[redacted]
RP1998/037
Biodegradable

วท.

โครงการวิจัยที่ ภ. 40-01 / รายงานฉบับที่ 1

# แผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติจากน้ำมันเหลือใช้

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ ภ. 40-01

# การพัฒนาผลิตภัณฑ์จากของเหลือใช้น้ำมันพืชและไขสัตว์ : โพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติและสบู่

## รายงานฉบับที่ 1

## แผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติจากน้ำมันเหลือใช้

โดย

สุมาลัย ศรีกำไลทอง

จุพาพร ดุวารนันท์เจริญ

ณรงค์เดช อาษา

บรรณาธิการ

วัลย์ลดา หงส์ทอง

นฤมล รื่นไวย์

วท., กรุงเทพฯ 2541

สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

(ดร. เกชา ลาวัลยะวัฒน์)
ผู้ว่าการ

# สารบัญ

หน้า


| | |
|---|---|
| สารบัญตาราง | ข |
| สารบัญรูป | ค |
| กิตติกรรมประกาศ | ง |
| ABSTRACT | 1 |
| 1. บทนำ | 3 |
| 2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ | 4 |
| 3. ผลการทดลองและวิจารณ์ | 10 |
| 4. สรุปผลการทดลอง | 16 |
| 5. ข้อเสนอแนะ | 16 |
| 6. เอกสารอ้างอิง | 16 |
| ภาคผนวก | 18 |

# สารบัญตาราง

หน้า


| | | |
|---|---|---|
| ตารางที่ 1. | คุณสมบัติของน้ำมันเหลือใช้จากโรงแรม | 5 |
| ตารางที่ 2. | คุณสมบัติของ polyethylene glycol (PEG) | 5 |
| ตารางที่ 3. | คุณสมบัติของ diphenylmethane diisocyanate (MDI) | 5 |
| ตารางที่ 4. | แสดงการแปรปริมาณน้ำมันและการใช้แบบพิมพ์ร้อน-เย็น ที่ NCO/OH ratio 1 | 7 |
| ตารางที่ 5. | แสดงชนิดและปริมาณของสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน ที่ NCO/OH ratio 1 | 8 |
| ตารางที่ 6. | แสดงการแปร NCO/OH ratio และปริมาณน้ำมัน | 9 |
| ตารางที่ 7. | แสดงผลของปริมาณน้ำมันและการใช้แบบพิมพ์ร้อน-เย็น ที่ NCO/OH ratio 1 ที่มีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน | 11 |
| ตารางที่ 8. | แสดงผลของสารเติมแต่งที่มีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพของโพลิยูรีเทนชนิดแผ่นที่ NCO/OH ratio 1 | 13 |
| ตารางที่ 9. | แสดงผลของ NCO/OH ratio และปริมาณน้ำมันที่มีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน | 13 |

# สารบัญรูป

หน้า


รูปที่ 1. แผนภาพแสดงการผลิตโพลิยูรีเทนชนิดแผ่น 6

รูปที่ 2. ความสัมพันธ์ระหว่าง NCO/OH ratio และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณน้ำมันเหลือใช้ 30 pbw 14

รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำมันเหลือใช้และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ NCO/OH ratio 1.6 15

# กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ นางสาวเรวดี นาคดี ที่วิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันและโรงแรมแอม-บาสเดอร์ ที่มอบตัวอย่างน้ำมันเหลือใช้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัย.

# BIODEGRADABLE POLYURETHANE SHEET DERIVED FROM WASTE COOKING OIL

**Sumalai Srikumlaithong, Chulaporn Kuwarananchareon and Narongdej Asa**

## ABSTRACT

The experiment on the preparation of biodegradable polyurethane sheet derived from waste cooking oil was carried out. The major factors affecting its properties were casting conditions, the amount of waste cooking oil, additives used and NCO/OH ratio.

The products prepared by casting into a mould at ambient temperature gave more even properties and higher hardness than that of using hot mould. When silica and fibre glass were applied as reinforcement, the resulting polyurethane sheet containing fibre glass possessed higher hardness and lower elongation at break than those with silica at the amount of 2, 4, 6 and 10 pbw. The additives used improved the quality of products prepared at NCO/OH ratio 1 to a certain extent but they were not good enough for commercial use. The effect of NCO/OH ratio on mechanical properties was studied. Product obtained at NCO/OH ratio of 1.6 containing 30 pbw waste cooking oil gave properties complied with requirement.

The polyurethane sheet with properties complying the standard was accomplished by blending 30 pbw oil, 70 pbw PEG and 79.7 pbw MDI (NCO/OH ratio of 1.6), casting into a mould at ambient temperature and hot air post-curing at 120°C for 4 h.

# แผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติจากน้ำมันเหลือใช้

สุมาลัย ศรีกำไลทอง[1], จุฬาพร ดุวารนันท์เจริญ[2] และณรงค์เดช อาษา[3]

## บทคัดย่อ

ได้ศึกษาวิธีการเตรียมแผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติจากน้ำมันเหลือใช้. ปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ ได้แก่ สภาวะการขึ้นรูป, ปริมาณน้ำมันเหลือใช้, สารเติมแต่งและ NCO/OH ratio.

ในการผลิตโดยใช้แบบพิมพ์ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติทางกายภาพสม่ำเสมอมากกว่าและ hardness สูงกว่าการใช้แบบพิมพ์ร้อน. เมื่อใช้ silica และ fibre glass เป็นสารเสริมแรงที่ NCO/OH ratio 1, ผลิตภัณฑ์ที่ผสมด้วย fibre glass มี hardness สูงกว่าและ elongation at break ต่ำกว่าการผสมด้วย silica ปริมาณ 2, 4, 6 และ 10 pbw. สารเติมแต่งช่วยปรับปรุงคุณภาพของแผ่นโพลิยูรีเทนที่ NCO/OH ratio 1 ให้ดีขึ้นในระดับหนึ่ง แต่ไม่สูงเพียงพอที่จะนำไปใช้งานในเชิงพาณิชย์ได้. จากการแปร NCO/OH ที่ 1, 1.2, 1.4, 1.5 และ 1.6 ผลิตภัณฑ์จาก NCO/OH ratio 1.6 มีคุณสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐาน, ส่วนปริมาณน้ำมันเหลือใช้สามารถผสมได้มากที่สุดเพียง 30 pbw.

ปริมาณสารที่ใช้และสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้แผ่นโพลิยูรีเทนที่มีคุณสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์กำหนด คือ ปริมาณน้ำมัน 30 pbw, PEG 70 pbw และ MDI 79.7 pbw (NCO/OH ratio 1.6), ขึ้นรูปในแบบพิมพ์เย็น และปล่อยให้เกิด polymerization ที่อุณหภูมิ 120°ซ. เป็นเวลา 4 ชม.

---

[1] สำนักจัดการโครงการ, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.)

[2] ห้องปฏิบัติการวัสดุโพลีเมอร์และคอมโพสิท, ฝ่ายวิจัยวัสดุอุตสาหกรรม วท.

[3] ห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีอุตสาหกรรมการเกษตร, ฝ่ายวิจัยวิทยาศาสตร์ชีวภาพ วท.

# 1. บทนำ

น้ำมันเหลือใช้จากอุตสาหกรรมในประเทศมีปริมาณเพิ่มขึ้นทุกปี, ในปี พ.ศ. 2537 ปริมาณที่สามารถรวบรวมได้จากแหล่งใหญ่ๆ มีประมาณ 42,000 ตัน. ของเหลือดังกล่าวก่อให้เกิดคุณภาพสิ่งแวดล้อมเสื่อมโทรมได้. น้ำมันพืชและไขมันเป็นเอสเตอร์ของกลีเซอรีนที่มี hydroxyl group ประกอบอยู่ด้วย (Schauerte 1985). Hatakeyama (1991) และ Nakamura (1993) ได้ศึกษาเบื้องต้นการใช้ประโยชน์ในการผลิตโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติ.

โพลิยูรีเทนมีโครงสร้างหลักประกอบด้วย carbonate group (Wood 1987), ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง isocyanate ที่มีกลุ่มของความไวมากกว่า 1 กลุ่มต่อโมเลกุล (diisocyanate or polyisocyanate) กับแอลกอฮอล์ที่มีกลุ่มของความไวมากกว่า 2 กลุ่มต่อโมเลกุล (diols or polyols). Polyols ที่ใช้ในการผลิต ควรมีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 200-10,000 ขึ้นกับชนิดของการใช้งาน (Schauerte 1985). การเกิด polymerization เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนของ diisocyanate หรือ polyisocyanate กับโมเลกุลของ polyols ดังสมการ

$$n\ OH\text{-}R\text{-}OH + n\ OCN\text{-}\dot{R}\text{-}NCO \longrightarrow \left[\text{-O-R- O-CO-NH-}\dot{R}\text{-NH-CO-}\right]_n$$

Polyols Diisocyanate Urethane linking Polyurethane

คุณสมบัติของโพลิยูรีเทนขึ้นโดยตรงกับอัตราส่วนของ isocyanate กับ hydroxyl group (NCO/OH ratio). ปริมาณกลุ่ม NCO ที่มาก จะมีส่วนช่วยการเกิดปฏิกิริยา crosslinking (Nierzwichi *et al.* 1980). Deanin *et al.* (1985) สรุปว่า NCO/OH ratio เพิ่มขึ้น มีผลในการเพิ่มคุณสมบัติด้าน hardness, tensile modulus, tensile strength และ elongation.

เพื่อให้ผลิตภัณฑ์มีคุณสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานได้หลากหลาย จึงมีความจำเป็นในการใช้สารเติมแต่ง (additives) ผสมด้วยเพื่อควบคุมปฏิกิริยาและปรับปรุงคุณสมบัติ ได้แก่ catalyst, chain extender, crosslinking agents และ fillers เป็นต้น (Wood 1987).

รายงานฉบับนี้เป็นการศึกษาวิจัยการใช้ประโยชน์ของน้ำมันเหลือใช้จากอุตสาหกรรมเป็นวัตถุดิบส่วนหนึ่งในกลุ่ม polyols เพื่อผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนที่ย่อยสลายโดยธรรมชาติ, รวมทั้งปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ได้แก่ NCO/OH ratio, ปริมาณน้ำมัน และสารเติมแต่ง.

# 2. วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

## 2.1 วัสดุ

1. Polyols ประกอบด้วย :
   1.1 น้ำมันที่ใช้แล้วจากโรงงาน เมื่อกรองแยกสิ่งสกปรกมีคุณสมบัติดังตารางที่ 1.
   1.2 Polyethylene glycol (PEG) คุณสมบัติดังตารางที่ 2.
2. Isocyanate ได้แก่ diphenylmethane diisocyanate (MDI) คุณสมบัติดังตารางที่ 3.
3. สารอื่นๆ:
   3.1 Silica ใช้เป็นสารเสริมแรงหรือสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ มีขนาดอนุภาคต่ำกว่า 45 ไมครอน.
   3.2 Fibre glass ใช้เป็นสารเสริมแรง.
   3.3 Silane A 1100 ทำหน้าที่เป็น coupling agent.
   3.4 Vulkanox BHT ใช้เป็นสารป้องกันการหืน.
   3.5 Dioctylphthalate (DOP) ทำหน้าที่เป็น plasticizer.
   3.6 Releasing agent A-F-1 ช่วยในการถอดแบบ.

## 2.2 อุปกรณ์

1. เครื่องกวนสาร.
2. แบบพิมพ์กระจกขนาด 10x15x0.20 ซม$^3$.

## 2.3 วิธีการ

การผลิตโพลิยูรีเทนชนิดแผ่นดังแสดงในรูปที่ 1 รายละเอียดมีดังต่อไปนี้ :

**การเตรียมวัตถุดิบ**

ระเหยความชื้นในน้ำมันที่ใช้แล้ว, PEG และ MDI โดยการอบในตู้สุญญากาศ ที่ความดัน 5-10 นิ้วของปรอท, อุณหภูมิ 105-110°ซ. เป็นระยะเวลา 15 นาที, 1 ชม. และ 2 ชม. ตามลำดับ. เก็บน้ำมันไว้ใน desiccator จนเย็นลง, ส่วน MDI ปล่อยให้เย็นถึงอุณหภูมิห้องในตู้อบสุญญากาศที่ความดัน 1-2 นิ้วของปรอทเป็นเวลา 2 ชม.

**ตารางที่ 1. คุณสมบัติของน้ำมันเหลือใช้จากโรงแรม**

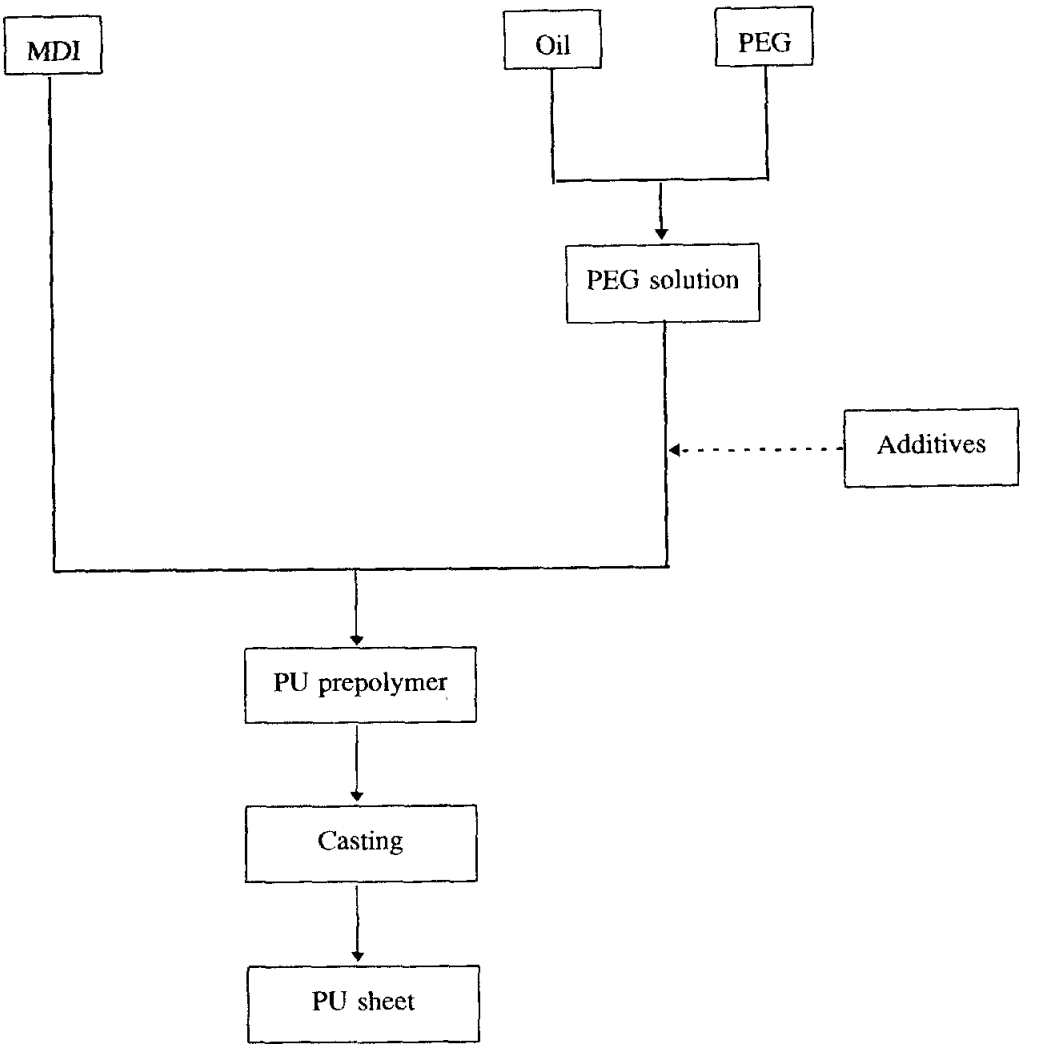
| คุณลักษณะ | น้ำมันเหลือใช้ |
|---|---|
| 1. ความชื้น, ร้อยละโดยน้ำหนัก | 0.1 |
| 2. ค่าของกรด, มก. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำมันหนึ่งกรัม | 3.39 |
| 3. ค่าสะปอนิฟิเกชัน, มก. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อน้ำมันหนึ่งกรัม | 207.57 |
| 4. *Hydroxyl number* | 61.80 |
| 5. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย | 2,723 |

**ตารางที่ 2. คุณสมบัติของ polyethylene glycol (PEG)**

| คุณลักษณะ | PEG |
|---|---|
| น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย | 400 |
| Hydroxyl number | 281 |
| Acidity | 0.1 |
| pH (5% aq. soln.) | 5.5 |
| Degree of polymerization (*n*) | 9 |

**ตารางที่ 3. คุณสมบัติของ diphenylmethane diisocyanate (MDI)**

| คุณลักษณะ | MDI |
|---|---|
| น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย | 250 |
| *NCO content (%)* | 31 |




**รูปที่ 1. แผนภาพแสดงการผลิตโพลิยูรีเทนชนิดแผ่น.**

**การทำพอลิเมอร์**

กวนน้ำมันที่เย็นและ PEG ที่ร้อนให้ผสมกันโดยรักษาอุณหภูมิขณะกวนที่ 90°ซ. เป็นเวลา 5-10 นาที เรียกว่า PEG solution. สำหรับโพลิยูรีเทนที่ใช้สารเติมแต่งเพื่อปรับคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ จะใส่สารเติมแต่งในขั้นตอนนี้ แล้วทำให้เย็นลงในตู้อบสุญญากาศที่ความดัน 1-2 นิ้วของปรอท เป็นเวลา 2 ชม. กวนสารผสมนี้กับ MDI ที่ได้เตรียมไว้ให้เป็นเนื้อเดียวกัน ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องกวนสาร. ความเร็วรอบและระยะเวลาของการกวนสาร ดังแสดงในตารางที่ 4, 5 และ 6. นำพอลิเมอร์ที่ได้ไปขึ้นรูปด้วยวิธี casting บนแผ่นพิมพ์ แล้วนำไปอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°ซ.

ระยะเวลาในการอบแสดงในตารางที่ 4, 5 และ 6, ลอกชิ้นงานออกจากแบบพิมพ์ขณะเย็น ได้โพลิยูรีเทนชนิดแผ่น.

**การศึกษาปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ ซึ่งมีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน**

**1. แปรปริมาณน้ำมันที่ใช้แล้ว**

ทำการผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนที่ NCO/OH 1 และ 1.6 โดยแปรปริมาณน้ำมัน 20, 30, 40 และ 50% ของ PEG solution. สภาวะการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4 และ 6, ปริมาณของสารต่างๆ ที่ใช้ได้จากการคำนวณ ดังรายละเอียดในภาคผนวกที่ 1.

**2. การใช้สารเติมแต่ง**

การใช้ silica และ fibre glass เป็นสารเสริมแรงในพอลิเมอร์ จำเป็นต้องปรับสภาพผิวของวัสดุดังกล่าวก่อนด้วย coupling agent เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการเชื่อมโยงพันธะกัน ทำให้เกิดการยึดเกาะที่ดี ด้วยวิธีการดังนี้ :

**การปรับสภาพผิว silica** ผสมน้ำเล็กน้อยกับ silica (6% ของ silica) นำไปผสมกับ silica ให้เข้ากัน, อบในตู้อบที่อุณหภูมิ 110°ซ. เป็นเวลา 24 ชม. เพื่อระเหยน้ำ.

**การปรับสภาพผิว fibre glass** ผสมน้ำเล็กน้อยกับ silane (8% fibre glass), เทสารละลายให้ทั่วแผ่น fibre glass ในตู้อบที่อุณหภูมิ 110°ซ. เป็นเวลา 2 ชม. ทดลองผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนโดยใช้สารเติมแต่งที่ NCO/OH ratio 1 ดังแสดงในตารางที่ 5.

**ตารางที่ 4. แสดงการแปรปริมาณน้ำมันและการใช้แบบพิมพ์ร้อน-เย็น ที่ NCO/OH ratio 1**

| Ingredients | | การทดลองที่ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Oil | (pbw) | 20 | 20 | 30 | 30 | 40 | 50 |
| PEG 400 | (pbw) | 80 | 80 | 70 | 70 | 60 | 50 |
| MDI | (pbw) | 55.10 | 55.10 | 49.80 | 49.80 | 44.70 | 40.70 |
| Speed of mixing | (rpm.) | 200 | 200 | 200 | 200-225 | 200-230 | 200-230 |
| Mixing time | (sec.) | 30 | 70 | 55-80 | 80 | 115-120 | 115-120 |
| Mould | | hot | cold | hot | cold | hot | hot |
| Cure temperature | (°C) | ← 120 → | | | | | |
| Cure time | (h) | 1.50 | 4 | 1.50 | 4 | 1.50 | 1.50 |

**ตารางที่ 5. แสดงชนิดและปริมาณของสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน ที่ NCO/OH ratio 1**

| Ingredients | | การทดลองที่ | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| NCO/OH ratio | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Oil | (pbw) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 30 |
| PEG 400 | (pbw) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 70 |
| MDI | (pbw) | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 55.10 | 49.80 |
| Silica | (pbw) | - | 2 | 2 | 4 | 6 | 10 | 20 | - | - | - | - |
| Fibre glass | (g) | - | - | - | - | - | - | - | 2.75 | 1.67 | 2.88 | 2.50 |
| Silane1100 | (pbw) | - | 0.12 | 0.12 | 0.24 | 0.36 | 0.36 | 0.12 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | 0.24 |
| Vulkanox BHT | (pbw) | - | - | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| DOP | (pbw) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 1 | - |
| Speed of mixing | (rpm.) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200-210 | 210 | 450 | 200-250 | | | 200-250 |
| Mixing time | (sec.) | 60 | 60 | 70 | 95 | 100 | 70 | 70 | 70 | 60 | 60 | 75 |
| Mould | | hot mould | | | | | | | | | | |
| Cure temperature | (°C) | 120 | | | | | | | | | | |
| Cure time | (h) | 1.50 | | | | | 3.50 | 1.00 | 4 | | | |

**ตารางที่ 6. แสดงการแปร NCO/OH ratio และปริมาณน้ำมัน**

| Ingredients | | การทดลองที่ | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **1** | **2** | **3** | **4** | **5** | **6** | **7** | **8** | **9** | **10** |
| NCO/OH ratio | | 1 | 1 | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| Oil | (pbw) | 20 | 30 | 20 | 30 | 30 | 30 | 20 | 30 | 40 | 50 |
| PEG 400 | (pbw) | 80 | 70 | 80 | 70 | 70 | 70 | 80 | 70 | 60 | 50 |
| MDI | (pbw) | 55.10 | 49.80 | 66.20 | 59.80 | 69.80 | 74.80 | 88.20 | 79.70 | 71.10 | 65.12 |
| Speed of mixing | (rpm.) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| Mixing time | (sec.) | 70 | 80 | 72 | 76 | 70 | 78 | 66 | 78 | 84 | 90 |
| Mould | | Cold mould | | | | | | | | | |
| Cure temperature | (°C) | 120 | | | | | | | | | |
| Cure time | (h) | 4 | | | | | | | | | |

**3. แปรอัตราส่วน NCO/OH**

ทำการผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนที่ NCO/OH 1, 1.2, 1.4, 1.5 และ 1.6 ปริมาณน้ำมัน, PEG และ MDI ที่ใช้ และสภาวะการทดลองดังแสดงในตารางที่ 6.

**การวิเคราะห์ทดสอบ**

ทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นโพลิยูรีเทนดังนี้ :

- ความต้านทานแรงดึงและความยืดที่จุดขาด (tensile strength and elongation at break) ตามวิธี ASTM D 412-80.

- ความแข็ง (hardness) วิธี ASTM D 2240-81.

- ความต้านทานแรงกระแทก (Izod impact strength) วิธี ASTM D 256-92.

## 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

การใช้ประโยชน์ของน้ำมันเหลือใช้จากอุตสาหกรรมซึ่งมีปริมาณมากถึง 42,000 ตัน/ปี เพื่อผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติ เป็นการลดปัญหาสิ่งแวดล้อมทางหนึ่ง โดยได้ทำการศึกษาทดลองถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ ดังต่อไปนี้ :

- สภาวะการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์
- การแปรปริมาณน้ำมันเหลือใช้
- การใช้สารเติมแต่ง
- การแปรอัตราส่วน NCO/OH ratio

**สภาวะการขึ้นรูป**

ปัจจัยของการเกิดปฏิกิริยา polymerization ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ได้แก่ ความเร็วและระยะเวลาของการกวนให้เกิดปฏิกิริยา. ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อนช่วยเร่งให้เกิด polymerization เร็วขึ้น จนพอลิเมอร์เปลี่ยนสถานะจากของเหลวหนืดไปเป็นของแข็ง, ดังนั้นการขึ้นรูปโดยใช้แบบพิมพ์ร้อนจึงต้องใช้เวลากวนสารให้น้อยลง เพื่อที่จะเทสารลงแบบพิมพ์และ cast ได้ทันก่อนที่จะแข็งตัว. จากการทดลองเพื่อใช้แบบพิมพ์ร้อนใช้เวลากวนสารเพียง 30 วินาที แต่เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 70 วินาที เมื่อใช้แบบพิมพ์ที่อุณหภูมิห้อง (ตารางที่ 4). การใช้เวลากวนนาน

ขึ้นมีผลให้สารต่างๆ ผสมเข้ากันได้ดีและสะดวกในการ casting, นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณสมบัติทางกายภาพสม่ำเสมอมากกว่า และมีค่า hardness สูงกว่าอีกด้วย ดังตารางที่ 7.

**การแปรปริมาณน้ำมันที่ NCO/OH ratio 1 ที่มีผลต่อระยะเวลาการกวนและคุณสมบัติผลิตภัณฑ์**

ตารางที่ 4 แสดงถึงปริมาณน้ำมันที่ใช้เพิ่มขึ้นคือ 20, 30, 40 และ 50 pbw ต้องใช้เวลาในการกวนสารให้เป็นเนื้อเดียวกันเพิ่มขึ้น เนื่องจากว่าปริมาณน้ำมันที่ใช้เพิ่มขึ้น ทำให้ปริมาณของ PEG และ MDI ลดลง (ที่อัตราส่วน NCO/OH คงที่ที่ 1), ซึ่งสารทั้งสองนี้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าน้ำมัน โดยที่ MDI เป็นสารที่ทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยงในพอลิเมอร์ (Hepburn 1991). ส่วนคุณสมบัติทางกายภาพได้แก่ hardness จะลดลงเมื่อผสมน้ำมันมากขึ้น แต่ tensile strength และ elongation at break มีค่าใกล้เคียงกัน.

**ตารางที่ 7. แสดงผลของปริมาณน้ำมันและการใช้แบบพิมพ์ร้อน-เย็น ที่ NCO/OH ratio 1 ที่มีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน**

| การทดลองที่ | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Hardness (Shore A) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.84-1.44 | 57-90 | 33-42 |
| 2 | 1.08-1.44 | 49-68 | 51-52 |
| 3 | 1.08-2.54 | 33-115 | 33-63 |
| 4 | 1.82-1.89 | 43-46 | 62-63 |
| 5 | 0.54-1.22 | 47-113 | 10-40 |
| 6 | 0.44-1.35 | 63-99 | 7-20 |

**การใช้สารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน**

ในการปรับปรุงคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน ได้ทดลองใช้ silica และ fibre glass เป็นสารเสริมแรงหรือสารตัวเติมเสริมประสิทธิภาพในด้าน tensile strength และ hardness, antioxidant เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของผลิตภัณฑ์อันเนื่องมาจากอากาศ, plasticizer ช่วยให้กระบวนการผลิตทำได้ง่ายยิ่งขึ้น และทำให้ผิวของผลิตภัณฑ์มันวาว, coupling agent สำหรับปรับสภาพผิวของสารเสริมแรง เพื่อช่วยให้ยึดเกาะกันได้ดีกับพอลิเมอร์ (Lutz 1989).

การใช้ silica ในการผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนที่ NCO/OH ratio 1 ด้วยปริมาณน้ำมัน 20% ของ PEG solution ในปริมาณ 2, 4, 6, 10 และ 20 pbw ผลปรากฏว่าผลิตภัณฑ์จากการใช้ silica 2, 4, 6 และ 10 ให้ค่า hardness ต่ำกว่าที่ไม่ได้ใส่ silica. ส่วน tensile strength และ elongation at break ใกล้เคียงกับที่ไม่เติม silica (ตารางที่ 8, การทดลองที่ 1-6). เมื่อเพิ่ม silica เป็น 20 pbw. tensile strength และ hardness เพิ่มขึ้นเล็กน้อย. เมื่อใช้ fibre glass ผสมในปริมาณ 1.67 และ 2.75 กรัม (การทดลองที่ 8-9) ค่า tensile strength ไม่แตกต่างกันมากนักกับผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใส่, ค่า elongation at break ลดลงมาก. เมื่อใส่ plasticizer 1 pbw (การทดลองที่ 10) ไม่ปรากฏความแตกต่างกันมากนัก. จากการเปรียบเทียบการใช้สารเสริมแรง silica และ fibre glass ปรากฏว่าการใช้ fibre glass ให้คุณสมบัติทางด้าน hardness สูงกว่า และ elongation at break ต่ำกว่าการผสม silica ที่ปริมาณ 2, 4, 6 และ 10 pbw. อย่างไรก็ตาม แม้ว่าการผสมสารเติมแต่งจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทนที่ผลิตจากอัตราส่วน NCO/OH ratio 1 ได้ในระดับหนึ่ง, แต่ไม่เพียงพอทำให้ผลิตภัณฑ์นำไปใช้งานได้ในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากคุณสมบัติต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน (ตารางที่ 9).

**การแปร NCO/OH ratio และปริมาณน้ำมันที่มีผลต่อคุณสมบัติแผ่นโพลิยูรีเทน**

อัตราส่วนของ NCO/OH มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อการผลิตแผ่นโพลิยูรีเทน (Nakamura *et al.* 1992). จากการทดลองเมื่อใช้ NCO/OH ratio เพิ่มขึ้นคือ 1, 1.2, 1.4, 1.5 และ 1.6 ที่ปริมาณน้ำมัน 30 pbw มีสภาวะการทดลองดังตารางที่ 6, ค่า tensile strength และ hardness เพิ่มขึ้นสูงมาก, elongation at break ลดลง ดังตารางที่ 9 และรูปที่ 2. เนื่องจากว่าที่อัตราส่วนสูงขึ้นมีการใช้ปริมาณ MDI เพิ่มขึ้น ทำให้การเกิดพันธะเชื่อมโยงในพอลิเมอร์มากขึ้นตามไปด้วย มีผลให้คุณสมบัติดีขึ้น ได้แผ่นโพลิยูรีเทนที่ NCO/OH ratio 1.6 มีคุณสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ประเภท 50-60% mineral-filled potting and casting compounds. เพื่อให้เกิดการใช้น้ำมันเหลือทิ้งให้มากที่สุด จึงทดลองเพิ่มปริมาณน้ำมันในสูตรของการผลิตที่ NCO/OH ratio 1.6 ด้วยปริมาณ 20, 30, 40 และ 50 pbw. เมื่อปริมาณน้ำมันเพิ่มขึ้นทำให้คุณสมบัติต่างๆ ลดลง ดังรูปที่ 3.

การผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนจากการใช้น้ำมันปริมาณ 30 pbw ที่ NCO/OH ratio 1.6 ซึ่งมีคุณสมบัติสอดคล้องกับเกณฑ์กำหนด จึงเป็นสัดส่วนที่เหมาะสม ถึงแม้ว่าค่า impact strength จะต่ำ, ควรเป็นผลิตภัณฑ์สำหรับใช้งานที่ไม่ต้องรับแรงกระแทกสูง เช่น ปูพื้น หรือขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ.

**ตารางที่ 8. แสดงผลของสารเติมแต่งที่มีต่อคุณสมบัติทางกายภาพของโพลิยูรีเทนชนิดแผ่นที่ NCO/OH ratio 1**

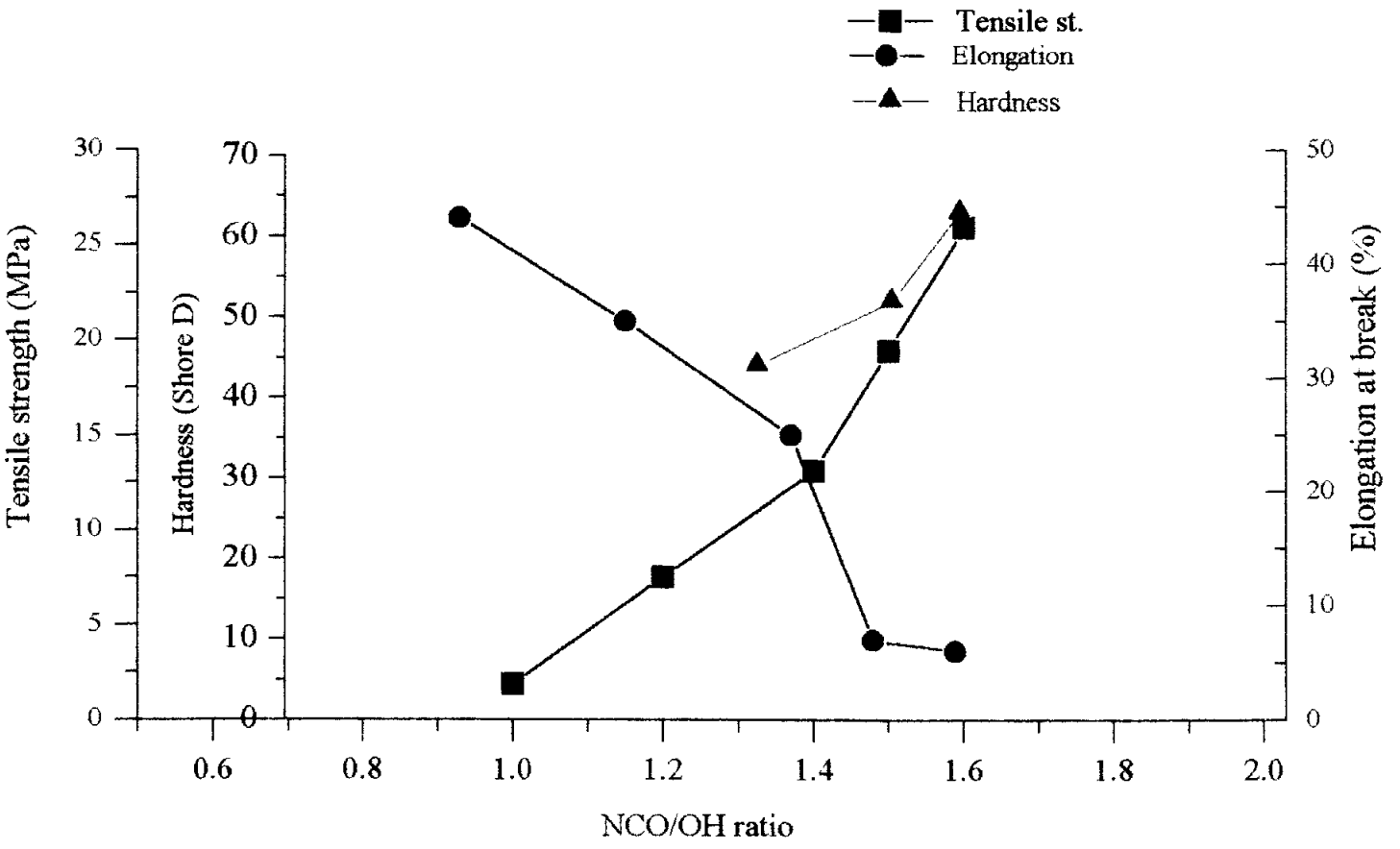
| การทดลองที่ | Tensile strength (MPa) | Elongation at break (%) | Hardness (Shore A) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0.84-1.44 | 57-90 | 33-42 |
| 2 | 0.33-0.68 | 52-66 | 15-19 |
| 3 | 0.40-0.72 | 82-107 | 15-22 |
| 4 | 0.67-1.12 | 65-84 | 14-20 |
| 5 | 0.65-1.40 | 65-87 | 14-25 |
| 6 | 1.07-1.17 | 34-37 | 19-50 |
| 7 | 1.94-2.16 | 38-45 | 40-45 |
| 8 | 1.92-5.22 | 4-6 | 37-62 |
| 9 | 1.25-4.16 | 5-6 | 63-68 |
| 10 | 0.91-2.13 | 6-15 | 46-58 |
| 11 | 1.70-4.13 | 5-10 | 55-59 |

**ตารางที่ 9. แสดงผลของ NCO/OH ratio และปริมาณน้ำมันที่มีผลต่อคุณสมบัติของแผ่นโพลิยูรีเทน**

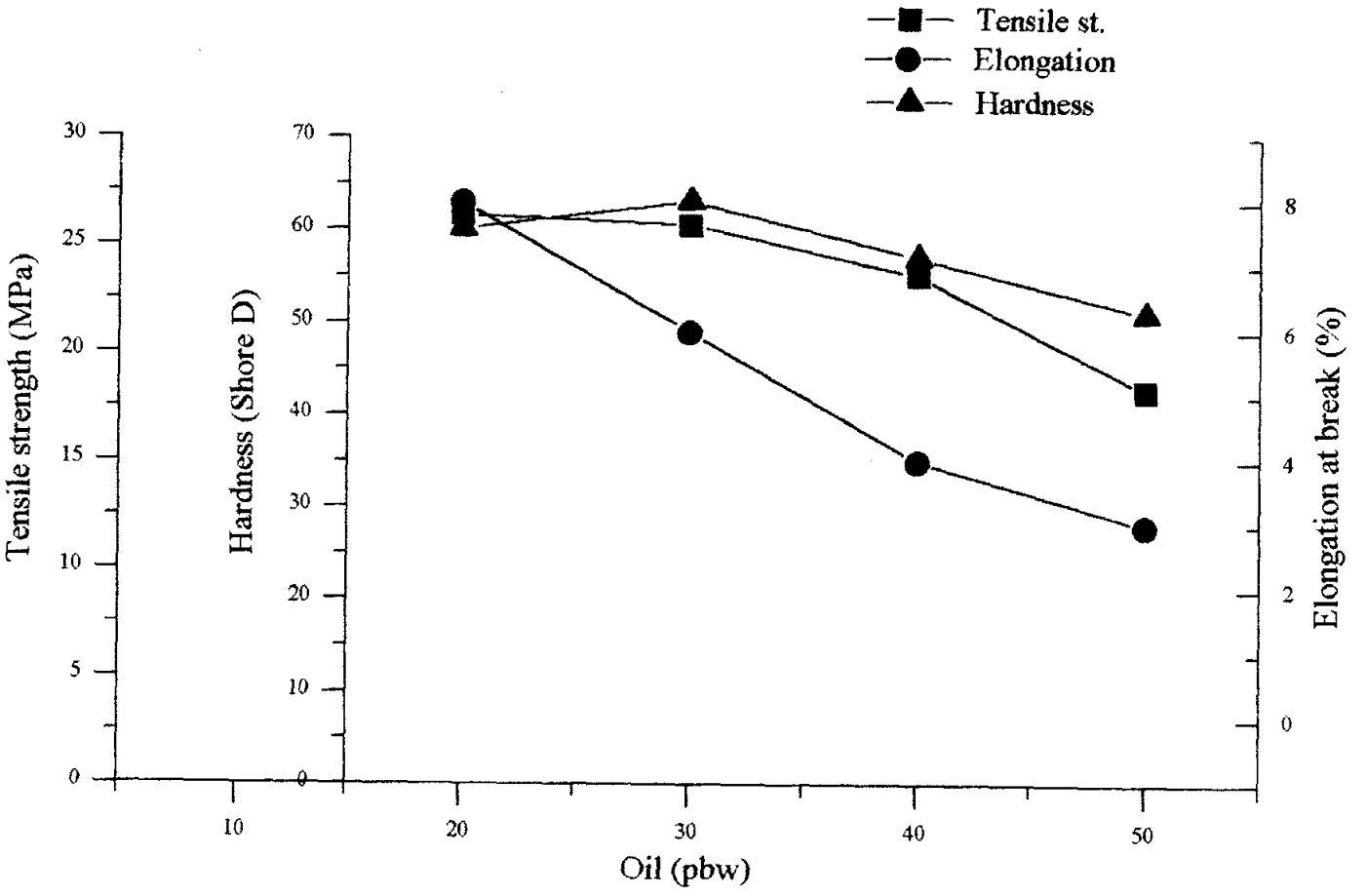
| การทดลองที่ | Tensile *strength* (MPa) | Elongation *at break* (%) | Hardness | Impact *strength* (J) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.08-1.44 | 49-68 | 51-52 □ | - |
| 2 | 1.82-1.89 | 43-46 | 62-63 □ | - |
| 3 | 5.32-6.57 | 44-49 | 81-84 □ | - |
| 4 | 6.60-8.23 | 29-40 | 83-87 □ | - |
| 5 | 11.94-14.22 | 18-33 | 44 Δ | - |
| 6 | 18.50-19.88 | 7-9 | 52-53 Δ | - |
| 7 | 23.81-31.08 | 5-12 | 58-63 Δ | - |
| 8 | 22.81-33.82 | 6-9 | 62-64 Δ | 0.1 |
| 9 | 21.66-25.15 | 3-6 | 52-59 Δ | - |
| 10 | 16.20-19.62 | 3-4 | 51-52 Δ | - |

□ Shore A

Δ Shore D




**รูปที่ 2. ความสัมพันธ์ระหว่าง NCO/OH ratio และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณน้ำมันเหลือใช้ 30 pbw.**




**รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำมันเหลือใช้และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ NCO/OH ratio 1.6.**

## 4. สรุปผลการทดลอง

การทดลองผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนชนิดย่อยสลายโดยธรรมชาติ ได้ศึกษาปัจจัยต่างๆ ดังนี้ :

- สภาวะการขึ้นรูป
- การแปรปริมาณน้ำมันเหลือใช้
- การใช้สารเติมแต่ง
- การแปรอัตราส่วน NCO/OH ratio

สามารถผลิตแผ่นโพลิยูรีเทนที่มีคุณสมบัติของ tensile strength, elongation at break และ hardness เป็นไปตามเกณฑ์กำหนด, โดยการใช้ประโยชน์ของน้ำมันเหลือใช้จากอุตสาหกรรม ที่ปริมาณน้ำมัน 30 pbw. PEG 70 pbw และ MDI 79.7 pbw (NCO/OH ratio 1.6), ขึ้นรูปในแบบพิมพ์เย็น และปล่อยให้เกิด polymerization ที่อุณหภูมิ 120°ซ. เป็นเวลา 4 ชม.

## 5. ข้อเสนอแนะ

1. การทดลองได้ดำเนินการผสมและขึ้นรูปเป็นแผ่นขนาดเล็กเพียง 10 x 15 x 0.20 ซม$^3$. ควรมีการศึกษาวิธีการผสมสารและการขึ้นรูปชิ้นงานขนาดใหญ่ขึ้นใกล้เคียงกับที่ใช้งานจริง.

2. จากการที่แผ่นโพลิยูรีเทนที่ผลิตได้มีค่า impact strength ต่ำ รับแรงกระแทกไม่สูงนัก, จึงควรศึกษาวิจัยการปรับปรุงคุณสมบัติดังกล่าวด้วยการใช้ impact modifier และสารที่เป็น polyols อื่นๆ.

## 6. เอกสารอ้างอิง


Deanin, R.D., Murarka, M.R. and Kapasi, V.C. 1985. Structure and Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomer. Antec'85 p. 1297-1299.

Hatakeyama, H., Hirose, S. and Nakamura, K. 1991. Biodegradable Polyurethanes and Manufacture. Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 05, 186, 556.

Hepburn, C. 1991. Polyurethane Elastomer. 2nd ed. Elsevier Applied Science Publisher, London and New York.

Lutz, J.T., Jr. 1989. Thermoplastic Polymer Additives. Marcel Dekker, Inc., New York, p. 417 435.

Nakamura, K. and Nishimura, Y. 1993. Polyurethane foam derived from waste vegetable oil. *Kobunshi Ronbunshu. 50* (11) : 881-886.

Nakamura, K., Hatakeyama, T. and Hatakeyama, H. 1992. Thermal properties of solvolysis lignin-derived polyurethanes. *Polymers for Advanced Technologies. 3* : 151-155.

Nierzwieki, W. and Wysoaka, E. 1980. Microphase separation and properties of urethane elastomer. *J. Appl. Polym. Sci. 25* : 739-746.

Schanerte, K., Dahm, M., Diller, W. and Uhlig, K. 1985. Raw Materials in Polyurethane Handbook. By Gunter Oretel, copyright Carl Hauser, Munich Germany, p. 42-43.

Wood, G. 1987. ICI Polyurethane Book. John Wiley & Sons Inc. New York.

จาก % OH แสดงว่า PEG 100 กรัม มี OH group 8.52 กรัม

$\therefore$ PEG 1 กรัม มี OH group = 8.52/100

= 0.0852 กรัม

ความเข้มของ PEG = น้ำหนัก $OH_{PEG}$/น้ำหนักโมเลกุล OH

= $5.01 \times 10^{-3}$ โมล/กรัม

$\therefore$ $M_{PEG}$ = 5.01 มิลลิโมล/กรัม

### 1.3 การคำนวณความเข้มข้นของ diphenylmethane diisocyanate ($M_{MDI}$)

- น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย = 250
- % isocyanate group (NCO) = 31

จาก % NCO MDI 100 กรัม มี NCO group 31 กรัม

$\therefore$ MDI 1 กรัม มี NCO group = 31/100

= 0.31 กรัม

ความเข้มข้นของ MDI = น้ำหนัก $NCO_{MDI}$/น้ำหนักโมเลกุล NCO

= 0.31/42

= $7.38 \times 10^{-3}$ โมล/กรัม

$\therefore$ $M_{MDI}$ = 7.38 มิลลิโมล/กรัม

## 2. วิธีคำนวณหาส่วนโดยน้ำหนัก (pbw) ของวัตถุดิบ (Hepburn 1991)

ในอุตสาหกรรมกำหนดส่วนโดยน้ำหนัก (pbw) ของ polyols เป็น 100 pbw. งานวิจัยนี้ polyols ได้แก่ PEG และน้ำมันพืชใช้แล้ว (oil) ปริมาณน้ำมันที่ทดลองคือ 20, 30, 40 และ 50 pbw.

ตัวอย่างการคำนวณหา pbw ของ PEG และ MDI กำหนด oil 20 pbw

PEG+Oil = 100 pbw

กำหนด Oil = 20 pbw

$\therefore$ PEG = 100-20

= 80 pbw

คำนวณ total equivalent ของ oil และ PEG

จาก 1.1 eq. wt oil = 907.76

จาก 1.2 eq. wt PEG = 199.64

Equivalent oil = pbw (Oil) / eq. wt oil

= 20/907.76

= 0.02

Equivalent PEG = pbw (PEG) / eq. wt PEG

= 80/199.64

= 0.40

Total equivalent = 0.40+0.02

= 0.42

MDI ประกอบด้วย NCO 2 groups

Equivalent MDI = น้ำหนักโมเลกุล MDI/จำนวน NCO group

= 250/2

= 125 กรัม/equivalent

ปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นระหว่าง NCO กับ OH ได้หมู่ยูรีเทน (-NH-C-O-) เพื่อให้ NCO ทำปฏิกิริยาสมมูลกับ OH (NCO/OH ratio 1) ซึ่งหมายถึง 1 : 1 equivalent (MDI : polyol)

∴ ส่วนโดยน้ำหนักของ MDI = 0.42 x 125

= 52.5 pbw

5% excess NCO = 1.05 x 52.5

= 55.1

∴ MDI = 55.1 pbw

ทำนองเดียวกันสามารถหาส่วนโดยน้ำหนักของ MDI ที่ปริมาณ oil 30, 40 และ 50 pbw.

**2.1 การคำนวณหาส่วนโดยน้ำหนักของ MDI ที่ NCO/OH ratio ต่างๆ**

จากข้อ 2 oil 20 pbw, PEG 80 pbw, MDI 55.1 pbw ที่ NCO/OH ratio 1

ถ้าปริมาณ oil และ PEG เท่าเดิม แต่ NCO/OH ratio เปลี่ยนแปลง

ทำให้ปริมาณ MDI เปลี่ยนเช่นกัน

สมมุติ NCO/OH ratio 1.2

$\therefore$ ส่วนโดยน้ำหนักของ MDI = 1.2 x 55.1

= 66.2 pbw

ที่ NCO/OH ratio อื่นๆ คำนวณจากหลักเกณฑ์เดียวกัน.

**3. วิธีคำนวณน้ำหนักของ oil, PEG และ MDI จาก pbw**

จากข้อ 2 Oil 80 pbw

PEG 20 pbw

MDI 55.1 pbw

รวมทั้งหมด 80+20+55.1 = 155.1 pbw

สมมุติต้องการผลิตโพลิยูรีเทนชนิดแผ่นจากน้ำหนักรวมของ oil+PEG+MDI 100 กรัม

Factor 100/155.1 = 0.64

Oil 20 pbw คิดเป็นน้ำหนัก 0.64 x 20 = 12.80 กรัม

PEG 80 pbw คิดเป็นน้ำหนัก 0.64 x 80 = 51.20 กรัม

MDI 55.1 pbw คิดเป็นน้ำหนัก 0.64x55.1 = 32.26 กรัม

**4. ตารางแสดงส่วนโดยน้ำหนักของ oil, PEG และ MDI และ NCO/OH ratio**

| Oil (pbw) | PEG (pbw) | MDI (pbw) | NCO/OH ratio |
|---|---|---|---|
| 20 | 80 | 55.1 | 1 |
| 20 | 80 | 66.2 | 1.2 |
| 20 | 80 | 77.2 | 1.4 |
| 20 | 80 | 88.2 | 1.6 |
| 30 | 70 | 49.8 | 1 |
| 30 | 70 | 59.8 | 1.2 |
| 30 | 70 | 69.8 | 1.4 |
| 30 | 70 | 74.8 | 1.5 |
| 30 | 70 | 79.7 | 1.6 |
| 40 | 60 | 44.7 | 1 |
| 40 | 60 | 53.7 | 1.2 |
| 40 | 60 | 62.6 | 1.4 |
| 40 | 60 | 71.6 | 1.6 |
| 50 | 50 | 40.7 | 1 |
| 50 | 50 | 61.1 | 1.5 |
| 50 | 50 | 65.2 | 1.6 |