

บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl Chloride, PVC)

พอลิไวนิลคลอไรด์หรือพีวีซี จัดอยู่ในกลุ่มเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติเด่นด้านความต้านทานต่อสารเคมี (ตารางที่ 2.1) จึงทำให้พีวีซีถูกนำมาใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ มากมาย เช่น ภาชนะพลาสติก ท่อประปา ประตูไม้เทียม ของเล่นเด็ก เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากโดยปกติพีวีซีมีสมบัติในการทนแรงดึงและความสามารถในการดึงยืดที่ค่อนข้างต่ำ (ตารางที่ 2.1) ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติแข็งเปราะ ดังนั้นจึงมีการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) ลงไปผสมกับพีวีซีเพื่อให้ได้พีวีซีเกรดนิ่ม สามารถดัดงอได้ง่าย ไม่เปราะ และสามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่างๆ ได้มากขึ้น [19]

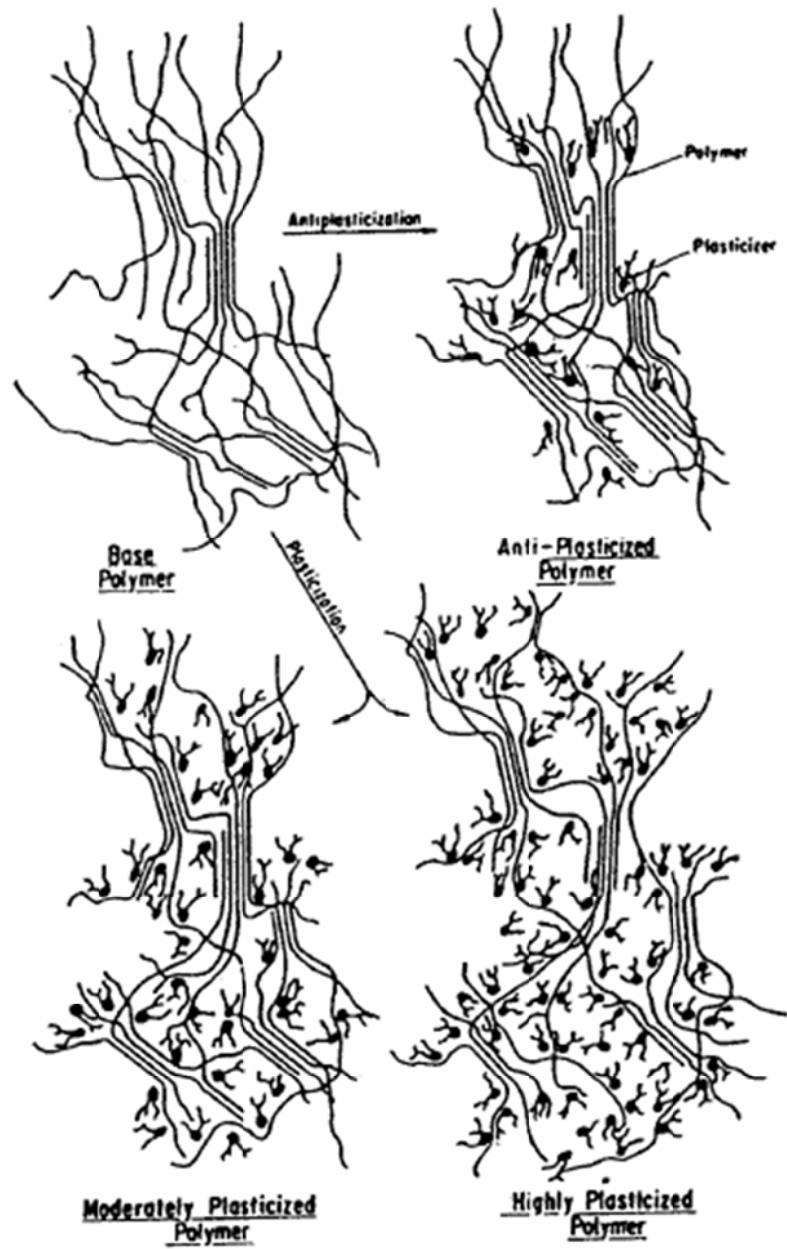
ตารางที่ 2.1 สมบัติของพอลิไวนิลคลอไรด์ [20]

สมบัติ	พอลิไวนิลคลอไรด์
สมบัติเชิงกล	
ค่าความต้านทานแรงดึง	2.60 นิวตัน/เมตร ²
ค่าความต้านทานแรงกระแทก	2.0 – 45 กิโลจูล/เมตร ²
ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจากความร้อน	80×10^{-6}
ความหนาแน่น	1.38 กรัม/เซนติเมตร ³
สมบัติด้านการทนต่อสารเคมี	
สารละลายกรด	ดีมาก
สารละลายเบส	ดีมาก
น้ำมัน	ดี (พอใช้)
อะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน	ดีมาก
อะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน	ไม่ดี
แอลกอฮอล์	ดี (พอใช้)

2.2 สารเสริมสภาพพลาสติก

กระบวนการเพิ่มความอ่อนตัวให้กับพอลิเมอร์เรียกว่า การเสริมสภาพพลาสติก (Plasticization) และสารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปเพื่อเพิ่มความอ่อนตัวเรียกว่า สารเสริมสภาพพลาสติก ซึ่งสารเสริมสภาพพลาสติกจะเพิ่มความอ่อนตัว ความสามารถในการหักงอได้ (Flexibility) และความสามารถในการยืดออก (Extensibility or Stretchability) ของพอลิเมอร์ โดยการทำให้อุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้สารเสริมสภาพพลาสติกยังช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลแบบพลาสติก (Plastic flow) และลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว (Polymer's melt viscosity) ทำให้กระบวนการขึ้นรูปทำได้ง่ายขึ้น [21]

กลไกในการเพิ่มสภาพพลาสติก แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยที่สายโซ่พอลิเมอร์จะประกอบด้วยส่วนที่เป็นระเบียบที่มีปริมาณน้อย ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันในลักษณะเหมือนเส้นใยของสายโซ่โมเลกุล ดังนั้นจึงมีความเป็นระเบียบเพียงพอที่จะทำให้เกิดผลึก (Crystallites) แทรกอยู่ในส่วนที่ไม่เป็นระเบียบที่มีอยู่ทั่วไป การรวมตัวเป็นผลึกนั้นจะมีผลทำให้พอลิเมอร์มีความแข็งแรงสูงขึ้น ในขณะที่ส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ซึ่งอยู่ระหว่างผลึกจะทำให้เกิดความอ่อนตัวและยืดหยุ่น จากโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยสายโซ่โมเลกุลที่ยึดกันด้วยแรงดึงดูดไดโพล หรือพันธะไฮโดรเจนระหว่างพอลิเมอร์สูง และโมเลกุลเคลื่อนไหวไม่สะดวกเป็นผลให้พอลิเมอร์นั้นแข็งและเปราะ [22] ซึ่งการเติมสารเสริมสภาพพลาสติกเข้าไปในพอลิเมอร์นั้น สารเสริมสภาพพลาสติกจะสามารถทำหน้าที่ได้หลากหลาย เช่น ทำหน้าที่เหมือนกับสารหล่อลื่น (Lubricant) โดยไปลดแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่เลื่อนไถลผ่านไปมาซึ่งกันและกันได้ ทำหน้าที่ทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยการแยกส่วนที่มีขั้วของพอลิเมอร์ให้อยู่ห่างกัน ดังนั้นในกรณีนี้สารเสริมสภาพพลาสติกที่ดีจะต้องประกอบด้วยทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว โดยสารเสริมสภาพพลาสติกส่วนที่มีขั้วจะเข้ายึดกับบริเวณที่มีขั้วของพอลิเมอร์ ในขณะที่สารเสริมสภาพพลาสติกในส่วนที่ไม่มีขั้วจะก้ำบังบริเวณส่วนที่มีขั้วพอลิเมอร์ให้ออกจากกัน นอกจากนั้นการแทรกตัวของโมเลกุลสารเสริมสภาพพลาสติกเข้าไปภายในโครงสร้างพอลิเมอร์ยังเป็นการเพิ่มที่ว่างหรือปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ (Free Volume) ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ของสายโซ่ได้ง่ายขึ้น [21]



รูปที่ 2.1 กลไกการเสริมสภาพพลาสติก [22]

2.2.1 สารเสริมสภาพพลาสติกสำหรับพีวีซี

2.2.1.1 พทาเลตเอสเทอร์

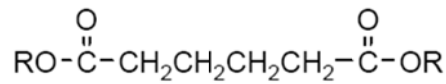
พทาเลตเอสเทอร์ (รูปที่ 2.2) จัดเป็นสารเสริมสภาพพลาสติกที่มีราคาไม่แพงและมีการใช้งานมากที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ได-2-เอทิลเฮกซิลพทาเลต (DOP) ไดไอโซออกทิลพทาเลต (DIOP) และ ไดไอโซโนนิลพทาเลต (DINP) [23] สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มพทาเลตจะช่วยให้การปรับปรุงสมบัติทางกายภาพ มีความสามารถในการผสมเข้ากับพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ดี (good compatibility) ขึ้นรูปง่าย มีความสามารถในการอ่อนตัวที่อุณหภูมิต่ำ มีความสามารถในการระบายได้ดี มีความคงทนต่อความร้อนและแสงได้ดี อย่างไรก็ตาม สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มพทาเลตถูกจัดว่าเป็นสารมลพิษและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ อีกทั้งมีข้อมูลทางวิทยาศาสตร์สนับสนุนว่าสารกลุ่มนี้มีผลต่อระบบทางเดินอาหาร ทำลายไตและกระเพาะปัสสาวะ ทำให้สหภาพยุโรปต้องเร่งทบทวนและแก้ไขมาตรการและกฎระเบียบด้านวัสดุ และสิ่งของที่สัมผัสอาหารที่เกี่ยวข้องกับภาชนะพลาสติก เพื่อคุ้มครองความปลอดภัยของทั้งผู้บริโภคและสิ่งแวดล้อม [2] และนอกจากสารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มพทาเลตเอสเทอร์แล้ว สารเสริมสภาพพลาสติกที่ใช้กันมากอีกกลุ่มหนึ่ง ได้แก่ อะลิฟาติกไดคาร์บอซิลิกแอซิดเอสเทอร์



รูปที่ 2.2 โครงสร้างเคมีของพทาเลตเอสเทอร์ [24]

2.2.1.2 อะลิฟาติกไดคาร์บอซิลิกแอซิดเอสเทอร์ (Aliphatic dicarboxylic acid esters)

สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มอะลิฟาติกไดคาร์บอซิลิกแอซิดเอสเทอร์ ที่ใช้กันมากที่สุดคือ อะดิเพต (รูปที่ 2.3) เช่น ไดเอทิลเฮกซิลอดีเพต (di-2-ethylhexyl adipate, DOA), ไดไอโซเดซิลอดีเพต (diisodecyl adipate, DIDA), และ ไดออกทิลเดซิลอดีเพต (di-n-octyldeceyl adipate, DNODA) [23] ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ระหว่างกรดอดีพิค (Adipic acid) กับแอลกอฮอล์ สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้มีความหนืดและความสามารถในการละลายที่ค่อนข้างต่ำ จึงทำให้เหมาะที่จะนำมาใช้ในการผลิตพีวีซีพลาสติกซอลส์ (Plastisols) อย่างไรก็ตาม สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้ยังมีความเข้ากันได้กับพีวีซีอย่างจำกัด ดังนั้นจึงต้องใช้ร่วมกับพทาเลตเอสเทอร์ [21]



รูปที่ 2.3 โครงสร้างเคมีของอดิเพต [24]

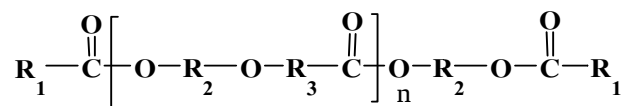
2.2.1.3 ฟอสเฟตเอสเทอร์ (Phosphate esters)

สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มของฟอสเฟตเอสเทอร์ จะมีความสามารถในการหน่วงการติดไฟได้ดีกว่าพลาสเตอร์เอสเทอร์ อย่างไรก็ตาม ฟอสเฟตเอสเทอร์ก็ยังมีราคาที่สูงและยังมีส่วนในการเร่งการสลายตัวของพีวีซีในสภาวะที่มีความร้อน ดังนั้นพีวีซีคอมปาวด์ที่ใช้ฟอสเฟตเอสเทอร์เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกจึงมักต้องใส่สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer) ในปริมาณมากขึ้น [21, 25] สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้ได้แก่ ไตรออกทิลฟอสเฟต (Trioctyl phosphate, TOP) ซึ่งมีสมบัติทางกายภาพที่อุณหภูมิต่ำดี แต่มีการระเหยสูง และไตรครีซิลฟอสเฟต (Tricresyl phosphate TCP) มีสมบัติทางกายภาพที่อุณหภูมิต่ำดีกว่า และมีการระเหยต่ำกว่า TOP [5] เป็นต้น

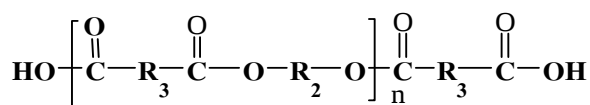
2.2.1.4 สารเสริมสภาพพลาสติกที่ทำจากพอลิเมอร์

สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มที่ทำจากพอลิเมอร์ที่ใช้กันส่วนใหญ่คือ พอลิ (1, 3 บิวทิลีนไกลคอลอะดิเพต) พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) และพอลิเอสเทอร์อิมตัวซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดออลกับกรดไดคาร์บอกซิลิก (รูปที่ 2.4) ซึ่งโดยทั่วไปสารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 850-3500 สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้จะมีข้อดีคือ มีการเคลื่อนย้ายมาอยู่ที่ผิวของผลิตภัณฑ์ (Migration) และการระเหยค่อนข้างต่ำ อย่างไรก็ตาม ข้อเสียคือ มีความหนืดสูง ดังนั้นจึงนิยมใช้ร่วมกับสารเสริมสภาพพลาสติกที่มีความหนืดต่ำกว่า [26]

Acid-terminated polyester



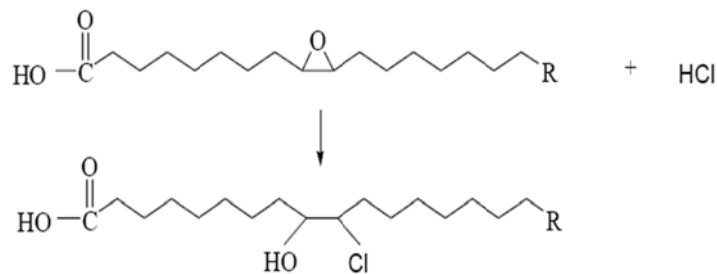
Hydroxyl- terminated polyester



รูปที่ 2.4 โครงสร้างเคมีของพอลิเอสเทอร์ [24]

2.2.1.5 น้ำมันพืชอ็อกซิไดซ์ (Epoxidized vegetable oils)

สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มน้ำมันพืชอ็อกซิไดซ์จะได้อมาจากการนำน้ำมันพืชไปทำปฏิกิริยาอ็อกซิเดชัน ซึ่งจะทำให้เกิดหมู่เอพอกไซด์ในโครงสร้างของน้ำมันดังกล่าว โดยที่สารเสริมสภาพพลาสติกในกลุ่มนี้ที่ใช้นกันมากที่สุด ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลืองอ็อกซิไดซ์ (Epoxidized soybean oil) และน้ำมันลินสีดอ็อกซิไดซ์ (Epoxidized linseed oil) [26] นอกจากสารดังกล่าวจะทำหน้าที่เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกแล้ว ยังสามารถทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มความเสถียรสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ได้อีกด้วย เนื่องจากหมู่เอพอกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก (ดังรูปที่ 2.5) ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญของการเสื่อมสภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์ [21, 25]



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารเสริมสภาพพลาสติกที่มีหมู่เอพอกไซด์กับไฮโดรเจนคลอไรด์ [5]

2.2.2 แอนติพลาสติกไซเซชัน (Antiplasticization)

สำหรับพอลิเมอร์บางชนิด เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ [21, 27] พอลิคาร์บอเนต [7] ในบางกรณีพบว่า การใส่สารเสริมสภาพพลาสติกเข้าไปในปริมาณเล็กน้อย (<10-15%) กลับมีผลทำให้พอลิเมอร์แข็งและเปราะมากขึ้น (พอลิเมอร์มีความทนแรงดึงเพิ่มขึ้นและการยืดตัว ณ จุดขาดลดลง) ซึ่งปรากฏการณ์ลักษณะนี้เรียกว่า แอนติพลาสติกไซเซชัน (Antiplasticization) ซึ่งมีสาเหตุได้หลายประการดังนี้

1. สารเสริมสภาพพลาสติกที่เติมลงไปปริมาณน้อยทำให้เกิดที่ว่างหรือปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลให้พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่และเกิดการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบได้ดีขึ้น ปริมาณผลึกจึงเพิ่มขึ้น
2. โมเลกุลของสารเสริมสภาพพลาสติกซึ่งมีขนาดใหญ่และเกาะติดอยู่กับพอลิเมอร์ ขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่พอลิเมอร์ (เกิด steric hindrance)

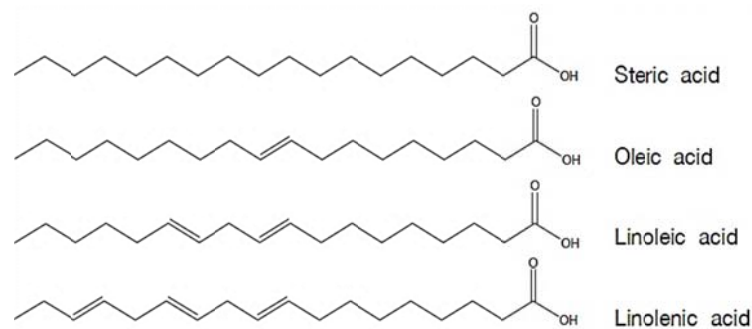
3. ในกรณีที่สารเสริมสภาพพลาสติกมีสภาพขี้สูง จะทำให้โมเลกุลของสารเสริมสภาพพลาสติกติดแน่นกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ ในลักษณะคล้ายกับการเกิดการเชื่อมขวางระหว่างโซ่พอลิเมอร์ ส่งผลให้สายโซ่พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น

อย่างไรก็ดี ปรากฏการณ์แอนติพลาสติกไซเซชันจะหมดไปเมื่อเติมสารเสริมสภาพพลาสติกลงไปปริมาณสูง ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการเพิ่มความอ่อนตัวให้กับพอลิเมอร์ขึ้น [21]

2.3 กรดไขมัน

โครงสร้างเคมีของกรดไขมันจะประกอบด้วยส่วนที่มีขี้คือ หมู่คาร์บอก และส่วนที่ไม่มีขี้คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ต่อกับหมู่คาร์บอกซิล [28] (รูปที่ 2.6) ดังนั้นยิ่งสายโซ่ยาวขึ้น ยิ่งทำให้กรดไขมันมีขี้้น้อยลง โดยทั่วไปแล้วกรดไขมัน แบ่งได้เป็น 2 ชนิด ตามโครงสร้างทางชีวเคมี คือ

1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) จะมีอะตอมของคาร์บอนที่ต่อกันเป็นลูกโซ่ด้วยพันธะเดี่ยวเท่านั้น โดยที่แขนของคาร์บอนแต่ละตัวจะจับอะตอมของไฮโดรเจนจนครบทุกแขน
2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) จะมีอะตอมของคาร์บอนที่เรียงตัวกันและมีบางตำแหน่งที่จับไฮโดรเจนไม่เต็ม จึงเกิดมีพันธะคู่อยู่บางตำแหน่ง ทำให้มีความว่องไวในปฏิกิริยาทางเคมี พร้อมทั้งจะเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ [29]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างเคมีของกรดไขมัน [17]

สมบัติทางกายภาพของกรดไขมัน

จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของกรดไขมันอิ่มตัวจะอยู่ในช่วงระหว่าง 44 ถึง 75 องศาเซลเซียส โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนหรือเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอน ในขณะที่กรดไขมันไม่อิ่มตัว (ซึ่งมีพันธะคู่) จะมีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวต่ำกว่าของกรดไขมันอิ่มตัวที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน ยกตัวอย่างเช่น กรดโอเลอิกมีจุดหลอมเหลว 13 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากรดสเตียริกที่มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส และนอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากันแต่มีพันธะคู่ต่างกัน จะพบว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่มากกว่าจะมีจุดเดือดและจุดหลอมเหลวต่ำกว่า ยกตัวอย่างเช่น กรดลิโนเลอิก (พันธะคู่ 2 ตำแหน่ง) มีจุดหลอมเหลว -5 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากรดโอเลอิก (พันธะคู่ 1 ตำแหน่ง) ที่มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ 13 องศาเซลเซียส [30] สมบัตินี้กล่าวข้างต้นแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.2 สมบัติและโครงสร้างของกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว [30]

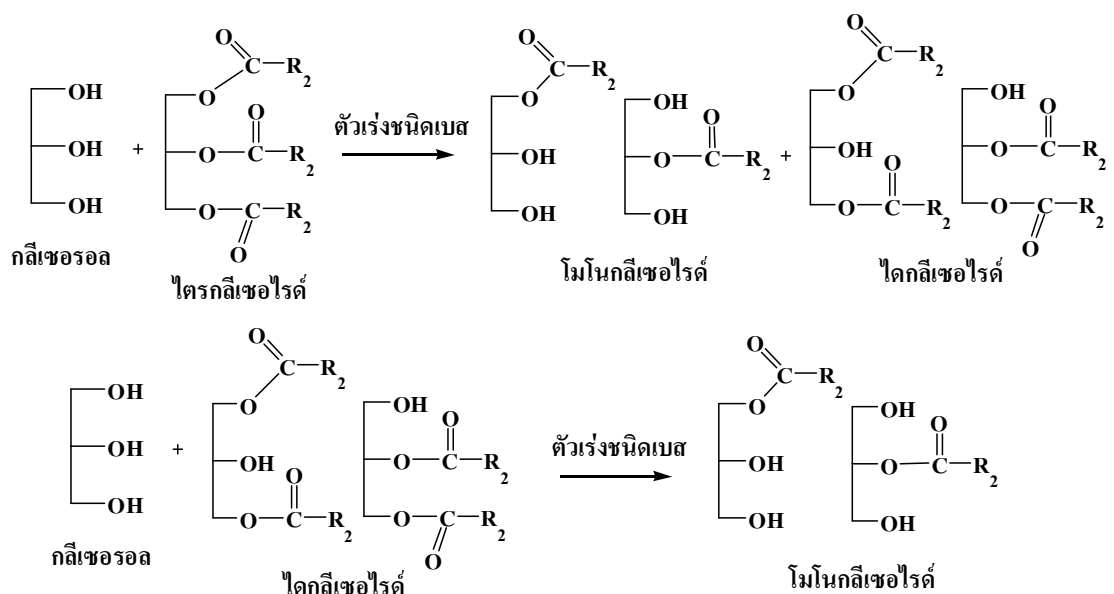
ชื่อ	จำนวน คาร์บอน	โครงสร้างเคมี	จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)
กรดไขมันอิ่มตัว			
กรดลอริก	12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
กรดไมริสติก	14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54
กรดปาล์มมิก	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	53
กรดสเตียริก	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70
กรดไขมันไม่อิ่มตัว			
กรดโอเลอิก	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13
กรดลิโนเลอิก	18	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-5

2.4 ก्लीเซอรอล

กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Tranesterification) ระหว่างน้ำมันกับเมทานอล [22] และเนื่องจากกลีเซอรอลมีโครงสร้างเคมีที่มีหมู่ไฮดรอกซิล สามารถละลายน้ำและแอลกอฮอล์ได้ดี มีราคาค่อนข้างถูก จึงทำให้กลีเซอรอลถูกนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมที่หลากหลาย เช่น กระจก ยาสีฟัน หมึกพิมพ์ ใช้แทนเมทานอลในกระบวนการผลิตเซลล์เชื้อเพลิง [31, 32] และนอกจากนั้นยังใช้เป็นวัตถุดิบสำคัญในกระบวนการผลิตโมโนกลีเซไรด์ (Monoglyceride) ไดกลีเซไรด์ (Diglyceride) และอะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซไรด์ (Acetylated mono- and diglycerides) ซึ่งเป็นสารที่ใช้กันมากในอุตสาหกรรม ยา เครื่องสำอาง และอาหาร [33] ซึ่งโดยทั่วไปมีวิธีการสังเคราะห์ดังนี้

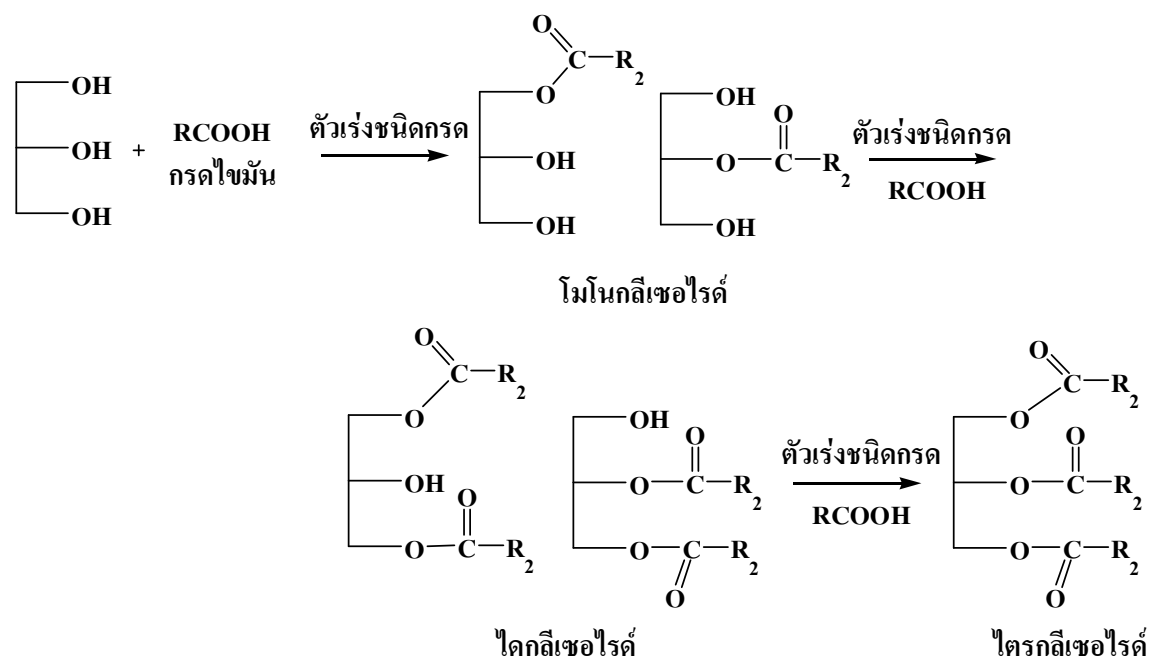
2.4.1. การสังเคราะห์โมโนกลีเซไรด์และไดกลีเซไรด์

โมโนกลีเซไรด์และไดกลีเซไรด์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยากลิเซอรอลไฮโดรไลซิส ระหว่างไตรกลีเซไรด์กับกลีเซอรอล (ดังรูปที่ 2.7) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (200-250 องศาเซลเซียส) ภายใต้การใช้แอลคาไรด์เป็นตัวเร่ง [33] นอกจากนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของสารผสมระหว่าง โมโน-ได-และไตรกลีเซไรด์ โดยมีกลีเซอรอลที่หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อย ซึ่งปริมาณโมโนกลีเซไรด์ที่ได้จะอยู่ในช่วงร้อยละ 10-60 ขึ้นกับสัดส่วนระหว่างกลีเซอรอลต่อไขมัน กล่าวคือถ้าใช้สัดส่วนของกลีเซอรอลมากเกินไปก็จะมีโอกาสเกิดโมโนกลีเซไรด์ได้มาก [34]



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยากลิเซอรอลไฮโดรไลซิสระหว่างกลีเซอรอลกับไตรกลีเซไรด์ [31]

โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์สามารถผลิตได้ด้วยกระบวนการแบบแบทช์หรือกระบวนการแบบต่อเนื่อง ซึ่งกระบวนการแบบแบทช์จะปรับเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1- 4 ชั่วโมง ในขณะที่กระบวนการแบบต่อเนื่องนั้นอาจจะใช้เวลาน้อยกว่า 30 นาที และนอกจากนั้น โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดไขมัน (ดังรูปที่ 2.8) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง (200-250 องศาเซลเซียส) โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งในระหว่างการทำปฏิกิริยานั้นจะต้องกำจัดน้ำที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาออก เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ



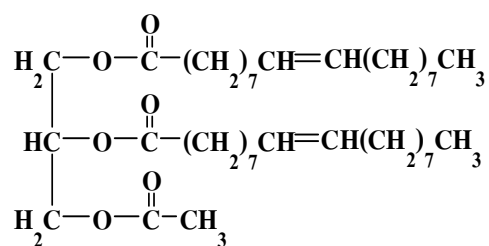
รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรด [31]

สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของโมโน-และไดกลีเซอไรด์

โดยทั่วไปแล้ว โมโนกลีเซอไรด์จะมีสีเหลืองอ่อนถึงสีน้ำตาล (ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและปริมาณตัวเร่ง) มีลักษณะหนืดคล้ายน้ำมันจนถึงมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวเหมือนขี้ผึ้ง ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของ เกล็ดผงหรือเม็ดเล็กๆ โดยปกติแล้วโมโนกลีเซอไรด์จะไม่ละลายในน้ำแต่จะสามารถกระจายตัว (Stable hydrated dispersions) ได้ในน้ำ ในขณะที่โมโนกลีเซอไรด์ที่ผ่านการกลั่นจะกระจายตัวในน้ำได้ดีกว่า โมโน-และ ไดกลีเซอไรด์แบบปกติ แต่อย่างไรก็ตาม โดยส่วนใหญ่แล้ว โมโน-และ ไดกลีเซอไรด์จะอยู่ในรูปอิมัลชันเนื่องจากมีไตรกลีเซอไรด์ผสมอยู่ปริมาณมาก [34]

2.4.2 การสังเคราะห์อะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ [34]

อะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ (รูปที่ 2.9) โดยทั่วไปจะอยู่ในรูปของผสมที่ได้จากปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอะซิติก กับโมโน-และไดกลีเซอไรด์ โดยมี กรดอะซิติก กรดไขมันและ กลีเซอรอลที่หลงเหลือจากการทำปฏิกิริยาผสมอยู่ด้วย ซึ่งสารอะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ มีชื่อเรียกได้หลายแบบ เช่น อะซิติกเอสเทอร์ของโมโน-และไดกลีเซอไรด์ อะซิทิเลทโมโน-และ ไดกลีเซอไรด์ และเอสเทอร์ของกรดไขมันและกรดอะซิติกของกลีเซอรอล [34] ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว สารอะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์จะสามารถสังเคราะห์ได้จาก 4 วิธีดังนี้ คือ ปฏิกิริยาระหว่าง กลีเซอรอลกับกรดไขมันและกรดอะซิติก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบบางส่วนของ กลีเซอไรด์กับไตรอะซิติน [34] ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับกลีเซอรอล และไตรอะซิติน และปฏิกิริยาของโมโน-และไดกลีเซอไรด์ของกรดไขมันกับแอนไฮไดรด์ของ กรดอะซิติก [35] ซึ่งตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อสัดส่วนของโมโน-ได-และไตร- ที่ได้ขึ้นกับหลายๆ ตัวแปร ด้วยกัน เช่น สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา และวิธีการทำ ให้สารนั้นบริสุทธิ์หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยา



รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของอะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ [34]

2.4.2.1 สมบัติทางเคมีของอะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ [34]

ภายใต้ความเค้นที่เกิดขึ้นจากผลของอุณหภูมิ (Thermal stress) ทำให้อะซิทิเลทโมโน-และ ไดกลีเซอไรด์ สามารถเกิดการแยกตัวออกและเคลื่อนย้ายได้ ขึ้นอยู่กับความรุนแรงของความเค้น ความร้อน นอกจากนั้นอาจทำให้อะซิทิเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส) ส่งผลให้ได้กรดไขมันอิสระ กรดอะซิติก และกลีเซอรอลหลุดออกมา ในขณะที่เดียวกัน กรดต่างๆ ในระบบ (กรดไขมันและกรดอะซิติก) ที่หลุดออกมาก็สามารถทำปฏิกิริยา ต่อกับสารละลายอัลคาไลน์ ส่งผลให้ได้เกลืออัลคาไลน์ของกรด ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยใช้ เอนไซม์ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน

2.4.2.2 สมบัติทางกายภาพของอะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์

ลักษณะทางกายภาพของอะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ จะคล้ายหรือมีความสัมพันธ์กับน้ำมัน ซึ่งจะขึ้นกับระดับการเกิดปฏิกิริยาอะซิทีเลชันของกรดไขมัน กรดอะซิติก และกลีเซอรอล [34] กล่าวคือ ถ้า อะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างเคมีมากก็จะมีสมบัติทางกายภาพคล้ายกับน้ำมันมาก นอกจากนั้นรสชาติและกลิ่นก็ยังขึ้นกับสัดส่วนระหว่างกรดไขมันกับกรดอะซิติก โดยส่วนใหญ่แล้ว อะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ จะไม่มีสี-มีสีขาวขุ่น และจะอยู่ในลักษณะเอมัลชันถึงมีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง บางครั้งอาจจะอยู่ในรูปของเหลวถึงของแข็งและขี้ผึ้งที่คงรูป โดยทั่วไปอะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ จะมีจุดหลอมเหลวต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับ โมโน-และไดกลีเซอไรด์

2.4.2.3 ความสามารถในการละลายของอะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ [34]

อะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ ทุกชนิด จะไม่ละลายในตัวทำละลายที่มีขั้วสูง เช่น น้ำร้อน น้ำเย็น และกลีเซอรอล อย่างไรก็ตาม อะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ จะสามารถกระจายตัวจนถึงละลายได้ในน้ำมัน ไขมัน และแอลกอฮอล์บางชนิด เช่น เอทานอล ไอโซโพรพานอล ทั้งนี้ขึ้นกับปริมาณกรดไขมันและกรดอะซิติกที่เข้าทำปฏิกิริยา

จากสมบัติดังกล่าวข้างต้น ทำให้อะซิทีเลทโมโน-และไดกลีเซอไรด์ ได้ถูกนำไปใช้งานในด้านต่างๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นตัวผสมในการเตรียมเครื่องสำอาง ใช้เป็นสารเพิ่มความลื่นสำหรับกระดาษ ใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกสำหรับพอลิเมอร์ เป็นต้น [34]

2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง กลีเซอรอล กับกรดอินทรีย์นั้น โดยปกติแล้ว หมู่อัลกอฮอล์ที่ต่ออยู่กับคาร์บอนแบบปฐมภูมิ (Primary alcohol) ของกลีเซอรอลจะเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่ายกว่าหมู่อัลกอฮอล์ที่ต่ออยู่กับคาร์บอนแบบทุติยภูมิ (Secondary alcohol) [36] ดังนั้น โครงสร้างของ โมโน-และไดกลีเซอไรด์ที่ได้จะอยู่ในลักษณะที่เป็น 1, 3 ไดกลีเซอไรด์ มากกว่า 1, 2 ไดกลีเซอไรด์ และอุณหภูมิที่ใช้ จะอยู่ระหว่าง 200-250 องศาเซลเซียส ซึ่งถ้าใช้อุณหภูมิต่ำเกินไปจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง

อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยานี้ยังทำให้ได้โครงสร้างเคมีที่เป็น โมโนกลีเซอไรด์ โดยทั่วไปจะได้ร้อยละ 33-77 ของโมโนกลีเซอไรด์ร่วมกับไดกลีเซอไรด์ และประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมัน กลีเซอรอล (และตัวเร่งที่ใช้) ในปริมาณน้อย [36]

2.5.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

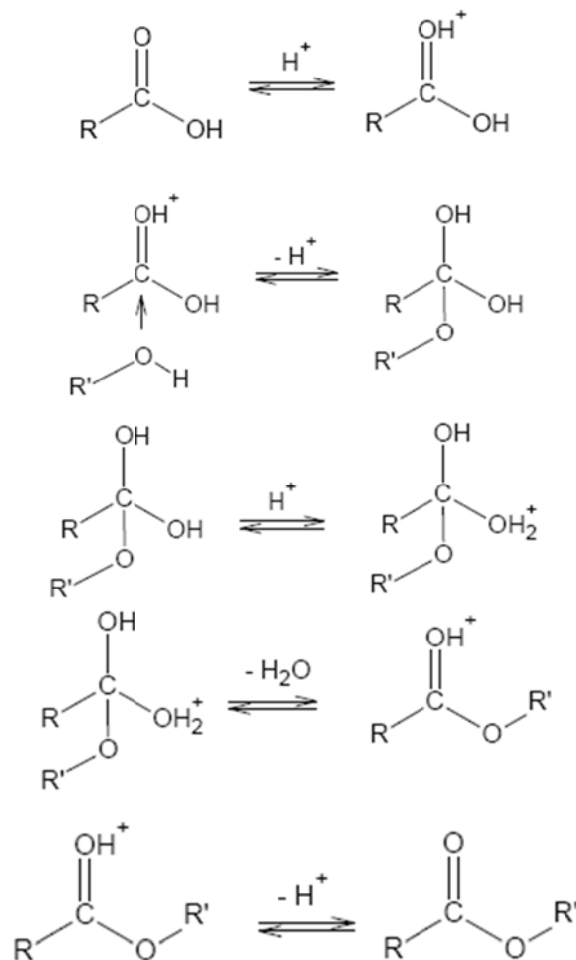
โดยนิยามแล้ว [37] ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันหมายถึงปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันหรือไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ให้เป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (เช่น เมทิลเอสเทอร์ หรือ เอทิลเอสเทอร์) และกลีเซอรอล ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะคล้ายกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่จะแตกต่างกันที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องใช้แอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะใช้น้ำ โดยในกรณีแรกจะมีการใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น ซึ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถแบ่งได้ 3 ประเภท ดังนี้ [38]

2.5.1.1 ตัวเร่งชนิดเบส (Base Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์และ/หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งมักใช้ทำปฏิกิริยากับเมทานอลหรือเอทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่สูงด้วย [39] อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะไม่นิยมนำมาใช้ในกรณีที่มี น้ำและกรดไขมันอิสระในน้ำมันดิบ (Free fatty Acid) ถ้ามีน้ำและกรดไขมันอิสระอยู่ในระบบปริมาณมากจะทำให้มีสบู่เกิดขึ้นแทนที่จะได้เป็นผลิตภัณฑ์ [40]

2.5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาคกรด (Acid Catalyst)

กรดที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยา โดยทั่วไปคือ กรดซัลฟิวริก ตัวเร่งปฏิกิริยาคกรดนี้จะทำให้ได้ผลผลิตในปริมาณมาก อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาจะเกิดช้ามาก อาจจะใช้เวลามากกว่า 1 วันกว่าปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาคกรดสามารถใช้ได้ดีกับกลีเซอไรด์ที่มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวและน้ำในปริมาณสูงได้ เช่น ในน้ำมันที่ใช้แล้ว เป็นต้น [39] กลไกการเร่งของกรดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.10



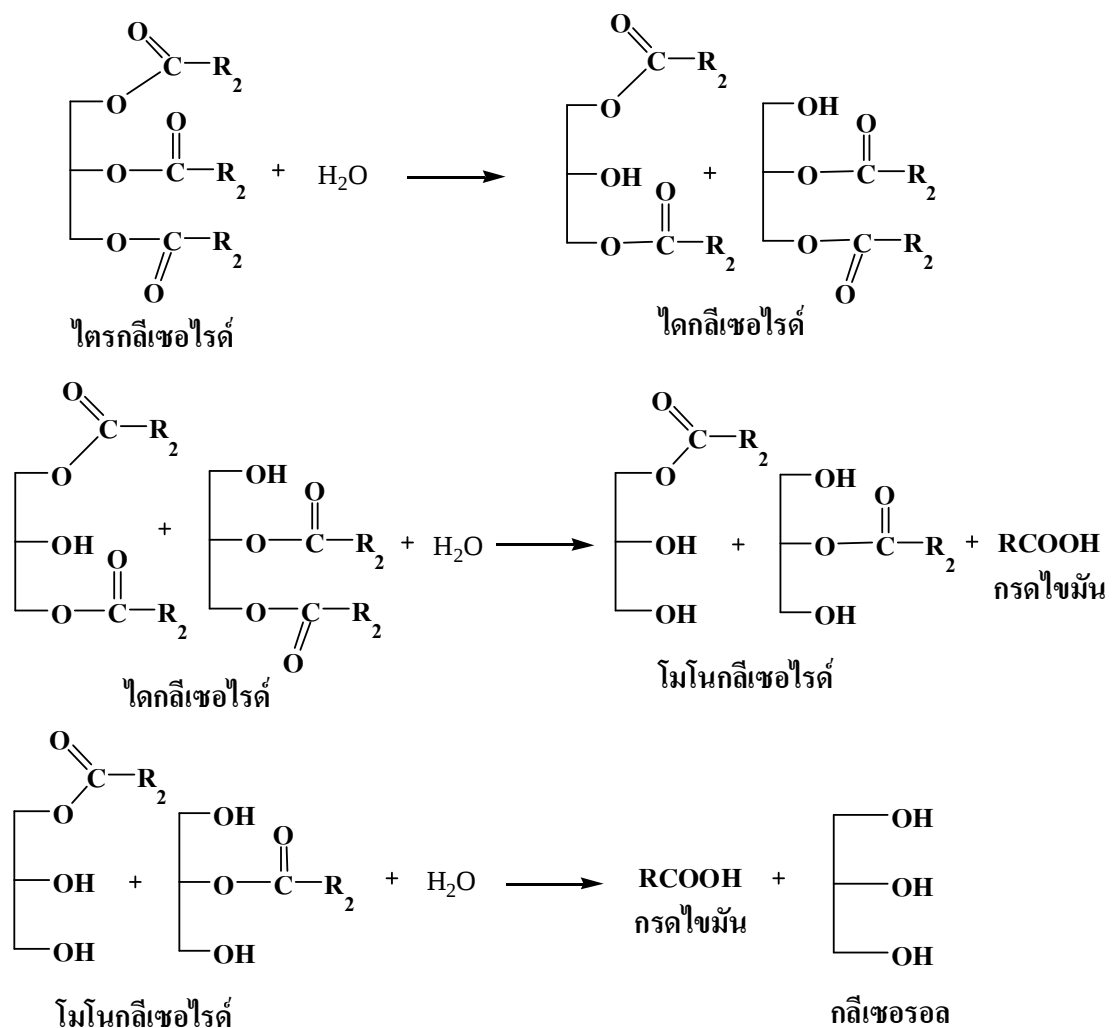
รูปที่ 2.10 กลไกการเร่งของกรดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [41]

2.5.1.3 เอนไซม์ไลเปส (Lipase)

เอนไซม์ไลเปสถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) และ แอซิโดไลซิส (Acidolysis) ข้อดีของเอนไซม์ไลเปสคือ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ไม่มีของเสียออกมาจากกระบวนการ ข้อเสียของเอนไซม์คือ มีราคาค่อนข้างแพง [39] ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาก่อนข้างนาน [38] และต้องใช้ปริมาณมากเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ [42] ซึ่งเอนไซม์ไลเปสยังสามารถแบ่งประเภทตามการนำไปใช้งานได้ดังนี้ คือ ไลเปสที่มีความจำเพาะกับสารตั้งต้น (substrate specific lipase) ซึ่งชอบที่จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับบางชนิดของกลีเซอไรด์เท่านั้น กล่าวคือ ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ได้ดี แต่ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับโมโนกลีเซอไรด์ได้น้อย ไลเปสที่มีความจำเพาะต่อตำแหน่ง (Positional or regiospecific) ซึ่งจะสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ที่ตำแหน่ง sn-1 และ sn-3 เหลือเป็นโมโนเอซิลกลีเซอรอล ไลเปสที่ไม่มีความจำเพาะ (non specific lipase) ไลเปสชนิดนี้มีอยู่เป็นจำนวนมาก และสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับกลีเซอไรด์ได้ทั้งหมด ไลเปสที่มีความจำเพาะต่อชนิดของกรดไขมัน (Fatty acid or acyl selective) เช่น ไลเปสที่มีความจำเพาะต่อ cis-9-unsaturated fatty acid เท่านั้น และไลเปสที่มีความจำเพาะ (Stereospecific) ไลเปสชนิดนี้เลือกทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างตำแหน่ง sn-1 หรือ sn-3 อย่างใดอย่างหนึ่งเท่านั้น เป็นต้น [42]

2.5.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) [31]

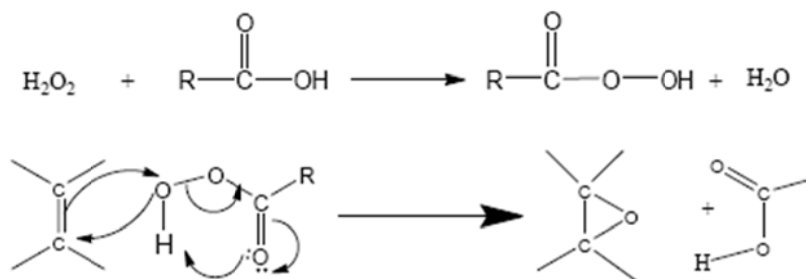
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจัดเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในสภาวะกรดและเบส ซึ่งในการย่อยอาหารพวกไขมันก็จะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเช่นเดียวกัน แต่ตัวเร่งที่ใช้จะเป็นเอนไซม์ไลเปส (Lipase) สมการเคมีทั่วไปของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไขมันหรือน้ำมันแสดงดังรูปที่ 2.11



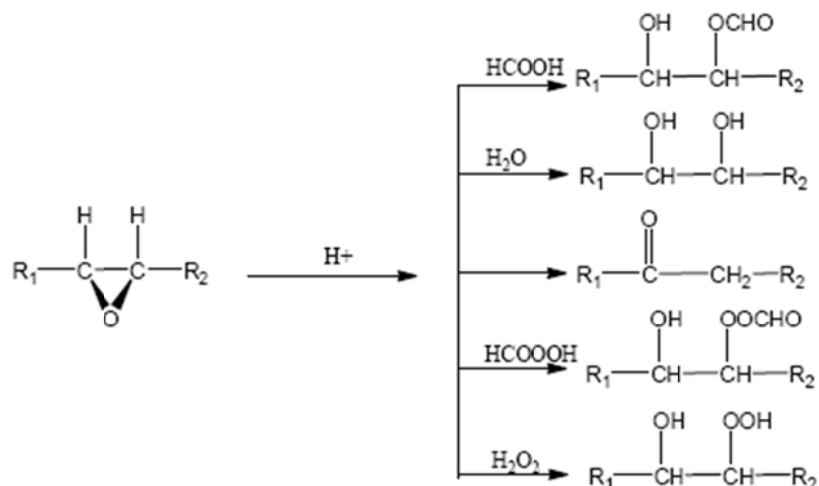
รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (ไขมัน) กับน้ำ [40]

2.6 ปฏิกริยาอีพอกซิเดชัน

ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันเป็นปฏิกริยาการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งได้จากการเติมออกซิเจนเข้าไปในโมเลกุลตรงบริเวณพันธะคู่ เกิดเป็นวงแหวนอีพอกไซด์ [11, 43] (รูปที่ 2.12) ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันสามารถประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ เช่น ในยางธรรมชาติ เพื่อปรับปรุงสมบัติทางด้านความสามารถในการยึดเกาะกับพื้นผิวที่เปียก และความต้านทานต่อน้ำมัน [44] นอกจากนั้นยังใช้น้ำมันพืช เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันลินสีด เพื่อนำไปใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกสำหรับพอลิเมอร์ เป็นต้น [5] ซึ่งโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้ 2 วิธี คือ การใช้เปอร์แอซิดเป็นสารทำให้เกิดปฏิกริยาอีพอกซิเดชันและการใช้กรดผสมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ในระหว่างการทำปฏิกริยากับสารที่เรียกว่า *in situ* epoxidation [44] ซึ่งกรดที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ กรดฟอร์มิก และกรดอะซิติก โดยในกรณีที่ใช้กรดอะซิติกจะใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกริยาร่วมด้วย เนื่องจากกรดอะซิติกจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกริยาคว่ากรดฟอร์มิก อย่างไรก็ตาม ปฏิกริยาอีพอกซิเดชันอาจจะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากปฏิกริยาข้างเคียงในสภาวะต่างๆ ทำให้เกิดการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ [5] ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 กลไกการเกิดปฏิกริยาอีพอกซิเดชัน [5]



รูปที่ 2.13 ปฏิกริยาการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์ [5]

นอกจากนี้ยังมีผลมาจากตัวแปรต่างๆในการทำปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิที่ใช้ตอนหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ซึ่งถ้าใช้อุณหภูมิในการหยดไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ สูงเกินไปจะทำให้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์เกิดการสลายตัว ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันได้ต่ำ [5] ในขณะที่ผลของ ปริมาณกรดอะซิติก ปริมาณไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา [11, 5] ก็มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันเช่นเดียวกัน ซึ่งการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาอ็อกซิเดชันนั้น โดยทั่วไปจะสามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและปริมาณอ็อกไซด์ได้จากเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ($^1\text{H-NMR}$) ซึ่งพิกที่แสดงถึงตำแหน่งของโปรตอนที่ติดกับหมู่ออกซิเจนจะอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 2.8-3.15 ppm [17, 18] และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) เทคนิคนี้จะดูได้จากพันธะ C-O ของหมู่ออกไซด์ซึ่งจะแสดงที่เลขคลื่นประมาณ 824 cm^{-1} [18]