

การศึกษาพฤติกรรมการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันชักแห้ง

Studies in Polymerization of Drying Oils

นฤเบศ คำมงคล และ วิบูลย์ เลิศวิมลนันท์

ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกลและการบิน-อวกาศ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

1518 ถนนประชาชื่น 1 แขวงวงศ์สว่าง เขตบางซื่อ กรุงเทพฯ 10800

*ติดต่อ: E-mail: wbln@kmutnb.ac.th, โทรศัพท์: +66 (0)2 555-2000 ต่อ 8310

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันชักแห้ง (Drying oil) เพื่อนำมาพัฒนาเป็นสารเพิ่มความหนืดที่ได้จากธรรมชาติ ผู้วิจัยจึงได้มีความสนใจศึกษาพฤติกรรมการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันแห้งเร็ว 2 ชนิดคือ น้ำมันตังและน้ำมันลินสีด เนื่องจากน้ำมันทั้งสองชนิด มีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นจำนวนมาก จึงทำให้สามารถเกิดการพอลิเมอร์ไรเซชันได้ง่ายซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเพิ่มความหนืดในสารหล่อลื่นจากธรรมชาติได้

ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาด้วยเทคนิครีโอโลยี (Rheology) จากนั้นทำการผสมน้ำมันทั้งสองเข้าด้วยกันในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงของความหนืดและ พฤติกรรมการเกิด พอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันจากการทดลองพบว่าการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นขึ้นอยู่กับอัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันตังและน้ำมันลินสีด ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิครีโอโลยี เทคนิคดังกล่าวสามารถวัดการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันและอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้

คำหลัก: สารเพิ่มความหนืด, น้ำมันตัง, น้ำมันลินสีด, พอลิเมอร์ไรเซชัน, รีโอโลยี

Abstract

The aim of this research is to develop the natural thickening agent used for Bio-lubricant. The work focus on the polymerization behavior of Tung oil and Linseed oil. Both of oils have high unsaturated fatty acid thus there was easier for polymerization and can be applied to develop as the thickening agent.

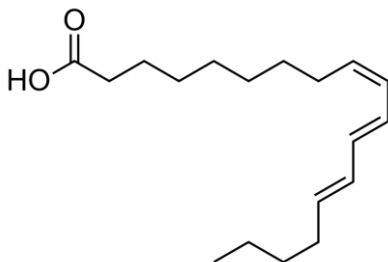
The polymerization of Tung oil and Linseed oil is studied using the rheology measurement. The effect of various ratios between Tung oil and Linseed oil is studied. It founds that the polymerization starting time decreases when the concentration of Tung oil increases and can be observed through the evolution of storage modulus G' .

Keywords: Thickening agent, Tung oil, Linseed oil, Polymerization, Rheology

TSF-2013

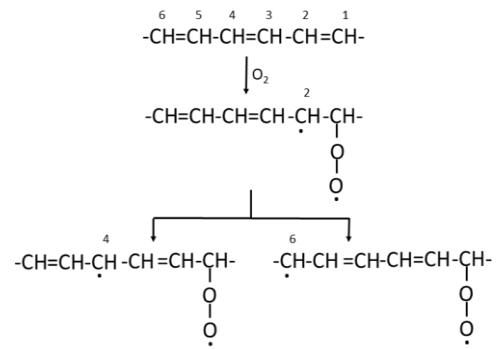
1. บทนำ

ปัจจุบันนี้สารเพิ่มความหนืด เป็นที่นิยมใช้เพื่อนำมาปรับปรุงความหนืดของผลิตภัณฑ์กันอย่างแพร่หลายไม่ว่าจะเป็น ยาสีฟัน เครื่องสำอาง และสารเคลือบผิว เป็นต้น โดยสารเพิ่มความหนืดส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มาจากปิโตรเคมี ซึ่งผู้วิจัยสนใจที่จะพัฒนาสารเพิ่มความหนืดที่ได้จากธรรมชาติ เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อม และความเสี่ยงจากการสัมผัสกับสารพิษในชีวิตประจำวัน โดยผู้วิจัยเลือกใช้น้ำมันที่สกัดจากพืชชนิดแห้งเร็ว (Drying oil) เนื่องจากน้ำมันแห้งเร็วสามารถดูดออกซิเจนในอากาศ ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (พอลิเมอร์ไรเซชัน) ได้เอง น้ำมันชนิดนี้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยกรดไขมันที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ เช่น น้ำมันตังซึ่งมีกรดไขมันชนิด α -Eleostearic acid แสดงดังภาพที่ 1 มีปริมาณถึง 80% ของปริมาณกรดไขมันทั้งหมด และน้ำมันลินสีด เป็นต้น



ภาพที่ 1 กรดไขมัน α -Eleostearic acid [1]

สำหรับน้ำมันตังซึ่งมีการเชื่อมโยงพันธะเป็นแบบคอนจูเกต (พันธะคู่สลับเดี่ยว) หลังจากรับออกซิเจนแล้ว จะสามารถเกิดเป็นฟรีเรดิคัลได้โดย ฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้นจะเกิดถึง 2 ตำแหน่ง คือเกิดที่คาร์บอนและออกซิเจน แสดงดังภาพที่ 2 จากนั้นฟรีเรดิคัลที่เกิดขึ้น จะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่อื่นๆของน้ำมันต่อไป จากการที่น้ำมันคอนจูเกตเมื่อได้รับออกซิเจนแล้ว จะเกิดเป็นฟรีเรดิคัลได้ถึง 2 ตำแหน่ง จึงทำให้น้ำมันชนิดนี้แห้งตัวได้เร็วกว่าน้ำมันที่ไม่ใช่ไขมันคอนจูเกต



ภาพที่ 2 ปฏิกิริยาแห้งตัวของน้ำมันคอนจูเกต

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากงานวิจัยของ Nicholas M. Martyak และ Daniel Alford [3] ได้ทำการศึกษาการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันตัง โดยได้พบว่าน้ำมันตังจะเกิดการออกซิเดชันได้ 3 รูปแบบคือ 1:6, 1:4 และ 1:2 จากนั้นได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันตังผสมด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโคบอลต์ (cobalt) โดยใช้เทคนิค FTIR พบว่ามีการหายไปของหมู่ฟังก์ชัน HC=HC ที่ความยาวคลื่น $3100-2850 \text{ cm}^{-1}$ และ cis-unsaturation ที่ $1800-800 \text{ cm}^{-1}$

จากการศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันโดยใช้เทคนิคอีโวลยี M. Stemmelen และ F. Pessel [5] ได้ทำการศึกษาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของอีพอกซีเรซิน (Epoxy Resin) ที่ผลิตจาก Synthesis of minated Grape Seed Oil (AGSO) และ Epoxidized Linseed Oil (ELO) โดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงของค่า Storage Modulus (G') และ Loss Modulus (G'') พบว่าเมื่อสารเกิดการเชื่อมโยง (cross-link) จะมีค่า Storage Modulus (G') เกิดขึ้น และค่าจะเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วจนมีค่าสูงกว่าค่า Loss Modulus (G'') ส่งผลให้ค่า Loss Modulus (G'') สูงขึ้น

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 วัสดุ

น้ำมันตังที่ใช้ในการศึกษาเป็นน้ำมันตังทางการค้าจากจังหวัดเชียงใหม่ โดยมีแหล่งผลิตในประเทศจีน เพื่อลดการเกิดออกซิเดชัน น้ำมันตังที่ใช้

TSF-2013

ในการทดสอบถูกเก็บในขวดแก้วปิดสนิทโดยอากาศภายในขวดแก้วถูกแทนที่ด้วยก๊าซไนโตรเจน น้ำมันลินสีดได้จาก บริษัท เคนตันอินเตอร์เทรด จำกัด โดยมีการเก็บรักษาเช่นเดียวกันกับน้ำมันตัง

เพื่อทำการเปรียบเทียบการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันตังและลินสีดผู้วิจัยจึงนำน้ำมันทั้งสองมาผสมกันในอัตราส่วน 80:20, 60:40, 50:50, 40:60 และ 20:80 โดยน้ำหนัก การผสมทำโดยการใช้เครื่องกวนด้วยความเร็วระดับ 6 เป็นเวลา 15 นาที

3.2 อุปกรณ์

การศึกษาพฤติกรรมทางด้านรีโอโลยีในงานวิจัยนี้ทำโดยการวัดการเปลี่ยนไปของ Storage modulus G' และ Loss modulus G'' โดยใช้รีโอมิเตอร์ Anton Paar รุ่น MCR 301 หัววัดที่ใช้เป็นแบบ cup-plate เนื่องจากสารทดลองมีลักษณะเป็นของเหลว Cup ที่ใช้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 36 mm ในขณะที่ Plate ที่ติดกับหัววัดแรงบิด มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 35 mm ระยะห่างระหว่าง Cup และ Plate เท่ากับ 1 mm

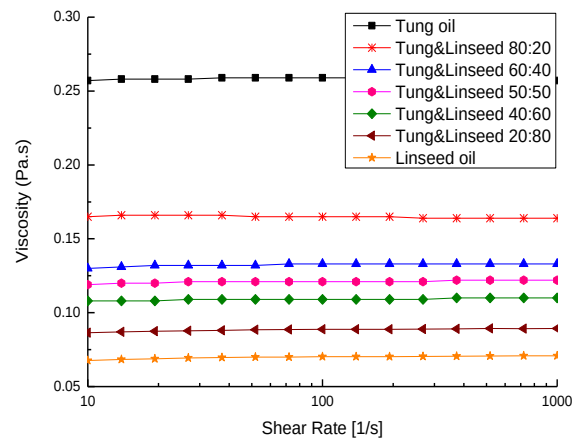
3.3 วิธีการ

สารทดลอง (Tung oil + Linseed oil ที่อัตราส่วนต่าง ๆ) ปริมาณ 0.8 ml ถูกใส่เข้าไปในบริเวณช่องว่างของ Cup และ Plate ที่มีระยะห่าง 1 mm ด้วยเข็มฉีดยาพลาสติก ความถี่ที่ใช้ในการวัดมีค่าเท่ากับ 10 Hz ค่า Strain ที่ใช้มีค่าเท่ากับ 2% ซึ่งมีค่าต่ำเพื่อให้มั่นใจว่าการวัดอยู่ในโดเมน Viscoelastic linear สารทดลองถูกให้ความร้อนด้วยการกำหนดให้อัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเท่ากับ $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ภายใต้สภาวะอากาศแห้ง (Dry air) จากอุณหภูมิเริ่มต้น 30°C ถึง 200°C เพื่อทำการควบคุมสภาวะเริ่มต้น จากนั้นให้อยู่ภายใต้อุณหภูมิคงที่ที่ 200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ค่า Storage modulus และ Loss modulus จะถูกบันทึกตลอดเวลาที่มีการให้ความร้อน

4. ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ความหนืดระหว่างน้ำมันตังและลินสีด

ผลการเปลี่ยนแปลงความหนืดของน้ำมันตังและน้ำมันลินสีด ที่อุณหภูมิ 30°C โดยผสมในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80 และ 0:1000 ตามลำดับ ซึ่งน้ำมันดังกล่าวมีพฤติกรรมการไหลแบบนิวโตเนียนแสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ค่าความหนืดของน้ำมันตังและน้ำมันลินสีดในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 ที่อุณหภูมิ 30°C

จากภาพที่ 4 พบว่าความหนืดของสารเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนของน้ำมันตังที่เพิ่มขึ้น ซึ่งความหนืดดังกล่าวไม่ได้เปลี่ยนแปลงเป็นเชิงเส้น โดยสามารถทำนายความหนืดของการผสมกันของน้ำมันทั้งสองด้วยสมการ Refutas equation [8] แสดงดังสมการที่ (1), (2), (3) และ (4)

$$VBN_{Tung} = 14.534 \times \ln[\ln(U_{Tung} + 0.8)] + 10.975 \quad (1)$$

$$VBN_{Lin} = 14.534 \times \ln[\ln(U_{Lin} + 0.8)] + 10.975 \quad (2)$$

$$VBN_{Blend} = [X_{Tung} \times VBN_{Tung}] + [X_{Lin} \times VBN_{Lin}] \quad (3)$$

$$U_{Blend} = \exp \left[\exp \left[\frac{VBN_{Blend} - 10.975}{14.534} \right] \right] - 0.8 \quad (4)$$

TSF-2013

โดยที่

$VB_{N_{Tung}}$ แทน Viscosity blending number
น้ำมันตัง

$VB_{N_{Lin}}$ แทน Viscosity blending number
น้ำมันลินสีด

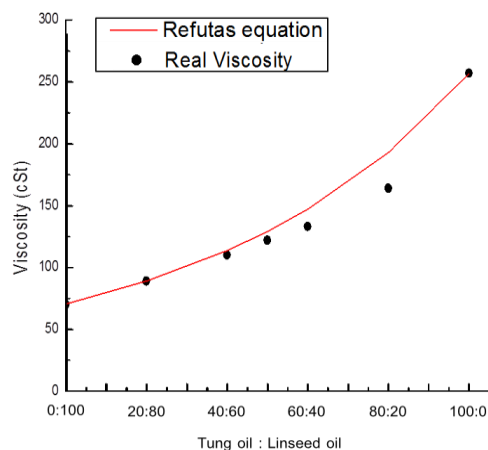
$VB_{N_{Blend}}$ แทน Viscosity blending number

U_{Tung} แทน Kinematic viscosity (cSt) น้ำมันตัง

U_{Lin} แทน Kinematic viscosity (cSt) น้ำมัน
ลินสีด

X_{Tung} แทน อัตราส่วนของน้ำมันตัง

X_{Lin} แทน อัตราส่วนของน้ำมันลินสีด



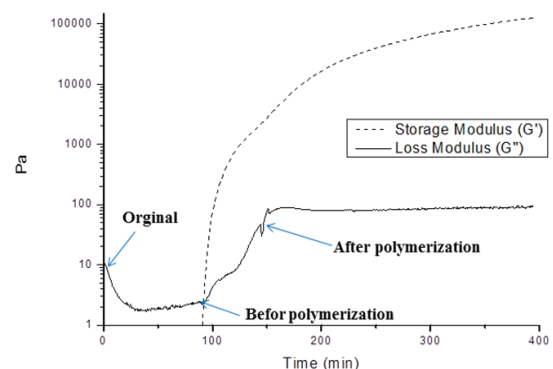
ภาพที่ 4 การเปรียบเทียบความหนืดน้ำมันตัง
และน้ำมันลินสีดที่วัดได้จากผลรีโอโลยีกับสมการ
Refutas equation

4.2 การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันระหว่างน้ำมันตัง และลินสีด

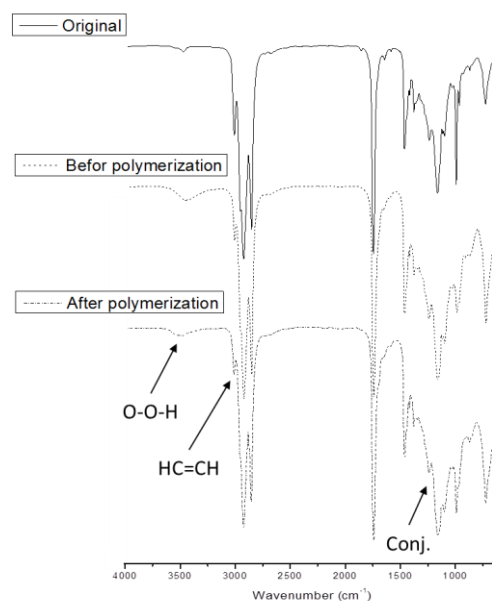
จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันตังในขณะที่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยเทคนิค FTIR โดยเก็บตัวอย่างจากเทคนิครีโอโลยี ที่จุดต่างๆ แสดงดังภาพที่ 5 เมื่อมีค่า Storage modulus : G' เกิดขึ้น จะพบการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ O-O-H (3467 cm^{-1}), HC=CH (3015 cm^{-1}) และหมู่ฟังก์ชัน conjugated un-saturation (990 cm^{-1})

ซึ่งแสดงถึงการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันตังแสดงดังภาพที่ 6 [9]

ภาพที่ 7 ถึงภาพที่ 9 แสดงการเปลี่ยนแปลง Storage Modulus (G'), Loss modulus (G'') และ Relative viscosity (η') ของสารผสมที่อัตราส่วนต่างๆ จากค่า Loss modulus ที่ได้พบว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในช่วงแรกส่งผลต่อค่าความหนืดของน้ำมันตังมากกว่าน้ำมันลินสีด ค่าความหนืดของน้ำมันตังลดลงอย่างเห็นได้ชัดในขณะที่น้ำมันลินสีดมีการลดลงของความหนืดที่น้อยกว่า



ภาพที่ 5 จุดนำตัวอย่างน้ำมันตังออกมา
เพื่อทดสอบ FTIR [9]

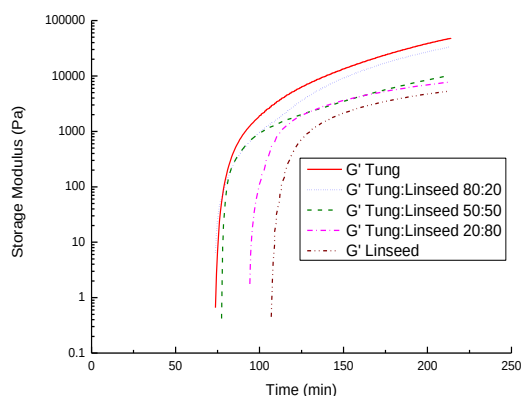


ภาพที่ 6 การเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน
จากผล FTIR [9]

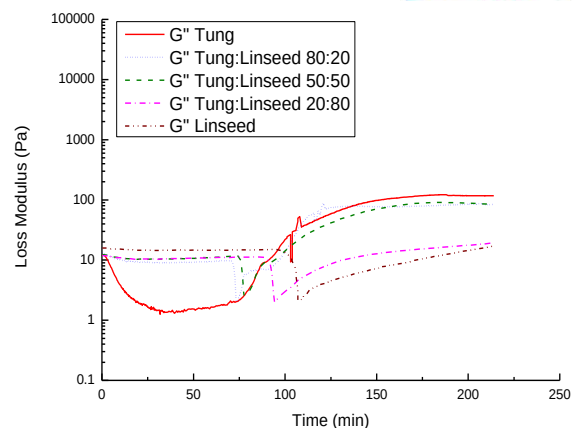
TSF-2013

การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถวัดได้จากค่า Storage modulus G' ซึ่งแสดงให้เห็นถึงคุณสมบัติความเป็นอีลาสติกของสสาร ในกรณีที่ยังไม่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ค่าอีลาสติกในน้ำมันตังและน้ำมันลินสีดจะไม่มี จากภาพที่ 7 พบว่าน้ำมันตังเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเร็วกว่าน้ำมันลินสีด นั่นหมายความว่าน้ำมันตังใช้ปริมาณความร้อนน้อยกว่าในการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน เมื่อนำน้ำมันตังผสมกับน้ำมันลินสีดพบว่าการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันลินสีดจะเร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอัตราส่วนของน้ำมันตังต่อน้ำมันลินสีดเท่ากับ 20:80 และ 40:60 ในขณะที่เมื่อผสมน้ำมันตังมากกว่า 50% พบว่าผลของน้ำมันตังต่อการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นลดลง

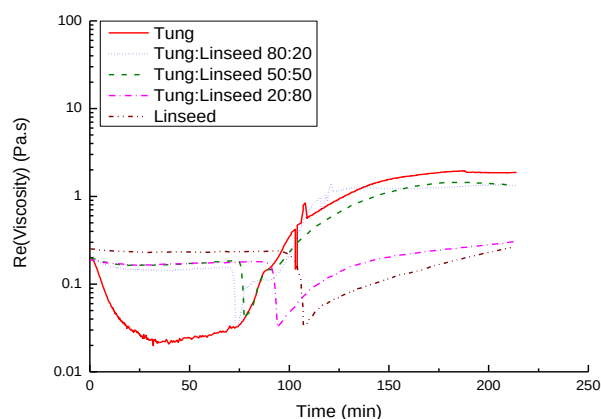
ภาพที่ 10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันโดยสังเกตจากการวัดค่า Storage modulus G' กับอัตราส่วนการผสมระหว่างน้ำมันตังและน้ำมันลินสีด เมื่อสัดส่วนของน้ำมันตังมากกว่า 50% พบว่าระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของสารผสมมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากโดยมีระยะเวลาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน 78 นาทีเมื่อมีน้ำมันตังผสมอยู่ 50% เทียบกับ 74 นาทีเมื่อเป็นน้ำมันตัง 100%



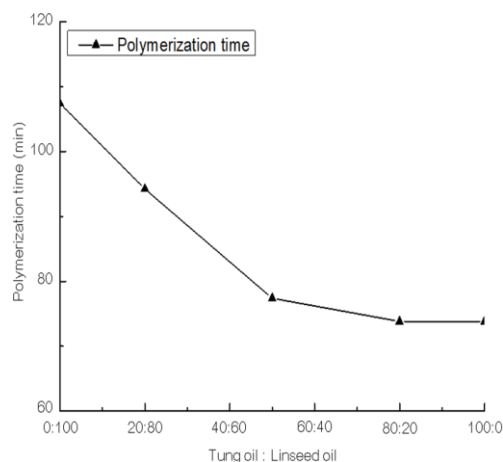
ภาพที่ 7 Storage Modulus (G') ของน้ำมันตังและลินสีด ในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 และ 0:100



ภาพที่ 8 Loss Modulus (G'') ของน้ำมันตังและลินสีด ในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 และ 0:100



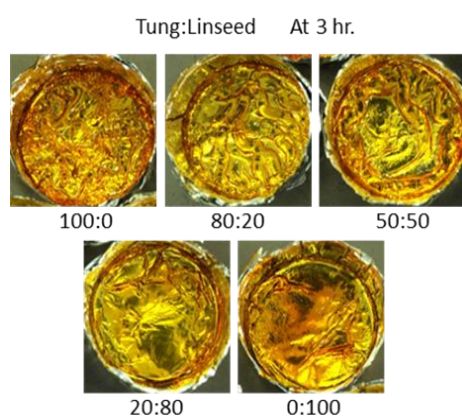
ภาพที่ 9 Relative viscosity (η) ของน้ำมันตังและลินสีด ในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 และ 0:100



ภาพที่ 10 กราฟเปรียบเทียบเวลาการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันตังและลินสีด ในอัตราส่วน 100:0, 80:20, 50:50, 20:80 และ 0:100

TSF-2013

การศึกษาลักษณะทางกายภาพของการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสำหรับน้ำมันตังและน้ำมันลินสีดที่อัตราส่วนต่างๆ ทำโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศแห้ง ผลลัพธ์ที่ได้แสดงในภาพที่ 11 จากการสังเกตพบว่า น้ำมันตังเมื่อเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันแล้ว มีผิวหน้ามีลักษณะขุ่นมากที่สุดและลดน้อยลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำมันลินสีด ความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางกายภาพ และพฤติกรรมทางด้านรีโอโลยีจะทำการศึกษาในอนาคตต่อไป



ภาพที่ 11 แสดงลักษณะของผิวที่อัตราส่วนน้ำมันตังต่อน้ำมันลินสีดที่แตกต่างกัน หลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

5. สรุป

ภายใต้สภาวะเดียวกันการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันตังเกิดขึ้นเร็วกว่าน้ำมันลินสีด เมื่อนำน้ำมันตังผสมกับน้ำมันลินสีดพบว่า การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันลินสีดจะเร็วขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในช่วงอัตราส่วนของน้ำมันตังต่อน้ำมันลินสีดเท่ากับ 20:80 และ 40:60 ในขณะที่เมื่อผสมน้ำมันตังมากกว่า 50% พบว่าผลของน้ำมันตังต่อการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันนั้นลดลง การเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางด้านรีโอโลยี ซึ่งสามารถนำเทคนิคดังกล่าวไปศึกษาการพัฒนา Bio-Thickening agent โดยการควบคุมระดับการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน (Degree of polymerization) เพื่อให้ได้ความหนืดที่ต้องการ

6. กิตติกรรมประกาศ

บทความนี้เป็นส่วนหนึ่งของงานของการศึกษาในหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมมหาบัณฑิต ซึ่งผู้เขียนใคร่ขอขอบคุณ บริษัทไอเอ็นเอสไทย จำกัด ที่ได้ให้อุปกรณ์วัสดุและเครื่องมือในการทดลอง

7. เอกสารอ้างอิง

- [1] พิศมัย เจนวนิชปัญญกุล. (2535). คุณสมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันมะพร้าวจากมะพร้าว. กรุงเทพฯ. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [2] พนิดา พงศ์ภาณุมาพร. (2539). การศึกษาความคงตัวต่อการเกิดออกซิเดชันของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์. กรุงเทพฯ. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [3] Nicholas M. Martyak and Daniel Alford. (2005). Controlled Oxidative Curing of Tung oil. Philadelphia. Arkema Inc.
- [4] Anna Schonemann and Howell G. M. Edwards. (2010). Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. Bradford. Chemical and Forensic Sciences. Anal Bioanal Chem (2011) 400: 1173-1180.
- [5] M. Stemmelen. (2011). A Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol. 49, 2434-2444.
- [6] Chaohua Wang and Sevim Erhan. (1999). Studies of Thermal Polymerization of Vegetable Oils with a Differential Scanning Calorimeter. Oil Chemical Research. JAOCS, Vol.76 no.10.

TSF-2013

- [7] Narin Thanamongkollit. (2008). Modification of Tung Oil for Bio-Based Coating. University of Akron.
- [8] Robert E. Maples. (2000). *Petroleum Refinery Process Economics* (2nd ed.). Pennwell Books. ISBN 0-87814-779-9.
- [9] นฤเบศ คำมงคล และ วิบูลย์ เลิศวิมลนันท์. (2556). การศึกษาพฤติกรรมการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันตัง. (in preparation)