

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง  
และสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์



นางสาวดวงหทัย ชาติพุทธิกุล  
นายศุภชัย ตริทิพย์สกุล

รฟ.  
๑๒๓๙ก  
๒๕๓๗

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน.....  
วัน.เดือน.ปี.....

๖๑๒๕๓๓๐๔๕

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

พ.ศ.๒๕๓๗

**Structure and properties relationships of Polyurethane  
elastomer**

Miss Duanghatai Chadbuddhikul  
Mr. Suppachai Trithipsakul

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

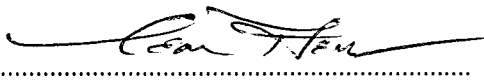
หัวข้อโครงการพิเศษ การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของ  
พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

นักศึกษา นางสาวดวงหทัย ชาติพุทธิกุล  
นายศุภชัย ตริทิพย์สกุล

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประเสริฐ คุณคำชู

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง  
อนุมัติให้โครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.ดร.เปชิตชัย ไชยสิทธิ์)

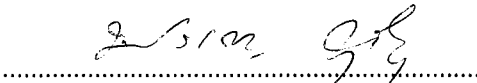
หัวหน้าภาควิชาเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ



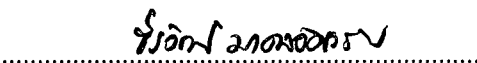
(ดร.อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ)

ประธานกรรมการ



(ดร.ประเสริฐ คุณคำชู)

กรรมการ



(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัครวัฒน์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง และสมบัติของ พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	
นักศึกษา	นางสาวดวงหทัย	ชาติพุทธิกุล
	นายศุภชัย	ตรีทิพย์สกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ประเสริฐ	คุณคำชู
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2537	

#### บทคัดย่อ

พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์เป็นพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง ไดไอโซไซยานาตกับ พอลิแอล ซึ่งมีการจัดเรียงตัวภายในสายโซ่เป็นแบบบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยคุณสมบัติที่ได้จะขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากสารตั้งต้นคือ เทอร์มินเทไฮดรอกซีพอลิเอสเทอร์ ไดไอโซไซยานาตชนิดปรับปรุง และ 1,4-บิวเทนไดออล แล้วทำการขึ้นรูปโดยวิธีการปาดด้วยมือ (hand casting) บนแม่พิมพ์แก้วที่อุณหภูมิ  $50^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1 สัปดาห์ ในการศึกษาได้ทำการเพิ่มอัตราส่วนผสมของ 1,4-บิวเทนไดออลจาก 30 เปอร์เซ็นต์ของอัตราส่วนผสม ถึง 60 เปอร์เซ็นต์ของอัตราส่วนผสม แล้วนำไปทดสอบหาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของชิ้นงานที่ได้โดยเครื่อง DMTA, DSC, Tensile testing machine, Scanning Electron Microscope และ Raman spectroscopy พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและคุณสมบัติเป็นไปตามแนวโน้มที่ดี นั่นคือเมื่อโครงสร้างมีส่วนที่แข็งเพิ่มขึ้นจะทำให้คุณสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานที่ได้มีค่าสูงขึ้น และจากข้อมูลที่ได้ทำให้สามารถตั้งข้อสังเกตได้ว่าเปอร์เซ็นต์อัตราส่วนผสมที่มีความเหมาะสมในการนำไปใช้งานเป็นอีลาสโตเมอร์จะอยู่ในช่วง 50 ถึง 60 เปอร์เซ็นต์

Special Project Title      Structure and properties relationships of polyurethane elastomer.

Name                              Miss Duanghatai    Chadbuddhikul  
   Mr. Suppachai      Trithipsakul

Special Project Advisor      Dr. Prasert          Khunkamchoo

Department                      Chemistry

Year                                1994

#### Abstract

Polyurethane elastomer is a block copolymer which obtained from a reaction between polyol and diisocyanate. It provides an outstanding characteristics due to its molecular structure. In this investigation the starting material is hydroxy terminated polyester, MMDI and 1,4-butanediol. Then, the reaction took place and completed in a glass-mould at 50°C for a week. The variation of 1,4-butanediol from 30% to 60% by equivalent ratio was investigated and tested wide various equipments; ie. DMTA, DSC, Raman Spectroscopy, Tensile Testing Machine and Scanning Electron Microscope. It was found that the structure and properties relationships are in good agreement. That is a structure which contain more hard segment increase physical properties. It was also noted that an optimum composition of equivalent ratio is 50-60% from the data of this investigation.

### กิตติกรรมประกาศ

ในโครงการพิเศษเรื่องการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ สามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เนื่องจากคณะจัดทำได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่ายดังมีรายนามต่อไปนี้

ดร.ประเสริฐ	คุณคำชู	ที่กรุณาให้คำปรึกษา ตรวจสอบงาน และช่วยเหลือในทุก ๆ เรื่อง
ดร.อนุชา	เอื้อเพิ่มเกียรติ	ที่กรุณาตรวจสอบงานและให้คำปรึกษา
ผศ.ดร.ธีรวัฒน์	มงคลอัครรัตน์	ที่กรุณาตรวจสอบงานและให้คำปรึกษา
รศ.ดร.โกศลย์	คุณสำราญ	ที่กรุณาให้คำปรึกษา

บริษัทไทยพอลิยูรีเทน จำกัด ที่เอื้อเพื่อสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

นักศึกษาภาควิชาพอลิเมอร์คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยมหิดล

และเจ้าหน้าที่ศูนย์โลหะและวัสดุแห่งชาติ

นอกเหนือจากบุคคลที่ได้กล่าวมาแล้วยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ให้ความช่วยเหลือจนโครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ ทางคณะจัดทำต้องขอขอบพระคุณทุกท่านมาไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

นางสาวดวงหทัย ชาติพุทธิกุล

นายศุภชัย ตริทิพย์สกุล

16 มีนาคม 2538

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง	19
ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราส่วนสมมูลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง	25
ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานสูตรที่ 1 (มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 30 เปอร์เซ็นต์)	26
ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานสูตรที่ 2 (มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 40 เปอร์เซ็นต์)	26
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานสูตรที่ 3 (มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 50 เปอร์เซ็นต์)	27
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานสูตรที่ 4 (มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์)	27
ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 50 เปอร์เซ็นต์	28
ตารางที่ 4.7 แสดงผลการทดสอบความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์	29
ตารางที่ 4.8 แสดงค่าความแข็งของชิ้นงานที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งต่าง ๆ	30
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏ ในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 30 เปอร์เซ็นต์	31
ตารางที่ 4.10 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏ ในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 40 เปอร์เซ็นต์	32
ตารางที่ 4.11 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏ ในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 50 เปอร์เซ็นต์	32
ตารางที่ 4.12 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏ ในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์	33

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ที่เปอร์เซ็นต์

ส่วนแข็งต่าง ๆ

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของส่วนที่อ่อนและส่วนที่แข็งของพอลิยูรีเทน	11
รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของพอลิยูรีเทนเมื่อได้รับแรงกระทำ	12
รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงโครงร่างของโมเลกุลใหม่โดยพันธะไฮโดรเจน	12
รูปที่ 2.4 แสดงการกระทำทางความร้อน	13
รูปที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นหรือความเครียดที่ให้กับชิ้นงาน กับเวลา	23
รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 30% (กำลังขยาย 2000 เท่า)	36
รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 40% (กำลังขยาย 2000 เท่า)	36
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 50% (กำลังขยาย 2000 เท่า)	37
รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 60% (กำลังขยาย 2000 เท่า)	37
รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 30% (กำลังขยาย 200 เท่า)	38
รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 40% (กำลังขยาย 200 เท่า)	38
รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 50% (กำลังขยาย 220 เท่า)	39
รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 60% (กำลังขยาย 200 เท่า)	39

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	ง
สารบัญรูป	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ประวัติและความเป็นมาของพอลิยูรีเทน	3
2.2 พอลิยูรีเทน	3
2.3 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน	4
2.4 การเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยานต	5
2.5 สารที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Polyhydroxyl Compounds)	7
2.6 ส่วนผสมอื่น ๆ	8
2.7 กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน	8
2.8 พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	10
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	16
3.1 สารเคมีที่ใช้	16
3.2 วัสดุเคมีที่ใช้และเครื่องมือ	16
3.3 การดำเนินงานวิจัย	17
3.3.1 การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นเพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	17
ก.การคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้น	17
ข.การคำนวณน้ำหนักสมมูลของ MMDI	17
ค.การคำนวณปริมาณสมมูลของพอลิฮอล	18
ง.การคำนวณปริมาณสมมูลของสารตั้งต้น	18
จ.การคำนวณค่าอัตราส่วนน้ำหนักสมมูล	19
3.3.2 การเตรียมชิ้นงานโดยวิธีปาดด้วยมือ (Hand Casting)	19
3.3.3 การทดสอบคุณสมบัติของชิ้นงาน	20

3.3.4 หลักการของการทดสอบคุณสมบัติและเครื่องมือที่ใช้ทดสอบ	20
ก.ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และ เปอร์เซนต์การยืดตัว ณ จุดขาด	21
ข.ความแข็ง (Hardness)	21
ค.สมบัติทางไดนามิกส์ของพอลิยูรีเทน	21
ง.การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์	22
จ.การหาสูตรโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี	24
ฉ.การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนเพื่อหาค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว โดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)	24
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	25
4.1 ผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานตัวอย่าง	25
ก.การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานโดยเครื่อง DMTA	26
ข.การทดสอบความแข็งแรงดึง และเปอร์เซนต์การยืด ณ จุดขาดโดยเครื่อง Tensile testing machine	28
ค.การทดสอบความแข็ง	30
4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย รามานสเปกโตรสโคปี	31
4.3 ผลการทดลองทางความร้อนเพื่อหาค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg)	34
4.4 การตรวจสอบพื้นผิวหน้าและพื้นผิวด้านตัดขวางของชิ้นงาน เพื่อดูฟองอากาศ ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง SEM	35
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	41
ภาคผนวก	43
เอกสารอ้างอิง	44

## บทที่ 1

### บทนำ

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่ผู้ผลิตสามารถกำหนดสมบัติได้จากการคัดเลือกสารตั้งต้น คัดเลือกสภาวะของปฏิกิริยา และการใส่สารตัวเติมต่าง ๆ เป็นต้น นอกจากนี้การประยุกต์ใช้งานยังสามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวาง จึงเป็นส่วนหนึ่งที่เป็นผลให้พอลิยูรีเทนมีความนิยมในการใช้งานอย่างมากในปัจจุบันการนำพอลิยูรีเทนไปใช้งานสามารถแบ่งได้ตามประเภทต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น ส่วนใหญ่เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง TDI กับ พอลิอีเทอร์ พอลิออลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลสามหมู่พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างตาข่ายสามมิติ นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ ที่นอน และ เบาะรถยนต์

2. โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ส่วนใหญ่มักเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอร์ MDI กับพอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ โดยใช้สารฟลูออโรคาร์บอน ทำให้เกิดโครงสร้างโฟม นิยมใช้เป็นฉนวนกันความร้อน

3. พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ส่วนใหญ่เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับพอลิอีเทอร์พอลิออล ประกอบด้วย บล็อกโคพอลิเมอร์เป็นส่วน ๆ มีทั้งส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อน และมีการใช้งานร่วมกับสารเสริมแรงชนิดอื่นด้วย

พอลิยูรีเทนแต่ละประเภทที่กล่าวมาจะมีความแตกต่างกันทั้งองค์ประกอบเคมีความยาวสายโซ่พันธะเชื่อมโยงหรือลักษณะทางกายภาพซึ่ง จะมีผลต่อสมบัติของวัสดุ และจะนำไปสู่การประยุกต์นำไปใช้งานต่อไป

พอลิยูรีเทนสามารถนำไปทำการขึ้นรูปได้หลายกระบวนการในอุตสาหกรรม และมีการนำไปใช้งานในชีวิตประจำวันอย่างกว้างขวาง โดยในโครงการพิเศษนี้จะทำการศึกษาในความสัมพันธ์ของสารตั้งต้นกับสมบัติทางกายภาพ และตัวแปรต่างในการออกแบบเชิงวิศวกรรมเพื่อเหมาะสมในการใช้งานต่อไป

## วัตถุประสงค์

การทำโครงการพิเศษ มีวัตถุประสงค์ดังต่อไปนี้

1. เพื่อศึกษาการผลิต พอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์
2. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของผลิตภัณฑ์
3. เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานสำหรับกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรมโดยใช้เครื่อง Reaction Injection Moulding (RIM)

## วิธีดำเนินงานโดยย่อ

1. ศึกษาสมบัติของสารตั้งต้น
2. ทดสอบการสังเคราะห์ พอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์โดยใช้การผสมสารตั้งต้นดังนี้
  - MMDI + Polyester polyol + 1,4-Butanediol
3. ศึกษาเปรียบเทียบคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้
  - ศึกษาสมบัติทาง Dynamic โดยใช้ เครื่อง DMTA
  - ศึกษาสมบัติเชิงกลโดยการวัดค่า ความแข็งแรงดึง

เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด

Modulus

  - พิจารณาค่าความแข็ง (Hardness)
  - ศึกษาสมบัติทางความร้อน
  - ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปี
  - ศึกษาลักษณะพื้นผิวและภาคตัดขวางของชิ้นงาน
4. ทำการเปรียบเทียบผลข้อมูลที่ได้ และสรุปงาน

## ที่มาของการศึกษา

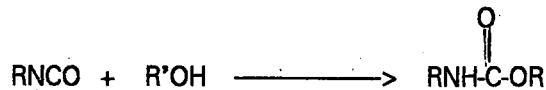
เพื่อเป็นการศึกษาถึงอัตราส่วนผสมที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต ให้ได้สมบัติทางกายภาพที่ต้องการและนำไปสู่การศึกษาการขึ้นรูปให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่อง RIM เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในชีวิตประจำวันต่อไป

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

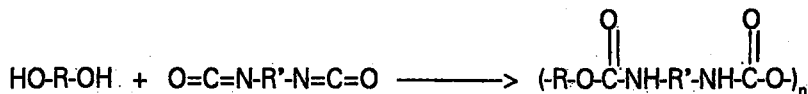
#### 2.1 ประวัติและความเป็นมาของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งถูกค้นพบโดย Dr.Otto Bayer นักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันในปี พ.ศ. 2460



กลุ่มยูรีเทนหรือกลุ่มคาร์บาริเมต

ต่อมาได้มีการพัฒนาเรื่อยมาจนถึงปัจจุบันนี้สามารถเตรียมพอลิยูรีเทนได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่าง สารที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตมากกว่าหรือเท่ากับ 2 หมู่ เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับพอลิ (โพรพิลีนออกไซด์) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ปลายสายโซ่ (hydroxyl-terminated poly(propyleneoxide)) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ดังสมการ



#### 2.2 พอลิยูรีเทน

ได้มีการนำพอลิยูรีเทนไปใช้กันอย่างกว้างขวางทำส่วนประกอบของเรือ ยางพื้น รองเท้า เป็นโครงสร้างและส่วนประกอบรถยนต์ และวัสดุที่มีความยืดหยุ่นอื่น ๆ พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์จะนำไปใช้ทำ ส้นรองเท้า อุปกรณ์การกีฬา และอื่น ๆ อีกมากมาย

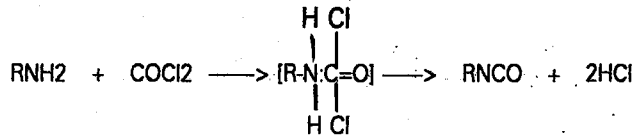
พอลิยูรีเทนทุกชนิดจะได้รับการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิไอโซไซยาเนต กับพอลิฮอลซึ่งเป็นสารตั้งต้น (precursor) ประเภทพอลิเมอไรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ที่ปลายโมเลกุล การเตรียมพอลิยูรีเทนให้มีคุณสมบัติต่าง ๆ ต้องคำนึงถึงชนิดของไอโซไซยาเนต น้ำหนักโมเลกุล และค่าเฉลี่ยของหมู่ทำหน้าที่เฉพาะประเภทหมู่ไอโซไซยาเนตและหมู่ไฮดรอกซิล ปฏิกิริยาของพอลิยูรีเทนที่ดีควรมีตัวเร่งปฏิกิริยา มีระยะเวลาการทำปฏิกิริยาล้น ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพตามต้องการเพื่อการประยุกต์ใช้งานที่เหมาะสม

## 2.3 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน ประกอบด้วย 3 ส่วน

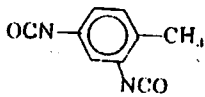
### ไอโซไซยาเนต(Isocyanate)

ในทางอุตสาหกรรม ไอโซไซยาเนตเตรียมได้จากปฏิกิริยา Phosgenation ของเอมีนปฐมภูมิ ดังสมการ

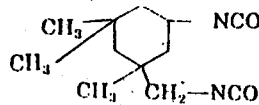


โดยในทางอุตสาหกรรม ไอโซไซยาเนตเตรียมได้จากการเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน ขั้นแรกใช้ เอมีน ผสมกับ ฟอสจีน อุณหภูมิปานกลางหรือต่ำ จากนั้นขั้นที่ 2 เพิ่มอุณหภูมิ 120-150 °C จะได้ ไอโซไซยาเนต แล้วทำการกลั่นเพื่อให้ได้ไอโซไซยาเนตที่ปราศจากสิ่งเจือปนหรือมีน้อยที่สุด

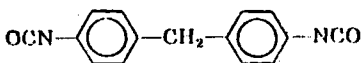
ปัจจุบันในทางการค้า ไอโซไซยาเนตที่ใช้มีอยู่ 2 ชนิด คือ อะโรมาติก และอะลิฟาติก ไอโซไซยาเนต ซึ่งไอโซไซยาเนตที่มีความสำคัญในการผลิตพอลิยูรีเทน ตัวอย่างเช่น TDI, IPDI, MDI, HDI



Toluene diisocyanate(TDI)



Isophorone diisocyanate(IPDI)



Diphenylmethane diisocyanate(MDI)

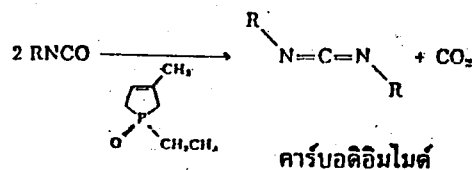
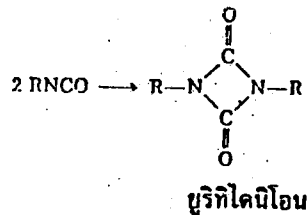


Hexamethylene diisocyanate(HDI)

ในการเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต พบว่า อะโรมาติกไอโซไซยาเนตมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต แต่สำหรับอะลิฟาติกไอโซไซยาเนตจะเหมาะสมสำหรับใช้เตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับงานเคลือบผิวภายนอก เพราะว่า พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีคุณสมบัติที่ทนต่อสภาวะอากาศภายนอกได้ดี โดยทั่วไปอะลิฟาติกไอโซไซยาเนตมีราคาแพง

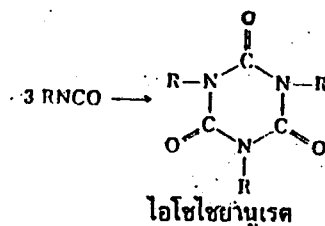
## 2.4 การเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต

(1) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับตัวเอง ดังนี้



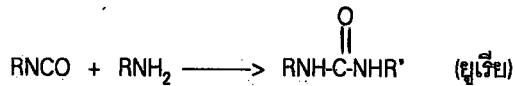
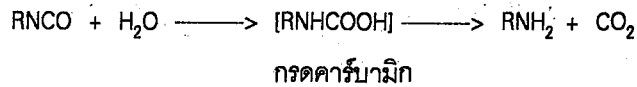
ยูริทิดิโอน (uretidinedione) หรือ ไดเมอร์ เกิดจากปฏิกิริยาไดเมอร์ไรเซชันซึ่งปฏิกิริยานี้เป็น ปฏิกิริยาปฐมภูมิ (primary reaction) ของอะโรมาติกไอโซไซยาเนต โดยทั่วไป สารพวก ยูริทิดิโอนสลายตัวเป็นหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระที่อุณหภูมิ 140-180°C

ส่วนคาร์บอดีอิมไมด์ เกิดที่อุณหภูมิสูง และใช้ตัวเร่งเฉพาะ ปฏิกิริยานี้ในทางอุตสาหกรรมใช้เตรียมพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์, พอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว และ เทอร์โมพลาสติกโฟมพอลิยูรีเทน



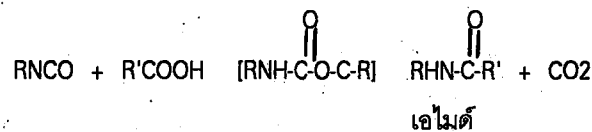
สมการข้างต้นเป็นการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชัน ของไอโซไซยาเนต ซึ่งได้ไอโซไซยานูเรต หรือ ไตรเมอร์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทน เพราะมีการเพิ่มหมู่ฟังก์ชันของไอโซไซยาเนต แล้วยังมีผลทำให้ความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นด้วย

(2) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับ น้ำ ดังสมการ



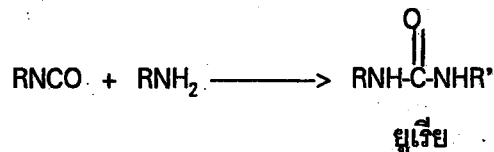
จากปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนต กับ น้ำ จะได้ กรดคาร์บอนิก ซึ่งเป็น สารมัธยันต์ แล้วสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ กับ เอมีน ต่อจากนั้นเอมีนทำปฏิกิริยากับ ไอโซไซยาเนต จะได้ ยูเรียที่มีหมู่แทนที่ (substituted urea) ปฏิกิริยานี้ในทางอุตสาหกรรม ใช้สำหรับผลิตพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว ควรมีความระมัดระวังไม่ให้มีน้ำตกค้างในพอลิออลและเมตสี (pigment) เพราะก๊าซนี้จะทำให้ฟิล์มเสียหายได้

3.) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับ กรดคาร์บอกซิลิก ดังสมการ



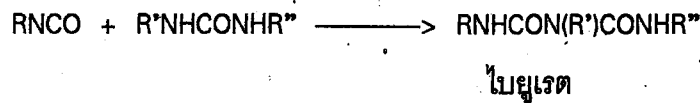
ปฏิกิริยานี้เกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต กับแอลกอฮอล์ หรือ น้ำ จากปฏิกิริยานี้พบว่า เราสามารถควบคุมการเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการเตรียมพอลิยูรีเทนได้ โดยใช้พอลิออลที่มีหมู่คาร์บอกซิลอยู่น้อยที่สุด

(4) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับ 1° และ 2° เอมีน ดังสมการ



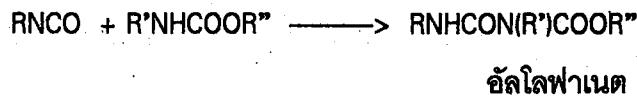
จากปฏิกิริยาพบว่า 1° เอมีน เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า 2° เอมีน ส่วน 3° เอมีน จะไม่เกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตแต่สามารถเกิดได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แรง อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของเอมีนขึ้นอยู่กับความแรงของเบส และผลของความเกะกะ (steric effect) ซึ่งพบว่าในการเกิดปฏิกิริยานี้ ผลของ steric effect มีผลมากกว่า

(5) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับยูเรีย ดังสมการ



ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า 110 °C ในทางการค้า ปฏิกิริยานี้ใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตหลายหมู่ สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวที่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงด้วยความชื้น และใช้ผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่น ซึ่งพบว่าในการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนต กับพอลิออล จะปล่อย ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา เปรียบเสมือนสารให้ฟอง (Blowing agent) ดังนั้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว ควรมีความระมัดระวังไม่ให้มีน้ำตกค้างในพอลิออล และ เม็ดสี(pigment)

(6) ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับยูรีเทน ดังสมการ



จากปฏิกิริยานี้ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน ซึ่งมีผลทำให้พอลิยูรีเทนมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และยังมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงเพิ่มขึ้นด้วย ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้อย่างรวดเร็ว

## 2.5 สารที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Polyhydroxyl compounds)

เป็นส่วนที่มีความสำคัญต่อคุณสมบัติของพอลิยูรีเทน คือถ้าใช้พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ(มีสายโซ่สั้น) เช่น เอทิลีนไกลคอล หรือ 1,4 บิวเทนไดออล ทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่แข็ง เพราะมีความเข้มข้นของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่พอลิเมอร์สูง แต่ถ้าใช้พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง(มีสายโซ่ยาว)ทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีความอ่อน และมีความยืดหยุ่นสูง และถ้าใช้พวกที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหลายหมู่ จะทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีโครงร่างตาข่าย สารที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่นิยมใช้ ได้แก่

(1) ไฮดรอกซี-เทอร์มิเนท พอลิเอสเตอร์ (Hydroxyl-terminated polyesters)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง กรดไดเบสิก + ไกลคอล + พอลิไฮดรอกซีอัลกอฮอล์

(2) Castor oil และสารที่ได้จากปฏิกิริยา transesterification ของอนุพันธ์ castor oil และน้ำมันประเภทอื่นๆ ซึ่งจะนำไปใช้ในการเตรียม urethane-modified alkyd resin

(3) พอลิอีเทอร์ไดออล (Polyether diol) และ พอลิฮอล

พอลิอีเทอร์ไดออล เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง อัลคิลีนออกไซด์ กับ พอลิฮอล เช่น โพรไพลีนออกไซด์ กับ ไตรเมทิลลอลโพรเพน (trimethylolpropane) หรือ เตรียมได้จากการพอลิเมอไรเซชัน( เบ็ดวง)ของ เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran) ตัวอย่าง เช่น พอลิเตตระเมทิลีนออกไซด์ไกลคอล (polytetramethylene oxide glycol) พอลิ(1,2 ออกซี โพรไพลีนไกลคอล (poly(1,2-oxypolypropylene glycol))

## 2.6 ส่วนผสมอื่นๆ

เป็นสารเคมีที่ช่วยในการควบคุมปฏิกิริยาและปรับปรุงคุณสมบัติของพอลิยูรีเทน ซึ่งได้แก่

- (1) ตัวทำลายที่ไม่ว่องไวต่อปฏิกิริยามีหน้าที่ช่วยในการปรับความหนืดของพอลิยูรีเทน หรือ prepolymer ได้แก่ เมทิลเอทิลคีโตน (methyl ethyl ketone) ไดเมทิลฟอร์มมาไมด์(dimethylformamide) อะซิโตน (acetone) หรือ โทลูอีน (toluene) เป็นต้น
- (2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการใช้ ได้แก่ อะลิฟาติกเอมีน เอมีนตติยภูมิ และสารประกอบออร์แกนิกเมทัลลิก โดยเฉพาะสารประกอบดีบุก ซึ่งมีหน้าที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาของไอโซไซยานูตกับสารให้หมู่ไฮดรอกซิล
- (3) สารเชื่อมโยงและตัวขยายสายโซ่ มีหน้าที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเชื่อมโยง ได้แก่ ไดออล พอลิฮอล ไดเอมีน และพอลิเอมีน
- (4) สารให้สี
- (5) สารหน่วงการติดไฟ มีหน้าที่ช่วยลดความสามารถในการติดไฟ ได้แก่ ฟอสฟอรัส สารที่มีธาตุหมู่เจ็ดในโมเลกุล
- (6) สารป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและการดูดกลืนรังสีอัลตราไวโอเล็ต มีหน้าที่ช่วยลดการเสื่อมของพอลิเมอร์ในสภาวะแวดล้อม ได้แก่ เบนโซควิโนน อะโรมาติกเอมีน

## 2.7 กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน

กระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทน แบ่งตามตัวกลางที่ใช้ในการเตรียมได้ 2 ประเภท ดังนี้

### 2.7.1 กระบวนการเตรียมโดยปราศจากตัวทำละลาย แบ่งได้ 2 กระบวนการ ดังนี้

(1) One-Shot Process เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ได้แก่ การสังเคราะห์ โฟมพอลิยูรีเทน โดยการผสมโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นและส่วนผสมอื่นๆ เช่น สารให้ฟอง, ตัวเร่ง, สเตบิไลเซอร์, สารหน่วงการติดไฟ และ สารเติมแต่งอื่นๆ สำหรับวิธีนี้เหมาะสำหรับ ใช้ผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น

(2) Prepolymer Process เป็นกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวทำละลายเช่นเดียวกัน แต่การสังเคราะห์วิธีนี้จะมีการเตรียมเป็น Prepolymer ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต หรือ หมู่ไฮดรอกซิล โดยที่หมู่ปลายนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์และพอลิยูเรียส่วนมากจะเตรียมโดยใช้กระบวนการนี้

### 2.7.2 กระบวนการเตรียมในสารละลายอินทรีย์ แบ่งได้ 2 กระบวนการ ดังนี้

(1) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดียวซึ่งเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน เป็นการเตรียมพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจากกระบวนการ Prepolymer จะได้ Prepolymer ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับไดเอมีน ได้ พอลิยูรีเทนที่เกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ โดยชนิดส่วนผสมเดียวนี้อาจมีตัวทำละลายประมาณ 65-80%

(2) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมเดียวซึ่งเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ก่อนนำไปใช้งาน เป็นการเตรียมพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำจากกระบวนการ Prepolymer จะได้ Prepolymer ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอน้ำในอากาศได้ หรืออาจเตรียม Prepolymer ที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตเกิดปฏิกิริยากับ blocking agent ได้สารที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำไปใช้งาน Prepolymer สามารถเกิดการคงรูปโดยให้ความร้อน ซึ่งจะทำให้สารประกอบระหว่าง Prepolymer กับ blocking agent สลายตัว จากนั้นหมู่ไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับพอลิออลหรือพอลิเอมีนที่ยังเหลืออยู่

(3) กระบวนการเตรียมชนิดส่วนผสมคู่ เป็นกระบวนการเตรียมที่สำคัญเหมาะสำหรับใช้เตรียมพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิว โดยมีการเตรียมเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นพอลิไอโซไซยาเนต อีกส่วนจะเป็นสารประกอบพวกพอลิไฮดรอกซิลและสารเชื่อมโยง เมื่อนำไปใช้งานต้องนำทั้งสองส่วนมาผสมกัน

## 2.8 พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (Polyurethane elastomer)

พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ แยกได้เป็นพวกเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต ประกอบด้วยบล็อกพอลิเมอร์เป็นส่วน ๆ แบ่งได้เป็นส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อน ส่วนที่แข็งประกอบด้วยพอลิยูรีเทนที่มีจุดหลอมเหลวต่ำซึ่งได้มาจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับ ไกลคอลที่มีสายโซ่โมเลกุลสั้น เช่น เอธิลีนไกลคอล บิวเทนไดออล หรือ เฮกเซนไดออล ส่วนที่อ่อนประกอบด้วยไกลคอลหมู่ใหญ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (สูงกว่า 1000 ขึ้นไป) ซึ่งไกลคอลที่นิยมใช้ได้แก่ บิวเทนไดออลอะดิเพต พอลิเตตระเมธิลีนอีเทอร์ไกลคอล พอลิออกซีพอฟริลีนไกลคอล และพอลิคาโพรเอต

เทคโนโลยีเกี่ยวกับการขึ้นรูปได้แก่วิธีฉีดโดยการเกิดปฏิกิริยาไปพร้อมกัน (RIM) ได้ถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์เพื่อผลิตส่วนประกอบภายนอกของรถยนต์ ทำให้เพิ่มปริมาณ การใช้พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ชนิดเทอร์โมเซตมากขึ้น ซึ่งพอลิเมอร์ที่กล่าวมาแล้วนั้นได้จากมอนอเมอร์เหลวที่ผสมกันภายใต้ความดันสูงก่อนที่จะฉีดเข้าไปในแม่แบบแล้วเกิด ปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันในแม่แบบ สารตั้งต้นที่ใช้ในเทคนิคนี้ได้แก่ MDI และไกลคอลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

### 2.8.1 สมบัติทางกายภาพของพอลิยูรีเทน

สมบัติทางกายภาพของพอลิยูรีเทนขึ้นกับ

1. โครงสร้างปฐมภูมิ เช่น องค์ประกอบทางเคมี ความยาวของสายโซ่ความแข็งของสายโซ่ และองค์การเชื่อมโยง

2. โครงสร้างทุติยภูมิ เช่นการจัดเรียงตัวของภูมิภาคสามารถแบ่งพิจารณาได้เป็น 2 กรณี คือ กรณีไม่มีการแบ่งแยกของภูมิภาค และกรณีมีการแบ่งแยกของภูมิภาค

กรณีไม่มีการแบ่งแยกของภูมิภาค พอลิยูรีเทนชนิดนี้เตรียมโดยใช้พอลิออลเพียงชนิดเดียว เช่นพอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างผลึกที่เตรียมจาก 1,6-เฮกเซนไดไอโซไซยานเนต กับ 1,4-บิวเทนไดออลเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลกับคาร์บอน ทำให้มีความแข็งและมีความสามารถในการละลายต่ำ

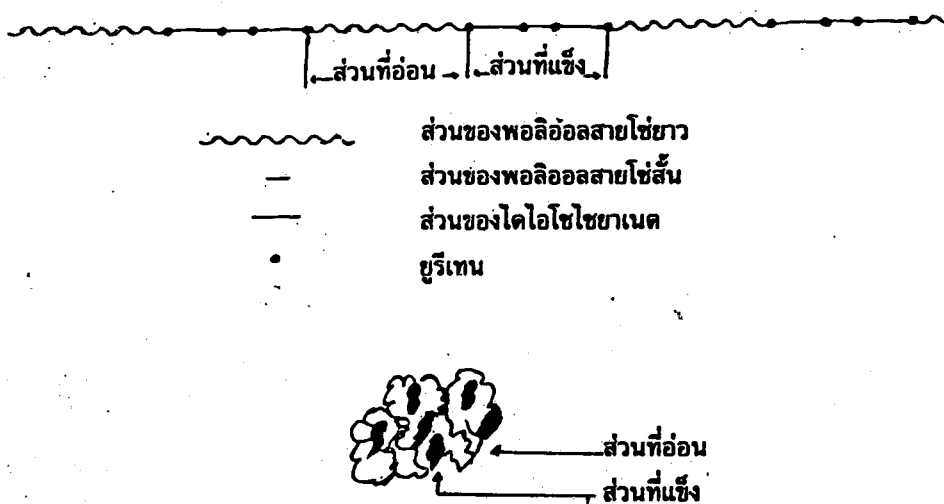
พอลิยูรีเทนอสัณฐาน เตรียมจาก TDI กับ พอลิออลที่มีสายโซ่ยาว เมื่อทำการวิเคราะห์โดยเครื่อง เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ ทำให้ทราบว่ามีการสร้างเป็นแบบ

อสังฐานและไม่มีกการแบ่งแยกของวฏภาค คุณสมบัติจะขึ้นกับโครงสร้างปฐมภูมิเท่านั้น โดยเฉพาะโครงสร้างทางเคมี และความยาวของสายโซ่พอลิออล

กรณีมีการแบ่งแยกของวฏภาค โดยเตรียมจากพอลิออลตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปที่มีความยาวของสายโซ่และมวลโมเลกุลต่างกัน ทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานตเพียงชนิดเดียว พอลิยูรีเทนที่ได้จะมีทั้งส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อน สมบัติของพอลิยูรีเทนที่ได้จะขึ้นกับโครงสร้างปฐมภูมิ และโครงสร้างทุติยภูมิ

### 2.8.2 ส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อนของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก 1 กรัมสมมูลของพอลิออลที่มีสายโซ่ยาว 1 กรัมสมมูลของพอลิออลที่มีสายโซ่สั้น กับ 2 กรัมสมมูลของไดไอโซไซยานต จะได้โครงสร้างดังรูปที่ 2.1

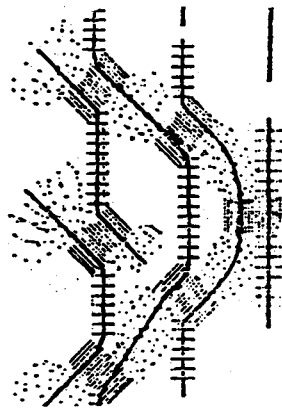


รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของส่วนที่อ่อนและส่วนที่แข็งของพอลิยูรีเทน พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จะประกอบด้วยสองส่วน คือ ส่วนที่แข็ง ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานตกับพอลิออลที่มีความยาวสายโซ่สั้นทำให้มีสมบัติแข็งแต่เปราะเนื่องจากการเคลื่อนไหวของโมเลกุลเป็นไปได้อย่างยาก และส่วนที่อ่อนที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานตกับพอลิออลที่มีสายโซ่ยาวจะแสดงคุณสมบัติการไหลแบบพลาสติก มีความสามารถในการเสียรูปสูงองศาของการแยกกันของส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อนขึ้นกับความแตกต่างระหว่างขั้วของพอลิออลเช่นในกรณีของยูเรียซึ่งในส่วนที่แข็งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง

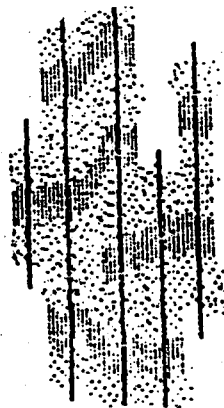
ไอโซไชยานต์กับไดเอมีนที่มีมวลโมเลกุลต่ำหรือน้ำที่มีความเป็นขั้วสูงกว่าพอลิออลในกรณีของพอลิยูรีเทน ทำให้พอลิยูรีเียมมีการแยกกันของวัฏภาคมากกว่าพอลิยูรีเทน

### 2.8.2.1 ผลของส่วนที่แข็งที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน

เมื่อใส่แรงเชิงกลให้กับพอลิยูรีเทนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของโมเลกุล โครงสร้างภายในของส่วนที่แข็งจะเกิดการเคลื่อนไหวซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ด้วย การใส่แรงเชิงกลดังกล่าวทำให้เกิดการเสียรูปของพลาสติก การอ่อนตัวดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงการจัดเรียงตัวของพอลิยูรีเทนเมื่อได้รับแรงกระทำ ในกระบวนการนี้พันธะไฮโดรเจนจะเกิดการสลายและสร้างพันธะใหม่ที่เสถียรยิ่งขึ้นเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง คือ มีการจัดเรียงตัวที่เป็นระเบียบขึ้นในทิศทางที่แรงกระทำ ดังรูป

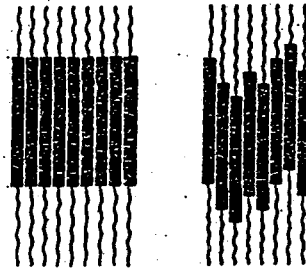


รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงโครงร่างของโมเลกุลใหม่โดยพันธะไฮโดรเจน

โดยช่วงการหลอมเหลวส่วนที่แข็งจะเป็นตัวกำหนดความเสถียรต่อความร้อนของพอลิยูรีเทนเมื่อความยาวของส่วนที่แข็งเพิ่มขึ้นช่วงการหลอมเหลวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วจะสูงขึ้น พอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปช่วงการหลอมเหลวของพอลิยูรีเทนจะต่ำและกว้างขึ้นเนื่องจากความเข้ากันไม่ได้ของพอลิออลทั้งสอง

#### 2.8.2.2 ผลของส่วนที่อ่อนที่มีต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อน

การเคลื่อนไหวของสายโซ่จะเคลื่อนไหวได้ง่ายเป็นผลทำให้พอลิเมอร์มีสมบัติโค้งงอได้ดีที่อุณหภูมิที่มีความสามารถในการดูดซับแรงได้ดี การเคลื่อนไหวของสายโซ่ดังกล่าวขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมีของสายโซ่ส่วนอ่อน ส่วนอ่อนควรมีลักษณะเป็นรูปแบบอสัณฐานและมีค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำ มีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 1500 ถึง 4000 อุณหภูมิที่ขอบเขตต่ำสุดของอุณหภูมิในการแข็งตัวคล้ายแก้ว Freezing Temperature (TE) ของอีลาสโตเมอร์ ควรจะสูงกว่าพอลิออลที่ใช้ประมาณ 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส พอลิเมอร์ที่มีส่วนแข็งมากกว่า 50 เปอร์เซ็นต์ การเคลื่อนไหวของส่วนที่อ่อนจะถูกจำกัดให้ลดลง ทำให้มีความสามารถในการโค้งงอที่อุณหภูมิต่ำได้ลดลง ซึ่งสามารถแก้ปัญหานี้ได้โดยการกระทำทางความร้อน (Annealing) ดังรูป



รูปที่ 2.4 แสดงการกระทำทางความร้อน

### 2.8.3 สารเชื่อมโยง (Chain Extenders)

สารเชื่อมโยง เมื่อใช้ร่วมกับสารไอโซไซยาเนต คือ สารที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลหลายหมู่ และน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งจะมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ พอลิยูรีเทน ในแง่ของความสัมพันธ์ระหว่างส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อน ดังนั้นจึงมีการใช้สารเชื่อมโยง และ Chain Extenders ในสูตร พอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น

สารประกอบประเภท 2 หมู่ฟังก์ชัน ที่ใช้เป็น Chain Extenders ขณะที่หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลมากกว่านั้นจะพิจารณาเป็น สารเชื่อมโยง



Chain Extenders สามารถเปลี่ยนเป็น สารเชื่อมโยงโดยผ่านปฏิกิริยาทุติยภูมิ ซึ่งนำไปสู่การเกิดโครงสร้าง อัลโลฟาเนต หรือ ไบยูเรต และในส่วนที่แข็งก็จะมีการเชื่อมโยงเชิงกายภาพ เช่นเดียวกัน โดยผ่านพันธะไฮโดรเจน

ในโครงการพิเศษนี้ใช้สารตั้งต้น ไดออลเป็น Chain extenders ตัวที่ใช้ได้จะมี เอธิลีน ไกลคอล , 1,4-บิวเทนไดออล และ บิส-(ไฮดรอกซีเอธิลีน) ไฮโดรควิโนน ที่ใช้ในโครงการพิเศษ ได้แก่ 1,4-บิวเทนไดออล ซึ่งเป็นตัวที่สำคัญที่สุดในระบบอีลาสโตเมอร์

#### 2.8.3.1 อิทธิพลต่อส่วนที่แข็ง

ส่วนที่แข็งควรมี การจัดเรียงตัวอย่างมีระเบียบ สูง นั่นคือมีการจัดเรียงตัวของโมเลกุล และองศาของพันธะไฮโดรเจนระหว่าง ยูเรียมากกว่าหมู่เอมีน และมากกว่าหมู่คาร์บอนิล สิ่งเหล่านี้ได้จากการใช้ MDI ชนิดมีสมมาตรและ (ไซโคล) อัลคิล ไดเอมีน อัลคิล ไดเอมีน ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่า ๆ กันจะให้ความสามารถในการเกิดผลึกได้ด้วย

#### 2.8.3.2 อิทธิพลต่อส่วนที่อ่อน

ส่วนอ่อนควรมี อุณหภูมิหลอมเหลว และ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ต่ำที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ถ้ามีพื้นฐานโครงสร้างจาก พอลิเตตราเมธิลีน ไกลคอล ( $T_g$  213 K <  $T_g$  < 243 K) และยิ่งกว่านั้น ถ้าโครงสร้างพื้นฐานจาก พอลิอัลคิลอดีเปต

( $T_g$  233 K <  $T_g$  < 248 K) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0 องศาเซลเซียส อีลาสโตเมอร์ ทุกชนิดมีพฤติกรรมการเพิ่มขึ้นของค่า มอดุลัส และ เพอร์มาเนนท์เซต ขึ้นกับ การแข็งตัวของ ส่วนที่อ่อน ในช่วงอุณหภูมิ 20 - 50 องศาเซลเซียส ก็ยังคงมีความสามารถในการยืดหยุ่นได้อย่างสมบูรณ์ และให้สมบัติความเป็น อีลาสโตเมอร์ ในทางอุดมคติจะเกิดปรากฏการณ์จัดเรียงตัวเมื่อส่วนที่อ่อนถูกดึง เพราะมีการเกิดผลึก ทำให้มีค่าเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดสูง

### บทที่ 3

#### การดำเนินงานวิจัย

##### 3.1 สารเคมีที่ใช้

ชื่อสาร	เกรด	บริษัท
4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต ชนิดปรับปรุง (Modified MDI : MMDI)	การค้า	ไทยพอลิยูรีเทน
1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol : BDO)	การค้า	ไทยพอลิยูรีเทน
เทอร์มิเนต ไฮดรอกซี พอลิเอสเทอร์	การค้า	ไทยพอลิยูรีเทน

##### 3.2 วัสดุเคมีที่ใช้ และเครื่องมือ

1. เครื่องปั่นกวนเชิงกล
2. ไบพัตกวนสาร ชนิด 3 ชั้น
3. เครื่องทำสุญญากาศ รุ่น
4. อ่างปรับอุณหภูมิ
5. หม้อปฏิกริยา ขนาด 2 ลิตร บริษัท ไพร็กซ์
6. เครื่องชั่งละเอียด
7. แม่แบบแก้ว ขนาด 8 x 8 นิ้วหนา 2 มิลลิเมตร
8. กระดาษอลูมิเนียม
9. น้ำมันซิลิโคน (สารช่วยในการถอดแบบ)
10. เดสซิเคเตอร์ แบบสุญญากาศ
11. ไมโครมิเตอร์
12. เครื่องตัดชิ้นตัวอย่าง
13. เครื่องทดสอบแรงดึง Tensile Testing Machine รุ่น Instron 4301
14. เครื่องทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ (DMTA)
15. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

16. เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี

17. เครื่องทดสอบความแข็ง Durometer Shore D

18. เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)

### 3.3 การดำเนินงานวิจัย

#### 3.3.1 การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นเพื่อเตรียม พอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์

ก.) การคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้น

น้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้น (Equivalent Weight) เป็นความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของสารตั้งต้น (MW) กับจำนวนหมู่ฟังก์ชันต่อปฏิกิริยา (n) ดังนี้

$$\text{Equivalent Weight} = \text{MW} / n$$

ตัวอย่างการคำนวณ หา น้ำหนักสมมูล

เช่น Adipic acid  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

มีน้ำหนักโมเลกุล = 146

มีหมู่ฟังก์ชันต่อปฏิกิริยา = 2

น้ำหนักสมมูล (Equivalent Weight) =  $146 / 2 = 73$

ข.) การคำนวณน้ำหนักสมมูลของ MMDI

น้ำหนักสมมูลของ MMDI เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง น้ำหนักหมู่ไอโซยาเนต (NCO) กับเปอร์เซ็นต์ที่พบ หมู่ไอโซยาเนตอิสระ (free NCO)

$$\text{Equivalent Weight ของ MMDI} = \frac{\text{MW ของหมู่ NCO}}{\% \text{ หมู่ free NCO ที่พบ}}$$

$$\text{โดย } \% \text{ NCO} = \frac{\text{MW ของ NCO}}{\text{MW ของ MDI}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ % NCO

$$\text{โดย } \text{MW ของ NCO} = (14+12+16) = 42$$

NCO มี 2 หมู่ ต่อปฏิกิริยา

$$\text{MW ของ NCO} = 42 \times 2 = 84$$

$$\text{MW ของ MDI} = 250$$

$$\% \text{NCO} = 84 / 250 = 0.336 \text{ หรือ } 33.6\%$$

ค.) การคำนวณน้ำหนักสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล

น้ำหนักสมมูลของพอลิออล เป็นความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักสมมูลของพอลิออล สายไฮยาว และ ตัวขยายสายโซ่

$$\text{น้ำหนักสมมูลของพอลิออล} = \frac{56,100}{\text{ปริมาณหมู่ไฮดรอกซี (Hydroxy Number)}}$$

ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักสมมูลของพอลิออลที่มี ปริมาณหมู่ไฮดรอกซีเท่ากับ 56

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักสมมูลของพอลิออล} &= \frac{56,100}{56} \\ &= 1020 \end{aligned}$$

ง.) การคำนวณปริมาณสมมูลของสารตั้งต้น

ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นเป็นความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนัก (กรัม) สารที่ใช้ทำปฏิกิริยา กับ น้ำหนักสมมูล ดังนั้น

$$\text{ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้น} = \frac{\text{น้ำหนัก (กรัม)สาร}}{\text{น้ำหนักสมมูล}}$$

จ.)การคำนวณค่าอัตราส่วนน้ำหนักสมมูล อัตราส่วนน้ำหนักสมมูล คือ ความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นไดไอโซไซยานเนต และปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล (สายไฮยาว + สายโซ่สั้น) ดังนี้

$$R = \frac{\text{ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นไดไอโซไซยานเนต}}{\text{ปริมาณสมมูลของสารตั้งต้นพอลิออล(สายไฮยาว+สายโซ่สั้น)}}$$

R อาจอยู่ในช่วง 1 - 1.05

โครงการพิเศษนี้ใช้ R = 1.04

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง

สูตรที่	ปริมาณการใช้ MMDI (กรัม)	ปริมาณการใช้ BDO (กรัม)	ปริมาณการใช้ Polyester Polyol (กรัม)
1.	135.90	12.64	630.36
2.	169.80	21.21	668.18
3.	169.82	25.42	573.75
4.	202.86	36.45	550.88

### 3.3.2 การเตรียมชิ้นงานโดยวิธีปาดด้วยมือ (Hand Casting)

1. ชั่งสารเคมี MMDI และ เทอร์มิเนท ไฮดรอกซีพอลิเอสเทอร์ ตามสูตรที่ได้จากการคำนวณ ใส่ลงในหม้อปฏิกิริยา ขนาด 2 ลิตร

2. เตรียมหม้อปฏิกิริยาใส่ไว้ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ โดยต่อเข้ากับเครื่องปั่นกวนสารเชิงกลที่มีใบพัดกวนต่อไว้พร้อมแล้ว และต่อเครื่องดูดอากาศภายในออกจากหม้อปฏิกิริยา

- 3.ปั่นกวน พรีพอลิเมอร์ ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสนาน 1 ชั่วโมง
- 4.ปิดเครื่องกวนสาร เติม BDO ลงในหม้อปฏิกริยาจากนั้นทำการปั่น กวนต่ออีก 10 นาที
- 5.ปรับบรรยากาศภายในหม้อปฏิกริยาสุบบรรยากาศปกติและปิดเครื่องปั่นกวนสาร
- 6.เทสารลงในแม่แบบแก้วซึ่งหล่อไว้ด้วยกระดาษอลูมิเนียมฟลอยด์ ภายในแม่แบบได้มีการฉีดสารช่วยในการถอดแบบแล้ว โดยพยายามเทสารไม่ให้เกิดฟองอากาศ
- 7.นำสารที่อยู่ในแม่พิมพ์เข้าตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส 1 สัปดาห์ จากนั้น ถอดชิ้นงานออกจากแม่แบบนำเก็บไว้ในเดสซิเคเตอร์สุญญากาศจนกว่าจะนำชิ้นงานไปทดสอบสมบัติต่าง ๆ

### 3.3.3 การทดสอบคุณสมบัติของชิ้นงาน

- ก. การทดสอบความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (% Elongation at break)
- ข. การทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกส์ หาค่า Storage modulus และ Loss modulus รวมถึงค่า  $\tan \delta$
- ค. การทดสอบหาหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค รามานสเปกโตรสโคปี
- ง. การทดสอบหาค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) โดยเทคนิค DSC
- จ. การตรวจสอบพื้นผิวหน้าและพื้นผิวจากภาคตัดขวางชิ้นงานโดยเทคนิคกล้องขยายอิเล็กตรอน (SEM)
- ฉ. การทดสอบสมบัติความแข็ง(Hardness) โดย Durometer Shore D

### 3.3.4 หลักการของการทดสอบคุณสมบัติและเครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบ

ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการทดสอบความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด (%Elongation at break) โดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแรงดึง การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนเพื่อหาอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) โดยใช้เครื่อง DSC และมีการศึกษาสมบัติทางไดนามิกส์ของพอลิยูรีเทน การทดสอบหาหมู่ฟังก์ชันที่เกิดขึ้นจากเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี และศึกษาถึงความแข็งของชิ้นงานโดยเครื่องDurometer Shore D

ก. ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด สมบัติในการทนต่อแรงดึงของพอลิเมอร์สามารถรายงานในรูปของค่ามอดุลัส (modulus:E) โดยที่ค่า E คืออัตราส่วนระหว่างความเค้น (Stress) ต่อความเครียด (Strain) เมื่อความเค้นรายงานในรูปของความแข็งแรงดึง และความเครียดรายงานในรูปของเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาดดังนั้น

$$E = \frac{\text{ความแข็งแรงดึง}}{\text{เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด}}$$

โดยที่ ความแข็งแรงดึง =  $\frac{\text{แรงที่ใช้}}{\text{พื้นที่หน้าตัด}}$

$$\text{เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด} = \frac{\text{ความยาวเมื่อยืดออก} - \text{ความยาวเริ่มต้น}}{\text{ความยาวเริ่มต้น}} \times 100$$

ข. ความแข็ง(Hardness)

การวัดความแข็งของพอลิเมอร์โดยเครื่อง Durometer Shore D

ค. สมบัติทางไดนามิกส์ของพอลิยูรีเทน

สมบัติทางด้านไดนามิกส์ของพอลิยูรีเทน เป็นการแสดงผลได้ดีที่สุดของคุณภาพของพอลิยูรีเทนโดยการทดสอบจะให้ชิ้นงานได้รับแรงในลักษณะเป็นคลื่นรูปไซน์ (sinusoidal wave) ดังรูป 3.1 จะแสดงความเค้น (stress) และความเครียด (strain) เทียบกับเวลา โดยความเค้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ elastic stress ซึ่งเป็น in-phase กับความเครียด และ viscous stress ซึ่งเป็น out of phase กับความเครียด โดยค่าแอมพลิจูดของความเครียด (strain amplitude) จะแสดงการเสียรูปของชิ้นตัวอย่าง ดังนั้นค่ามอดุลัสสามารถหาได้ดังนี้ คือ Elastic Modulus หรือ Storage Modulus คำนวณได้จาก

$$G' \text{ (หรือ } E') = \frac{\text{Elastic Stress Amplitude}}{\text{Strain Amplitude}}$$

และ Loss Modulus หรือ Viscous Modulus หาได้จากความสัมพันธ์

$$G'' \text{ (หรือ } E'') = \frac{\text{Viscous Stress Amplitude}}{\text{Strain Amplitude}}$$

เนื่องจากการเคลื่อนที่แบบ sinusoidal จึงสามารถแสดงได้ในรูปของส่วนจริง และส่วน imaginary ซึ่งอยู่ในรูปของ complex modulus คือ

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{หรือ} \quad E^* = E' + iE''$$

ถ้าไม่มีส่วนของ imaginary จะได้ค่าสัมบูรณ์ของ complex modulus คือ

$$|G^*| = G'^2 + G''^2 \quad \text{หรือ} \quad |E^*| = E'^2 + E''^2$$

ซึ่งค่า  $|G^*|$  จะเรียกว่า dynamic modulus โดยมี Loss Tangent คือ

$$\tan \delta = G''/G' \quad \text{หรือ} \quad \tan \delta = E''/E'$$

การวัดค่าสมบัติทางไดนามิกส์ โดยทั่วไปสามารถวัดออกมาได้ในรูปของ Elastic Modulus หรือ Loss Tangent และในบางครั้งสมบัติทางไดนามิกส์ จะสามารถแสดงในรูปของ compliance โดย

$$\text{Complex compliance : } J^* = 1/G^*$$

$$\text{Elastic compliance : } J' = G'/(G''^2 + G'^2)$$

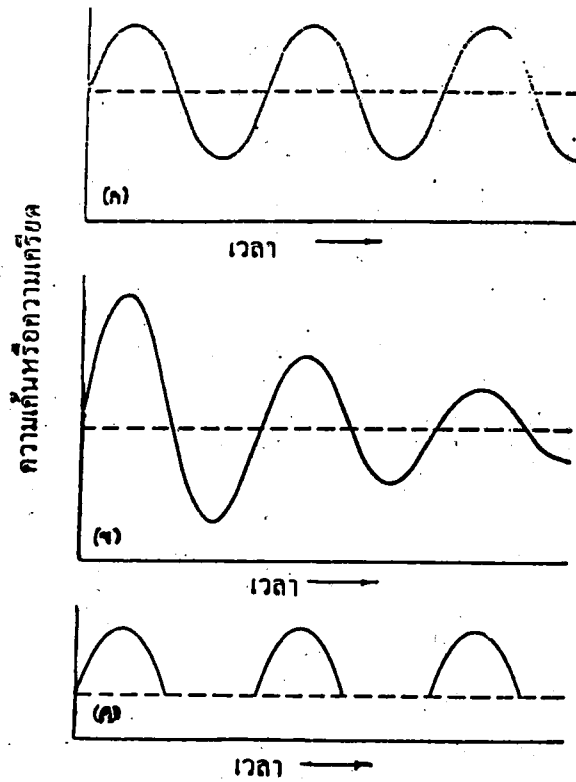
$$\text{Loss compliance : } J'' = G''/(G''^2 + G'^2)$$

ง. การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์

การทดสอบสมบัติไดนามิกส์ เป็นการประยุกต์เพื่อทดสอบสมบัติของยางเมื่อ ยางได้รับความเค้น หรือความเครียดอย่างรวดเร็วและสม่ำเสมอซึ่งความเค้นหรือความเครียดที่ ขึ้นงานตัวอย่างได้รับ จะแบ่งออกเป็น 3 ประเภทคือ

1. เป็นคลื่นซายน์ ที่มีค่าแอมพลิจูดคงที่ (Symmetrical Wave)
2. เป็นคลื่นที่มีแอมพลิจูดลดลงตลอดเวลา (Decaying Wave Train)
3. เป็นครึ่งคลื่นที่มีแอมพลิจูดคงที่ (Succession of Half-Wave)

ดังรูป



รูปที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นหรือความเครียดที่ให้กับชิ้นงาน  
กับเวลา

การทดสอบไดนามิกส์เป็นการวัดลักษณะ 2 ชนิดของสมบัติ viscoelastic คือ  
in-phase และ out-of-phase มอดุลัส

ในการทดสอบการอัด หรือ การยืดขาด จะให้ค่ามอดุลัส คือ Young's modulus  
แต่ในการทดสอบ แรงเฉือน หรือแรงบิด จะให้มอดุลัส คือ Shear modulus

### จ. การหาสูตรโครงสร้างทางเคมีโดยใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

ปรากฏการณ์ที่เกิดจากการชนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ากับตัวกลางโปร่งใส (transparent medium) ทำให้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านั้นเกิดการกระเจิงโดยมีการเปลี่ยนแปลงความถี่และเปลี่ยนเฟส ซึ่งเรียกว่า การกระเจิงแบบรามาน (Raman Scattering) ซึ่งการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร สำหรับกระบวนการกระเจิง สิ่งสำคัญที่ต้องเน้นคือ การดูดกลืนแสงหรือโฟตอนเริ่มต้น และการให้ emission ของการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่นเป็นกระบวนการเกิดอย่างต่อเนื่อง ประสิทธิภาพของการเกิดอันตรกิริยานี้ขึ้นอยู่กับอิเล็กทรอนิกส์ของโมเลกุล ถูกกระทบหรือเกิด Distorted ได้ง่ายเพียงใด คุณสมบัติอันนี้เรียกว่า Polarizability ดังนั้น โมเลกุลที่ทำให้แสงโมโนโครมาติก เกิดการกระเจิงแล้วเกิด Raman Shifted Lines ได้ โมเลกุลนั้นจะต้องเกิดการสั่นแล้วทำให้ Polarizability ของสารนั้นเปลี่ยนไป เทคนิคในการวิเคราะห์ ใช้หลักการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานเพื่อการพิสูจน์ ตรวจสอบชนิดของสารโดยสเปกตรัมจะต้องเหมือนกันถ้าเป็นสารเดียวกัน แต่ถ้าลักษณะของสเปกตรัมไม่เหมือนกัน ก็อาจใช้หาพวกหมู่ฟังก์ชัน ของโมเลกุลได้โดยเทียบตำแหน่งของแถบที่ได้ ในสารตัวอย่างกับ Correlation chart หรือตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันในตารางที่ 4.9 ถึง 4.12

ข. การทดสอบคุณสมบัติทางความร้อนเพื่อหาค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว โดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC เป็นเทคนิคทางอุณหภูมิจำซึ่งใช้ความแตกต่างในแง่ของความสามารถในการไหลของความร้อนภายในสารนั้น ๆ ตัวอย่างจะถูกวัดเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของตัวอย่างขณะที่ทั้งสองส่วนนี้จะถูกควบคุมอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ ซึ่งค่าที่วัดได้คือความแตกต่างของพลังงานในโครงสร้างของพอลิเมอร์เทน จะมีส่วนที่แข็งและส่วนที่อ่อน ถ้ามีเปอร์เซ็นต์ของส่วนที่แข็งมาก ลักษณะภายนอกของชิ้นงานก็จะแข็งกว่าชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งน้อย ซึ่งค่าความร้อนในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จะสามารถบอกความมีสภาพความแข็งของพอลิเมอร์ได้ คือถ้าในชิ้นงานมีเปอร์เซ็นต์ส่วนที่แข็งมากขึ้นค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วก็น่าจะมีค่าสูงขึ้นด้วย

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ในโครงการพิเศษนี้ ในแต่ละสูตรของพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์เราคิดเป็นเปอร์เซ็นต์ของส่วนที่แข็ง

$$\text{เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง} = \frac{\text{ปริมาณสมมูลของ BDO} \times 100}{\text{ปริมาณสมมูลของไอโซไซยาเนต}}$$

ตารางที่ 4.1 แสดงอัตราส่วนสมมูลของสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลอง

สูตรที่	ปริมาณสมมูล ของ BDO	ปริมาณสมมูลของ ไอโซไซยาเนต	เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง (%)
1	0.2820	0.940	30
2	0.3760	0.940	40
3	0.5625	1.175	50
4	0.8100	1.404	60

#### 4.1 ผลการทดสอบคุณสมบัติเชิงกลของชิ้นงานตัวอย่าง

ก. การทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงาน โดยเครื่อง DMTA

ข. การทดสอบความแข็งแรงดึงและเปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด โดยเครื่อง Tensile testing machine

ค. การทดสอบความแข็งโดยเครื่อง Durometer shore D

ก. การทดสอบสมบัติทางไดนามิกของชิ้นงานได้ผลการตรวจสอบดัง ตารางที่ 4.2 ถึง ตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบคุณสมบัติทางไดนามิกของชิ้นงานสูตรที่ 1 (มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 30 เปอร์เซ็นต์)

ค่าความถี่ (Hz)	Shear modulus (MPa)	Loss modulus (MPa)	$\tan \delta$
1	0.79	0.37	0.46
2	0.96	0.45	0.47
3	1.07	0.51	0.47
5	1.24	0.58	0.47
10	1.51	0.69	0.46
20	1.83	0.79	0.43
30	2.06	0.85	0.41

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบสมบัติทางไดนามิกของชิ้นงานสูตรที่ 2 (มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแข็ง 40 เปอร์เซ็นต์)

ค่าความถี่ (Hz)	Shear Modulus (MPa)	Loss Modulus (MPa)	$\tan \delta$
1	0.93	0.32	0.34
2	1.08	0.40	0.37
3	1.18	0.45	0.38
5	1.33	0.52	0.39
10	1.58	0.64	0.40
20	1.89	0.75	0.40
30	2.11	0.81	0.38

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงาน สูตรที่ 3 (มีเปอร์เซ็นต์ ส่วนแห้ง 50 เปอร์เซ็นต์)

ค่าความถี่ (Hz)	Shear Modulus (MPa)	Loss Modulus (MPa)	$\tan \delta$
1	1.47	0.39	0.27
2	1.65	0.44	0.27
3	1.76	0.47	0.27
5	1.92	0.52	0.27
10	2.16	0.57	0.27
20	2.44	0.62	0.26
30	2.63	0.65	0.25

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบสมบัติทางไดนามิกส์ของชิ้นงานสูตรที่ 4 (มีเปอร์เซ็นต์ส่วน แห้ง 60 เปอร์เซ็นต์)

ค่าความถี่ (Hz)	Shear Modulus (MPa)	Loss Modulus (MPa)	$\tan \delta$
1	2.41	0.56	0.23
2	2.67	0.63	0.24
3	2.83	0.68	0.24
5	3.06	0.74	0.24
10	3.41	0.82	0.24
20	3.80	0.91	0.24
30	4.07	0.95	0.23

ข. การทดสอบค่าความแข็งแรงดึง โดยเครื่อง Tensile testing machine ได้ผลการทดสอบดังตารางที่ 4.6 ถึง ตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 50 เปอร์เซ็นต์

ชิ้นงานที่	ความหนาเฉลี่ย ( $\times 10^{-3}m$ )	ความกว้างเฉลี่ย ( $\times 10^{-3}m$ )	พื้นที่หน้าตัด ( $\times 10^{-6}m^2$ )	แรงดึงชิ้นงานยึด 100% (N)	แรงดึงชิ้นงานยึด 200% (N)	แรงดึงชิ้นงานยึด 300% (N)
1	4.363	6.330	2.761	22.080	30.800	39.720
2	4.460	6.265	2.794	23.640	33.480	44.810
3	4.433	6.225	2.769	22.710	31.090	40.480
4	4.455	6.235	2.778	22.520	31.460	40.670

ชิ้นงานที่	มอดูลัสการยืดที่ 100% (MPa)	มอดูลัสการยืดที่ 200% (MPa)	มอดูลัสการยืดที่ 300% (MPa)	ค่าแรงดึงสูงสุด (N)	ค่าความแข็งแรงดึง (MPa)	% การยืดตัว ณ จุดขาด
1	0.799	1.115	1.438	60.830	2.203	515.400
2	0.846	1.198	1.604	70.900	2.537	502.500
3	0.823	1.127	1.467	57.100	2.069	476.800
4	0.810	1.133	1.464	68.970	2.483	558.100
ค่าเฉลี่ย	0.820	1.143	1.493	64.450	2.323	513.200

ตารางที่ 4.7 แสดงผลการทดสอบความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์

ชิ้นงานที่	ความหนาเฉลี่ย ( $\times 10^{-3}m$ )	ความกว้างเฉลี่ย ( $\times 10^{-3}m$ )	พื้นที่หน้าตัด ( $\times 10^{-5}m^2$ )	แรงดึง ชิ้นงานยึด 100% (N)	แรงดึง ชิ้นงานยึด 200% (N)	แรงดึง ชิ้นงานยึด 300% (N)
1	4.385	6.328	2.775	39.600	58.120	75.250
2	4.535	6.410	2.907	42.250	62.090	78.030
3	5.033	6.288	3.164	46.600	69.660	89.920
4	4.883	6.318	3.085	45.470	67.280	83.140

ชิ้นงานที่	มอดูลัส การยึด ที่ 100% (MPa)	มอดูลัส การยึด ที่ 200% (MPa)	มอดูลัส การยึด ที่ 300% (MPa)	ค่าแรงดึง สูงสุด (N)	ค่าความ แข็งแรงดึง (MPa)	% การยึด ตัว ณ จุด ขาด
1	1.427	2.095	2.712	76.720	2.765	319.700
2	1.453	2.136	2.684	78.340	2.695	305.200
3	1.473	2.202	2.842	92.110	2.911	323.800
4	1.474	2.181	2.695	83.460	2.706	304.000
ค่าเฉลี่ย	1.456	2.153	2.733	82.650	2.769	313.170

จากผลการทดสอบพบว่า ค่ามอดูลัสการยึดที่ 100,200 และ300 เปอร์เซ็นต์ จะมีค่าสูงขึ้นเมื่อมีส่วนแห้งเพิ่มขึ้น ค่าความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีส่วนแห้ง 60 % มีค่าสูงกว่าค่าความแข็งแรงดึงของชิ้นงานที่มีส่วนแห้ง 50 %

ในทางตรงกันข้ามค่าเปอร์เซ็นต์การยึดตัว ณ จุดขาดของชิ้นงานที่มีส่วนแห้ง 60 % มีค่าน้อยกว่าชิ้นงานที่มีส่วนแห้ง 50 %

ค.การทดสอบความแข็ง (Hardness) ด้วยเครื่อง Durometer Shore D

ผลของการทดสอบความแข็งแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าความแข็งของชิ้นงานที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งต่าง ๆ

เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง (%)	ค่าความแข็ง (IRHD)
40	16.475
50	24.675
60	49.700

แนวโน้มของค่าความแข็งจะเพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งที่เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นผลจากการเติม 1,4-บิวเทนไดออกอลมากขึ้นทำให้สายโซ่โมเลกุลเรียงชิดติดกันมากขึ้น และความหนาแน่นของการเชื่อมโยงแบบยูรีเทนมีมากขึ้นทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนมากขึ้นด้วย พันธะไฮโดรเจนมีผลต่อความแข็งเนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจนจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงทางกายภาพของสายโซ่โมเลกุลด้วย

#### 4.2 จากการวิเคราะห์โครงสร้างด้วย รามานสเปกโตรสโคปี ได้ผลการทดลองดังนี้

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 30 เปอร์เซ็นต์

แถบเลขคลื่นที่ปรากฏ ( $\text{cm}^{-1}$ )	หมู่ฟังก์ชัน	หมายเหตุ
2951.36	อัลเคน	C-H Stretch
1722.33	คาร์บอนิล	C=O Stretch
1616.88	อะโรมาติก	C=C Stretch
1451.99	อัลเคน	C-H <sub>3</sub> antisym bend
1308.38	อัลเคน	CH <sub>2</sub> Bend
1187.73	เอมีน	C-N Stretch
1048.68	เอสเทอร์	C-O-C Stretch
870.86	ไนโตร	C-N Stretch
372.68	อัลเคน	C-C Bend n = 3-12

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 40 เปอร์เซ็นต์

แถบเลขคลื่นที่ปรากฏ ( $\text{cm}^{-1}$ )	หมู่ฟังก์ชัน	หมายเหตุ
2926.99	อัลเคน	C-H Stretch
1732.33	คาร์บอนิล	C=O Stretch
1616.10	อะโรมาติก	C=C Stretch
1446.58	อัลเคน	C-H <sub>3</sub> antisym bend
1305.48	อัลเคน	CH <sub>2</sub> Bend
1183.73	เอมีน	C-N Stretch
1067.25	เอสเทอร์	C-O-C Stretch
860.86	ไนโตร	C-N Stretch

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 50 เปอร์เซ็นต์

แถบเลขคลื่นที่ปรากฏ ( $\text{cm}^{-1}$ )	หมู่ฟังก์ชัน	หมายเหตุ
2926.25	อัลเคน	C-H Stretch
1734.33	คาร์บอนิล	C=O Stretch
1615.08	อะโรมาติก	C=C Stretch
1449.89	อัลเคน	C-H <sub>3</sub> antisym bend
1315.66	อัลเคน	CH <sub>2</sub> Bend
1183.04	เอมีน	C-N Stretch
1075.15	เอสเทอร์	C-O-C Stretch

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าแถบการกระเจิงแบบรามานของหมู่ฟังก์ชันต่าง ๆ ที่ปรากฏในชิ้นงานของสารตัวอย่างพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์

แถบเลขคลื่นที่ปรากฏ ( $\text{cm}^{-1}$ )	หมู่ฟังก์ชัน	หมายเหตุ
3059.80	อัลกอฮอล์	O-H Stretch
2923.86	อัลเคน	C-H Stretch
1727.36	คาร์บอนิล	C=O Stretch
1614.54	อะโรมาติก	C=C Stretch
1535.44	อัลคีน	C=C Stretch
1441.38	อัลเคน	C-H <sub>3</sub> antisym bend
1309.77	อัลเคน	CH <sub>2</sub> Bend
1251.88	อัลคีน	C-H in-plane
1184.73	เอมีน	C-N Stretch
1055.05	เอสเทอร์	C-O-C Stretch
866.56	ไนโตร	C-N Stretch

จะสังเกตเห็นว่าโครงสร้างของ พอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีส่วนเชื่อมสายโซ่ เป็น การเชื่อมโยงแบบยูรีเทน นอกจากนั้นยังพบหมู่ของไนโตร และอัลคีนบนสายโซ่โมเลกุลในบางสูตรอีกด้วย ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาข้างเคียงในระหว่างการทำปฏิกิริยา

#### 4.3 ผลการทดลองทางความร้อนเพื่อหาค่าอุณหภูมิในการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg)

จากเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) ภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง โดยใช้ไนโตรเจนเหลว

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg) ที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแห้งต่าง ๆ

เปอร์เซ็นต์ส่วนแห้ง (%)	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)
30	- 31.981
40	- 34.340
50	- 29.608
60	ไม่ปรากฏผล

ตามทฤษฎีแล้วค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ที่ได้ควรมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นเมื่อเปอร์เซ็นต์ส่วนแห้งเพิ่มขึ้น ในการทดลองนี้อาจผิดพลาดเนื่องจากขณะเติม BDO ลงภายในหม้อปฏิกิริยาดังกล่าวอาจมีอุณหภูมิของหม้อปฏิกิริยา จึงทำให้ BDO ทำปฏิกิริยาจริงน้อยเกินไป และบางตัวไม่อาจหาค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วได้ เช่น ส่วนแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์

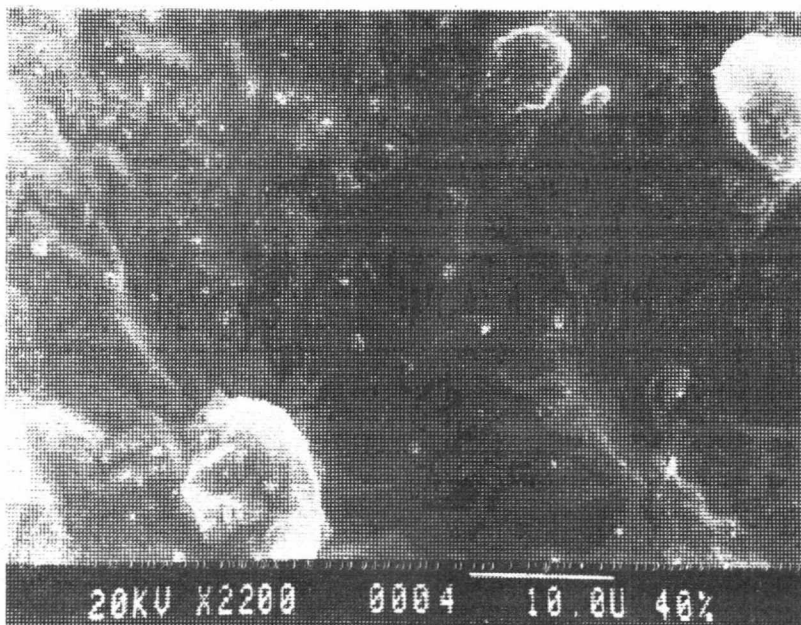
#### 4.4 การตรวจสอบพื้นผิวหน้าและพื้นผิวด้านตัดขวางของชิ้นงานเพื่อดูฟองอากาศ ที่เกิดขึ้นโดยเครื่อง SEM

ในรูปที่ 4.1 ถึง 4.4 เป็นภาพถ่ายสภาพพื้นผิวของชิ้นงานที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแห้งตั้งแต่ 30 เปอร์เซ็นต์ ถึง 60 เปอร์เซ็นต์ โดยใช้กำลังขยาย 2200 เท่า จะเห็นได้ว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ส่วนแห้งสูงขึ้นสภาพพื้นผิวของชิ้นงานจะมีลักษณะเป็นผิวขรุขระเพิ่มขึ้น โดยที่ส่วนแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์จะเห็นลักษณะผิวขรุขระที่มีความหนาแน่นสูงได้อย่างชัดเจน

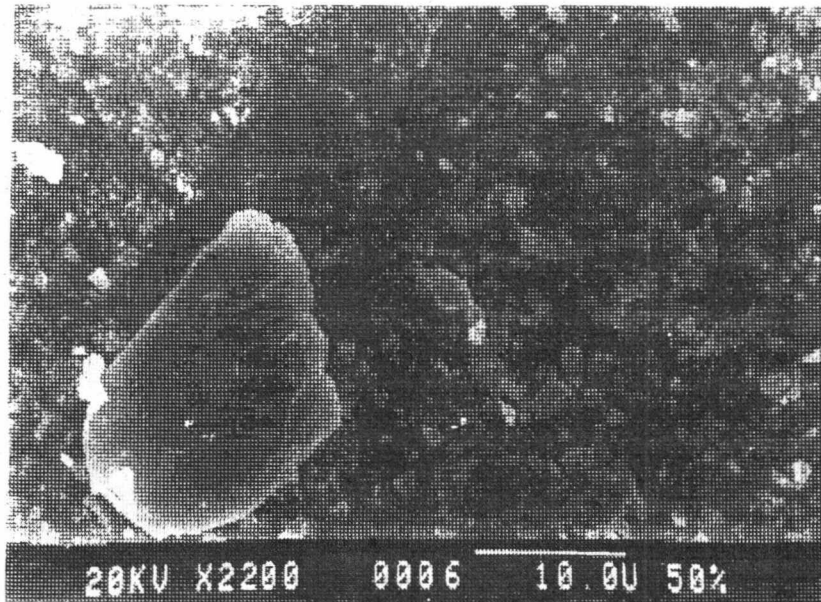
ส่วนผลจากการตรวจสอบพื้นผิวหน้าตัดของชิ้นงานที่ได้แสดงในรูปที่ 4.5 ถึงรูปที่ 4.8 พบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ส่วนแห้งสูงขึ้นลักษณะการเกิดฟองอากาศภายในชิ้นงานจะปรากฏเด่นชัดขึ้นจากภาพถ่ายโดยใช้กำลังขยาย 200 ถึง 220 เท่าจะพบสภาพเป็นหลุมโดยจะเห็นได้ชัดในชิ้นงานที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแห้ง 50 เปอร์เซ็นต์ และ 60 เปอร์เซ็นต์จะเห็นได้อย่างชัดเจนดังรูปที่ 4.7 และรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 30%(กำลังขยาย 2200เท่า)



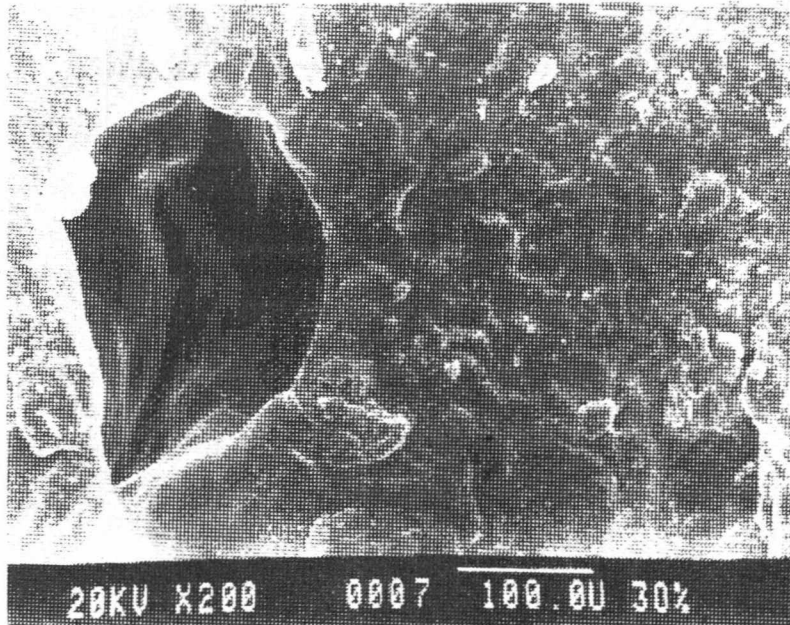
รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 40%(กำลังขยาย 2200เท่า)



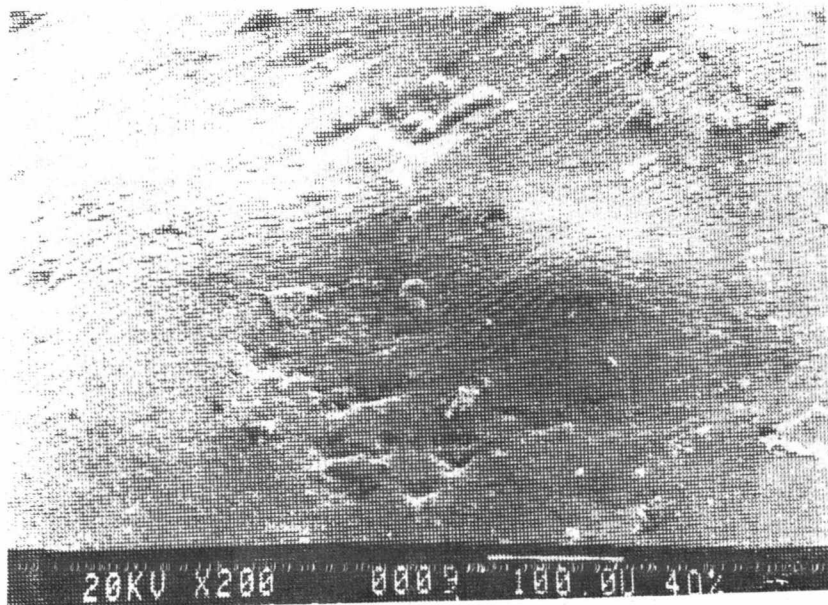
รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 50%(กำลังขยาย 2200เท่า)



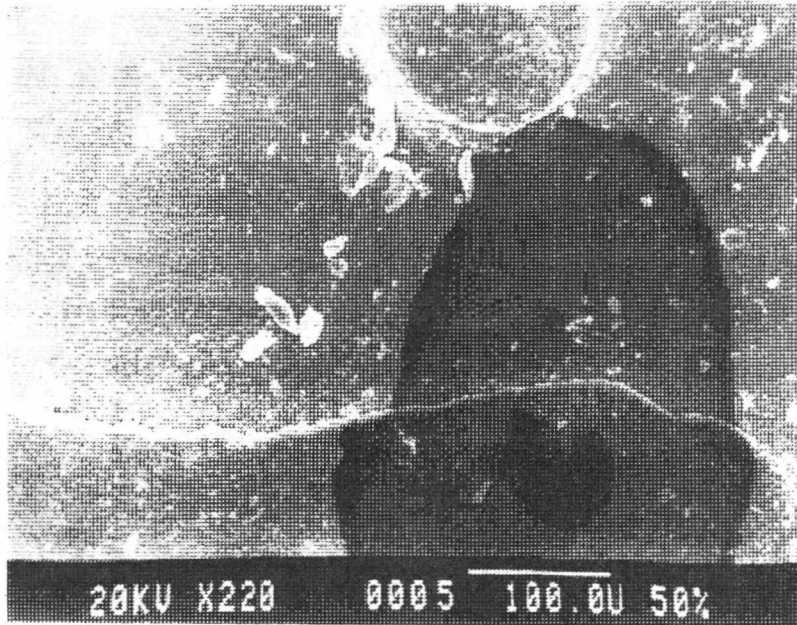
รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายพื้นผิวชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 60%(กำลังขยาย 2200เท่า)



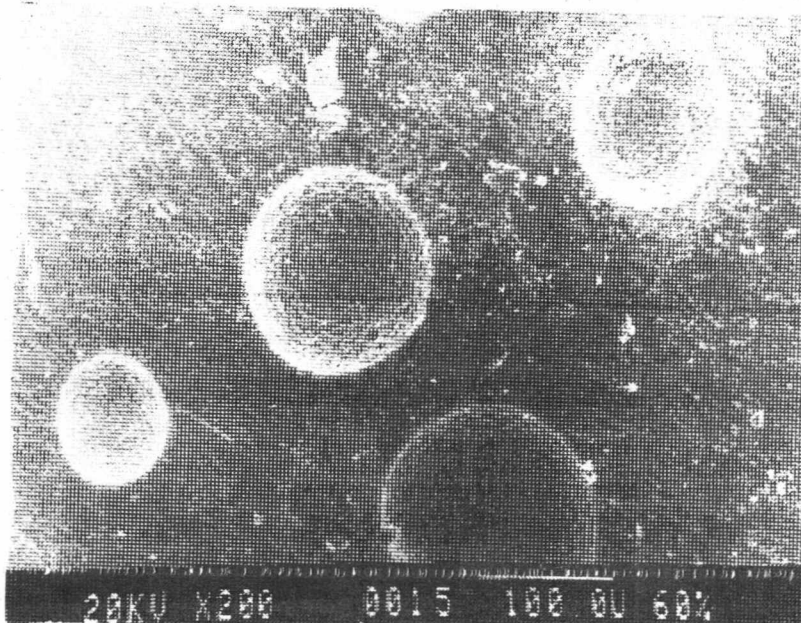
รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 30%(กำลังขยาย 200เท่า)



รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 40%(กำลังขยาย 200เท่า)



รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 50%(กำลังขยาย 220เท่า)



รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่ายภาคตัดขวางของชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 60%(กำลังขยาย 200เท่า)

จากภาพถ่ายที่ได้ซึ่งแสดงถึงการเกิดฟองอากาศภายในชิ้นงานอย่างชัดเจน ทำให้เราสามารถตั้งข้อสังเกตได้ว่าผลของฟองอากาศเหล่านี้จะส่งผลต่อการตรวจสอบค่าการทดสอบทางเชิงกล ซึ่งทำให้ค่าตัวเลขที่ได้ อาจมีค่าต่ำกว่าค่าจริงที่ควรจะได้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

ก. ส่วนที่ทำให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงดึงและความแข็งมากขึ้นคือส่วนของ

- การเชื่อมโยงทางเคมีแบบยูรีเทน ยิ่งมีความหนาแน่นของการเชื่อมโยงแบบยูรีเทนมาก ความแข็งก็ยิ่งมีมากขึ้น
- การจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบของพอลิออล สายโซ่สั้นทำให้เกิดส่วนที่แข็ง
- การมีหมู่อะโรมาติกในโครงสร้าง ช่วยเพิ่มความแข็งให้ชิ้นงาน
- การเชื่อมโยง ทางกายภาพแบบพันธะไฮโดรเจน

ข. เมื่อมีการเพิ่มปริมาณสมมูลของ 1,4-บิวเทนไดออลจะมีผลทำให้เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งของชิ้นงานและค่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) มีค่าสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลเนื่องจาก การมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงมากขึ้น สายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนที่ได้จะยิ่งถูกยึดติดกันไว้มากขึ้น ทำให้ต้องใช้พลังงานที่มีค่าสูงขึ้นเพื่อทำให้สายโซ่โมเลกุลสามารถเกิดการเคลื่อนไหวได้

ค. จากโครงสร้างทางกายภาพที่เป็นหลุมฟองอากาศ และเป็นลักษณะคลื่นขรุขระที่ผิวหน้า ทำให้ความแข็งแรงดึงและความแข็งของชิ้นงานไม่ดีเท่าที่ควร ซึ่งถ้าต้องการเพิ่มความแข็งแรงดึงและความแข็งทำได้โดยการปรับปรุง การขึ้นรูปชิ้นงานให้ดีกว่านี้ เพื่อลดจุดบกพร่องในชิ้นงาน

ง. สมบัติไดนามิกส์ของชิ้นงาน จากผลการทดลองที่ได้ที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งเพิ่มขึ้นค่า  $\tan\delta$  จะน้อยลงแสดงให้เห็นได้ว่าชิ้นงานมีการตอบสนองแรงทางเชิงกลชนิดไดนามิกส์ได้ดีขึ้น และมีการกระจายแรงได้น้อยลง เมื่อความถี่สูงขึ้นค่า  $\tan\delta$  จะมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากการทดสอบที่ความถี่สูงจะเปรียบเทียบกับกรณีที่ชิ้นงานจะได้รับแรงกระทำที่เวลาสั้น ดังนั้นโมเลกุลจะสามารถตอบสนองต่อแรงกระทำใน inphase มากกว่า out of phase จากค่า Loss modulus ที่ได้จะเห็นได้ว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งเพิ่มขึ้นค่า Loss modulus น้อยลง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของสายโซ่ของโมเลกุลเป็นไปได้ยากขึ้น แต่ในชิ้นงานที่มีส่วนแข็ง 60 เปอร์เซ็นต์ไม่เป็นไปตามทฤษฎีเนื่องจากในชิ้นงานมีการเกิดฟองอากาศขนาดใหญ่ทำให้การส่งต่อพลังงานในสายโซ่เป็นไปอย่างไม่สมบูรณ์ ทำให้ผลที่ได้มีค่า Loss modulus มากขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ก.ควรมีการควบคุมสุญญากาศในขั้นตอนการทำปฏิกิริยา ตลอดจนขั้นตอนในการขึ้นรูปให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น เนื่องจากความชื้นในอากาศมีส่วนในการทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้เกิดฟองอากาศภายในชิ้นงานได้

ข.การขึ้นรูปด้วยวิธีการปาดด้วยมือ อย่างในการทดลองนี้ทำให้ชิ้นงานมีผิวหน้าที่เป็นคลื่น ขรุขระ เพราะของเหลวหนืดเกินไปทำให้การไหลของพอลิเมอร์ได้ไม่ดี ควรปรับปรุงวิธีการขึ้นรูปใหม่

ค.ควรมีการทดสอบสมบัติของชิ้นงานเพิ่มเติม เช่นความทนทานต่อตัวทำละลาย เป็นต้น

**ภาคผนวก**

# Urethane Chemicals

## PRODUCT DESCRIPTION

LUPRANATE MM-103 is a liquid, solvent-free, carbodiimide modified 4,4'-diphenylmethane diisocyanate.

## TYPICAL PROPERTIES

Appearance	Light yellow liquid
NCO Content, Wt. %	29.5
Viscosity @ 25°C, cps	50
Flash Point, °C (COC)	199
Initial Boiling Point 5mm Hg, °C	190
Density @ 25°C, g/cm <sup>3</sup>	1.22
Vapor Pressure @ 25°C, mm Hg	0.0003

## APPLICATION

LUPRANATE MM-103 serves as the isocyanate component in the production of microcellular urethane elastomers. This product also may be used in combination with high molecular weight polyether polyols for the preparation of high grade flexible, semi-flexible and integral skin foam. It is often used in mixtures with LUPRANATE MP-102 for large automotive moldings.

## STORAGE

LUPRANATE MM-103 is supplied in tank trucks, or drums. Once a container has been opened, care should be taken to exclude moisture. The most favorable temperature for storage is 25-35°C. If stored at higher temperatures, or if moisture is not excluded, an undesirable increase in viscosity will occur. Below 20°C solid crystals may form and settle out, which can alter the performance of the product. The solid crystals contain pure MDI and in this solid form may exhibit the same dimerization characteristics as pure MDI. Unless prompt action is taken to melt the product, subsequent dimerization will proceed and may deteriorate the clarity and assay of the product. Melting the crystals is ideally done by rolling the drum in a hot air oven at 80-100°C. The drum contents should not be heated above 70°C to minimize dimer formation. Heating by electrical means is not recommended due to the danger of local overheating, which would result in dimer-formation. Melting in a water bath is likewise not recommended because of potential danger of the isocyanate reacting with water in case of drum leakage. Rolling the drum in atmospheric steam is an alternate procedure that can be used provided care is taken to ensure that the drum does not leak. The shelf-life of LUPRANATE MM-103 is six months if the temperature is maintained at 25-35°C and moisture is excluded.

## TOXICITY AND FIRST AID

LUPRANATE MM-103 is hazardous and is an irritant to the skin, eyes, and mucous membranes. It may cause an allergic respiratory reaction if inhaled. The OSHA ceiling Permissible Exposure Limit (PEL) for

## Technical Bulletin

### LUPRANATE® MM-103 Modified MDI

"IMPORTANT: While the information and data contained in this bulletin are presented in good faith and believed to be reliable, it does not constitute a part of our terms and conditions of sales unless specifically incorporated in our Order Acknowledgement. NOTHING HEREIN SHALL BE DEEMED TO CONSTITUTE A WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, THAT SAID INFORMATION OR DATA ARE CORRECT OR THAT THE PRODUCTS DESCRIBED ARE MERCHANTABILITY OR FIT FOR A PARTICULAR PURPOSE OR THAT SAID INFORMATION, DATA OR PRODUCTS CAN BE USED WITHOUT INFRINGING PATENTS OF THIRD PARTIES."

**WARNING:** These products can be used to prepare a variety of polyurethane products. Polyurethanes are organic materials and must be considered combustible.

4/83

BASF Wyandotte Corporation  
Polymers Group  
100 Cherry Hill Road  
Parsippany, New Jersey 07054  
(201) 263-3400

**BASF**



20 221530 29/01/73

for LUPRANATE MM-103 is 0.02 ppm. If this concentration in air is exceeded, an air-supplied or other approved National Institute for Occupational Safety and Health/Mine Safety and Health Administration respirator must be worn. Wear rubber gloves and safety goggles when handling LUPRANATE MM-103. Contaminated clothing should be changed immediately.

Liquid LUPRANATE MM-103 on the skin should be removed immediately with soap and water. If the eyes are affected, they should be flushed thoroughly with flowing water for 15 minutes. Call a doctor.

#### **PROCEDURES FOR HANDLING SPILLS**

Absorb spilled material with an oil absorbant or sawdust. Place contaminated absorbant in an open drum. Decontaminate the spill area and the drummed absorbant with a neutralizing solution comprised of water (90%), concentrated ammonium hydroxide (8%), and detergent (2%). Do not sewer the neutralized waste.

For assistance in case of major spills call (201) 263-3400, BASF Wyandotte Corporation or 800-424-9300, CHEMTREC.

Additional handling information and Material Safety Data Sheets on LUPRANATE MDI products are available from BASF Wyandotte Corporation, Urethane Technical Service, Parsippany, New Jersey.

LUPRANATE® is a registered trademark of BASF Aktiengesellschaft

MATERIAL  
DATA SHEET

BASF

PRODUCT NUMBER: 583677 LUPRANATE® MM103

SECTION I

Registered Trademark

TRADE NAME: LUPRANATE® MM103

COMMON NAME: Carbodiimide Modified MDI

SYNONYMS: Diphenylmethane Diisocyanate; MDI

FORMULA: N/A

CHEMICAL FAMILY: Aromatic Isocyanates

MOL. WGT.: N/A

SECTION II - INGREDIENTS

COMPONENT	CAS NO.	%	PEL/TLV - SOURCE
LUPRANATE® MM103 Contains:		100	Not established
Modified Diphenylmethane Diisocyanate	25665-25-5	<50	Not established
Diphenylmethane Diisocyanate--MDI	101-68-8	>50	0.005 ppm, ACGIH 0.02 ppm C, OSHA
1,4-Tolylene Polyphenylene diisocyanate	8018-87-8	<5	Not established
All components are in TSCA inventory. See Title III Sect. 313: Listed.			

SECTION III - PHYSICAL DATA

BOILING/MELTING POINT @760 mm Hg: 200°C @ 5 mm Hg/ N/A	pH: N/A
VAPOR PRESSURE mm Hg @20 C: 0.0003	Viscosity@ 77°F :50 cps
SPECIFIC GRAVITY OR BULK DENSITY: 1.22	
SOLUBILITY IN WATER: Water Reacts	
COLOR: Lt. Yellow Liquid	ODOR: Aromatic INTENSITY: slight

SECTION IV - FIRE AND EXPLOSION HAZARD DATA

FLASH POINT (TEST METHOD): >200°F PMCT	AUTOIGNITION TEMP: N/A
FLAMMABILITY LIMITS IN AIR (% BY VOL) LOWER: N/A	UPPER: N/A
EXTINGUISHING MEDIA	Use water fog, foam, CO2 or dry chemical extinguishing media.
SPECIAL FIRE FIGHTING PROCEDURES	Firefighters must be equipped with self-contained breathing apparatus and turnout gear.
UNUSUAL FIRE AND EXPLOSION HAZARDS	Avoid water contamination in closed containers or confined areas (CO2 evolved).

**SECTION V - HEALTH DATA**

**TOXICOLOGICAL TEST DATA:**

**RESULT:**

LUPRANATE: MM103

Modified Diphenylmethane Diisocyanate

Respiratory sensitization possible

**EFFECTS OF OVEREXPOSURE:**

The primary routes of exposure to this material are eye or skin contact, and inhalation.  
 Contact with liquid causes eye and skin irritation.  
 If inhaled, causes breathlessness, chest discomfort and reduced pulmonary function.  
 May cause an allergic respiratory reaction in some individuals, leading to asthma-like spasms of the bronchial tubes and difficulty in breathing.

Existing medical conditions aggravated by exposure to this material:  
 Pulmonary disorders.

**FIRST AID PROCEDURES:**

**Eyes-**Immediately wash eyes with running water for 15 minutes. If irritation develops, consult a physician.  
**Skin-**Wash affected areas with soap and water. Remove and launder contaminated clothing before reuse. If irritation develops, consult a physician.  
**Ingestion-**If swallowed, dilute with water and immediately induce vomiting. Never give fluids or induce vomiting if the victim is unconscious or having convulsions. Get immediate medical attention.  
**Inhalation-**Move to fresh air. Aid in breathing, if necessary, and get immediate medical attention.

**SECTION VI - REACTIVITY DATA**

**STABILITY:**

Stable.

**CONDITIONS TO AVOID:**

Reaction with moisture may form CO<sub>2</sub>.

**CHEMICAL INCOMPATIBILITY:**

Water, alcohols and strong bases.

**HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS:**

CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, toluene, NO<sub>x</sub>, HCN & acetaldehyde.

**HAZARDOUS POLYMERIZATION:**

May occur.

Avoid contamination with moisture

**CONDITIONS TO AVOID:**

and other products that react with isocyanates.

**CORROSIVE TO METAL:**

No

**OXIDIZER:**

No

**SECTION VII - SPECIAL PROTECTION**

**RESPIRATORY PROTECTION:**

If the exposure level (P.E.L.) for MDI is exceeded, wear a NIOSH-approved air-supplied respirator.

**EYE PROTECTION:**

Tight and sealed goggles or face shield and safety glasses.

**PROTECTIVE CLOTHING:**

Rubber gloves, aprons and boots. All protective clothing should be impermeable and laundered daily.

**VENTILATION:**

Use local exhaust as necessary to maintain P.E.L.

**OTHER:**

N/A





TPI POLYOL CO., LTD.

®

## Raypol 3003

Raypol 3003 polyether polyol is a 3,000 molecular weight product used primarily in the production of flexible slabstock foam. This polyol exhibits excellent processing properties in the production of a wide range of foam grades for furniture and bedding application.

### APPLICATIONS

Flexible polyurethane foams for mattresses, upholstered furniture, packaging, automotive and textile.

### TYPICAL PROPERTIES

Hydroxyl number		mg KOH/g	54-58
Acid number	(MAX)	mg KOH/g	0.03
Unsaturation	(MAX)	meg/g	0.04
Water	(MAX)	%	0.10

### STORAGE AND HANDLING

Raypol 3003 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 storage temperature is 20-25 degree C.

### TOXICOLOGICAL PROPERTIES

Raypol 3003 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 minimum 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 guaranteed, 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 TPI Polyol Co., Ltd.



THAI POLYURETHANE INDUSTRY CO.,LTD.

## Raypol<sup>®</sup> 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

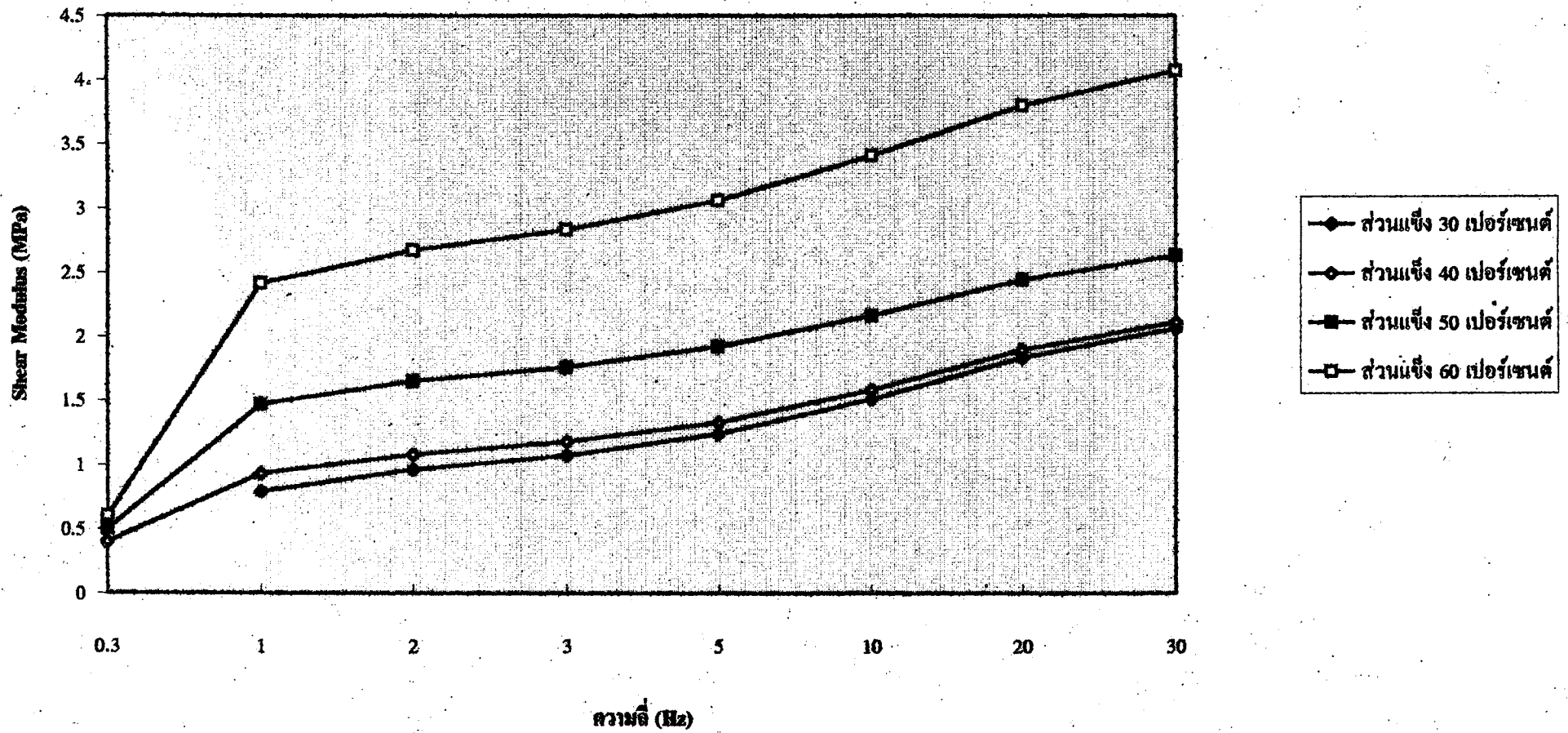
Raypol XPS 001/94 polyol is hygroscopic, and dry nitrogen or low dew point air is recommended for tank padding. Drums should be kept tightly closed to prevent contamination. The recommended storage temperature is 20-25°C and the handling temperature of 40-50°C.

### TOXICOLOGICAL PROPERTIES

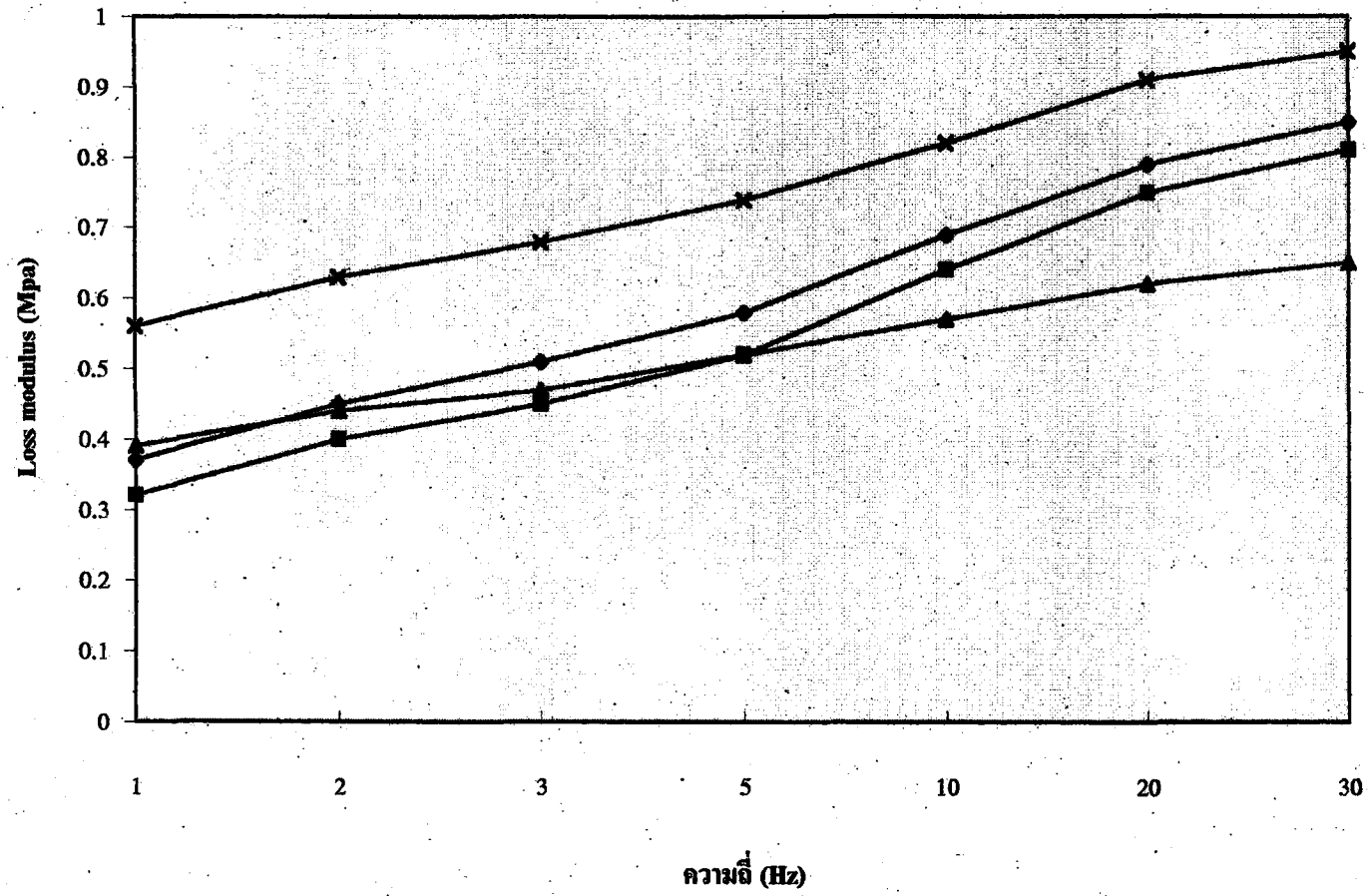
Raypol XPS 001/94 polyol have not been specifically evaluated for their toxicological properties. However, the similarity of the product to others, about which health hazard data is available, provides assurance that they represent minimum hazard. Polyols are low to very low in acute oral toxicity. Because 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.

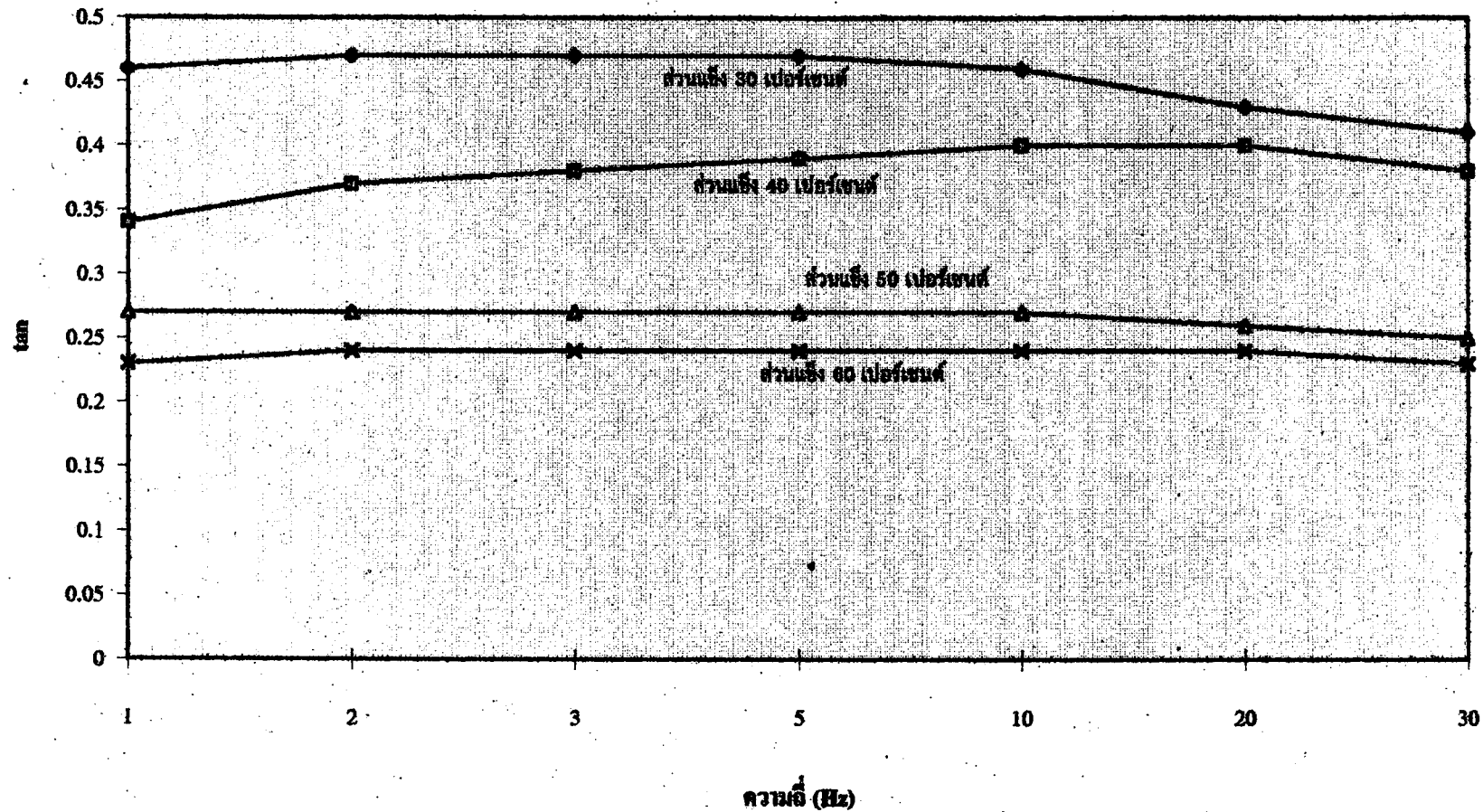
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Shear Modulus (Mpa) กับความถี่



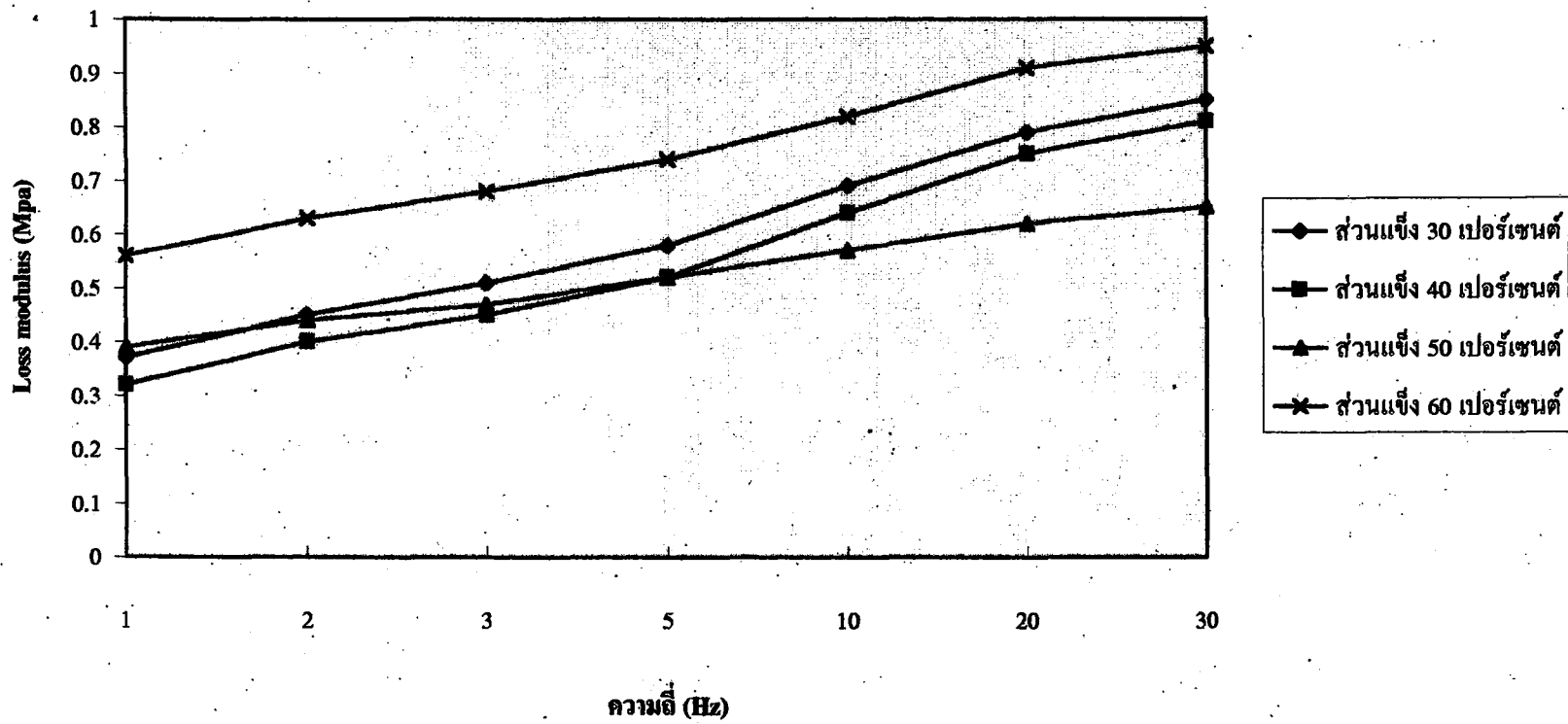
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า Loss Modulus กับ ความถี่



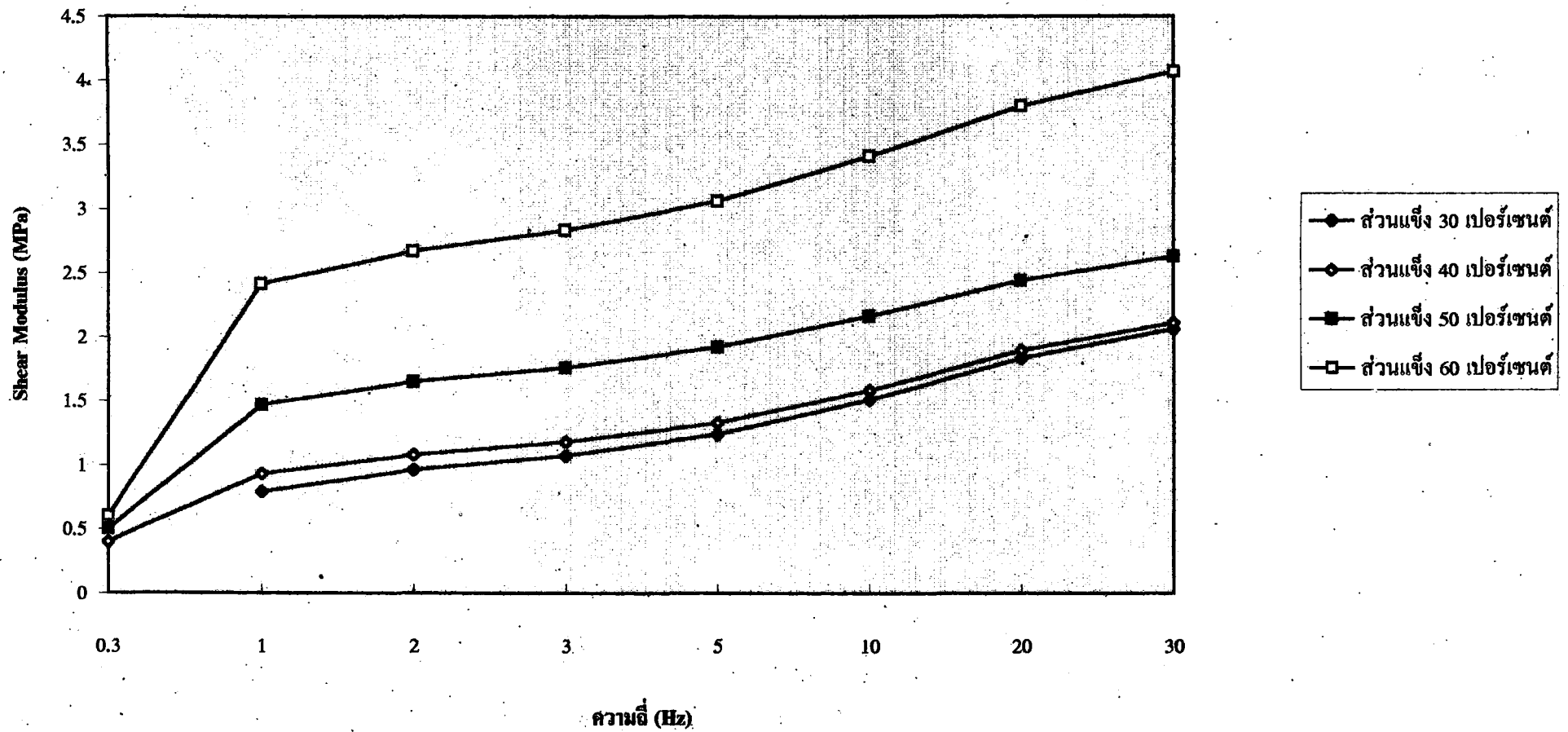
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า tan กับ ความถี่



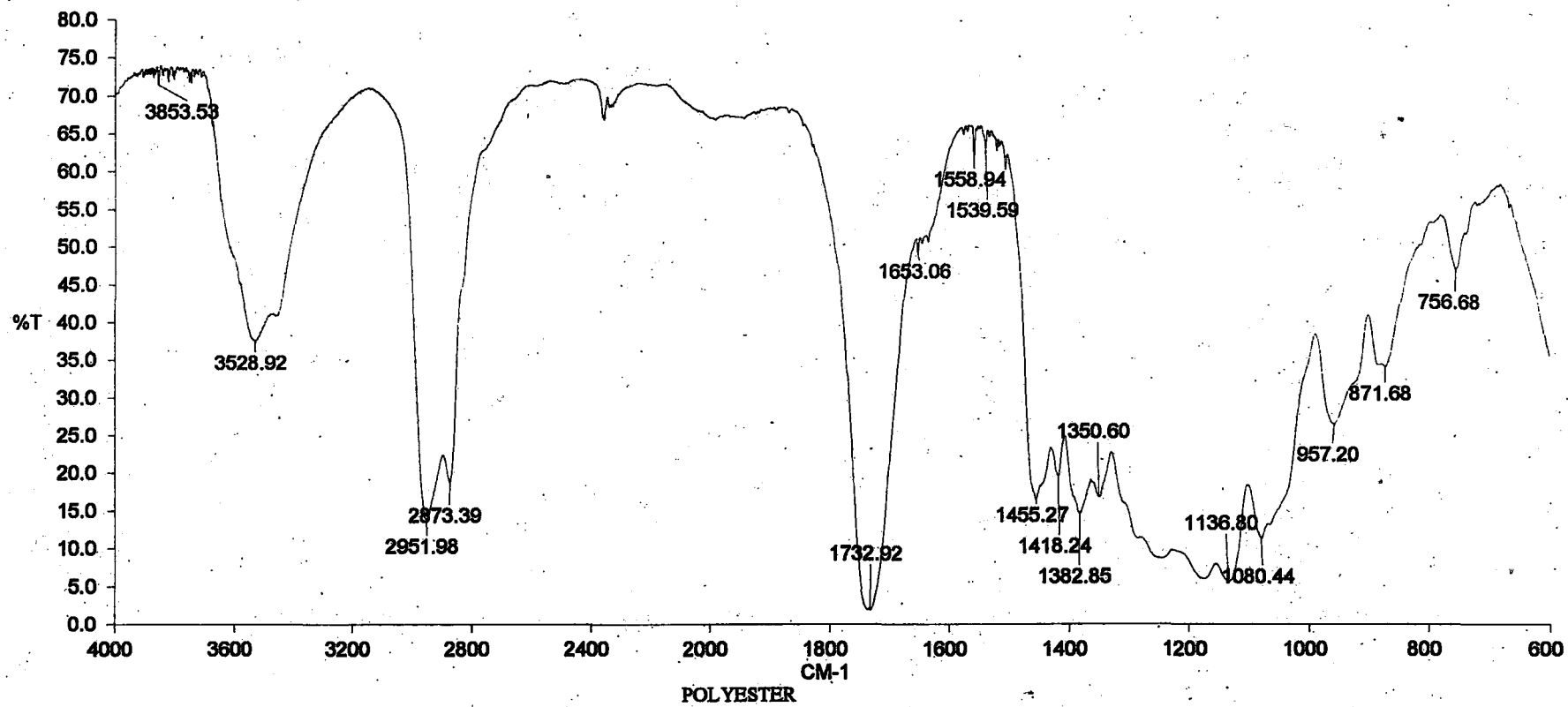
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า Loss Modulus กับ ความถี่



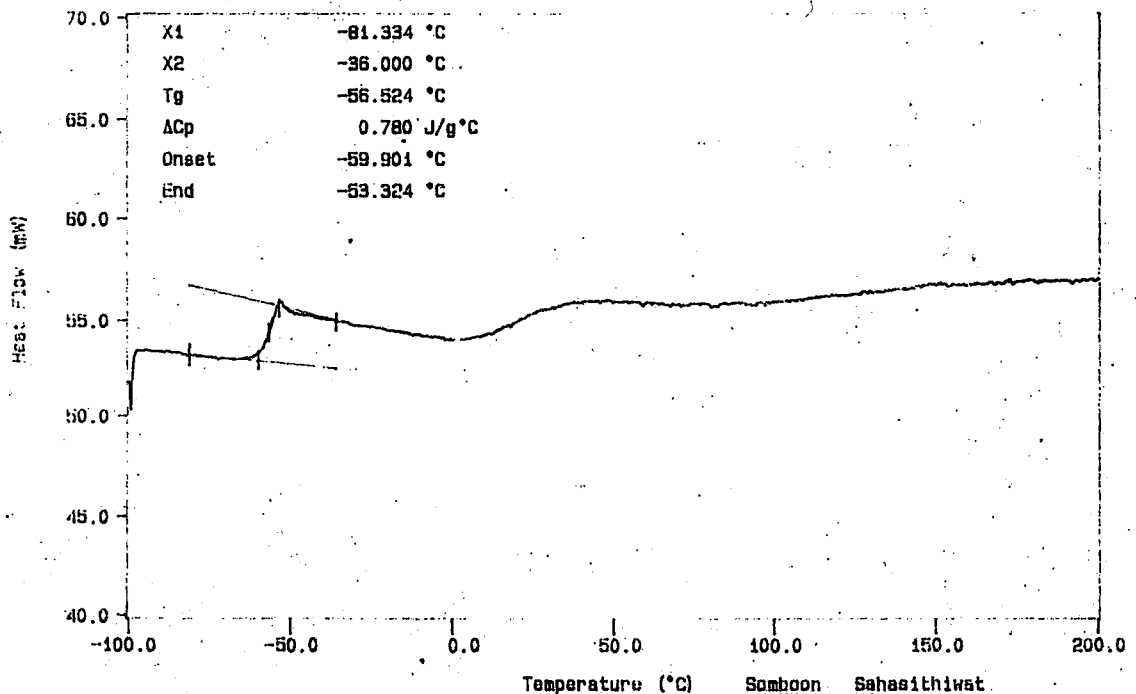
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Shear Modulus (Mpa) กับความถี่



Date: 9/12/94

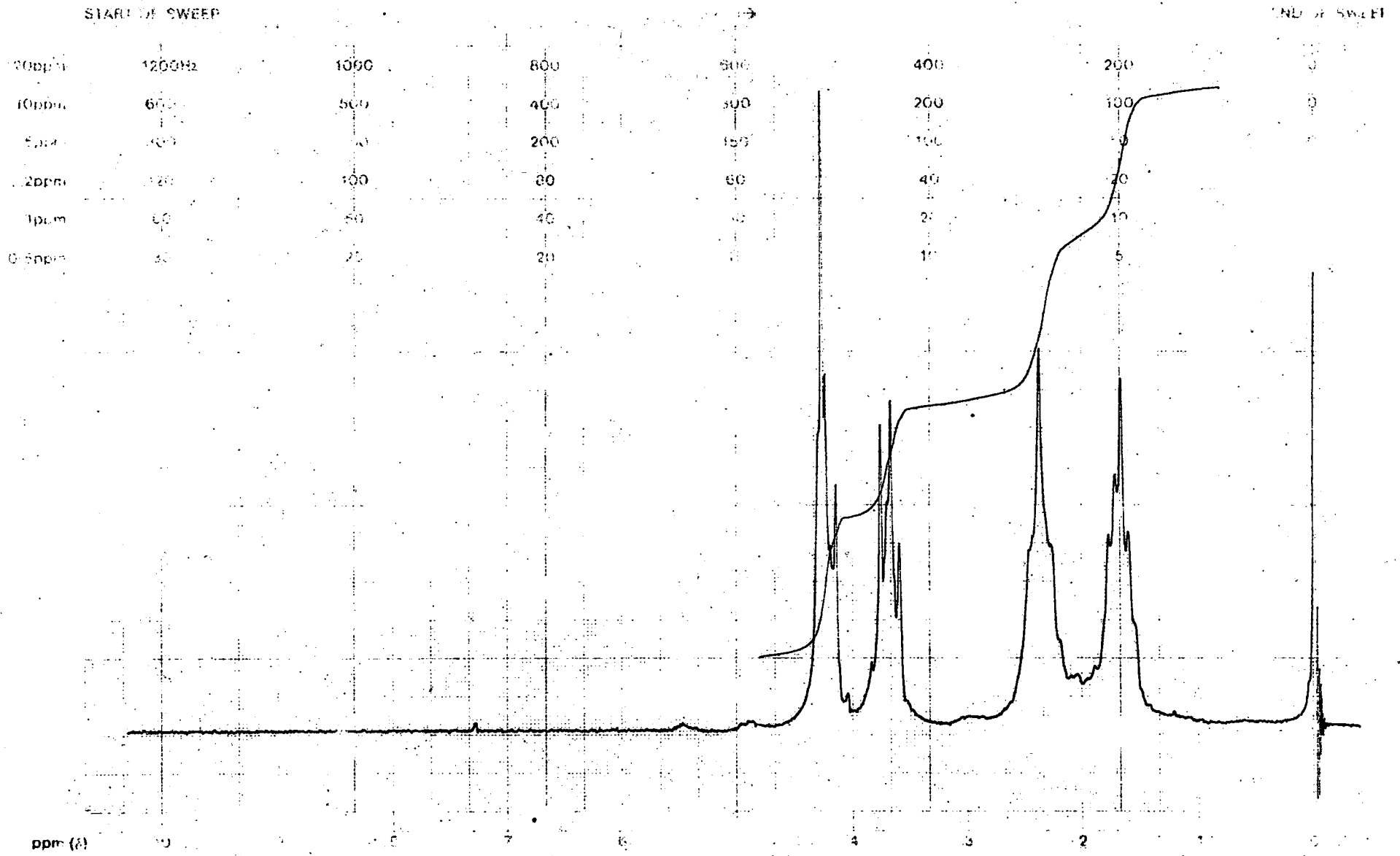


Curve 1: DSC  
File info: polyester2 Fri Dec 9 15:40:26 1994  
Sample Weight: 11.190 mg  
polyester run at subambient

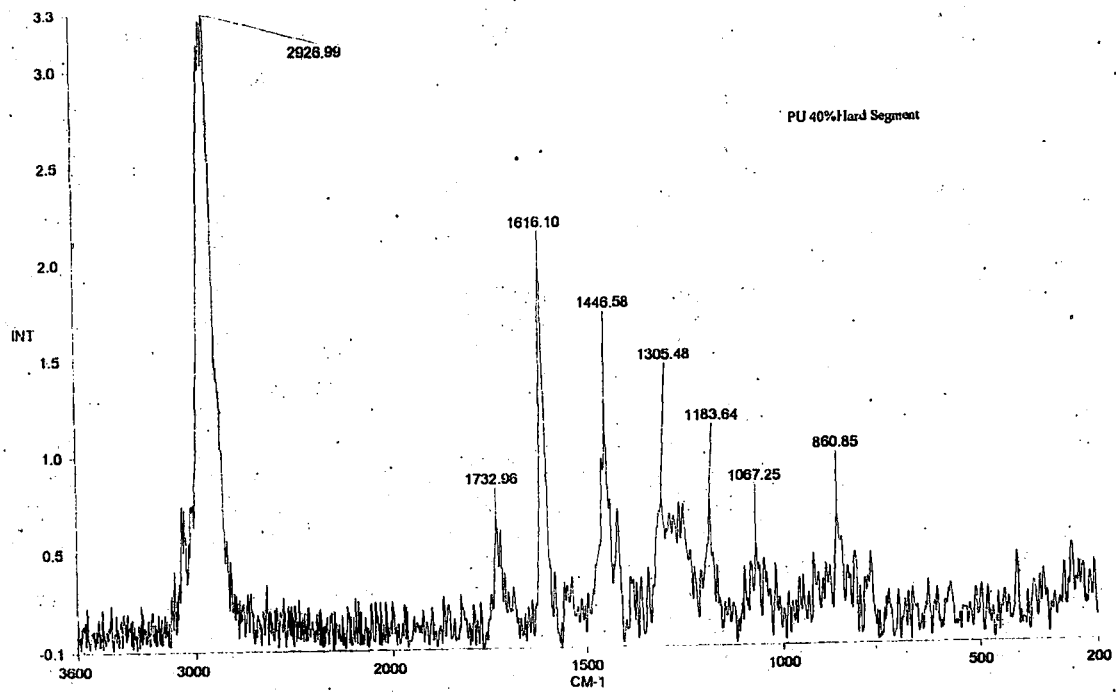
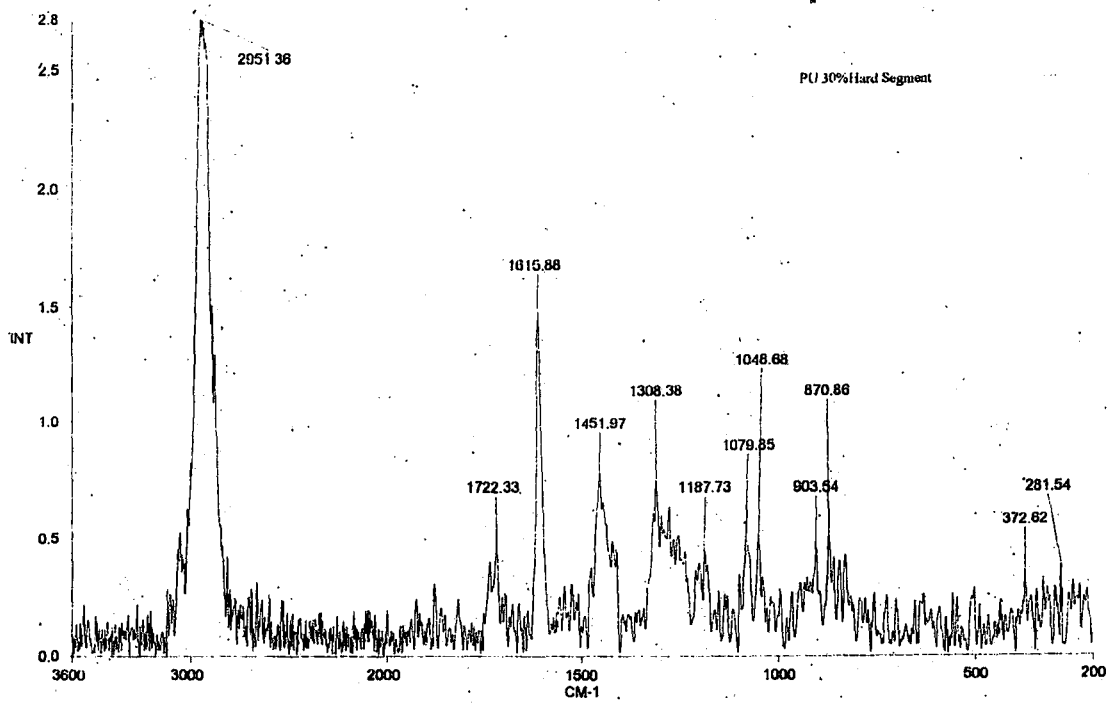


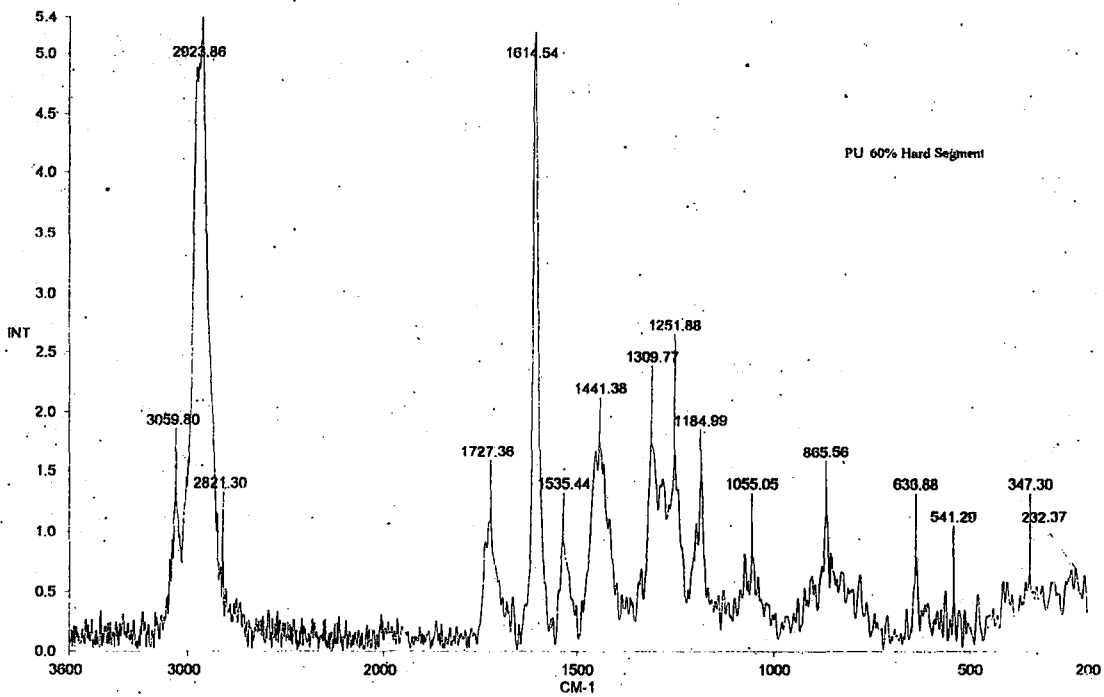
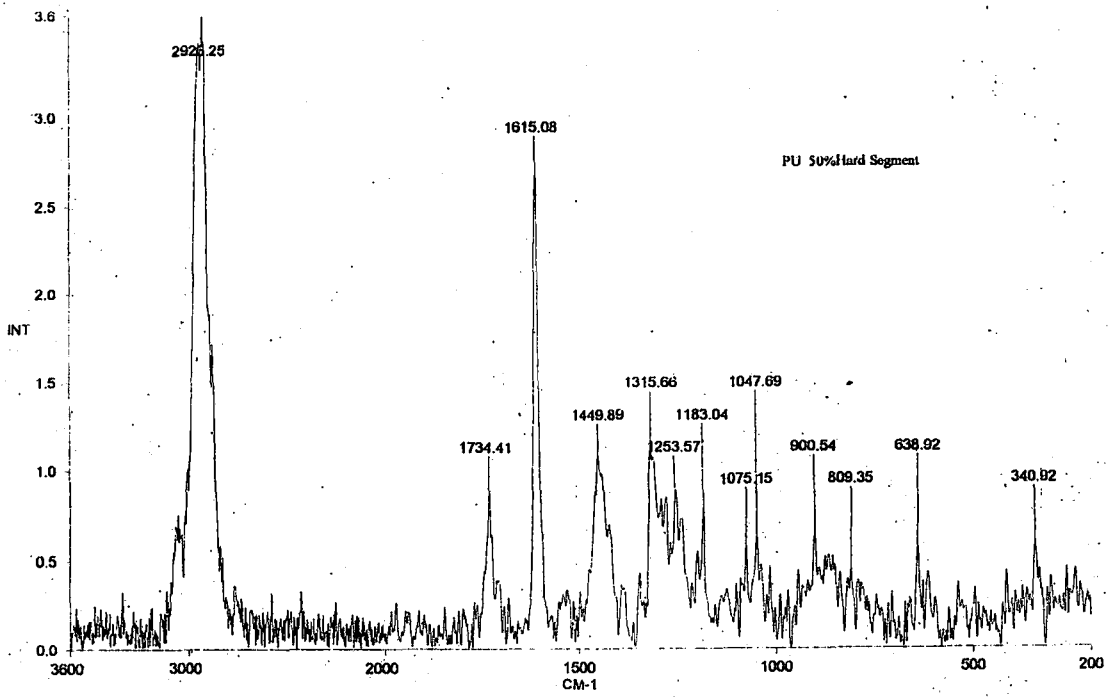
Temp: -100.0 °C TIME: 0.0 min RATE: 20.0 °/min

Somboon Sahasithiwat  
PERKIN-ELMER  
7 Series Thermal Analysis System  
Fri Dec 9 15:46:11 1994

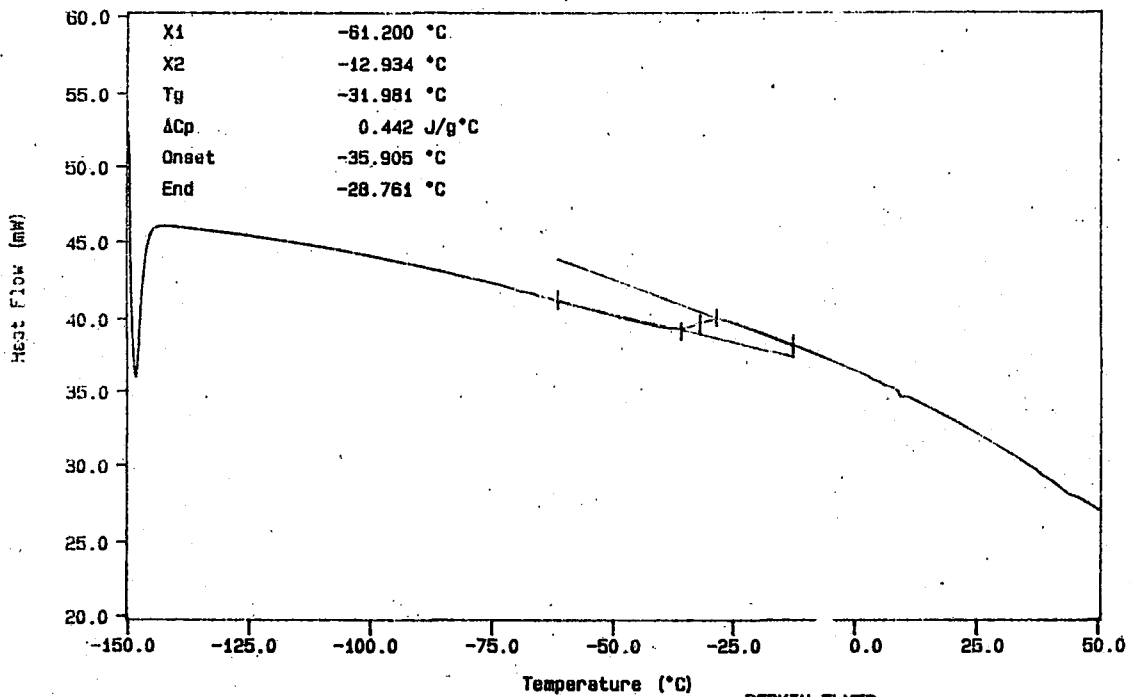


นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัมของ  
สารตั้งต้นเทอร์มิเนตไฮดรอกซีพอลิเอสเทอร์





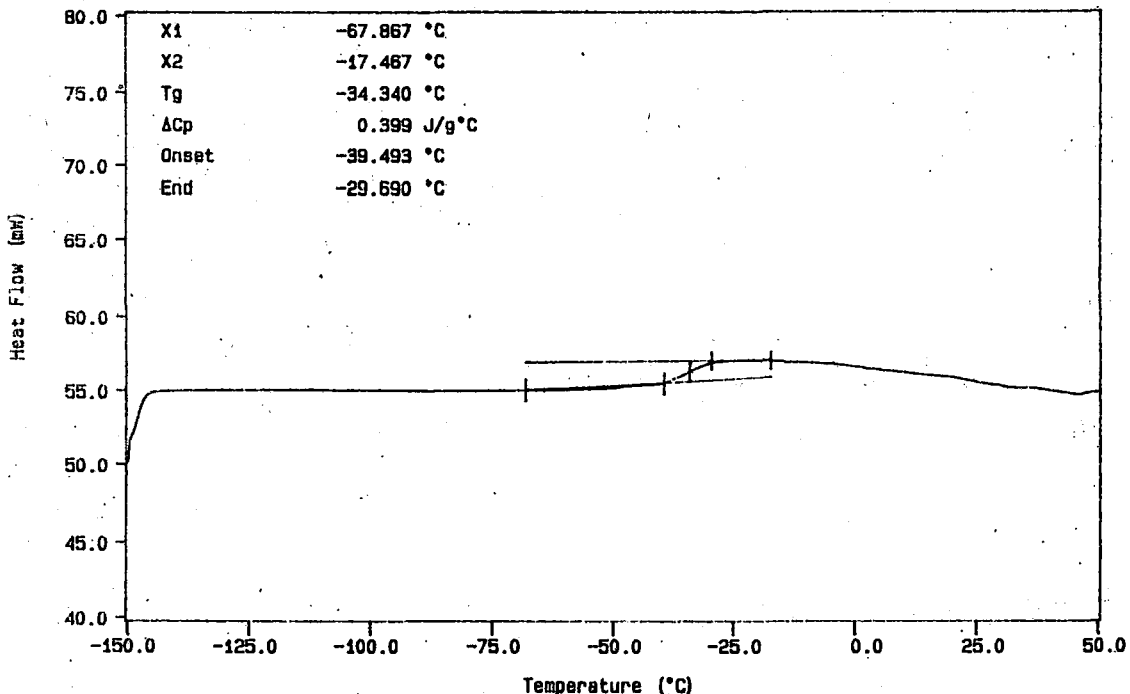
Curve 1: DSC  
 File info: PU30 Tue Feb 28 12:46:37 1995  
 Sample Weight: 10.490 mg  
 Polyurethane 30XHard segment



TEMP1: -150.0 °C TIME1: 0.0 min RATE1: 20.0 °C/min  
 TEMP2: 100.0 °C

PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Tue Feb 28 13:03:46 1995

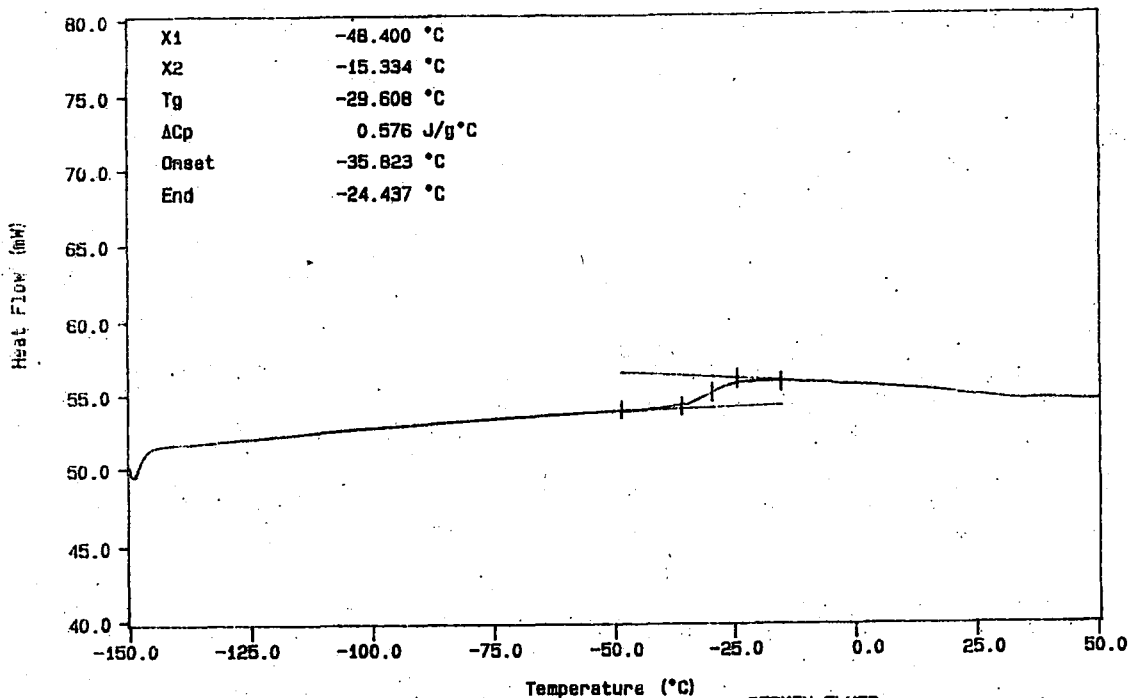
Curve 1: DSC  
 File info: PU40 Tue Feb 28 13:05:53 1995  
 Sample Weight: 10.450 mg  
 Polyurethane 40XHard segment



TEMP1: -150.0 °C TIME1: 0.0 min RATE1: 20.0 °C/min  
 TEMP2: 100.0 °C

PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Tue Feb 28 13:15:34 1995

Curve 1: DSC  
 File info: PU50 Tue Feb 28 13: 23: 34 1995  
 Sample Weight: 10.160 mg  
 Polyurethane 50XHard segment

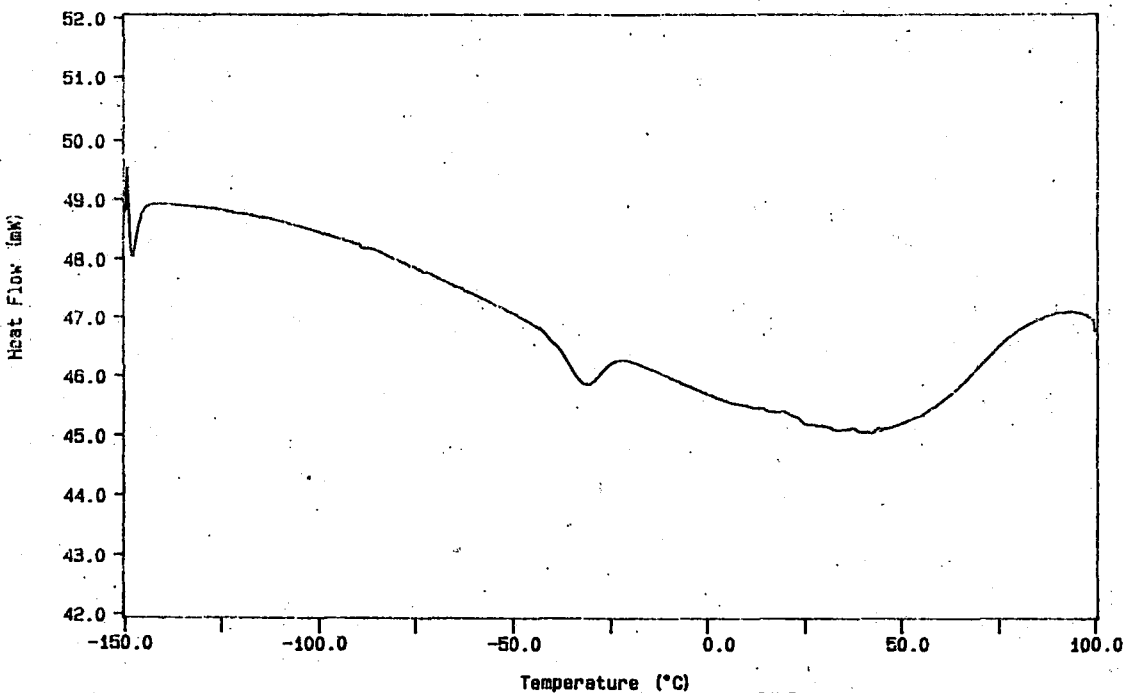


TEMP1: -150.0 °C TIME1: 0.0 min RATE1: 20.0 C/min  
 TEMP2: 100.0 °C

PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Tue Feb 28 13: 51: 39 1995

Curve 1: DSC  
 File info: pu60 Tue Feb 28 13: 43: 24 1995  
 Sample Weight: 10.630 mg  
 Polyurethane 60XHard segment

# 1 Polyurethane 60XHard segment: pu60  
 Heat Flow (mW)



TEMP1: -150.0 °C TIME1: 0.0 min RATE1: 20.0 C/min  
 TEMP2: 100.0 °C

PERKIN-ELMER  
 7 Series Thermal Analysis System  
 Tue Feb 28 14: 01: 40 1995

### เอกสารอ้างอิง

1. ชิดชนก มิตรอุปถัมภ์ คารณี เล็กรัมย์ และบุญฉวี ศรีหมอก “การประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนในกาทำวัสดุเคลือบถังก๊าซ” โครงการพิเศษ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2535.
2. แม้น อมรสิทธิ์ และอมร เพชรสม “Principles and Techniques of Instrumental Analysis” หน้า 201-203
3. Hepburn, C. in Polyurethane Elastomer, 2nd ed., pp. 15-90, Elsevier Science Publishers, London, 1991.
4. Gunter, O. in Polyurethane Handbook, pp. 5-95, Hanser Publishers, New York, 1985.
5. George, W. in The ICI Polyurethane Book, 1st ed., ICI Polyurethane and John Wiley & Son, New York, 1987.