเรซินได้เล็กน้อยไม่ชัดเจน เหมือนกับในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length) และเรซินที่ได้ยังคงขุ่นเล็กน้อยเช่นเดิม

นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาค่าความเป็นกรดและความหนืดของเรซินพบว่าการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการจุ่มท่อแก๊สไนโตรเจนลงในสารละลายนั้นจะไม่มีผลต่อค่าความเป็นกรดและความหนืด (การทดลองครั้งที่ 3 และ 7 ตารางที่ 5.7) เช่นเดียวกับในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length)

อีกสาเหตุหนึ่งที่เกิดขึ้นพบว่ามีผลเกี่ยวข้องกับความขุ่นของเรซินที่ได้ คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยจากผลการทดลองสังเคราะห์เรซินที่อุณหภูมิ 190°C และ 210°C (ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส) พบว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C) จะให้เรซินที่มีลักษณะที่ขุ่นกว่าการใช้อุณหภูมิสูง (210°C) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิต่ำจะทำให้เกิดเป็นมอนอกลิเซอไรด์ได้ในปริมาณที่น้อยกว่าการใช้อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กล่าวคือ การใช้อุณหภูมิสูง (210°C) จะทำให้มอนอกลิเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ได้ดีกว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C) (มีค่าความเป็นกรดที่ต่ำกว่าอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เท่ากัน จากรูป 5.16-5.20) ซึ่งการใช้อุณหภูมิต่ำในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสหรือการเกิดเป็นมอนอกลิเซอไรด์ (190°C) จะเหลือเพนตะอิทธิทอลในปริมาณที่มาก เมื่อเติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างสารละลายมอนอกลิเซอไรด์กับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ รวมทั้งเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเพนตะอิทธิทอลที่เหลือจากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสบางส่วนกับกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ที่เติมลงไป เมื่อหยุดการสังเคราะห์ตามเวลาที่ต้องการแล้วปล่อยให้เรซินเย็นตัวลงเล็กน้อยจากนั้นทำการเติมตัวทำลาย อาจทำให้เพนตะอิทธิทอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากลายเป็นของแข็งขนาดเล็กแขวนลอยอยู่ในเรซิน ทำ

ให้เรซินที่ได้มีลักษณะขุ่น อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองที่เสนอไว้ข้างต้นชี้ให้เห็นว่าการใช้อุณหภูมิสูงกว่า 210°C (คือ 230°C) ในการสังเคราะห์ จะทำให้เรซินที่เกิดขึ้นเป็นเจลขึ้นในขั้นตอนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ดังนั้นจึงทำการทดลองเพิ่มเติมโดยเพิ่มอุณหภูมิเฉพาะในช่วงการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสจาก 210°C เป็น 230°C (จุ่มท่อแก๊สในโตรเจนลงในสารละลาย) เมื่อเกิดเป็นสารละลายมอนอกลีเซอไรด์แล้วทำการลดอุณหภูมิลงเป็น 180°C จากนั้นเติมกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์และเพิ่มอุณหภูมิเป็น 210°C ให้ทำปฏิกิริยานานเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ผลการทดลองครั้งที่ 4 ตารางที่ 5.7 พบว่าเรซินที่ได้มีความใสมากขึ้น โดยสีที่ได้จะใกล้เคียงกับการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสที่ 210°C เรซินที่มีความใสเพิ่มขึ้น น่าจะเนื่องมาจากเพนตะอิริททอลถูกนำไปใช้ทำปฏิกิริยามากขึ้น ทำให้เหลือเพนตะอิริททอลที่น้อยลงนั่นเอง นอกจากนี้ยังพบว่า การใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสที่ 230°C ทำให้เรซินที่ได้มีความใสหรือขุ่นน้อยกว่าการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ซิสที่ 210°C ทั้งในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.015 หรือ 0.03% ของน้ำหนักน้ำมัน

5.2.4 เวลาการแห้งตัวของฟิล์มเคลือบ (Drying time)

ในกรณีของ Medium oil alkyd (50% Oil length) จะมีปริมาณพันธะคู่เพียงพอต่อความสามารถในการแห้งตัวในอากาศ จึงไม่จำเป็นต้องผสมกับสารชนิดอื่น ๆ เหมือน Short oil alkyd (35% Oil length) ยกเว้นในกรณีที่ใช้น้ำมันชนิดไม่แห้งก็มีพันธะคู่ในโครงสร้างน้อยจะต้องผสมสารชนิดอื่นเพื่อเพิ่มความสามารถในการแห้งตัว

แม้ว่าฟิล์มของ Medium oil alkyd (50% Oil length) จะสามารถแห้งตัวได้เองในอากาศ แต่ในงานวิจัยนี้เราจะลดเวลาแห้งตัวของฟิล์ม โดยผสมกับตัวเร่งแห้งคือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ ออกไซด์ออกไซด์ และแคลเซียมออกไซด์

โดยปกติการแห้งตัวของฟิล์มจะขึ้นอยู่กับปริมาณพันธะคู่ที่มีอยู่ในกรดไขมัน และโครงสร้างกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ แต่ในกรณีของอัลคิเดนชนิดนี้มีน้ำมันเพียง 4 ชนิดที่สามารถสังเคราะห์ได้ คือ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งน้ำมันทั้ง 4 ชนิดมีโครงสร้างของกรดไขมันแบบเดียวกัน คือ มีพันธะคู่แบบห่าง ฉะนั้นการแห้งตัวของอัลคิเดนชนิดนี้จึงพิจารณาจากปริมาณพันธะคู่เพียงอย่างเดียวเท่านั้น

จากรูปที่ 5.28 ซึ่งแสดงเวลาการแห้งตัวของฟิล์มพบว่า จะใช้เวลาในการแห้งตัวที่ใกล้เคียงกัน โดยอัลคิเดนที่สังเคราะห์จากน้ำมันรำข้าวจะแห้งตัวช้าที่สุด เนื่องจากพันธะคู่ที่มีอยู่ในโครงสร้าง

ของกรดไขมันมีปริมาณน้อยกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ (จากตารางที่ 4.1) ส่วนน้ำมันดอกทานตะวันที่มีปริมาณพันธะคู่ในโครงสร้างของกรดไขมันมากจะให้การแห้งตัวที่เร็ว ส่วนการใช้ไขมันข้าวโพดและน้ำมันถั่วเหลืองจะใช้เวลาการแห้งตัวที่ใกล้เคียงกัน หรือกล่าวได้ว่าใช้เวลาการแห้งเท่ากัน ซึ่งแตกต่างจาก Short oil alkyd (35% Oil length) คือฟิล์มที่ได้จากการใช้ไขมันข้าวโพด น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลืองจะแห้งตัวใกล้เคียงกันมาก (รูปที่ 5.10) เนื่องจาก Medium oil alkyd (50% Oil length) จะมีปริมาณน้ำมันที่มากกว่า Short oil alkyd (35% Oil length) ปริมาณของน้ำมันที่มากขึ้นมีอิทธิพลต่อการแห้งตัว กล่าวคือ ปกติน้ำมันดอกทานตะวันจะมีพันธะคู่มาก เมื่อมีปริมาณน้ำมันมาก พันธะคู่จึงมากขึ้นตามไปด้วยซึ่งมากกว่าน้ำมันข้าวโพดและน้ำมันถั่วเหลือง การแห้งตัวของฟิล์มที่ใช้ไขมันดอกทานตะวันจึงแห้งตัวเร็วกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ เพราะทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับอากาศได้ดีกว่า ซึ่งแนวโน้มการแห้งตัวจะเหมือนกับ Short oil alkyd คือ ค่าไอโอดีนยิ่งสูง การแห้งตัวจะยิ่งเร็วขึ้น ดังในรูปที่ 5.29

สำหรับผลของอุณหภูมิ เมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 190°C เป็น 210°C จะพบว่าฟิล์มที่ได้จะเกิดการแห้งตัวที่เร็วขึ้น อาจเนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มความสามารถในการเชื่อมโยง (Chain growth polymerization) ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น

จากมาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529) กำหนดให้ฟิล์มที่ได้จาก Medium oil alkyd (60% non-volatile) ควรใช้เวลาในการแห้งตัวไม่เกิน 5 ชั่วโมง และฟิล์มจาก Medium oil alkyd เกรดการค้า (50% Oil length, 60% non-volatile) ใช้เวลาแห้งตัว 1 ชั่วโมง 45 นาที เมื่อเปรียบเทียบกับเวลาการแห้งตัวของฟิล์มจากอัลคิด์ที่สังเคราะห์ได้ ณ อุณหภูมิ 190°C (50% Oil length, 60% non-volatile) ใช้เวลาการแห้งตัวในช่วง 2 ชั่วโมง 20 นาที ถึง 3 ชั่วโมง 5 นาที ซึ่งถือว่าแห้งตัวช้าเมื่อเปรียบเทียบกับเวลาการแห้งตัวของฟิล์มจากอัลคิด์เกรดการค้า แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นจาก 190°C เป็น 210°C จะทำให้ฟิล์มที่ได้ใช้เวลาแห้งตัวลดลง โดยอยู่ในช่วง 2 ชั่วโมง ถึง 2 ชั่วโมง 8 นาที ซึ่งถือว่าใช้เวลาในการแห้งตัวใกล้เคียงกับฟิล์มจากอัลคิด์เกรดการค้า ยกเว้นฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันรำข้าวซึ่งใช้เวลาการแห้งตัว 2 ชั่วโมง 35 นาที แต่โดยรวมถือว่าการแห้งตัวของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 190°C และ 210°C จากน้ำมันทั้ง 4 ชนิด ผ่านเกณฑ์ มอก.

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มีต่อสีและความเป็นกรดของเรซิน ที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้น รวมถึงเวลาในการแห้งตัวของฟิล์มพบว่า การใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (210°C) จะช่วยให้สารเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น และช่วยให้ฟิล์มแห้งตัวได้ดีขึ้นมาก ส่วนสีของเรซินจะเข้มขึ้นเพียงเล็กน้อย ดังนั้นในการสังเคราะห์เพื่อการค้าควรใช้อุณหภูมิสูงมากเท่าที่จะทำได้ โดยปราศจากการเกิดเจลระหว่างการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ฟิล์มที่แห้งตัวเร็ว ซึ่งในกระบวนการผลิตนั้นควรมีการ

ควบคุมแก๊สออกซิเจนจากภายนอกเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อลดความเข้มของสี เช่นเดียวกับในกรณีของ Short oil alkyd (35% Oil length)

5.2.5 สมบัติของฟิล์มเคลือบ (Film properties)

5.2.5.1 ความแข็ง (Hardness)

จากรูปที่ 5.30 แสดงความทนทานต่อการขีดขูดของฟิล์ม พบว่า ค่าความแข็งที่ได้จากน้ำมันทั้ง 4 ชนิดจะให้ค่าความแข็งที่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากปริมาณกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกัน ทราบได้จากค่าความเป็นกรดหลังจากทำปฏิกิริยา (จากรูปที่ 5.14 และ 5.15) รวมทั้งโครงสร้างของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันก็ใกล้เคียงกันด้วย โดยมีพันธะคู่แบบห่าง ดังนั้นโครงสร้างแบบตาข่ายของเรซินที่สังเคราะห์ได้น่าจะใกล้เคียงกัน ส่งผลให้ค่าความแข็งที่ได้ใกล้เคียงกัน

แต่ในกรณีของ Medium oil alkyd จะใช้เพนตะอิริททอลเป็นสารตั้งต้นแทนกลีเซอรอล จึงส่งผลให้ค่าความแข็งของฟิล์มมีค่าสูงกว่า Short oil alkyd เนื่องจากโครงสร้างตาข่ายที่ซับซ้อนกว่านั่นเอง

เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อความแข็งของฟิล์มพบว่า ความแข็งมีค่าแตกต่างกันน้อยมากจนถือได้ว่าไม่แตกต่าง เพราะสารตั้งต้นคือกรดพทาสิกแอนไฮไดรด์และเพนตะอิริททอลถูกใช้ในปริมาณที่ใกล้เคียงกัน ทำให้ความแข็งของเรซินสำหรับน้ำมันแต่ละชนิดไม่มีความแตกต่าง

หากเปรียบเทียบความแข็งของฟิล์มที่ได้จากอัลคิตที่สังเคราะห์ขึ้นกับอัลคิตเกรดการค้า (ER211) พบว่า ฟิล์มที่ได้จากอัลคิตที่สังเคราะห์ขึ้นจะให้ความแข็งที่น้อยกว่าอัลคิตทางการค้าเพียงเล็กน้อย อาจเนื่องจากอัลคิตทางการค้ามีการเติมสารเติมแต่งบางชนิดลงไปด้วย หรือเพิ่มสารตั้งต้นบางชนิดในระหว่างการสังเคราะห์ ฟิล์มจึงมีความทนทานการขีดขูดได้ดีกว่าอัลคิตที่สังเคราะห์ขึ้น

5.2.5.2 ความสามารถในการทนน้ำ กรด และด่าง (Water acid and alkali resistance)

จากตารางที่ 5.6 เมื่อพิจารณาความสามารถในการทนน้ำ กรด และด่าง พบว่าฟิล์มจะมีความสามารถในการทนน้ำได้อย่างดีเยี่ยมเช่นเดียวกับ Short oil alkyd คือ ฟิล์มไม่เสียหายและไม่หลุดล่อนออกจากวัสดุที่ยึดเกาะ แต่ความสามารถในการทนกรดพบว่า แผ่นทดสอบถูกทำลายเล็กน้อย แสดงว่ากรดสามารถซึมผ่านฟิล์มได้และไปทำลายพื้นผิวของแผ่นทดสอบ ส่วนความสามารถในการทนด่างก็เช่นกัน จะทนได้น้อยกว่า Short oil alkyd โดยปกติฟิล์มจากอัลคิต

เรซินจะทนค่างได้น้อย เพราะค่างจะไปทำปฏิกิริยากับกรดที่เหลืออยู่จากการสังเคราะห์ทำให้ฟิล์มเกิดการเสียดสภาพ ฟิล์มที่มีกรดเหลือน้อยก็จะทนค่างได้ดีกว่า คือฟิล์มถูกทำลายได้ช้าลง จากตารางที่ 5.6 ในส่วนของการทนค่างจะพบว่า การใช้อุณหภูมิสูง (210°C) จะทำให้ฟิล์มทนค่างได้ดีขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากกรดที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยามีปริมาณน้อยกว่า เมื่อเทียบกับการใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C)

หากเปรียบเทียบความสามารถในการทนน้ำ กรด และค่างของฟิล์มที่ได้จากการสังเคราะห์กับอัลคิดทางการค้า (ER211) ซึ่งมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 7.70 พบว่าความสามารถในการทนน้ำและกรดเท่ากัน ส่วนความสามารถในการทนค่างจะขึ้นกับค่าความเป็นกรด ซึ่งในกรณีการใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C) จะให้ค่าความเป็นกรด 4.73-7.38 ซึ่งใกล้เคียงกับทางการค้าทำให้ความสามารถในการทนค่างใกล้เคียงกัน แต่การใช้อุณหภูมิสูงขึ้น (210°C) จะให้ค่าความเป็นกรด 1.14-3.89 ซึ่งมีปริมาณกรดที่เหลือน้อยกว่ากรดทางการค้าทำให้ฟิล์มที่ได้ทนค่างได้ดีกว่า

จากผลการทดลองนี้อาจสรุปได้ว่า การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ Medium oil alkyd ที่อุณหภูมิ 210°C (เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากัน) จะทำให้ได้ฟิล์มเคลือบที่มีความสามารถในการทนค่างดีกว่าการใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ 190°C

5.2.5.3 ความสามารถในการยึดเกาะ (Adhesion)

จากตารางที่ 5.6 เมื่อพิจารณาความสามารถในการยึดเกาะของฟิล์มบนแผ่นเหล็ก พบว่าฟิล์มที่ได้จากการใช้น้ำมันชนิดต่างๆ ให้การยึดเกาะที่ดีเหมือนกันคือ ฟิล์มไม่เกิดหลุดออกจากแผ่นเหล็ก เช่นเดียวกับ Short oil alkyd ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารเคลือบผิวประเภทอัลคิดจะให้การยึดเกาะกับเหล็กที่ดี ซึ่งความสามารถในการยึดเกาะของฟิล์มไม่ขึ้นอยู่กับปริมาณของน้ำมันและสารตั้งต้นที่ใช้ โดยชนิดของน้ำมันและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อความสามารถในการยึดเกาะของฟิล์มเคลือบ

5.2.5.4 ความมันเงา (Gloss)

จากตารางที่ 5.6 เมื่อพิจารณาความมันเงาของฟิล์ม พบว่าความมันเงาของฟิล์มจากน้ำมันชนิดต่างๆ เมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 210°C จะให้ค่าความมันเงาอยู่ในช่วง 98.8-101.1 ซึ่งถือว่าใกล้เคียงกันไม่มีความแตกต่างในแง่ของความมันเงา แสดงให้เห็นว่าความมันเงาของฟิล์มไม่ได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน ซึ่งหากเปรียบเทียบกับฟิล์มทางการค้าซึ่งให้ค่าความมันเงา 102.2 ซึ่งสูง

กว่าเล็กน้อย เนื่องจากเรซินที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะขุ่นเล็กน้อยแต่เรซินทางการค้ามีสีเหลืองใส (ไม่ขุ่น) फिल्मที่ได้จึงมีความขุ่นมากกว่าฟิล์มทางการค้า เมื่อนำไปวัดความมันเงาโดยอาศัยการสะท้อนกลับของแสง แสงก็จะสะท้อนกลับได้น้อยกว่า ค่าความมันเงาของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้จึงน้อยกว่าฟิล์มทางการค้า

และเมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่อความมันเงาของฟิล์ม พบว่า การใช้ อุณหภูมิต่ำในการสังเคราะห์ (190°C) จะให้ความมันเงาของฟิล์มลดลงมาก ทั้งนี้เพราะเรซินที่ได้ จากการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิต่ำ (190°C) มีลักษณะขุ่นมากกว่าเรซินที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยใช้อุณหภูมิต่ำ (210°C) แสดงว่าอุณหภูมิในการสังเคราะห์มีผลต่อความมันเงาของฟิล์มจาก Medium oil alkyd (50% Oil length)

5.2.6 สรุป

จากที่กล่าวมาทั้งหมดอาจสรุปได้ว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรดลดลงและให้ค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นสำหรับน้ำมันทุกชนิดและทุกอุณหภูมิ โดยสีของเรซินที่ได้ จะมีสีเหลืองอ่อน ใกล้เคียงกัน ยกเว้นน้ำมันรำข้าวสีจะเข้มกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ

การใช้เพนตะอิริททอลแทนกลีเซอรอล (ปริมาณน้อยกว่ากลีเซอรอลเมื่อเทียบสัดส่วนโดย น้ำหนักของปริมาณน้ำมันที่ใช้) จะให้เรซินที่มีความหนืดที่สูงกว่าและให้สีของเรซินที่อ่อนกว่า เนื่องจากความสามารถในการทำปฏิกิริยาที่ดีกว่ากลีเซอรอล รวมทั้งให้ฟิล์มที่แข็งกว่าการใช้กลีเซอรอลด้วย

น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกซึ่งมีกลุ่มไฮดรอกซีและพันธะคู่สลับเดี่ยว ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้อย่างรวดเร็ว เรซินที่ได้มีความหนืดสูงกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่นๆ จนเกิดเป็นเจลขึ้น และยังให้ค่าความเป็นกรดที่สูงกว่าเกณฑ์ที่มอกกำหนดอีกด้วย จึงไม่เหมาะสมในการนำไปผลิต Medium oil alkyd (50% Oil length) กรณีที่ใช้แอลกอฮอล์เพียงชนิดเดียว คือเพนตะอิริททอล

การผลิต Medium oil alkyd ควรใช้เวลา 5-6 ชั่วโมงและช่วงอุณหภูมิ 190°C ถึง 210°C กรณีที่ใช้แอลกอฮอล์เพียงชนิดเดียว คือเพนตะอิริททอล

การใช้น้ำมันทุกชนิด (ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกเพราะเกิดเป็นเจลขึ้นดังที่กล่าวข้างต้น) ให้ฟิล์มที่แห้งตัวใกล้เคียงกัน ยกเว้นน้ำมันรำข้าว จะใช้เวลานานกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ ฟิล์มที่ได้จาก Medium oil alkyd (35% Oil length) จะมีความสามารถในการทนน้ำดีเยี่ยม ทนกรดพอใช้ ทนด่างได้น้อย โดยความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงาและความแข็งของฟิล์มใกล้เคียงกัน

และชนิดของน้ำมันไม่มีผลต่อความสามารถในการทนน้ำ ทนกรด ทนด่าง ความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงาและความแข็งของฟิล์ม

การใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงขึ้น จะช่วยให้สารเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัด เรซินที่ได้หนืดมากขึ้น และส่งผลให้สีของเรซินเข้มขึ้น แต่ช่วยให้แห้งตัวได้ดีขึ้น ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์ไม่มีผลต่อความสามารถในการทนน้ำ ทนกรด ทนด่าง ความสามารถในการยึดเกาะ และความแข็งของฟิล์ม แต่การเพิ่มอุณหภูมิในขั้นตอนแอลกอฮอล์ซิสจะช่วยทำให้เรซินมีความใสมากขึ้น ซึ่งน่าจะส่งผลต่อความมันเงาของฟิล์ม

จากตารางที่ 5.8 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติต่างๆของ Medium oil alkyd (50% Oil length) ที่สังเคราะห์ได้กับมาตรฐานอุตสาหกรรม พบว่า ปริมาณน้ำมันอยู่ในช่วง 45-55% ปริมาณกรดอยู่ในช่วง 30-36% ซึ่งถือว่าผ่านมอก. นอกจากนี้ทั้งปริมาณน้ำมันและปริมาณกรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ที่ใช้ใกล้เคียงกับปริมาณที่ใช้ในการการค้าอีกด้วย และค่าความเป็นกรดที่สังเคราะห์ได้ผ่านมอก.เช่นกัน เนื่องจากอัลคิตที่สังเคราะห์ได้มีค่าความเป็นกรดอยู่ในช่วง 5-12 สำหรับน้ำมันทุกชนิด ความหนืดที่สังเคราะห์ ได้ผ่านเกณฑ์มอก. เนื่องจากจะอยู่ในช่วง 2270-38800 เซนติพอยส์ โดยความหนืดมากขึ้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมัน ความเข้มสีของเรซินสำหรับน้ำมันทุกชนิดผ่านเกณฑ์ คือมีค่าสีน้อยกว่า 10 (Gardner color) เวลาการแห้งตัวของฟิล์มที่ได้จากน้ำมันทุกชนิดใช้เวลาน้อยกว่า 5 ชั่วโมง จึงถือว่าผ่านมอก.เช่นกัน

น้ำมันทั้ง 4 ชนิด คือน้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง จะให้สมบัติของฟิล์มที่ใกล้เคียงกันทั้งหมด จึงสามารถเลือกใช้น้ำมันชนิดใดแทนซึ่งกันและกันได้ แต่หากต้องการชิ้นงานที่มีความใส (เหลืองอ่อน) ควรเลือกใช้น้ำมันข้าวโพดหรือน้ำมันดอกทานตะวัน เนื่องจากเรซินมีสีเหลืองอ่อน ส่วนชิ้นงานที่ไม่ได้คำนึงถึงความเหลืองของฟิล์มอาจเลือกใช้น้ำมันรำข้าวหรือน้ำมันถั่วเหลือง แต่การใช้น้ำมันรำข้าวจะให้ฟิล์มที่แห้งตัวที่ช้ากว่าน้ำมันถั่วเหลือง เช่นเดียวกับ Short oil alkyd (35% Oil length)

ในความเป็นจริงสมบัติของฟิล์มจาก Short oil alkyd (35% Oil length) กับฟิล์มจาก Medium oil alkyd (50% Oil length) ไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบเพื่อศึกษาผลของปริมาณน้ำมันต่อสมบัติของฟิล์มได้ เนื่องจากชนิดของแอลกอฮอล์ที่แตกต่างกัน โดย Short oil alkyd (35% Oil length) ใช้กลีเซอรอล แต่ Medium oil alkyd (50% Oil length) ใช้เพนตะอริทิตอล รวมทั้งการทำให้ฟิล์มแห้งตัวที่ต่างกัน คือ Short oil alkyd (35% Oil length) จะผสมกับไนโตรเซลลูโลส ส่วน Medium oil alkyd (50% Oil length) จะผสมกับตัวเร่งแห้งชนิดต่างๆ

การนำไปใช้งานของอัลคิเดแต่ละประเภทจะแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับความต้องการของผู้ใช้ว่า ต้องการฟิล์มที่มีสมบัติอย่างไร เช่นสีของฟิล์ม(อ่อนหรือเข้ม) ความสามารถในการแห้งตัว ความแข็งแรง ความทนทานต่อสารเคมี โดยทั่วไป Short oil alkyd จะต้องผสมกับสารชนิดอื่นๆ เช่นไนโตรเซลลูโลส อะมิโนเรซิน จึงให้ฟิล์มที่มีความทนต่อสภาพแวดล้อมภายนอกได้ดี จึงนิยมใช้กับชิ้นงานที่มีความสำคัญเพื่อปกป้องผิวชิ้นงาน เช่น ใช้เป็นสารเคลือบผิวชิ้นงานที่ต้องมีการอบชิ้นงาน (Baking enamel) ไนโตรเซลลูโลสแลกเกอร์ (Nitrocellulose lacquer) เหล็กที่เป็นองค์ประกอบในเครื่องจักรกล (Machinery steel) เฟอร์นิเจอร์ทั้งประเภทไม้และเหล็ก รวมทั้งชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (Electric apparatus) ส่วน Medium oil alkyd จะนำไปใช้เคลือบชิ้นงานเพื่อให้เกิดความสวยงามและป้องกันการผุกร่อนของชิ้นงานจากสิ่งแวดล้อม (Decorative and Protective paints) ใช้เป็นสารเคลือบที่แห้งตัวได้เองในอากาศ (Air - drying enamel)



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 6

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

6.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยศึกษาการผลิตฟิล์มเคลือบพอลิเอสเตอร์ประเภทอัลคิเดเรซิน 2 ประเภท คือ Short oil alkyd และ Medium oil alkyd โดยใช้น้ำมันที่สามารถหาได้ในประเทศ 5 ชนิด คือ น้ำมันข้าวโพด น้ำมันรำข้าว น้ำมันดอกทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (DCO) สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

1. สำหรับอัลคิเดเรซินประเภท Short oil alkyd น้ำมันแต่ละชนิดให้เรซินที่มีความเหลืองแตกต่างกัน โดยเรซินที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันข้าวโพดมีสีเหลืองอ่อนที่สุด ในขณะที่เรซินที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองมีสีเข้มที่สุด เพราะความเหลืองขึ้นกับปริมาณกรดไลโนเลนิกที่เป็นองค์ประกอบของกรดไขมัน แต่สำหรับอัลคิเดเรซินประเภท Medium oil alkyd การใช้น้ำมันต่างชนิดกันจะให้เรซินที่มีความเข้มใกล้เคียงกัน
2. อัลคิเดเรซินประเภท Short oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก (DCO) จะให้เรซินที่มีความหนืดสูงและมีความแข็งมากที่สุด เพราะน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกมีหมู่ไฮดรอกซีในกรดไขมัน นอกจากนี้ฟิล์มแห้งตัวเร็วที่สุด เพราะมีปริมาณพันธะคู่มากที่สุด และมีพันธะคู่สลับเดี่ยว แต่น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก ไม่เหมาะในการผลิตอัลคิเดเรซินประเภท Medium oil alkyd ในกรณีที่ใช้พอลิเอสเตอร์เพียงชนิดเดียวคือ เพนตะอริทอล เพราะเกิดเป็นเจลขึ้นขณะสังเคราะห์
3. สำหรับอัลคิเดเรซินประเภท Short oil alkyd น้ำมันรำข้าวให้ฟิล์มเคลือบที่แห้งตัวช้าที่สุด ประมาณ 5.5 นาที เนื่องจากมีพันธะคู่ในโครงสร้างน้อยที่สุด ส่วนฟิล์มเคลือบที่แห้งตัวเร็วที่สุด ใช้เวลาประมาณ 3.5 นาที ได้แก่ฟิล์มที่สังเคราะห์จากน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก เนื่องจากมีพันธะคู่ในโครงสร้างมากที่สุด ส่วนอัลคิเดเรซินประเภท Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันรำข้าว ให้ฟิล์มเคลือบที่แห้งตัวช้าที่สุดเช่นกัน โดยใช้เวลาประมาณ 2.5 ชั่วโมง ส่วนฟิล์มที่สังเคราะห์จากน้ำมันชนิดอื่นๆ แห้งตัวใกล้เคียงกันใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมง ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกซึ่งเกิดเป็นเจลขึ้นขณะสังเคราะห์
4. เมื่อเปรียบเทียบอัลคิเดเรซินประเภทเดียวกัน น้ำมันทุกชนิด ให้ฟิล์มที่มีสมบัติด้านความมันเงา ความติดแน่น ความแข็ง และการทนน้ำ ต่างและกรดใกล้เคียงกัน ยกเว้นน้ำมันละหุ่งที่

ขจัดน้ำออก ซึ่งจะให้ฟิล์มที่ทนต่างได้น้อยที่สุด เพราะน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่มากกว่าน้ำมันชนิดอื่นๆ รวมทั้งเรซินที่ได้มีความเป็นกรดสูง

5. ฟิล์มจาก Short oil alkyd โดยการใช้ น้ำมันทุกชนิด (35% Oil length) จะมีความทนทานต่อน้ำ กรดและด่างที่ดีกว่าฟิล์มจาก Medium oil alkyd (50% Oil length) เนื่องจากเป็นฟิล์มผสมระหว่าง Short oil alkyd กับไนโตรเซลลูโลส
6. อุณหภูมิในการสังเคราะห์ Short oil alkyd ที่เหมาะสม คือ $210^{\circ}\text{C} - 230^{\circ}\text{C}$ ทั้งในขั้นตอนการเกิดมอนอกลิเซอไรด์และขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้เวลา 4-5 ชั่วโมง สำหรับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และอุณหภูมิในการสังเคราะห์ Medium oil alkyd ในขั้นตอนการเกิดมอนอกลิเซอไรด์ที่เหมาะสม คือ 230°C และอุณหภูมิการสังเคราะห์ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม คือ $190^{\circ}\text{C} - 210^{\circ}\text{C}$ โดยใช้เวลา 5-6 ชั่วโมง สำหรับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
7. การเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้เร็ว ช่วยให้ฟิล์มแห้งตัวเร็วขึ้น แต่จะให้สีที่เข้มขึ้น โดยอุณหภูมิไม่มีผลต่อความสามารถในการยึดเกาะ ความมันเงา และความแข็งของฟิล์ม
8. ความเข้มของสีของเรซินที่สังเคราะห์เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งสามารถทำให้จางลงได้โดยการจุ่มท่อน้ำในโตรเจนลงในสารละลายขณะทำการสังเคราะห์
9. อัลคิเดเรซินประเภท Medium oil alkyd (50% Oil length) ที่สังเคราะห์จะขุ่นเล็กน้อยเนื่องจากเพนตะอิริททอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส แต่ความขุ่นของเรซินนี้จะลดน้อยลง (ใสมากขึ้น) เมื่อทำปฏิกิริยาในขั้นตอนแอลกอฮอล์ไลซิสหรือการเกิดมอนอกลิเซอไรด์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 230°C
10. อัลคิเดเรซินทั้งประเภท Short oil alkyd และ Medium oil alkyd ที่สังเคราะห์ได้ผ่านเกณฑ์มาตรฐานอุตสาหกรรม (มอก.618-2529)

6.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษาการใช้แอลกอฮอล์ผสมในการผลิต เช่น กลีเซอรอลและเพนตะอิริททอล ซึ่งน่าจะทำให้ฟิล์มพอลิเอสเทอร์ ชนิด Short oil alkyd มีความแข็งเพิ่มขึ้น
2. ศึกษาการใช้ น้ำมันผสม 2 ชนิด เช่น น้ำมันถั่วเหลืองกับน้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออก น่าจะทำให้ฟิล์มพอลิเอสเทอร์ ชนิด Short oil alkyd มีความแข็งเพิ่มขึ้น แต่จะมีต้นทุนที่สูงขึ้น
3. สำหรับฟิล์มจาก Medium oil alkyd อาจจะศึกษาการใช้แอลกอฮอล์ผสมระหว่างเพนตะอิริททอลและกลีเซอรอล เช่นอัตราส่วน 70:30 หรือ 60:40 ซึ่งคาดว่าน่าจะทำให้เรซินมีความใสมากขึ้นได้ แต่ต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์มากขึ้น เนื่องจากค่าฟังก์ชันนอลกรุปมีค่าลดลง และ

ในกรณีที่ใช้แอลกอฮอล์ผสมคาดว่าสามารถใช้น้ำมันละหุ่งที่ขจัดน้ำออกในการสังเคราะห์เพื่อเพิ่มความแข็งและลดเวลาการแห้งตัวของฟิล์มได้

4. อาจศึกษาการใช้น้ำมันที่ผ่านกระบวนการไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ซึ่งคาดว่าน่าจะให้เรซินที่มีความเหลืองลดลง เนื่องจากจำนวนพันธะคู่ของกรดไลโนเลนิกลดลง แต่น่าจะส่งผลให้ฟิล์มใช้เวลาในการแห้งตัวมากขึ้นด้วย
5. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อความเข้มของสี เช่น อัตราการไหลของแก๊สไนโตรเจน และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์
6. อาจมีการเติมพลาสติกไซเซอร์ ลงใน Short oil alkyd เช่น ไดบิวทิลฟทาเลต (DBP) ในปริมาณ 3-5 % เพื่อลดความเปราะของฟิล์ม



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

1. Murakami, Y.; Kubo, M.; and Watanabe, S. United States Patent 4125521 : Process for pre-paring alkyd resins (November 1978): 1-8.
2. Jones, L.S.; Boespflug, D.W.; and Ruhoff, P.J. United States Patent 5096959 : Hydrolysis resistant alkyl resin coating composition (March 1992): 1-9.
3. Erciyas, A.T.; Erkal, F.S.; and Kalipci, A. Oil-Modified Alkyd Type Resin Based on Secondary Esters of Castor Oil. Journal of Coatings Technology 65 (1993): 73-78.
4. Kabasakal, O.S.; Guner, F.S.; Erciyas, A.T.; and Yagci, Y. Styrenation of Oils Based on Secondary Esters of Castor Oil. Journal of Coatings Technology 67 (1995): 47-50.
5. Kabasakal, O.S.; Guner F.S.; Arslan, A.; Ergan, A.; Erciyas, A.T.; and Yagci, Y. Use of Castor Oil in the Preparation of Various Oil-Based Binders. Journal of Coatings Technology 68 (1996): 57-61.
6. Athawale, V.D.; and Chamankar, A.V. Coating Properties of Alkyd-Ketonic (cyclohexanone formaldehyde) Resin Blends. IAOCS 75 (1998): 887-889.
7. Guner, F.S.; Usta, S.; Erciyas, A.T.; and Yagci, Y. Styrenation of Triglyceride Oils by Macromonomer Technique. Journal of Coatings Technology 72 (2000): 107-110.
8. Kawamura, C.; Ito, K.; Nishida, R.; Yoshihara, I.; and Numa, N. Coating resins synthesized from recycled PET. Progress in Organic Coatings 45 (2002): 185-191.
9. Tiwari, S.; Sexena, M.; and Tiwari, S.K. Preparation and Characterization of Penta Alkyds Based on Mahua Oil. Journal of Scientific & Industrial Research 61 (2002): 110-116.
10. Ito, K.; and Kawamura, C. United States Patent 6534624 : Process for producing alkyd resins (March 2003): .
11. วิจัย เตชะโกศล และ วิบูลย์ ถาวรเศรษฐ์วัฒน์. การปรับปรุงแอลคิด์สำหรับงานเคลือบผิวด้วยน้ำมันเมล็ดคางพารา. ภาควิชาพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2531.
12. แจไข ไชยวงศ์ และ ปิติ นิธิปกรณ. การสังเคราะห์อัลคิเดเรซินที่ปรับปรุงด้วยน้ำมันละหุ่ง. ภาควิชาพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2537.
13. Zeno, W.W., Frank, N.J., and Peter, S.P. Organic Coatings Science & Technology. Second Edition. Wiley - Interscience, 1996.
14. Edward, S. Wilks. Industrial Polymer Handbook : Product, Process, Applications. vol.2: Synthetic polymers. New York: Wiley-Vch, 2001.

15. Annual Book of ASTM standards: Paint, Related Coating and Aromatics. vol.6.01 D16-82a
ASTM, Philadelphia (1983): 13.
16. Charles, R.M. Technology of Paints, Varnishes and Lacquers. pp.33-47. New York,1968.
17. Smith P.E. Can.Paint Varnish Mag 21 (1964).
18. Paul S. Surface Coatings Science & Technology. Second Edition. John Wiley & Sons,
1996.
19. Kangas, S.L.; and Jones, F.N. J. Coat. Technol 59 (1987): 744.
20. Parsons P. Surface Coating : Raw Materials and Their Usage. vol.1. Third Edition.
Chapman & Hall Inc., 1993.
21. Walz G. Journal of the Oil and Color Chemists' Association 60 (1977): 11.
22. Bruce A. Formulating Nail Lacquer. (November 1998).
23. ปรีชา พหลเทพ. พอลิเมอร์. กรุงเทพมหานคร: คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง,
2540.
24. ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. เคมีพอลิเมอร์พื้นฐาน. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขล
นครินทร์, ไม่ปรากฏปีพิมพ์.
25. อรุษา สรวารี. สารเคลือบผิว สี วาร์นิช และแล็กเกอร์. กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวัสดุ
ศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2542.
26. Bailey, A.E. Industrial oil and Fat Products. 2d ed. New York: Inter-science Publishers Inc,
1951.
27. Hans, R.K. Handbook of polymer synthesis: PartA. New York : Marcel Dekker Inc, 1992.
28. Data from Siam Chemical CO.,LTD.
29. Hansen, L.I.; Konen, J.C; and Formo, M.W. Div. Of paint, Varnish and Plastic Chemistry.
ACS, 1949.
30. Bhandari, S.; and Chandra, S. Chlorinated resins and polymers : a survey of the present
state. Progress in Organic Coatings 23 (1993): 155.
31. Turner, G.P.A. Introduction to paint Chemistry and Principles of Paint Technology.
New York : Chapman and Hall (1980): 90-92.
32. Hajek, K. Some aspect of drying oil technology. Journal of the Oil and Color Chemists'
Association 56 (1977): 44.
33. www.usace.army.mil/inet/usace.docs/eng-manuals/em1110-2-3400/c-4.pdf
34. พิชิต เลี่ยมทอง. ไฟเบอร์กลาส. กรุงเทพมหานคร ,2521.
35. Data from Thai Castor Oil Industries CO.,LTD



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณสูตรในการสังเคราะห์อัลคิตรีซิน

(Alkyd Resin Formulation)

$$\% \text{ Oil length} = \frac{\text{ปริมาณน้ำมันที่ใช้} \times 100}{\text{น้ำหนักของสารทั้งหมดที่ได้จากการสังเคราะห์}} \quad (\text{ก.1})$$

$$\% \text{ Fatty acid} = \frac{\text{ปริมาณกรดไขมันที่ใช้} \times 100}{\text{น้ำหนักของสารทั้งหมดที่ได้จากการสังเคราะห์}} \quad (\text{ก.2})$$

$$\text{OH : COOH ratio (R)} = \frac{\text{อิกวิวาเลนต์ของไฮดรอกซีกรุป}}{\text{อิกวิวาเลนต์ของแอซิดกรุป}} \quad (\text{ก.3})$$

$$\% \text{ Hydroxy excess} = \frac{\text{อิกวิวาเลนต์ของไฮดรอกซีกรุป} \times 100}{\text{อิกวิวาเลนต์ของแอซิดกรุป}} - 100 \quad (\text{ก.4})$$

ค่า % Hydroxy excess ถูกใช้ในการควบคุมความหนืดและค่าความเป็นกรดของเรซิน

$$\text{Saponification value} = \frac{56100}{\text{น้ำหนักอิกวิวาเลนต์}} \quad (\text{ก.5})$$

ปริมาณของกรดไขมัน (C_{18}) และกลีเซอรอลที่เป็นส่วนประกอบของน้ำมันสามารถคำนวณได้ดังสมการ ก.6



จากสมการได้ว่า $\% \text{ Oil length} = \% \text{ Fatty acid} \times 1.045$

ค่า hydroxyl excess ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์กลีเซอรอลฟทาติกอัลคิตรีซิน (Glycerol phthalic alkyd) ของปริมาณน้ำมันต่างๆ ควรพิจารณาจากตารางที่ ก.1

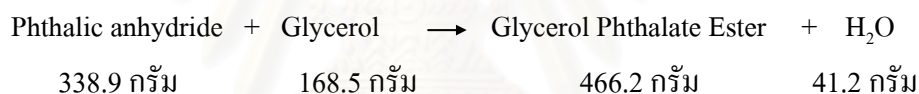
ดังนั้น ปริมาณของกลีเซอรอลฟทาเลตเอสเทอร์ (Glycerol Phthalate Ester) ที่ต้องการต่อเรซิน 1000 กรัม = $1000 - 533.6 = 466.4$ กรัม

จะเห็นว่าค่า OH : COOH (R) = 1.15 : 1 หมายถึง ฟทาติกแอนไฮไดรด์ 1 อีควิวาเลนต์จะทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล 1.15 อีควิวาเลนต์ เกิดเป็นกลีเซอรอลฟทาเลตเอสเทอร์ และน้ำ 0.5 โมล (แอนไฮไดรด์ 1 โมล เท่ากับ 2 อีควิวาเลนต์ จะทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลเกิดน้ำ 1 โมล)

เมื่อกำหนดให้ กรดฟทาติกแอนไฮไดรด์ 1 อีควิวาเลนต์ หนัก 74 กรัม
ฟทาติกแอนไฮไดรด์ 74 กรัม ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล = $32 \times 1.15 = 36.8$ กรัม เกิดเป็นเอสเทอร์ = $74 + 36.8 - 9 = 101.8$ กรัม และน้ำ = 18×0.5 โมล = 9 กรัม

แต่เนื่องจากต้องการกลีเซอรอลฟทาเลตเอสเทอร์ 466.4 กรัม ซึ่งเท่ากับ $466.4/101.8 = 4.58$ อีควิวาเลนต์

จะเห็นว่าฟทาติกแอนไฮไดรด์ = $74 \times 4.58 = 338.9$ กรัม ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล = $4.58 \times 36.8 = 168.5$ กรัม เกิดเป็นเอสเทอร์ = $338.9 + 168.5 - 41.2 = 466.2$ กรัม และน้ำ = $9 \times 4.58 = 41.2$ กรัม ซึ่งเขียนสมการได้ดังนี้



338.9 กรัม 168.5 กรัม 466.2 กรัม 41.2 กรัม

ดังนั้นสูตรของเรซินคือ

	น้ำหนัก (กรัม)	อีควิวาเลนต์		ฟังก์ชันนอลิตี้	โมล
		แอซิด	พอลิออก		
กรดไขมันน้ำมันถั่วเหลือง	500.0	1.79	-	1	1.79
กลีเซอรอล 1	65.7	-	2.05	3	0.68
กลีเซอรอล 2	168.5	-	5.27	3	1.76
กรดฟทาติกแอนไฮไดรด์	338.9	4.56	-	2	2.28
ทั้งหมด	1073.1	6.35	7.32	-	6.51

หมายเหตุ กรดไขมันจากน้ำมันถั่วเหลืองและกลีเซอรอล 1 ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้ในการสังเคราะห์

น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา = $32.1 + 41.2 = 73.3$

Yield = $1073.1 - 73.3 = 999.8$

ตรวจสอบค่า ค่า OH : COOH ratio (R) = $7.32 / 6.35 = 1.153 : 1$

ดังนั้นค่าฟังก์ชันนอลิตี้เฉลี่ยคือ

$$F_{av} = \frac{2 \times 6.35}{6.51} = 1.95$$

จะนั้นจะสรุปได้ว่าการสังเคราะห์อัลคิเดเรซินเพื่อให้มีกรดไขมัน 50% จะต้องใช้

1. น้ำมันถั่วเหลือง 533.6 กรัม
2. กลีเซอรอล 168.5 กรัม
3. กรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ 338.9 กรัม

ซึ่งจากตัวอย่างข้างต้นสามารถสรุปเป็นขั้นตอนการคำนวณสูตรการสังเคราะห์เรซินได้ดังนี้

1. หาค่า R ที่เหมาะสม จากตาราง ก.1
2. คำนวณน้ำหนักของกรดไขมัน (W_{fa}) เพื่อให้ได้ค่า %fatty acid ที่ต้องการในปริมาณของเรซิน 1000 กรัม
3. หางานวนอิกิวาเลนต์ของกรดไขมัน (E_{fa}) โดยใช้ค่าน้ำหนักอิกิวาเลนต์ของกรดไขมัน (E_A)

$$E_{fa} = W_{fa} / E_A$$

4. คำนวณปริมาณของพอลิออล (W_p) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับกรดไขมัน (W_{fa}) ตามค่า R ที่ต้องการ โดยใช้ค่าน้ำหนักอิกิวาเลนต์ของพอลิออล (E_{OH})

$$W_p = E_{fa} \times R \times E_{OH} \quad \dots\dots\dots \text{polyol 1}$$

5. คำนวณปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

$$H_2O = E_{fa} \times 18$$

6. คำนวณน้ำหนักของเอสเทอร์ที่จะเกิดขึ้น (Esterified fatty acid, W_{efa})

$$W_{efa} = W_{fa} + W_p - H_2O$$

7. คำนวณน้ำหนักของเอสเทอร์ที่ต้องการ (Polyacid / polyol ester, PE)

$$PE = 1000 - W_{efa}$$

8. พิจารณาน้ำหนักของเอสเทอร์ที่จะเกิดขึ้นของพอลิแอซิด พอลิออล เอสเตอร์ (W_{pe}) จากพอลิแอซิด 1 อิกิวาเลนต์ (E_{pA}) ทำปฏิกิริยากับพอลิออลด้วยค่า R

$$W_{pe} = E_{pA} + (R \times E_{OH}) - 18 \text{ กรัม} \quad (9 \text{ กรัม สำหรับพวกแอนไฮไดรด์})$$

9. คำนวณปริมาณพอลิแอซิดและพอลิออล ที่ต้องใช้ในการสังเคราะห์

$$Wt \text{ polyacid} = (PE / W_{pe}) \times E_{pA} \text{ (g)}$$

$$Wt \text{ polyol} = (PE / W_{pe}) \times R \times E_{OH} \quad \dots\dots\dots \text{polyol 2}$$

$$Wt \text{ water formed} = (PE / W_{pe}) 18g \text{ (9g for anhydride)}$$

10. ทำตารางดังที่แสดงไว้ข้างล่างนี้ และคำนวณค่า Yield

	น้ำหนัก (กรัม)	อิกวิวาเลนต์		ฟังก์ชันนอลิตี้	โมล
		แอซิด	พอลิออล		
กรดไขมันน้ำมัน	W_{fa}	E_{fa}	-		
กลีเซอรอล 1	W_p	-			
กลีเซอรอล 2		-			
กรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์			-		
ทั้งหมด				-	

หมายเหตุ กรดไขมันจากน้ำมันและกลีเซอรอล 1 ได้จากน้ำมันที่ใช้ในการสังเคราะห์

น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา = _____

Yield = ทั้งหมด - น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา

11. คำนวณและเติมจำนวน โมลของแต่ละสาร

$$\text{Moles} = \frac{\text{จำนวนอิกวิวาเลนต์}}{\text{ฟังก์ชันนอลิตี้}}$$

12. คำนวณค่า Yield จาก

$$\text{Yield} = \text{น้ำหนักทั้งหมดของสารตั้งต้น} - \text{น้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา}$$

13. ตรวจสอบอัตราส่วน OH:COOH

$$R = \frac{\text{จำนวนอิกวิวาเลนต์ของพอลิออลทั้งหมด}}{\text{จำนวนอิกวิวาเลนต์ของแอซิดทั้งหมด}}$$

13. พิจารณา ค่าฟังก์ชันนอลิตี้เฉลี่ย (F_{av})

$$F_{av} = \frac{2 \times \text{จำนวนอิกวิวาเลนต์ของแอซิดทั้งหมด}}{\text{จำนวน โมลทั้งหมด}}$$

ในการสังเคราะห์อัลคิดเพื่อไม่ให้เกิดเป็นเจลขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ นอกจากการควบคุมอุณหภูมิแล้ว ยังต้องคำนึงถึงค่าฟังก์ชันนอลิตี้เฉลี่ยอีกด้วย เนื่องจากการใช้วัตถุดิบที่ต่างกันในการสังเคราะห์อัลคิด อาจทำให้เกิดเป็นเจลขึ้นได้ แม้ว่าจะมีค่าฟังก์ชันนอลิตี้เฉลี่ยเท่ากันก็ตาม ดังนั้น เพื่อให้แน่ใจว่าเรซินจะไม่เกิดเป็นเจลขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ จึงต้องมีการปรับค่าฟังก์ชันนอลิตี้เมื่อมีการใช้สารตั้งต้นที่แตกต่างกัน ดังตารางที่ ก.2

ตารางที่ ก.2 ค่าแฟกเตอร์ของสารตั้งต้นแต่ละชนิด

Monoacids correction factors

Basic value of F=2

<i>Monoacids</i>	<i>Adjustment</i>
C18 fatty acids	nil
Lauric coconut pelargonic	0.02
Rosin	0.06
Dehydrated castor oil	-0.04
<i>Di acids</i>	
PA (Phthalic anhydride)	-0.02
IPA (Isophthalic acid)	-0.10
Adipic acid	-0.13
<i>Polyols</i>	
Glycerol, glycols	nil
TMP TME	+0.02
PE (Pentaerythritol)	-0.02

หมายเหตุ ในการคำนวณจะให้ค่าฟังก์ชันนอลิตี้ ที่ยังไม่มีการปรับค่ามีค่าเท่ากับ 2

จากตัวอย่างที่ 1 มีการใช้กรดฟทาสิกแอนไฮไดรด์ จึงต้องปรับค่าฟังก์ชันนอลิตี้ด้วยตัวเลข -0.02 ดังนั้น ค่าฟังก์ชันนอลิตี้ของกลีเซอรอลฟทาสิกอัลคิด ควรเป็น $2.00 - 0.02 = 1.98$ ซึ่งสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{จาก } F_{av} = \frac{2 \times \text{จำนวนอิกวิวาเลนต์ของแอซิดทั้งหมด}}{\text{จำนวน โมลทั้งหมด}}$$

$$\text{จะได้ว่า } F_{av} = \frac{2 \times \text{จำนวนอิกวิวาเลนต์ของแอซิดทั้งหมด}}{\text{จำนวน โมลของกรดทั้งหมด} + X}$$

เมื่อ X คือ จำนวนโมลของพอลีออลทั้งหมด

$$\text{ฉะนั้น } F_{av} = \frac{2 \times 6.35}{4.07 + X} = 1.98$$

$$X = 2.34 \text{ โมล} = 224.6 \text{ กรัม}$$

แต่กลีเซอรอลที่ได้จากน้ำมันมีจำนวน 65.7 กรัม ฉะนั้นจะต้องใช้กลีเซอรอลเพิ่มอีกจำนวน $224.6 - 65.7 = 158.9$ กรัม

ฉะนั้นจะได้ว่าการสังเคราะห์อัลคิดเรซินเพื่อให้มีกรดไขมัน 50% จะต้องใช้

- | | | |
|------------------------|-------|------|
| 1. น้ำมันถั่วเหลือง | 533.6 | กรัม |
| 2. กัสซีเซอรอล | 158.9 | กรัม |
| 3. กรดฟทาติกแอนไฮไดรด์ | 338.9 | กรัม |



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมสารยึดสำหรับสีและวาร์นิช : อัลคิเดเรซิน (มอก.618-2529)

1. ขอบข่าย

1.1 มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้กำหนด ประเภท ชนิด และแบบคุณลักษณะที่ต้องการ การบรรจุ ปริมาณ เครื่องหมายและฉลาก การชักตัวอย่างและเกณฑ์ตัดสิน และการทดสอบอัลคิเดเรซินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ กรดพอลิเบสิกกับน้ำมันพืชหรือสัตว์หรือกรดไขมัน เหมาะสำหรับเป็นสารยึดสำหรับสีหรือวาร์นิชเท่านั้น ทั้งนี้ไม่ครอบคลุมถึงอัลคิเดเรซินที่มีเรซินอื่นเป็นส่วนประกอบ

2. บทนิยาม

ความหมายของคำที่ใช้ในมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้ มีดังต่อไปนี้

2.1 อัลคิเดเรซิน (alkyd resin) หมายถึง เรซินสังเคราะห์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ กรดพอลิเบสิกกับน้ำมันพืชหรือสัตว์หรือกรดไขมัน

2.2 น้ำมันแห้งเอง (drying oil) หมายถึง น้ำมันที่ทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้เร็ว เมื่อทิ้งไว้ในอากาศในลักษณะฟิล์มบางๆ จะเปลี่ยนสารที่ค่อนข้างแข็งและเหนียว เช่น น้ำมันลินสีด น้ำมันทัง (tung oil)

2.3 น้ำมันกึ่งแห้ง (semi-drying oil) หมายถึง น้ำมันที่มีสมบัติของน้ำมันแห้งเอง แต่น้อยกว่า คือ ทำปฏิกิริยากับก๊าซออกซิเจนได้น้อย เช่น น้ำมันดอกคำฝอย (safflower oil) น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน (sunflower oil)

2.4 น้ำมันไม่แห้ง (non-drying oil) หมายถึง น้ำมันที่ไม่มีสมบัติของน้ำมันแห้งเอง คือ ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสารที่ค่อนข้างแข็งและเหนียวเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันละหุ่ง น้ำมันปาล์ม

3. ประเภท ชนิด และแบบ

3.1 อัลคิเดเรซินแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามปริมาณของน้ำมันหรือกรดไขมันโดยประมาณ คือ

3.1.1 ประเภทที่ 1 มีปริมาณน้ำมันหรือกรดไขมันน้อยกว่าร้อยละ 40 ของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย (short oil alkyd resin) แบ่งออกเป็น 2 ชนิด

3.1.1.1 ชนิดที่ 1 มีน้ำมันกึ่งแห้ง และ/หรือกรดไขมันประเภทเดียวกันเป็นส่วนประกอบ

3.1.1.2 ชนิดที่ 2 มีน้ำมันไม่แห้ง และ/หรือกรดไขมันประเภทเดียวกันเป็นส่วนประกอบ

3.1.2 ประเภทที่ 2 มีปริมาณน้ำมันหรือกรดไขมันระหว่างร้อยละ 40-60 ของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย (medium oil alkyd resin) โดยมีน้ำมันแห้งเอง น้ำมันกึ่งแห้ง และ/หรือกรดไขมันประเภทเดียวกันเป็นส่วนประกอบ

3.1.3 ประเภทที่ 3 มีปริมาณน้ำมันหรือกรดไขมันมากกว่าร้อยละ 60 ของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย (medium oil alkyd resin) โดยมีน้ำมันแห้งเอง น้ำมันกึ่งแห้ง และ/หรือกรดไขมันประเภทเดียวกันเป็นส่วนประกอบ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ

3.1.3.1 แบบที่ 1 มีสารที่ไม่ระเหยร้อยละ 70 โดยน้ำหนัก

3.1.3.2 แบบที่ 2 มีสารที่ไม่ระเหยร้อยละ 75 โดยน้ำหนัก

4. คุณลักษณะที่ต้องการ

4.1 ลักษณะทั่วไป

อัลคิเดเรซินต้องมีลักษณะเป็นของเหลวเนื้อเดียวกันและโปร่งใส การทดสอบให้ทำโดยการตรวจพินิจ

4.2 ความทนน้ำ

เมื่อทดสอบตามข้อ 9.1 แล้ว फिल्मของอัลคิเดเรซินประเภทที่ 2 และ 3 จะต้องไม่อ่อนตัว พอง หรือยุบ

4.3 คุณลักษณะที่ต้องการอื่นๆ

4.3.1 อัลคิเดเรซินประเภทที่ 1 ให้เป็นไปตามที่กำหนดในตารางที่ ข.1

4.3.2 อัลคิเดเรซินประเภทที่ 2 ให้เป็นไปตามที่กำหนดในตารางที่ ข.2

4.3.3 อัลคิเดเรซินประเภทที่ 3 ให้เป็นไปตามที่กำหนดในตารางที่ ข.3

ตารางที่ ข.1 คุณลักษณะที่ต้องการอื่นๆ ของอัลคิเดเรซินประเภทที่ 1 (ข้อ 4.3.1)

รายการ ที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด		วิธีการทดสอบ
		ชนิดที่ 1	ชนิดที่ 2	
1	สารที่ไม่ระเหย ร้อยละโดยน้ำหนัก	60±1	60±1	มอก.285 เล่ม 6 ¹⁾
2	ความหนืดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส วัดโดยการ์ดเนอร์บับเบิลวิส โคมิเตอร์	W ถึง Z ₄	W ถึง Z ₄	ASTM D1545
3	ค่าของกรด ไม่เกิน	10	10	ASTM D1639
4	กรดไขมัน ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย ไม่น้อยกว่า	32	28	ASTM D1398
5	ฟทาติกแอนไฮไดรด์ ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย ไม่น้อยกว่า	38	38	ASTM D563
6	สี มาตรฐานการ์ดเนอร์หมายเลข ไม่เกิน	7	5	ASTM D1544
7	ชั้นสน ²⁾	ต้องไม่พบ	ต้องไม่พบ	ASTM D1542

หมายเหตุ 1) มอก.285 เล่ม 6 หมายถึง มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีทดสอบ วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง เล่ม 6 การหาสารที่ระเหยและสารที่ไม่ระเหย

2) ในกรณีที่อัลคิเดเรซินประเภทที่ 1 ทำจากกรดไขมันน้ำมันทอลล์ (tall oil fatty acid) เมื่อทดสอบตาม ASTM D1469 ชั้นสนต้องไม่เกินร้อยละ 4

ตารางที่ ข.2 คุณลักษณะที่ต้องการอื่นๆ ของอัลคิเดเรซินประเภทที่ 2 (ข้อ 4.3.2)

รายการที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด	วิธีการทดสอบ
1	สารที่ไม่ระเหย ร้อยละโดยน้ำหนัก	60±1	มอก.285 เล่ม 6
2	ความหนืดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส วัดโดยการ์ดเนอร์บับเบิลวิส โคมิเตอร์	Z ถึง Z ₇	ASTM D1545
3	ค่าของกรด	5 ถึง 12	ASTM D1639
4	กรดไขมัน ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย	45 ถึง 55	ASTM D1398
5	ฟทาติกแอนไฮไดรด์ ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย	30 ถึง 36	ASTM D563
6	สี มาตรฐานการ์ดเนอร์หมายเลข ไม่เกิน	10	ASTM D1544
7	ชั้นสน	ต้องไม่พบ	ASTM D1542
8	ระยะเวลาที่แห้ง		ข้อ 9.2
	- แห้งที่ผิว ชั่วโมง ไม่เกิน	2	
	- แห้งแข็ง ชั่วโมง ไม่เกิน	5	

ตารางที่ ข.3 คุณลักษณะที่ต้องการอื่นๆ ของอัลคิเดเรซินประเภทที่ 3 (ข้อ 4.3.3)

รายการ ที่	คุณลักษณะ	เกณฑ์ที่กำหนด		วิธีการทดสอบ
		แบบที่ 1	แบบที่ 2	
1	สารที่ไม่ระเหย ร้อยละโดยน้ำหนัก	70±1	75±1	มอก.285 เล่ม 6
2	ความหนืดที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส วัดโดยการ์ดเนอร์บับเบิลวิสโคมิเตอร์	Z ถึง Z ₄	U ถึง Z	ASTM D1545
3	ค่าของกรด ไม่เกิน	5 ถึง 10	5 ถึง 10	ASTM D1639
4	กรดไขมัน ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย	60 ถึง 65	65 ถึง 70	ASTM D1398
5	ฟอสฟอรัสในไฮโดรคาร์บอน ร้อยละของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย	23 ถึง 30	20 ถึง 25	ASTM D563
6	สี มาตรฐานการ์ดเนอร์หมายเลข ไม่เกิน	10	10	ASTM D1544
7	ชั้นสน	ต้องไม่พบ	ต้องไม่พบ	ASTM D1542
8	ระยะเวลาที่แห้ง			ข้อ 9.2
	- แห้งที่ผิว ชั่วโมง ไม่เกิน	4	4	
	- แห้งแข็ง ชั่วโมง ไม่เกิน	7	7	

6. ปริมาณ

6.1 น้ำหนักสุทธิของอัลคิเดเรซินในแต่ละภาชนะบรรจุต้องไม่น้อยกว่าที่ระบุไว้ในที่ฉลาก

7. เครื่องหมายและฉลาก

7.1 ที่ภาชนะบรรจุอัลคิเดเรซินทุกหน่วย อย่างน้อยต้องมีเลข อักษรหรือเครื่องหมาย แจ็ง รายละเอียดต่อไปนี้ให้เห็นได้ง่าย ชัดเจนและไม่ลบเลือนง่าย

- (1) คำว่า “อัลคิเดเรซิน”
- (2) ประเภท ชนิด และแบบ
- (3) ชื่อผู้ทำหรือโรงงานที่ทำ หรือเครื่องหมายการค้า
- (4) เดือน ปี ที่ทำ
- (5) น้ำหนักสุทธิ เป็นกิโลกรัม

ในกรณีที่ใช้ภาษาต่างประเทศ ต้องมีความหมายกับภาษาไทยที่กำหนดไว้ข้างต้น

7.2 ผู้ทำผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมที่เป็นไปตามมาตรฐานนี้ จะแสดงเครื่องหมายมาตรฐานกับผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนั้นได้ ต่อเมื่อได้รับใบอนุญาตจากคณะกรรมการมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมแล้ว

8. การชักตัวอย่างและเกณฑ์ตัดสิน

8.1 การชักตัวอย่าง

ให้ชักตัวอย่างตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีการทดสอบสี วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง เล่ม 1 การชักตัวอย่าง มาตรฐาน เลขที่ มอก.285 เล่ม 1 หรืออาจใช้แผนการชักตัวอย่างอื่นที่เทียบกันทางวิชาการกับแผนที่กำหนดไว้

8.2 เกณฑ์ตัดสิน

ผลการทดสอบต้องเป็นไปตามข้อ 4. ข้อ 5. ข้อ6. และข้อ 7. ทุกรายการ จึงจะถือว่าอัลคิเดรซินรุ่นนั้น เป็นไปตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมนี้

9. การทดสอบ

9.1 ความหนา

9.1.1 สารเคมี

9.1.1.1 ตะกั่วเนฟทีเนตทรายเออร์ ที่มีตะกั่วร้อยละ 23.8 ถึง 24.2 โดยน้ำหนัก

9.1.1.2 โคบอลต์เนฟทีเนตทรายเออร์ ที่มีโคบอลต์ร้อยละ 5.9 ถึง 6.1 โดยน้ำหนัก

9.1.2 แผ่นทดสอบ

ให้ใช้แผ่นเหล็กเคลือบดีบุก ขนาด 150 มิลลิเมตร × 100 มิลลิเมตร ที่ผ่านการเตรียมตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีการทดสอบสี วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง เล่ม 3 แผ่นทดสอบและการเตรียม มาตรฐานเลขที่ มอก.285 เล่ม 3 เป็นแผ่นทดสอบ

9.1.3 การเตรียมตัวอย่าง

เจือจางตัวอย่างด้วยไวต์สปีริตที่เป็นไปตาม มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ไวต์สปีริตสำหรับสีและวาร์นิช มาตรฐานเลขที่ มอก.468 จนมีปริมาณสารที่ไม่ระเหยร้อยละ 40 สำหรับอัลคิเดรซินประเภทที่ 2 และร้อยละ 50 สำหรับอัลคิเดรซินประเภทที่ 3 เติมตะกั่วเนฟทีเนตทรายเออร์ให้มีตะกั่วร้อยละ 0.6 ของน้ำหนักของสารที่ไม่ระเหย และโคบอลต์เนฟทีเนตทรายเออร์ให้มีโคบอลต์ร้อยละ 0.03 ของน้ำหนักที่ไม่ระเหย

9.1.4 วิธีทดสอบ

เทตัวอย่างลงบนแผ่นทดสอบ 2 แผ่น ให้แผ่กระจายเต็มแผ่นทดสอบ เว้นขอบบนไว้ 12 มิลลิเมตร ทิ้งให้แห้งในแนวตั้งที่อุณหภูมิห้องนาน 48 ชั่วโมง แล้วแช่แผ่นทดสอบแผ่นหนึ่งลงในน้ำกลั่นที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำขึ้นจากน้ำทิ้งไว้ 2 ชั่วโมง แล้วตรวจพินิจแผ่นทดสอบกับแผ่นทดสอบที่ไม่แช่น้ำ โดยไม่ต้องตรวจบริเวณ 12 มิลลิเมตร จากขอบล่าง

9.2 ระยะเวลาที่แห้ง

9.2.1 แผ่นทดสอบ

ให้ใช้กระจกที่ผ่านการเตรียมตาม มอก.285 เล่ม 3 เป็น แผ่นทดสอบ

9.2.2 วิธีทดสอบ

เตรียมตัวอย่างตามวิธีกำหนดในข้อ 9.1.3 จากนั้นทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง แล้วนำไปทดสอบระยะเวลาแห้งที่ผิวตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีการทดสอบ วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง เล่ม 9 การทดสอบการแห้งที่ผิวโดยใช้ลูกแก้ว มาตรฐานเลขที่ มอก.285 เล่ม 9 และทดสอบระยะเวลาที่แห้งแข็งตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีทดสอบสี วาร์นิช และวัสดุที่เกี่ยวข้อง เล่ม 10 การทดสอบระยะเวลาเมื่อแห้งแข็ง มาตรฐานเลขที่ มอก.285 เล่ม 10 โดยให้ฟิล์มที่เป็ยกหนาประมาณ 50 ไมโครเมตร

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายวิกลิต อธิมุตติกุล เกิดเมื่อวันที่ 25 เมษายน พ.ศ. 2523 ที่จังหวัดนครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2544 และเข้ารับการศึกษต่อในระดับปริญญาโทบริหารบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย