



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการสารเคลือบพอลิยูรีเทนเชื่อมขวางด้วยความร้อนและแสง

อัตราไวโอเลตที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ

โดย ดร.อโนมา ธิติธรรมวงศ์ และคณะ

ตุลาคม 2555

บทความวิจัยทางวาร

1. ชื่อเรื่อง (Title) สารเคลือบพอลิยูรีเทนเชื่อมขวางด้วยความร้อนและแสงอัลตราไวโอเลตที่มี
ยางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบ

Heat and Photocurable Natural Rubber Based Polyurethane Coating

2. ผู้เขียน (Author) อโนมา ธิติธรรมวงศ์ นฤมล รัตนสุภา และเจริญ นาคะสรรค์

สถานที่ทำงาน ภาควิชาเทคโนโลยียางและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี

3. เนื้อหา (Text)

3.1 บทคัดย่อ

การเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทน โดยในการทดลองศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างไดไอโซไซยานาตต่อยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิล ผลของชนิดและปริมาณสารประกอบไทฮอล สารประกอบอะคริเลต และผลของอัตราส่วนระหว่างสารประกอบทั้งสองชนิดต่อสมบัติของสารเคลือบพอลิยูรีเทน พบว่าอัตราส่วนระหว่างไดไอโซไซยานาตต่อยางธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลเท่ากับ 2.00/1.00 จะให้สมบัติของสารเคลือบ ได้แก่ สมบัติความแข็ง สมบัติความเงา สมบัติความทนทานต่อการขีดขีด สมบัติความทนทานต่อการขัดถู สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก สมบัติความทนทานต่อการหักงอ สมบัติความทนทานต่อรอยขีดข่วน ความทนกรด ด่าง น้ำ และความทนทานต่ออากาศร้อนดีกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ อย่างไรก็ตามสมบัติดังกล่าวยังคงด้อยเมื่อเทียบกับค่ามาตรฐาน ดังนั้นจึงมีการศึกษาการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทฮอล สารประกอบอะคริเลต และการใช้สารประกอบทั้งสองชนิดร่วมกันพบว่าการใช้สารประกอบไทฮอลและอะคริเลตร่วมกันจะทำให้สารเคลือบสามารถวัลคาไนซ์ได้ทั้งความร้อนและแสงยูวีและที่อัตราส่วนของสารประกอบไทฮอลต่ออะคริเลตเท่ากับ 2.00/1.00 ให้สมบัติของสารเคลือบที่ดีที่สุด และมีสมบัติเทียบเคียงกับสารเคลือบทางการค้า

Abstract

Polyurethane coating was later prepared by using the hydroxyl telechelic natural rubber (HTNR) as polyol. Influence of various molar ratios of diisocyanate/HTNR on properties of polyurethane coating was studied. The polyurethane coating with the ratio of diisocyanate/HTNR=2.00/1.00 performed superior overall properties (i.e. hardness, gloss property, adhesion property, abrasion resistance, impact strength, bending resistance, scratch resistance, weathering resistance and aging property) than the others. However, those properties were still low comparing with the standard polyurethane coating. In order to improve the properties, to reduce

vulcanization time and to promote dual cure (heat and UV) of polyurethane coating, end capping of polyurethane chain ends with thiol- and/or acrylate- compounds was investigated. The results showed that the end capping technique did not only enhance property of the coating but it also decrease vulcanization time and promote dual cure of the coating. The best overall properties of the polyurethane coating were observed in the dual-cure formulation with the molar ratio of thiol-/acrylate- compound of 2.00/1.00 and it was comparable to the commercial polyurethane coating.

3.2 คำสำคัญ

สารเคลือบพอลิยูรีเทน การรวบปลายสายโซ่ สารประกอบไทออล สารประกอบอะคริเลต

Keywords

Polyurethane coating, End capping, Thiol compound, Acrylate compound

3.3 คำนำ (Introduction)

พอลิยูรีเทนซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางด้วยพันธะยูรีเทน นิยมนำมาใช้งานหลากหลายประเภท อาทิใช้ในงานก่อสร้าง การขนส่ง ชิ้นส่วนเฟอร์นิเจอร์ โฟม บรรจุภัณฑ์ และผลิตภัณฑ์รองเท้า เป็นต้น ผลิตภัณฑ์สี วานิช และสารเคลือบที่ใช้พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์หลักในการผลิตจัดเป็นผลิตภัณฑ์ที่น่าสนใจอีกอย่างหนึ่งซึ่งมีตลาดการใช้งานกว้างเพราะคุณสมบัติเด่นด้านความแข็งแรง ความทนทานต่อความร้อนและสภาวะอากาศ ทนทานต่อการขีดข่วน และมีความมันวาวสูง แต่ผู้ใช้งานมักพบปัญหาว่าเมื่อเคลือบผลิตภัณฑ์สี วานิช หรือสารเคลือบพอลิยูรีเทนลงบนผิวหน้าชิ้นงานแล้วในขั้นตอนการเชื่อมขวางด้วยความร้อนจะทำให้เกิดรอยดำหนึบบนชิ้นงานที่เคลือบที่เรียกว่า “Paint Pops” ได้ นอกจากนั้นการเคลือบในชิ้นงานที่มีซอกมุมมาก หรือการใช้เคลือบชั้นนอกสุดของชิ้นงานเมื่อใช้งานไประยะเวลาหนึ่งสารเคลือบนั้นจะกลายเป็นฟิล์มแข็งที่แยกหรือโก่งตัวออกจากผิวหน้าชิ้นงาน ดังนั้นผู้ผลิตจึงนิยมเติมสาร Flow additives ในกลุ่ม polyether modified siloxane ลงไปในสูตรซึ่งทำหน้าที่เพิ่มความลื่นในการเคลือบ ขณะเดียวกันก็เพิ่มความสามารถในการเปียกผิวบนผิวหน้าชิ้นงานและลดการเกิดฟอง จึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการยึดติด ลดรอยดำหนึบและการโก่งตัวดังกล่าวได้ จากปัญหาดังกล่าวนี้ผู้วิจัยจึงมีแนวคิดว่ายางธรรมชาติซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ประสบปัญหาราคาตกต่ำในขณะนี้มีความยืดหยุ่น สายโซ่เคลื่อนไหวได้ดีและมีสมบัติเหนียวติดดี หากนำมาดัดแปลงโครงสร้างโมเลกุลแล้วเติมหมู่ฟังก์ชันทางเคมีที่น่าสนใจเข้าไป เช่น หมู่คาร์บอกซิลิก หมู่ไฮดรอกซิล เป็นต้น จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบไอโซไซยานเตให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นพอลิยูรีเทน ผลจากการดัดแปลงโครงสร้างจะช่วยลดพันธะคู่ที่มีอยู่มากลง เมื่อผนวกกับการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ที่เกิดขึ้นขณะอบด้วยความร้อนหรือการเชื่อมโยงด้วยแสง UV ก็น่าที่จะทำให้พอลิยูรีเทนที่มียางธรรมชาติเป็นองค์ประกอบลดความแข็ง มีความทนทานต่อสภาวะแวดล้อมมากขึ้น และเป็นการขยายขอบเขตการใช้งานของยางธรรมชาติอีกด้วย

3.4 อุปกรณ์และวิธีการ (Materials and Methods)

3.4.1 การเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทนและการศึกษาสมบัติ

3.4.1.1 การศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารประกอบไทออล

อบไล่ความชื้นยาง HTNR ก่อนนำมาใช้งาน เริ่มการทดลองโดยเติมยาง HTNR ลงในชุดปฏิกรณ์ควบคุมอุณหภูมิที่ 50°C ความเร็วกวนใบพัด 60 rpm ภายใต้สภาวะ N_2 เป็นเวลา 20 min เพื่อไล่ออกซิเจน จากนั้นหยดสารละลายเฮกซะเมทิลดีนไดไอโซไซยานาต (HDI) ในตัวทำละลายโทลูอีน ความเข้มข้น 0.07 mol/l ที่ละหยด ที่อัตราส่วนของ HDI/HTNR เท่ากับ 2.00/1.00 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 15 min จากนั้นหยดตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลดีนไดลอลด์ ปริมาณ 0.02 %wt of PU ทำปฏิกิริยา 2 min จึงเริ่มหยดสารขยายสายโซ่ 1,4-บิวเทนไดออล ที่ละหยด (ใช้ปริมาณเท่ากับไอโซไซยานาตที่หลงเหลืออยู่หลังจากไตรเตรท) ทำปฏิกิริยา 1 min หลังจากนั้นหยดสารประกอบไทออลในปริมาณ 1 และ 2 %wt of HTNR กวนต่อเนื่องเป็นเวลา 2 min จะได้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนตามต้องการนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบต่อไป ซึ่งในการทดลอง End-capping ปลายสายโซ่สารเคลือบพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออล ได้แก่ ไตรเมทิลออลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) (Trimethylol propane tris(3-mercaptopropionate, T3) และเพนตะอีทรีลไตรคอลลเตตราคิส (3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) (Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), T4)

3.4.1.2 การศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารประกอบอะคริเลต

ทำการทดลอง End-capping ปลายสายโซ่สารเคลือบพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลต ได้แก่ 1,6-เฮกซะเมทิลดีน ไดอะคริเลต (1,6-Hexamethylene diacrylate, A2) กับเพนตะอีทรีลไตรคอลลเตตราอะคริเลต (Pentaerythritol triacrylate, A3) ขั้นตอนการเตรียมพอลิยูรีเทนในหัวข้อนี้จะเตรียมตามวิธีในหัวข้อที่ 3.4.4.1 แต่หลังจากที่หยด 1,4-บิวเทนไดออลจะทำการหยดสารประกอบอะคริเลตใน ปริมาณ 1 และ 2 %wt of HTNR กวนต่อเนื่องเป็นเวลา 2 min จากนั้นจึงเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยแสงยูวี Irgarcure 819 ปริมาณ 1.5 %wt of PU ทำปฏิกิริยาต่อเนื่องอีก 2 min จะได้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนตามต้องการนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบต่อไป

3.4.1.4 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างสารประกอบไทออลกับสารประกอบอะคริเลตเพื่อเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่เชื่อมขวางแบบ Dual-Cure

จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.4.4.1-3.4.4.2 เลือกสัดส่วนพอลิยูรีเทน ชนิดและปริมาณของสารประกอบไทออลและสารประกอบอะคริเลตที่ให้สมบัติสารเคลือบพอลิยูรีเทนโดยรวมดีที่สุดมาใช้ในการทดลอง End-capping ปลายสายโซ่สารเคลือบพอลิยูรีเทนแบบ Dual-Cure ขั้นตอนการเตรียมพอลิยูรีเทนในหัวข้อนี้จะเตรียมตามวิธีในหัวข้อที่ 3.4.4.2 แต่หลังจากที่หยด 1,4-บิวเทนไดออลแล้วจะเติมสารประกอบไทออลและสารประกอบอะคริเลตปริมาณรวม 1 %wt of HTNR โดยในการทดลองจะทำการแปรอัตราส่วนของสารประกอบไทออลและสารประกอบอะคริเลตที่ 1.00/0.00,

0.00/1.00, 1.00/1.00, 1.00/2.00 และ 2.00/1.00 โดยโมล ตามลำดับ กวนต่อเนื่องเป็นเวลา 2 min จากนั้นเติมสารริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยแสงยูวี Igarcure 819 กวนต่อเนื่อง 2 min จะได้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนตามต้องการนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบต่อไป

3.4.1.5 การเตรียมชิ้นทดสอบ

นำสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ cast ลงบนชิ้นทดสอบแผ่นเหล็กบาง โดยทำการควบคุมความหนาของสารเคลือบประมาณ $\sim 50 \mu\text{m}$ ด้วยแผ่นเทปกาวใสซึ่งติดอยู่ที่ขอบแผ่นเหล็ก โดยขั้นตอนการเชื่อมขวางจะทำได้ดังนี้

ก. การเชื่อมขวางด้วยความร้อนจะอบชิ้นทดสอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 h

ข. การเชื่อมขวางด้วยแสง UV นำชิ้นทดสอบไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 h เพื่อระเหยตัวทำละลายออกก่อนนำไปฉายแสงยูวีเป็นเวลา 5 min จากนั้นจึงนำชิ้นทดสอบไปอบที่อุณหภูมิ 80°C ต่ออีก 6 h

ค. การเชื่อมขวางแบบ Dual-Cure นำชิ้นทดสอบไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 h เพื่อระเหยตัวทำละลายออกก่อนนำไปฉายแสงยูวีเป็นเวลา 5 นาที

เมื่อได้ชิ้นทดสอบที่เชื่อมขวางแล้วจึงนำไปทดสอบสมบัติดังนี้ วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-FTIR ทดสอบความแข็งด้วยดินสอ สมบัติความเงา สมบัติความทนทานต่อการขีดขีด สมบัติความทนทานต่อการขัดถู สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก สมบัติความทนทานต่อการหักงอ สมบัติความทนทานต่อรอยขีดข่วน ความทนกรด ด่าง น้ำ และความทนทานต่ออากาศร้อน (Ageing) ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 22 h

3.4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลและทางกายภาพของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

3.4.2.1 การทดสอบสมบัติการยึดติดของฟิล์มด้วยวิธีการกรีดเป็นตาราง (Cross cut test) ตามมาตรฐาน มอก. 285-2540 เล่มที่ 47 การกรีดเป็นตาราง

เก็บแผ่นทดสอบไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 16 ชั่วโมง ก่อนทดสอบจากนั้นใช้ใบมีดคัดเตอร์สแตนเลสที่มีความคมกรีดเส้นเป็นตาราง โดยทำการกรีดด้านละ 10 เส้นในแนวนอนและแนวตั้ง แต่ละเส้นมีความห่างเท่ากับ 1 มิลลิเมตร โดยการกรีดจะต้องกรีดให้ทะลุผิวเคลือบถึงแผ่นทดสอบและใช้แปรงขนอ่อนปัดไปมาตามแนวทแยงมุมหลายๆ ครั้ง จากนั้นใช้เทปกาวใสยี่ห้อ 3M ขนาดกว้าง 2.44 เซนติเมตร ความหนา 30 ไมโครเมตร (ลอกแถบกาวใสทั้ง 2 รอบก่อน) แล้วลอกเทปกาวใสออกจากม้วนด้วยอัตราเร็วสม่ำเสมอและตัดให้มีความยาว 75 มิลลิเมตร นำไปติดลงบนตาราง โดยให้ตรงกลางเทปกาวใสติดทับตารางโดยที่ขอบเทปกาวขนานกับทิศทางที่กรีดเส้นชุดใดชุดหนึ่ง ใช้นิ้วมือกดเทปกาวใสให้เรียบและใช้นิ้วมือถูเทปกาวใสเข้าไปมาจนให้แน่ใจว่าติดแนบสนิทและไม่มีฟองอากาศ จากนั้นลอกเทปกาวใสภายในระยะเวลา 5 นาที หลังจากที่ได้ลอกเทปกาวใสเรียบร้อยแล้ว วิธี

ลอกให้จับปลายแถบกาวยึดด้านที่ไม่ได้ติดบนผิวเคลือบให้แน่น แล้วดึงออกจังหวะเดียวภายในระยะเวลา 0.5 ถึง 1.0 วินาที โดยให้ทำมุมใกล้เคียงกับมุม 60 องศา มากที่สุด รายงานผลเป็นจำนวนช่องที่ผิวเคลือบเสียหายต่อ 100 ช่อง เช่น หากผิวเคลือบหลุดออก 10 ช่อง ให้รายงานผลเป็น 10/100 เป็นต้น

3.4.2.2 การหาความแข็งของผิวเคลือบด้วยดินสอ (Pencil Hardness Test) ตามมาตรฐาน มอก. 2270-2549 หรือ ISO 15184:1998

เก็บแผ่นทดสอบไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาอย่างน้อย 16 ชั่วโมง ก่อนทดสอบ นำดินสอที่มีระดับความแข็งเรียงจากน้อยไปมาก ดังนี้ 6B (นิ่มที่สุด) < 5B < 4B < 3B < 2B < B < HB < F < H < 2H < 3H < 4H < 5H < 6H และ 7H (แข็งที่สุด) วางบนแผ่นฟิล์มโดยให้ดินสอเอียงทำมุม 45 องศา กับผิวทดสอบ มีน้ำหนักกด 1 กิโลกรัม จากนั้นขีดดินสอเป็นเส้นยาว 1 ครั้ง ลงบนผิวทดสอบ ถ้าปลายดินสอเบอร์ใดแตกในระหว่างที่แทงทะลุผิวฟิล์มไป ถือว่าฟิล์มดังกล่าวมีความแข็งเท่ากับความแข็งของดินสอนั้น เช่น ถ้าฟิล์มมีความแข็งมากจนทำให้ดินสอเบอร์ 6H แตกแสดงว่าฟิล์มนั้นมีความแข็งคือเท่ากับดินสอเบอร์ 6H แต่ถ้าดินสอสามารถแทงทะลุผ่านผิวของฟิล์มได้โดยที่ดินสอไม่แตกเลยแม้กระทั่งดินสอเบอร์ 6B ที่มีความแข็งน้อยที่สุด แสดงว่าฟิล์มนั้นมีผิวเคลือบที่อ่อน (soft coating)

3.4.2.3 การทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกของฟิล์ม (Impact Test)

ทดสอบกับฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก โดยใช้เครื่อง Dupont Impact tester ของ Ueshima Seisakusho Ltd. โดยมีค้อนน้ำหนักมวล 0.5 กิโลกรัม รูปทรงกระบอกที่ปลายด้านหนึ่งมีลักษณะเป็นครึ่งวงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ในแนวตั้งเป็นระยะทาง 50 เซนติเมตร ทำการทดสอบโดยนำแผ่นทดสอบยึดที่ฐานของเครื่องมือ จากนั้นตั้งระยะทางระหว่างลูกค้อนและแผ่นทดสอบในระยะต่างๆ กัน ทำการปล่อยลูกค้อนลงมาให้กระทบกับแผ่นทดสอบอย่างรวดเร็ว โดยเริ่มจากระยะทางต่ำที่สุด แล้วจึงเพิ่มระยะทางไปเรื่อยๆ จนได้ระยะห่างสูงสุดที่ทำให้ฟิล์มเสียหาย อาทิเช่น การแตกหรือการหลุดลอก รายงานผลเป็นระยะทางสูงสุดที่ไม่ทำให้ฟิล์มเสียหาย มีหน่วยเป็นเซนติเมตร โดยมาตรฐานของโรงงานต้องมากกว่า 50 เซนติเมตร คือ ทำการทดสอบที่ความสูง 50 เซนติเมตร แล้วฟิล์มไม่เกิดความเสียหาย

3.4.2.4 การทดสอบสมบัติความทนทานต่อการดัดโค้งของฟิล์ม

ก. แบบ Bending test ในการศึกษาสมบัติด้านความยืดหยุ่นของผิวฟิล์ม จะทำการทดสอบความทนทานต่อการดัดโค้งโดยทำการทดสอบแบบ Bending ในการทดสอบดังกล่าวจะใช้แผ่นดีบุกที่เคลือบผิวหน้าด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน ความหนา 30-50 ไมโครเมตร นำแผ่นทดสอบมาสอดเข้าไปตรงกลางระหว่างแกนทรงกระบอกกับคานพับ จากนั้นพับคานพับที่อยู่ด้านหลังเพื่อดันแผ่นทดสอบขึ้นมาให้ดัดโค้งไปตามเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนทรงกระบอกแล้วปล่อยคานพับทันที

จากนั้นสังเกตความเสียหายของแผ่นฟิล์มบริเวณรอยโค้งว่าเกิดการแตกร้าวหรือไม่ รายงานผลเป็นตัวเลขขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนทรงกระบอกที่ไม่ทำให้ผิวฟิล์มเสียหาย โดยแกนทรงกระบอกมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางตั้งแต่ 2, 4, 6, 8 และ 10 มิลลิเมตร ตามลำดับ หากใช้แกนทรงกระบอกขนาดเล็กที่สุด (2 มิลลิเมตร) แล้วผิวฟิล์มก็ยังคงไม่เกิดความเสียหายให้รายงาน ว่า ฟิล์มนั้นมีความทนทานต่อการดัดโค้งที่ขนาดแกนทรงกระบอกเล็กกว่า 2 มิลลิเมตร

ข. แบบ Erichsen ทดสอบโดยใช้เครื่องมือที่มีแท่งเหล็กปลายมนขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ดันลงบนแผ่นฟิล์มที่วางตัวในแนวตั้งและถูกยึดจับด้วยแคลมป์ที่ปลายทั้ง 2 ด้าน ทำการดันแท่งเหล็กไปจนกว่าแผ่นฟิล์มจะเกิดรอยแตก อ่านค่าโดยการวัดระยะทาง ในหน่วยมิลลิเมตรของแท่งเหล็กจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสุดท้ายที่ฟิล์มแตก โดยค่าระยะที่อ่านได้หากมีค่ามากจะหมายถึงฟิล์มมีความยืดหยุ่นที่ดี

3.4.2.5 การทดสอบความทนทานต่อการขัดถู (Rubbing test)

การทดสอบความทนทานต่อการขัดถูของผิวฟิล์มด้วยเครื่องขัด Rubbing tester ที่มีน้ำหนักกด 1 กิโลกรัม และมีพื้นผิวสัมผัสเป็นผ้าสักหลาดที่ชุบเอทานอล ความเข้มข้น 99% (ชุบก่อนทดสอบทุกครั้ง) การทดลองจะนำแผ่นทดสอบที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ยึดกับตัวจับบนเครื่องทดสอบให้แน่น จากนั้นทำการขัดผิวเคลือบไปมาด้วยผ้าสักหลาดสังเกตความเสียหายที่เกิดขึ้นบนผิวเคลือบ รายงานผลเป็นจำนวนรอบขัดที่ทำให้ผิวทดสอบหลุดลอกออกหรือมีความเสียหายเกิดขึ้น

3.4.2.6 การทดสอบความทนทานต่อสารเคมีและน้ำ (Chemical resistance)

ทำการทดลองโดยใช้วิธี Spot test การทดลองทำได้โดยนำสารละลายต่าง (สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) สารละลายกรด (สารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และน้ำกลั่นบรรจุลงขวดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของปากขวด 2 เซนติเมตร บรรจุปริมาตร 10 มิลลิลิตร/ขวด นำขวดที่บรรจุสารละลายกรด ต่าง และน้ำคว่ำลงบนแผ่นทดสอบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นทดสอบมาล้างและซับให้แห้ง ตรวจสอบความเงาและการยืดยาวของแผ่นฟิล์มหลังการทดสอบ โดยเปรียบเทียบกับบริเวณรอบข้างของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการทดสอบ การรายงานผลเป็นดังนี้

Excellence ผิวฟิล์มไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสังเกตจากความเงาและยึดติดที่เท่าเดิม

Good ผิวฟิล์มเกิดการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย มีความเงาลดลงเล็กน้อย แต่การยึดติดยังคงเท่าเดิม

Fair ผิวฟิล์มเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีความเงาลดลงมากแต่การยึดติดยังคงเท่าเดิม

Poor ผิวฟิล์มเกิดความเสียหายชัดเจนโดยผิวฟิล์มจะฉีกหรือเปลี่ยนสีและการยึดติดลดลงมาก

Very poor ผิวฟิล์มเกิดความเสียหายรุนแรง เกิดการบวมพองของหรือหลุดร่อนออก

3.4.2.7 การทดสอบความเงา (Gloss meter) ตามมาตรฐาน มอก.285 เล่มที่ 17-2524

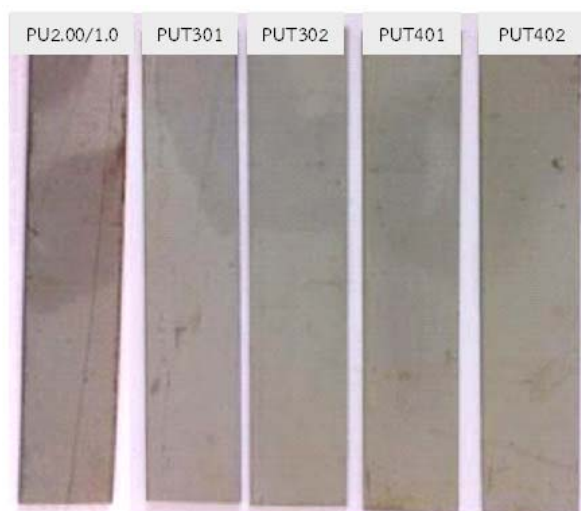
ทดสอบด้วยเครื่อง Gloss meter ซึ่งวัดโดยวางหัววัดบนแผ่นทดสอบ อ่านค่าความเงาที่วัดได้ที่มุม 20° และ 60° โดยค่ายิ่งมากแสดงว่าชิ้นทดสอบมีความเงามาก

3.5 ผล (Results)

3.5.1 การเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทนและการทดสอบสมบัติของสารเคลือบ

3.5.1.1 การศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารประกอบไฮทอล

จากการทดลองศึกษาการ End-capping ปลายสายโซ่สารเคลือบพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไฮทอล ได้แก่ ไตรเมทิลอลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) (Trimethylol propane tris(3-mercaptopropionate, T3) และเพนตะอิริลไตรคอลลเตตราคิส (3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) (Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate), T4) ที่ปริมาณ 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง HTNR เมื่อได้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนตามต้องการนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบต่อไป ลักษณะของชิ้นตัวอย่างและผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 1 และตารางที่ 2



ก. ลักษณะแผ่นเหล็กภายหลังเคลือบผิว



ข. ลักษณะแผ่นเหล็กก่อนเคลือบผิว

รูปที่ 1 ลักษณะปรากฏของผิวเคลือบพอลิยูรีเทนที่ end capping ปลายสายโซ่ด้วยสารประกอบไฮทอล

จากรูปที่ 1 แสดงลักษณะปรากฏของผิวเคลือบพอลิยูรีเทนที่ใช้สารประกอบไทออลเป็นสาร end capping ปลายสายโซ่ โดยทำการแปรชนิดและปริมาณของสารประกอบไทออล เมื่อสังเกตด้วยตาพบว่าผิวเคลือบ รูปที่ 1(ก) มีความเงามากกว่าก่อนเคลือบรูปที่ 1(ข) การแปรชนิดและปริมาณไม่ส่งผลต่อความมันเงาที่ต่างกันเมื่อมองด้วยสายตา เมื่อสัมผัสที่ผิวหน้าของแผ่นเหล็กไม่ปรากฏการเหนียวติดหรือการหลุดล่อนของผิวเคลือบแต่อย่างใด แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยานาตทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลจนหมดเกิดเป็นพอลิยูรีเทนอย่างสมบูรณ์ ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 5 ทั้งนี้เพราะการมีหมู่ไฮดรอกซิลหลงเหลืออยู่ในระบบจะทำให้ผิวเคลือบมีความเหนียวติดเมื่อสัมผัส (Studer *et al.*, 2005) ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบ สรุปได้ดังตารางที่ 1

จากตารางที่ 1 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ end-capping ปลายสายโซ่ด้วยสารประกอบไทออล พบว่าผลการทดสอบวัดค่าความเงาของพอลิยูรีเทน 3 สูตร PUT302, PUT401 และ PUT402 มีค่าความเงาอยู่ในระดับที่ถือว่าเป็นฟิล์มด้าน ส่วน PUT301 มีค่าความเงามากที่สุด คือ 70/79 ซึ่งถือว่าเงามาก เมื่อวัดความแข็งด้วยดินสอพพบว่า PUT402 มีความแข็งมากที่สุดคือ แข็งเท่ากับดินสอเบอร์ H รองลงมาคือ PUT301 และ PUT401 แข็งเท่ากับดินสอเบอร์ B ส่วน PUT302 มีความนิ่มมากที่สุด คือ นิ่มเท่ากับดินสอเบอร์ 3B ทั้งนี้เนื่องจาก PUT402 จะใช้ไทออลชนิดที่มี 4 หมู่ฟังก์ชัน ที่ปริมาณ 2 % โดยน้ำหนักของยาง HTNR ดังนั้นจึงมีหมู่ฟังก์ชันมากที่สุดทำให้เกิดการเชื่อมโยงโครงข่ายได้มากพอลิยูรีเทนจึงมีความแข็งมากโดยจะสวนทางกับสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทกเพราะถ้าพอลิยูรีเทนยิ่งแข็งมากก็จะทนต่อแรงกระแทกได้นั้นคือ PUT301 และ PUT302 ทนต่อแรงกระแทกที่ระยะ 15 เซนติเมตรซึ่งมากกว่า PUT401 และ PUT402 เช่นเดียวกับผลการทดสอบความทนทานต่อรอยขีดข่วนพบว่า PUT301, PUT302 และ PUT401 ทนทานต่อรอยขีดข่วนดีเยี่ยมขณะที่ PUT402 ทนทานต่อรอยขีดข่วนในระดับพอใช้นั่นเอง

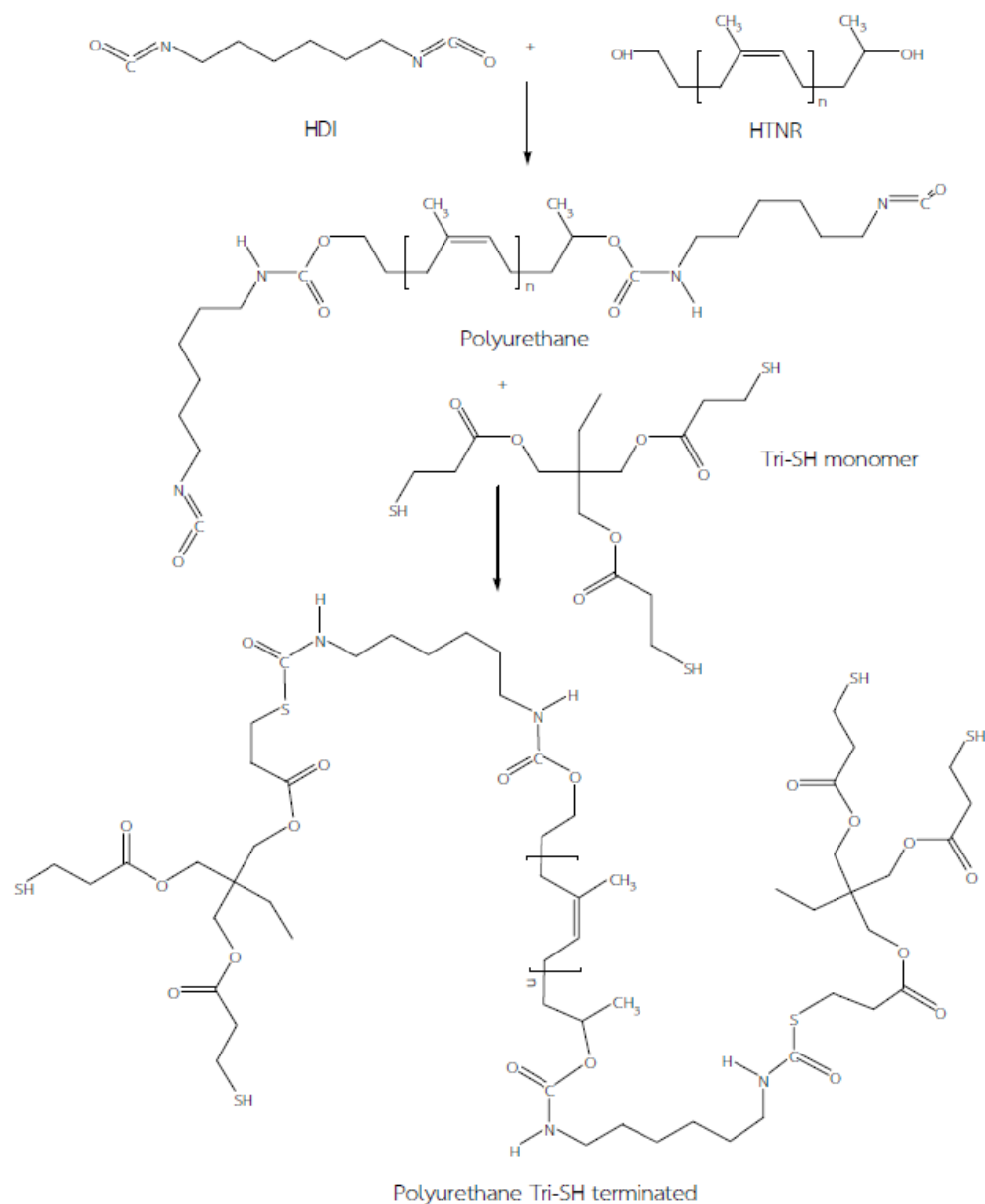
การทดสอบสมบัติด้านการยึดติดพบว่าทุกสูตรมีสมบัติด้านการยึดติดดีเยี่ยมโดยไม่มีการหลุดลอกของชั้นทดสอบเลย แสดงให้เห็นว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมได้มีการยึดเกาะที่ผิวหน้าเหล็กดีมาก ผลการทดสอบสมบัติด้านการดัดโค้งพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีความอ่อนตัวที่การทดสอบดัดโค้งที่แกนทรงกระบอกเล็กที่สุดขนาด 2 มิลลิเมตรได้อย่างดีเยี่ยมซึ่งเป็นผลจากโครงสร้างความยืดหยุ่นของยางธรรมชาติพอลิออลและอะลิฟาติกไดไอโซไซยานาต การเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายของโมเลกุลไม่ส่งผลต่อสมบัติด้านความอ่อนตัวของสารเคลือบแต่อย่างใด ผลการทดสอบความทนต่อการขีดถูพบว่าเมื่อใช้ผ้าคัดตอนชุบเอทานอลขัดพื้นผิวพอลิยูรีเทนพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรไม่ทนต่อการขัดถูดังนั้นการใช้สารประกอบไทออลเพียงอย่างเดียวไม่สามารถทำให้พอลิยูรีเทนทนทานต่อการขัดถูได้

ตารางที่ 1 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ End-capping ปลายสายโซ่ด้วยสารประกอบไทออล

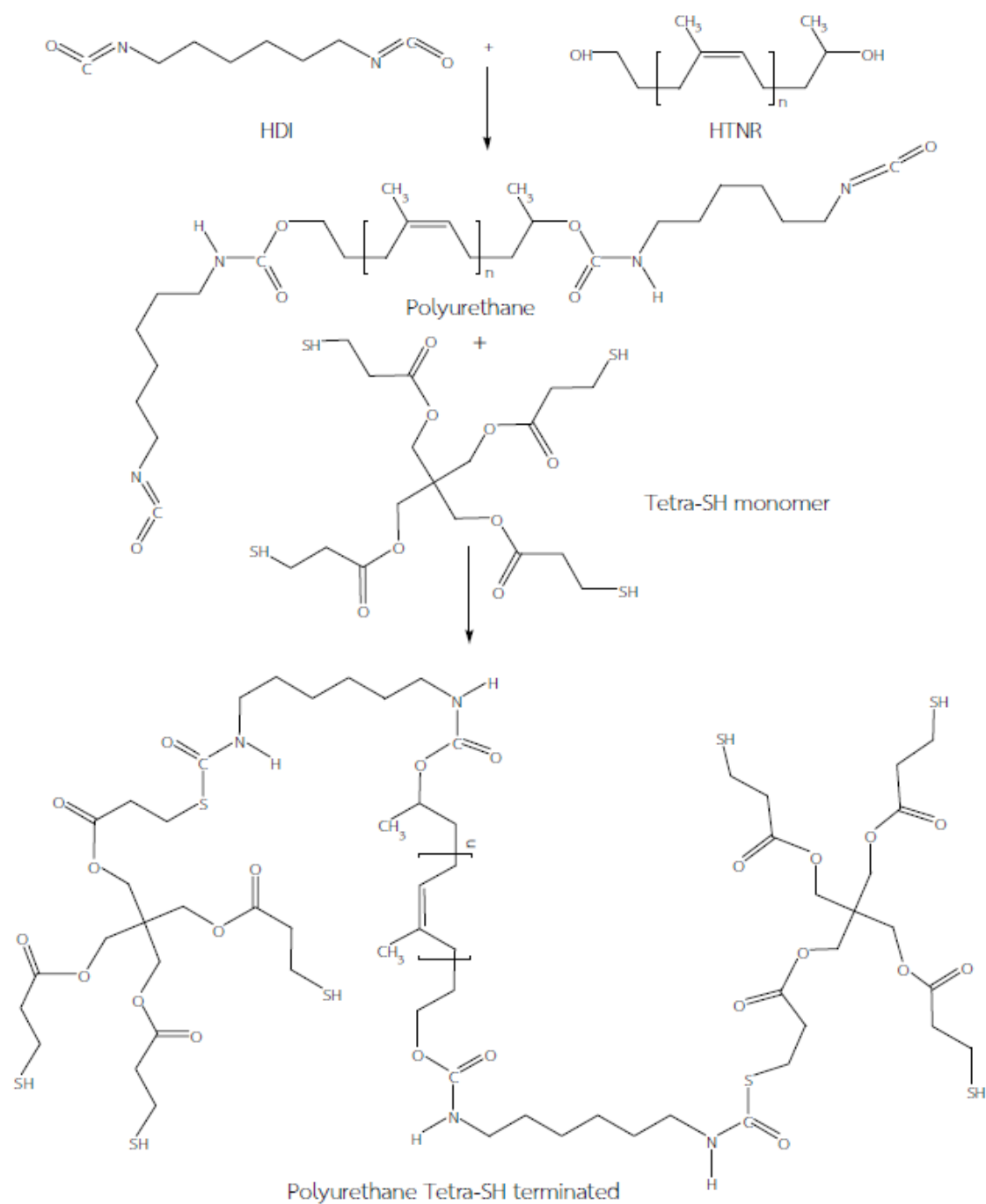
Checking item (บนแผ่นเหล็กบาง)	PU2.00/1.00	PUT301	PUT302	PUT401	PUT402
Film thickness (micron)	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Gloss (20°/60°)	36/76 (ด้าน)	70/79	48/69 (ด้าน)	21/59 (ด้าน)	29/53 (ด้าน)
Hardness (Pencil, 1kg marked broken)	3H	B	3B	B	H
Adhesion (cross cut test, 1mm.)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Scratch adhesion(1kg)	good	excellent	excellent	excellent	fair
Impact test (500 g, cm)	>50	15	15	10	10
Bending (2mm)	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
99 % Ethanol rubbing (100 times)	fair	No (20 times)	No (15 times)	No (5 times)	No (10 times)
Chemical resistance (sport test, 48 hr.)					
5% H ₂ SO ₄	poor	good	good	excellent	good
5% NaOH	fair	poor	poor	poor	poor
Distilled water	No(10 times)	fair	fair	fair	fair
Ageing (100°C, 22hr.)					
Appearance	เหลือด้าน	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ
Cross cut test	88/100	99/100	100/100	100/100	100/100

ผลการทดสอบความทนทานต่อกรด ค้าง และน้ำพบว่า PUT401 ทนต่อกรดได้อย่างดีเยี่ยมเนื่องจากฟิล์มไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงหลังการทดสอบส่วนพอลิยูรีเทนสูตรอื่นให้ค่าการทดสอบที่ดี มีเพียงความเงาที่ลดลงเท่านั้นสมบัติการยึดติดยังคงเท่าเดิม ผลการทดสอบความทนค้ำพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรสามารถทนค้ำได้ในระดับแยะ คือ ผิวฟิล์มเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีเหลืองและการยึดติดลดลง เมื่อทดสอบความทนน้ำพบว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้เพนตะอีริลไตรคอล เตตราคิส (3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) ในปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง จะทนน้ำได้น้อยที่สุดเนื่องจากฟิล์มจะดำ มีสีขาวขีด การยึดติดลดลงเนื่องจากเกิดการไฮโดรไลซิสของฟิล์มพอลิยูรีเทนนั่นเอง เมื่อทำการทดสอบสมบัติการบ่มเร่งพบว่าฟิล์มพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีการเปลี่ยนสีโดยความเงายังคงเท่าเดิม เมื่อทดสอบสมบัติการยึดติดหลังการบ่มเร่งด้วยวิธีการกรีดเป็นตาราง พบว่ามีเพียง PUT301 เท่านั้นที่ขึ้นตัวอย่างหลุดออกมา 1 ช่อง แสดงให้เห็นว่า หลังการใช้สารประกอบไทออล end capping ปลายสายโซ่ทำให้สมบัติโดยรวมของพอลิยูรีเทนดีขึ้น โดยเฉพาะสมบัติการยึดติดหลังการบ่มเร่ง

เมื่อพิจารณาจากสมบัติโดยรวมทั้งหมดพบว่าการใช้ไตรเมทิลออลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HTNR จะให้สมบัติโดยรวมที่ดีที่สุด ปฏิบัติการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออลแสดงดังรูปที่ 2 และ 3



รูปที่ 2 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออลชนิด ไตรเมทิลอลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่



เมื่อ	HDI	=	Hexamethylene diisocyanate
	HTNR	=	Hydroxyl terminated natural rubber
	Tetra-SH	=	Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)

รูปที่ 3 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออลชนิดเพนเตอริทไรโตรอล เตตราคิส (3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 4 หมู่

3.5.1.2 การศึกษาผลของชนิดและปริมาณของสารประกอบอะคริเลต

จากการทดลอง End-capping ปลายสายโซ่สารเคลือบพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลต ได้แก่ 1,6-เฮกซะเมทิลีน ไดอะคริเลต (1,6-Hexamethylene diacrylate, A2) กับ เพนตะอิตรีล ไตรอะคริเลต (Pentaerythritol triacrylate, A3) ที่ปริมาณ 1 และ 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของยาง HTNR เมื่อได้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนตามต้องการนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบต่อไป ลักษณะของชิ้นตัวอย่างและผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4 และตารางที่ 2



รูปที่ 4 ลักษณะปรากฏของผิวเคลือบพอลิยูรีเทนที่ end capping ปลายสายโซ่ด้วยสารประกอบอะคริเลต

จากลักษณะปรากฏของผิวสารเคลือบในรูปที่ 4 เมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษา end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไฮทอล จากการสังเกตด้วยตาพบว่าการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลตจะทำให้ ความมันเงาของสารเคลือบลดลง สีสารเคลือบเหลืองมากขึ้น แต่เมื่อนำไปทดสอบสมบัติของสารเคลือบด้วยเครื่องวัดความเงาที่ผิวกลับพบว่าความมันเงาจะมากขึ้นกว่าการใช้สารประกอบไฮทอล ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบพอลิยูรีเทนแสดงในตารางที่ 2

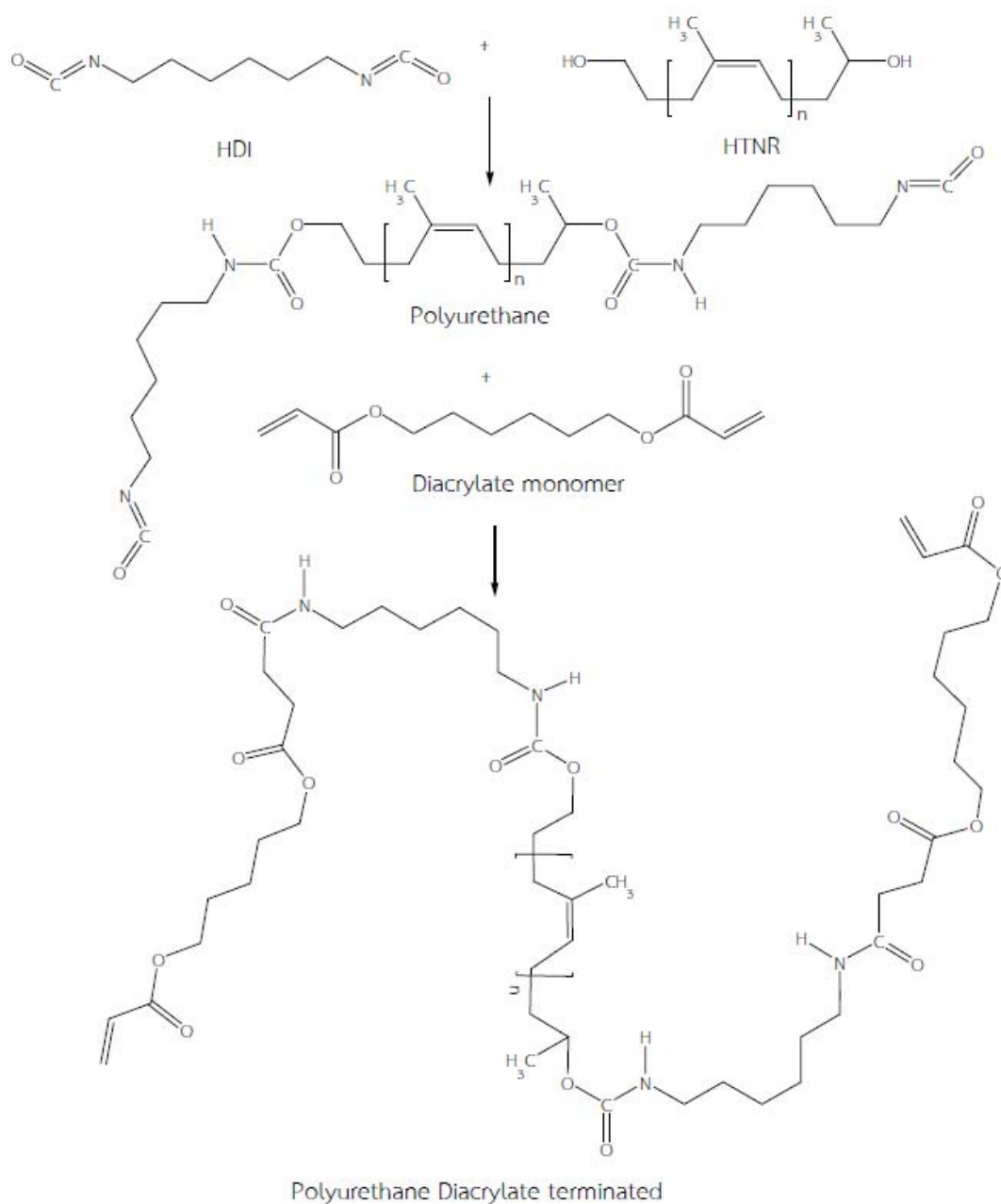
ตารางที่ 2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ End-capping ปลายสายโซ่ด้วยสารประกอบอะคริเลต

Checking item (บนแผ่นหลักบาง)	PU2.00/1.00	PUA201	PUA202	PUA301	PUA302
Film thickness (micron)	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Gloss (20°/60°)	36/76 (ด้าน)	50/66 (ด้าน)	80/95	77/83	81/93
Hardness (Pencil, 1kg marked broken)	3H	B	2B	HB	B
Adhesion (cross cut test, 1mm.)	100/100	99/100	100/100	100/100	100/100
Scratch adhesion(1kg)	good	fair	fair	good	excellent
Impact test (500 g, cm)	>50	Pass	Pass	Pass	Pass
Bending (2mm)	Pass	15	30	20	15
99 % Ethanol rubbing (100 times)	fair	No (20 times)	No(20 times)	No(20 times)	No(20 times)
Chemical resistance (sport test, 48 hr.)					
5% H ₂ SO ₄	poor	fair-poor	excellent	excellent	excellent
5% NaOH	fair	excellent	excellent	excellent	excellent
Distilled water	No(10 times)	excellent	excellent	excellent	excellent
Ageing (100°C, 22hr.)					
Appearance	เหลือด้าน	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ	ด้านเหลือ
Cross cut test	88/100	99/100	100/100	100/100	100/100

จากตารางที่ 2 แสดงผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่มีการ end capping ปลายสายโวลด้วยสารประกอบอะคริเลตเพื่อให้เกิดการเชื่อมโยงด้วยแสงยูวี พบว่า PUA302 และ PUA202 มีความเงาเท่า ๆ กัน โดยมีค่าความเงามากที่สุด คือ 81/93 และ 80/95 (มุม 20/60 องศา) รองลงมาคือ PUA301 (77/83) และ PUA201 มีความเงาต่ำที่สุด คือ 50/66 ผิวฟิล์มจึงมีความด้าน เมื่อวัดความแข็งของฟิล์มพบว่า PUA301 มีความแข็งมากที่สุด (HB) รองลงมา คือ PUA302 และ PUA201 มีความแข็งในระดับ B และ PUA202 มีความแข็งน้อยที่สุด ทั้งนี้เป็นผลมาจากจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่ใช้เมื่อมีจำนวนหมู่ฟังก์ชันมากจะทำให้ความสามารถในการเชื่อมโยงเกิดได้มาก PUA ที่มีหมู่ฟังก์ชันเท่ากับ 3 จึงมีความแข็งมากตามไปด้วยสอดคล้องกับผลการทดสอบความทนทานต่อรอยขีดข่วน PUA302 ทนต่อการขีดข่วนในระดับดีเยี่ยมที่สุด ผลของการทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก พบว่า PUA ที่มีหมู่ฟังก์ชันเท่ากับ 2 สามารถทนต่อแรงกระแทกในระยะที่มากกว่า PUA ที่มีหมู่ฟังก์ชันเท่ากับ 3 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณหมู่ฟังก์ชันมากทำให้เกิดการเชื่อมโยงได้สูงแต่ความยืดหยุ่นของสายโซ่ก็จะลดลงซึ่งสารประกอบอะคริเลตมีความเป็นพลาสติกหากเกิดการเชื่อมโยงโครงสร้างมากจะมีความแข็งสูงขณะเดียวกันก็เปราะ ซึ่งแตกต่างจากสารประกอบไทออลที่มีความเป็นอีลาสติคสูงการเชื่อมโยงโครงสร้างยิ่งมากก็ให้สมบัติที่ดีขึ้น ดังนั้น PUA ที่มีหมู่ฟังก์ชันเท่ากับ 2 ทนต่อแรงกระแทกได้ดีกว่า ผลการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการยืดติด พบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีการยืดติดที่ดีเยี่ยม ผลการทดสอบสมบัติการตัดโค้ง พบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรทนทานต่อการตัดโค้งได้ดีเยี่ยม ผลการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการขัดถูพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรทนต่อการขัดถูในระดับเดียวกันคือ ที่การขัดจำนวน 20 รอบ

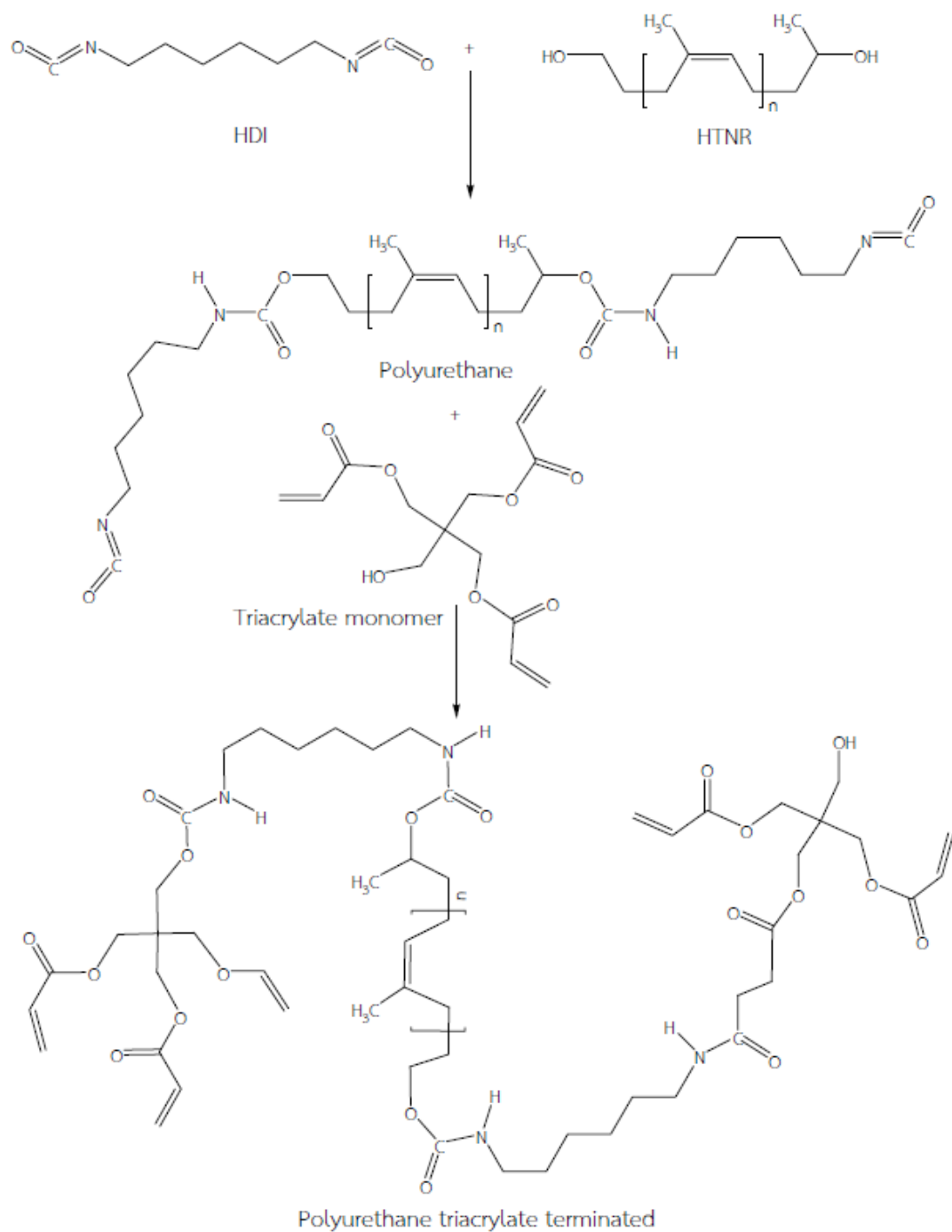
เมื่อทดสอบสมบัติความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรด ต่าง และน้ำ พบว่า PUA201 มีความทนทานต่อกรดได้น้อยที่สุด คือ แผ่นฟิล์มมีความเงาลดลงและการยืดติดลดลงเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากการมีปริมาณการเชื่อมโยงของสายโซ่พอลิยูรีเทนเกิดขึ้นน้อยกว่าสูตรอื่นๆ ดังนั้นจึงทำให้มีความแข็งแรงของโครงสร้างน้อยกว่าจึงทนต่อการกัดกร่อนของกรดได้น้อยกว่าด้วย ขณะที่สูตรอื่นๆ สามารถทนต่อการกัดกร่อนของต่าง และน้ำได้ดีเยี่ยมโดยฟิล์มไม่เกิดความเสียหาย เมื่อนำชิ้นตัวอย่างมาทดสอบสมบัติภายหลังการบ่มเร่งพบว่า ลักษณะปรากฏของพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีการเปลี่ยนแปลงของของผิวฟิล์มเกิดขึ้น คือ สีของฟิล์มเหลืองขึ้นแต่มีการยืดติดเท่าเดิม เมื่อพิจารณาผลของปริมาณของการใช้สารประกอบอะคริเลต พบว่า ปริมาณการใช้มีผลต่อสมบัติโดยรวมของพอลิยูรีเทน กล่าวคือ หากใช้ปริมาณ 2 เปอร์เซนต์จะทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติด้านความเงาและความทนทานต่อสารเคมีที่ดี แต่สมบัติอื่นๆ เช่นความทนทานต่อแรงกระแทกจะลดลง เนื่องจากอะคริเลตเป็นสารประกอบที่มีสมบัติแข็งเปราะดังนั้นหากใช้ปริมาณมากจะทำให้พอลิยูรีเทนไม่ทนต่อแรงกระแทก ดังนั้นสรุปในภาพรวมพอลิยูรีเทนที่เชื่อมโยงด้วยแสงยูวีโดยใช้เพนตะอีริลไตรโคออลไตรอะคริเลตปริมาณ 1

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HTNR จะมีสมบัติโดยรวมของสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่ดีที่สุด ปฏิบัติการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลตแสดงดังรูปที่ 5 และ 6



เมื่อ	HDI	=	Hexamethylene diisocyanate
	HTNR	=	Hydroxyl terminated natural rubber
	di-acrylate	=	1,6-hexamethylene diacrylate

รูปที่ 5 ปฏิบัติการที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลต ชนิด 1,6-เฮกซะเมทิลีน ไดอะคริเลต ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่

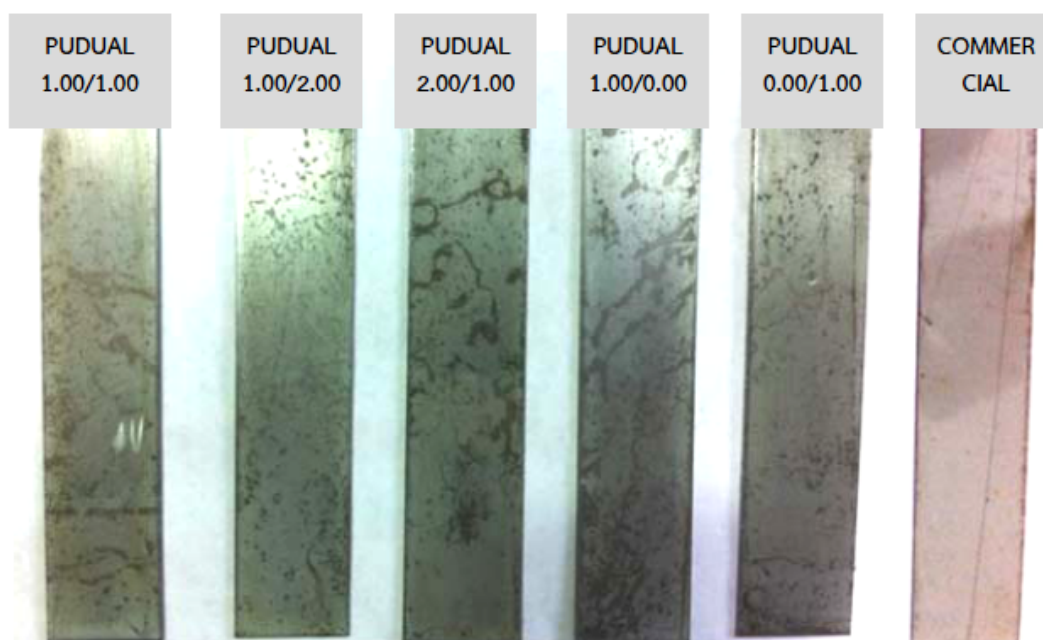


เมื่อ	HDI	=	Hexamethylene diisocyanate
	HTNR	=	Hydroxyl terminated natural rubber
	Tri-acrylate	=	Pentaerythritol triacrylate

รูปที่ 6 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอะคริเลต ชนิดเพนตะอีทรีลไดรตอลเตรตระอะคริเลต ที่มีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่

3.5.1.3 การศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างสารประกอบไทออลกับสารประกอบอะคริเลตเพื่อเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทนที่เชื่อมขวางแบบ Dual-Cure

การทดลองนี้เตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่อัตราส่วน HDI/HTNR เท่ากับ 2.00/1.00 ซึ่งสามารถวัดค่าในซ์แบบ Dual-cure กล่าวคือ ใช้ความร้อนร่วมกับแสงยูวี เพื่อลดขั้นตอนการเซตตัวของสารเคลือบบนพื้นผิว โดยใช้สารประกอบไทออลร่วมกับสารประกอบอะคริเลต ซึ่งเป็นระบบที่มีข้อได้เปรียบมากกว่าการวัดค่าในซ์โดยใช้สารประกอบไทออลที่วัดค่าในซ์ได้ช้า และการวัดค่าในซ์โดยใช้สารประกอบอะคริเลตที่แม้ว่าจะวัดค่าในซ์ได้เร็วแต่จะให้สมบัติความแข็งแรงของสารเคลือบด้อยลง นอกจากนี้การวัดค่าในซ์แบบ Dual-cure สามารถลดปรากฏการณ์การยับยั้งปฏิกิริยาของออกซิเจนได้ดีกว่าการใช้สารประกอบอะคริเลตเพียงอย่างเดียว โดยจากจากผลการศึกษาในหัวข้อที่ 3.5.1.1-3.5.1.2 จะใช้สารประกอบไทออล คือ ไตรเมทิลอลอลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรไพโอเนต) เป็นสาร end capping ปลายสายโซ่ร่วมกับสารประกอบอะคริเลต คือ เพนตะอีริลไดรตอลไดรอะคริเลต โดยแปรปริมาณของสารประกอบไทออลต่อสารประกอบอะคริเลตที่ 1.00/0.00, 0.00/1.00, 1.00/1.00, 1.00/2.00 และ 2.00/1.00 โดยโมล และทำการทดลองเปรียบเทียบกับพอลิยูรีเทนทางการค้าพบว่าลักษณะปรากฏของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 7 และผลการทดสอบสมบัติแสดงในตารางที่ 3



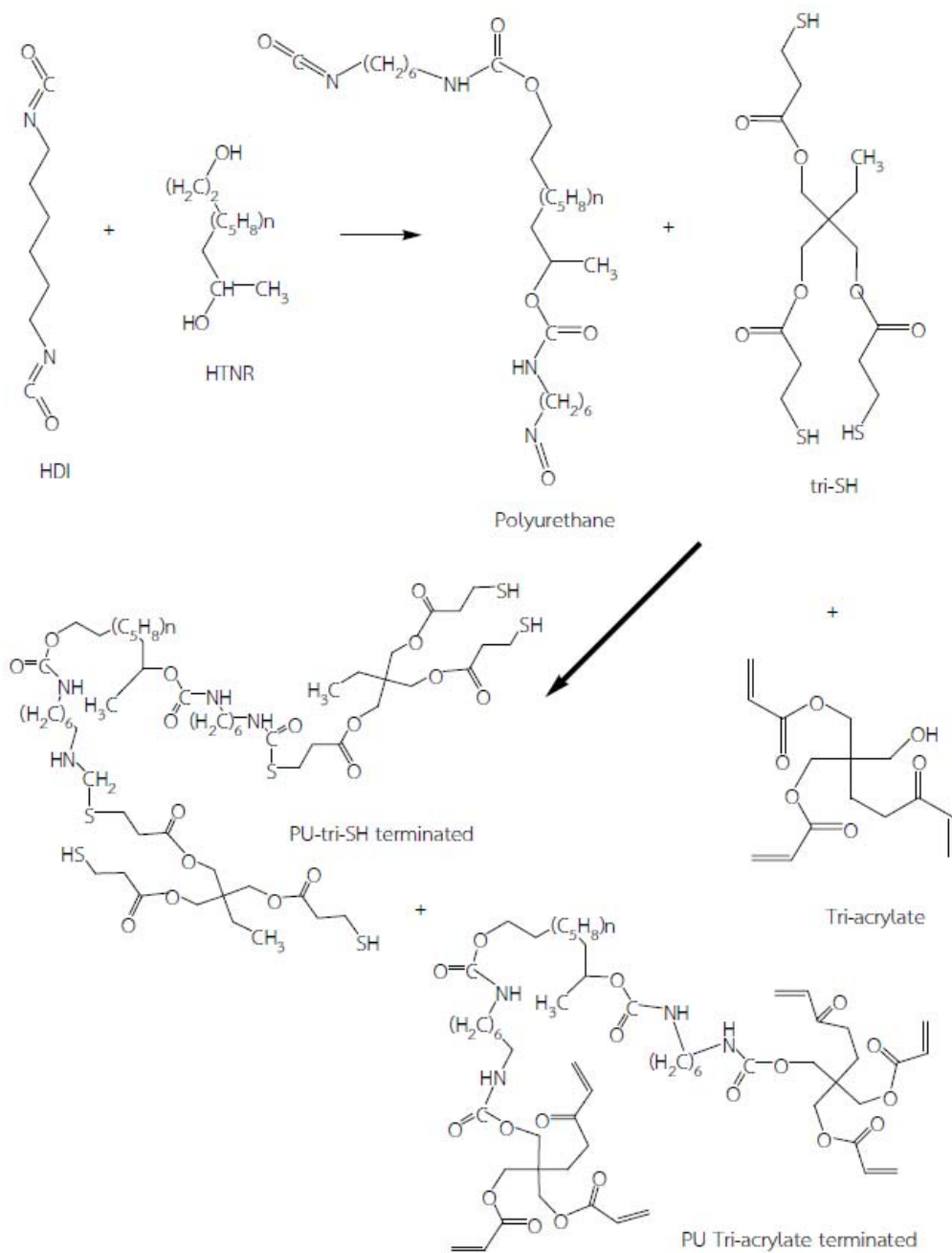
รูปที่ 7 ลักษณะปรากฏของผิวเคลือบพอลิยูรีเทนที่เชื่อมโยงด้วยความร้อนและแสงยูวีเปรียบเทียบกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า

ตารางที่ 3 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและทางกายภาพของสารเคลือบพอลิยูรีเทนแบบ Dual-Cure เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างสารประกอบไทออลกับสารประกอบอะคริเลตต่อสมบัติของสารเคลือบพอลิยูรีเทน

Checking item (บนแผ่นเหล็ก)	PU DUAL Thiol/Acrylate					Commercial grade
	0.00/1.00	1.00/0.00	1.00/1.00	1.00/2.00	2.00/1.00	
Film thickness (micron)	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50	≤ 50
Gloss (20°/60°)	74/97	70/79	85/98	25/63 (ด้าน)	85/100	84/99
Hardness (Pencil, 1kg marked broken)	HB	B	H	H	H	H
Adhesion (cross cut test, 1mm.)	89/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Scratch adhesion (1kg)	poor	Poor	fair-poor	fair	good	excellent
Impact test(500 g, cm)	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	>50
99 % Ethanol rubbing (100 times)	OK	OK (แต่เห็นรอยป็น)	OK (แต่เห็นรอยป็น)	OK (แต่เห็นรอยป็น)	OK (แต่เห็นรอยป็น)	OK
Bending (2mm)	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass
Erichsen (mm)	> 7.00	> 7.00	> 7.00	> 7.00	> 7.00	>7.00
Chemical resistance (spot test, 48 hr.)						
5% H ₂ SO ₄	good	good	excellent	excellent	excellent	excellent
5% NaOH	fair	fair	good-fair	good-fair	fair	excellent
Distilled water	good-fair	good-fair	excellent	excellent	excellent	excellent
Ageing (100°C, 22 hr.)						
Appearance	เหลืองด้าน	เหลืองด้าน	เหลืองด้าน	เหลืองด้าน	เหลืองด้าน	เหลืองด้าน
Cross cut test	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	94/100

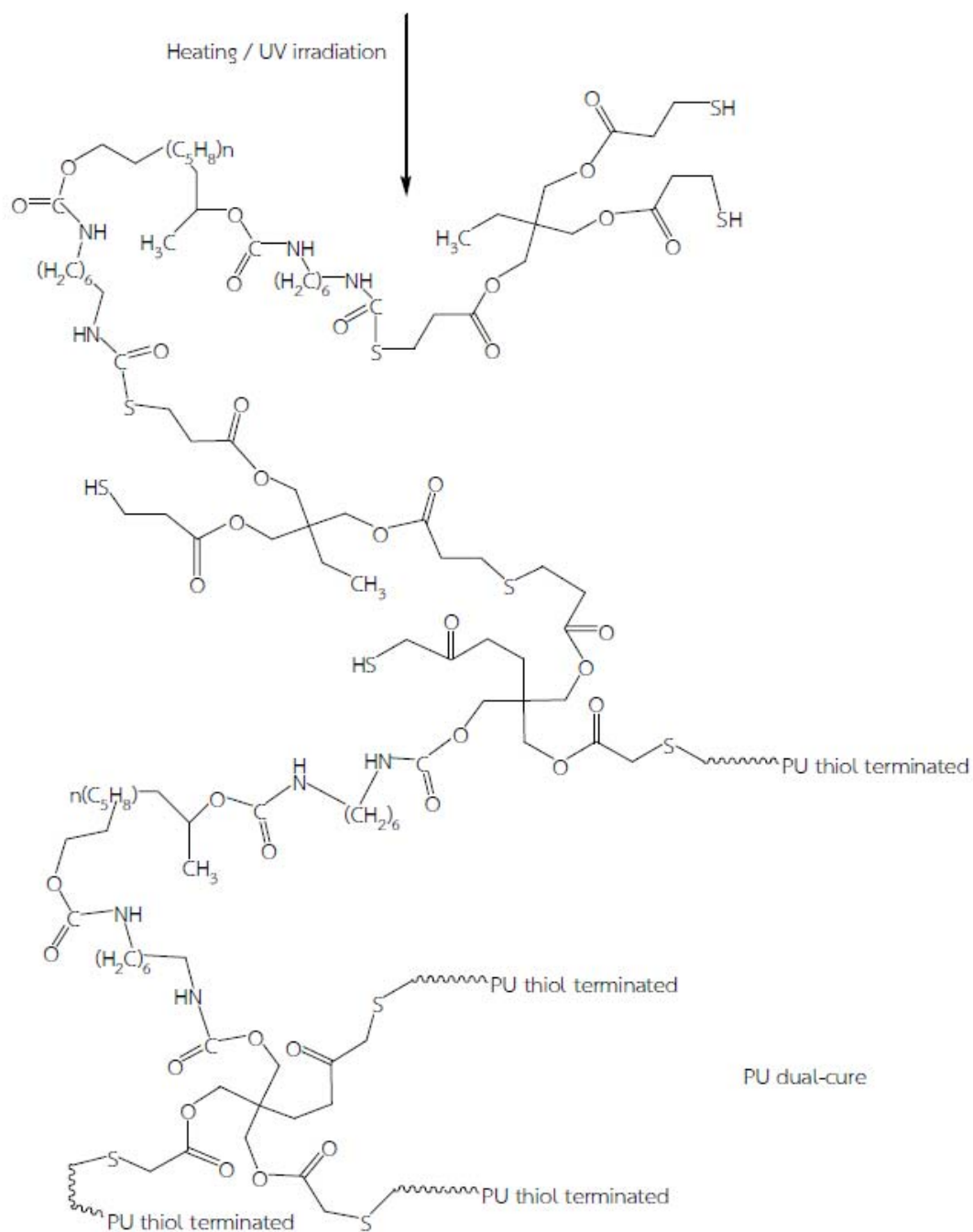
จากรูปที่ 7 จะเห็นได้ว่าสารเคลือบมีความเงาใกล้เคียงกันและเงาเทียบเคียงกับสารเคลือบพอลิยูรีเทนทางการค้า อย่างไรก็ตามสีของสารเคลือบจะแตกต่างกันอย่างชัดเจน โดยสารเคลือบที่เตรียมขึ้นในการทดลองจะมีสีเหลืองอ่อน ขณะที่ของทางการค้าจะออกสีอมชมพู ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลและสมบัติทางกายภาพในตารางที่ 3 พบว่าเมื่อวัดความเงาพอลิยูรีเทนสูตรทุกสูตรให้ PUDUAL1.00/1.00 และ PUDUAL2.00/1.00 ให้ค่าความเงาใกล้เคียงกับพอลิยูรีเทนทางการค้า รองลงมาคือ PUDUAL0.00/1.00 และ PUDUAL1.00/2.00 ให้ค่าความเงาต่ำที่สุด แสดงว่าอัตราส่วนการผสมที่ให้ปริมาณการใช้สารประกอบไฮดรอกไซด์เท่ากับหรือมากกว่าสารประกอบอะครีเลตจะทำให้สารเคลือบพอลิยูรีเทนมีความเงาได้มากกว่าการใช้อัตราส่วนของสารประกอบอะครีเลตมากกว่าไฮดรอกไซด์ ผลการทดสอบสมบัติด้านการยึดติด PUDUAL 1.00/1.00, PUDUAL1.00/2.00 และ PUDUAL2.00/1.00 ให้ค่าการยึดติดที่ดีเยี่ยมเนื่องจากผลของการเชื่อมโยงแบบ 2 ระบบทำให้พอลิยูรีเทนมีปริมาณการเชื่อมโยงที่สูงขึ้นจึงเกิดพันธะยูรีเทนมากจึงเกิดการยึดติดกับผิวเหล็กได้เป็นอย่างดี เช่นเดียวกับผลการทดสอบสมบัติความแข็งแรงพบว่า PUDUAL 1.00/1.00, PUDUAL1.00/2.00 และ PUDUAL2.00/1.00 มีความแข็งแรงในระดับสูง คือ เบอร์ H ขณะที่ PUDUAL 0.00/1.00, PUDUAL1.00/0.00 มีเท่ากับเบอร์ HB และ B ซึ่งต่ำกว่า ทั้งนี้เกิดจากความแข็งแรงที่ได้จากการเชื่อมโยงโครงสร้างที่มีทั้งจากไฮดรอกไซด์และอะครีเลต เมื่อทำการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการขีดข่วนก็พบว่า PUDUAL2.00/1.00 ให้สมบัติที่ดีที่สุด รองลงมาคือ PUDUAL1.00/2.00, 1.00/1.00 และ PUDUAL0.00/1.00 กับ PUDUAL1.00/0.00 ทนทานต่อการขีดข่วนในระดับน้อยที่สุด เมื่อทำการทดสอบสมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก พบว่าเมื่อผสมสารประกอบไฮดรอกไซด์กับอะครีเลตเข้าไปจะทำให้สมบัติด้านความทนทานต่อแรงกระแทกมีมาก กล่าวคืออยู่ในระดับสูงสุด (มากกว่า 50 เซนติเมตร) ซึ่งผ่านมาตรฐานอุตสาหกรรมสารเคลือบผิว ทั้งนี้เป็นผลมาจากการเชื่อมโยงโครงข่ายที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนที่มีทั้งแบบที่ใช้ไฮดรอกไซด์และแบบที่ใช้อะครีเลต ผลการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการขีดถูพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรไม่ทนต่อการขีดถูด้วยผ้าคัดตอนชุบเอทานอล ทั้งนี้เนื่องจากผลของความเป็นขี้ของเอทานอลเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์ ทำให้สามารถละลายผิวฟิล์มออกไปได้ ผลการทดสอบสมบัติความทนทานต่อการดัดโค้งแบบ bending test ซึ่งเป็นการดัดแบบทันทีทันใดและการดัดโค้งแบบ erichsen test ซึ่งเป็นการดัดโค้งแบบค่อยเป็นค่อยไปพบว่าพบว่าพอลิยูรีเทนทุกสูตรสามารถผ่านการทดสอบตามมาตรฐานอุตสาหกรรมได้โดยเป็นผลมาจากสมบัติความยืดหยุ่นของโครงสร้างยางธรรมชาติพอลิออลทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติด้านความยืดหยุ่นที่ดี เมื่อทดสอบสมบัติความทนทานต่อกรด ด่าง และน้ำ พบว่า PUDUAL 1.00/1.00, PUDUAL1.00/2.00 และ PUDUAL2.00/1.00 มีความทนกรด น้ำได้ดีเยี่ยม และสามารถทนด่างได้ในระดับดีถึงพอใช้ เมื่อทำการทดสอบสมบัติด้านการบ่มเร่งพบว่าลักษณะปรากฏของพอลิยูรีเทนทางการค้ามีสีเข้มขึ้นเล็กน้อยแต่มีการยึดติดที่ลดลง ขณะที่พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีการเปลี่ยนสีเป็นสีเหลือง แต่สมบัติด้านการยึดติดยังคงเท่าเดิม นั้นแสดงให้เห็นว่าพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากยางธรรมชาติพอลิออลสามารถให้สมบัติการยึดติดภายหลังการบ่มเร่งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสที่เวลา 22 ชั่วโมงได้ดีกว่าสารเคลือบพอลิยูรีเทนทางการค้า และเมื่อพิจารณาสมบัติโดยรวมของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้พบว่า PUDUAL2.00/1.00 ให้สมบัติโดยรวมที่เหมาะสมที่สุดและมีสมบัติพอจะเทียบเคียงกับสารเคลือบทางการค้าได้

ปฏิกิริยาการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนแบบใช้สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันไทออลและอะคริเลตแสดงดังรูปที่ 8



เมื่อ	HDI	=	Hexamethylene diisocyanate
	HTNR	=	Hydroxyl terminated natural rubber
	Tri-SH	=	Trimethylol propane tris(3-mercaptopropionate)
	Tri-acrylate	=	Pentaerythritol triacrylate

รูปที่ 8 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออลและสารประกอบอะคริเลตเพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์แบบ dual cure



รูปที่ 8 ปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ของการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออลและสารประกอบอะคริเลตเพื่อให้เกิดการวัลคาไนซ์แบบ dual cure (ต่อ)

3.6 สรุป (Conclusion)

การเตรียมสารเคลือบพอลิยูรีเทน โดยในการทดลองศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างไดไอโซไซยานเนตต่ออย่างธรรมชาติ น้ำหนักโมเลกุลต่ำที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิล พบว่าที่อัตราส่วนเท่ากับ 2.00/1.00 จะให้สมบัติของสารเคลือบ ได้แก่ สมบัติความแข็ง สมบัติความเงา สมบัติความทนทานต่อการขีดขีด สมบัติความทนทานต่อการขัดถู สมบัติความทนทานต่อแรงกระแทก สมบัติความทนทานต่อการหักงอ สมบัติความทนทานต่อรอยขีดข่วน ความทนกรด ด่าง น้ำ และความทนทานต่ออากาศร้อนดีกว่าที่อัตราส่วนอื่นๆ อย่างไรก็ตามสมบัติดังกล่าวยังคงต้องเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน การปรับปรุงสมบัติของสารเคลือบพอลิยูรีเทนให้ดีขึ้น โดยการศึกษาการ end capping ปลายสายโซ่พอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบไทออล สารประกอบอะคริเลต และการใช้สารประกอบทั้งสองชนิดร่วมกันพบว่าการใช้สารประกอบไทออลและอะคริเลตร่วมกันจะทำให้สารเคลือบสามารถวัลคาไนซ์ได้ทั้งความร้อนและแสงยูวี มีระยะเวลาการวัลคาไนซ์ที่เร็วขึ้น และไม่เกิดปัญหาการเกิดฟองอากาศ และการโค้งตัวของฟิล์มหลังการวัลคาไนซ์ด้วยความร้อน การใช้สารประกอบไทออลไตรเมทิลออลโพรเพน ทริส(3-เมอร์แคปโตโพรพิลไอออน) เป็นสาร end capping ปลายสายโซ่ร่วมกับสารประกอบอะคริเลตเพนตะอีรีล ไตรตอลเตตระอะคริเลต ในอัตราส่วน 2.00/1.00 โดยโมลจะทำให้ได้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติโดยรวมดีที่สุดและมีสมบัติพอจะเทียบเคียงกับสารเคลือบทางการค้าได้

3.7 คำขอบคุณ (Acknowledgements)

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนงบประมาณในการวิจัยครั้งนี้

3.8 เอกสารอ้างอิง (References)

- อรอุษา สรวารี. 2542. สารเคลือบผิว (สี วาร์นิช และแล็กเกอร์). พิมพ์ครั้งที่ 2. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ : 214.
- Burel, F., Oulyadi, H. and Bunel, C. 2000. Microstructural Characterization of Hydrogen Peroxide Initiated Hydroxytelechelic Polyisoprene, J. Polym. Anal. Charac., 6, 193-212.
- Decker, C., Xuan, H.L. and Nguyen Thi Viet, T. 1996. Photocrosslinking of Functionalized Rubber. III. Polymerization of Multifunctional Monomers in Epoxidized Natural Rubber, J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry, 34, 1771-1781.
- Ferrer, M., Babb, D. and Ryan, A.J. 2008. Characterization of Polyurethane Networks Based on Vegetable Derived Polyol, Polymer 49, 3279-3287.
- Gillier-Ritoit, S., Reyx, D., Campistron, I., Laguerre, A. and Singh, R.P. 2002. Telechelic *cis*-1,4-Oligoisoprenes through the Selective Oxidolysis of Epoxidized Monomer Units and Polyisoprenic Monomer Units in *cis*-1,4-Polyisoprenes, J. Appl. Polym. Sci., 87, 42-46.

- Hepburn, C. 1991. Polyurethane Elastomers. 2nd ed. Elsevier Applied Science, London: 21.
- Kaewjamjang, K. and Pattarachot, W. 2005. Preparation and Properties of Water-Soluble Polymer from Concentrated Latex, Presented at the 31st Congress on Science and Technology of Thailand. Bangkok.
- Kwanming, K., Klinpituksa, P. and Waehamad, W. 2007. Ultraviolet Curing of Acrylated Liquid Natural Rubber for Surface Coating Application, Presented at the 33rd Congress on Science and Technology of Thailand. Bangkok.
- Kébir, N., Campistron, I., Laguerre, A., Pilard, J.F., Bunel, C., Couvercelle, J.P. and Gondard, C. 2005. Use of Hydroxytelechelic *cis*-1,4-Polyisoprene (HTPI) in the Synthesis of Polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of Molecular Weight and Chemical Modification of HTPI on the Mechanical and Thermal Properties of Pus, Polymer 46, 6869-6877.
- Kébir, N., Morandi, G., Campistron, I., Laguerre, A. and Pilard, J.F. 2005. Synthesis of Well Defined Amino Telechelic *cis*-1,4-Oligoisoprenes from Carbonyl Telechelic Oligomers; First Studies of Their Potentialities as Polyurethane or Polyurea Materials Precursors, Polymer 46, 6844-6854.
- Phetphaisit, C.W. and Phinyocheep, P. 2008. ω -Carboxyl Functionalization of Liquid Natural Rubber and Its Application, Natural Rubber Research No. 3, The Thailand Research Fund (TRF), Bangkok.
- Phinyocheep, P. and Dounghong, S. 2000. Ultraviolet-Curable Liquid Natural Rubber, J. Appl. Polym. Sci., 78, 1478-1485.
- Phinyocheep, P., Phetphaisit, C.W., Derouet, D., Campistron, I. and Brosse, J.C. 2004. Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber, J. Appl. Polym. Sci., 95, 6-15.
- Saetung, A., Kaehin, L., Klinpituksa, P., Rungvichaniwat, A., Tulyapitak, T., Munleh, S., Campiston, I. and Pilard, J. F. 2012. Synthesis, Characteristic, and Properties of Waterborne Polyurethane Based on Natural Rubber, J. Appl. Polym. Sci., 124, 2741-2752.
- Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Pilard, J.F. and Fontaine, L. 2011a. One-Pot Synthesis of Natural Rubber-Based Telechelic *cis*-1,4-Polyisoprenes and Their Use To Prepare Block Copolymers by RAFT Polymerization, Macromole., 44, 784-794.
- Saetung, N., Campistron, I., Pascual, S., Soutif, J.C., Pilard, J.F. and Fontaine, L. 2011b. Synthesis of Natural Rubber-Based Telechelic *Cis*-1,4-Polyisoprenes and Their Use to Prepare Block Copolymers via RAFT Polymerization, Eur. Polym. J., 47, 1151-1159.
- Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campiston, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P. and Pilard, J. F. 2010. Controlled Degradation of Natural Rubber and Modification of the Obtained Telechelic

- Oligoisoprenes: Preliminary Study of Their Potentiality as Polyurethane Foam Precursors, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 1279-1289.
- Saetung, A., Rungvichaniwat, A., Campiston, I., Klinpituksa, P., Laguerre, A., Phinyocheep, P., Doutres, O. and Pilard, J. F. 2010. Preparation and Physico-Mechanical, Thermal and Acoustic Properties of Flexible Polyurethane Foams Based on Hydroxytelechelic Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 828-837.
- Sharma, V. and Kundu, P.P. 2008. Condensation Polymers from Natural Oils, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1199-1215.
- Studer, K., Decker, C., Beck, E. and Schwalm, R. 2005. Thermal and Photochemical Curing of Isocyanate and Acrylate Functionalized Oligomers, *Europ. Polym. J.*, 41, 157-167.
- Thongpin, C., Wongtimnoi, K., Kamolsawat, J. and Rotkasem, P. 2005. Feasibility Study of Binder Synthesis from Natural Rubber for Use in Making Running Tracks in Thailand, Presented at the 31st Congress on Science and Technology of Thailand. Bangkok.
- Woods, G. 1987. The ICI Polyurethane Book, ICI Polyurethane and John Wiley & Son, Netherlands: 1.
- Xuan, H.L. and Decker, C. 2003. Photocrosslinking of Acrylated Natural Rubber, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 31, 769-780.
- Yang, Z., Douglas, A., Charles, E., Pu, H., Yuan, J., Wan, D. And Liu, Y. 2008. Newly UV-curable polyurethane coatings prepared by multifunctional thiol- and ene-terminated polyurethane aqueous dispersions mixture : Preparation and characterizations, *Polymer* 50, 1717-1722.
- Yeganeh, H. and Hojati-Talemi, P. 2007. Preparation and Properties of Novel Biodegradable Polyurethane Networks Based on Castor Oil and Poly(ethylene glycol), *Polym. Degrad. Sta.*, 92, 480-489.