สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ห้องสมุดคณะวิทยาศาสตร์ สจล.

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน โดยใช้เทคนิคอิมัลชัน

นายชัชวาล มธุรส

นายสุวัฒน์ ถิ่นสิริพัฒนกิจ

ปลง.
25358 ก
2537
เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน.เดือน.ปี.....
b12557067

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2537

Synthesis of Polyurethane by Emulsion Technique

Mr.Chatchawan Mathuros

Mr.Suwat Tinsiripattanakid

A Special Project submitted in Partial Fulfillment of the

Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1994

หัวข้อโครงงานพิเศษ การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิคอิมัลชัน

โดย นายชัชวาล มธุรส

นายสุวัฒน์ ถิ่นสิริพัฒนกิจ

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้นับโครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต

ลายเซ็น ..... หัวหน้าภาควิชาเคมี

(ผศ.ดร.เผชิญชัย ไชยสิทธิ์)

คณะกรรมการโครงงานพิเศษ

..... ประธานกรรมการ

(ผศ.นงนุช เภตรานุวัฒน์)

..... กรรมการ

(อ.สุจินต์ ตันติพิสิฐกุล)

..... กรรมการ

(ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิคอิมัลชัน	
นักศึกษา	นายชัชวาล	มธุรส
	นายสุวัฒน์	ถิ่นสิริพัฒนกิจ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.นิพนธ์	วงศ์วิเศษสิริกุล
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2537	

บทคัดย่อ

พอลิยูรีเทนอิมัลชัน สังเคราะห์ได้จากการนำพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ที่ชอบน้ำไปกระจายตัวในน้ำ วิธีการเตรียมพรีพอลิเมอร์จะใช้พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 1,4-บิวเทนไดออล กรดทาร์ทาริก และเมทิลเอทิลคีโตน ผสมกันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ทำการปั่นกวน 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงที่ 50 องศาเซลเซียส เติมโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต และทำการปั่นกวนต่ออีก 30 นาที เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส แล้วทำการปั่นกวนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง จะได้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตเหลืออยู่เล็กน้อย จากนั้นนำพรีพอลิเมอร์ที่ได้ไปกระจายตัวในน้ำที่ผสมกับไตรเอทิลามีน และไดเอทิลีนไตรเอมีน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียสโดยทำการปั่นกวนที่ความเร็ว 1,800 รอบต่อนาที เพื่อทำให้พรีพอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำได้ดี พอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้มีลักษณะเหมือนน้ำนม จากการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ เปรียบเทียบกับพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า พบว่าพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ มีสมบัติในการนำไปใช้งานเคลือบผิวไม้ดีที่สุด เมื่อใช้กรดทาร์ทาริกจำนวน 0.2 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1.4-บิวเทนไดออล พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล อัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000กับ1.4-บิวเทนไดออล เท่ากับ 0.01:0.08 โดยปริมาณสมมูล และอัตราส่วนระหว่างโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตต่อพอลิออลทั้งหมดเท่ากับ 1.3:1 โดยปริมาณสมมูล

Special Project Title	Synthesis of Polyurethane by Emulsion Technique
Name	Mr.Chatchawan Mathuros
	Mr.Suwat Tinsiripattanakid
Special Project Advisor	Asist. Prof. Dr. Nipon Wongvisetsirikul
Department	Chemistry
Academic Year	1994

Abstract

Polyurethane emulsion was synthesized by the dispersion of prepolymer which have hydrophilic groups in water. A prepolymer was prepared by mixing and stirring polyester polyol 2000, polyethylene glycol 1500, 1,4-butane diol, tartaric acid, and methyl ethyl ketone in nitrogen blanket at 60 °C for 1.5 hours. After that reducing the temperature to 50°C, toluene diisocyanate was slowly added to the reaction mixture and stirred for 30 minutes. The temperature was increased to 60 °C and continued to stir for 2 hours. The result prepolymer was dispersed in water with triethylamine and diethylene triamine at 30°C by high speed mixer at 1,800 rpm. The appearance of the polyurethane was milkly. From the testing the polyurethane emulsion when compared with the commercial water-borne polyurethane was good properties to appropriate in wood surface coating. When the polyurethane emulsion was synthesized from tartaric acid 0.2 mole/mole of polyester polyol 2000 and 1,4-butane diol, polyethyene glycol 1500 0.06 mole/mole of polyester polyol 2000 and 1,4-butane diol, the ratio of between polyester polyol 2000 and 1,4-butane diol was 0.01:0.08, and the ratio of between toluene diisocyanate and total polyol was 1.3:1 by equivalent weight, respectively.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล ที่กรุณาให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงงานพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบคุณคณะกรรมการตรวจสอบโครงงานพิเศษนี้ที่กรุณาตรวจสอบและแก้ไขโครงงานพิเศษฉบับนี้ให้ถูกต้อง

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่แผนกควบคุมคุณภาพและแผนกวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ บริษัท แซนด์โพลีเคมีคอล จำกัด ที่กรุณาให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเทคนิคการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน

ขอขอบคุณบริษัท SILTECH จำกัด ที่เอื้อเฟื้อสารพอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโม เลกุล 1500 และข้อมูลเกี่ยวกับสารอย่างละเอียด

ขอขอบคุณ คุณดวงหทัย ชาติพุทธิกุล และ นายศุภชัย ตรีทิพย์สกุล ที่เอื้อเฟื้อสารพอลิเอสเทอร์พอลิออล น้ำหนักโมลกุล 2000 และข้อมูลเกี่ยวกับสารอย่างละเอียด

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นได้ให้ความช่วยเหลือจนโครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีทางผู้จัดทำต้องขอบคุณไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

นายชัชวาล มธุรส

นายสุวัฒน์ ถิ่นสิริพัฒนกิจ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อโครงงานพิเศษภาษาไทย	ก
บทคัดย่อโครงงานพิเศษภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	ง
สารบัญรูป	จ
คำย่อที่ใช้ในโครงงานพิเศษ	ฉ
บทที่ 1บทนำ	1
ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ	2
วัตถุประสงค์	3
วิธีดำเนินงานโดยย่อ	3
ประโยชน์ที่ได้รับ	3
บทที่ 2ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ประวัติความเป็นมาของพอลิยูรีเทน	4
2.2 กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน	4
2.3 กระบวนการเตรียมในน้ำ	5
2.3.1 การกระจายตัวในอิมัลซิไฟเออร์	5
2.3.2 การกระจายตัวของไอโอโนเมอร์	6
2.3.3 การกระจายตัวของนอนไอออนิก	12
2.4 กระบวนการที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน	12
2.5 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน	
2.5.1 ไอโซไซยาเนต	13
2.5.2 สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่	16
2.5.3 สารที่ให้ส่วนที่ชอบน้ำ	17
2.5.4 สารประกอบเอมีนตติยภูมิ	18
2.5.5 สารขยายสายโซ่	18

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.5.6 ต้าทำละลายอินทรีย์	18
2.5.7 ส่วนผสมอื่นๆ	19
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมีที่ใช้	20
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	21
3.3 การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนอิมัลชัน	22
3.4 วิธีการทดลอง	
3.4.1 การศึกษาผลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อการสังเคราะห์และสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิ-เอทิลีนไกลคอล400 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก	23
3.4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์และสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1.4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก	24
3.4.2.1 ผลของกรดทาร์ทาริก	24
3.4.2.2 ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล	25
3.4.2.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 ต่อ1.4-บิวเทนไดออล	25
3.4.2.4 ผลของชนิดไดออล	25
3.4.3 การทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทน	32
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	
4.1 การศึกษาหาสภาวะและสารตั้งต้นที่เหมาะสำหรับในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน	34
4.2 การศึกษาผลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน	35
4.3 การศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 ที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน	37

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.4 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000ต่อ1,4-บิว-เทนไดออลที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน	42
4.5 การศึกษาผลของชนิดไดออลที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน	45
4.6 การศึกษาผลคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า	47
4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้กับพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า	47
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลการทดลอง	49
5.2 ข้อเสนอแนะ	50
ภาคผนวก	51
เอกสารอ้างอิง	56

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 แสดงอันตรายจากตัวทำละลายอินทรีย์ 2

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน 11

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่ 16

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของกรดทาร์-ทาริก โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอทิลีนไกลคอล400 และ 1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก 26

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของกรดทาร์-ทาริก โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ 1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก 27

ตารางที่ 3.3 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของพอลิเอทิลีน ไกลคอล 1500 โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก 28

ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วน ระหว่างพอลิเอทเทอร์พอลิออล2000ต่อ1,4-บิวเทนไดออล โดยใช้พอลิ-เอทิลีนไกลคอล 1500 จำนวน 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทนไดออล 29

ตารางที่ 3.5 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วน ระหว่างพอลิเอทเทอร์พอลิออล2000ต่อ1,4-บิวเทนไดออล โดยใช้พอลิ-เอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทนไดออล 30

ตารางที่ 3.6 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของชนิดไดออล ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน 31

สารบัญตาราง(ต่อ)

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอทิลีนไกลคอล400 และ1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก และเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริก ตามตารางที่ 3.1 35

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1.4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลักและเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริก ตามตารางที่ 3.2 38

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 ตามตารางที่ 3.3 40

ตารางที่ 4.4.1 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000ต่อ1,4-บิวเทนไดออล โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออลและ1.4-บิวเทนไดออล ตามตารางที่ 3.4 43

ตารางที่ 4.4.2 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000ต่อ1.4-บิวเทนไดออล โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออลและ1.4-บิวเทนไดออล ตามตารางที่ 3.5 44

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ เมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดของไดออล โดยใช้ 1,4-บิวเทนไดออล พรอพิลีนไกลคอล เอทิลีนไกลออล ตามตารางที่ 3.6 46

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า 48

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณกรดทาร์ทาริก โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอทิลีนไกลคอล400และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้น 36

รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณกรดทาร์ทาริก โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 และ1,4-บิวเทน-ไดออลเป็นสารตั้งต้น 39

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณของพอลิเอทิลีนไกล-คอล1500 โดยใช้ปริมาณโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิ-ออล2000 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้น 41

คำย่อที่ใช้ในโครงงานพิเศษ

TDI	แทน	โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต
PEG 400	แทน	พอลิเอทิลีนไกลคอล 400
PEG 1500	แทน	พอลิเอทิลีนไกลคอล 1500
PEP 2000	แทน	พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000
MEK	แทน	เมทิลเอทิลคีโตน
TEA	แทน	ไตรเอทิลามีน
DETA	แทน	ไดเอทิลีนไตรเอมีน
$^{\circ}C$	แทน	องศาเซลเซียส
cps	แทน	เซนติพอยส์

บทที่ 1

บทนำ

พอลิยูรีเทน เป็นพอลิเมอร์ที่มีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุอุปกรณ์ หรือส่วนประกอบของอุปกรณ์อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน ได้แก่

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นนำไปใช้สำหรับผลิตส่วนประกอบของเฟอร์นิเจอร์ และเบาะรถยนต์

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งนำไปใช้สำหรับผลิตฉนวนกันความร้อนของฝาผนัง

พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์นำไปใช้สำหรับผลิตพื้นรองเท้า หัวไม้ตีกอล์ฟ และอวัยวะเทียม

พอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิวชนิดยืดหยุ่นนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใย และหนัง

พอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิวชนิดแข็งนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเครื่องบิน รถยนต์ โลหะสำเร็จรูป และไม้

พอลิยูรีเทนสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างพอลิไอโซไซยาเนตและพอลิออล หรือหมู่อื่นๆที่ว่องไวต่อหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์มีหลายวิธี จำแนกได้ดังนี้

1) กระบวนการเตรียมโดยปราศจากตัวทำละลาย แบ่งได้ 2 กระบวนการดังนี้

กระบวนการขั้นตอนเดียว(One-shot process)

กระบวนการเตรียมพรีพอลิเมอร์(Prepolymer process)

2) กระบวนการเตรียมในสารละลาย แบ่งได้ 3 กระบวนการดังนี้

กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดี่ยวซึ่งเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน

กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดี่ยวซึ่งเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน

กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมคู่

3) กระบวนการเตรียมในน้ำ หรือกระจายตัวในน้ำ แบ่งได้ 3 กระบวนการ ดังนี้

การกระจายในอิมัลซิไฟเออร์(Emulsifier-contain dispersion)

การกระจายไอโอโนเมอร์(Ionomer dispersion)

การกระจายนอนไอออนิก(Non-ionic dispersion)

ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ

ในปัจจุบันปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่เกี่ยวกับสารระเหยหรือตัวทำละลายอินทรีย์ทวีความรุนแรงมากขึ้น ดังนั้นจำเป็นต้องคำนึงถึงกระบวนการสังเคราะห์สารเคมีที่มีการใช้ตัวทำละลายซึ่งตัวทำละลายก่อให้เกิดปัญหา เช่น การเตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิวที่อาศัยตัวทำละลายอินทรีย์เป็นตัวกลางและใช้ผสมเพื่อลดความหนืด เมื่อนำพอลิยูรีเทนมาเคลือบผิวจะเกิดการระเหยออกของตัวทำละลายอินทรีย์ ซึ่งมีผลต่อสุขภาพ และสิ่งแวดล้อม ตัวทำละลายอินทรีย์ที่นำมาใช้ ได้แก่

Ester : methyl acetate,ethyl acetate,buthyl acetate,and hexyl acetate

Ketone : methyl ketone,ethyl ketone,methyl isobutyl ketone,methyl ethyl ketone,ethyl amyl ketone,and cyclohexanone

ตารางที่ 1.1แสดงอันตรายจากตัวทำละลายอินทรีย์[2]

ตัวทำละลายอินทรีย์	TLV-TWA(ppm)	อาการได้รับพิษ
Methyl acetate	200	ง่วงซึม เยื่อตาขาวอักเสบ ปวดศีรษะ วิงเวียน หายใจขัด ปวดกล้ามเนื้อระหว่างซี่โครง หัวใจเต้นแรง ตามัวอ่อนเพลีย อัมพาต
Ethyl acetate	400	เยื่อตาขาวอักเสบ หลอดลมอักเสบ ผิวหนังอักเสบ
Buthyl acetate	150	เยื่อตาขาวอักเสบ ผิวหนังอักเสบ ไอ ปวดศีรษะ เบื่ออาหาร คลื่นไส้
Acetone	750	เยื่อตาขาวอักเสบ ทำลายกระจกตา ปวดศีรษะ อ่อนเพลีย กระเพาะอาหารอักเสบ คลื่นไส้ อาเจียน ไม่รู้สึกตัว อัมพาต
Methyl ethyl ketone	200	ระคายเคืองน้ยน์ตาและทางเดินหายใจ ผิวหนังอักเสบ ปวดศีรษะ คลื่นไส้ วิงเวียน อัมพาต
Cyclohexane	25	ระคายเคืองต่อตาและผิวหนัง เยื่อตาอักเสบ หลอดลมอักเสบ อัมพาต

* TLV-TWA : Threshold Limit Value-Time Weighted Averge

เป็นความเข้มข้นเฉลี่ยสำหรับการทำงาน 8 ชั่วโมงต่อวัน หรือ 40 ชั่วโมงต่อสัปดาห์ ซึ่งคนงานได้รับสัมผัสจะไม่เกิดอันตราย

สำหรับโครงการนี้เป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิคอิมัลชัน ซึ่งอาศัยน้ำเป็นตัวทำละลาย ดังนั้นจึงสามารถลดปัญหาจากตัวทำละลายอินทรีย์ดังกล่าวได้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้นี้ส่วนใหญ่ใช้สำหรับเคลือบผิววัสดุ เช่น ไม้ โลหะ หนัง สิ่งทอ และใช้เป็นสารยึดติด

วัตถุประสงค์

1) ศึกษาวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิคอิมัลชัน

2) ศึกษาและทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ เพื่อให้มีความเหมาะสมสำหรับนำไปเคลือบผิววัสดุ

วิธีการดำเนินงานโดยย่อ

ขั้นแรก สังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้เทคนิคอิมัลชันโดยทำการเปลี่ยนแปลงสภาวะการทดลองและอัตราส่วนของสารตั้งต้น เพื่อหาสภาวะและอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน ให้ได้สมบัติที่ดีที่สุดตามต้องการ

ขั้นที่สอง นำพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มาทดสอบสมบัติที่เกี่ยวกับการเคลือบผิว เช่น ความแข็ง ความต้านทานต่อสารเคมีและตัวทำละลาย และความต้านทานต่อการขัดถู เพื่อนำไปปรับปรุงและเปรียบเทียบกับสมบัติของพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิวที่ผลิตในเชิงการค้า

ประโยชน์ที่ได้รับ

1) สามารถสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่กระจายตัวในน้ำ และสามารถใช้น้ำเจือจางได้ เพื่อปรับความหนืดให้เหมาะกับการใช้งาน ดังนั้นช่วยลดปัญหาของตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีผลต่อสิ่งแวดล้อมและสุขภาพของผู้เกี่ยวข้อง

2) สามารถนำไปใช้งานได้ โดยไม่มีปัญหาทางด้านกลิ่นของตัวทำละลาย และลดอันตรายจากการติดไฟ

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 ประวัติและความเป็นมาของพอลิยูรีเทน[3,4]

พอลิยูรีเทนเป็นที่รู้จักกันมามากกว่า 100ปี โดยในปี ค.ศ.1848 Wurtz ได้เตรียมเมทิล และเอทิลไอโซไซยาเนต จากปฏิกิริยาของโปแตสเซียมไซยาเนตกับอัลคิลไอโอไดด์ และพบว่า เอทิลไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับเอทิลแอลกอฮอล์ ได้เอทิลคาร์บาเมต ซึ่งต่อมาเรียกชื่อว่ายูรีเทน

$$C_2H_5NCO + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$$

เอทิล คาร์บาเมต

ต่อมาในปี ค.ศ.1930 Dr.Otto Bayer นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ได้พัฒนาการเตรียมพอลิยูรีเทนได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดหรือพอลิไอโซไซยาเนตกับสารที่มีหมู่ไฮดรอกซี

สูตรโครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทนจากปฏิกิริยาของสารประกอบไดไฮดรอกซีกับไดไอโซไซยาเนต ดังสมการ

$$HO\text{-}R\text{-}OH + O{=}C{=}N\text{-}R\text{-}N{=}C{=}O \longrightarrow \left(-R\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH\text{-}R\text{-}NH\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}O-\right)_n$$

ไดไฮดรอกซี ไดไอโซไซยาเนต พอลิยูรีเทน

เทคโนโลยีเกี่ยวกับการผลิตพอลิยูรีเทนได้แพร่หลายมาจนถึงปัจจุบัน โดยเริ่มจากการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นและแข็ง ต่อมาได้มีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนชนิดอื่นๆ เช่น พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ และพอลิยูรีเทนเคลือบผิว ตามลำดับ

2.2 กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน[5-8]

กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน แบ่งตามลักษณะของตัวกลางที่ใช้ในการเตรียมได้ 3 ประเภท ดังนี้

2.2.1 กระบวนการเตรียมโดยปราศจากตัวทำละลาย แบ่งได้ 2 กระบวนการ ดังนี้

1) กระบวนการผลิตขั้นตอนเดียว(One-shot process) เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ได้แก่ การสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน สามารถทำได้โดยการผสมโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นและส่วนผสมอื่นๆ เช่น สารให้ฟอง ตัวเร่ง สเตบิไลเซอร์ สารหน่วงการติดไฟ และสารเติมแต่งอื่นๆ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น

2) กระบวนการผลิตพรีพอลิเมอร์(Prepolymer process) เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวทำละลายเช่นเดียวกัน แต่การสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะมีการเตรียมเป็น พรีพอลิเมอร์(prepolymer)ที่มีหมู่

ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนตหรือหมู่ไฮดรอกซี โดยที่หมู่ปลายนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์และพอลิยูเรีย ส่วนมากจะเตรียมโดยใช้กระบวนการนี้

2.2.2 กระบวนการเตรียมในสารละลายอินทรีย์ สามารถแบ่งได้เป็น 3 กระบวนการ ดังนี้

1) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดี่ยวซึ่งเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน เป็นการเตรียมพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากกระบวนการพรีพอลิเมอร์ ซึ่งจะได้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต และสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับเอมีน ได้พอลิยูรีเทนที่เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ โดยการเตรียมวิธีการนี้จะมีตัวทำละลายประมาณ 65 - 80 %

2) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดี่ยวซึ่งเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน เป็นการเตรียมพอลิยูรีเทน ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำจากกระบวนการพรีพอลิเมอร์ จะได้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำในอากาศได้ หรือ อาจเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับ blocking agent ได้สารที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำไปใช้งานพรีพอลิเมอร์สามารถเกิดการคงรูป(cure)โดยการให้ความร้อน ซึ่งทำให้สารประกอบระหว่างพรีพอลิเมอร์กับ blocking agent สลายตัว จากนั้นหมู่ไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับพอลิออลหรือพอลิเอมีนที่ยังเหลืออยู่

3) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมคู่ เป็นกระบวนการเตรียมที่สำคัญเหมาะสำหรับใช้เตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว โดยมีการเตรียมเป็น2ส่วน ส่วนหนึ่งเป็นพอลิไอโซไซยาเนต อีกส่วนจะเป็นสารประกอบพวกพอลิไฮดรอกซีและสารเชื่อมโยง เมื่อนำไปใช้งานต้องนำสารทั้งสองชนิดมาผสมกัน

2.2.3 กระบวนการเตรียมในน้ำ เป็นกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนที่สามารถกระจายตัวในน้ำ โดยอาศัยอิมัลซิไฟเออร์ หรือเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นไอออนิก หรือส่วนที่ชอบน้ำของพอลิอีเทอร์

2.3 กระบวนการเตรียมในน้ำ ซึ่งจัดได้ว่าเป็นกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยอาศัยเทคนิคอิมัลชัน หรือกระจายตัวในน้ำ สามารถแบ่งได้ 3 ประเภท ดังนี้

2.3.1 การกระจายในอิมัลซิไฟเออร์(Emulsifier-containing dispersion) เตรียมโดยนำพรีพอลิเมอร์ไปกระจายตัวในน้ำ ซึ่งต้องอาศัยอิมัลซิไฟเออร์และสารป้องกันคอลลอยส์(protective colloids)เป็นตัวช่วย อิมัลซิไฟเออร์เป็นสารที่โมเลกุลประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำที่สามารถรวมตัวเข้ากับพอลิเมอร์ได้ กับส่วนที่ชอบน้ำซึ่งเป็นส่วนที่มีขั้วอาจจะเป็นประจุบวก(cationic)หรือประจุลบ(anionic) หลังจากกระจายตัวในน้ำแล้ว หมู่ไอโซไซยาเนตที่เหลืออยู่จะเกิดปฏิกิริยากับสารที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว เช่น ไดเอมีน กลายเป็นพอลิยูรีเทน-ยูเรีย ถ้าพรีพอลิเมอร์มีความหนืดสูง สามารถลดความหนืดได้ด้วยการเติมตัวทำละลายอินทรีย์ที่เหมาะสม เช่น โทลูอีน

ก่อนทำการกระจายตัวในน้ำ วิธีนี้เหมาะสำหรับการกระจายตัวของพอลิยูรีเทนชนิดที่มีกิ่งก้านสาขา ซึ่งมีผลทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง นำไปเคลือบเส้นใยและหนัง

2.3.2 การกระจายตัวของไอโอโนเมอร์(Ionomer dispersions) เตรียมโดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้พรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นไอออนิก(ionic center)อยู่บนสายโซ่ หรือเป็นหมู่เกาะอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งส่วนนี้จัดเป็นส่วนที่ชอบน้ำ จึงทำให้พอลิยูรีเทนสามารถเกิดอิมัลชันด้วยตนเอง โดยไม่ต้องเติมอิมัลซิไฟเออร์ลงไปช่วย ส่วนที่เป็นไอออนิกสามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่ม ได้ดังนี้

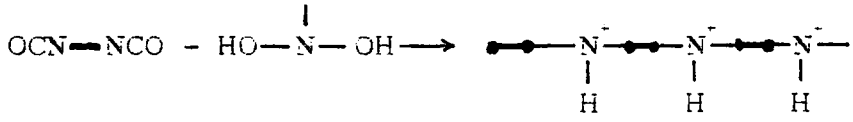
- Cationic group : $\sim \overset{|}{\underset{|}{\overset{|}{\underset{|}{N^+}}}}$ - , $\sim \overset{|}{\underset{|}{\overset{|}{\underset{|}{P^+}}}}$ - , $\sim \overset{|}{S^+}$

- Anionic group : $\sim COO^-$, $\sim SO_3^-$, $\sim SO_4^{2-}$

กระบวนการเตรียมการกระจายตัวของไอโอโนเมอร์สามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนี้

1) การเตรียมพอลิอิเลกโตรไลท์โดยกระบวนการรวมตัวของไดไอโซไซยาเนต (Polyeletrolyte by the diisocyanate polyaddition process)[7,8] เป็นกระบวนการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับไดออลหรือไดเอมีนที่มีส่วนที่เป็นไอออนิกอยู่ ได้พอลิอิเลกโตรไลท์ที่สามารถละลายในน้ำได้ แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ตัวอย่างของกระบวนการนี้ ได้แก่

ก) ปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับไดออลที่มีหมู่เทอร์เทียรีอะมิโน(diol containing tertiary amino groups) จะได้พอลิยูรีเทนสายโซ่ตรงที่มีอะตอมเทอร์เทียรีไนโตรเจนอยู่ จากนั้นนำไปกระจายตัวในสารละลายกรด จะได้เกลือพอลิยูรีเทนพอลิแอมโมเนียม(polyuretane polyammonium salt)

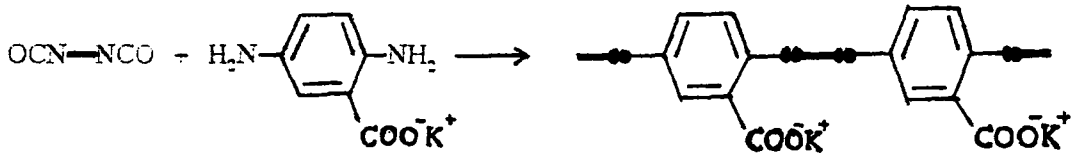


● = -O-CO-NH-

▬ = Diisocyanate residue, e.g. $-(CH_2)_6-$

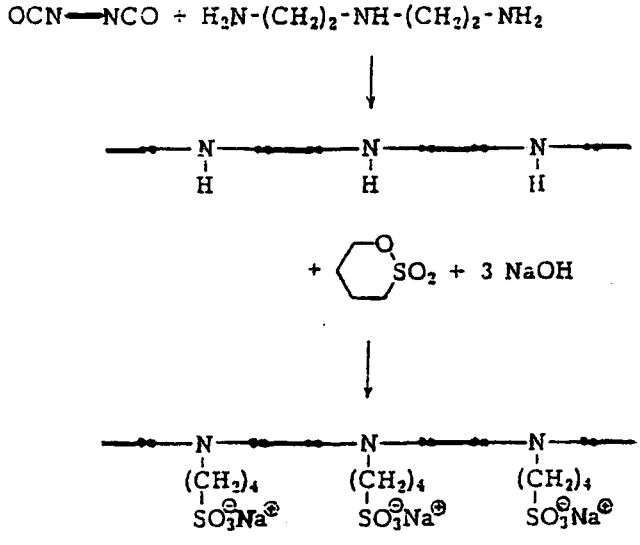
— = Diol residue, e.g. $-(CH_2)_2-$

ข) ปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับไดอะมิโนเบนซีนซัลโฟเนต(diaminobenzensulfonates)หรือไดอะมิโนเบนโซเอท(diaminobenzoates) จะได้พอลิยูเรียพอลิซัลโฟเนตหรือพอลิคาร์บอซิเลต(polyurea polysulfonates or polycarboxylates)ที่กระจายตัวในน้ำ ดังสมการ

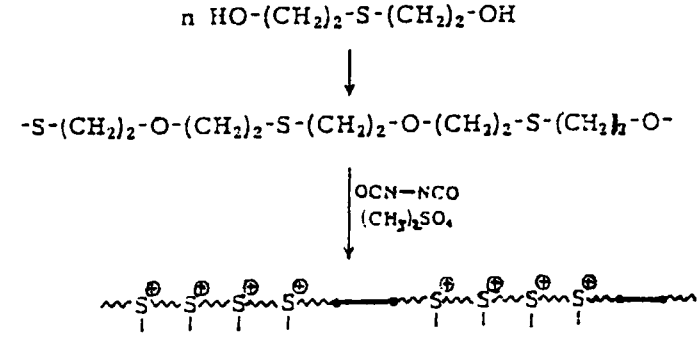


●● = -NH-CO-NH-

ค) ปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับพอลิยูเรียที่ประกอบด้วยหมู่อะมิโนทุติยภูมิ (polyurea containing secondary amino groups) จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับซัลโทน(sultones) หรือเอซิดแอนไฮดรายด์(acid anhydrides)ในสารละลายเบส ดังสมการ



ง) ปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับพอลิไทโออีเทอร์(polyethioether)ในสารละลายไดเมทิลซัลเฟต ได้พอลิไทโออีเทอร์ยูรีเทนที่มีไอออนซัลโฟเนียมอยู่ ดังสมการ

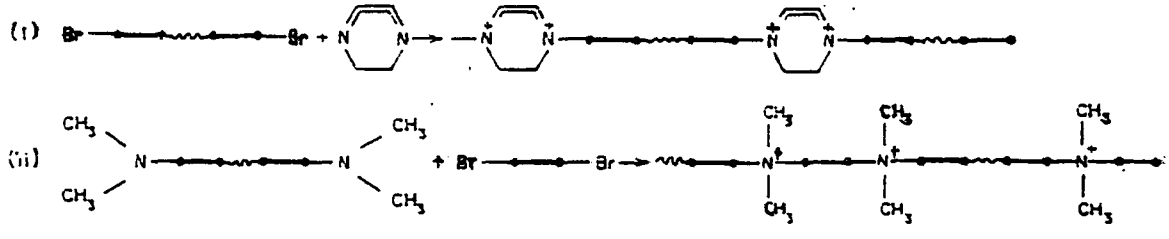


= Ether risddue

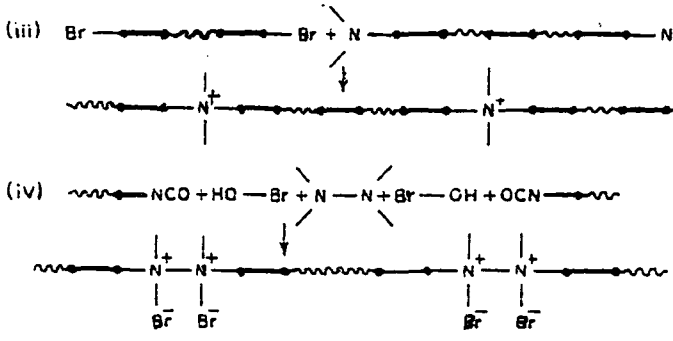
2) กระบวนการแอซิโตน(Acetone process)[6,7] เป็นกระบวนการที่นำเอาไอโอโนเมอร์พอลิยูรีเทน(polyurethane ionomer) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูง เช่น ไอโอโนเมอร์พอลิยูรีเทนยูเรีย (polyurethane urea ionomer)ไม่สามารถละลายทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ได้ แต่สามารถในสารละลายผสมระหว่างแอซิโตนกับน้ำ ในอัตราส่วน 40-70 เปอร์เซนต์ของแอซิโตน หลังจากกระจายตัวในสารละลายนี้แล้วก็กลั่นเอาแอซิโตนออก จะได้ไอโอโนเมอร์พอลิยูรีเทนที่กระจายตัวในน้ำ(aqueous polyurethane ionomer dispersion)

การเตรียมไอโอโนเมอร์พอลิยูรีเทน

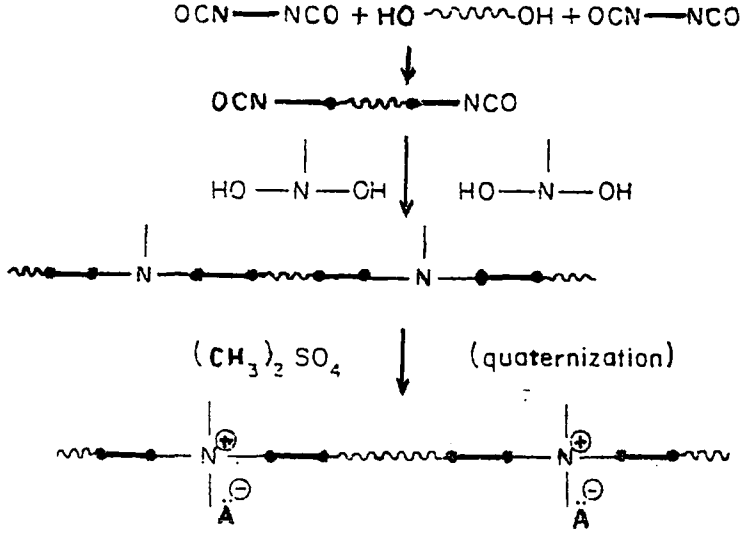
ก) โดยปฏิกิริยาการรวมตัวเกิดเกลือแอมโมเนียมระหว่างไดโบไมด์กับไดเอมีน ดังสมการข้างล่าง



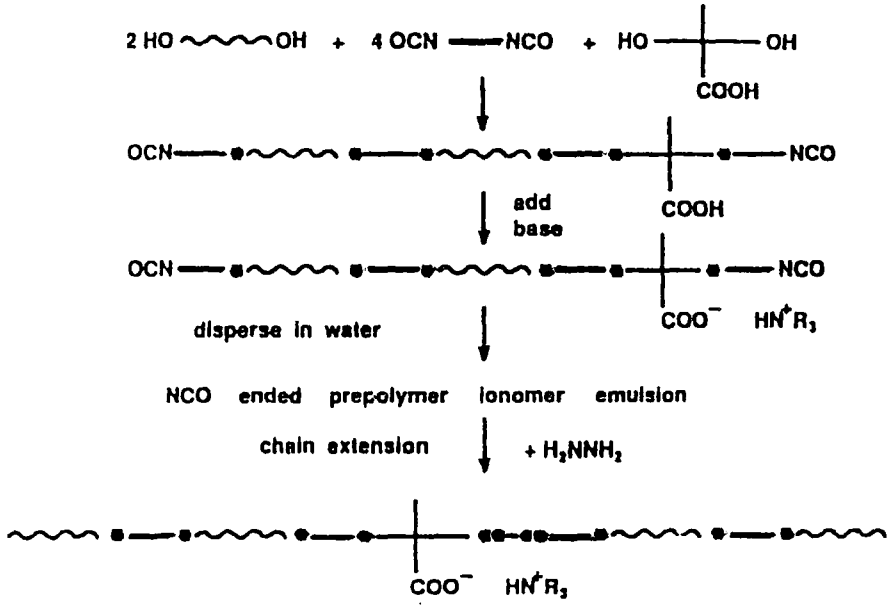
Where • represents O-CO-NH , ▬ = diisocyanate residue -$(CH_2)_6$- and —— = diol residue -$(CH_2)_2$-



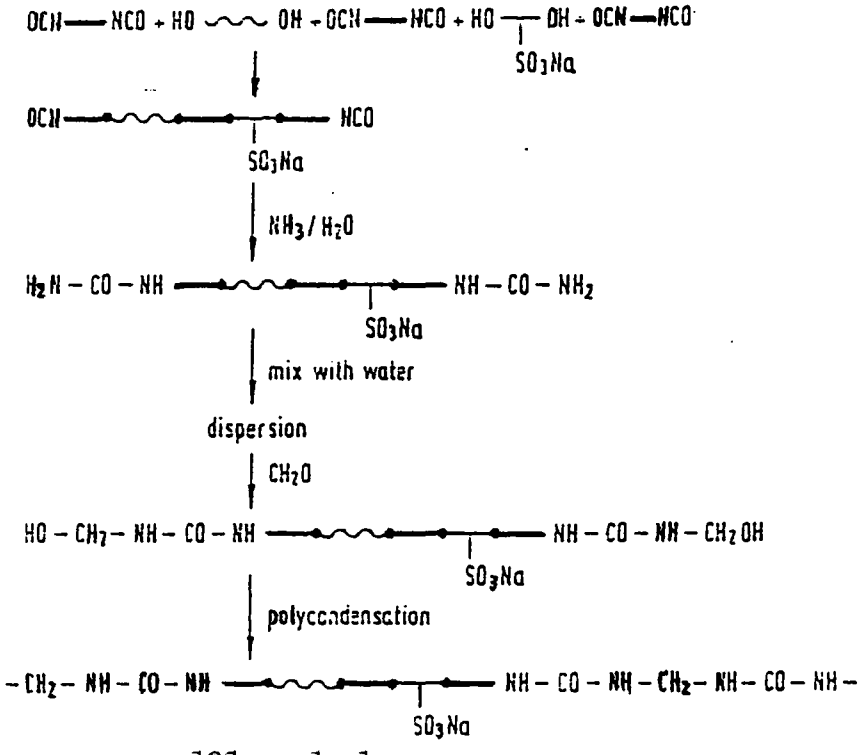
ข) โดยเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีอะตอมไนโตรเจนตติยภูมิ หลังจากนั้นทำให้เป็นเกลือแอมโมเนียมได้พอลิแอมโมเนียมพอลิยูรีเทน(polyammonium polyurethane) ดังสมการ



3) กระบวนการผสมไอโอโนเมอร์พรีพอลิเมอร์(Prepolymer ionomer mix process) สามารถเตรียมได้จากไดไอโซไซยาเนตกับพอลิอีเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์ และพอลิออลที่มีส่วนที่เป็นไอออนิก เช่น แอมโมเนียม ซัลโฟเนต และหมู่คาร์บอกซิเลต ซึ่งมีสมบัติชอบน้ำ จึงทำให้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตสามารถกระจายตัวในน้ำได้ น้ำหนักโมเลกุลของพรีพอลิเมอร์ไม่เกิน 8,000 อาจต้องเติมเอ็น-เมทิลไพโรลิโดน(N-methyl pyrrolidone)หรือเมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone)เพื่อไปปรับความหนืด จากนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับสารเชื่อมโยง(chian extender หรือ crosslinker) เช่น ไดเอมีนได้ไอโอโนเมอร์พอลิยูรีเทนยูเรียในน้ำ ดังสมการ

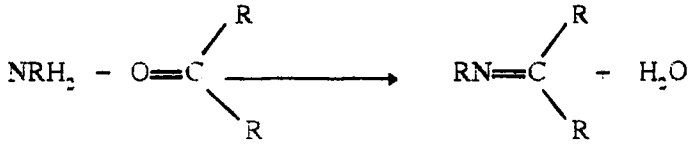


4) กระบวนการหลอมกระจายตัวและเกิดปฏิกิริยาควบแน่นกับฟอมัลดีไฮด์(Melt dispersion process with formaldehyde polycondensation)[5,7] เป็นการนำเอาไอโอโนเมอร์พรีพอลิเมอร์มาปรับปรุงเพื่อให้มีสมบัติในการกระจายตัวในน้ำที่ดี โดยอาศัยปฏิกิริยาการรวมตัวกับปฏิกิริยาควบแน่น ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่หมู่ไอโซไซยาเนตที่ปลายสายโซ่ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากไอโอโนเมอร์พรีพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยากับแอมโมเนียหรือยูเรีย กลายเป็นพรีพอลิเมอร์ที่ปลายเป็นหมู่ยูเรียหรือไบยูเรต(biuret)ตามลำดับ แล้วหมู่นี้จะเกิดปฏิกิริยากับฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งในระหว่างนี้พรีพอลิเมอร์จะหลอมเหลวเนื่องจากมีการให้ความร้อน ทำให้ความหนืดไม่สูงและจากปฏิกิริยาดังกล่าวจะเป็นการเพิ่มส่วนที่ชอบน้ำ จึงง่ายต่อการกระจายตัวในน้ำ ดังสมการ



5) กระบวนการคีติมีนและคีตาซีน(Ketimine and ketazine process)

คีติมีนและคีตาซีนได้จากปฏิกิริยาระหว่างไดเอมีนกับคีโตน ดังสมการ



กระบวนการนี้จะผสมระหว่างพรีพอลิเมอร์กับคีติมีนหรือคีตาซีนก่อน แล้วนำไปกระจายตัวในน้ำ อาจเติม 5-10 เปอร์เซนของแอซิโตนเพื่อช่วยลดความหนืด หลังจากนั้นค่อยกลั่นออก

6) กระบวนการกระจายตัวของของแข็ง(Spontaneous dispersion process for solid) เป็นกระบวนการที่พรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนชอบน้ำ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำกว่า 8,000 และมีจุดอ่อนตัวมากกว่า 40 °C แสดงว่า พรีพอลิเมอร์นี้มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง สามารถนำไป

ตารางที่ 2.1 แสดงลักษณะเฉพาะของกระบวนการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน

	Dispersant shear force process	Acetone process	Prepolymer mixing process	Melt-dispersion process	Ketimine/ ketazine process	Solids self-dispersing process
Polyhydroxy compound	polyether (liquid)	linear, variable	polyethers, some polyesters	variable	variable	variable
Diisocyanate	TDI	variable	TDI, IPDI, H_{12}MDI	TDI, HDI, IPDI	variable	softening point of prepolymer > 40 °C
Glycols	only small amounts	variable	dimethylol propionic acid	mainly ionic	variable	MW < 8,000
Dispersant	+	–	–	–	–	–
Solvent	5 to 10% toluene	40 to 70% acetone	often 10 to 30% *N*-methyl pyrrolidone	–	possibly 5 to 30% acetone	–
Shear force mixer	+	–	–	–	–	–
Temperature of dispersion	~ 20 °C	~ 50 °C	20 to 80 °C	50 to 130 °C	50 to 80 °C	15 to 30 °C
Product before dispersion	nonionic NCO prepolymers	polyurethane	NCO prepolymer-ionomer	ionic-biuret-prepolymers	NCO prepolymer + ketimine/ketazine	prepolymer
Procedure after dispersion	amine extension	acetone distill.	amine extension	polycondensation	possibly acetone distillation	curing agent added
End product	polyurethane-urea	polyurethane polyurethane-urea	polyurethane urea ionomer	polyurethane biuret	polyurethane urea	polyurethane
Solvent contents of the final dispersion	2 to 8% toluene	< 0.5%	often 5 to 15% *N*-methyl-pyrrolidone	–	possibly < 2% acetone	–
Particle size (nm)	700 to 3,000	30 to 100,000	100 to 500	50 to 10,000	30 to 1,000	30 to 500
Post curing temperature	100 °C	–	–	50 to 150 °C	–	> 120 °C

กระจายตัวในน้ำ โดยไม่ต้องเติมอิมัลซิไฟเออร์และให้ความร้อน หลังจากนั้นเติมสารเชื่อมโยงเพื่อใช้เป็น curing agent

2.3.3 การกระจายตัวนอนไอออนิก สามารถเตรียมเหมือนการกระจายตัวไอโอโนเมอร์ แต่ส่วนที่เป็นไอออนิก จะถูกแทนที่ด้วยส่วนที่ชอบน้ำของสายโซ่อีเทอร์($\sim(CH_2CH_2O)_nH$) โดยมีน้ำหนักโมเลกุล 600-1,500 อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมควรต่ำกว่า 60 °C ทั้งนี้เนื่องจากจะทำให้หมู่ที่ชอบน้ำ(hydrophilicity)ลดลง เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และไม่เสถียรต่อการกระจายตัว

2.4 กระบวนการที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน[9-14]

ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชันในโครงงานพิเศษนี้ ได้ทำการทดลองโดยอาศัยกระบวนการผสมพรีพอลิเมอร์และใช้สารที่ให้ส่วนที่ชอบน้ำ 2 ชนิดด้วยกัน คือ แอนไอออนิกกับนอนไอออนิก โดยสารเคมีที่ใช้คือ กรดทาร์ทาริก(L(+)tartaric acid)กับพอลิเอทิลีนไกลคอลน้ำหนักโมลเลกุล 1500(PEG1500) ตามลำดับ วิธีการทดลองเริ่มจากการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนชอบน้ำอยู่ จากนั้นนำน้ำที่ผสมเอมีนตติยภูมิ(tertiary amine)และสารขยายสายโซ่มาเติมและปั่นกวนด้วยความเร็วสูง ได้พอลิยูรีเทนอิมัลชันแล้วนำไปกลั่นเอาตัวทำละลายอินทรีย์ออก

เมื่อเปรียบเทียบการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชันโดยกระบวนการนี้ กับกระบวนการสังเคราะห์แบบอื่นๆ พบว่า

ข้อได้เปรียบ

1.พอลิยูรีเทนที่ได้จัดเป็นชนิดส่วนผสมเดี่ยว ซึ่งเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงไม่มีหมู่ไอโซไซยาเนตเหลืออยู่ ที่จะเป็นอันตรายแก่ผู้ใช้และสิ่งแวดล้อม

2.ปราศจากการระเหยของตัวทำละลายอินทรีย์ เนื่องจากมีการกลั่นออก และอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้

3.ไม่ต้องใช้อิมัลซิไฟเออร์ ซึ่งจะมีผลกระทบต่อคุณสมบัติได้

4.การใช้สารที่ชอบน้ำชนิดแอนไอออนิกและนอนไอออนิก เป็นการนำข้อดีของสารทั้งสองมาใช้ (synergistic effect)

5.สามารถสังเคราะห์สารเคลือบผิวได้ทั้งชนิดแข็งและอ่อน

6.สามารถเจือจางด้วยน้ำโดยไม่จำกัดปริมาณ

7.เมื่อนำไปเคลือบผิว สามารถแห้งได้ที่อุณหภูมิห้องหรือต่ำกว่า โดยไม่ใช้ต้องตัวเร่ง

8.ให้ฟิล์มที่มีความเงางามและสมบัติดี

9.สามารถเคลือบบนวัสดุได้หลายชนิด เช่น ไม้ กระดาษ พลาสติก

10.สะดวกในการใช้งาน การล้างทำความสะอาดอุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลือบผิว

11.ใช้เป็นสารยึดเกาะสำหรับผลิตสีได้

12.สามารถผสมเข้ากับไวนิลพอลิเมอร์อิมัลชันได้ เพื่อเพิ่มคุณสมบัติ

ข้อเสียเปรียบ

1.มีค่าปริมาณเนื้อสาร(%Solid content)ต่ำ ประมาณ 35 - 40 %

2.ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตมีให้เลือกน้อย

3.ความหนืดของพรีพอลิเมอร์ยังถูกจำกัดคือต้องไม่สูงมาก

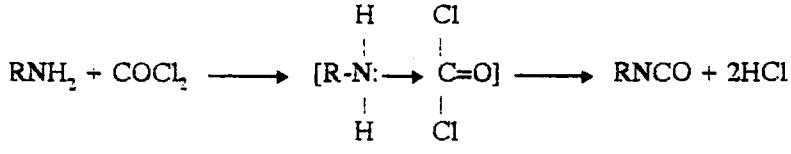
4.ต้นทุนในการผลิตมีราคาแพง

2.5 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน[3,5-7,13,14]

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน อิมัลชัน ได้แก่

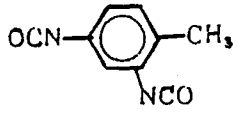
2.5.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanate)

ในทางอุสาหกรรมไอโซไซยาเนตเตรียมได้จากปฏิกิริยาฟอสจิเนชัน(phosgenation)ของเอ-มีนปฐมภูมิ(primary amine) ดังสมการ

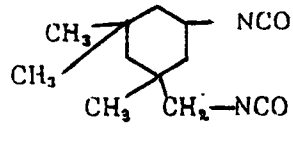


โดยในทางอุตสาหกรรม ไอโซไซยาเนตเตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน ขั้นแรกใช้สารประกอบเอมีนผสมกับฟอสจีน(phosgene)ที่อุณหภูมิปานกลางหรือต่ำ จากนั้นขั้นที่ 2 เพิ่มอุณหภูมิ 120-150 ^{o}C จะได้ไอโซไซยาเนต แล้วทำการกลั่นเพื่อให้ได้ไอโซไซยาเนตที่ปราศจากสิ่งเจือปนหรือน้อยที่สุด

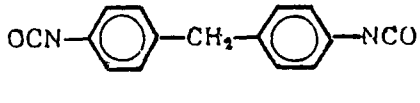
ปัจจุบันในทางการค้า ไอโซไซยาเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีอยู่ 2 ชนิด คือ อะโรมาติก และอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต ซึ่งไอโซไซยาเนตที่มีความสำคัญในการผลิตพอลิยูรีเทน ตัวอย่างเช่น TDI, IPDI, MDI, HDI



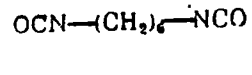
Toluene diisocyanate(TDI)



Isophrone diisocyanate(IPDI)



Diphenylmethylene diisocyanate(MDI)

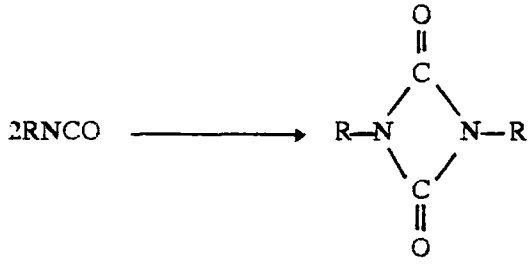


Hexamethylene diisocyanate(HDI)

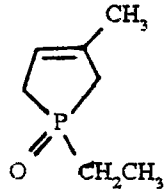
ในการเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต พบว่า อะโรมาติกไอโซไซยาเนตมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต แต่สำหรับอะลิฟาติกไอโซไซยาเนตจะเหมาะสำหรับใช้เตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับงานเคลือบผิวภายนอก เพราะว่าพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีสมบัติทนต่อสภาวะสิ่งแวดล้อมภายนอกได้ดี โดยทั่วไปอะลิฟาติกไอโซไซยาเนตมีราคาแพง

การเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต

1) สารประกอบไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับตัวเอง ดังนี้



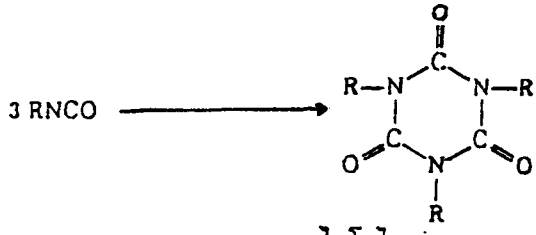
ยูรีติดีนไดโอน



คาร์โบไดอิมไมด์

ยูรีติดีนไดโอน(uretidinedione)หรือไดเมอร์(dimer) เกิดจากปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชัน ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาปฐมภูมิ(primary reaction)ของอะโรมาติกไอโซไซยาเนต โดยทั่วไปสารพวกยูรีติดีนไดโอนสลายตัวเป็นหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระที่อุณหภูมิ 140-180 ^{0}C

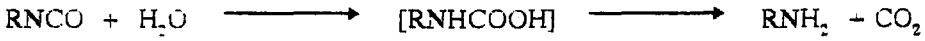
ส่วนคาร์โบไดอิมไมด์(carbodiimide)เกิดที่อุณหภูมิสูง และใช้ตัวเร่งเฉพาะ ปฏิกิริยานี้ในทางอุตสาหกรรมใช้เตรียม พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ พอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว และโฟมพอลิ-ยูรีเทน



ไอโซไซยานูเรต

สมการข้างต้นเป็นการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชันของไอโซไซยาเนต ซึ่งไอโซไซ-ยานูเรต(isocyanurate)หรือไตรเมอร์(trimer)ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทน เพราะมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของไอโซไซยาเนต แล้วมีผลทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นด้วย

2) ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้ ดังสมการ



กรดคาร์บามิก

ยูเรีย

จากปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ จะได้กรดคาร์บอนิก(carbonic acid) ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ แล้วสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์กับเอมีน ต่อจากนั้นเอมีนจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต ให้สารประกอบยูเรีย ปฏิกิริยานี้ในทางอุตสาหกรรมใช้สำหรับผลิตพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิวที่คงรูป(cure)ด้วยความชื้น และใช้ผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่น ซึ่งพบว่าในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออล จะให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา เปรียบเสมือนสารให้ฟอง(blowing agent) ดังนั้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว ควรมีความระมัดระวังไม่ให้มีน้ำตกค้างอยู่ในพอลิออลและรงควัตถุ(pigment) เพราะก๊าซนี้จะทำให้ฟิล์มเกิดความเสียหายได้

3) ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก(carboxylic acid)ได้ ดังสมการ

$$RNCO + \acute{R}COOH \longrightarrow [RHN{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}OR] \longrightarrow \underset{\text{เอไมด์}}{RHN{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\acute{R}} + CO_2$$

ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ช้ากว่าปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต กับแอลกอฮอล์ หรือน้ำ จากปฏิกิริยานี้พบว่า เราสามารถควบคุมการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการเตรียมพอลิยูรีเทนได้ โดยใช้พอลิออลที่มีหมู่คาร์บอกซิลิกน้อยที่สุด

4) ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิได้ ดังสมการ

$$RNCO + \acute{R}NH_2 \longrightarrow \underset{\text{ยูเรีย}}{RNH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}NH\acute{R}}$$

จากปฏิกิริยาพบว่าเอมีนปฐมภูมิเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าเอมีนทุติยภูมิ ส่วนเอมีนตติยภูมิจะไม่เกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต แต่สามารถเกิดได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แรง อัตราเร็วของปฏิกิริยาของเอมีนขึ้นอยู่กับความแรงของเบส และผลของหมู่เกะกะ(steric effect) ซึ่งพบว่าในการเกิดปฏิกิริยานี้ผลของหมู่เกะกะมีผลมากกว่า

5) ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับยูเรียได้ ดังสมการ

$$RNCO + \acute{R}NHCONHR^{*} \longrightarrow \underset{\text{ไบยูเรต(biuret)}}{RNHCON(\acute{R})CONHR^{**}}$$

ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 110 ^{0}C ในทางการค้าปฏิกิริยานี้ใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตหลายหมู่ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิยูรีเทน

6) ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับยูรีเทนได้ ดังสมการ

$$RNCO + \acute{R}NHCOOR'' \longrightarrow \underset{\text{อัลโลฟาเนต(allophanate)}}{RNHCON(\acute{R})COOR''}$$

จากปฏิกิริยานี้ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน ซึ่งมีผลทำให้พอลิยูรีเทนมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และยังมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นด้วย ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้รวดเร็ว

2.5.2 สารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่(Polyhydroxyl compounds)

เป็นส่วนที่มีความสำคัญต่อสมบัติของพอลิยูรีเทน[6] คือถ้าใช้พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ(มีสายโซ่สั้น) เช่น เอทิลีนไกลคอล หรือ 1,4-บิวเทนไดออล ทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่แข็ง เพราะมีความเข้มข้นของหมู่ยูรีเทนในพอลิเมอร์สูง แต่ถ้าใช้พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง(มีสายโซ่ยาว)ทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีความอ่อนและมีความยืดหยุ่น และถ้าใช้พวกที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่ จะทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีโครงร่างตาข่าย สารที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่นิยมใช้ ได้แก่

1) พอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโซ่(Hydroxyl-terminated polyesters)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง dibasic acid + glycol + polyhydric alcohol ตัวอย่างสารที่ใช้เตรียม สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงชนิดของพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายสายโซ่

component			hydroxyl no.	degree of branching	use
acid	glycol	triol			
adipic	ethylene. propylene. or diethylene	none	50-60	none	elastomer
adipic or dimer acid	diethylene	glycerol or other	50-65	slight	flexiblefoams and coating
adipic plus phthalic	ethylene or propylene	glycerol or other	150-200	moderate	semiflexible foams and coating
adipic plus phthalic	ethylene or propylene	glycerol or other	250-300	high	rigid foams chemically resistance coating
adipic plus phthalic	ethylene or propylene	glycerol or other	400-450	very high	wire coatings

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

2) พอลิอีเทอร์ไดออล(Polyether diol)และพอลิออล(Polyol)

พอลิอีเทอร์ไดออล เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างอัลคิลีนออกไซด์กับพอลิออล เช่น พรอพิลีนออกไซด์(propylene oxide) กับไตรเมทิลอลโพรเพน(trimethylolpropane) หรือเตรียมได้จากการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเตตระไฮโดรฟูราน(tetrahydrofuran) เอทิลีนออกไซด์(ethylene oxide)หรือพรอพิลีนออกไซด์(propylene oxide) ตัวอย่าง เช่น พอลิเตตระเมทิลีนออกไซด์ไกลคอล(polytetramethylene oxide glycol) พอลิ(1,2-ออกซีพรอพิลีนไกลคอล)(poly(1,2-oxypropylene glycol)) พอลิออกซีเอทิลีนพอลิออล(polyoxyethylene polyol) พอลิพรอพิลีนพอลิออล(polypropylene polyol) เป็นต้น ในการสังเคราะห์ ถ้าใช้พอลิอีเทอร์พอลิออล(polyether polyol)มากเกินไปจะทำพอลิเมอร์เกิดการบวมตัวด้วยน้ำได้

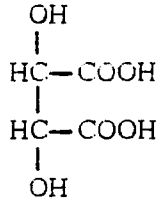
3) ไดออล(Diol)

ไดออลเป็นสารที่มีสายโซ่สั้นๆ ทำหน้าที่เป็นตัวขยายสายโซ่ และเพิ่มความแข็งให้พอลิเมอร์ ซึ่งได้แก่ เอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol) 1,4-บิวเทนไดออล(1,4-butane diol) 1,4-ไซโคเฮกเซนไดเมทานอล(1,4 cyclohexane dimethanol) พรอพิลีนไกลคอล(propylene glycol) เป็นต้น

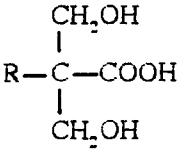
2.5.3 สารที่ให้ส่วนที่ชอบน้ำ

1) สารไดออลที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก

เป็นสารที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลาย สามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต เกิดเป็นสายโซ่พอลิยูรีเทนและมีหมู่คาร์บอกซิลิกเกาะอยู่ โดยหมู่นี้จะถูกทำให้เกิดเป็นเกลือคาร์บอกซิเลตที่สามารถละลายน้ำได้ต่อไป สารไดออลที่ใช้ควรจะมีจำนวนคาร์บอน 2-10 อะตอม และหมู่คาร์บอกซิลิก 1-3 หมู่ต่อ 1 โมเลกุล ได้แก่ กรดทาร์ทาริก(tartaric acid) และแอลฟา,แอลฟา-ไดเมทิลอลอัลคาโนอิกแอซิด(α,α-dimethylol alkanoic acid) เช่น 2,2-ไดเมทิลอลแอซิด(2,2-dimethylol acid) 2,2-ไดเมทิลอลพรอพิออนิกแอซิด(2,2-dimethylol propionic acid) 2,2-ไดเมทิลอลบิวทิริกแอซิด(2,2-dimethylol butyric acid) และพวกที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีใกล้เคียงกัน



tartaric acid



α,α-dimethylol alkanoic acid

2) สารพอลิออลที่ให้ส่วนที่ชอบน้ำชนิดไม่มีขั้ว

เป็นสารพอลิออลที่มีสายโซ่อีเทอร์ ($(CH_2CH_2O)_nH$) โดยมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 600-1500 ตำแหน่งอะตอมออกซิเจนสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำได้ จึงทำให้พอลิเมอร์สามารถละลายน้ำได้ เมื่อเปลี่ยนแปลง pH ในพอลิเมอร์นั้นไม่มีผลต่อการตกตะกอน แต่ข้อเสียคือ มีเสถียรภาพลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 60 องศาเซลเซียส ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนไกลคอล(polyethylene glycol) เอทิลีนพรอพิลีนออกไซด์อีเทอร์(ethylene-propylene oxide ether) เป็นต้น

2.5.4 สารประกอบเอมีนตติยภูมิ

เป็นสารที่ทำหน้าที่ดึงไฮโดรเจนอะตอมจากหมู่คาร์บอกซิลิก แล้วเกิดเป็นเกลือเอมีนตติยภูมิของกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งส่งผลให้ชอบน้ำมากกว่าหมู่คาร์บอกซิลิก ทำให้พอลิเมอร์กระจายตัวในน้ำได้ดี และพอลิยูรีเทนอิมัลชันสามารถเจือจางด้วยน้ำโดยไม่จำกัดปริมาณ หลังจากนำไปเคลือบผิวเอมีนตติยภูมิจะระเหยออกไป ทำให้ฟิล์มพอลิเมอร์มีความว่องไวต่อน้ำลดลง หรือมีความต้านทานต่อน้ำมากขึ้น ตัวอย่างสารได้แก่ ไตรเมทิลามีน(trimethylamine) ไตรเอทิลามีน (triethylamine) เมทิลไดเอทิลามีน(methyl diethylamine) เอ็น,เอ็น-ไดเมทิลเอทาโนลามีน(N,N-dimethyl ethanolamine) และไตรพรอพิลามีน(tripropylamine) เป็นต้น

แม้ว่าสารพวกเกลือโลหะอัลคาไล(alkali metal salt) เช่น LiOH, NaOH และ KOH สามารถนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาสะเทินที่หมู่คาร์บอกซิลิก แต่เนื่องจากเมื่อนำไปเคลือบผิวแล้วยังมีสารนี้เหลืออยู่ ทำให้ความต้านทานต่อน้ำลดลงและสมบัติของฟิล์มพอลิเมอร์ไม่ดี

2.5.5 สารขยายสายโซ่พอลิเมอร์

เป็นสารที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว สามารถเกิดปฏิกิริยากับพรีพอลิเมอร์และเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น สารที่ใช้ควรมีสายโซ่สั้น มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยากับพรีพอลิเมอร์มาก และสามารถละลายน้ำโดยไม่เกิดปฏิกิริยากันเอง ตัวอย่างสารที่ใช้ ได้แก่ เอทิลีนไดเอมีน(ethylene diamine) พรอพิลีนไดเอมีน(propylene diamine) ไดเอทิลีนไตรเอมีน (diethylene triamine) และ1-อะมิโน-3-อะมิโนเมทิล-3,5,5-ไตรเมทิลไซโคลเฮกเซน(1-amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl cyclohexane) เป็นต้น

2.5.6 ตัวทำละลายอินทรีย์

ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ควรจะไม่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยา มีหน้าที่ช่วยในการสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์ และปรับความหนืดให้ง่ายต่อการกระจายตัวในน้ำ ตัวทำละลายนี้สามารถละลายเข้ากับน้ำได้ โดยมากมีจุดเดือดต่ำ เช่น เมทิลเอทิลคีโตน แอซิโตน ซึ่งจะถูกกลั่นออกแบบลดความดัน ส่วนพวกที่มีจุดเดือดสูง เช่น ไดเมทิลฟอร์มาไมด์(dimethyl formamide) เอ็น-เมทิลไพโรลิโดนจะช่วยในการเกิดฟิล์มที่มีความเงางาม และมีสมบัติทางกายภาพดี

2.5.7 ส่วนผสมอื่นๆ

เป็นสารเคมีที่ช่วยในการควบคุมปฏิกิริยาและปรับปรุงสมบัติของพอลิยูรีเทน ซึ่งได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยา สารเพิ่มเนื้อ สารป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเลต สารให้สี สารเร่งแห้ง และสารลดฟอง เป็นต้น

บทที่ 3
การดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้

1) ไทลูอีนไดไอโซไซยาเนต	เกรดการค้า	บริษัท Aldrich chemical
2) พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000	เกรดการค้า	บริษัท TPU
3) พอลิเอทิลีนไกลคอล 400	เกรดการค้า	บริษัท Siltech
4) พอลิเอทิลีนไกลคอล 1500	เกรดการค้า	บริษัท Siltech
5) 1,4-บิวเทนไดออล	เกรดการค้า	บริษัท Aldrich chemical
6) พรอพิลีนไกลคอล	เกรดการค้า	บริษัท Siam chemical
7) เอทิลีนไกลคอล	เกรดการค้า	บริษัท Siam chemical
8) L(+) ทาร์ทาริกแอซิด	เกรดวิเคราะห์	บริษัท Farmitalia carloerba
9) ไตรเอทิลามีน	เกรดวิเคราะห์	บริษัท Fluka
10) ไดเอทิลีนไตรเอมีน	เกรดวิเคราะห์	บริษัท Fluka
11) เมทิลเอทิลคีโตน	เกรดวิเคราะห์	บริษัท Carloerba reagenti
12) พอลิยูรีเทนสูตรน้ำ	เกรดการค้า	บริษัท TOA
13) น้ำกลั่นปราศจากไอออน		

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1) เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ รุ่น 810 บริษัท Jasco จำกัด
2) เครื่องวัดความหนืดแบบBrookfieldรุ่นLVTบริษัทBrookfield Engineering Laboratories Inc.
3) เครื่องวัด pH รุ่น 654 บริษัท Metrohm จำกัด
4) เครื่องชั่งไฟฟ้า (Electric balance) บริษัท Sartorius จำกัด
5) ชุดกลั่นลดความดัน ซึ่งประกอบด้วย Rotavapor รุ่น RE111, Water bath รุ่น 461 บริษัท Buchi จำกัด และ Aspirator รุ่น A-35 บริษัท Tokyo rikakikai
6) เครื่องปั่นกวนเชิงกล ชนิดปรับรอบ รุ่น R 20 บริษัท Frama-Geratetechnik
7) เครื่องปั่นกวนแบบแม่เหล็ก รุ่น MR 3001 บริษัท Buchi จำกัด
8) ตู้อบแบบ Hot air บริษัท Memert จำกัด
9) เครื่องให้ความเย็น รุ่น RE11 บริษัท Buchi จำกัด
10) อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water batch)
11) ใบพัดกวนสาร (อลูมิเนียม รูปครึ่งวงกลม)
12) เทอร์โมมิเตอร์ ช่วงอุณหภูมิ 0 - 100 องศาเซลเซียส
13) ขวดก้นกลม แบบสามคอ ขนาด 500 มิลลิลิตร
14) ขวดก้นกลม ขนาด 500 มิลลิลิตร
15) คอนเดนเซอร์พร้อมข้อต่อ
16) กรวยหยดสาร
17) แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร
18) ขวดรูปชมพู่ บีกเกอร์ แท่งแก้วคนสาร ช้อนตักสาร
19) แปรงทาสี ชนิดขนอ่อน

3.3 การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทน[1,4,15]

3.3.1 การคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้น

น้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้น(equivalent weight : EW_R) คำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้น(MW_R) กับจำนวนหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา(n_R) ดังนี้

$$EW_R = MW_R / n_R$$

การคำนวณน้ำหนักสมมูลของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต

น้ำหนักสมมูลของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต(EW_{TDI}) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง น้ำหนักโมเลกุลของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต(MW_{TDI}) เปอร์เซ็นต์หมู่ไอโซไซยาเนตของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (%NCO) และจำนวนไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (n_{TDI}) ดังนี้

$$\%NCO = MW_{NCO} / MW_{TDI}$$

โดยที่ MW_{NCO} คือ น้ำหนักโมเลกุลของหมู่ไอโซไซยาเนตของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต และ MW_{TDI} คือ $n_{TDI} \cdot EW_{TDI}$

ดังนั้น $\%NCO = MW_{NCO} / n_{TDI} \cdot EW_{TDI}$

หรือ $EW_{TDI} = MW_{NCO} / \%NCO \cdot n_{TDI}$

การคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล

น้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล (EW_{OH}) คำนวณจากน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้นที่มีหมู่ไฮดรอกซิลทุกชนิด ในโครงงานพิเศษนี้สารตั้งต้นพอลิออลประกอบด้วย พอลิเอสเทอร์พอลิออล น้ำหนักโมเลกุล 2000 พอลิเอทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 1500และ400 1,4-บิวเทนไดออลและกรดทาร์ทาริก นั่นคือ

$$EW_{OH} = EW_{polyester} + EW_{PEG} - EW_{1,4\ Bu} + EW_{T.\ acid}$$

3.3.2 การคำนวณหาอัตราส่วนของน้ำหนักสมมูล (R)

$$R = \frac{\text{ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นไอโซไซยาเนต}}{\text{ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล}}$$

โดยที่ R สามารถนิยามได้ คือ อัตราส่วนน้ำหนักสมมูล(equivalent weight ratio) สำหรับโครงงานพิเศษนี้ ค่า R ที่เหมาะสมควรจะมีค่า 1.3 เพื่อสังเคราะห์พรีพอลิเมอร์

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การศึกษาผลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อการสังเคราะห์และสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอทิลีนไกลคอล 400 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก

จัดชุดเครื่องมือปฏิกิริยา โดยนำขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ขนาด 500 มล. แช่ลงในอ่างควบคุมอุณหภูมิ จากนั้นตั้งเครื่องปั่นกวนเชิงกลพร้อมใบพัด และต่อท่อนำก๊าซไนโตรเจน และเครื่องควบแน่น เปิดก๊าซไนโตรเจนให้มีความดันพอเหมาะ ทิ้งไว้ 1/2 ชั่วโมงก่อนเติมสารเคมี เพื่อไล่ก๊าซออกซิเจน ชั่งสารเคมีตามอัตราส่วนที่คำนวณไว้ ตามวิธีการคำนวณที่กล่าวมาแล้ว ดังปรากฏในตารางที่3.1 นำพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 พอลิเอทิลไกลคอล400 1,4-บิวเทนไดออล กรดทาร์-ทาริก และเมทิลเอทิลคีโตนลงผสมในขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60°C แล้วทำการปั่นกวนที่ความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1/2 ชั่วโมง ลดอุณหภูมิจนถึง 25°C แล้วเติม TDI ปั่นกวนและให้ก๊าซไนโตรเจนตลอด เป็นเวลา 1/2 ชั่วโมง ให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 60°C ปั่นกวนต่อไปเป็นเวลาอีก 2 ชั่วโมง จะได้พรีพอลิเมอร์ จากนั้นลดอุณหภูมิจนถึง 30°C ในระหว่างนี้เตรียมสารละลาย A ซึ่งเป็นของผสมระหว่างน้ำกลั่นปราศจากไอออนกับไตรเอทิลามีน และสารละลาย B ผสมระหว่างน้ำกลั่นปราศจากไอออนกับไดเอทิลีนไตรเอมีน โดยปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนแบบแม่เหล็ก ปรับความเร็วรอบของการปั่นกวนให้มีความเร็ว 1,800 รอบต่อนาที แล้วเติมสารละลาย A อย่างรวดเร็ว จากนั้นค่อยๆเติมสารละลาย B ทำการปั่นกวนต่อไปอีก 1 ชั่วโมง จะได้พอลิยูรีเทนอิมัลชัน นำ พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มากลั่นแบบลดความดัน เพื่อเอาเมทิลเอทิลคีโตนออก

<u>หมายเหตุ</u> ให้ก๊าซไนโตรเจนด้วยความดันพอเหมาะตลอดการสังเคราะห์

ในกรณีที่พรีพอลิเมอร์มีความหนืดสูงอาจต้องเติมเมทิลเอทิลคีโตนเพื่อลดความหนืด

3.4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลของต่อการสังเคราะห์และสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก

3.4.2.1 ผลของกรดทาร์ทาริก

จัดชุดเครื่องมือปฏิกิริยาเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อที่ 3.4.1 แต่เพิ่มกรวยหยดสาร ชั่งสารเคมีปริมาณตามวิธีการคำนวณที่กล่าวมาแล้ว ดังปรากฏในตาราง3.2 นำพอลิเอทิลีนไกลคอล 1500 และเมทิลเอทิลคีโตน 2/5 เท่าของน้ำหนักเมทิลเอทิลคีโตนที่คำนวณไว้ ใส่ลงในขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ค่อยๆเพิ่มความร้อนจนถึง 60°C โดยปั่นกวนด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที พอลิ-เอทิลีนไกลคอล500 จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันใช้เวลาประมาณ 10 นาที เติมกรดทาร์ทาริก 1,4-บิว-เทนไดออล และเมทิลเอทิลคีโตน 1/5 เท่าของน้ำหนักเมทิลเอทิลคีโตนที่คำนวณไว้ ปั่นกวนด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เติมพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 และเมทิลเอทิลคีโตน 2/5 เท่าของน้ำหนักเมทิลเอทิลคีโตนที่คำนวณไว้ ปั่นกวนด้วยความเร็ว 500 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 20 นาที ลดความเร็วในการปั่นกวนที่ 400 รอบต่อนาที และลดอุณหภูมิลงจนถึง 50°C ค่อยๆหยดโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตลงในขวดก้นกลมแบบสามคอด้วยกรวยหยดสาร หลังจากโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต หมดปั่นกวนทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที แล้วเพิ่มความร้อนจนถึง 60°C ปั่นกวนต่อด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที ที่ 60°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงครึ่ง โดยรวมเวลาตั้งแต่เริ่มเติมโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต จากนั้นลดอุณหภูมิจนถึง 30°C และปิดก๊าซไนโตรเจน ในระหว่างลดอุณหภูมิทำการเตรียมสารละลาย 2 ตัว คือ สารละลาย A ซึ่งเป็นของผสมระหว่างน้ำกลั่นปราศจากไอออน 0.8 เท่าของน้ำหนักน้ำที่คำนวณไว้กับไตรเอทิลามีนและสารละลาย B ซึ่งเป็นของผสมระหว่างน้ำปราศจากไอออน 1.2 เท่าของน้ำหนักน้ำที่คำนวณไว้กับไดเอทิลีนไตรเอมีน โดยปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนแบบแม่เหล็ก ปรับรอบของการปั่นกวนให้มีความเร็ว 1,800 รอบต่อนาที แล้วเติมสารละลาย A อย่างรวดเร็ว จากนั้นค่อยๆเติมสารละลาย B ปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้พอลิยูรีเทนอิมัลชัน นำพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มากลั่นลดความดัน เพื่อกำจัดเมทิลเอทิลคีโตนออก

หมายเหตุ ให้ก๊าซไนโตรเจนด้วยความดันคงที่พอเหมาะตลอดการสังเคราะห์ และในกรณีที่พรีพอ-ลิเมอร์มีความหนืดมากสูง อาจเติมเมทิลเอทิลคีโตนเพื่อลดความหนืด

3.4.2.2 ผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล1500

ชั่งสารเคมีตามตาราง 3.3 โดยใช้ปริมาณพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 จำนวน 20.4 กรัม 1,4-บิวเทนไดออล 3.15 กรัม และกรดทาร์ทาริก 2.7 กรัมเท่ากับ 0.4 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก แต่จะเปลี่ยนแปลงปริมาณของพอลิ-เอทิลีนไกลคอล1500 ส่วนปริมาณของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตจะเปลี่ยนแปลงตามจำนวนของพอลิออลที่ใช้ทั้งหมด ทำการสังเคราะห์วิธีเดียวกับหัวข้อที่ 3.4.2.1

3.4.2.3 ผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 : 1,4-บิวเทนไดออล

ชั่งสารเคมีตามตาราง 3.4 โดยใช้ปริมาณกรดทาร์ทาริก 2.7 กรัมเท่ากับ 0.4 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล และพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 6.07 กรัมเท่ากับ 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก แต่จะเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริกและพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 ส่วนปริมาณโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตจะเปลี่ยนแปลงตามจำนวนของพอลิออล ทำการสังเคราะห์วิธีเดียวกับหัวข้อ3.4.2.1

ชั่งสารเคมีตามตาราง 3.5 โดยใช้ปริมาณกรดทาร์ทาริก 2.7 กรัมเท่ากับ 0.4 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล และพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 4.05 กรัม เท่ากับ 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก แต่จะเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริกและพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 ส่วนปริมาณโทลูอีนได-ไอโซไซยาเนตจะเปลี่ยนแปลงตามจำนวนของพอลิออล ทำการสังเคราะห์วิธีเดียวกับหัวข้อ 3.4.2.1

3.4.2.4 ผลของชนิดไดออล

ชั่งสารเคมีตามตาราง 3.6 โดยใช้กรดทาร์ทาริก 1.35 กรัมเท่ากับ 1.2 โมล/โมลของพอลิ-เอสเทอร์พอลิออล2000และ1.4-บิวเทนไดออล พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 4.05กรัมเท่ากับ 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1.4-บิวเทนไดออล และพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 จำนวน 10.2 กรัมเป็นสารตั้งต้นหลัก แต่จะเปลี่ยนชนิดของไดออล ทำการสังเคราะห์วิธีเดียวกับหัวข้อ 3.4.2.1

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของกรดทาร์ทาริก โดยใช้ TDI, PEG 400 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก

สูตรที่		A1	A2	A3	A4
M		0.05	0.09	0.19	0.28
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	7.50	7.50	7.50	7.50
	PEG 400	10	10	10	10
	1,4-Butane diol	4.06	4.06	4.06	4.06
	TDI	17.80	18.40	20.00	21.50
	Tataric acid	0.5	1.0	2.0	3.0
	TEA	0.57	1.30	2.70	1.05
	DETA	1.60	1.68	1.80	1.96
	Water	100	100	100	100
	MEK	35	35	35	35

หมายเหตุ M =จำนวนโมลของกรดทาร์ทาริก/โมลของพอลิเอทิลีนไกลคอลและ1,4-บิวเทนไดออล

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของกรดทาร์ทาริก โดยใช้ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก

สูตรที่		B1	B2	B3	B4	B6
M		0	0.20	0.40	0.60	1.00
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10
	PEP 2000	20.40	20.40	20.40	20.40	20.40
	1,4-Butane diol	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
	TDI	11.41	13.45	15.42	17.52	21.60
	Tataric acid	-	1.35	2.70	4.05	6.75
	TEA	-	1.82	3.64	5.46	9.12
	DETA	1.04	1.22	1.41	1.60	1.97
	Water	86.12	92.90	99.66	106.00	143.70
	MEK	21.53	23.22	24.92	26.61	28.43

หมายเหตุ M = จำนวนโมลของกรดทาร์ทาริก/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1,4-บิว-เทนไดออล

ตารางที่ 3.3 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล 1500

โดยใช้ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ 1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก

สูตรที่		B3	C1	C2	C3
M		0.12	0.09	0.06	0.03
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	8.10	6.07	4.05	2.02
	PEP 2000	20.40	20.40	20.40	20.40
	1,4-Butane diol	3.15	3.15	3.15	3.15
	TDI	15.42	15.17	14.87	14.57
	Tataric acid	2.70	2.70	2.70	2.70
	TEA	3.64	3.64	3.64	3.64
	DETA	1.41	1.38	1.35	1.32
	Water	99.66	94.48	90.34	85.68
	MEK	24.92	23.74	22.58	21.42

<u>หมายเหตุ</u> M = จำนวนโมลของพอลิเอทิลีนไกลคอล 1500/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1,4-บิวเทนไดออล

ตารางที่ 3.4 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลอัตราส่วนระหว่างพอลิเอส-เทอร์พอลิออล 2000:1,4-บิวเทนไดออล

โดยใช้ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ 1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก

ใช้ PEG 1500 จำนวน 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทน-ไดออล

สูตรที่		C1	D1	D2	D3
EW		0.02:0.07	0.015:0.075	0.01:0.08	0.005:0.085
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	6.07	6.07	6.07	6.07
	PEP 2000	20.40	15.30	10.20	5.10
	1,4-Butane diol	3.15	3.38	3.60	3.83
	TDI	15.17	15.17	15.17	15.17
	Tataric acid	2.70	2.70	2.70	2.70
	TEA	3.64	3.64	3.64	3.64
	DETA	1.38	1.38	1.38	1.38
	Water	94.98	100.24	110.48	100.74
	MEK	23.74	41.31	23.87	26.43

หมายเหตุ EW = ปริมาณสมมูลของพิลอเอสเทอร์พอลิออล 2000 : ปริมาณสมมูลของ1,4-บิวเทน-ไดออล

ตารางที่ 3.5 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลอัตราส่วนระหว่างพอลิเอส-เทอร์พอลิออล 2000:1,4-บิวเทนไดออล

โดยใช้ PEG 1500 จำนวน 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิว-เทนไดออล

สูตรที่		C2	E1	E2	E3
EW		0.02:0.07	0.015:0.075	0.01:0.08	0.005:0.085
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	4.05	4.05	4.05	4.05
	PEP 2000	20.40	15.30	10.20	5.10
	1,4-Butane diol	3.15	3.38	3.60	3.83
	TDI	14.87	14.87	14.87	14.87
	Tataric acid	2.70	2.70	2.70	2.70
	TEA	3.64	3.64	3.64	3.64
	DETA	1.35	1.35	1.35	1.35
	Water	90.34	80.60	90.84	80.10
	MEK	22.58	42.15	22.71	20.28

<u>หมายเหตุ</u> EW = ปริมาณสมมูลของพิลอเอสเทอร์พอลิออล 2000 : ปริมาณสมมูลของ1,4-บิวเทน-ไดออล

ตารางที่ 3.6 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง เพื่อศึกษาผลของชนิดไดออลที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน

สูตรที่		F1	F2	F3
ชนิดของไดออล		1.4-Butane diol	Propylene glycol	Ethylene glycol
ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ (กรัม)	PEG 1500	4.05	4.05	4.05
	PEP 2000	10.20	10.20	10.20
	Diol	3.06	3.04	2.48
	TDI	12.83	12.83	12.83
	Tataric acid	1.35	1.35	1.35
	TEA	1.82	1.82	1.82
	DETA	1.17	1.17	1.17
	Water	74.06	62.94	61.82
	MEK	36.02	35.73	35.46

3.4.3 การทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทน

1) การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ และในเชิงการค้า โดยใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เตรียมแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนให้บางที่สุดบนแผ่นพลาสติก นำไปอบที่อุณหภูมิ 50-60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นค่อยๆลอกฟิล์มให้เป็นแผ่น แล้วนำไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ช่วงความยาวคลื่น 400-4,000 เซนติเมตร$^{-1}$

2) การหาปริมาณเนื้อสาร (% Solid content)

เตรียมจานแก้วสำหรับเพาะเชื้อ โดยล้างให้สะอาด แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105°C ทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์จนถึงอุณหภูมิห้อง ชั่งน้ำหนักของจานแก้วสำหรับเพาะเชื้อด้วยเครื่องชั่งละเอียด ชั่งพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ใส่จานน้ำหนักประมาณ 1 กรัม(ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) จากนั้นไปอบที่อุณหภูมิ 105 ± 2 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำจานแก้วทิ้งให้เย็นในเดซิเคเตอร์จนถึงอุณหภูมิห้องจากนั้นนำชั่งจะได้น้ำหนักหลังอบ แล้วคำนวณดังนี้

$$\text{ปริมาณเนื้อสาร(\%)} = 100m_2 / m_1$$

m_1 = น้ำหนักสารตัวอย่างก่อนอบ (มิลลิกรัม)

m_2 = น้ำหนักสารตัวอย่างหลังอบ (มิลลิกรัม)

= (น้ำหนักสารตัวอย่าง + น้ำหนักจานหลังอบ) - น้ำหนักจาน

3) การหาความหนืด (Viscosity)

นำสารตัวอย่างมาปรับอุณหภูมิ 25°C จากนั้นนำไปวัดความหนืดด้วยเครื่องวัดความหนืดแบบ Brookfield รุ่น LVT โดยเลือกหัวเข็มและปรับความเร็วให้เหมาะสม การใช้เครื่องวัดความหนืด เริ่มต้นจากการเปิดสวิทช์ให้เข็มวัดและจานบอกสเกล หมุนประมาณ 3-4 รอบ จนเข็มคงที่แล้วหยุดอ่านค่าบนสเกล จากนั้นนำไปคูณกับค่าเฟกเตอร์ ได้ค่าความหนืดมีหน่วยเป็นเซนติพอยส์ (centipoise) ทำการวัดซ้ำอีก 2 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย สำหรับค่าความหนืดของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้นี้ จะวัดแต่ละสูตร 2 ครั้ง โดยครั้งแรกวัดพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ และเตรียมให้มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % แล้วจึงทำการวัดค่าความหนืดอีกครั้ง

4) การวัดค่าความเป็นกรด-เบส

นำสารตัวอย่างมาวัดด้วยเครื่องวัดความเป็นกรด-เบส ถ้าสารมีความหนืดสูงควรลดความหนืดด้วยน้ำกลั่นก่อน

สำหรับการหาค่า pH ของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์นี้ จะวัดพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 %

5) การหาระยะเวลาการแห้งผิว โดยวิธีการสัมผัส

เตรียมพอลิยูรีเทนอิมัลชันสำหรับเคลือบผิว โดยปรับให้มีค่าปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % จากนั้นนำไปทาบนผิวไม้ที่ขัดและทำความสะอาดแล้วด้วยแปรงชนิดขนอ่อน จับเวลาดูระยะเวลาการแห้งผิว โดยวิธีการสัมผัสด้วยนิ้วมือที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทิ้งไว้ประมาณ 1/2 ชั่วโมง ทำการทาทับครั้งที่ 2 และ 3 แล้วจับเวลาเหมือนเดิม ตามลำดับ

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การศึกษาหาสภาวะและสารตั้งต้นที่เหมาะสำหรับในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน

จากการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยขั้นแรกเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่ชอบน้ำ นำพอลิเอทิลีนไกลคอล400และ1500 1,4-บิวเทนไดออล กรดทาร์ทาริก และเมทิลเอทิลคีโตนผสมกันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ทำการปั่นกวนที่ 400 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส เติมโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตและปั่นกวนต่ออีก 30 นาที เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส ปั่นกวนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง จะได้พรีพอลิเมอร์ จากนั้นนำน้ำที่ผสมไตรเอทิลามีนและไดเอทิลีนไตรเอมีนมาเติม ทำการปั่นกวน 1,800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำพอลิยูรีเทนอิมัลชันมากลั่นลดความดันเพื่อเอาเมทิลเอทิลคีโตนออก พบว่าการสังเคราะห์วิธีนี้มีการกระจายตัวของพรีพอลิเมอร์ดีมาก แต่สมบัติของฟิล์มที่ได้เมื่อนำไปเคลือบไม้มีความต้านทานต่อน้ำและความมันเงาไม่ดี

ต่อมาทดลองใช้พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 แทนพอลิเอทิลีนไกคอล400 โดยทำการสังเคราะห์เริ่มจากนำพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 กรดทาร์ทาริกและเมทิลเอทิลคีโตนผสมกันที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ทำการปั่นกวนที่ 400 รอบต่อนาทีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลง 50 องศาเซลเซียส ค่อยๆเติมโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตและทำการทดลองต่อตามวิธีแรกจนได้พอลิยูรีเทนอิมัลชัน พบว่าการสังเคราะห์วิธีนี้ จะได้ฟิล์มที่มีสมบัติดีกว่าวิธีแรก จึงเลือกวิธีนี้ไปใช้ในการสังเคราะห์เพื่อศึกษาปัจจัยอื่นๆต่อไป

4.2 การศึกษาผลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

4.2.1 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล400 จำนวน 10 กรัม พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 7.5 กรัม และ1,4-บิวเทนไดออลจำนวน 4.06 กรัม เป็นสารตั้งต้นหลัก ส่วนปริมาณโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตจะเท่ากับ 1.3 เท่าของปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออลทั้งหมด ซึ่งสภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในหัวข้อ 3.4.1 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดทาร์ทาริกให้อยู่ในช่วงระหว่าง 0.05-0.28 โมล/โมลของพอลิเอทิลีนไกลคอล400 และ1,4-บิวเทนไดออล สามารถแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.1

จากผลที่ได้ เมื่อเพิ่มปริมาณกรดทาร์ทาริก พบว่า จะได้

พอลิยูรีเทนอิมัลชันที่มีลักษณะเหมือนนมข้นสีขาวขุ่น และออกเหลืองเพิ่มขึ้น ความหนืดที่ปริมาณเนื้อสาร เท่ากับ 25 % พบว่ามีค่าเพิ่มสูงขึ้น ดังกราฟรูปที่ 4.1 ระยะเวลาการแห้งผิวในการ

ตารางที่ 4.1 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้

โดยใช้ TDI, PEG 400 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลักและเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริก ตามตารางที่ 3.1

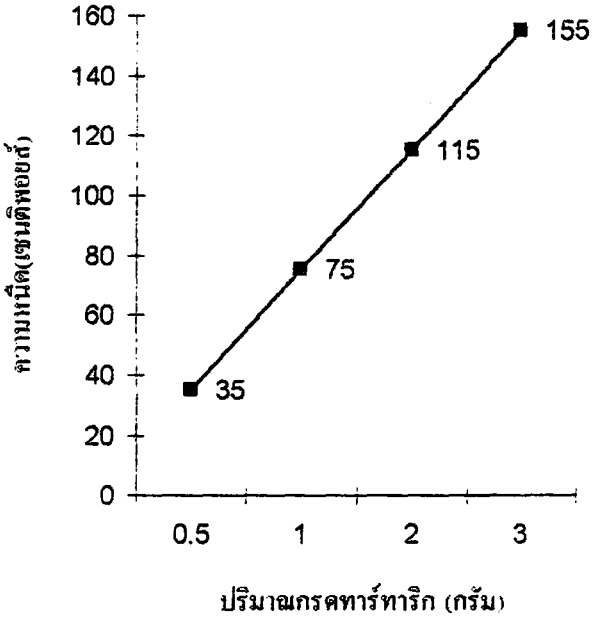
สูตรที่	A1	A2	A3	A4
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่น	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน
ปริมาณเนื้อสาร(%)	52.10	38.25	33.43	33.59
ความหนืดของสาร ตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	10,600 No.4/30rpm	8,800 No.4/30rpm	12,000 No.4/30rpm	7,866 No.4/30rpm
ความหนืดของสาร ตัวอย่างที่ปรับ ปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % ที่ 25 ^{0}C(cps)	35 No.2/60rpm	75 No.2/60rpm	115 No.2/60rpm	155 No.2/60rpm
pH	7.79	8.27	8.60	8.53
ระยะเวลาการแห้งผิว				
ทาครั้งที่ 1	8 นาที	9 นาที	9 นาที	10 นาที
2	11 นาที	11 นาที	12 นาที	11 นาที
3	13 นาที	14 นาที	14 นาที	13 นาที
ความมันเงา	1	1	1	2

หมายเหตุ

No.4/30rpm : เข็มที่ใช้วัดความหนืดเบอร์ 4 และใช้ความเร็วในการวัด 30 รอบต่อนาที

ความมันเงา : 1 = ไม่ดี 2 = ปานกลาง

3 = ดี 4 = ดีมาก



รูปที่4.1แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณของกรดทาร์ทาริก โดยใช้ TDI, PEG 400 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก

ทาแต่ละสูตรใกล้เคียงกัน โดยในการทาครั้งที่ 1 ระยะเวลาแห้งผิวประมาณ 8-10 นาทีและทาครั้งต่อไประยะเวลานานขึ้น

4.2.2 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 8.1 กรัม พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 จำนวน 20.4 กรัม และ1,4-บิวเทนไดออลจำนวน 3.15 กรัมเป็นสารตั้งต้นหลัก ส่วนปริมาณไทลูอีนไดไอโซไซยาเนตจะเป็น 1.3 เท่าของปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออลทั้งหมด ซึ่งสภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในหัวข้อ 3.4.2.1 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดทาร์ทาริกให้อยู่ในช่วงระหว่าง 0-1.0 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล สามารถแสดงผลได้ตามตารางที่ 4.2 จากผลที่ได้

เมื่อปริมาณกรดทาร์ทาริกเพิ่มขึ้น พบว่า พอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้มีลักษณะเหมือนน้ำนมที่มีผงแป้งสีขาวและออกเหลืองเพิ่มขึ้น เกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น ความหนืดของพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % มีค่าสูงขึ้น ดังกราฟรูปที่ 4.2 ระยะเวลาการแห้งผิว ในแต่ละสูตรมีค่าใกล้เคียงกัน โดยในการทาครั้งที่ 1 ระยะเวลาแห้งผิวประมาณ 9-10 นาทีและทาครั้งต่อไปเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

4.2.3 ผลของกรดทาร์ทาริกที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

จากผลการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชันทั้งสองวิธี ให้สมบัติคล้ายกันดังนี้

เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดทาร์ทาริก พบว่า ความหนืดของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % มีค่าเพิ่มขึ้นเหมือนกัน เมื่อเพิ่มปริมาณของกรดทาร์ทาริก ระยะเวลาแห้งผิวมีค่าใกล้เคียงกัน

4.3 การศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 ที่มีต่อคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

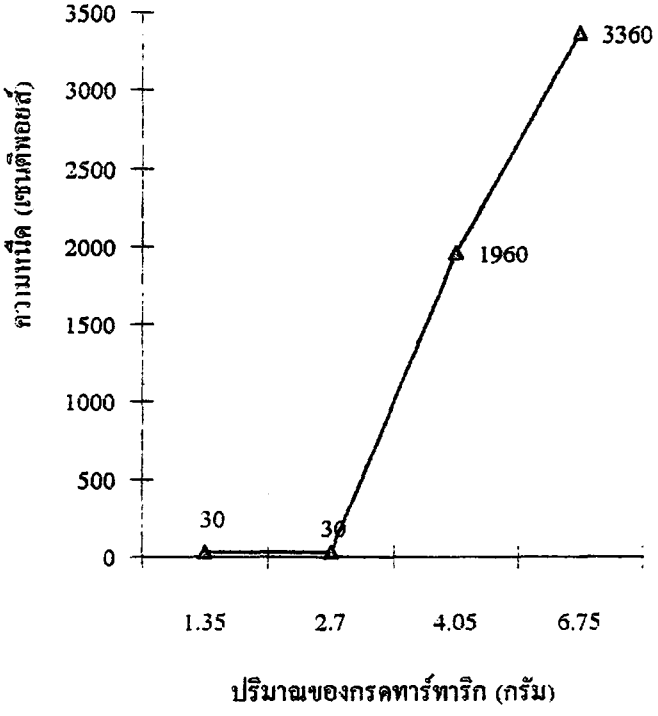
การศึกษาผลของพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 โดยในการสังเคราะห์ใช้พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 จำนวน 20.4 กรัม กรดทาร์ทาริก 2.7 กรัม และ1,4-บิวเทนไดออล 3.15 กรัม ส่วนปริมาณของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตจะเปลี่ยนแปลงตามจำนวนของพอลิออลทั้งหมด ซึ่งสภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในข้อ 3.4.2.2 เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณพอลิเอทิลีนไกลคอล 1500 เท่ากับ 0.03-0.12 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล ผลการทดสอบที่ได้ตามตารางที่ 4.3

จากผลที่ได้ เมื่อลดปริมาณพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 พบว่าลักษณะของพอลิยูรีเทนอิมัลชันเหมือนน้ำนมสีขาวขุ่นออกเหลืองใกล้เคียงกัน ความหนืดของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % มีค่าลดลง ดังกราฟรูปที่ 4.3 ส่วนระยะเวลาแห้งผิวเร็วขึ้น

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้

โดยใช้ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1,4-บิวเทนไดออลเป็นสารตั้งต้นหลัก และเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดทาร์ทาริก ตามตารางที่ 3.2

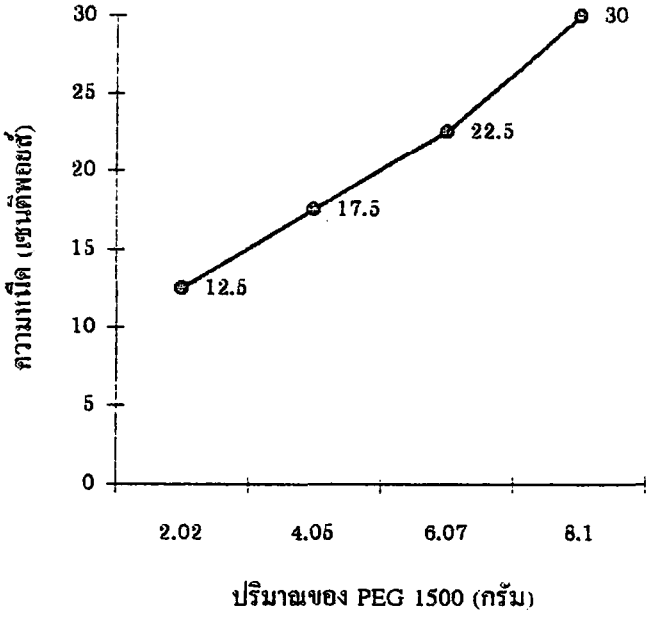
สูตรที่	B2	B3	B4	B6
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนน้ำนมมีผงแป้งเล็กน้อย สีขาวขุ่น	เหมือนน้ำนม สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลือง ทิ้งไว้เกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น	เหมือนนมข้นสีขาวขุ่นออกเหลือง ทิ้งไว้1วันเกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น มีกรดทาร์ทาริกไม่ละลายปนอยู่
ปริมาณเนื้อสาร(%)	31.22	33.61	33.31	27.37
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	195 No.2/30rpm	130 No.2/30rpm	14,400 No.4/30rpm	10,200 No.4/30rpm
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25% ที่ 25 ^{0}C(cps)	30 No.2/60rpm	30 No.2/60	1,960 No.3/30	3,360 No.3/30rpm
pH	7.85	8.75	8.91	8.91
ระยะเวลาการแห้งผิวทาครั้งที่ 1	9 นาที	11 นาที	12 นาที	10 นาที
2	10 นาที	13 นาที	12 นาที	13 นาที
3	13 นาที	14 นาที	13 นาที	14 นาที
ความมันเงา	2	2	2	1



รูปที่4.2แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณของกรดทาร์ทาริก โดยใช้ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 และ1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้
เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณ PEG 1500 ตามตารางที่ 3.3

สูตรที่	B3	C1	C2	C3
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนน้ำนม สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อนมาก	เหมือนน้ำนม สีขาวขุ่นออกเหลือง	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลือง	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลือง
ปริมาณเนื้อสาร(%)	33.31	33.31	34.19	43.48
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	14,400 No.2/30rpm	150 No.2/30rpm	90 No.2/30rpm	5,100 No.4/30rpm
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % ที่ 25 ^{0}C(cps)	30 No.2/60rpm	22.5 No.2/60rpm	17.5 No.2/60rpm	12.5 No.2/60rpm
pH	8.75	8.83	8.54	8.91
ระยะเวลาการแห้งผิวทาครั้งที่ 1	11 นาที	12 นาที	10 นาที	6 นาที
2	13 นาที	12 นาที	12 นาที	5 นาที
3	14 นาที	14 นาที	14 นาที	9 นาที
ความมันเงา	2	2	2	3



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและปริมาณของ PEG1500 โดยใช้ปริมาณ TDI, พอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 และ1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้น

4.4 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:1,4-บิวเทนไดออลที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

4.4.1 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยใช้ปริมาณของกรดทาร์ทาริก 0.4 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล และพอลิเอทิลีนไกลคอล1500เท่ากับ 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล เป็นสารตั้งต้นหลัก ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงปริมาณของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล สภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในข้อ 3.4.2.3 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:1,4-บิวเทนไดออล 0.02:0.07-0.005:0.085(ปริมาณสมมูลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000:ปริมาณสมมูลของ1,4-บิวเทนไดออล) ได้ผลตามตารางที่ 4.4.1

จากผลที่ได้ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ1,4-บิวเทนไดออลเพิ่มขึ้น พบว่า ลักษณะของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้เหมือนนมข้นสีขาวขุ่นออกเหลือง และสูตร D2 (ใช้ปริมาณพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 จำนวน 10.2 กรัม และ1,4-บิวเทนไดออล 3.60 กรัม) กับสูตร D3 (ใช้พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 จำนวน 5.1 กรัมและ1,4-บิวเทนไดออล 3.83 กรัม) เมื่อทิ้งไว้จะเกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น ความหนืดของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ยังไม่ได้ปรับปริมาณเนื้อสารและปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % จะมีค่าความหนืดสูงขึ้น จนถึงสูตร D3 ความหนืดจะมีค่าต่ำลงมาและมีค่าปริมาณเนื้อสารต่ำด้วย ระยะเวลาแห้งผิวจะเร็วขึ้น ความมันเงาปานกลางใกล้เคียงกัน

4.4.2 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยจะใช้ปริมาณของกรดทาร์ทาริก 0.4 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออลและพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงปริมาณของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4 butane diol เป็นสารตั้งต้นหลัก สภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในข้อ 3.4.2.3 เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:1,4-บิวเทนไดออล 0.02:0.07-0.005:0.085(ปริมาณสมมูลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 :ปริมาณสมมูลของ1,4-บิวเทนไดออล) ได้ผลดังตารางที่ 4.4.2

จากผลที่ได้ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน โดยใช้ปริมาณ1,4-บิวเทนไดออลเพิ่มขึ้น พบว่าให้สมบัติคล้ายกับพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์จากเมื่อใช้พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 ปริมาณ 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล

ตารางที่ 4.4.1 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้
เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000 : 1,4-บิวเทนไดออล
โดยใช้PEG 1500 0.09 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทนไดออล
ตามตารางที่ 3.4

สูตรที่	C1	D1	D2	D3
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลือง	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองทิ้งไว้2 วันเกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่น ทิ้งไว้ 1 วันเกิดเป็นก้อนคล้ายวุ้น
ปริมาณเนื้อสาร(%)	33.31	25.10	29.20	18.04
ความหนืดของสาร ตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	150 No.2/30rpm	600 No.4/30rpm	6,400 No.4/30rpm	420 No.2/30rpm
ความหนืดของสาร ตัวอย่างที่ปรับ ปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % ที่ 25 ^{0}C(cps)	22.5 No.2/60rpm	395 No.2/60rpm	1,340 No.3/60rpm	-
pH	8.83	9.12	8.51	9.08
ระยะเวลาการแห้งผิว				
ทาครั้งที่ 1	12 นาที	11 นาที	9 นาที	6 นาที
2	12 นาที	12 นาที	10 นาที	7 นาที
3	14 นาที	13 นาที	10 นาที	9 นาที
ความมันเงา	2	2	2	2

ตารางที่ 4.4.2 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้
เมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000:1,4-บิวเทนไดออล
โดยใช้PEG 1500 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล 2000และ1,4-บิวเทนไดออล
ตามตารางที่ 3.5

สูตรที่	C2	E1	E2	E3
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนน้ำนมมีผงแป้งเล็กน้อย สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้นมีผงแป้งเล็กน้อย สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน	เหมือนนมข้น สีขาวขุ่นออกเหลืองอ่อน
ปริมาณเนื้อสาร(%)	34.19	27.69	28.28	19.65
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	90 No.2/30rpm	920 No.4/30rpm	5,000 No.4/30rpm	310 No.2/30rpm
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % ที่ 25 ^{0}C(cps)	17.5 No.2/60rpm	215 No.2/60rpm	1,600 No.2/60rpm	-
pH	8.54	9.20	8.68	9.01
ระยะเวลาการแห้งผิวทาครั้งที่ 1	10 นาที	10 นาที	9 นาที	8 นาที
2	12 นาที	9 นาที	10 นาที	6 นาที
3	14 นาที	8 นาที	10 นาที	10 นาที
ความมันเงา	2	2	2	2

4.4.3 อัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:1.4-บิวเทนไดออลที่มีต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

จากการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนทั้งสองวิธีให้สมบัติคล้ายกัน ดังนี้

เมื่อมีการเพิ่มปริมาณ1,4-บิวเทนไดออล พบว่า ความหนืดของพอลิยูรีเทนที่ไม่ได้ปรับและปรับปริมารเนื้อสารเท่ากับ 25 % จะมีค่าสูงขึ้น จนถึงสูตรที่มีอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:1,4-บิวเทนไดออล เท่ากับ 0.005:0.085 จะมีค่าต่ำลงและมีปริมารเนื้อสารต่ำด้วย จะให้พอลิยูรีเทนที่มีระยะเวลาการแห้งผิวเร็วขึ้นและฟิล์มมีความมันเงาปานกลางใกล้เคียงกัน

4.5 การศึกษาผลของชนิดไดออลที่มีต่อสมบัติพอลิยูรีเทนอิมัลชัน

การศึกษาผลของชนิดไดออลโดยการสังเคราะห์จะใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต 12.83 กรัม พอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 จำนวน 10.2 กรัมและพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 จำนวน 4.05 กรัม เป็นสารตั้งต้นหลัก ซึ่งปริมาณของกรดทาร์ทาริก 0.2 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 และ1,4-บิวเทนไดออล ปริมาณของพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 เท่ากับ 0.06 โมล/โมลของพอลิ-เอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล และอัตราส่วนพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000ต่อ1,4-บิวเทนไดออล เท่ากับ 0.01:0.008(ปริมาณสมมูลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000:ปริมาณสมมูลของ1,4-บิวเทนไดออล) ซึ่งสภาวะและปริมาณสารเคมีที่ใช้ตามการทดลองในหัวข้อ 3.4.2.4 ชนิดของไดออลที่ใช้ ได้แก่ 1,4-บิวเทนไดออล พรอพิลีนไกลคอล เอทิลีนไกลคอล ตามลำดับ ผลการทดสอบที่ได้ตามตารางที่ 4.5

จากผลที่ได้ เมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดของไดออล พบว่าลักษณะของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้ทั้ง 3 สูตร เหมือนนมข้น มีผงแป้งเล็กน้อย ซึ่งจะมีปริมาณเนื้อสารเรียงจากน้อยไปมาก ดังนี้

1,4-บิวเทนไดออล < พรอพิลีนไกลคอล < เอทิลีนไกลคอล

ความหนืดของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % แล้วเรียงจากน้อยไปมาก ดังนี้

เอทิลีนไกลคอล < พรอพิลีนไกลคอล < 1,4-บิวเทนไดออล

ระยะเวลาแห้งผิว พบว่า 1,4-บิวเทนไดออลใช้เวลานานกว่าพรอพิลีนไกลคอลและเอทิลีนไกลคอล ส่วนความมันเงา พบว่า 1,4-บิวเทนไดออลกับพรอพิลีนไกลคอลมีความมันเงาดีกว่าเอทิลีนไกลคอล

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่ได้

เมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดของไดออล โดยใช้ 1,4-บิวเทนไดออล พรอพิลีนไกลคอล และเอทิลีนไกลคอล ตามตารางที่ 3.6

สูตรที่	F1	F2	F3
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนนมข้นมีผงแป้งเล็กน้อย สีขาวขุ่น	เหมือนนมข้น มีผงแป้งเล็กน้อยสีขาวขุ่นออกเหลือง	เหมือนนมข้น มีผงแป้งน้อยมาก สีขาวขุ่น
ปริมาณเนื้อสาร(%)	31.64	36.70	39.70
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ 25 ^{0}C(cps)	2,400 No.4/30rpm	400 No.4/30rpm	1,900 No.4/30rpm
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 25 % ที่ 25 ^{0}C(cps)	210 No.2/60rpm	17.5 No.2/60rpm	20 No.2/60rpm
pH	8.20	7.88	7.95
ระยะเวลาการแห้งผิว			
ทาครั้งที่ 1	6 นาที	4 นาที	4 นาที
2	8 นาที	7 นาที	5 นาที
3	10 นาที	7 นาที	12 นาที
ความมันเงา	3	3	2

4.6 การศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า

การศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำโดยนำไปทดสอบสมบัติเช่นเดียวกับพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ ผลที่ได้สามารถแสดงดังตารางที่ 4.6

จากผลที่ได้พบว่า พอลิยูรีเทนสูตรน้ำมีลักษณะเหมือนสารละลายสีส้ม มีปริมาณเนื้อสารเท่ากับ 34.2 % แต่ความหนืดมีค่าต่ำมากเท่ากับ 40 เซนติพอยส์ มีระยะเวลาแห้งตัวที่เร็ว ความมันเงาดี ความต้านทานต่อน้ำดี

4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้กับพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ กับที่ใช้ในเชิงการค้าพบว่า สเปกตรัมที่ได้จากเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์มีลักษณะคล้ายกันเป็นบางส่วนดังผลของเส้นพีกตัวอย่างในรูปที่ 1, 2 และ 3 ในภาคผนวก

ตำแหน่งพีกที่เกิดขึ้นใกล้เคียงและมีลักษณะคล้ายกัน ได้แก่

เกิดพีกประมาณ 3300 - 3350 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่ไฮดรอกซิล

เกิดพีกที่ประมาณ 1700-1750 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่คาร์บอนิล

เกิดพีกที่ประมาณ 1100-1120, 1220-1240 cm^{-1} แสดงว่ามีหมู่อีเทอร์

ส่วนพีกของที่เกิดจากการยืดของ -N-H จะเห็นไม่ชัดเนื่องจากเกิดการบังของพีกที่เกิดจากการยืดของ -O-H

ส่วนที่มีลักษณะแตกต่างกัน คือ ส่วนที่มีความถี่ช่วง 700-900 cm^{-1}

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า

สูตรที่	พอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า
ลักษณะของพอลิยูรีเทน	เหมือนสารละลาย สีส้มออกใส
ปริมาณเนื้อสาร(%)	34.2
ความหนืดของสารตัวอย่างที่ 25 °C (cps)	40 No.2/30rpm
ความหนืดของสาร ตัวอย่างที่ปรับปริมาณเนื้อสารเท่ากับ25%ที่ 25 C(cps)	12.5 No.2/60rpm
pH	8.07
ระยะเวลาการแห้งผิว ครั้งที่ 1 2 3	 5 นาที 4 นาที 4 นาที
ความมันเงา	4

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน

การทดลองหาสภาวะและสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชัน โดยอาศัยกระบวนการเตรียมพรีพอลิเมอร์ และใช้สารที่ให้ส่วนที่ชอบน้ำ 2 ชนิดด้วยกันคือกรดทาร์ทาริก และพอลิเอทิลีนไกลคอล1500 ได้วิธีการที่เหมาะสม ดังนี้

ขั้นแรก เตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่ชอบน้ำ จากการนำพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000 พอลิเอทิลีนไกลคอล1500 1,4-บิวเทนไดออล กรดทาร์ทาริก และเมทิลเอทิลคีโตนผสมกันที่อุณหภูมิ 60 °C ภายใต้ก๊าซไนโตรเจน ทำการปั่นกวน 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นลดอุณหภูมิลงที่ 50 °C ค่อยๆเติม TDI และทำการปั่นกวนต่ออีก 30 นาที เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 °C แล้วทำการปั่นกวนต่อไปอีก 2 ชั่วโมง จะได้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตเหลืออยู่เล็กน้อย จากนั้นนำน้ำที่ผสมไตรเอทิลามีนและไดเอทิลีนไตรเอมีนมาเติม ทำการปั่นกวนด้วยความเร็ว 1,800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 °C หลังจากนั้นนำพอลิยูรีเทนอิมัลชันมากลั่นแบบลดความดัน เพื่อเอาเมทิลเอทิลคีโตนออก

จากผลการทดสอบสมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ปริมาณสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนอิมัลชัน จะต้องใช้ปริมาณกรดทาร์ทาริก 0.2 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล พอลิเอทิลีนไกลคอล 1500 0.06 โมล/โมลของพอลิเอสเทอร์พอลิออล2000และ1,4-บิวเทนไดออล และอัตราส่วนระหว่างพอลิเอสเทอร์พอลิออลต่อ1,4-บิวเทนไดออลควรอยู่ระหว่าง 0.01:0.08 โดยปริมาณสมมูล โดยที่จะต้องมีอัตราส่วนระหว่างโทลูอีนไดไอโซไซยาเนตต่อพอลิออลทั้งหมดที่ใช้เตรียมพรีพอลิเมอร์เท่ากับ 1.3 โดยปริมาณสมมูล

5.1.2 สมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้

จากผลการทดลอง พบว่า สมบัติของพอลิยูรีเทนอิมัลชันที่สังเคราะห์ได้ มีสมบัติค่อนข้างดี เช่น ความมันเงา ระยะเวลาแห้งผิว ความเสถียรในการเก็บ และลักษณะอิมัลชันที่ได้ เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิยูรีเทนสูตรน้ำในทางการค้า พบว่า มีสมบัติด้อยกว่าพอลิยูรีเทนสูตรน้ำในทางการค้าเล็กน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการตรวจสอบหาค่าเปอร์เซนต์ของหมู่ไอโซไซยาเนต(%NCO)ในสารประกอบไอโซไซยาเนตและค่าจำนวนหมู่ไฮดรอกซิล(OH number)ในสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อนำมาคำนวณหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์

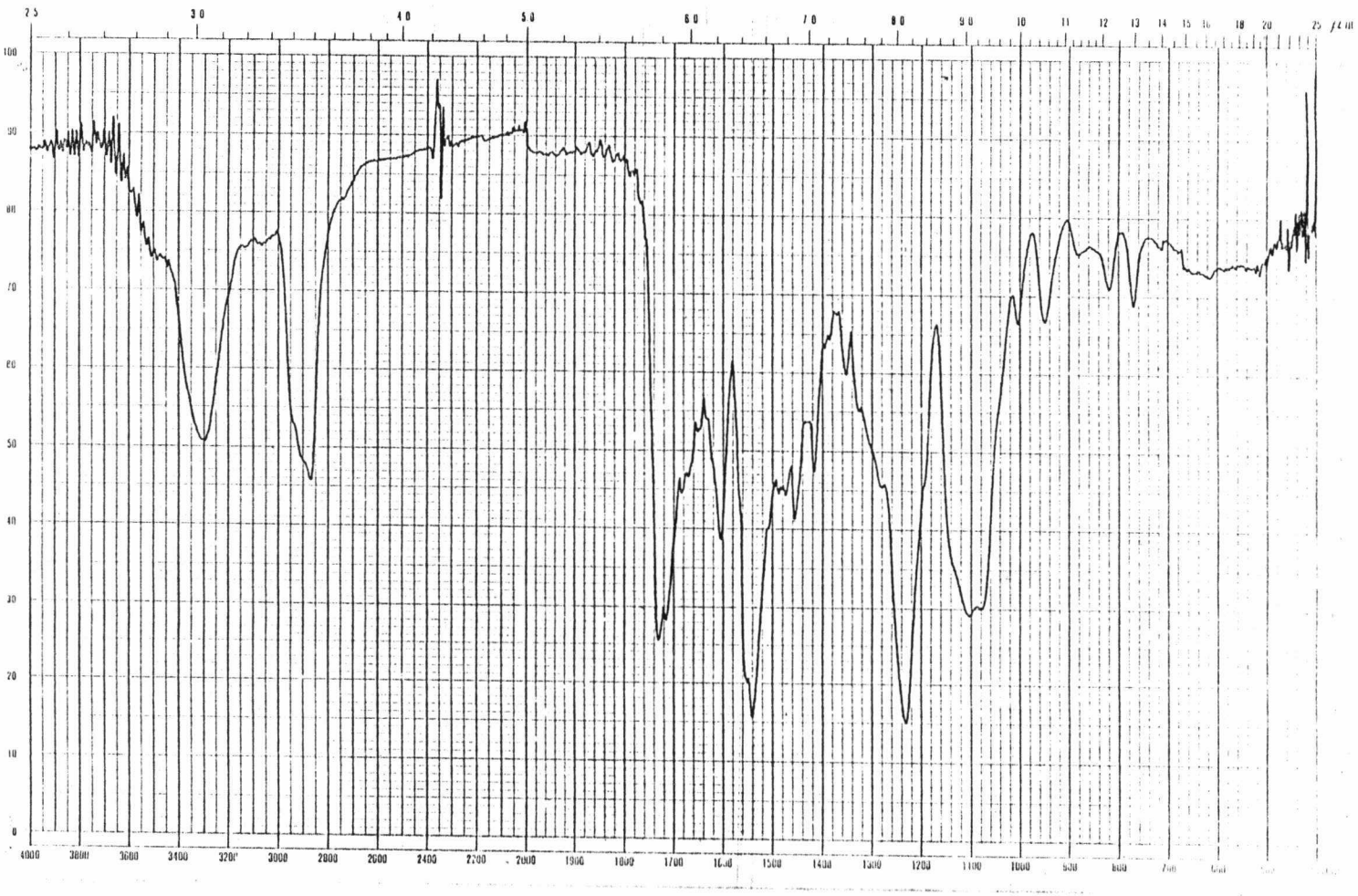
2. ควรกำจัดน้ำที่ปนอยู่ในสารประกอบที่มีหมู่ไฮดรอกซิลก่อนนำไปใช้

3. ควรทดลองใช้สารที่ให้หมู่ที่ชอบน้ำที่เหมาะสมแทนกรดทาร์ทาริก เพื่อสังเคราะห์พอลิยูรีเทนอิมัลชันให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น

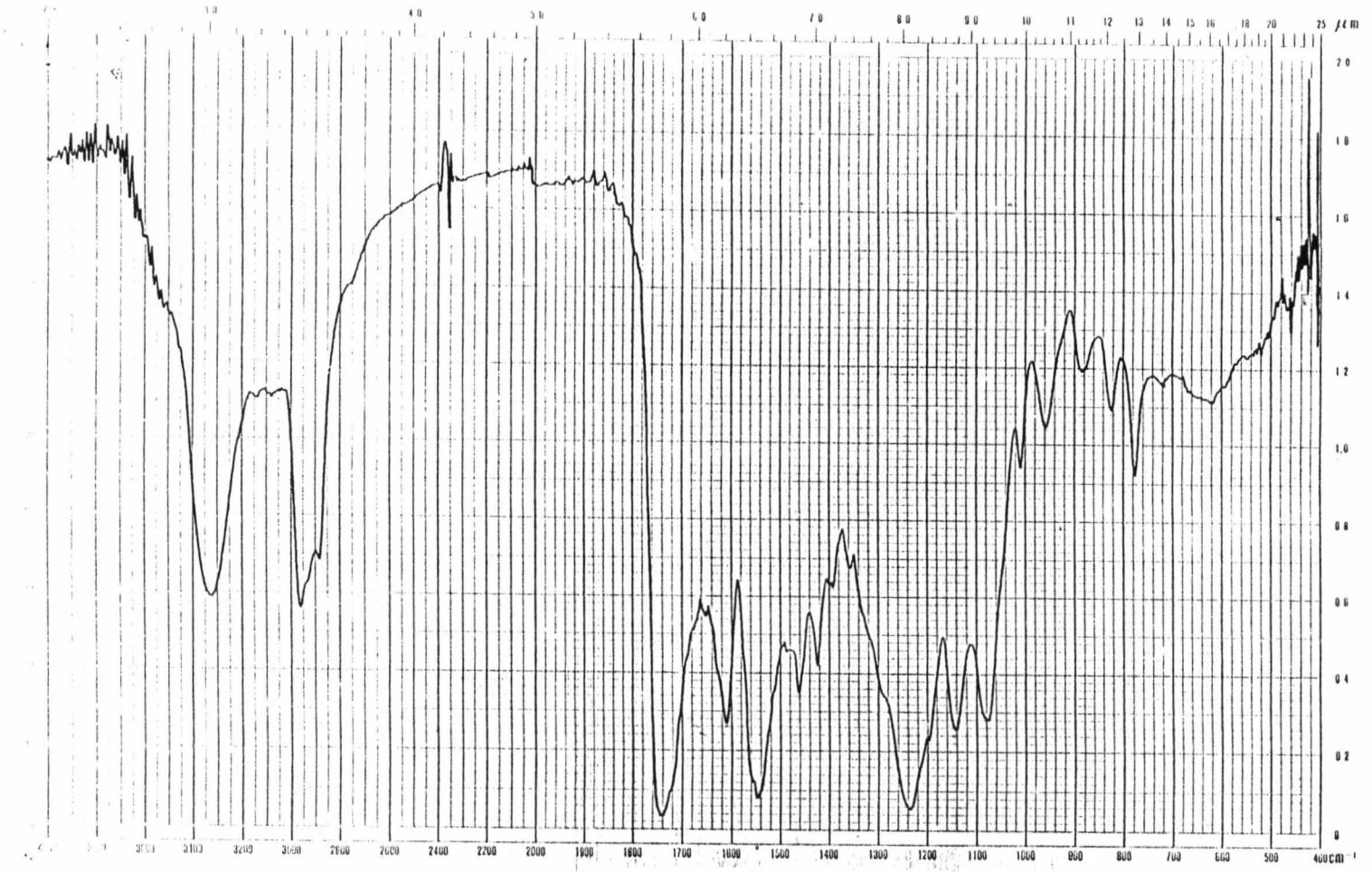
4. ผู้ทำการทดลองควรใช้อุปกรณ์ป้องกันในเรื่องความปลอดภัยเกี่ยวกับสารเคมี

5. ควรศึกษาและค้นคว้า เพื่อพัฒนาโครงงานพิเศษนี้ต่อไปในเชิงอุตสาหกรรม

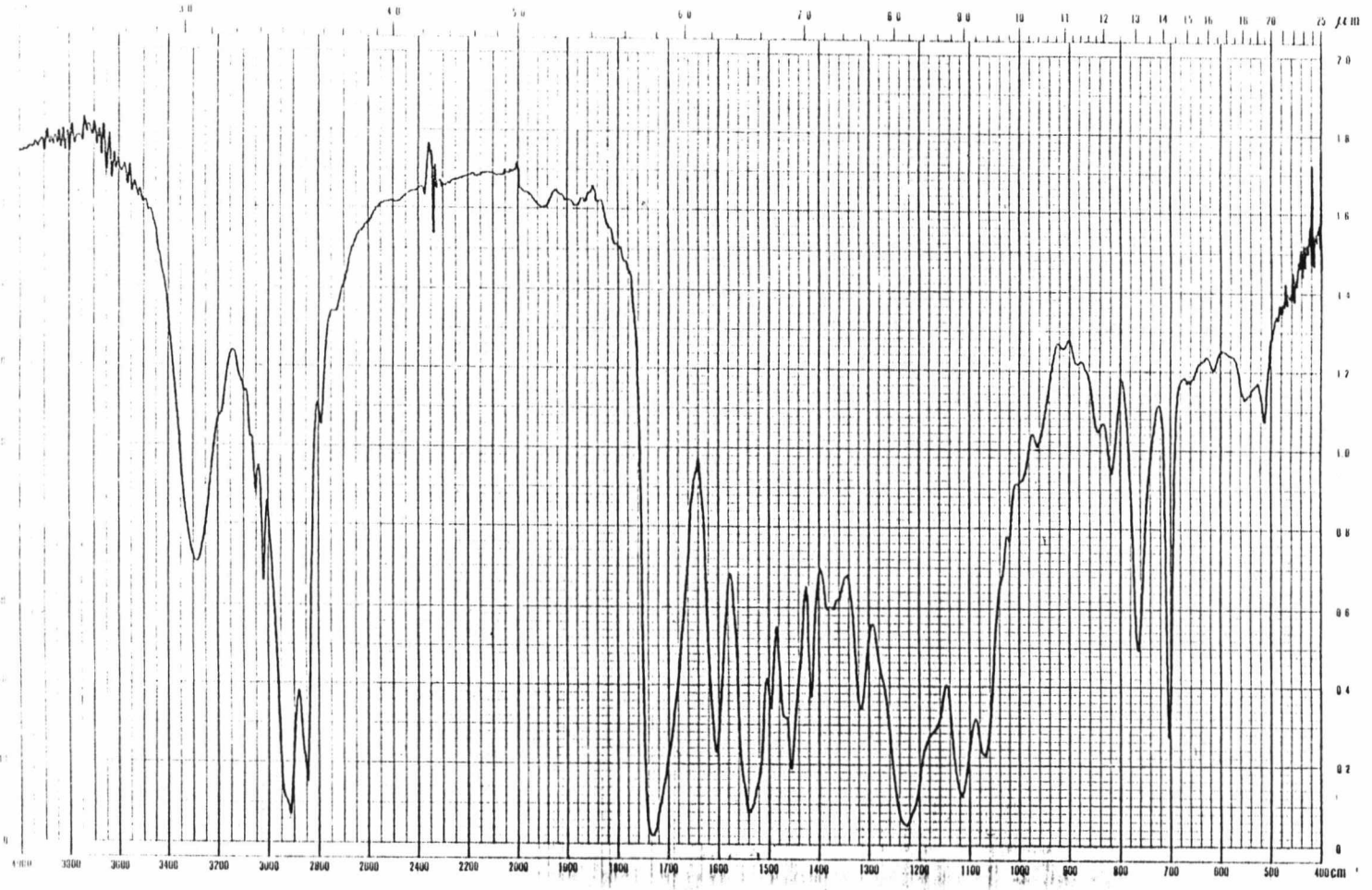
ภาคผนวก



รูปที่ [1] แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้พอลิออลคือ PEG 1500 และ PEG 400 (เตรียมเป็นแผ่นฟิล์ม)



รูปที่ [2] แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้พอลิออลคือ PEG 1500 และ Polyester polyol (เตรียมเป็นแผ่นฟิล์ม)



รูปที่ [3] แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของพอลิยูรีเทนสูตรน้ำทางการค้า (เตรียมเป็นแผ่นฟิล์ม)

THAI POLYURETHANE INDUSTRY CO.,LTD.

Raypol® XPS 001/94

Raypol XPS 001/94 is a 2,000 molecular weight experimental polyester product designed primarily for production of microcellular shoe sole.

APPLICATIONS

Polyurethane elastomers for microcellular high quality shoe sole with excellent mechanical and chemical properties.

TYPICAL PROPERTIES

Hydroxyl Number	mg KOH/g	52-58
Acid Number	(Max) mg KOH/g	1
Viscosity	Brookfield, cps 40°C	2,200-3,800
Water	(Max), %	0.05
Color	(Max), %	125

STORAGE AND HANDLING

Raypol XPS 001/94 polyol is hygroscopic, and dry nitrogen or low dew point air is recommended for tank padding. Drums should be kept tightly closed to prevent contamination. The recommended storge temperature is 20-25°C and the handling temperature of 40-50°C.

TOXICOLOGICAL PROPERTIES

Raypol XPS 001/94 polyol have not been specifically evaluated for their toxicological properties However, the similarity of the product to others, about which health hazard data is available, provides assurance that they represent minimun hazard. Polyols are low to very low in acute oral toxicity. Because of their low vapor pressure, polyols present no significant inhalation hazard. These materials generally are not irritants to the skin, but can cause mild irritation to the eyes.

NOTICE : The information presented herein, while not guarantee, is to the best of our knowledge true and accurate. No warranty or guarantee express or implied is made regarding the performance or stability of any product, since the manner of use and conditions of storage and handling are beyond our control.

® Trade mark of THAI POLYURETHANE INDUSTRY CO.,LTD.

เอกสารอ้างอิง

1. คณะอนุกรรมการแก้ไขปัญหาการวิเคราะห์สารเป็นพิษฝ่ายจัดการสารพิษ คู่มือความปลอดภัยในห้องปฏิบัติการ หน้า 19-24 โรงพิมพ์การศาสนา กรุงเทพมหานคร.
2. ชิดชนก มิตรอุปถัมภ์ ดารณี เล็กรัง และบุญฉวี ศรีหมอก "การประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนในการทำวัสดุเคลือบถังก๊าซ" โครงงานพิเศษ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2535.
3. Snider, O. E. and Richardson, R. J. Encyclopedia of Polymer Science and Technology Vol.11 pp. 506-526, Allied Chemical Corporation, 1969.
4. George, W. in The ICI Polyurethane Book,1st ed., pp. 1-8, 291-294, ICI Polyurethane and John Wiley & Son, New York, 1997.
5. Gunter, O. in Polyurethane Handbook, pp. 7-26,Hanser Publishers, New York, 1985.
6. Gunter, O. in Polyurethane Handbook, 2nd ed., pp. 11-47, Hanser Publishers, New York, 1993.
7. Pual, S. in Surface Coating Science and Technology, pp. 261-285, 586-591, Wiley Interscience Publishers, New York, 1985.
8. Dieterich, D., Keberle, W. and Witt, H., "Polyurethane Ionomers, A New Class of Block Polymers" Angew. Chem. Intuonat. Edit., 9(40), (1970) : 40-50.
9. Manock, H. "TMXDI-Based Anionic Polyurethane Dispersions" Surface Coating International, 9(1993) : 348-352.
10. Byung, K. K. and Tae,K. K.. "Aqueous Diapersion of Polyurethane from H_{12}MDI, PTAd / PPG, and DMPA : Particle Size of Dispersion and Physical Properties of Emulsion Cast Films" J. Applied Polymer Science, 43(1991) : 393-398.
11. Satgure, R., McMahon, J., Padget, J. C. and Coogan, R. G.. "Aqueous Polyurethane Polymer Colloidal. Morphological and Application Characteristics" J. Coating Technology, 66(830), (1994) : 47-55.
12. Davies, W. D. Some Property Aspects of Aqueous Polyurethane Ionomer Dispersion in Additive for Water-based Caoting, (Karsa,D.R. ed.), pp. 180-209. Harcros(UK) Limit. Manchester. 1988.

13. Hangues, Jr. D. G. "Aqueous Colliodal Dispersions of Tertiary Amine Salts of Urea-Urethane Polymer and Method for Manufature" U. S. Pat. 4, 203, 883(1980).

14. Coogan. R. G. "Aqueous Dispersion" U. S. Pat. 4, 927, 876(1990).

15. Hepburn, C. in Polyurethane Elastomer, 2nd ed., pp. 36-50, Elsevier Science Publishers, London, 1991.