



รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การพัฒนาและ การใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติดัดแปร
เพื่อการผลิตพอลิยูรีเทน : สารเคลือบผิวและโฟม”
(RDG5450001)

โดย ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพศิษฐ์ และคณะ

รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการ “การพัฒนาและการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติตัดแปร
เพื่อการผลิตพอลิยูรีเทน : สารเคลือบผิวและโฟม”

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. ผศ.ดร.ช.วยากรณ์ เพ็ชฌัญญู | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 2. ดร.จุฑาทิพย์ นมะหุต | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 3. ดร.จรีรัตน์ รวมเจริญ | คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.สงขลานครินทร์ |
| 4. นางสาวราตรี บุญมี | คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร |
| 5. นายสาธิต โต๊ะอาหลิม | คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.สงขลานครินทร์ |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร

ชื่อโครงการ	การพัฒนาและการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติดัดแปรเพื่อการผลิตพอลิยูรีเทน :สารเคลือบผิวและโฟม
	The Development and Application of Modified Natural Rubber for Polyurethane Production: Coating and Foam

ชื่อหัวหน้าโครงการ หน่วยงานสังกัด และที่อยู่

ชื่อ-สกุล ผศ.ดร.ช.วयरกรณ์ เพ็ชฌัญไพศิษฏ์

หน่วยงาน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ที่อยู่ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

โทรศัพท์/โทรสาร (055) 963445 **E-mail:** chorwayakronp@gmail.com

ผู้ร่วมวิจัย : 1. ดร.จุฑาทิพย์ นมะหุด คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
2. ดร.จรีรัตน์ รวมเจริญ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.สงขลานครินทร์

ผู้ร่วมโครงการ : 3. นางสาวราตรี บุญมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
4. นายสาธิต ไช้สะอาด คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ม.สงขลานครินทร์

ระยะเวลาดำเนินการ 15 เดือน ตั้งแต่วันที่ 15 ตุลาคม 2553 ถึงวันที่ 14 มกราคม 2555
ขอขยายเวลาจนถึงวันที่ 30 กันยายน 2555

ปัญหาที่ทําวิจัยและความสำคัญ

จากข้อมูลความต้องการของตลาดพอลิยูรีเทนซึ่งมีความต้องการใช้โฟมเป็นจำนวนมาก และความต้องการของผู้ประกอบการจากอุตสาหกรรมน้ำยางขึ้นที่ที่ต้องการสารเคลือบผิวที่มีคุณภาพสูงจากยางธรรมชาติ ทำให้ผู้วิจัยซึ่งได้ศึกษาเรื่องยางดัดแปรร่วมกับสกว.มาแล้วหลายงานวิจัยไม่ว่าจะเป็น RDG4950122 ซึ่งได้เตรียมยางธรรมชาติเหลวฟอกซีไคซ์ และยางธรรมชาติเหลวพอลิออล RDG5050113 เป็นการต่อยอขน่ายางธรรมชาติเหลวฟอกซีไคซ์ไปทำปฏิกิริยากับพอลิไซลอคเซน ในการเตรียมสารเคลือบผิวแบบเทอร์โมเซต และสารเติมแต่งในสีน้ำมัน และ RDG5050106 เป็นการต่อยอขน่ายางธรรมชาติเหลวพอลิออลเป็นสารเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิแลกติก แอซิดซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชีวภาพ ซึ่งในงานวิจัยชุดนี้จะเป็นการประมวลความรู้ของยางดัดแปรทั้งยางธรรมชาติเหลวฟอกซีไคซ์-กรีฟ-พอลิไซลอคเซน และยางธรรมชาติเหลวพอลิออลเพื่อการประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบผิวที่มีคุณภาพสูงที่ด้านทนต่อสภาพะการใช้งานเป็นพิเศษไม่ว่าจะเป็นกรด เบส เกลือ รวมถึงการศึกษาการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติเหลวพอลิออลในการเตรียมโฟมโดยเฉพาะโฟมแข็ง งานวิจัยชิ้นนี้จะเป็นการใช้ยางธรรมชาติดัดแปรซึ่งเป็นวัสดุชีวภาพเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตพอลิยูรีเทน ชีวภาพ ซึ่งนอกจากจะให้ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังจะช่วยเพิ่มมูลค่าให้กับยางธรรมชาติของประเทศได้

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. ศึกษาการเตรียมและทดสอบการกัดกร่อนของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติดัดแปรสำหรับงานเหล็ก
2. ศึกษาการเตรียมโพลีพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเกร็งระหว่างยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออลกับไดไอโซไซยาเนต
3. ศึกษาการประยุกต์ใช้สารขยายสายโซ่ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออลในการเตรียมโพลีพอลิยูรีเทน

ผลการดำเนินงาน

1. การเตรียม และทดสอบการกัดกร่อนของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติดัดแปรสำหรับงานเหล็ก

สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ในงานวิจัยนี้เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวดัดแปร (HLNR) กับหมู่ไอโซไซยาเนตของสารไอโซไซยาเนตที่ต่างกัน 2 ชนิด คือ ไอโซไซยาเนตจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง (สีกระป๋อง A) เพื่อศึกษาผลของสิ่งรบกวนต่างๆ ในไอโซไซยาเนตต่อความสามารถในการฟอร์มฟิล์ม และสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ได้ เช่น สารเติมแต่งในสี และไอโซไซยาเนตเกรดการค้า (MDI) ที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก South City Petrochem Co. Ltd. ซึ่งเป็นพอลิเมอร์พอลิเมทิลีน พอลิฟีนิล พอลิไอโซไซยาเนต นอกจากนี้ยังใช้สารพอลิออลซึ่งได้จากสียพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง (สีกระป๋อง B) เพื่อดัดแปร (P-ET-PA และ P-T-PA) และยางธรรมชาติเหลว-กราฟ-พอลิซิลอกเซน (LENR-g-siloxane) เป็นสารผสมในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

1.1 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร และสีทางการค้า

ศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติเหลวดัดแปรลงในสีพอลิยูรีเทนทางการค้า โดยสนใจศึกษาผลกระทบของไอโซไซยาเนตที่มีการเติมสารตัวเติม โดยงานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติของสีพอลิยูรีเทนที่มีการเติมยางเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน 3 ค่า คือ ยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35), 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) และสารไดออลจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (สีกระป๋อง B) ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับไอโซไซยาเนตจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (สีกระป๋อง A)

จากผลการศึกษาพบว่า การเติมยางเหลวดัดแปร (HLNR) ลงไปในสีพอลิยูรีเทนทางการค้า ส่งผลให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มลดลง เมื่อเทียบกับฟิล์มสีที่เตรียมจากพอลิยูรีเทนทางการค้า และไม่ได้เติมยางดัดแปร (A1) โดยสูตรที่ใช้ HLNR 50 พบว่าให้ฟิล์มสีที่มีสมบัติเชิงกลดีกว่าสูตรที่ใช้ HLNR 35 และ HLNR 80

อัตราส่วนผสมที่ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุดคือ สีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A : สีพอลิยูรีเทนกระป๋อง B : HLNR 50 = 10 : 1.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก (A11) และ 10 : 1.5 : 1 โดยน้ำหนัก (A12) ฟิล์มสีที่ได้มีความแข็ง การยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut และแบบ Scratch-adhesion ความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความทนต่อสารเคมีในสภาวะกรดเท่ากับฟิล์มสีที่เตรียมจาก พอลิยูรีเทนทางการค้า (A1) มีสมบัติความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์ม แบบ Bending และความทนต่อสารเคมีในสภาวะเบสที่ต่ำกว่า แต่มีสมบัติด้านความทนแรงกระแทกของฟิล์มที่สูงกว่า

เมื่อทดสอบความทนต่อการกัดกร่อนพบว่าฟิล์มสีทั้ง 3 (A1, A11 และ A12) สามารถใช้งานในสภาวะหมอกเกลือ และการจุ่มแช่ในสารละลายกรด (pH 2 – pH 4) ที่ระยะเวลาต่างๆ ได้ดี

1.2 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร และไอโซไซยาเนตทางการค้า

(Millionate MR-200, MDI)

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวดัดแปรไฮดรอกซิลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน 3 ค่า คือ ยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35, 50 และ 80 สารไดออลจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง B (Polyol B) และเพ็ดดัดแปร (P-ET-PA และ P-T-PA) ในการทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตทางการค้า (Millionate MR-200 ซึ่งเป็นไอโซไซยาเนตที่มี 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI) ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก

และพอลิเมทิลีน พอลิฟีนิล พอลิโอไซโซไซยานเนต ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบ) นอกจากนี้ยังสนใจยางธรรมชาติ เหลว-กราฟ-พอลิไซลอกเซน (LENR-g-siloxane) ในการนำมาใช้แทนยางเหลวคัดแปรไฮดรอกซิล เพื่อศึกษาผลของพอลิไซลอกเซนต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่ได้รับ

จากผลการศึกษาพบว่าการใช้ยางเหลวคัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 ผสมร่วมกับ MDI และสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B ให้สมบัติเชิงกลดีกว่าการใช้ยางเหลวคัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 50 และ 80 และให้สมบัติเชิงกลในภาพรวมผ่านมาตรฐานการทดสอบสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ โดยมีความแข็งแรง และการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut ต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย โดยสูตรที่ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่ดี คือสูตร MDI : สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B : HLENR 35 = 0.75 : 0.25 : 1.25 โดยน้ำหนัก (M12), 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก (M13) และ 0.75 : 0.75 : 0.75 โดยน้ำหนัก (M17) อย่างไรก็ตามเมื่อนำสารเคลือบผิวดังกล่าวไปทดสอบความทนต่อการกัดกร่อน พบว่าไม่ทนต่อการใช้งานในสภาวะหมอกเกลือ และการจุ่มแช่ในสารละลายกรด (pH 2 – pH 4) และสารละลายเบส ((pH 10 – pH 12) ยกเว้นสารเคลือบผิว M13 ที่ทนต่อสารเคมีในสภาวะเบส (pH 10 – pH 12) เมื่อมีการจุ่มแช่เป็นระยะเวลานานๆ ได้ดี (ทดสอบเป็นระยะเวลา 5 เดือน)

เมื่อปรับเปลี่ยนสารพอลิออกไซด์จากสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B เป็นพีดีคัดแปร (P-ET-PA และ P-T-PA) พบว่าฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้ (M 22 และ M 23) มีสมบัติเชิงกลในภาพรวมผ่านมาตรฐานการทดสอบสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ โดยมีความแข็งแรงต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย อย่างไรก็ตามสารเคลือบผิวที่ได้ยังคงไม่ทนต่อการกัดกร่อนในสภาวะหมอกเกลือ และการจุ่มแช่ในสารละลายกรด และเบส

ปรับเปลี่ยนสารพอลิออกไซด์จาก HLENR 35 เป็น LENR-g-siloxane พบว่าการทำปฏิกิริยาร่วมกับ MDI และ P-T-PA (M 25) ให้สารเคลือบผิวที่ทนต่อการกัดกร่อนในสภาวะหมอกเกลือดีขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความต้านทานชั้นเคลือบ (Rp) ของสารเคลือบผิว M 25 มีค่าสูงสุด โดยมีค่าสูงกว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A และฟิล์มสีที่เตรียมจาก MDI สูตรอื่นๆ

2. การเตรียม และทดสอบโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติคัดแปร และสารขยายสายโซ่ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิออกไซด์

การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน แบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ตอน คือ

2.1 โฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLENR)

เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLENR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลแตกต่างกัน 3 ค่า ดังนี้ HLENR 35, HLENR 50 และ HLENR 80 ร่วมกับน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิออกไซด์ เป็นสารตั้งต้นประเภทพอลิออกไซด์ทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI (เกรดทางการค้า) สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานเนต และชนิดของยาง HLENR ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

จากการศึกษาพบว่าผลของตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม (สูตรโฟม PUR1 PUR2 และ PUR3) โดยโฟมสูตร PUR1 ซึ่งใช้ตัวเร่งกลุ่มออร์แกนิกไทน์ใช้เวลาในทุกขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา (cream time, rise time และ gel time) เร็วกว่าโฟมสูตร PUR3 ซึ่งใช้ตัวเร่งกลุ่มเอมีน และ PUR2 ซึ่งใช้ตัวเร่งร่วม

ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานเนตที่เพิ่มขึ้น (100, 110 และ 120) พบว่าเวลาการเกิดครีม การเกิดเจล การฟูตัว และการแห้งตัวของโฟมเพิ่มขึ้น และการใช้ยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน พบว่าเวลาการเกิดครีม การเกิดเจล และการฟูตัวของโฟมลดลงตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างโมเลกุลของยาง HLENR ที่เพิ่มขึ้น

เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ พบว่าความหนาแน่น และความแข็งแรงของ โฟมลดลงตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดโฟม และลักษณะเซลล์โฟมที่เตรียมจากยางดัดแปร กับพอลิออลทางการค้า พบว่าโฟมที่ใช้ยางดัดแปรใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าโฟมที่ใช้พอลิออลทางการค้า ทั้งเซลล์โฟมที่ได้มีขนาดใหญ่ และการกระจายของเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ

2.2 โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456)

เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนโดยใช้พอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอริก MDI ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานตเพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งกลุ่มเอมีน (PU1) ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นช้ากว่าโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งออร์แกโนทิน (PU2) และตัวเร่งร่วม (PU3) เนื่องจากตัวเร่งกลุ่มเอมีนทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการพ่นตัวที่เกิดจากหมู่ ไอโซไซยานต และน้ำ ขณะที่ตัวเร่งออร์แกโนทินเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล (gel reaction) หรือปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ OH ของพอลิออล และหมู่ NCO ของไอโซไซยานตทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์โฟมพอลิยูรีเทนได้เร็วขึ้น ผลการทดสอบสมบัติทางกายภาพและเชิงกล พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากตัวเร่งเตโกเอมีน (PU1) มีขนาดเซลล์โฟมใหญ่ จำนวนเซลล์โฟมน้อย แต่มีความหนาแน่นมาก ทำให้ค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดของโฟมสูงที่สุด ขณะที่ PU3 และ PU2 มีค่าลดลงตามลำดับ

พิจารณาค่าดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต พบว่า เมื่อค่าดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นจาก 100 เป็น 120 ช่วงเริ่มต้นของการผสม และการเกิดปฏิกิริยาในขั้นการเกิดคริม และการเกิดเจล ไม่แตกต่างกัน ในขณะที่เวลาการพ่น และการแห้งผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น

จากพฤติกรรมเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกล จึงเลือกใช้สูตรโฟม PU 3 ที่ใช้ตัวเร่งร่วมระหว่างไดบิวทิล-ทินไดลอเรต และTEGOAMIN 33 และดัชนีบ่งชี้ NCO เท่ากับ 110 ซึ่งให้เวลาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนเหมาะสมที่สุด และให้สมบัติเชิงกลใกล้เคียงกับสูตรโฟมที่ใช้ในอุตสาหกรรมเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง และเพื่อเป็นข้อมูลในการเตรียมโฟมสูตรต่อไป

2.3 โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) และยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR)

เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอริก MDI โดยศึกษาผลชนิดของยาง HLNR อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลทางการค้ากับยาง HLNR และปริมาณสารขยายโซ่ ต่อพฤติกรรมเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

ศึกษาพฤติกรรมเกิดโฟมของโฟมที่ใช้พอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 22, 35, 50 และ 80 (PUA1, PUB1, PUC1 และ PUD1) พบว่าโฟมทุกสูตรใช้เวลาในการเกิดคริม การพ่น และการเกิดเจล มากกว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU3) เมื่อเปรียบเทียบชนิดของยาง HLNR พบว่าเวลาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนลดลง ตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ HLNR ที่เพิ่มขึ้น

ศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยา สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ พบว่าโฟมทุกสูตรมีขนาดเซลล์โฟม ความแข็ง และความทนแรงอัดสูงกว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU3) ในขณะที่ค่าความหนาแน่นไม่ต่างกัน

เปรียบเทียบเวลาในการเกิดโฟมของสูตร PUA1, PUB1, PUC1 และ PUD1 กับเวลาที่ใช้สำหรับอุตสาหกรรมผลิตโฟม พบว่าสูตรโฟม PUA1, PUB1 และ PUC1 อยู่ในช่วงระยะเวลาของการเกิดพมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง จึงมีความเป็นไปได้ในการพัฒนาสู่การเตรียมโฟมในระดับอุตสาหกรรม

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมจากการผสมยาง HLNR 22, HLNR 35 และ HLNR 50 ที่สัดส่วน OH ของยาง HLNR ในช่วง 0.1 - 0.4 พบว่าค่าความหนาแน่น ความแข็งและความทนแรงอัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนหมู่ OH โดยมีค่าความหนาแน่นในช่วง 43 - 52 kg/m³ ความแข็งในช่วง 45 - 50 shore C และความทนแรงอัดในช่วง 169 - 318 kPa ขึ้น โดยเฉพาะโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมร่วมกับยาง HLNR 22 มีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเกณฑ์ของสมบัติสำหรับอุตสาหกรรมของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งพบว่าทุกสูตรผ่านเกณฑ์

2.4 ผลของปริมาณสารขยายโซ่ ต่อพฤติกรรมในการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR)

ศึกษาผลของปริมาณสารขยายโซ่ 1,4 BD ต่อพฤติกรรมในการเกิดโฟมที่เตรียมจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 35 และ HLNR 50 ดังนี้ 1, 3, และ 5 php พบว่าเวลาการเกิดครีมนั้นเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารขยายโซ่ และเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารขยายโซ่ ในขณะที่เวลาการเกิดเจล การฟูตัวและการแห้งผิว ลดลงตามปริมาณสารขยายโซ่ นอกจากนี้ยังพบว่าการฟูตัวของโฟมลดลง อย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมสารขยายโซ่เพียง 1 php แต่เมื่อเติมในปริมาณเพิ่มขึ้นการฟูตัวกลับเพิ่มขึ้น

เปรียบเทียบลักษณะเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 35 (PUB2) กับเซลล์โฟมที่เติมสารขยายโซ่ในปริมาณ 1, 3 และ 5 php (PUB2-1, PUB2-3 และ PUB2-5) จะเห็นได้ว่าเซลล์โฟมมีขนาดเล็กลง และมีจำนวนเซลล์ต่อพื้นที่เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเติมปริมาณสารขยายโซ่ถึง 5 php เซลล์โฟมกลับมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีการกระจายขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่ได้ โดยพบว่าการเติมสารขยายโซ่ส่งผลให้ขนาดเซลล์ โฟมลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ความหนาของผนังเซลล์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าสารขยายโซ่ที่เติมลงไป สามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ในระบบของสารผสมซึ่งช่วยทำให้ยาง HLNR ละลายเข้ากับพอลิออลทางการค้าได้ดียิ่งขึ้น ในขณะที่ค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัด พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารขยายโซ่ที่เพิ่มขึ้น โดยสูตรโฟมที่เติมสารขยายโซ่ปริมาณ 3 php ให้สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด

เมื่อเปรียบเทียบความเสถียรต่อความร้อนของโฟมสูตรที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU 3) กับโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมกับยาง HLNR (PUA และ PUC) พบว่าโฟมสูตร PUA และ PUC มีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าโฟมสูตร PU 3 โดยโฟมสูตร PUA 4 และ PUC 4 สามารถทนต่อความร้อนได้สูงกว่า PU 3 ประมาณ 20-30 องศาเซลเซียส

สรุปผลการวิจัย

1. การเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติดัดแปร

สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากยางธรรมชาติดัดแปรสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับงานเหล็กได้หลากหลายรูปแบบ เช่นการใช้งานเหล็กทั่วไปเพื่อป้องกันการเกิดสนิมของชิ้นงาน เหล็กที่ต้องสัมผัสกับไอเกลือ (ชิ้นงานเหล็กที่ตั้งอยู่ตามชายฝั่งทะเล) ชิ้นงานเหล็กที่ต้องสัมผัสกับสารละลายกรด-เบส โดยผลการทดสอบในงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการเคลือบผิวเพียงชั้นเดียว และไม่มีการปรับสภาพผิวของชิ้นงานเหล็กก่อนทำการเคลือบ โดยทำเพียงเช็คคราบน้ำมันที่เคลือบผิวชิ้นงานออก นอกจากนี้ยังพบว่าแม้ชิ้นงานมีสนิม เมื่อทำการเคลือบชิ้นงานนั้น สนิมก็ไม่เพิ่มขึ้น แม้ว่าจะเก็บชิ้นงานนั้นไว้ในระยะยาว (มากกว่า 1 ปี)

โดยสูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานทั่วไป ชิ้นงานมีสมบัติผ่านค่ามาตรฐานการทดสอบสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ยกเว้นความแข็งแรงที่ต่ำกว่าเล็กน้อย คือสูตร MDI : HLNR 35 : P-ET-PA (M22) และ MDI : HLNR 35 : P-T-PA (M23)

สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะที่มีไอกเลื่อ คือสูตรสีพอลิยูรีเทน กระจบอง A : สีพอลิยูรีเทนกระจบอง B (A1) สูตรสีพอลิยูรีเทน กระจบอง A : สีพอลิยูรีเทนกระจบอง B : HLNR 50 (A11, A12) และสูตร MDI : LENR-g-siloxane : P-T-PA (M25)

สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะกรด (pH 2 – pH 4) (ทำการทดสอบโดยการจุ่มแช่ เป็นเวลา 5 เดือน) คือสูตรสีพอลิยูรีเทน กระจบอง A : สีพอลิยูรีเทนกระจบอง B (A1) และสูตรสีพอลิยูรีเทน กระจบอง A : สีพอลิยูรีเทนกระจบอง B : HLNR 50 (A11, A12)

สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะเบส (pH 10 – pH 12) (ทำการทดสอบโดยการจุ่มแช่ เป็นเวลา 5 เดือน) คือสูตรสีพอลิยูรีเทน กระจบอง A : สีพอลิยูรีเทนกระจบอง B (A1) และสูตร MDI : HLNR 35 : สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (M13)

2. โฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติดัดแปร

แม้ว่าในวัตถุประสงค์หัวข้อโฟมพอลิยูรีเทนจะตั้งไว้ว่าต้องการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนทั้งชนิดยืดหยุ่น และแข็ง แต่จากผลการทดลองที่ได้ และจากข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิที่ต้องการให้ระบุโฟมเป้าหมาย เพื่อกำหนดเกณฑ์ในการวิเคราะห์ การศึกษาในส่วน โฟมจึงมุ่งประเด็นการทดสอบไปที่เกณฑ์โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งสำหรับอุตสาหกรรมแม่พิมพ์

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเตรียมได้จากพอลิออลผสม (Thamol-HL-456 และยาง HLNR) ทำปฏิกิริยากับ P-MDI โดยศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR อัตราส่วนระหว่าง HLNR และพอลิออลทางการค้าต่อพฤติกรรม การเกิดโฟม และสมบัติทางกายภาพเทียบกับโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และช่วงของค่าต่างๆ สำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง จากผลการศึกษาพบว่า โฟมสูตร PUA 1, PUB 1 และ PUC 1 ให้พฤติกรรมการเกิดโฟมในช่วงเวลาที่ เหมาะสมสำหรับการพัฒนาในระดับอุตสาหกรรม เมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียม จากการผสมยาง HLNR 22, HLNR 35 HLNR 50 และ HLNR 80 ที่สัดส่วน OH ของยาง HLNR ในช่วง 0.1 - 0.4 พบว่าค่า ความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนหมู่ OH โดยมีค่าความหนาแน่นในช่วง 43 - 52 kg/m³ ความแข็งในช่วง 45 - 50 shore C และความทนแรงอัดในช่วง 169 - 318 kPa จากข้อมูลเหล่านี้ พบว่าโฟมที่เตรียมจาก พอลิออลทางการค้าผสมร่วมกับยาง HLNR22, HLNR35 และ HLNR50 มีสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลอยู่ในช่วง สมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ขณะที่สมบัติต่าง ๆ ของสูตรโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 80 (PUD) มีค่าในช่วง สำหรับผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง แต่พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่และการกระจายขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอจึงไม่ เหมาะที่จะนำไปพัฒนาต่อ ดังนั้นโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 22 (PUA), HLNR 35 (PUB) และ HLNR50 (PUC) พบว่าทั้ง 3 สูตรมีศักยภาพที่จะพัฒนาการเตรียมโฟมในระดับอุตสาหกรรมได้ต่อไปในอนาคต

ข้อเสนอแนะที่คาดว่าจะควรวิจัยเพิ่มเติม และวิธีการต่อยอดสู่ภาคปฏิบัติจริง

ในส่วนของสารเคลือบผิว พบว่าสามารถใช้งานได้ดีโดยไม่ต้องมีสารรองพื้น ซึ่งมักมีส่วนผสมที่เป็นอันตราย สามารถใช้ได้ทั้งเป็นสีรองพื้น และตัวปิดทับผิวหน้า และในบางสูตรยังให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดีกว่าสีพอลิยูรีเทนที่ วางขายในท้องตลาด ในขณะที่การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ก็พบว่าให้ชิ้นงานที่มีสมบัติที่ดี ผ่านตามมาตรฐานโฟมพอลิ ยูรีเทนชนิดแข็งสำหรับอุตสาหกรรมแม่พิมพ์ อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ยังคงมีปัญหในเรื่องของต้นทุนของกระบวนการดัดแปร ยางธรรมชาติที่ยังสูงอยู่ เนื่องจากสารเคมีที่มีราคาแพง อย่างไรก็ตามผู้วิจัยคิดว่าหากสามารถหาทางใช้ประโยชน์ยาง ธรรมชาติดัดแปรได้สำหรับหลายๆ อุตสาหกรรม และหากผู้ประกอบการสนใจ ในการผลิตจริงเมื่อต้องใช้สารเป็นจำนวนมาก น่าจะสามารถหาสารเคมีที่มีราคาถูกกว่าที่ผู้วิจัยจัดซื้ออยู่ในตอนนี้ได้ ก็จะให้มีต้นทุนในการผลิตลดลง นอกจากนี้

คณะผู้วิจัยยังพยายามลดต้นทุนการใช้ยางดัดแปร โดยผสมร่วมกับสารอื่นที่มีต้นทุนที่ต่ำกว่า เช่น เพ็ดใช้แล้วดัดแปร หรือน้ำมันปาล์ม น้ำมันที่จากอุตสาหกรรมอาหารดัดแปร

การประชาสัมพันธ์

- นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในงาน Rubber Technology Expo วันที่ 8 – 10 มีนาคม 2555
- นำเสนอผลงานแบบบรรยาย และ Proceeding เรื่อง สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ในที่ประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 4 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ระหว่างวันที่ 12-13 มีนาคม 2555
- นำเสนอผลงานแบบบรรยาย และ Proceeding เรื่อง ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลต่อพฤติกรรมเกิดโฟมและสัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ในที่ประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์วิจัย ครั้งที่ 4 ณ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ระหว่างวันที่ 12-13 มีนาคม 2555
- นำเสนอผลงานในรูปแบบบรรยายในงานประชุมวิชาการยางพารา ครั้งที่ 4 วันที่ 23 – 24 มิถุนายน 2555

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรสำหรับประยุกต์ใช้ในงานด้านการเคลือบผิวชิ้นงานโลหะและโฟม ซึ่งพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สำหรับการเคลือบผิวโลหะเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกราฟพอลิไซลอคเซน (LENR-g-PDMS) พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลท (พีที) คัดแปร (P-ET-PA และ P-T-PA) และสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง B เป็นสารพอลิออล/พอลิแอซิด สียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง A และ MDI เกรดการค้า (Millionate MR-200) ซึ่งเป็นสารไอโซไซยานเนต ทดสอบสมบัติเชิงกลตามมาตรฐานอุตสาหกรรมรถยนต์ ได้แก่ ความหนา ความเงา ความแข็ง การยึดเกาะแบบ cross-cut และแบบ scratch-adhesion การทนต่อแรงกระแทก การทนต่อการดัดโค้งแบบ Erichsen และแบบ bending และ การทนต่อสารเคมี ทดสอบพฤติกรรมกรรมการกัดกร่อนของเหล็กกล้าที่เคลือบผิวด้วยการทดสอบไอเกลือ และการตรวจสอบด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเคมีคอลอิมพีแดนซ์ สเปกโตรสโกปี (EIS)

จากผลการทดลองพบว่าสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง A ทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) สูตรที่ดีที่สุดคือมีอัตราส่วน Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 เป็น 10 : 1.5 : 0.75 และ 10 : 1.5 : 1 โดยน้ำหนัก ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลตามมาตรฐานสารเคลือบผิวอุตสาหกรรมรถยนต์โดยภาพรวมดี เหมาะกับการใช้งานในสภาวะที่มีไอเกลือและสภาวะกรด ในขณะที่สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของ MDI ทางการค้า สียกระจบอง B/พีทีคัดแปร และยางธรรมชาติเหลวคัดแปร สูตรที่ดีที่สุด คือสูตร MDI : Polyol (B) : HLNR 35 เป็น 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะเบส

นอกจากนี้ จากข้อมูลของ DSC พบว่า ฟิล์มสีที่มียางธรรมชาติเหลวคัดแปร เป็นส่วนประกอบทนต่อการเปลี่ยนแปลงได้มากกว่าฟิล์มสีจากพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระจบอง (A1) และฟิล์มสีที่เตรียมจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง A ร่วมกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง B และยางธรรมชาติเหลวคัดแปรทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) ร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจบอง B และยางธรรมชาติเหลวคัดแปร

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเตรียมจากพอลิออลผสม (Thamol-HL-456 และยาง HLNR) ทำปฏิกิริยากับ P-MDI โดยศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR อัตราส่วนระหว่าง HLNR และพอลิออลทางการค้าต่อพฤติกรรมกรรมการเกิดโฟมและสมบัติทางกายภาพเทียบกับโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และค่ามาตรฐานในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง จากผลการศึกษาพบว่า PUA1 และ PUB1 มีพฤติกรรมกรรมการเกิดโฟมเหมาะสมที่สุด ลักษณะของเซลล์โฟมและสมบัติทางกายภาพเหมาะกับการประยุกต์ใช้เป็นโฟมแข็งพอลิยูรีเทน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมจากการผสมยาง HLNR 22, HLNR 35 HLNR 50 และ HLNR 80 ที่สัดส่วน OH ของยาง HLNR ในช่วง 0.1 - 0.4 พบว่าค่าความหนาแน่น ความแข็งและความทนแรงอัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนหมู่ OH โดยมีค่า

ความหนาแน่นในช่วง 43 - 52 kg/m³ ความแข็งในช่วง 45 - 50 shore C และความทนแรงอัดในช่วง 169 - 318 kPa โดยเฉพาะโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมร่วมกับยาง HLNLR 22 (PUA) HLNLR 35 (PUB) และ HLNLR 50 (PUC) มีสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลที่เหมาะสม และเมื่อเปรียบเทียบกับเกณฑ์ของการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งพบว่าทุกสูตรผ่านเกณฑ์

ABSTRACT

In this research work, the novel renewable source precursors from modified liquid natural rubber were used to prepare elastomeric polyurethane for metal coating and foam applications. The elastomeric PU for metal coating was synthesized from the modified natural rubber with OH functional group (HLNR), modified NR grafted with polysiloxane (LENR-g-PDMS), commercial polyurethane paint B (PU pack (B)) and modified PET (P-ET-PA and P-T-PA) as a polyol/polyacid, a commercial polyurethane paint A (PU pack (A)) and commercial MDI (Millionate MR-200) as isocyanate. The physical properties as film-thickness, gloss, hardness, adhesion (cross-cut and scratch-adhesion), impact test, erichsen, bending and chemical resistant of the coated film were investigated by following the industrial standard for automobile coating. Salt spray and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to examine the corrosion behavior of coated steel. It was found that the best formulas of PU elastomer prepared from PU pack (A) and HLNR are Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 equal to 10 : 1.5 : 0.75 and 10 : 1.5 : 1 by weight. These coatings showed good physical properties followed the industrial standard for automobile coating and suitable for using in acid and salt condition. Meanwhile, the best formulas of PU elastomer prepared from commercial MDI, PU pack (B), and HLNR is MDI : Polyol (B) : HLNR 35 equal to 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight. This coating is suitable for using in basic condition. Furthermore, from the DSC spectra, it was found that film from HLNR showed more heat resistant than those of a two-pack PU topcoat. The film of PU elastomer prepared from PU pack (A), PU pack (B) and HLNR also could be used at higher temperature than that of prepared from MDI, PU pack (B) and HLNR.

Polyurethane foams were prepared from a mixture of polyols (Thamol-HL-456 and HLNR) and p-MDI. The aim of this study is to investigate the effect of hydroxyl content of HLNR, the ratio of HLNR and commercial polyols on foaming behaviors and physico-mechanical properties comparing with commercial polyols and standard testing for rigid PU foam. It was found that PUA1 and PUB1 gave the best foaming behavior, cell structure and physical property for rigid PU foam application. Regarding physical properties and mechanical properties of foam, HLNR 22, HLNR 35 HLNR 50 and HLNR 80 with the OH of HLNR in the range of 0.1-0.4, density hardness and compression strength increase with hydroxyl content. The density was found in the range of 43-52 kg/m³. Hardness in the range of 45-50 shore C and compression strength in the range of 169-318 kPa. Especially, foam from commercial polyols with HLNR 22 (PUA) HLNR 35 (PUB) and HLNR 50 (PUC) showed the suitable physical and mechanical properties. All prepared foam satisfied the standards.

สารบัญ

	หน้า
บทสรุปย่อรายงานสำหรับผู้บริหาร	
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
สารบัญ	ค
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ขงธรรมชาติคัดแปร	7
2.1.1 ขงธรรมชาติอิพอกชิไคซ์	7
2.1.2 ขงธรรมชาติคัดแปรพอลิออล	8
2.2 พอลิยูรีเทน	9
2.2.1 ชนิดของพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิววัสดุ	10
2.2.2 การสลายตัวของพอลิยูรีเทน	11
2.2.3 ไอโซไซยานเนต	12
2.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับพอลิยูรีเทน	13
2.3 สารเคลือบผิว	14
2.3.1 การใช้งานของสารเคลือบผิว	15
2.3.2 ข้อบกพร่องที่เกิดกับสารเคลือบผิว	18
2.3.3 งานวิจัยที่เกี่ยวกับสารเคลือบผิว	19
2.4 โฟมพอลิยูรีเทน	21
2.4.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน	23
2.4.2 พอลิออลจากวัตถุดิบธรรมชาติ	34
2.4.3 ทฤษฎีการเกิดโฟมพอลิเมอร์	39

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.4 ประเภทของโฟมพอลิยูรีเทน	42
2.4.5 โครงสร้าง และสัณฐานวิทยาต่อสมบัติของโฟม	44
2.4.6 สมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	46
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมี	48
3.2 วัสดุอุปกรณ์	49
3.3 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	49
3.3.1 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ เหลวคัดแปร และสีทางการค้า	50
3.3.2 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ เหลวคัดแปร และไอโซไซยานาตทางการค้า	51
3.4 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	53
3.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน	54
3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy	54
3.5.2 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR Spectroscopy	55
3.6 การทดสอบสารเคลือบผิว	55
3.6.1 การทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (Film thickness)	55
3.6.2 การทดสอบความเงาของฟิล์ม (Gloss)	55
3.6.3 การทดสอบความแข็งของฟิล์ม (Hardness)	55
3.6.4 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม (Adhesion)	56
3.6.5 การทดสอบความทนแรงกระแทกของฟิล์ม (Impact Test)	56
3.6.6 การทดสอบความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์ม	56
3.6.7 การทดสอบความทนต่อสารเคมี	57
3.7 การทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน	57
3.7.1 การทดสอบไอเกลือ (Salt spray testing)	57
3.7.2 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectrometry (EIS)	57
3.8 การวิเคราะห์สารเคลือบผิวด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)	58
3.9 ศึกษาพฤติกรรมการเกิดโฟม	58

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.10 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและลักษณะพื้นฐานวิทยาของโพลิเมอร์	58
3.10.1 ลักษณะพื้นฐานวิทยาของโพลิเมอร์ชนิดแข็ง	58
3.10.2 การวัดขนาดเซลล์ (cell size) ตามมาตรฐาน ASTM D 3576-98	58
3.10.3 การหาความหนาแน่นโพลิเมอร์ชนิดแข็ง ตามมาตรฐาน ASTM D 1622-98	58
3.10.4 ทดสอบความแข็ง	59
3.10.5 การทดสอบความทนแรงอัด (Compressive strength)	59
3.11 การวิเคราะห์โพลิเมอร์ด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA)	59
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	
4.1 สารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	60
4.1.1 สารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และสีทางการค้า	60
1. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางเหลวคัดแปรต่อสมบัติของ สารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	60
2. ผลของปริมาณของยางเหลวคัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิว โพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	63
4.1.2 สารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และไอโซไซยานตทางการค้า (Millionate MR-200, MDI)	68
1. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางเหลวคัดแปร และอัตราส่วน ของสารพอลิออลต่อสมบัติของสารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	68
2. ผลของอัตราส่วนของยางเหลวคัดแปร และสีโพลิเมอร์กระป๋อง B ต่อสมบัติของสารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	72
3. ผลของชนิดของสารพอลิออล/พอลิเอซิด และอัตราส่วนของพีดี คัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวโพลิเมอร์อีลาสโตเมอร์	78
4. ผลของชนิดของพีดีคัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวโพลิเมอร์ อีลาสโตเมอร์	81
5. ผลของชนิดของยางเหลวคัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวโพลิ เมอร์อีลาสโตเมอร์	81

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.3 การทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน	85
1. การทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธีการจุ่ม (Dipping test)	85
2. การทดสอบเพื่อประเมินสภาพผิวเคลือบด้วยหมอกเกลือ (Salt Spray Test)	87
3. การทดสอบด้วยเทคนิคอิเล็กโตรเคมีคอลลิมพิแดนซ์สเปกโทรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)	90
4.1.4 การวิเคราะห์สารเคลือบผิวด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)	101
4.2 โฟมพอลิยูรีเทน	103
4.2.1 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิออก	104
4.2.2. การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออกจากการค้า	109
4.2.3 โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออกจากการค้าและยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล	114
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี	114
2. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ HLNR	115
3. ผลของอัตราส่วนร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออกจากการค้าและยาง HLNR	118
4. ผลของปริมาณสารขยายโซ่	124
5. พฤติกรรมเชิงความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทน	128
บทที่ 5 บทสรุป	
5.1 สรุปผลการทดลอง	131
5.2 ข้อเสนอแนะในการนำไปใช้ประโยชน์	134
บรรณานุกรม	135
ภาคผนวก ก DSC เทอร์โมแกรมของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน และพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์	140
ตอบข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการ	144

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ชนิดและสมบัติการเลือกใช้งานของสารไอโซไซยานาต	25
2.2 อัลคิลไดโนออกไซด์ ฟังก์ชันนัลลิตี้ น้ำหนักโมเลกุล ค่าไฮดรอกซิล และการใช้งานพอลิอีเทอร์พอลิออล	28
2.3 สมบัติทางกายภาพของโพรพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	43
2.4 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโพรพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	47
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับอีพอลิยูรีเทนทางการค้า	50
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI)	52
3.3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโพรพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (P-MDI)	53
4.1 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) อีพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35, 50 และ 80 ในอัตราส่วนผสม 10:1:1 โดยน้ำหนัก	61
4.2 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) อีพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35, 50 และ 80 ในอัตราส่วนผสม 10:1.5:0.5 โดยน้ำหนัก	62
4.3 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) อีพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน	65
4.4 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) อีพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 50 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน	66
4.5 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) อีพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 80 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน	67

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.6 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก	69
4.7 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 50 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก	70
4.8 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 80 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก	71
4.9 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน	74
4.10 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1.25 โดยน้ำหนัก	75
4.11 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1.5 โดยน้ำหนัก	76
4.12 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาต ทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) หรือเพ็ดดัดแปร (P-ET-PA) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : Polyol B/P-ET-PA: HLN R 35 = 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก	79

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง	หน้า
4.13 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) เพ็คัดแคป (P-ET-PA) และยางคัคแคปที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : P-ET-PA : HLNLR 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน	80
4.14 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) เพ็คัดแคป และยางคัคแคปที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 เมื่อใช้เพ็คัดแคปที่ต่างชนิดกัน	82
4.15 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) เพ็คัดแคป (P-ET-PA) และยางคัคแคปที่ต่างชนิดกัน (HLNR 35 และ LENR-g-siloxane)	83
4.16 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) เพ็คัดแคป (P-T-PA) และยางคัคแคปที่ต่างชนิดกัน (HLNR 35 และ LENR-g-siloxane)	84
4.17 รูปถ่ายชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า หลังจุ่มในสารละลาย pH ต่างๆ เป็นเวลา 5 เดือน	86
4.18 รูปถ่ายสภาพชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัคแคป กับสียพอลิยูรีเทนทางการค้าสูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า ก่อนและหลังการทดสอบด้วยหมอกเกลือ	88
4.19 รูปถ่ายสภาพชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัคแคป กับไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) สูตรต่างๆ บนเหล็กกล้าก่อนและหลังการทดสอบด้วยหมอกเกลือ	89
4.20 ค่าความต้านทานชั้นเคลือบ (R_p) สำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ	100
4.21 อุณหภูมิการสร้างพันธะ (Exothermal) และอุณหภูมิทำลายแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Endothermal) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ	102
4.22 พฤติกรรมการเกิดโฟมของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลและน้ำมันปาล์มคัคแคปพอลิออล	106

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.23	สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมเตรียมจากพอลิออลทางการค้า และพอลิเมอร์ MDI	108
4.24	พฤติกรรมของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า และพอลิเมอร์ MDI	110
4.25	สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมจากพอลิออลทางการค้าและพอลิเมอร์ MDI	113
4.26	พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ชนิดต่าง ๆ	116
4.27	สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ชนิดต่างๆ	118
4.28	พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR	120
4.29	สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR	123
4.30	ผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อพฤติกรรมของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 35 หรือยาง HLNR 50	125
4.31	ผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน	128
4.32	อุณหภูมิสลายตัวของโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU 3) และพอลิออลร่วมระหว่าง พอลิออลทางการค้าและยาง HLNR	130

สารบัญรูป

รูป	หน้า
2.1 ปฏิบัติการเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล	9
2.2 ปฏิบัติการเกิดพอลิยูรีเทน	9
2.3 ผลิตภัณฑ์จากพอลิยูรีเทน	10
2.4 โครงสร้างโทลูอินไดไอโซไซยานาต	23
2.5 โครงสร้างของพอลิเมอร์ MDI (polymeric methylene diphenyl diisocyanate, P-MDI)	24
2.6 กลไกการเกิดโครงสร้างยูรีเทนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอมีน	29
2.7 กลไกการเกิดโครงสร้างยูรีเทนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเชิงซ้อน	30
2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวเทเลลิก	36
2.9 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันธรรมชาติ	37
2.10 ปฏิบัติการเตรียมน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิออลโดยอีพอกซีเคชันและออกซิเคชันด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์	38
2.11 ลักษณะการเกิดฟองแก๊ส การขยายตัวฟองแก๊ส และการเสถียรของฟองแก๊สเกิดเป็นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	42
2.12 ลักษณะรูปทรงของเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	44
2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความเครียดของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดต่างๆ	46
3.1 โครงสร้างทางเคมีของ (a) P-ET-PA (b) P-T-PA และ (c) LENR-g-siloxane	51
4.1 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋องสูตร A1	91
4.2 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า สูตร A11	92
4.3 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า สูตร A12	93
4.4 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M13	94
4.5 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M17	95
4.6 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M22	96

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป		หน้า
4.7	ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M23	97
4.8	ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M24	98
4.9	ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M25	99
4.10	รูปถ่ายแสดงลักษณะของโฟมพอลิยูรีเทนสูตรต่างๆ	105
4.11	รูปถ่ายแสดงลักษณะเซลล์โฟมในสูตรต่าง ๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ	107
4.12	สัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนตามผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (PU 1, PU 2 และ PU 3) และผลของดัชนีบ่งชี้ NCO (PU 4, PU 5, PU 6 และ PU 7)	111
4.13	ATR-IR สเปกตรา ของ (a) พอลิเมอร์ MDI (b) โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า และ (c) โฟมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR	116
4.14	ลักษณะเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR สูตรโฟมทางการค้า (PU 3) และ โฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มี HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน (PUA 1, PUB 1, PUC 1 และ PUD 1)	117
4.15	สัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR	121
4.16	รูปถ่ายเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 35 ที่ปริมาณสาร 1,4 บิวเทนไดออลต่างๆ กัน	126
4.17	รูปถ่ายเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 50 ที่ปริมาณสาร 1,4 บิวเทนไดออลต่างๆ กัน	127
4.18	เทอร์โมแกรมของโฟมพอลิยูรีเทนสูตร PU 3, PUA 1 และ PUA 4	129
4.19	เทอร์โมแกรมของโฟมพอลิยูรีเทนสูตร PU 3, PUC 1 และ PUC 4	129

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของการวิจัย

จากความตื่นตัวเรื่องภาวะโลกร้อน น้ำมันราคาแพง และปัญหาขยะพลาสติก ทำให้พอลิเมอร์ชีวภาพหรือพอลิเมอร์ที่มีส่วนประกอบจากชีวภาพได้รับความสนใจ และมีแนวโน้มในการนำมาใช้งานแทนการใช้ผลิตภัณฑ์จากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมากขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์ชีวภาพมีความเป็นพิษกับสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าสามารถทดแทนได้ไม่มีวันหมด พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ตัวหนึ่งที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางเนื่องจากสมบัติเด่นหลายประการ เช่น ทนทานต่อการสึกกร่อน ทนทานสารเคมี เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ทนความร้อน เก็บความเย็นได้ดี ยอมให้คลื่นวิทยุ เรดาร์ และเอ็กซเรย์ผ่านได้ ในปัจจุบันการใช้งานของพอลิยูรีเทนมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยในปี ค.ศ. 2009 เฉพาะตลาดของประเทศสหรัฐอเมริกามีความต้องการใช้พอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น 2.8% หรือ 7.6 พันล้านปอนด์ [1] โดยโฟมชนิดยืดหยุ่น (Flexible foam) และโฟมแข็ง (Rigid foam) มีปริมาณการใช้งานถึง 2 ใน 3 ของความต้องการใช้พอลิยูรีเทนทั้งหมด ความต้องการใช้งานของโฟมพอลิยูรีเทน ชนิดยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น 1.9% เมื่อเทียบกับความต้องการในปีที่ผ่านมา หรือคิดเป็น 2.6 พันล้านปอนด์ [1] โดยมีการใช้มากในการทำเบาะ เช่น เบาะนั่งในอุตสาหกรรมยานยนต์ เบาะสำหรับที่นอน หมอน และเฟอร์นิเจอร์ต่างๆ นอกจากนี้ยังมีการใช้เป็นบรรจุภัณฑ์ ส่วนรองพื้นพรม ท่อพองน้ำสำหรับหุ้มอุปกรณ์ทำความเย็น เป็นต้น [1-3] ในขณะที่โฟมแข็งจะมีความต้องการใช้งานเพิ่มขึ้น 3.4% หรือคิดเป็น 2.4 พันล้านปอนด์ [1] ซึ่งโฟมแข็งจะใช้มากในงานที่เกี่ยวข้องกับประสิทธิภาพทางความร้อนในงานก่อสร้าง ท่อฉนวน หรือแผ่นฉนวนในอุปกรณ์ต่างๆ เช่น ปีกเครื่องบิน ผนังตู้เย็น ผนังภาชนะที่เป็นฉนวนหุ้ม [1-3] นอกจากการใช้งานในรูปแบบของโฟมยืดหยุ่น และโฟมแข็งพอลิยูรีเทนยังมีการใช้งานในรูปแบบอื่นๆ อีก ประมาณ 2.6 พันล้านปอนด์ [1] คือสารเคลือบผิว (Coating) โดยนิยมใช้เป็นสารตัวเติมในสี (Alkyd resin) สำหรับสียานยนต์ สีสำหรับเรือที่ต้องสัมผัสน้ำทะเล สีทาไม้ สารยึดติด (Adhesive) สารเชื่อมประสาน (Sealant) และพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

พอลิยูรีเทนสามารถเตรียมให้มีสมบัติหลากหลายขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้นทั้งไดไอโซไซยานาต และไดออลหรือพอลิออล โดยทั่วไปไดไอโซไซยานาตที่นิยมใช้เป็นกลุ่มอะโรมาติกไดไอโซไซยานาตมากกว่าอะลิฟาติกไดไอโซไซยานาต เนื่องจากความเป็นพิษต่ำกว่า และมีความว่องไวปฏิกิริยามากกว่าอะลิฟาติกไดไอโซไซยานาต กลุ่มอะโรมาติกไดไอโซไซยานาตที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโฟม อีลาสโตเมอร์ และกาว ได้แก่ สารผสมระหว่าง 2,4- และ 2,6-โทลูอีนไดไอโซไซยานาต (TDI) และ 4,4-เมทิลีนบิสฟีนิลไดไอโซไซยานาต (MDI) โดย TDI มีปริมาณการใช้มากที่สุดสำหรับการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น ในขณะที่ไดออลหรือพอลิออลเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่ และมีน้ำหนักโมเลกุลสูงไม่มากนัก เช่น พอลิเอสเตอร์พอลิออล พอลิอีเทอร์ พอลิออลและพอลิวิทาไดอิน พอลิออล พอลิออลเหล่านี้มีการใช้งานมากกว่าไกลคอล เนื่องจากผลิตภัณฑ์ได้มีสมบัติที่

สามารถใช้งานได้หลากหลาย เช่น มีความยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี และยังมีราคาถูก โดย พอลิอิทาไดอินเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายในอุตสาหกรรมผลิตโดย Sartomer Company, Inc และพอลิเอเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายผลิตโดย Dow Polyurethanes จะเห็นว่าพอลิเอทาไดอิน การค้าเกือบทั้งหมดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก และมีหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ที่ตำแหน่ง ปลายสายโซ่ ทำให้เมื่อนำไปเตรียมเป็นพอลิยูรีเทนจึงเป็นพอลิยูรีเทนชนิดเทอร์โมพลาสติก

แม้ว่าสารไดออกและพอลิเอทาไดอินในปัจจุบันจะสามารถตอบสนองต่อความต้องการในการใช้ ประโยชน์ของพอลิยูรีเทนในรูปแบบต่างๆ ได้เป็นอย่างดี แต่สารไดออกและพอลิเอทาไดอินดังกล่าวเป็นผลิตภัณฑ์ มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมี จึงทำให้มีราคาผันผวนตามวิกฤตราคาน้ำมันที่เพิ่มสูงขึ้น ทั้งในระหว่าง ขั้นตอนการผลิตสารไดออก และพอลิเอทาไดอินที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีนั้น ยังมีการปล่อยก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก (Green house gas) ในปริมาณสูง จากปัญหาดังกล่าวคณะผู้วิจัยจึงสนใจ เตรียมพอลิยูรีเทนโดยใช้ยางธรรมชาติเหลวคัดแปรเป็นส่วนประกอบ (ยางธรรมชาติเหลวพอลิเอทาไดอิน, HLNR) โดยยางเหลวคัดแปรดังกล่าวมีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลจำนวนมากบนสายโซ่หลักของพอลิไอโซพรีน ซึ่งน่าจะ ทำให้ได้พอลิยูรีเทนแบบเทอร์โมเซตที่มีสมบัติเชิงกลดีกว่าพอลิยูรีเทนแบบเทอร์โมพลาสติก เช่นการทนต่อการ ชูดัด การขัดสี การทนกรด กรด และตัวทำละลายเพิ่มขึ้น เป็นต้น

งานวิจัยนี้สนใจเตรียมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติคัดแปรเพื่อการประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบ ผิวชิ้นงานโลหะเพื่อป้องกันการกัดกร่อน เพราะการกัดกร่อนเป็นปัจจัยที่สำคัญประการหนึ่งที่ต้องคำนึงถึงใน การออกแบบชิ้นส่วน และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่ทำจากเหล็กกล้า เพราะจะเป็นตัวกำหนดหน้าที่ และอายุการใช้งาน ของอุปกรณ์ เครื่องจักร ตลอดจนโครงสร้างของอาคารโรงงาน ความเสียหายที่เกิดจากการกัดกร่อนนั้นมี มากมาย จากการประมาณค่าคิดเป็น 4% ของผลิตภัณฑ์มวลรวมชาติ (Gross National Product, GNP) หรือ ประมาณสามหมื่นล้านดอลลาร์ต่อปี สำหรับกลุ่มประเทศอุตสาหกรรม [4] ซึ่งการเคลือบด้วยสารอินทรีย์ เช่น วัสดุพอลิเมอร์ เกิดเป็นชั้นบางๆ ที่เหนียวและทนทานต่อการกัดกร่อน ช่วยป้องกันการกัดกร่อนได้ผล ดีกว่าวิธีอื่น ทั้งนี้ในปัจจุบันมีการพัฒนาสารเคลือบให้ใช้งานได้ง่ายขึ้นในรูปของสีที่นอกจากจะเติมสาร พอลิเมอร์ ยังมีการเติมสารช่วยให้เกิดการยึดเกาะกับผิวโลหะได้ดีขึ้น และมีส่วนช่วยในการป้องกันสนิม เช่น ตะกั่ว และโครเมต เป็นต้น แต่สารเติมแต่งเหล่านี้มีความเป็นพิษสูง แนวทางหนึ่งในการพัฒนาสีในยุค ปัจจุบันคือ ใช้สีที่มีการยึดติดดี ช่วยป้องกันสนิม โดยลดหรือไม่ต้องใช้สารเติมแต่งที่มีอันตราย ทั้งนี้ในงานชิ้นนี้ได้ สนใจประยุกต์ใช้ยางคัดแปรร่วมกับสีพอลิยูรีเทนทางการค้า เพื่อดูความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ร่วมกับสีที่ มีขายทางการค้าอยู่แล้ว และสนใจประยุกต์ใช้ยางคัดแปรร่วมกับไอโซไซยานาตทางการค้าในการเตรียมเป็นสาร เคลือบผิวพอลิยูรีเทนที่ไม่มีการเติมสารเติมแต่ง โดยมีพอลิเอทาไดอินทางการค้า และพีดีคัดแปรซึ่งเตรียมจาก ขยะพลาสติกเป็นสารพอลิเอทาไดอินร่วม

นอกจากเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน คณะผู้วิจัยยังสนใจศึกษาการประยุกต์ใช้ยางธรรมชาติเหลว คัดแปรสำหรับการเตรียมโฟมแข็งพอลิยูรีเทนอีกด้วย ซึ่งปัจจุบันนี้ในวงการอุตสาหกรรมโฟมพอลิยูรีเทน ของเมืองไทยกำลังให้ความสนใจนำพอลิเอทาไดอินจากผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ เช่นยางธรรมชาติ และน้ำมันพืช

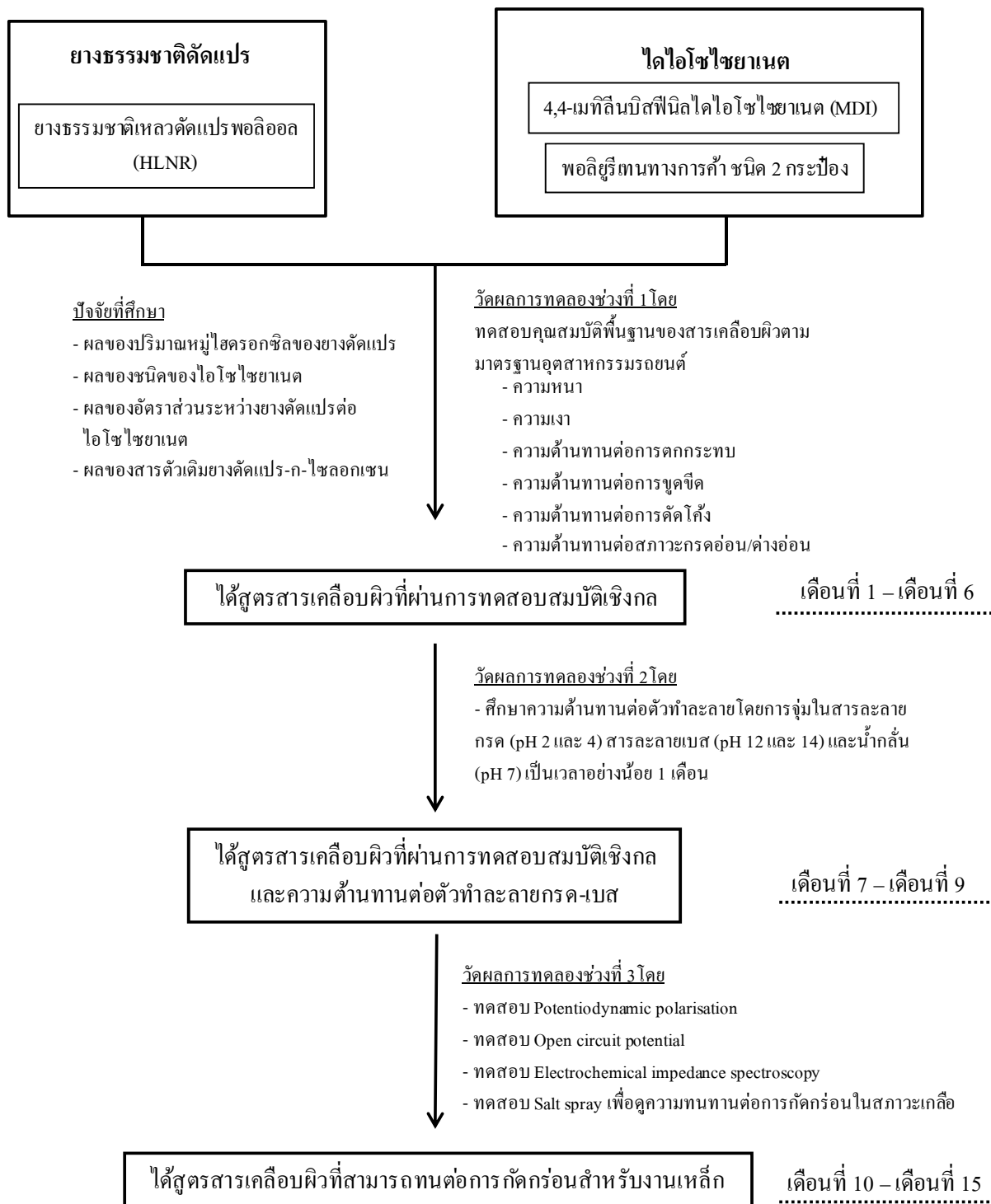
คัดแปร มาใช้เป็นสารตั้งต้นหรือสารขยายสายโซ่ในการเตรียมพอลิยูรีเทนแทนพอลิเอสเตอร์ที่ได้จากน้ำมันปิโตรเลียม ในการผลิตโฟมที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยพอลิเอสเตอร์ที่ได้จากธรรมชาติที่ได้รับความสนใจในขณะนี้คือน้ำมันถั่วเหลืองคัดแปรพอลิเอสเตอร์ นำเข้ามาจากสาธารณรัฐประชาชนจีน และน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิเอสเตอร์นำเข้าจากประเทศมาเลเซีย ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจเตรียมโฟมแข็งพอลิยูรีเทนที่ใช้ยางธรรมชาติคัดแปรเป็นสารพอลิเอสเตอร์ และยางธรรมชาติคัดแปรร่วมกับน้ำมันปาล์มคัดแปรเป็นสารพอลิเอสเตอร์ โดยศึกษาเปรียบเทียบกับพอลิเอสเตอร์ที่ใช้ในทางการค้า ซึ่งน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิเอสเตอร์ในงานวิจัยนี้เตรียมจากการใช้องค์ความรู้ในกลุ่มวิจัยที่ด้อยทอดจากการเตรียมยางธรรมชาติคัดแปรพอลิเอสเตอร์ ซึ่งแตกต่างจากสิทธิบัตรจากต่างประเทศอื่นๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

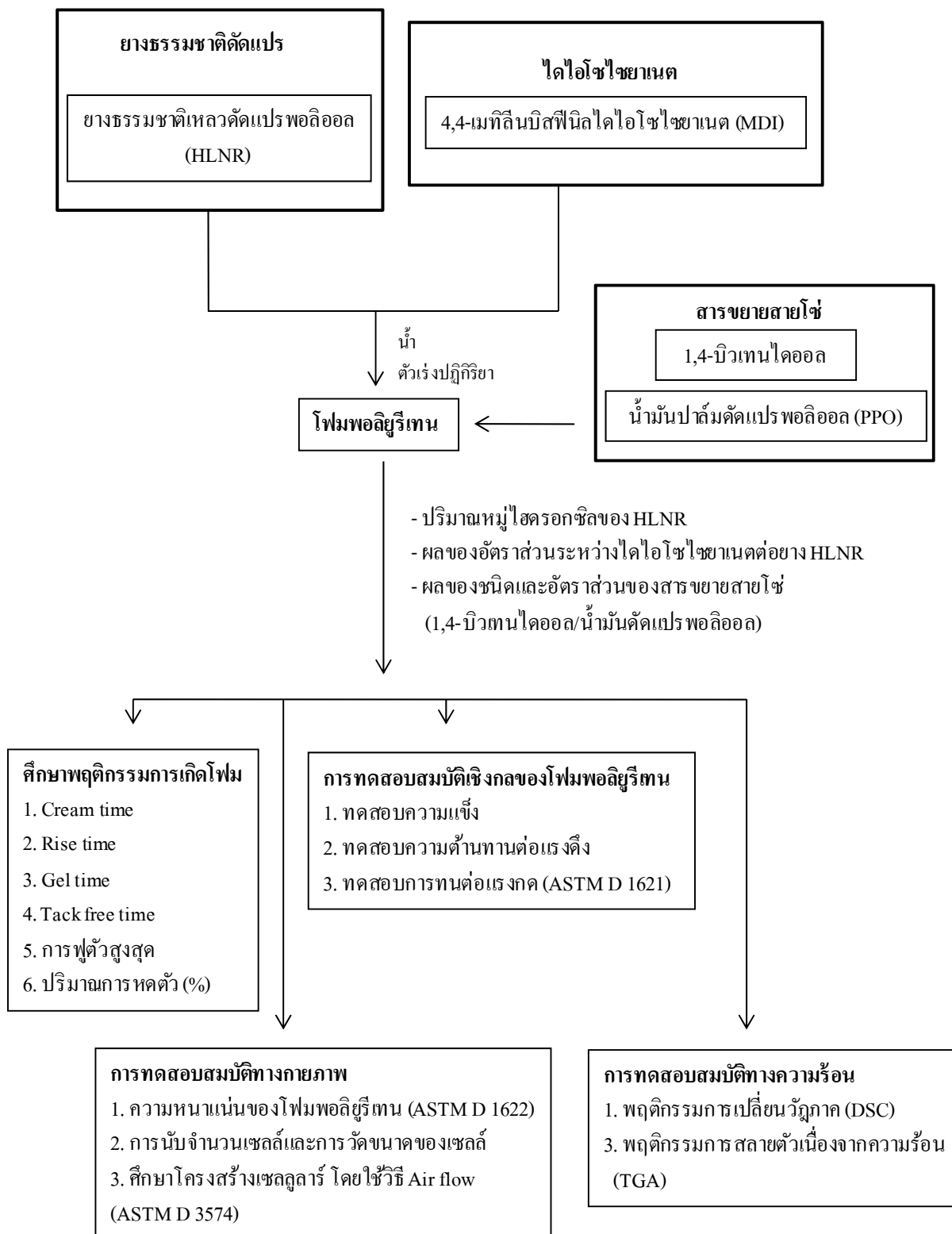
1. ศึกษาการเตรียมและทดสอบการกัดกร่อนของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติคัดแปรสำหรับงานเหล็ก
2. ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเกร็งระหว่างยางธรรมชาติคัดแปรพอลิเอสเตอร์กับไดไอโซไซยานต
3. ศึกษาการประยุกต์ใช้สารขยายสายโซ่ที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิเอสเตอร์ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสถานะในการเตรียมและทดสอบสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์



2. ศึกษาสภาวะในการเตรียมและทดสอบสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์



1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพิ่มการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมสี/สารเคลือบผิว และอุตสาหกรรมโฟมพอลิยูรีเทน
2. ทดแทนสารเคมีที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มาจากอุตสาหกรรมปิโตรเคมีสำหรับอุตสาหกรรมสี/สารเคลือบผิว หรือโฟมพอลิยูรีเทน

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติดัดแปร

ในปัจจุบันพบว่ามียกนักวิจัยมากมายได้ทำการศึกษาเพื่อปรับปรุง และพัฒนาการใช้งานของยางธรรมชาติให้กว้างขวางมากยิ่งขึ้น การดัดแปรยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวต่อการนำไปทำปฏิกิริยาต่อ เป็นอีกแนวทางหนึ่งที่มีการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถเพิ่มขอบเขตการใช้งานของยางธรรมชาติให้มากขึ้น การดัดแปรหมู่ฟังก์ชันของยางธรรมชาติที่สำคัญ ได้แก่

2.1.1 ยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (Epoxidized natural rubber, ENR)

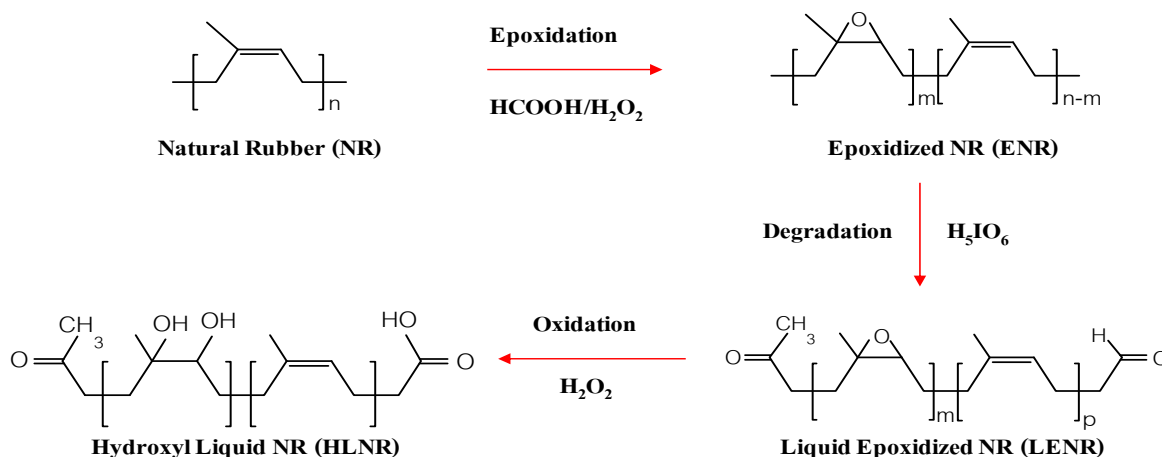
ยางธรรมชาติอีพอกไซด์เป็นยางธรรมชาติที่ได้จากการเติมหมู่อีพอกไซด์ (Epoxide) เข้าไปในโมเลกุลตรงตำแหน่งพันธะคู่ ผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยมีระดับของการเกิดหมู่อีพอกไซด์ร้อยละ 10-50 สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยาง และยางแห้ง โดยในรูปของน้ำยางจะเป็นที่นิยมในการเตรียมมากกว่า ซึ่งสามารถเตรียมได้โดยการนำน้ำยางธรรมชาติ (Latex) มาทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดฟอร์มิก (HCOOH) และไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สำหรับ ENR ที่เตรียมได้จะมีขั้วสูงกว่ายางธรรมชาติทั่วไป โดยยางเกรดที่มีระดับของหมู่อีพอกไซด์สูงถึงร้อยละ 50 จะมีความมีขั้วสูงเทียบเท่ากับยางไนไตรล์ (Nitrile or Acrylonitrile–Butadiene Rubber, NBR) ที่มีปริมาณอะคริโลไนไตรล์ปานกลาง และการมีทั้งหมู่อีพอกไซด์ และพันธะคู่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลทำให้ ENR ถูกนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางมากขึ้น เนื่องจากส่วนของพันธะคู่สามารถเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้ด้วยซัลเฟอร์หรือเพอร์ออกไซด์ ในขณะที่หมู่อีพอกไซด์ก็สามารถเกิดการเชื่อมขวางกับสารเคมีที่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นได้ เช่น กรดไดเบสิก และพอลิเอมีน เป็นต้น [5]

นอกจากการใช้ประโยชน์ยางอีพอกไซด์ในรูปที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ยังมีนักวิจัยบางส่วนได้เพิ่มขอบเขตการใช้งานโดยการเตรียมเป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ (Liquid Epoxidized Natural Rubber, LENR) ในปี ค.ศ. 2005 P. Phinyocheep, et al. [6] เตรียม LENR โดยการทำปฏิกิริยาใน 2 ขั้นตอนคือปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันระหว่างน้ำยางธรรมชาติร่วมกับกรดเพอร์ฟอร์มิก เกิดเป็น ENR ซึ่งอยู่ในรูปของน้ำยาง (Latex) จากนั้นนำ ENR มาทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยกรดเพอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) ที่อุณหภูมิ 30°C เกิดเป็น LENR ซึ่งจากผลการศึกษาพบว่าปริมาณ H_5IO_6 และระยะเวลาในการทดลองที่เพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้น้ำหนักโมเลกุลของ ENR ลดลงมากขึ้น และส่งผลทำให้ปริมาณหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลายที่เกิดจากการขาดของสายโซ่โมเลกุลเพิ่มขึ้นด้วย แต่ไม่ส่งผลต่อปริมาณหมู่อีพอกไซด์ในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ

2.1.2 ยางธรรมชาติดัดแปรพอลิออล (HLNR)

การดัดแปรโครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลสามารถทำได้ทั้งให้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บนสายโซ่โมเลกุล หรืออยู่เฉพาะที่ตำแหน่งปลายทั้งสองด้านของสายโซ่โมเลกุล โดยในปี พ.ศ. 2550 ชวยากรณ์ เพ็ชฌุพิสัย และคณะ [7] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยเริ่มจากการเตรียมยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (LENR) ซึ่งเตรียมโดยการทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (ENR) ในสภาวะน้ำยางโดยใช้กรดเพอร์ไอโอดิกที่อุณหภูมิ 30°C อินฟราเรดสเปกตรัมของยางเหลวที่สังเคราะห์ได้ปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง 1719 cm^{-1} โดยปริมาณหมู่คาร์บอนิลคำนวณจากค่าการดูดกลืนแสงยูวีของ 2,4-ไดไนโตรฟีนิลไฮดราซีน ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของ LENR ที่ความยาวคลื่น 355 นาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่าปริมาณหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และปริมาณกรดเพอร์ไอโอดิกเพิ่มขึ้น ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ ยืนยันการปรากฏของสัญญาณของหมู่อีพอกไซด์ในยางธรรมชาติเหลวโดยตรวจพบปริมาณใกล้เคียงกับ ENR เริ่มต้น จากนั้นนำ LENR ไปทำปฏิกิริยาร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่อุณหภูมิ 70°C อินฟราเรดสเปกตรัมปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 3442 และ 1715 cm^{-1} ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอนิลของกรดคาร์บอกซิลิกตามลำดับ โดยสัญญาณที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ไปเป็นกรดคาร์บอกซิลิก วิเคราะห์ปริมาณกรดในยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CLNR) โดยการไตเตรตร่วมกับเตตระเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TMAH) ในสารละลายโทลูอีน จากผลการทดลองพบว่าปริมาณกรดคาร์บอกซิลิกเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารออกซิไดซ์ที่เพิ่มขึ้นรวมทั้งปริมาณหมู่อีพอกไซด์เริ่มต้น และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน นอกจากจะพบการเปลี่ยนไปของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์เป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิกแล้วยังพบการเปิดวงของหมู่อีพอกไซด์เป็นหมู่ไฮดรอกซิลในสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติอีกด้วย

ในปี ค.ศ. 2008 P. Phinyocheep and C. W. Phetphaisit [8] ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออลในสภาวะน้ำยางโดยปฏิกิริยาการเปิดวงของยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ด้วย H_2O_2 ได้ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากอยู่บนโครงสร้างของยางธรรมชาติปฏิกิริยาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออลดังแสดงในรูป 2.1

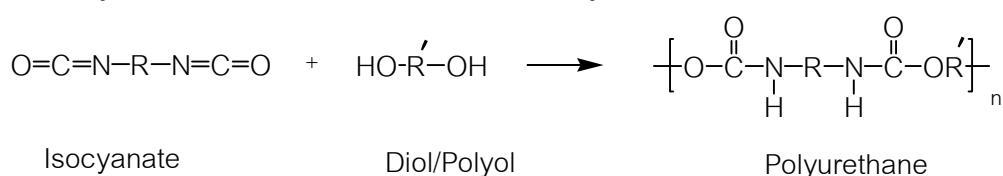


รูป 2.1 ปฏิกิริยาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวพอลิออล [8]

ในปี ค.ศ. 2003 W. Klinklai, et al. [9] ได้ศึกษาการลดน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Natural rubber, NR) และยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized Natural rubber, DPNR) จากปฏิกิริยาใน 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกเตรียมยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันโดยใช้กรดเพอร์อะซิดิก จากนั้นทำการตัดสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ โดยใช้แอมโมเนียเปอร์ซัลเฟต $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ /โพรพาแนล จากการทดลองพบว่า NR และ DPNR เกิดหมู่ฟังก์ชัน และเกิดการลดน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน เกิดเป็น ENR และ DPENR ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่ร้อยละ 10-40 และเมื่อนำยางดังกล่าวมาทำปฏิกิริยาการลดน้ำหนักโมเลกุลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65°C พบว่ายางเหลวที่เตรียมได้จาก DPENR ให้ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\overline{M}_n$) ลดลงจาก $\overline{M}_n$ ของ DPNR จาก 210,000 เป็น 10,000-50,000 g/mol ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่ายางเหลวที่เตรียมจากยางอีพอกไซด์ทั้งสองชนิดยังคงปรากฏหมู่ฟังก์ชันอยู่บนโซ่โมเลกุล โดยมีปริมาณหมู่ฟังก์ชันเพิ่มขึ้นประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ จากยางอีพอกไซด์เริ่มต้น จากเทคนิค ^1H NMR สเปกโตรสโกปี พบสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันอัลดีไฮด์ และคีโตนที่ตำแหน่งปลายของสายโซ่โมเลกุลของยางเหลว

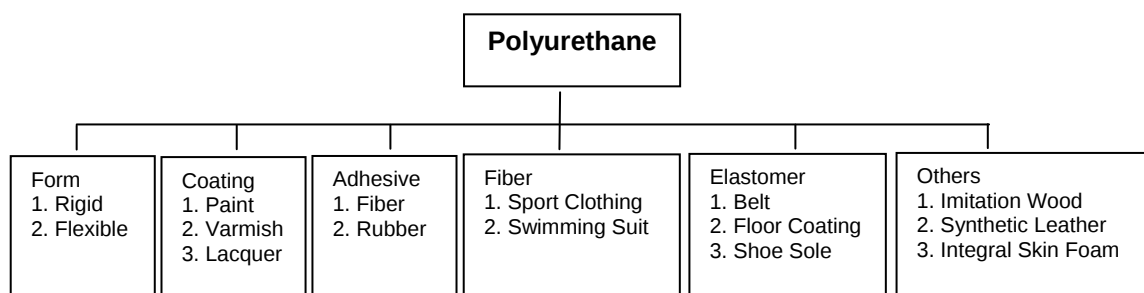
2.2 พอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในโมเลกุลของพอลิออลกับหมู่ไอโซไซยานต (-NCO) ในโมเลกุลของไดไอโซไซยานตเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมต่อแบบยูรีเทน ซึ่งมีโครงสร้างที่แข็งแรงดังแสดงในรูป 2.2



รูป 2.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนถูกนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย ขึ้นอยู่กับความหนาแน่น โดยมีค่าความหนาแน่นตั้งแต่ 6 kg/m^3 จนถึง $1,220 \text{ kg/m}^3$ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโฟมที่มีความยืดหยุ่นสูงไปจนถึงพลาสติกที่มีความแข็งแรง เมื่อจัดแบ่งประเภทของพอลิยูรีเทน ตามความหนาแน่นของชิ้นงานแล้วสามารถจำแนกได้ 4 ประเภทคือ Solid polyurethane, Micro cellular foams, High density foams และ Low density foams ซึ่งแต่ละชนิดยังสามารถปรับปรุงสมบัติต่างๆ ให้เป็นไปตามต้องการได้ จากสมบัติของพอลิยูรีเทนนี้ทำให้มีการนำพอลิยูรีเทนไปใช้เป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย โดยมีการนำไปใช้ใน 5 กลุ่มหลัก คือ โฟม กาว อีลาสโตเมอร์ เส้นใย และสารเคลือบผิว ดังแสดงในรูป 2.3 ทั้งนี้ผลิตภัณฑ์ในแต่ละกลุ่มมีการเตรียมเพื่อให้ได้โครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างกันออกไป [10]



รูป 2.3 ผลิตภัณฑ์จากพอลิยูรีเทน [10]

2.2.1 ชนิดของพอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิววัสดุ

พอลิยูรีเทนสำหรับเคลือบผิววัสดุ [11, 12] แบ่งได้ตามปริมาณของพอลิไอโซไซยานาต เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้พอลิเมอร์ของพอลิยูรีเทน และพอลิไอโซไซยานาต ซึ่งได้มีการจำแนกชนิดของพอลิยูรีเทนออกเป็น 2 ประเภท จากทั้งหมด 5 ชนิดดังนี้

ประเภทที่ 1 ส่วนผสมเดี่ยว หรือ One-Component หรือ One-Package แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ

ชนิดที่ 1 Oil-Modified Urethane

ได้จากปฏิกิริยาของไอโซไซยานาต กับกลีเซอรไรด์ (Glyceride) ในน้ำมันพืช ไม่มีหมู่ $-NCO$ อิสระเหลืออยู่และแห้งได้โดยผสมสารเร่งแห้ง

ชนิดที่ 2 Moisture-Cured Urethane

ได้จากปฏิกิริยาของไอโซไซยานาต กับพอลิออล โดยเกิดเป็น Prepolymer ซึ่งเป็น Intermediate Polymer ที่มีโมเลกุลขนาดกลางขึ้นมาก่อน พวกนี้จะมีหมู่ $-OH$ หรือ $-NCO$ ที่ทำปฏิกิริยาต่อไปได้ จะเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลให้ใหญ่ขึ้นโดยทำปฏิกิริยากับน้ำที่เป็นความชื้นในอากาศ

ชนิดที่ 3 Blocked Urethane หรือ Heat-Curried Urethane

พอลิเมอร์พวกนี้จะมีหมู่ $-NCO$ ที่ว่องไว ต้องลดความว่องไวโดยการเติม Blocking agent เช่น ฟีนอล จะได้สารประกอบที่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง แต่หากให้ความร้อนที่ $150-200^{\circ}C$ จะกลับว่องไว เกิดปฏิกิริยากับพอลิออลต่อไปจึงทำให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

ประเภทที่ 2 ส่วนผสมคู่ หรือ Two-Component หรือ Two-Package แบ่งเป็น 2 ชนิด คือ

ชนิดที่ 4 Catalyst Urethane

ประกอบด้วยสองส่วน ส่วนผสมแรกเป็นพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไอโซไซยานาตที่ตำแหน่งปลาย ที่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ถ้ามีสารตัวเร่งเพียงเล็กน้อย สารตัวเร่งหรือสารกระตุ้นนี้จะช่วยเชื่อมโยงโมเลกุล ได้แก่ พอลิออล หรือพอลิเอมีน ปฏิกิริยาจะเกิดเมื่อผสมทั้งสองส่วนเข้าด้วยกัน ข้อจำกัดของยูรีเทนนี้ คือ มีระยะเวลาคงสภาพ หลังผสมค่อนข้างสั้น

ชนิดที่ 5 Polyisocyanate Urethane

ประกอบด้วยสองส่วน โดยส่วนแรกจะเป็นพรีพอลิเมอร์พวกพอลิไอโซไซยานาต และส่วนที่สอง คือ เรซิน (Resin) ที่มีหมู่พอลิออลที่ว่องไว ปฏิกิริยาเกิดได้หลังผสมโดยมีหรือไม่มีสารตัวเร่งร่วมด้วย และมีข้อจำกัด คือ มีระยะเวลาคงสภาพหลังผสมค่อนข้างสั้น

2.2.2 การสลายตัวของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนชนิดเคลือบผิววัสดุ จะเกิดจากการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อน ความเสถียรต่อความร้อนของพอลิยูรีเทนแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับโครงสร้างของยูรีเทน เช่น

1.1 พอลิยูรีเทนที่เกิดจาก Tertiary alcohol สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำเพียง $50^{\circ}C$

2.2 พอลิยูรีเทนที่เกิดจาก Primary alcohol และ Secondary alcohol สลายตัวที่ $150-200^{\circ}C$ อย่างช้าๆ

2.3 พอลิยูรีเทนที่เกิดจากฟีนอล สลายตัวที่อุณหภูมิ $200^{\circ}C$

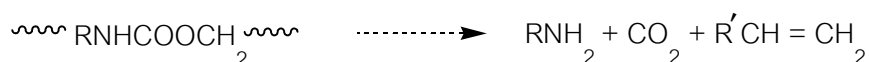
นอกจากโครงสร้างแล้ว สภาวะแวดล้อม เช่น สารตัวเร่ง สารเคมีอื่นๆ เป็นต้น ที่มีผลต่อความเสถียรของยูรีเทนด้วย

การสลายตัวของพอลิยูรีเทน คือการสลายตัวเป็นสารประกอบต่างๆ ดังนี้

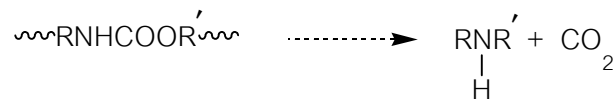
1. สลายเป็นไอโซไซยานาต และแอลกอฮอล์



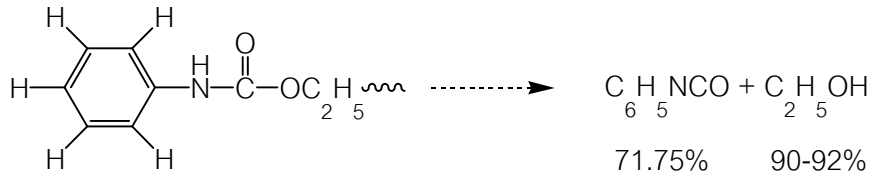
2. สลายเป็น Primary Amine และ โอลิฟิน (Olefin)



3. สลายเป็น Secondary Amine

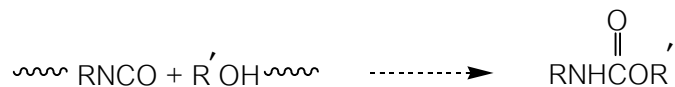


4. พอลิยูรีเทนที่เกิดจากฟีนอล สลายตัวเป็นฟีนิล ไอโซไซยาเนต และฟีนอล



2.2.3 ไอโซไซยาเนต (Isocyanate)

การผลิตพอลิยูรีเทนในปัจจุบัน นิยมใช้พอลิไอโซไซยาเนต โดยเฉพาะอย่างยิ่งไดไอโซไซยาเนต ซึ่งมีวิธีเตรียมสารนี้หลายวิธีด้วยกัน ไอโซไซยาเนตมีกลุ่ม -N=C=O ที่ไม่อิ่มตัว จึงมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาทั้งกับสารเคมีตัวอื่นๆ และกับตัวเอง สารเคมีที่ทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้ดีที่สุด คือ แอลกอฮอล์ เกิดปฏิกิริยาดังแสดง

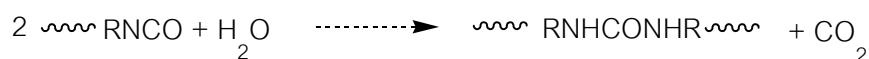


เรียงลำดับอัตราการเกิดปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ได้ว่า Primary Alcohol > Secondary Alcohol > Tertiary Alcohol

การทำปฏิกิริยากับฟีนอล โดยที่ฟีนอลมีความเป็นกรดมากกว่า Aliphatic Alcohol จึงทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้ช้ากว่าแอลกอฮอล์ และจะช้ามากที่อุณหภูมิ $50-75^\circ\text{C}$ การเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเร็วขึ้นทำได้โดยใช้ตัวเร่ง เช่น อลูมิเนียมคลอไรด์ หรือ Tertiary Alcohol ดังแสดง

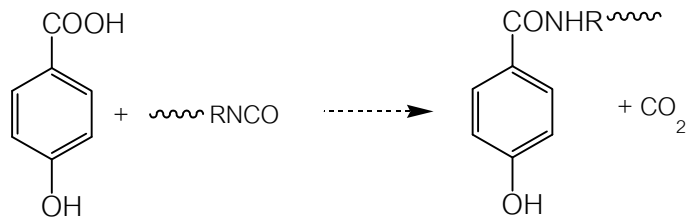


การทำปฏิกิริยากับน้ำ โดยน้ำปริมาณเล็กน้อยทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตจะได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดง



ปฏิกิริยานี้เร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้โดยการเติมตัวเร่ง เช่น Tertiary Amine สารประกอบโลหะบางชนิด และเบสต่างๆ

การทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก จะเกิดได้บ้างเล็กน้อย แต่อาจเร่งปฏิกิริยาได้ โดยใช้ Tertiary Amine เบสต่างๆ และสารประกอบโลหะบางชนิดปฏิกิริยาดังแสดง



สำหรับไอโซไซยานเนต (Isocyanate) ที่นิยมใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนมีอยู่ 2 ชนิด คือ โทลูอิน ไดไอโซไซยานเนต (Toluene diisocyanate, TDI) และเมทิลไดไอโซไซยานเนต (Methylene diphenyl diisocyanate, MDI) โดย TDI มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 5-15°C เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมิปกติจะเป็นของเหลว TDI มีการใช้มากในอุตสาหกรรมการผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่นจำพวกเบาะรถยนต์ ที่นอน ฟองน้ำเทียม เป็นต้น ในขณะที่ MDI จะใช้ในกระบวนการผลิตโฟมชนิดแข็งที่ใช้เป็นฉนวนป้องกันความร้อน เช่น โฟมในตู้เย็น ห้องเย็น เป็นต้น บางครั้งมีการนำเอาไอโซไซยานเนตทั้งสองชนิดผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้ได้โฟมที่มีสมบัติตามต้องการ ไอโซไซยานเนตเมื่อทำปฏิกิริยากับพอลิโออลจะคายความร้อนออกมาพร้อมกับเกิดพันธะเคมีขึ้น นอกจากนี้ยังมีการนำ MDI และ TDI ไปใช้เพื่อผลิตสารเคลือบผิว กาว และอีลาสโตเมอร์ พอลิยูรีเทน (Elastomer polyurethane)

2.2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับพอลิยูรีเทน

ในปี พ.ศ. 2540 เอก อัครกัญจนสุภา [11] ศึกษาการเตรียมอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทน ด้วยสารเชื่อมขวางที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นใหม่ คือ Bis-(3-N,N'-diallylamin-2-propanol) diphenylolpropane (BDPD) และ N,N,N',N'-tetrakis-(3-allyloxy-2-propanol) ethylenediamine (TAPE) สารเชื่อมขวางที่เตรียมได้นี้มีหมู่พันธะคู่อยู่ที่ปลายทั้งสองข้าง และมีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นหมู่แทนที่ในโมเลกุล ทำให้ได้อีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างแบบร่างแห โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ อีพอกซีเรซิน ไดเอิลิเอมีน เอทิลีนไดเอมีน และเอิลลิโกลซิคลิอีเทอร์ นอกจากนี้ยังได้ทำการเตรียมพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทน และพอลิสไตรีน โดยใช้กระบวนการเตรียมแบบวันชอต ความเข้ากันได้ของวัสดุภาคในอีลาสโตเมอร์สามารถสังเกตได้จากความใสของชิ้นงาน และสามารถสังเกตได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) และเมื่อทดสอบสมบัติเชิงกลของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทน และพอลิเมอร์ผสมโครงสร้างร่างแหของอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทน และพอลิสไตรีนที่เตรียมได้ ซึ่งได้แก่ ความต้านแรงดึง เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด และความแข็ง พบว่าชิ้นงานมีค่าความต้านแรงดึงอยู่ในช่วง 0.91 ถึง 2.60 MPa เปอร์เซ็นต์การยืดตัว ณ จุดขาด มีค่าอยู่ในช่วง 77.3 ถึง 170.7 ความแข็ง (Shore A) มีค่าอยู่ในช่วง 3.8 ถึง 62.4 ขึ้นอยู่กับสัดส่วนโดยมวลและปริมาณของสไตรีน

ในปี พ.ศ. 2533 ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยงค์ [12] ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนจากน้ำมันที่สกัดได้จากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์ โดยของเหลวที่ได้ (Cashew Nut Shell Liquid, NSL) มีลักษณะเหนียวข้น สีน้ำตาลเข้มละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์แทบทุกชนิด ซึ่งของเหลวดังกล่าวประกอบด้วย กรดอนาคาร์ดิก (Anacardic acid) ร้อยละ 82 คาร์ดอล (Cardol) ร้อยละ 13.8 2 เมทิลคาร์ดอล ร้อยละ 2.6 และอนาคาร์ดอล ร้อยละ 1.6 เมื่อได้รับความร้อน กรดอนาคาร์ดิกจะเปลี่ยนเป็นคาร์ดานอล ซึ่งเป็นอนุพันธ์ของฟินอล จากนั้นทำวาร์นิชพอลิยูรีเทน โดยการทำปฏิกิริยากับโทลูอินไดไอโซไซยานาต (Toluene Diisocyanate, TDI) โดยมีกลีเซอรอล และสารเร่งแห้ง ซึ่งเป็นสารประกอบแนฟทีเนตของ CO Mn Ca Pb และ Zn ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยจะเกิดปฏิกิริยาการเติม (Polyaddition) ได้ผลิตภัณฑ์คือพอลิยูรีเทนที่เป็นวาร์นิชสำหรับเคลือบผิววัสดุ จากผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ทั้งที่ให้ และไม่ให้ความร้อน โดยปฏิกิริยาที่ไม่ให้ความร้อนจะเกิดพอลิยูรีเทนที่เร็วกว่า โดยใช้เวลาแห้ง 29 ชั่วโมง เมื่อใช้ส่วนผสมน้ำมัน CNSL กลีเซอรอล และโทลูอินไดไอโซไซยานาต ในอัตราส่วน 50:15:15 และใช้สารเร่งแห้งเป็นสารละลายผสมของโคบอล แนฟทีเนต 0.06 ซม³ ร้อยละ 10 แมงกานีส แนฟทีเนต 0.04 ซม³ ร้อยละ 12 เลดแนฟทีเนต ร้อยละ 32 12 ซิงค์แนฟทีเนต 0.02 ซม³ ร้อยละ 12 และ แคดเซียมแนฟทีเนต 0.02 ซม³ ร้อยละ 10

ในปี ค.ศ. 2004 G. Maier, et al. [13] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ และสมบัติของบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่าง Hydroxyl-Terminated Liquid Natural Rubber (HTNR) และ α,ω -Diisocyanato Telechelics ซึ่งมีลักษณะเป็น nonpolar soft segments คือ HTNR และส่วน polar hard segments คือ α,ω -Diisocyanato Telechelics ซึ่งสังเคราะห์โดยใช้เทคนิค “Criss-cross”-cycloaddition โดยใช้ Isophorone diisocyanate และ 4-methoxy benzaldazine ที่อุณหภูมิ 80°C ในสารละลาย 1,2-dichloroethane และมี Dibutyltin dilaurate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ยืนยันโครงสร้างของสารประกอบบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้ด้วยเทคนิค ¹H NMR FT-IR และ UV-vis สเปกโตรสโกปี พบว่าสารประกอบดังกล่าวเกิดการ Coupling ในส่วนของ Segments ตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิค GPC พบว่าสารประกอบโคพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 19,000 - 41,000 g/mol จากนั้นทำให้สารประกอบบล็อกโคพอลิเมอร์คงรูปโดยใช้ความร้อนที่ 160°C และศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DSC พบการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิ -40°C ซึ่งเป็น T_g ของ NR และการเปลี่ยนแปลงที่ 50°C ซึ่งอาจเป็นส่วนหนึ่งของสารประกอบบล็อกโคพอลิเมอร์ และส่วนที่เด่นชัดที่สุดคือที่ 180°C เป็นสัญญาณการคายความร้อนของ NR สำหรับสมบัติ Stress-strain พบว่ามีลักษณะคล้ายยางยืดมีค่าการยืด ณ จุดขาดถึง 200% จากนั้นศึกษาพฤติกรรมการละลาย พบว่าสารประกอบบล็อกโคพอลิเมอร์สามารถละลาย และบวมในสารละลายที่ไม่มีขี้ผึ้ง เนื่องจาก α,ω -Diisocyanato Telechelics มีส่วนของ Hydrophilic ร่วมกับ Nonpolar ซึ่งเป็นส่วนของยางธรรมชาติ

2.3 สารเคลือบผิว

สารเคลือบผิวมีวัตถุประสงค์เพื่อป้องกันพื้นผิววัสดุจากมลภาวะต่างๆ และช่วยให้ผิวของวัสดุที่ถูกเคลือบมีความทนทานต่ออากาศ น้ำและสารเคมีต่างๆ นอกจากนี้ยังช่วยให้ผิวหน้าของวัสดุที่ถูกเคลือบมี

ความแข็งแรงขึ้นทนทานต่อการขัดสี และมีอายุการใช้งานมากขึ้น นอกจากนั้นยังเพื่อตกแต่งให้แลดูสวยงาม ซึ่งความสวยงามของวัสดุหลังจากการเคลือบผิวออกมาจากสี ความเงา ลวดลายตกแต่งหรือความสว่างของสารเคลือบ [14] ในปัจจุบันสารเคลือบผิวแบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่

1. สี (Paint) หมายถึงสารที่มีส่วนผสมของผงสี (Pigment) สารยึด (Binder) หรือสิ่งนำสี (Vehicle) ตัวทำละลาย (Solvent) สารเติมแต่ง (Additives)
2. วาร์นิช (Varnish) คือสารเคลือบผิวที่ประกอบไปด้วยสารยึดเพียงอย่างเดียว
3. แล็กเกอร์ (Lacquer) คือสารละลายซึ่งได้จากการนำเรซิน หรือสารยึดมาละลายในตัวทำละลายอินทรีย์เช่นสารกันซึม (Sealers) สารกันซึมใช้เคลือบผิวหน้าวัสดุที่มีรูพรุนสูงหรือใช้เคลือบวัสดุที่ปล่อยสารบางประเภทออกมาซึ่งจะมีผลทำให้ฟิล์มของสีเสียหายได้ตัวอย่างของวัสดุที่มีรูพรุนสูงได้แก่ ใยหิน (Asbestos) พลาสติก และไม้อัด ซึ่งไม้มักปล่อยเรซินบางประเภทไหลซึมออกมาจากตาไม้ (Knot) ทำให้ฟิล์มของสีที่เคลือบอยู่นิ่มและเกิดการเปลี่ยนสีซึ่งแก้ไขได้โดยใช้สารกันซึมเคลือบที่ผิวหน้าวัสดุก่อนสารกันซึมที่ใช้นี้มักเป็นสารละลายของเซลแล็กในเมทิลเลเตคอสปิริต และเรียกกันว่า “Knotting”

2.3.1 การใช้งานของสารเคลือบผิว

สารเคลือบผิวมีมากมายหลายประเภท ซึ่งการใช้งานของสารเคลือบผิวนั้นควรเลือกให้เหมาะสมกับวัสดุที่เราต้องการเคลือบเพื่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด มีความคงทนต่อสภาวะแวดล้อม และสารเคมีต่างๆ ได้ดีซึ่งมีการใช้งานดังต่อไปนี้

2.3.1.1 สีรองพื้น (Primers) สำหรับไม้

สีรองพื้น (Primers) สำหรับไม้ แบ่งเป็น 4 ชนิด

1. สีรองพื้นตะกั่ว เป็นที่นิยมใช้ในสมัยแรก เรียกกันว่า ‘Pink primer’ ทำจากของผสมระหว่างน้ำมันตะกั่วแดง และตะกั่วขาว แต่เนื่องจากเป็นพิษจึงมีการใช้น้อยลง
 2. สีรองพื้นไร้ตะกั่ว (Leadless Primer) มักทำจากน้ำมันวาร์นิช พอลิยูรีเทน หรือ อัลคิเดเรซิน และนำมาผสมกับผงสีที่ไม่เป็นพิษ
 3. สีรองพื้นจากอะลูมิเนียม (Aluminium Primer) โดยมีข้อดี คือป้องกันความชื้นได้ดีเนื่องจากผงอะลูมิเนียมมีรูปร่างของอนุภาคเป็นแผ่นเล็กและยังช่วยเสริมแรงให้กับฟิล์มอีกด้วย
 4. สีรองพื้นอิมัลชัน (Emulsion Primer) เป็นการนำสีอิมัลชันที่ทำจากอะคริลิกเรซินมาใช้ทำเป็นสีรองพื้นสำหรับไม้ มีข้อดีคือไม่เป็นพิษ ฟิล์มที่ได้มีความยืดหยุ่น และยึดกับผิวของไม้ได้ดี
- สำหรับพื้นผิวที่มีสภาพเป็นด่าง และมีรูพรุน สีรองพื้นที่ใช้กับวัสดุประเภทนี้ต้องทนด่าง และสามารถอุดพื้นผิวส่วนที่เป็นรูพรุนได้ คือทำหน้าที่เป็นทั้งสารกันซึมและสีรองพื้นซึ่งการทำหน้าที่เป็นสารกันซึมที่ดีต้องมีสารยึดที่ดีซึ่งได้จากน้ำมันวาร์นิชหรือพอลิเมอร์สังเคราะห์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสำหรับพอลิเมอร์ที่ใช้เป็นสารยึด ได้แก่ ฟีนอลิกเรซิน ยางคลอรีเนเตด ไวนิลอิมัลชัน และสไตรีน-บิวตะไดอิน โคลิพอลิเมอร์ เป็นต้น

2.3.1.2 สีรองพื้น สำหรับเหล็กและเหล็กกล้า

โลหะเหล็กเกิดการกัดกร่อนได้ เมื่อสัมผัสกับน้ำ ออกซิเจน เกลือกรด หรือด่างที่มีอยู่ในบรรยากาศ การกัดกร่อนเกิดขึ้นได้เมื่อจุ่มหรือแช่ชิ้นงานในของเหลวเป็นเวลานานๆ เมื่อเกิดการกัดกร่อนเป็นสนิมชิ้นงานจะใช้งานไม่ได้ จึงต้องมีการเคลือบผิวก่อนใช้งาน การเคลือบผิวหน้าด้วยสังกะสี ดีบุก และ แคดเมียมจะให้ผลดีเนื่องจากความชื้น และออกซิเจนไม่สามารถซึมผ่านเข้าไปได้ สีรองพื้นสำหรับเหล็ก เช่น บลาสต์ไพรเมอร์ วอชไพรเมอร์ ซิงค์รีซไพรเมอร์

2.3.1.3 สตอปเปอร์ และ ฟิลเลอร์ (Stoppers and Fillers)

สตอปเปอร์เป็นสารที่ใช้อุดรอยแตก หลุม และรอยเว้าลึกๆ โดยการใช้เกรียงปาดไปบนพื้นผิววัสดุที่ต้องการอุดมีลักษณะเป็นสารข้นและเหนียว และต้องไม่หดตัวเมื่อแห้ง การเตรียมสตอปเปอร์สามารถทำได้โดยการนำเรซินชนิด Short-oil มาผสมกับผงสีด้วยลูกบดหรือลูกกลิ้ง ฟิลเลอร์หมายถึงสีที่ใช้อุดรูเล็กๆ โดยใช้แปรง หรือโดยการพ่นเพื่อให้พื้นผิวที่จะเคลือบเรียบสม่ำเสมอ ฟิลเลอร์จะให้ฟิล์มที่แข็งแรงและสามารถดู หรือขัดออกเพื่อให้ผิวเรียบได้ง่าย นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้ยังมีความยืดหยุ่นจึงเป็นการช่วยเสริมการยืดเกาะของสีชั้นถัดไป มีองค์ประกอบเหมือนกับสตอปเปอร์แต่ต่างกันตรงที่ฟิลเลอร์จะมีปริมาณของตัวกลางหรือสารยึดมากกว่า และมีผงน้อยกว่า

2.3.1.4 สีชั้นล่าง (Undercoats)

เป็นสีที่ใช้เคลือบบนผิวหลังจากการรองพื้นหรืออุดรูมาแล้วหรือใช้เคลือบหลังจากการเตรียมพื้นที่ผิวที่เคลือบมาก่อนแล้ว และก่อนการเคลือบชั้นสุดท้ายสีชั้นล่างควรมีความสามารถในการปิดบังผิวหน้าดี มีสีเดียวกับชั้นสุดท้าย และเข้ากันได้กับสีชั้นอื่น

2.3.1.5 สีทับหน้า (Topcoats or Finishing coats)

1. สีทับหน้าเพื่อการตกแต่ง เช่น สีทับหน้าจากอัลคิเดเรซิน สีทับหน้าชนิดกึ่งเงา
2. สีทับหน้าสำหรับวัสดุโครงสร้างทางวิศวกรรม เช่น สะพานท่อส่งน้ำมัน จะต้องสัมผัสกับบรรยากาศภายนอกต่างๆ กันเช่น น้ำทะเล หรือบรรยากาศบริเวณโรงงานอุตสาหกรรมตลอดเวลา ดังนั้นสีทับหน้าต้องมีความทนทานต่อมลภาวะสูง เช่น สีเมชันรี สีทับหน้าจากยางคลอรีเนต
3. สีทับหน้าสำหรับงานอุตสาหกรรม

2.3.1.6 สีอิมัลชัน (Emulsion Paints)

สีอิมัลชัน (Emulsion Paints) หมายถึงสีที่มีสิ่งนำสีเป็นอิมัลชันของสารยึดกับน้ำ อาจเรียกอิมัลชันว่า สีลาเทกซ์ (Latex paint) หรือสีน้ำพลาสติก (Plastic paint)

สมบัติของสีอิมัลชัน

- 6.1 สามารถทำเงาหรือเคลือบได้
- 6.2 ทาได้ง่ายเนื่องจากมีอนุภาคเล็ก
- 6.3 แห้งเร็ว เกิดเป็นฟิล์มที่ไม่หลุดง่าย
- 6.4 ทาได้เรียบโดยง่ายแม้ในผิวที่มีรูพรุน

6.5 ทนค้างได้ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่ง สไตรีน-บิวตะไดอินลาเทกซ์ และอะครีกลาเทกซ์

2.3.1.7 น้ำมัน (Oils)

ถูกนำมาใช้เป็นสารยึดในอุตสาหกรรมเคลือบผิวน้ำมันที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว ได้มาจาก 2 แหล่งใหญ่ คือ น้ำมันพืช และน้ำมันจากทะเล น้ำมันเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) โดยน้ำมันที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว ได้แก่

1. น้ำมันลินสีด (Linseed Oil) สกัดจากเมล็ดต้นแฟล็กซ์ (Flax) ต้นไม้ที่เอาเส้นใย มาทำผ้าลินิน สมบัติของน้ำมันลินสีด จะทำให้สีลื่น ระบายได้ง่าย เมื่อแห้งแล้วจะมีลักษณะเป็นฟิล์มบางๆ เคลือบผิวภาพ ทำให้ภาพสีน้ำมันมีลักษณะมันเงา และทนทานมากขึ้น และยังเป็นตัวทำละลายที่นิยมใช้มากที่สุด เพราะหาซื้อได้ง่าย ราคาถูก แต่ถ้าผ่านระยะเวลายาวนาน ลินสีดจะค่อยๆ เปลี่ยนสภาพจากเคลือบใส กลายเป็นสีเหลือง และสีน้ำตาลไหม้ในที่สุด ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้อาจจะใช้ระยะเวลานานหลายสิบปีขึ้นอยู่กับคุณภาพของน้ำมันลินสีด

2. น้ำมันทัง (Tung Oil) ฟิล์มที่ได้จากน้ำมันทังจะแห้งเร็วกว่าฟิล์มจากน้ำมันลินสีด แต่ฟิล์มที่ได้มีลักษณะขุ่น

3. น้ำมันโออิทิก้า (Oiticica Oil) แห้งแบบเดียวกับน้ำมันทัง ได้ฟิล์มลักษณะขุ่น และมีคุณภาพด้อยกว่าฟิล์มที่ได้จากน้ำมันทัง น้ำมันละหุ่งที่ถูกขจัดน้ำออก (Dehydrated Castor Oil, DCO) มักแห้งตัวเป็นฟิล์มขุ่นแต่ไม่มากเท่าน้ำมันทัง ซึ่งสามารถแก้ปัญหากการเกิดเป็นฟิล์มขุ่นนี้ได้โดยการเลือกใช้สารเร่งแห้งให้เหมาะสม

4. น้ำมันทอลล์ (Tall oil) นำมาใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิตอัลคิดเรซินเป็นส่วนใหญ่ นอกจากนี้ยังนำมาใช้ทำสีเข้มๆ และหมึกพิมพ์ น้ำมันปลา (Fish Oil) เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวแต่จะมีกลิ่นคาวเพราะมีโปรตีนจากเนื้อปลาปนอยู่น้ำมันขุ่น (Bodied Oil) การใช้มักนำมาผ่านกระบวนการบางอย่าง เพื่อสมบัติดีขึ้นเสียก่อนแบ่งเป็น 3 ประเภท ดังนี้คือ

- 4.1 สแตนดออยล์ (Stand Oil) มักใช้เคลือบป้องกันไม้และโลหะ เนื่องจากมีสมบัติการไหลและทนน้ำดี และให้ฟิล์มที่มีความเงา

- 4.2 น้ำมันเป่าอากาศ (Blown Oil)

- 4.3 น้ำมันต้ม (Boiled Oil) ไม่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวแต่ใช้เป็นเอกซ์เทนเดอร์สำหรับยาง

2.3.1.8 เรซินธรรมชาติ (Natural Resins)

เป็นของเหลวที่ปลดปล่อยออกมาจากเปลือกไม้ หรือต้น หรือสัตว์ เป็นสารพอลิเมอร์หรือสารที่มีโมเลกุลค่อนข้างใหญ่ แบ่งเป็น 3 ชนิด คือ ซากดึกดำบรรพ์ (Fossil) ซากกึ่งดึกดำบรรพ์ (Semi-fossil) และเรซินใหม่ (Recent resins) ชันสน (Rosin or Colophony) นับว่าเป็นวัตถุดิบที่สำคัญตัวหนึ่งในอุตสาหกรรมเคลือบผิวเรซินธรรมชาติอื่นๆ ซึ่งสามารถแบ่งเรซินออกเป็น 4 ชนิด ได้แก่

1. อำพัน (Amber) เป็นดีคัมบาร์พ มีความแข็งและเสถียร
2. แดมมาร์ (Dammar) จัดเป็นเรซินใหม่ที่อ่อนนุ่ม มักใช้ผสมในไตรเซลลูโลสแลกเกอร์
3. แมสติก (Mastic) ใช้ในอุตสาหกรรมการพิมพ์
4. แซนดาแรก (Sandarac) ใช้ทำวาร์นิชสำหรับภาพเขียนเนื่องจากฟิล์มที่ได้มีความแข็งแรงและ

สุกใส

2.3.1.9 เรซินสังเคราะห์ (Synthesis Resins) อัลคิเดเรซิน (Alkyd Resins) เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวมากที่สุด เนื่องจากมีสมบัติดังนี้

1. มีสมบัติในการทำให้เปียก
2. ราคาถูก
3. คงทนดีมาก
4. อ่อนตัว ไม่เปราะ
5. รักษาความเงาของฟิล์มได้ดี
6. ทนต่อความร้อนและตัวทำละลาย องค์ประกอบของอัลคิเดเรซินเป็นพอลิเอสเตอร์ที่ได้จาก

ปฏิกิริยาระหว่างพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์กับกรดไดหรือโพลีบสิก

7. มีสมบัติเป็นฉนวนยอดเยี่ยมทนต่อความร้อน ความชื้น เคมีภัณฑ์ต่างๆ และทนการกัดกร่อนได้อย่างดี อีพอกซีเรซิน (Epoxy Resins) เป็นเรซินที่ใช้ประโยชน์ได้มากในทางอุตสาหกรรมเนื่องจากมีสมบัติต่างๆ ดังนี้

- 7.1 ทนทานเคมีภัณฑ์ต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งต่อด่างทั้งหลาย
- 7.2 ยึดกับผิวหน้าต่างๆ ได้ดี
- 7.3 มีความแข็งแรง และอ่อนตัวไม่เปราะ

2.3.2 ข้อบกพร่องที่เกิดกับสารเคลือบผิว

ข้อบกพร่องที่เกิดกับสารเคลือบผิวมีสาเหตุดังนี้

1. การเตรียมพื้นผิววัสดุที่ต้องการเคลือบยังไม่ดีพอ เช่น พื้นผิวไม่สะอาดหรือแห้งไม่สนิท ใช้เทคนิคหรือกรรมวิธีการเคลือบไม่ถูกต้อง ทำการเคลือบภายใต้สภาวะที่ไม่เหมาะสม เช่น อุณหภูมิต่ำเกินไป ความชื้นสูงเกินไป เคลือบผิวหนา หรือบางเกินไป เลือกใช้สารเคลือบผิวที่ไม่เหมาะสมกับพื้นผิววัสดุ หรือเลือกใช้วัสดุที่บดที่ไม่เหมาะสมกับชนิดของสารเคลือบผิว

ลักษณะข้อบกพร่องที่เกิดกับสารเคลือบผิว

การเป็นฝ้า: ลักษณะมัวคล้ายหมอก เกิดขึ้นบนผิวของฟิล์มของสีเคลือบ ทำให้เกิดการตกตะกอน ทำให้ความเงาลดลง กำจัดได้โดยใช้ผ้าเปียกเช็ด และป้องกันการเกิดฝ้าโดยใส่แคลเซียมแนฟทีเนตลงในสารเคลือบผิว

ความดำน (Blushing): ลักษณะทึบแสงของฟิล์มแลกเกอร์ที่กำลังแห้ง เกิดจากการตกตะกอนส่วนที่เป็นของแข็งของผลิตภัณฑ์ ความดำนมี 2 แบบ คือความดำนเนื่องจากความชื้น สาเหตุมาจากความชื้นสูงและความดำนเนื่องจากการใช้สารละลายไม่ถูกต้อง

การพอง (Blistering): เป็นการพองของฟิล์มสีที่แห้งแล้ว การพองจะเกิดกับสีสำหรับการตกแต่งที่ทำมาจาก Epoxy ester และ Alkyd resin

2. ความต้านแรง คือ ความต้านทานของสีต่อชนแรง เมื่อทาสีด้วยแรงความต้านแรงมีสาเหตุจากความหนืดของสีสูงเกินไป แก้ไขโดยการเติมทินเนอร์จะช่วยลดความหนืดรอยแรง

3. การย้อย คือ ฟิล์มสารเคลือบผิวไหลลงมาระหว่างทำการเคลือบ และเกิดการแข็งตัวทำให้ผิวไม่สม่ำเสมอ การเกิดรอยย่นเนื่องมาจากผิวฟิล์มแห้งไม่สม่ำเสมอ มีสาเหตุมาจากสารเคลือบผิวมีสารเร่งแห้งมากเกินไป หรือเคลือบหนาไป โดยพบกับฟิล์มของสีขาวที่ตั้งทิ้งไว้นานๆ ซึ่งการเหลืองจะเกิดเร็วยิ่งขึ้นถ้าบรรยากาศมีแอมโมเนียอยู่

2.3.3 งานวิจัยเกี่ยวกับสารเคลือบผิว

ปี พ.ศ. 2553 ขวยากรณ์ เพ็ชฌัญไพศิษฐ์ และสุพรรณิ ชันทะเสน [15] ศึกษาปฏิกิริยากราฟโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิไดเมทิลไซลอกเซนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (OHTPDMS) และยางธรรมชาติเหลวฟอกซีไคซ์ (LENR) เกิดเป็นยางธรรมชาติเหลว-กราฟ-พอลิไซลอกเซน (PDMS-g-LENR) จากนั้นทำการประยุกต์ใช้ PDMS-g-LENR เป็นสารเคลือบผิวโดยนำไปทำปฏิกิริยาร่วมกับไดไอโซไซยานาต (1,6-Diisocyanatohexane, HDI) นำไปเคลือบผิวลงบนแผ่นเหล็ก และดื่บูก ทดสอบสารเคลือบผิวตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ จากผลการทดสอบพบว่าสมบัติเชิงฟิสิกส์ของสารเคลือบผิว เช่น ความแข็ง การยึดติด การทนแรงกระแทก การโค้งงอ และความทนสารเคมีเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนโดยโมล ของไอโซไซยานาตของ HDI เพิ่มขึ้น และสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก PDMS-g-LENR ผสมร่วมกับไอโซไซยานาตในอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยานาตเท่ากับ 1:0.75 พบว่าให้ค่าการทดสอบสมบัติเชิงฟิสิกส์ที่ดีที่สุด โดยมีค่าผ่านมาตรฐานอุตสาหกรรมสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นเพียงการทดสอบด้านความแข็งที่ต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย

ปี ค.ศ. 2009 A. Torlakoglu, et al. [16] ศึกษาการนำขวด PET มาทำเป็นอัลคิเดอะมีโนเรซินสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบผิว โดยการนำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส PET ด้วยโพรพิลีน ไกลคอล (PG) ในอัตราส่วน 1:2 มีซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับพาทริก แอนไฮไดรด์ (PA) กลีเซอริน (G) น้ำมันมะพร้าว (COFA) ได้เป็น Oil alkyd resins ที่มีความเป็นกรดสูง (30–40 mgKOH/g) นำอัลคิเดอะมีโนเรซินที่ได้มาผสมกับ 30%, 40% และ 50% ของยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์ (UF) เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ (MF) และ ยูเรีย-ฟอร์มัลดีไฮด์/เมลามีน-ฟอร์มัลดีไฮด์ (อัตราส่วน 1/1 โดยน้ำหนัก) จากนั้นให้ความร้อนที่ 140°C ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีของผลิตภัณฑ์ที่ได้ เช่น ระยะเวลาแห้ง ความแข็ง ความต้านทานการเสียดสี การยึดติด การบวม น้ำ ความทนสภาวะกรดและด่างอ่อน ระยะเวลาการเกิดเจล

และการย่อยสลายด้วยความร้อน จากผลการทดลองพบว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก PET คัดแปร และ MF ให้สมบัติทางกายภาพและทางเคมีดีกว่าชิ้นงานที่เตรียมจาก PET คัดแปรและ UF โดยเฉพาะค่าความแข็งแรงเวลาการเกิดเจล และการย่อยสลายด้วยความร้อน นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้สารผสมของ UF และ MF ให้อัลคิโดจะมีโนเรซินที่มีสมบัติทางกายภาพ และทางเคมีต่ำกว่าการใช้เฉพาะ MF แต่สูงกว่าการใช้เฉพาะ UF

ในปี พ.ศ. 2545 นฤมล เครือทองอาจนกุล และคณะ [17] ศึกษาการเตรียมอัลคิโดเรซินที่คัดแปรจากน้ำมันที่สกัดจากพืชให้น้ำมัน 4 ชนิด คือ เมล็ดถั่วเหลือง เมล็ดดอกทานตะวัน เมล็ดถั่วลิสง และรำข้าว นำน้ำมันพืชที่สกัดได้ไปทำการวิเคราะห์เชิงปริมาณ และคุณภาพเพื่อหาค่าไอโอดีน ค่าสะพองนิฟิเคชัน ค่าความเป็นกรด และชนิดของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืช ซึ่งกระทำโดยใช้โครมาโทกราฟีแบบชั้นบาง เปรียบเทียบกับสารละลายกรดไขมันมาตรฐาน พบองค์ประกอบหลักของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันพืชทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ กรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิก และกรดไลโนเลนิก และเมื่อนำน้ำมันที่สกัดได้ไปเตรียมเป็นอัลคิโดเรซินโดยใช้ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) ระหว่างน้ำมันที่สกัดได้ กลีเซอรอล และพาทาลิก แอนไฮไดรด์ (PA) โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเร่งการเกิดปฏิกิริยา พบว่าอัลคิโดเรซินคัดแปรที่เตรียมจากน้ำมันรำข้าวผสมน้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันรำข้าวผสมน้ำมันทานตะวันอัตราส่วนผสมร้อยละ 75:25 โดยน้ำหนัก และน้ำมันถั่วลิสงผสมน้ำมันถั่วลิสงผสมน้ำมันทานตะวันอัตราส่วนผสมร้อยละ 50:50 โดยน้ำหนัก สามารถผ่านการทดสอบสมบัติการแห้งตัวตามมาตรฐาน ASTM D1640-95 และ ASTM D5895-96 มีความทนต่อสารละลายในสถานะเป็นกลางได้ดีกว่าสารละลายในสถานะกรด และสถานะเบส

ในปี พ.ศ. 2552 ชีรสุดา ประเสริฐ และคณะ [18] ศึกษาการพัฒนาสารเคลือบกันสนิมได้ทอรงยนต์จากยางธรรมชาติ เพื่อให้ได้สมบัติตามมาตรฐานของสำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 775-2531 โดยศึกษาการใช้สารเคมีในการปรับปรุงสมบัติการยึดติดกับผิวโลหะของยางธรรมชาติ และศึกษาระยะเวลาการวัลคาไนซ์โดยสมบูรณ์ของผลิตภัณฑ์สีเคลือบที่อุณหภูมิห้อง ตลอดจนการป้องกันการเกิดสนิมภายใต้สภาวะแวดล้อมต่างๆ ซึ่งยางธรรมชาติที่เลือกใช้คือยางแผ่นรมควันชั้น 3 และมีการใช้คิวเมโรนซินปริมาณ 10 phr เพื่อช่วยให้สารเคลือบมีความสามารถในการยึดติดกับผิวโลหะดีขึ้น จากผลการทดลองพบว่าระยะเวลาการวัลคาไนซ์โดยสมบูรณ์ของผลิตภัณฑ์สารเคลือบจากการทดสอบสมบัติความต้านแรงดึง และการทนต่อตัวทำละลายคือ 5 วัน ได้ผลิตภัณฑ์สารเคลือบยางธรรมชาติ ผ่านมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม มอก. 775-2531 และมีความสามารถในการติดประสานกับโลหะที่ดี โดยพบว่าการวัลคาไนซ์ระบบกึ่งประสิทธิภาพมีความเหมาะสมในการทำผลิตภัณฑ์สารเคลือบมากที่สุด เมื่อใช้กำมะถัน 2.0 phr ร่วมกับ MBS 1.25 phr และ TMTD 0.5 phr และสำหรับการทดสอบความทนต่อการเกิดสนิมภายใต้สภาวะที่แตกต่างกัน คือ ที่สภาวะอากาศปกติ เช่น ในน้ำ และแช่ในน้ำเกลือ พบว่าสารเคลือบจากยางธรรมชาติมีร่องรอยสนิมบนโลหะที่เคลือบในสภาวะอากาศปกติ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเติมสารตัวเติมเพื่อต้านทานการกัดกร่อนทางเคมีไฟฟ้า และสเปรย์น้ำเกลือ พบว่า เมื่อใช้ ZnO 10 phr และ ZnS 15 phr จะให้ชิ้นงานที่ทนต่อการกัดกร่อนได้ดี แต่ปริมาณของของสารตัวเติมเหล่านี้ไม่มีผลต่อความต้านทานการซึมผ่านของไอน้ำ และออกซิเจน และในการทดสอบเปรียบเทียบกับสีเคลือบโลหะทางการค้า โคลทาร์ อีพ็อกซี่ 82

พบว่าสีเคลือบจากยางธรรมชาติยังมีความทนต่อการใช้งานต่ำกว่าสีเคลือบทางการค้า แต่จะมีสมบัติความต้านแรงดัดโค้งที่ดีกว่าสีเคลือบทางการค้า

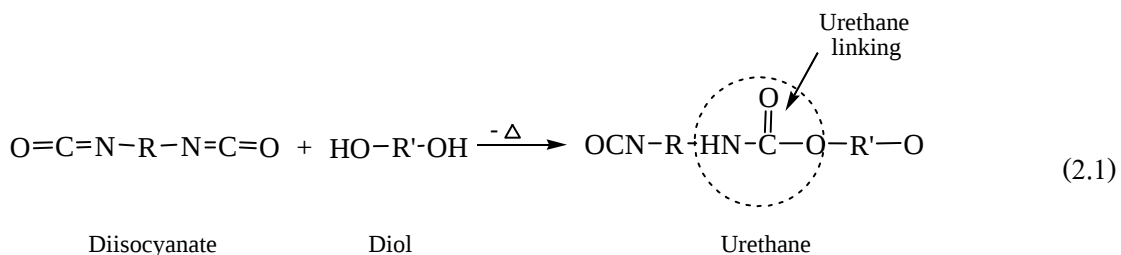
ปี พ.ศ. 2552 ช.วยากรณ์ เพ็ชฌัญญู และคณะ [19] เตรียมกาวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรพอลิออลร่วมกับ 1,6-ไดไอโซไซยานาโตเฮกเซน พบว่ากาวพอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นตามปริมาณไอโซไซยานาตที่เพิ่มขึ้น โดยให้ค่าความต้านแรงเฉือนของกาวสำหรับติดไม้ระหว่าง 4,300 – 5,500 kPa ซึ่งสูงกว่าค่าที่กำหนด 220 kPa โดย มอก.521-2527 และให้การเชื่อมขวางในตัวทำละลายต่างๆ ได้แก่ เฮกเซน โทลูอิน เตตระไฮโดรฟิวแรน และน้ำ เท่ากับ 88% 71% 81% และ 98% ตามลำดับ ซึ่งค่าการเชื่อมขวางดังกล่าวบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาเป็นเทอร์โมเซตพอลิยูรีเทนของสารทดสอบ

2.4 โฟมพอลิยูรีเทน

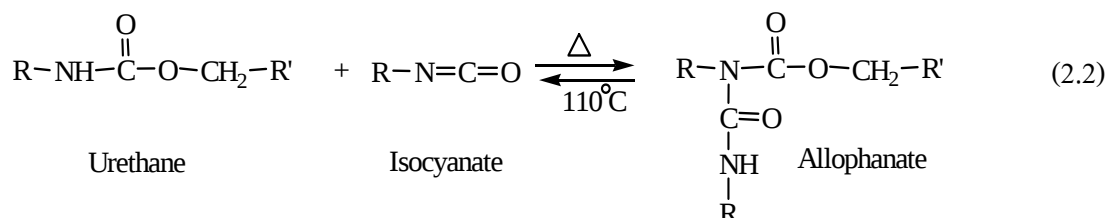
พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเติมแบบขั้น (Step-addition reaction) ระหว่างไดหรือพอลิไอโซไซยานาตกับไดหรือพอลิไฮดรอกซิล โดยโฟมพอลิยูรีเทนเกิดจากปฏิกิริยาเคมีพื้นฐาน 2 ขั้น ดังนี้

ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชัน

เป็นปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ซึ่งเกิดจากหมู่ไอโซไซยานาตของไดไอโซไซยานาต ทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของไดออลหรือพอลิออล ได้สารประกอบยูรีเทน ดังปฏิกิริยา 2.1

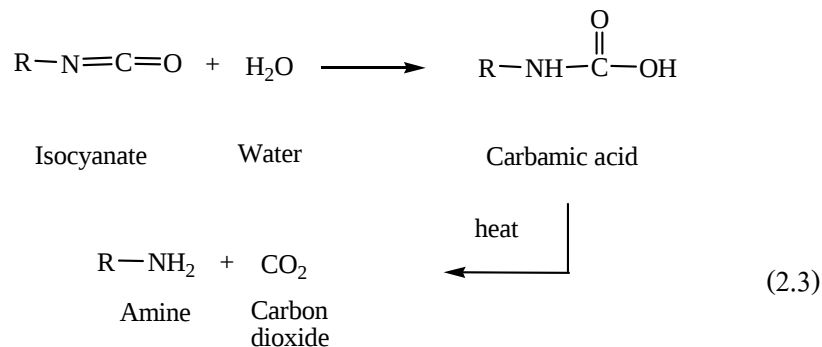


ซึ่งเป็นปฏิกิริยาดังกล่าวเมื่อใช้สารตั้งต้นประเภทพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้า โดยคายพลังงานประมาณ 100 กิโลจูลต่อโมล [20] จากนั้นปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับอะตอมไฮโดรเจน (N-H) บนโครงสร้างยูรีเทนได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลโลฟานาต (Allophanate) ดังปฏิกิริยา 2.2

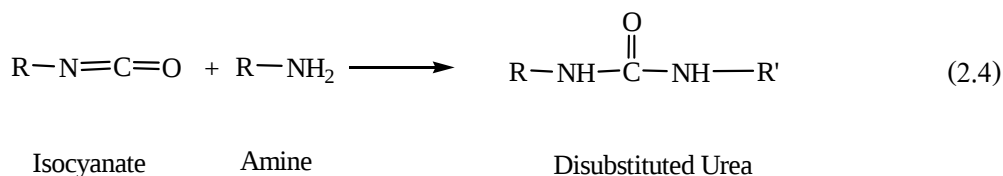


ขั้นที่ 2 ปฏิกริยาการฟุ้ง

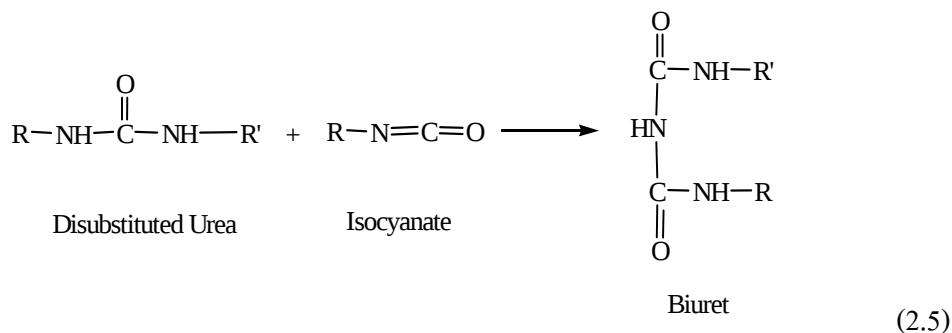
ปฏิกริยาการฟุ้งเป็นปฏิกริยาที่เกิดขึ้นระหว่างไอโซไซยาเนตที่มากเกินไปทำปฏิกริยากับน้ำ หรือ ความชื้น เกิดเป็นกรดคาร์บามิก (Carbamic acid) ซึ่งเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) ที่ไม่เสถียร และสามารถ สลายตัวให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และเอมีนชนิดปฐมภูมิ (Primary amine) ดังปฏิกริยา 2.3 โดย แก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดการฟุ้งในระบบ โดยในช่วงแรกที่เริ่มสังเกตเห็นฟองแก๊สเล็กๆ ในของเหลว ผสมหนึ่ง เป็นขั้นที่เรียกว่า นิวคลีเอชัน (nucleation) และฟองแก๊สเกิดกระจายหรือขยายขนาด และมีความ เสถียรเกิดเป็นผลิตภัณฑ์โฟมขึ้น



ส่วนกลุ่มเอมีนปฐมภูมิที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกริยากับไอโซไซยาเนตที่เหลือในระบบ เกิดเป็นยูเรีย ดังปฏิกริยา 2.4



เมื่อ Disubstituted urea ทำปฏิกริยาต่อกับไอโซไซยาเนตได้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะโครงสร้างไบยูเรต (biuret) ดังปฏิกริยา 2.5

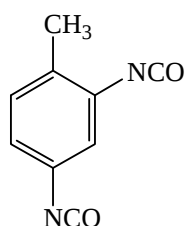


2.4.1 สารเคมีที่ใช้สำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

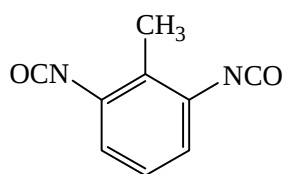
จากปฏิกิริยาเคมีพื้นฐานสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ซึ่งเห็นได้ว่าสารเคมีพื้นฐานที่ใช้ในกระบวนการดังกล่าวประกอบด้วย ไอโซไซยานเนต พอลิออล ตัวเร่งปฏิกิริยา สารฟุดัว สารลดแรงตึงผิว และ สารขยายสายโซ่ ซึ่งอาจมีสารบางชนิดที่เติมลงไปเพื่อปรับปรุงสมบัติบางประการ เช่น สารหน่วงการติดไฟ (Flame retardant) ก็ เป็นต้น

1. ไอโซไซยานเนต

ไอโซไซยานเนต (Isocyanate) เป็นสารกลุ่มที่มีหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยานเนตบนโครงสร้าง ซึ่งมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก จำแนกได้เป็น 3 ชนิด ดังนี้ชนิดอะโรมาติก อะลิฟาติก และไฮโคลอะลิฟาติก ไอโซไซยานเนต ไอโซไซยานเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารที่มีกลุ่มอะตอมเป็นชนิดนิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) หรือเอมีน ($-NH_2$) โดยคาร์บอนอะตอมของไอโซไซยานเนตมีสภาพบวก เนื่องจากต่ออยู่กับไนโตรเจน และออกซิเจนอะตอม ซึ่งเป็นธาตุที่เป็นมีความสามารถดึงอิเล็กตรอนได้ดี ทำให้ได้เป็นผลิตภัณฑ์ เช่น พอลิยูรีธรีน พอลิยูรีเทน เป็นต้น โดยไอโซไซยานเนตในโครงสร้างพอลิยูรีเทน ทำหน้าที่เป็นส่วนแข็ง (Hard segment) ดังนั้นเมื่อปริมาณไอโซไซยานเนตเพิ่มขึ้นมีผลทำให้สมบัติของพอลิยูรีเทนได้แก่ ความแข็งแรง ความแข็ง และความทนแรงอัด เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากไอโซไซยานเนตชนิดอะโรมาติก พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นกว่าชนิดอะลิฟาติก สำหรับอุตสาหกรรมผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นได้เลือกใช้ไอโซไซยานเนตในกลุ่มโทลูอินไดไอโซไซยานเนต (Toluene diisocyanate, TDI) ซึ่ง TDI ที่สำคัญมี 2 ไอโซเมอร์ คือ 2,4-TDI และ 2,6-TDI ดังรูป 2.4 ตัวอย่างของ TDI ที่ใช้เตรียมโฟมชนิดยืดหยุ่นทางการค้า คือ TDI 80/20 หรือ T80 ซึ่งประกอบด้วย 2,4-TDI และ 2,6-TDI ปริมาณร้อยละ 80 และ 20 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ



Toluene-2,4 diisocyanate (2,4-TDI)

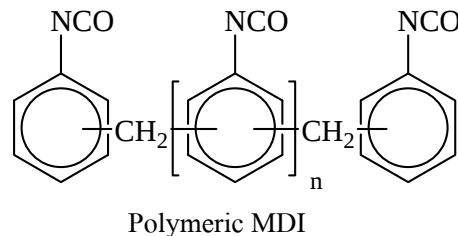


Toluene-2,6 diisocyanate (2,6-TDI)

รูป 2.4 โครงสร้างโทลูอินไดไอโซไซยานเนต [21]

ขณะที่เมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยานเนต (Methylene diphenyl diisocyanate, MDI) เป็นไดไอโซไซยานเนตที่มีโครงสร้างแบบวงอะโรมาติก ประกอบด้วยไอโซเมอร์ที่สำคัญ 3 แบบได้แก่ 2,2'-MDI 2,4'-MDI และ 4,4'-MDI ซึ่งไอโซเมอร์ 4,4'-MDI เรียกว่า MDI บริสุทธิ์ MDI ทำปฏิกิริยากับพอลิออลได้พอลิยูรี

เทน ในอุตสาหกรรมส่วนมากใช้ MDI ในรูปของพอลิเมอร์ (Polymeric methylene diphenyl diisocyanate, P-MDI) ผสมกับ MDI ในรูปมอนอเมอร์ โครงสร้างดังรูป 2.5 [21]



รูป 2.5 โครงสร้างของพอลิเมอร์ MDI (polymeric methylene diphenyl diisocyanate, P-MDI)

ในปี ค.ศ. 1960 ได้มีการนำ MDI และพอลิเมอร์ MDI ใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมการผลิตโฟมในการค้าเป็นครั้งแรก เนื่องจากพอลิเมอร์ MDI มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า MDI ชนิดอื่น และมีโครงสร้างแบบอะโรมาติก ทำให้นำไปใช้ในการเตรียมโฟมแข็งเป็นส่วนใหญ่ และมีความดันไอต่ำกว่า โทลูอินไดไอโซไซยานาตที่อุณหภูมิห้อง ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้งานมากกว่า TDI โดยทั่วไปไอโซไซยานาตมีโครงสร้างที่ว่องไว และสามารถทำปฏิกิริยาเคมีได้ผลิตภัณฑ์หลากหลาย ซึ่งปฏิกิริยาพื้นฐานที่เกิดขึ้นระหว่างไอโซไซยานาตกับสารที่มีหมู่ไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (ไดออลหรือพอลิออล) สำหรับไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิ และชนิดทุติยภูมิ สามารถเกิดปฏิกิริยาในระบบที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิ 50 – 100 °C ส่วนไฮดรอกซิลชนิดตติยภูมิ และฟีนอล มักเกิดปฏิกิริยาช้ากว่า ในขณะที่เอมีนกลุ่มอะโรมาติกชนิดปฐมภูมิ สามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตได้เป็นโครงสร้างยูเรียในช่วงอุณหภูมิ 0 - 25 °C และอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของอิเล็กโตรไฟล์บนโครงสร้างของยูเรีย สามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตเกิดเป็นโครงสร้างไบยูเรต และหมู่ไอโซไซยานาตยังสามารถทำปฏิกิริยากับยูรีเทน และเกิดเป็นโครงสร้าง Allophanates ข้อมูลของไดไอโซไซยานาตที่ใช้ในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนปัจจุบัน ดังตาราง 2.1

โดยทั่วไปไอโซไซยานาตที่ใช้การผลิตพอลิยูรีเทนมีโครงสร้าง 3 ชนิดดังที่กล่าวมาแล้ว โดยไอโซไซยานาตที่มีโครงสร้างอะโรมาติกมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าโครงสร้างอะลิฟาติก หรือไฮโคลอะลิฟาติก และจากลักษณะโครงสร้างไอโซไซยานาตที่แตกต่างกันทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีสมบัติแตกต่างกัน โดยอะโรมาติกไอโซไซยานาตให้พอลิยูรีเทนมีโครงสร้างที่แข็ง (Rigid structure) กว่าอะลิฟาติกไอโซไซยานาต แต่อะลิฟาติกไอโซไซยานาตทนต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน และรังสีอัลตราไวโอเลตได้มากกว่า อะโรมาติกไอโซไซยานาต [22]

ตาราง 2.1 ชนิดและสมบัติการเลือกใช้งานของสารไอโซไซยานาต [21]

ชนิดของสารไอโซไซยานาต	ฟังก์ชันนัลลิตี	การใช้งาน
TDI based product		
80:20-TDI	2.0	โพนชนิดยืดหยุ่น
65:35-TDI	2.0	โพนชนิดยืดหยุ่นใช้ในงานรับแรงสูง
Allophanate modified TDI	2.2-2.3	โพนกระด้างตัวสูง
Isocyanate modified TDI	2.3	โพนกระด้างตัวสูง
MDI based product		
Pure MDI	2.0	โพนอีลาสโตเมอร์เตรียมจากสองขั้นตอน
Polymeric MDI	2.7	โพนแข็ง โพนกึ่งแข็ง และโพนชนิดเซลล์สกินนิง (self-skinning)
Low viscosity polymeric MDI	2.5-2.6	โพนยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง
Urethane modified MDI compositions	2.1	โพนชนิดยืดหยุ่นเซลล์สกินนิง และโพนยืดหยุ่นชนิดผลิตแม่พิมพ์
Various mixture of 6-13	2.3	โพนทั่วไป
Mixed TDI/MDI based product		
TDI/polymeric TDI mixtures	2.1-2.5	โพนกระด้างตัวสูง โพนเชื่อมข้ามภายใต้บรรยากาศเย็น และโพนชนิดเซลล์สกินนิง
Urethane modified TDI mixed with polymeric MDI	2.3-2.4	โพนกระด้างตัวสูง โพนเชื่อมข้ามภายใต้บรรยากาศเย็น และโพนชนิดเซลล์สกินนิง

ศึกษาปฏิกิริยาการเตรียมพอลิยูรีเทนจากสารตั้งต้นไอโซไซยานาตแตกต่างกัน 5 ชนิด ดังนี้ 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI), Toluene diisocyanate (TDI), Isophoron diisocyanate (IPDI), Hydrogenated MDI (HMDI) และ Hexamethylene diisocyanate (HDI) โดยทำปฏิกิริยากับพอลิเอทีเธอร์เมทิลีนอีเทอร์ไกลคอลร่วมกับ 1,4-บิวเทนไดออล ผลจากการทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทน พบว่าพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก MDI มีค่าความต้านแรงดึงสูงสุด และที่เตรียมจาก IPDI มีค่าความต้านแรงดึงต่ำสุด [23] อย่างไรก็ตาม ขณะที่พอลิยูรีเทนที่เตรียมจากไอโซไซยานาตชนิดอะโรมาติกและอะลิฟาติกทำปฏิกิริยากับน้ำมันถั่วเหลืองดัดแปรพอลิออล พบว่าพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากอะโรมาติกไตรไอโซไซยานาต มีค่าความหนาแน่น โมดูลัส และความต้านแรงดึงสูงที่สุด [24]

นอกจากนั้นในปี ค.ศ. 2007 C.S. Lee, et al. [25] ได้ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจาก MDI ทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มดัดแปรอีพอกไซด์ไดเอทาโนลาไมด์ โดยศึกษาผลของดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานาต (NCO index) ดังนี้ 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160 และ 170 ตามลำดับ พบว่าเมื่อดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานาตเพิ่มขึ้น โฟมที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่น และความทนแรงอัดเพิ่มขึ้น ซึ่งโฟมที่ใช้ดัชนีบ่งชี้ NCO เท่ากับ 140 มีปริมาณเซลล์ปิดมากที่สุดถึงร้อยละ 97.95 และค่าการนำความร้อนต่ำสุดเท่ากับ 0.0288 W/m.K ในขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากน้ำมันถั่วเหลืองดัดแปรพอลิออล โดยใช้ไอโซไซยานาตชนิดต่างๆ ดังนี้ TDI, MDI และ MDI ดัดแปร พบว่าโฟมที่เตรียมจากไอโซไซยานาตชนิด TDI เซลล์โฟมมีลักษณะเป็นเซลล์ปิด ขณะที่โฟมที่เตรียมโดยใช้ไอโซไซยานาตชนิด MDI และ MDI ดัดแปร เซลล์โฟมมีลักษณะเป็นแบบเซลล์เปิด โดยโฟมที่เตรียมจาก MDI ดัดแปร มีขนาดเซลล์โฟมเล็กสุด [26]

ในปีค.ศ. 2009 J. Wu, et al. [27] ได้ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากน้ำมันข้าวโพดดัดแปรพอลิออล และพอลิเมอร์ MDI โดยศึกษาผลของปริมาณไอโซไซยานาตดังนี้ 60, 80, 100, 120, 140, 160 และ 180 กรัมต่อปริมาณพอลิออล 100 กรัม พบว่าเมื่อปริมาณไอโซไซยานาตเพิ่มขึ้นจาก 60 เป็น 100 กรัม ค่าความทนแรงอัดของโฟมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยมีค่าสูงสุด 0.73 MPa ที่ปริมาณไอโซไซยานาต 100 กรัม แต่เมื่อปริมาณไอโซไซยานาตมากกว่า 100 กรัม พบว่าค่าความทนแรงอัดมีแนวโน้มลดลง

2. พอลิออล

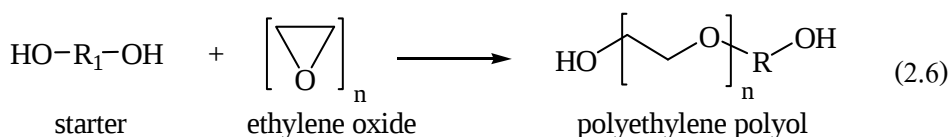
พอลิออล (Polyols) เป็นสารตั้งต้นที่สำคัญอีกประเภทหนึ่งสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทน ซึ่งพอลิออลเป็นสารประเภทพอลิเมอร์ไฮดรอกซิลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้าง หรือที่ตำแหน่งปลายโซ่ มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 100 - 5,000 g/mol ปัจจุบันพอลิออลที่ใช้ได้จากการสังเคราะห์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี ได้แก่พอลิอีเทอร์พอลิออล และพอลิเอสเตอร์พอลิออล

2.1 พอลิอีเทอร์พอลิออล

พอลิอีเทอร์พอลิออล (Polyether polyols) เป็นพอลิอีเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างหรือปลายโซ่ เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของสารกลุ่มแอลคิลออกไซด์ (Alkyl oxide) เพื่อเปลี่ยนเป็นพอลิออลที่ใช้กันมากเป็นของกลุ่มอีพอกซีชนิดโพรพิลีน และเอทิลีน โดยพอลิออลที่ได้จากการเปิดวงของโพรพิลีนออกไซด์จะได้พอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิลชนิดทุติยภูมิ (Secondary

hydroxyl) ก่อนข้างสูง ขณะที่การเปิดวงเอทิลีนออกไซด์ได้พอลิออลที่มีไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) ซึ่งพอลิออลที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลชนิดทุติยภูมิจะใช้เวลาทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตมากกว่าพอลิออลที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) ทำให้การนำพอลิโพรพิลีนพอลิออลมาใช้ค่อนข้างน้อยกว่า ในการพัฒนาการเตรียมพอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีหมู่ปลายเป็นไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิสามารถทำได้โดยการนำพอลิออกซีโพรพิลีนพอลิออล (Polyoxypropylene polyol) มาทำปฏิกิริยากับเอทิลีนออกไซด์ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นแบบบล็อกโคพอลิเมอร์กับออกซีเอทิลีน (Oxyethylene) ดังนั้นพอลิออลที่เตรียมได้จะมีหมู่ไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิ ซึ่งมีปริมาณตั้งแต่ร้อยละ 5 - 80 ของหมู่ไฮดรอกซิลทั้งหมด [28] พอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีการใช้งานประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันนัลลิตีในช่วง 2-3 น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 1,000-8,000 g/mol และหมู่ฟังก์ชันนัลลิตีในช่วง 3-7 น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 250-1,000 g/mol [29]

ปัจจุบันพอลิอีเทอร์พอลิออลในทางการค้าสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างสารกลุ่มอีพอกไซด์ และไดออล ดังปฏิกิริยา 2.6



ขณะที่พอลิอีเทอร์ที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเป็นพอลิออลกลุ่มไตรออล (Triols) หรือพอลิออลที่มีหมู่ทำหน้าที่ไฮดรอกซิลมากกว่าสองเช่น โมเลกุลของกลีเซอริน (Glycerine) ไตรเมทิลออลโพรเพน (Trimethylolpropane) ซอร์บิทอล (Sorbital) เมทิลกลูโคไซด์ (Methyl glucoside), และซูโครส (Sucrose) พอลิออลที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง จะต้องมีความหนาแน่นหมู่ไฮดรอกซิลในช่วง 280 - 600 mg.KOH.g⁻¹ [30, 31] โดยทั่วไปพอลิอีเทอร์พอลิออลทำหน้าที่แสดงสมบัติของโฟมส่วนที่นิ่ม (Soft segment) และทำให้โครงสร้างพอลิยูรีเทนมีความสามารถในการกระด้างตัวได้ดี ซึ่งพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออลสามารถทนต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้มากกว่าพอลิเอสเทอร์พอลิออล ในการเลือกใช้งานพอลิอีเทอร์พอลิออลสามารถพิจารณาได้จากตาราง 2.2

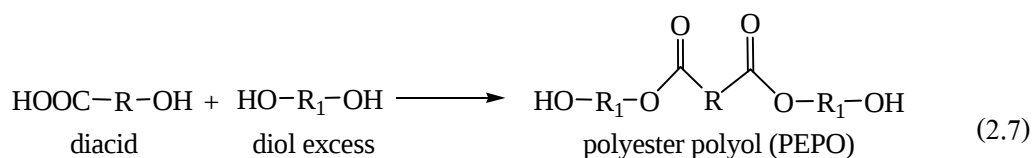
ตาราง 2.2 อัลคิลีนออกไซด์ ฟังก์ชันนัลลิตี้ น้ำหนักโมเลกุล ค่าไฮดรอกซิล และการใช้งานพอลิเอเทอร์พอลิออล [30]

สารตั้งต้น	อัลคิลีนออกไซด์	ฟังก์ชันนัลลิตี้	น้ำหนักโมเลกุล	ค่าไฮดรอกซิล	การใช้งาน
Propylene glycol (PG)	PO	2	2,000	56	อีลาสโตเมอร์
Trimethylolpropane (TMP)	PO-EO	3	4,800	35	โฟมยืดหยุ่น
PG-TMP	PO-EO	2.78	3,180	49	โฟมยืดหยุ่น
TMP	PO	3	306	550	โฟมแข็ง
Sucrose-PG-water	PO	5.8	856	380	โฟมแข็ง

หมายเหตุ EO คือ ethylene oxide และ PO คือ propylene oxide

2.2 พอลิเอสเตอร์พอลิออล

พอลิเอสเตอร์พอลิออล (Polyester polyols) เป็นพอลิเอสเตอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างหรือที่ตำแหน่งปลายโซ่ พอลิเอสเตอร์พอลิออลที่ใช้ในปัจจุบันมีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 2,000-4,000 g/mol ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์พื้นฐานจากกรดคาร์บอกซิลิก และไดออลที่มากเกินไป ดังปฏิกิริยา 2.7



โดยทั่วไปพอลิเอสเตอร์พอลิออลที่มีการใช้งาน ได้แก่กลุ่มของพอลิอัลคิลีนพอลิออล เช่นพอลิบิวทิลีนเทเรฟทาเลต (Polybutylene terephthalate) และแคปโพรแลคโตนพอลิเอสเตอร์ [31] เนื่องจากข้อจำกัดในเรื่องราคาของพอลิเอสเตอร์ที่แพงกว่าพอลิเอเทอร์พอลิออล น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์ที่สูงมากทำให้มีค่าความหนืดสูง และปัญหาเรื่องการเก็บรักษา เนื่องจากหมู่เอสเตอร์สามารถทำปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศได้ ทำให้มีการใช้งานพอลิเอสเตอร์ในปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิเอสเตอร์พอลิออลมีสมบัติที่ดีในด้านสมบัติความต้านแรงดึง ความสามารถในการหักงอ การทนต่อการสึกหรอ การทนต่อตัวทำละลาย และน้ำมันหลายชนิด และสามารถทนต่อการออกซิเดชันได้ แต่พอลิเอสเตอร์พอลิออลมีข้อเสียคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำ หรือความชื้นในบรรยากาศได้ง่าย แต่สามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารเพิ่มความยาวของสายโซ่ระหว่างหมู่เชื่อมต่อของพอลิเอสเตอร์ (Polyester linkage) และการลดปริมาณกรดที่เหลือ [28] ซึ่งพอลิเอสเตอร์พอลิออลใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมเป็น

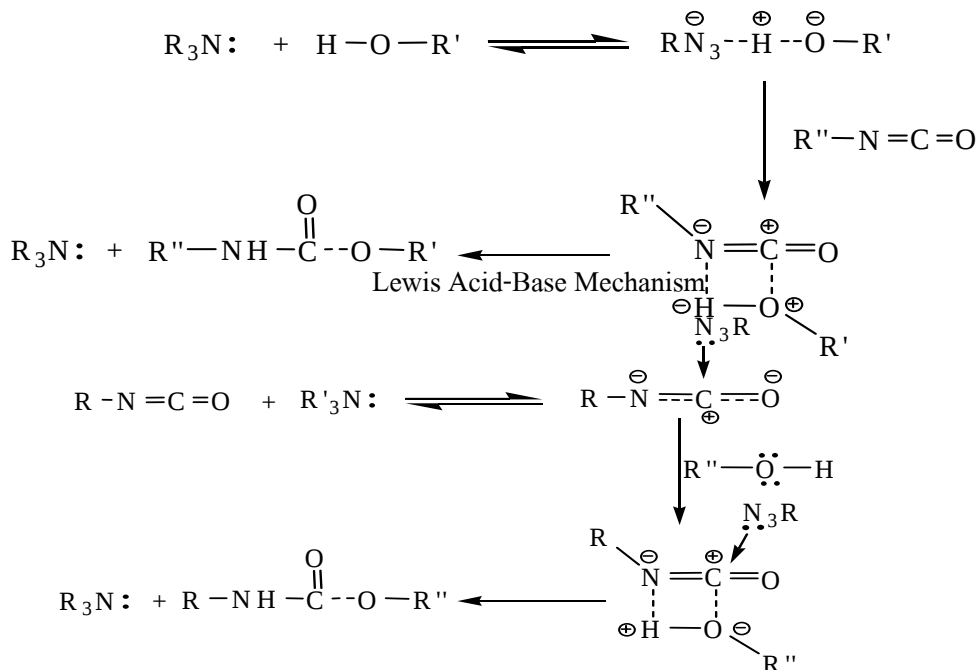
พอลิยูรีเทนที่ต้องการสมบัติพิเศษ โดยปกติแล้วพอลิเอสเตอร์พอลิโออลมีราคาแพงกว่าพอลิอีเทอร์พอลิโออล แต่ปัจจุบันพอลิเอสเตอร์มีการพัฒนาให้สามารถแข่งขันทางด้านราคา และนำมาใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน โฟมชนิดแข็ง

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) เป็นสารเคมีที่เติมลงไปเพื่อทำให้ปฏิกิริยาดำเนินได้เร็วขึ้น สำหรับปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยานาตและน้ำ ไดออลหรือพอลิโออล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญต่อการเกิดโครงสร้างยูรีเทน โดยตัวเร่งที่ใช้ในระบบการเตรียมโฟมมี 2 กลุ่ม ดังนี้ กลุ่มแรกเป็นกลุ่มเอมีนชนิดตติยภูมิ (Tertiary amine) เช่น 1,4 diazabicyclo [2,2,2] octane (DABCO) และ Triethyl amine (TEA) เป็นต้น ซึ่งตัวเร่งในกลุ่มนี้จะเข้าทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตก่อน เกิดเป็นโครงสร้างเชิงซ้อน และทำปฏิกิริยาต่อกับไดออลหรือพอลิโออล และกลุ่มที่สองเป็นสารประกอบโลหะเชิงซ้อน ได้แก่ Dibutyl tin dilaurate (DBTDL), Stannous octuate เป็นต้น ซึ่งสารกลุ่มนี้เป็นเข้าทำปฏิกิริยากับไดออลหรือพอลิโออล และสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยานาต ในขั้นการเกิดพอลิเมอร์

3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเอมีน

สารประกอบเอมีน (Amine compound) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเกิดฟองแก๊สระหว่างหมู่ไอโซไซยานาตและน้ำ เกิดผลปฏิกิริยาเป็นเอมีนชนิดปฐมภูมิ (RNH_2) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) โดยชนิดและปริมาณตัวเร่งเอมีนมีผลต่อปฏิกิริยาการการฟูตัวของโฟม ซึ่งปริมาณตัวเร่งเอมีนอยู่ในช่วงระหว่าง 0 - 1 php (part per hundred of polyols) โดยมีกลไกการเร่งปฏิกิริยาของการเกิดโครงสร้างยูรีเทน ดังรูป 2.6

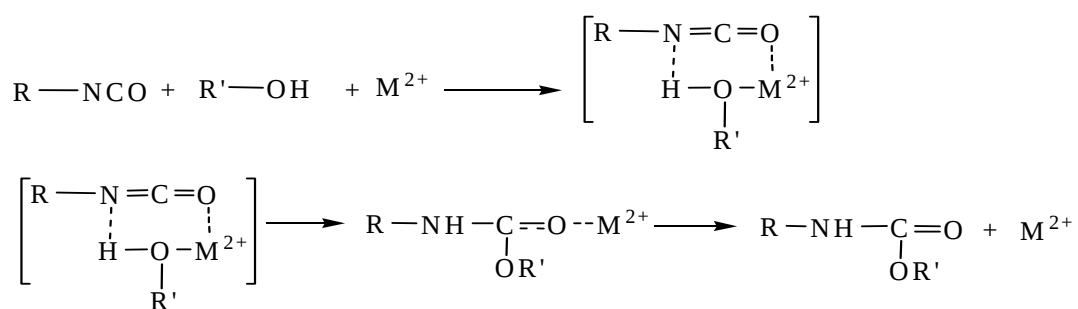


รูป 2.6 กลไกการเกิดโครงสร้างยูรีเทนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอมีน [32]

สารกลุ่มเอมีนในกระบวนการเตรียมโพลียูรีเทน จะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการฟูตัว และช่วยปฏิกิริยาการเกิดเจล ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นในการเชื่อมขวางของโครงสร้างยูรีเทน ซึ่งกลไกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมี 2 ขั้นตอน ขั้นแรกเอมีนเกิดอันตรกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของพอลิออล และเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างไนโตรเจนอะตอมของเอมีนและไฮโดรเจนอะตอมของพอลิออล ขณะที่ OH มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจะเข้าชนกับอะตอมคาร์บอนของหมู่ไอโซไซยานาตเกิดเป็นโครงสร้างยูรีเทน ขั้นที่สองหมู่ไอโซไซยานาตเกิดปฏิกิริยากับกลุ่มที่มีความเป็นประจุลบ (Nucleophile) โดยหลักทฤษฎีกรด-ด่างของลิวอิส (Lewis acid-base) โดยหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะ C=N เกิดเป็นโครงสร้างยูรีเทน

3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มโลหะเชิงซ้อน

สารตัวเร่งประกอบโลหะเชิงซ้อน (Metal complex catalyst) ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล (Gelling reaction) ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาการเชื่อมข้ามของสายโซ่ระหว่างหมู่ NCO ของสารกลุ่มไอโซไซยานาตและหมู่ OH ของสารกลุ่มพอลิออล โดยทั่วไป Stannous octoate [tin (II) 2-ethylhexanoate] เป็นตัวเร่งที่นิยมใช้ในการผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่นที่มีค่าความหนาแน่นต่ำ ปริมาณของตัวเร่งเป็นสิ่งจำเป็นต่อการเปิดของเซลล์โฟม ถ้าปริมาณของสารตัวเร่งปริมาณมากเกินไปจะทำให้ลักษณะเซลล์โฟมเป็นเซลล์ปิด การคืนตัวไม่ดี (Fingernail) ในกรณีที่รุนแรงก็คือโฟมเกิดการหดตัว และตัวเร่งชนิด Dibutyl tin dilaurate (DBTDL) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเตรียมโพลียูรีเทนที่มีความกระด้างตัวสูง และโฟมกันไฟที่มีความกระด้างตัวสูง ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์โฟมชนิดยืดหยุ่น ข้อดีของตัวเร่งโลหะเชิงซ้อน คือโฟมสามารถเสถียรได้เร็ว ทนต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และเชื่อมขวางเป็นโครงสร้างยูรีเทนได้เร็ว กลไกการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งชนิดโลหะเชิงซ้อน ดังรูป 2.7 [22]



รูป 2.7 กลไกการเกิดโครงสร้างยูรีเทนโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดโลหะเชิงซ้อน

กลุ่มโลหะเชิงซ้อนประกอบด้วยโครงสร้างที่แสดงประจุ M^{2+} สามารถเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่มีสภาพขั้วลบ คือออกซิเจนอะตอมของหมู่ $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ และ $\text{H}-\text{OR}$ และสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่งอะตอมไนโตรเจนของไอโซไซยานาตกับอะตอมไฮโดรเจนของพอลิออล และพันธะเริ่มแข็งแรงขึ้นทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของสารมัธยันต์ที่ไม่เสถียร จากนั้น RO^- เกิดพันธะกับอะตอมคาร์บอนของไอโซไซยานาตเกิดเป็นโครงสร้างยูรีเทน และคืนตัวเร่งกลุ่มโลหะเชิงซ้อนกลับมาเช่นเดิม

โดยทั่วไปการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนสามารถเตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดตัวเร่งร่วมระหว่างตัวเร่งกลุ่มเอมีน และตัวเร่งกลุ่มออร์แกโนทิน ซึ่งปริมาณตัวเร่งจะมีผลต่อพฤติกรรมของการเกิดโฟม จากการศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจาก TDI และพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและน้ำมันถั่วเหลืองดัดแปรพอลิออล โดยศึกษาผลของตัวเร่งร่วมระหว่างตัวเร่งเอมีนและตัวเร่งออร์แกโนทิน ผลจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งออร์แกโนทินจาก 0.1 เป็น 0.2 phr พบว่าโฟมมีพฤติกรรมเกิดการเกิดเจลที่สั้นลง ค่าความแข็ง และปริมาณเซลล์ปิดเพิ่มมากขึ้น [33] ขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากพอลิเมอริก MDI (P-MDI) และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล โดยศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเอมีนโดยศึกษาปริมาณสารตัวเร่งจาก 0.1 - 0.4 phr พบว่าเมื่อปริมาณตัวเร่งเพิ่มขึ้น เซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น ในขณะที่ค่าความหนาแน่น และค่าความทนแรงอัดของโฟมลดลง เนื่องจากตัวเร่งกลุ่มเอมีนทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเกิดฟองแก๊ส [34]

ต่อมา A. Campanella, et al. (2009) [26] ได้ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดนิ่มจากน้ำมันถั่วเหลืองดัดแปรพอลิออล และไอโซไซยานาตชนิดต่างกัน ได้แก่ MDI, MDI ดัดแปร และ TDI โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าโฟมที่เตรียมโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดการคงรูปได้ช้า และเซลล์โฟมเกิดการยุบตัว ภายหลังจากการเติมตัวเร่งร้อยละ 0.46 โดยน้ำหนัก ทำให้เวลาการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น การกระจายขนาดของเซลล์โฟมสม่ำเสมอมากขึ้น และโฟมมีความหนาแน่นมากที่สุดเท่ากับ 34 kg/m^3

4. สารทำให้เกิดการฟู่

สารทำให้เกิดการฟู่ (Blowing agent) สามารถเป็นได้ทั้งสารเคมี หรือแก๊ส เป็นตัวช่วยในการเกิดฟองแก๊สในระบบ ซึ่งฟองแก๊สที่เกิดขึ้นสามารถแทรกตัวเข้าไปในเนื้อพอลิเมอร์ หรือวัสดุ ทำให้พอลิเมอร์ หรือวัสดุนั้นๆ เกิดฟองอากาศภายในโครงสร้างซึ่งเรียกกันว่า “โฟม” โดยทั่วไปแล้วสารเคมีที่ช่วยเกิดฟองแก๊สในระบบการเตรียมโฟมมี 2 ชนิดด้วยกันคือ สารทำให้เกิดโฟมทางกายภาพ และทางเคมี

4.1 สารทำให้เกิดการฟู่ทางกายภาพ

สารเคมีที่ทำให้เกิดการฟู่ทางกายภาพ (Physical or auxiliary blowing agent, ABA) ส่วนใหญ่เป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ ซึ่งสามารถเกิดการระเหยกลายเป็นไอ เกิดเป็นแก๊สและแทรกเข้าไปในระบบโดยการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเนื่องจากปฏิกิริยาการคายความร้อน อาจเกิดจากภายนอกหรือเกิดจากระบบการพอลิเมอไรเซชัน โดยทั่วไปการเตรียมโฟมจะใช้สาร ABA เมื่อต้องการโฟมพอลิยูรีเทนที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า 22 kg/m^3 หรือโฟมที่มีความอ่อนนุ่มมากๆ สาร ABA ที่ดีจะไม่ทำปฏิกิริยากับองค์ประกอบสารเคมีหรือระบบภายในระบบ ซึ่งสารฟู่ตัวชนิด ABA ที่ใช้กันมากคือ Trichlorofluorocarbon (CFC-11) สำหรับผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่น แต่เนื่องจากเป็นสารที่สร้างมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม การสลายตัวและระเหยขึ้นไปทำลายชั้นบรรยากาศโอโซน เนื่องจากเป็นสาเหตุหนึ่งของภาวะโลกร้อน โดยในปี ค.ศ. 1987 สหประชาชาติได้ลงนามภายใต้สัญญาพิธีสารมอนทรีออล (Montreal Protocol) ประกาศการลดและจำกัดปริมาณการใช้สาร CFC ใน

อุตสาหกรรม ซึ่งเป็นเหตุให้มีปริมาณการใช้สาร ABA กลุ่ม CFC ลดลง และในอุตสาหกรรมโพลิเมอร์มีการเลือกใช้สารเคมีอื่นแทนสาร CFC ได้แก่ Methylene chloride และสารอื่นๆ

4.2 สารทำให้เกิดการฟุ้งทางเคมี

ในการผลิตโพลิเมอร์ ปัจจุบันมีการเลือกใช้สารช่วยการฟุ้งที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาทางเคมีมากขึ้น ได้แก่ น้ำซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูก หาง่าย และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการฟุ้งที่ดี อีกทั้งยังไม่ส่งผลกระทบต่อระบบ และปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าสารประเภทอื่น ซึ่งน้ำสามารถทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานเตเกิดสารกลุ่มเอมีน และแก๊ส CO_2 ซึ่งสามารถทำหน้าที่เป็นสารช่วยฟุ้ง หรืออาจเรียกปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ว่า ปฏิกิริยาการฟุ้งทางเคมี (Chemical blowing reaction) นอกจากปฏิกิริยาการฟุ้งแล้ว สารกลุ่มเอมีนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในระบบ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของโพลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบัน ทั้งโพลิเมอร์ชนิดนิ่ม ชนิดกึ่งแข็ง และชนิดแข็ง มีการเลือกใช้น้ำเป็นสารช่วยทำให้เกิดการฟุ้งมากขึ้น จากการศึกษาเตรียมโพลิเมอร์ชนิดแข็งจากโพลิโพรพิลีนพอลิเอทิลีน และ MDI โดยศึกษาปริมาณน้ำซึ่งเป็นสารฟุ้ง พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นจาก 3 เป็น 7 phr โพลิเมอร์มีความหนาแน่นลดลงจาก 46.9 kg/m^3 เป็น 28.9 kg/m^3 และค่าความทนแรงอัดลดลงจาก 400 kPa เป็น 147 kPa ตามลำดับ ผลของสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) พบว่าเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นขนาดเซลล์โพลิเมอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นจาก $241 \text{ }\mu\text{m}$ เป็น $356 \text{ }\mu\text{m}$ ขณะสมบัติเชิงความร้อนวิเคราะห์ด้วยเทคนิค (Differential scanning microscope, DSC) ปรากฏค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (Glass transition temperature, T_g) สูงขึ้นจาก $152.3 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็น 170°C [35] ต่อมา L. Xiaobin, et al. [36] ได้ศึกษาสมบัติของโพลิเมอร์แข็งโดยเลือกปริมาณน้ำ 4 phr เพื่อศึกษาแปรปรวนหมู่ไฮดรอกซิลที่มีฟังก์ชันนัลลิตีในช่วง 2 - 5.6 พบว่าเมื่อปริมาณฟังก์ชันนัลลิตีเพิ่มขึ้น โพลิเมอร์มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 31.7 kg/m^3 เป็น 37.4 kg/m^3 และค่าความทนแรงอัดเพิ่มขึ้นจาก 200 เป็น 280 kPa ตามลำดับ เป็นผลจากปริมาณการเชื่อมขวางของสายโซ่โพลิเมอร์เพิ่มมากขึ้น

5. สารขยายสายโซ่โพลิเมอร์

สารขยายสายโซ่โพลิเมอร์ (Chain extender) เป็นสารโมเลกุลเล็กที่มีหมู่ปลายที่ว่องไวสองหมู่ฟังก์ชันต่อโมเลกุล โดยส่วนใหญ่เป็นสารกลุ่มเอมีน ($-\text{NH}_2$) หรือไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) สามารถเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางกับหมู่ไดไอโซไซยานเตเกิดเป็นส่วนแข็ง (Hard segment) ในโครงสร้างโพลิเมอร์ ช่วยให้อายุการใช้งานของโพลิเมอร์ยาวนานขึ้น และทำให้โครงสร้างแข็งแรงมากขึ้นเมื่อใช้สารขยายสายโซ่ในปริมาณที่เหมาะสม สมบัติที่ดีขึ้นได้แก่ ค่าความแข็ง ค่ามอดูลัส ค่าความทนแรงอัด ค่าความต้านแรงดึง พฤติกรรมการตกผลึก และสมบัติอื่นๆ [32] สารขยายสายโซ่เมื่อทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานเตจะเกิดโครงสร้างยูรีเทน หรือโพลิยูเรีย (Polyurea) ซึ่งสารขยายสายโซ่โพลิเมอร์ชนิดไดเอมีนมีโครงสร้างที่ว่องไวปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานเตมากกว่าสารกลุ่มไดอล กรณีเลือกใช้สารขยายสายโซ่โพลิเมอร์ชนิดเอมีนทำให้เกิดโครงสร้างของโพลิยูเรียมากขึ้นทำให้ได้โพลิเมอร์ที่มีค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) และการทนต่อความร้อนสูงขึ้น และโพลิ

เมอร์ที่ได้มีความแข็งแรงมากขึ้น ในการใช้พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่ต้องการให้มีค่ามอดูลัสสูงๆ สามารถทำได้ โดยการเพิ่มส่วนแข็ง (Hard segment) ที่มาจากสารขยายสายโซ่ประมาณ 3-4 โมเลกุลต่อการเชื่อมขวางของสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ [28] ในการใช้สารขยายสายโซ่โมเลกุลที่เติมลงไปในการเตรียมพอลิยูรีเทนมีปริมาณในช่วง 0.5 - 2 php

ผลจากการศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล และ MDI ดัดแปร โดยศึกษาปริมาณสารขยายสายโซ่โมเลกุลชนิดไตรเอทานอลามีน (TEA) พบว่าเมื่อปริมาณ TEA เพิ่มขึ้น เวลาการเกิดปฏิกิริยาของโฟมในขั้นตอนการแห้งผิวลดลง สมบัติความทนแรงอัด และการดูดซับพลังงานของโฟมลดลง ขณะที่ปริมาณเซลล์โฟม และค่าความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และเมื่อศึกษาปริมาณสารขยายสายโซ่ (เอทิลีนไกลคอล) ที่เพิ่มขึ้น (1, 3 และ 6 php) พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้นตามปริมาณสารขยายสายโซ่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นของโฟมลดลง [37, 38]

6. สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นสารเคมีที่จำเป็นสำหรับใช้เตรียมโฟมที่มีค่าความหนาแน่นต่ำ โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวมีหน้าที่หลักช่วยให้สารเคมีทั้งหมดในระบบเข้ากันได้ดี ช่วยกำหนดโครงสร้างและขนาดเซลล์ของโฟมพอลิยูรีเทน ช่วยควบคุมอัตราการไหลของของเหลวหนืดในกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ ขณะเดียวกันเซลล์โฟมที่เกิดขึ้นสามารถขยายตัวเป็นผลมาจากความดันภายในเซลล์เอง ทำให้เซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น และช่วยในกระบวนการเสถียรของเซลล์โฟม ทำให้เซลล์โฟมไม่เกิดการยุบตัว นอกจากนี้สารลดแรงตึงผิวยังช่วยกำหนดเวลาของพฤติกรรมเกิดโฟมได้แน่นอนมากขึ้น และควบคุมปริมาณเซลล์เปิดและเซลล์ปิดได้ จากการศึกษาพบว่าปัจจุบันมีการเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวหลายกลุ่ม แต่ที่นิยมใช้เป็นประเภท สารอินทรีย์ชนิดไม่มีประจุ ได้แก่ กรดไขมันของเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide fatty acid) และ พอลิเมอร์ร่วมอัลคิลีนออกไซด์ (Alkylene oxide block copolymer) ซึ่งสารเหล่านี้มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 1,500 - 3,000 g/mol อีกกลุ่มเป็นเกลือของโลหะได้แก่ ซัลโฟเนตไฮโดรคาร์บอน (Sulphonated hydrocarbon) และซัลโฟเนต อัลคอกซี ไกลคอล (Sulphonated alkoxy glycol) โดยในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนส่วนใหญ่เลือกใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดซิลิโคน (Silicone surfactant) นิยมใช้ประเภทพอลิเมอร์ร่วมชนิดบล็อก ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยในช่วง 2,000 - 14,000 g/mol จากการศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจากพอลิพรอพิลีนไกลคอล และ พอลิเมอร์ MDI โดยศึกษาปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิดซิลิโคนจาก 0 - 5 php พบว่าเมื่อปริมาณซิลิโคนเพิ่มขึ้นเวลาการเกิดปฏิกิริยาโฟมพอลิยูรีเทนขั้นตอนการเกิดคริม การเจล และการแห้งผิวเพิ่มมากขึ้น และจากการศึกษาด้วยกล้อง SEM พบว่าเมื่อปริมาณซิลิโคนเพิ่มมากขึ้นเซลล์โฟมมีขนาดเล็กลง ขณะที่ผนังเซลล์มีขนาดบางลง ทำให้ค่าความหนาแน่นโฟมลดลง โดยสมบัติความทนแรงอัดดีที่สุดเมื่อเลือกใช้ปริมาณซิลิโคน 2 php [39]

2.4.2 พอลิออลจากวัตถุดิบธรรมชาติ

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานหลากหลายซึ่งสังเคราะห์ได้จากสารกลุ่มปีโตรเคมีเป็นส่วนใหญ่ จากความต้องการใช้วัตถุดิบ และผลิตภัณฑ์จากปีโตรเลียมเพิ่มมากขึ้นทำให้ราคาปีโตรเลียมมีราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งกระบวนการเกิดขึ้นใหม่ของปีโตรเลียมใช้เวลานาน และกระบวนการสังเคราะห์สังเคราะห์ต่อสิ่งแวดล้อมอย่างมาก ทำให้นักวิจัยพยายามศึกษาค้นคว้าเพื่อหาแนวทางการพัฒนาวัตถุดิบจากธรรมชาติเพื่อใช้เป็นพอลิออลสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทน จากการศึกษาพบว่าสารอินทรีย์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน ได้แก่ ฟังก์ชัน และหมู่เอสเทอร์ สามารถนำมาดัดแปรโครงสร้างเคมีผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ไฮดรอกซิเลชัน (Hydroxylation) แอลกอฮอล์ไลซิส (Alcohololysis) เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) โอโซนไลซิส (Ozonolysis) และอีกหลายแนวทาง ที่ง่าย สะดวก และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าในอุตสาหกรรมโดยวัตถุดิบในธรรมชาติส่วนใหญ่ที่นำมาดัดแปรโครงสร้างคือ น้ำมันพืช เนื่องจากมีโครงสร้างที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีทั้งฟังก์ชัน และหมู่เอสเทอร์ซึ่งสามารถดัดแปรเป็นพอลิออลได้ง่าย โดยน้ำมันพืชมีปริมาณมากพอต่อปริมาณความต้องการที่เพิ่มมากขึ้น และมีน้ำหนักโมเลกุลที่ไม่สูงมากนัก โดยน้ำมันพืชที่นำมาใช้ดัดแปรโครงสร้างได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันละหุ่ง น้ำมันลินสีด น้ำมันทานดอกตะวัน และน้ำมันอื่นๆ ขณะที่ยางธรรมชาติก็มีโครงสร้างที่สามารถดัดแปรโครงสร้างเป็นพอลิออลได้ผ่านกระบวนการออกซิเดชันที่ตำแหน่งฟังก์ชัน แต่เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของยางสูง ทำให้มีวิธีการที่ค่อนข้างซับซ้อนมากขึ้น อย่างไรก็ตามยังมีวัสดุหลายประเภทที่สามารถนำมาใช้เป็นพอลิออลได้โดยตรง เช่น น้ำมันละหุ่ง เซลลูโลส และวัสดุอื่นที่มีหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้าง ซึ่งข้อได้เปรียบของการใช้วัตถุดิบธรรมชาติได้แก่ มีปริมาณมาก หาได้ง่าย สามารถดัดแปรโครงสร้างเป็นพอลิออลได้ ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้คาดว่าจะสามารถเสื่อมสลายได้ทางชีวภาพ ซึ่งเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลจากอุตสาหกรรมปีโตรเคมี และที่สำคัญวัตถุดิบจากธรรมชาติเป็นทรัพยากรหมุนเวียนที่สามารถผลิตขึ้นมาใหม่ได้ไม่มีวันหมด ซึ่งรายละเอียดการดัดแปร โครงสร้างของวัตถุดิบจากธรรมชาติ ดังนี้

1. พอลิออลจากยางธรรมชาติ

ประเทศไทยมีการผลิตและส่งออกยางพาราเป็นอันดับหนึ่งของโลก ซึ่งจากข้อมูลการส่งออกพบว่าเน้นการส่งออกยางดิบในลักษณะของยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้ง ยางแท่ง และน้ำยางข้น ในส่วนยางที่ผสมสารเคมีและยางที่ผ่านกระบวนการแปรรูปโดยวิธีทางเคมี ถือว่ามีน้อย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับยางธรรมชาติเพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าและพัฒนาผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่ที่สามารถนำไปเป็นสารตั้งต้นสำหรับอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ ชนิดอื่น เนื่องจากโครงสร้างของยางธรรมชาติคือ ซิส-1,4 พอลิไอโซพรีน มีฟังก์ชันในโครงสร้าง ดังนั้นสามารถใช้กระบวนการทางเคมีได้หลายแนวทางในการพัฒนาเป็นยางชนิดใหม่ ได้แก่ การเตรียมยางธรรมชาติอีพอกไซด์ [40] การเตรียมยางธรรมชาติเหลวจากน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ [6] การเตรียมยางธรรมชาติไฮโดรจีเนต [41] และอีกแนวทางหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในปัจจุบันคือ การเตรียมยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีหมู่ฟังก์ชันเพื่อประยุกต์ใช้ในงานด้านต่าง ๆ เช่น เตรียมเป็นวัสดุประสานและสารเคลือบผิว T. Ravindran, et al. [42] ได้ศึกษาการเตรียมยาง

ธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลโดยการตัดสลายโครงสร้างโมเลกุลด้วยแสงและไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในระบบตัวทำละลาย และมีรายงานวิจัยในการพัฒนาการเตรียมยางธรรมชาติให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ [7] ตลอดจนการเตรียมยางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลจากการตัดสลายโมเลกุลของยางโปรตีนต่ำเพื่อประยุกต์ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน [43] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (Hydroxyl terminated natural rubber, HTNR) สำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน [44]

ยางธรรมชาติเหลวเริ่มเตรียมขึ้นในปี 1923 โดย Hardman ได้นำยางธรรมชาติมาบดบนเครื่องบดชนิดลูกกลิ้งเพื่อลดน้ำหนักโมเลกุลที่อุณหภูมิ 60-80°C แล้วนำไปละลายในตัวทำละลายปิโตรเลียมอีเทอร์ภายใต้บรรยากาศออกซิเจน จากการวิเคราะห์ยางธรรมชาติเหลวปรากฏหมู่เปอร์ออกไซด์ คาร์บอกซิล เอสเทอร์ อัลดีไฮด์ และคีโตน หลังจากนั้นได้มีการพัฒนาการเตรียมยางเหลวด้วยวิธีตัดสลายยางธรรมชาติที่อุณหภูมิในช่วง 110-140°C และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 250-300°C พบว่าสามารถตัดสลายโมเลกุลของยางได้เร็วขึ้น ยางเหลวที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดประมาณ 2000 g/mol และมีค่าความหนืดเท่ากับ $5.0 \times 10^5 - 2.5 \times 10^6$ เซนติพอยต์ ที่ 20°C

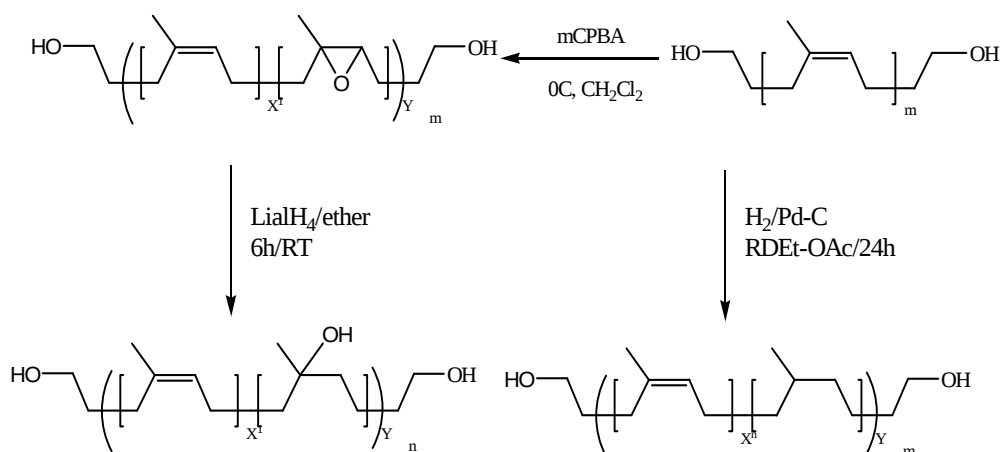
ต่อมาพบว่าวิธีการเตรียมยางเหลวมีการพัฒนาหลายแนวทางด้วยกันได้แก่ ปฏิกิริยารีดอกซ์ การฉายแสง หรือรังสี ปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงภายใต้ความดัน ปัจจุบันวิธีการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ การเตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยเริ่มในปี ค.ศ. 1974 นักวิจัยในประเทศฝรั่งเศสได้เตรียมยางธรรมชาติเหลวโดยวิธีนี้ ซึ่งสารออกซิไดซ์ที่ใช้ได้แก่ ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ออกซิเจน หรือ เพอร์คลอไรด์ ออกซิเจน และสารรีดิวซ์ ได้แก่ อะโรมาติกไฮดราซีน หรือกรดซัลฟานิลิก ซึ่งจะผลิตผลิตภัณฑ์มีหมู่ทำหน้าที่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาได้แก่ ฟีนิลไฮดราโซน คาร์บอนิล หรือไฮดรอกซิล ที่ปลายสายโซ่ และหมู่ทำหน้าที่อื่น ขึ้นอยู่กับระบบที่เลือกใช้ ในปีค.ศ. 1988 T. Ravindran, et al. [45] ได้พัฒนาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวในสารละลายผสมระหว่างโทลูอินและ THF และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ โดยศึกษาผลของการฉายแสงอัลตราไวโอเลต และแสงอาทิตย์ พบว่ายางธรรมชาติเหลวมีผลิตภัณฑ์หมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 1.97 และ 1.82 ตามลำดับ และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดในช่วง 5,000-8,700 g/mol ซึ่งยางธรรมชาติเหลวที่ได้กล่าวมาสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ได้

และจากงานวิจัยของ H.M. Nor และ J.R. Ebdon [46] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำโดยการตัดสลายโมเลกุลยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วยโอโซน ใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย พบว่ายางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำปรากฏหมู่คาร์บอนิล ไฮดรอกซิล และไฮโดรเปอร์ออกไซด์ โดยยางธรรมชาติเหลวที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 900 g/mol

ยางธรรมชาติเหลวที่กล่าวมาสามารถเตรียมได้ในสถานะสารละลาย ซึ่งเกิดปัญหาเรื่องการกำจัดตัวทำละลายที่มีวิธีการค่อนข้างยุ่งยาก และเสียค่าใช้จ่ายมากขึ้น ขณะที่การเตรียมยางธรรมชาติเหลวในสถานะน้ำยาง สามารถลดปัญหาดังกล่าวได้ โดย C.W. Phetphaisit และ P. Phinyocheep [47] สามารถเตรียมยาง

ธรรมชาติเหลวจากน้ำยางธรรมชาติโปรตีนต่ำ (Deproteinized natural rubber latex, DPNR) และลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) และโพรพานาล (propanal) พบว่ายางธรรมชาติเหลวโปรตีนต่ำ (Deproteinized liquid natural rubber, DLNR) มีค่าความหนืดลดลงเท่ากับ 0.19 และพบว่ายางธรรมชาติเหลวที่เตรียมได้ปรากฏสัญญาณหมู่ $C=O$ และ OH ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการตัดสายโมเลกุลของน้ำยาง DPNR และในปี ค.ศ. 2004 P. Phinyocheep, et al. ศึกษาการตัดสายโครงสร้างโมเลกุลของน้ำยางธรรมชาติอีพอกไซด์ (epoxidized natural rubber, ENR) ในสถานะน้ำยางโดยใช้เพอร์ไอออกติก (H_5IO_6) ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวอีพอกไซด์ (LENR) [6]

ค.ศ. 2010 A. Saetung, et al. ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติไฮดรอกซีเทเลคิติก (Hydroxyl telechelic natural rubber, HTNR) ที่สามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลจากน้ำยาง ENR และตัดสายโมเลกุลด้วย H_5IO_6 ในสถานะสารละลาย THF ได้ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายคาร์บอนิล (CTNR) ทำปฏิกิริยารีดักชันต่อดัวยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ได้ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิล (HTNR) จากนั้นนำ HTNR ไปทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันด้วยกรดคลอโรเพอร์เบนโซอิก (m-chloroperbenzoic acid) ได้เป็นยางธรรมชาติอีพอกไซด์ไฮดรอกซีเทเลคิติก (epoxidized hydroxyl terminated natural rubber, EHTNR) ปฏิกิริยาดังรูป 2.8 [48]



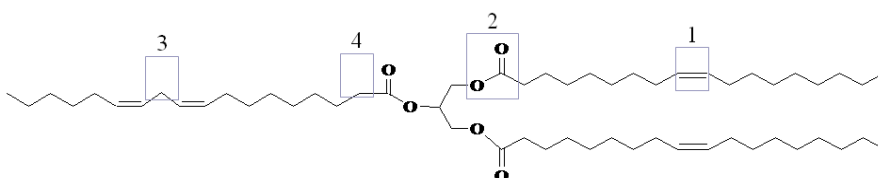
รูป 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวเทเลคิติก [48]

ยางเหลวที่เตรียมได้สามารถควบคุมปริมาณหมู่อีพอกไซด์ พันธะคู่ และหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างโมเลกุล และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงความหนืดน้อยกว่า 5,000 g/mol หลังจากใช้ยางเหลวดังกล่าวเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น โดยใช้ HTNR มีน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 1000-3400 g/mol และ EHTNR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ร้อยละ 0 - 35 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนด้วยวิธี One-shot จากผลการศึกษา ลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์ พบว่าเซลล์โฟมมีลักษณะเป็นเซลล์เปิด ซึ่งโฟมที่เตรียมจาก HTNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol พบว่ามีค่าความดันแรงดึง และความดันแรงกดสูงกว่าโฟมที่เตรียม

จากพอลิออลทางการค้า ขณะโพลีที่เตรียมจาก HTNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 3400 มีสมบัติความยืดหยุ่นสูงที่สุด ส่วนโพลีที่เตรียมจาก EHTNR ที่มีปริมาณอีพอกไซด์ต่างกัน พบว่าค่าความต้านแรงดึง และความต้านแรงกดเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่อีพอกไซด์

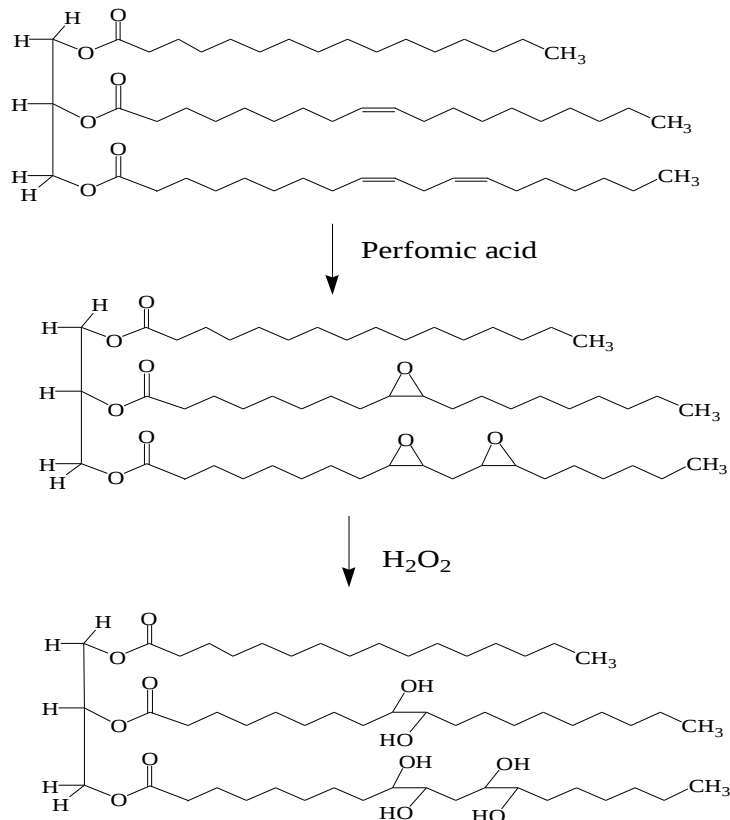
2. พอลิออลจากน้ำมันพืช

น้ำมันพืชจัดเป็นวัตถุดิบตั้งต้นที่มีการนำมาใช้เป็นพอลิออลตั้งแต่ปี ค.ศ. 1990 โดยการนำน้ำมันละหุ่งมาเตรียมเป็นพอลิยูรีเทน จากการศึกษาพบว่าน้ำมันละหุ่งมีโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ ที่มี 1,2 ไฮดรอกซีโอเลอิกเป็นองค์ประกอบ ซึ่งนำมาใช้เป็นพอลิออลเพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนได้ เริ่มแรกมีการนำน้ำมันละหุ่งมาเตรียมเป็นพอลิยูรีเทนเรซินสำหรับวัสดุเคลือบ ต่อมาได้พัฒนาน้ำมันมาเตรียมเป็นผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนชนิดต่างๆ ได้แก่อีลาสโตเมอร์ โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น ชนิดกึ่งแข็ง และชนิดแข็ง [30] หลังจากนั้นได้มีการศึกษาวิจัยต่อเนื่อง โดยการนำน้ำมันพืชชนิดต่างๆ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันลินสีด น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันอื่นๆ มาดัดแปร โครงสร้างสำหรับใช้เป็นพอลิออลเพื่อเตรียมพอลิยูรีเทน จากการศึกษาโครงสร้างเคมีของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบด้วยหมู่เอสเทอร์ของกลีเซอริน และกรดไขมันชนิดต่างๆ ได้แก่ โอเลอิก ลิโนเลอิก ลิโนเลนิก ปาล์มเมติก สเตียริก เป็นต้น โดยขึ้นกับชนิดของน้ำมัน โครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยจุดที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา 4 ตำแหน่ง ได้แก่ (1) พันธะคู่ (2) หมู่เอสเทอร์ (3) อะตอมคาร์บอนของคาร์บอนอะตอม และ (4) แอลฟาคาร์บอนของหมู่เอสเทอร์ ดังรูป 2.9



รูป 2.9 โครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันธรรมชาติ [49]

ตำแหน่งที่ว่องไวบนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์ เช่น พันธะคู่ และเอสเทอร์ สามารถดัดแปรโครงสร้างน้ำมันให้มีหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อเตรียมเป็นสารตั้งต้นที่เรียกว่า “น้ำมันธรรมชาติดัดแปรพอลิออล” ซึ่งแนวทางการเตรียมน้ำมันพืชดัดแปรพอลิออล [30] มีหลายวิธี ดังเช่นปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) เป็นวิธีการดัดแปรโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันพืชผ่านตำแหน่งพันธะคู่ ซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นแรกเป็นการเตรียมน้ำมันอีพอกไซด์โดยใช้สารประกอบเปอร์ออกไซด์ ได้แก่ เพอร์ฟอร์มิก และเพอร์อะซิติก จากนั้นทำปฏิกิริยาเปิดวงอีพอกไซด์ด้วยสารออกซิไดซ์ ได้แก่ แอลกอฮอล์ กรด เพอร์ออกไซด์ หรือน้ำ จากนั้นน้ำมันดัดแปรที่ได้เปิดวงด้วยสารกลุ่มออกซิไดซ์ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลทั้งชนิดทุติยภูมิ และชนิด 1,2 ไดออล ตัวอย่างเช่นการเตรียมน้ำมันดัดแปรพอลิออลโดยการเปิดวงอีพอกไซด์ด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ ดังรูป 2.10



รูป 2.10 ปฏิกิริยาการเตรียมน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออลโดยอีพอกซิเดชันและออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเพอร์ออกไซด์ [50]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (esterification reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างหมู่เอสเทอร์และไฮดรอกซิล ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยากรด ต่าง หรือเอนไซม์ ทำให้เกิดการแตกออกของตำแหน่งหมู่ฟังก์ชันเอสเทอร์ โดยเปลี่ยนจากโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์หรือมอนอกลิเซอไรด์ ผลิตภัณฑ์น้ำมันที่ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยส่วนใหญ่นำไปใช้ในการเตรียมเรซินที่ใช้งานประเภทอัลคิเดเรซิน และกาวพอลิยูรีเทน น้ำมันปาล์มดัดแปรที่สังเคราะห์ได้มีข้อได้เปรียบ เนื่องจากมีปริมาณน้ำมันวัตถุดิบมาก สามารถผลิตได้อย่างต่อเนื่อง ราคาถูกกว่าพอลิออลสังเคราะห์และน้ำมันดัดแปรพอลิออลชนิดอื่น มีค่าไอโอดีนต่ำกว่าน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออลสามารถเตรียมได้ง่ายจากการเปิดวงน้ำมันปาล์มอีพอกไซด์โดยทำปฏิกิริยากับพอลิไฮดรอกซีแอลกอฮอล์ได้เป็นน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล พอลิออลที่ได้จากน้ำมันปาล์มโดยผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งนำไปทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานเตได้เป็นพอลิยูรีเทน อย่างไรก็ตามความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาของพอลิออลจากน้ำมันปาล์มที่ค่อนข้างต่ำ เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบทุติยภูมิ ในขณะที่พอลิออลที่ได้จากปิโตรเลียมจะมีหมู่ไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิ

ในปี ค.ศ. 1997 K.S. Chain และ L.H. Gun [51] ได้ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจาก P-MDI และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล พบว่าโฟมที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่นในช่วง 200-300 kg/m³ ค่าความทนแรงอัดสูงสุดเท่ากับ 3.5 MPa

ในปีค.ศ. 2007 S. Chuayjuljit, et al. [34] ได้ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจาก P-MDI และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล พบว่าโฟมที่ได้มีค่าความหนาแน่นในช่วง $38.7\text{--}59.0\text{ kg/m}^3$ และค่าความทนแรงอัดในช่วง $193.6\text{--}268.4\text{ kPa}$ และจากการวิเคราะห์การทนต่อความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) พบว่าโฟมสลายตัวที่อุณหภูมิ 377°C และในปีเดียวกัน E. Triwulandari, et al. [38] ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจาก MDI และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออลที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มอีพอกไซค์ ทำปฏิกิริยาเปิดวงด้วยกลีเซอรอลโมโนโอลิเอต ซึ่งได้ศึกษาปริมาณสารขยายสายโซ่ ชนิดเอทิลีนไกลคอล พบว่าเมื่อปริมาณสารขยายสายโซ่เพิ่มมากขึ้น ขนาดเซลล์โฟมมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น ส่งผลทำให้ความหนาแน่นลดลง

ปัจจุบันพอลิออลสังเคราะห์ยังมีบทบาทอย่างมากเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลน้อย และมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าพอลิออลจากธรรมชาติ อย่างไรก็ตามนักวิจัยเริ่มมีการนำพอลิออลจากธรรมชาติมาใช้ผสมกับพอลิออลสังเคราะห์เพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนเพื่อลดต้นทุน และได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากขึ้น

2.4.3 ทฤษฎีการเกิดโฟมพอลิเมอร์

โฟมเป็นวัสดุที่ประกอบด้วย 2 ภูมิภาค ภูมิภาคแรกคือ เมทริกซ์ (Matrices) ซึ่งหมายถึงเนื้อวัสดุที่ผ่านการขึ้นรูป และอีกภูมิภาคหนึ่งคือส่วนของฟองอากาศหรือรูพรุนที่แทรกอยู่ในภูมิภาควัสดุ ซึ่งมีลักษณะเป็นช่องว่างอากาศ (Void) หรือเรียกว่าเซลล์ (Cell) กระจายอยู่ด้านในและถูกห่อหุ้มล้อมรอบด้วยเนื้อพอลิเมอร์ กระบวนการเกิดฟองอากาศในภูมิภาคของพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยการเติมสารที่ทำให้เกิดการฟุ้ง (Blowing agent) หรือสารที่ทำให้เกิดโฟม (Foaming agent) ลักษณะเซลล์โฟมที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์หรือวัสดุ สามารถแบ่งได้เป็น 2 ชนิด ซึ่งชนิดแรกเป็นการเกิดช่องว่างของฟองอากาศ หรือเซลล์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างเซลล์มีผนังเซลล์ล้อมรอบ ทำให้อากาศ น้ำ และความชื้นสามารถผ่านได้ซึ่งเรียกกันโดยทั่วไปว่า เซลล์เปิด (Open cell) โฟมที่เตรียมได้เรียกว่าโฟมนิ่ม (Flexible foams) มีสมบัติที่นิ่มและยืดหยุ่นได้ สามารถรับแรงและคืนตัวได้ สามารถดูดซับน้ำ ความชื้น และเสียงได้ดี จึงมีการนำไปใช้เป็นวัสดุประเภท เบาะที่นอน เฟอร์นิเจอร์ ฟองน้ำล้างรถ หรือล้างจาน พื้นพรม วัสดุดูดซับเสียง และอื่นๆ อีกมากมาย ลักษณะเซลล์โฟมชนิดที่สองเป็นการเกิดช่องว่างของฟองอากาศ หรือเซลล์ที่ประกอบด้วยโครงสร้างเซลล์ที่มีผนังเซลล์ล้อมรอบ เซลล์โฟมเกิดการแยกออกอย่างชัดเจน กระบวนการเกิดเซลล์มีการกักเก็บอากาศ และแรงดันภายในเซลล์ โดยมีผนังเซลล์ล้อมรอบทำหน้าที่ป้องกันแรงกระทำภายนอก เซลล์ชนิดนี้เรียกกันโดยทั่วไปว่า เซลล์ปิด (Close cell) โฟมที่เตรียมได้เรียกว่าโฟมแข็ง (Rigid foams) ทำให้พลาสติกประเภทนี้มีสมบัติที่แข็ง และแข็งแรง สามารถทนต่อแรงกดอัด และสามารถส่งผ่านความร้อนได้น้อย จึงมีการนำไปใช้งานประเภทโครงสร้าง ฉนวนกันความร้อน และวัสดุเก็บความเย็น

1. กระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

โฟมพอลิยูรีเทนสามารถเตรียมได้โดยส่วนใหญ่มี 2 กระบวนการได้แก่ One-shot และ prepolymer หรือ Two-shot

1.1 วิธี One-shot

เป็นวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนโดยการนำสารเคมีทั้งหมด (พอลิออล ตัวเร่งปฏิกิริยา สารทำให้เกิดการฟุ้งกระจาย สารลดแรงตึงผิว สารขยายสายโซ่ และไดไอโซไซยาเนต) ผสมพร้อมกันอย่างรวดเร็วโดยการปั่นกวนหรือการฉีด และเทลงแม่พิมพ์หรือฉีดหุ้มวัสดุ ซึ่งกระบวนการนี้ใช้เวลาประมาณ 1-6 นาที โดยขึ้นอยู่กับปริมาณของสารตั้งต้น และการปรับสัดส่วนในการเตรียมโฟม ซึ่งได้โฟมพอลิยูรีเทนเสร็จสิ้นเพียงครั้งเดียว โดยเริ่มต้นตั้งแต่การผสมสาร การเกิดคริม การเกิดเจล และการฟุ้งกระจายตัวของเซลล์โฟมเพื่อทำให้เกิดเป็นโฟม การเตรียมโฟมแบบ One-shot สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นโครงสร้างยูรีเทนได้อย่างรวดเร็ว และยังเกิดปฏิกิริยาการคายความร้อนในปริมาณมาก โดยทั่วไปการเตรียมโฟมแบบ One-shot ใช้สำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นกันมานาน เนื่องจากง่าย รวดเร็ว และประหยัดค่าใช้จ่าย ซึ่งวิธีการนี้ได้มีการพัฒนาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเอมีนคือ Trimethylene diamine (DABCO) ร่วมกับตัวเร่งในกลุ่มสารโลหะเชิงซ้อน เช่น ออร์แกโนทิน เพื่อเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วและควบคุมเซลล์โฟมให้ได้ตามต้องการ

1.2 Pre-polymer หรือ Two-shot

กระบวนการเตรียมโฟมแบบพรีพอลิเมอร์ (Pre-polymer) ใช้กันมากในการเตรียมโฟมชนิดยืดหยุ่น โดยผสมไดออลหรือพอลิออล และไดไอโซไซยาเนตที่มากเกินพอ ($\text{OH} : \text{NCO}$ อัตราส่วนเท่ากับ 1 : 2) อยู่ในรูปของพรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายเป็นไอโซไซยาเนต และระบบการฟุ้งผ่านปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตและน้ำ เกิดเป็นแก๊ส CO_2 และเอมีน เอมีนที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับไดไอโซไซยาเนตได้เป็นยูเรีย และเกิดยูรีเทน ผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีนผสมกันในกระบวนการพรีพอลิเมอร์เพื่อให้เกิดเป็นโฟม ปฏิกิริยาการเตรียมโฟมแบบพรีพอลิเมอร์เป็นเทคนิคที่ทำให้สารผสมมีความหนืดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งทำให้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มมากขึ้น และยังมีส่วนของไดไอโซไซยาเนตที่เหลือเล็กน้อย ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยการเติมตัวเร่งหรือการเพิ่มอุณหภูมิตามที่กำหนด ข้อดีของระบบพรีพอลิเมอร์ คือความว่องไวต่อสภาวะที่เกิดจากการเตรียมพอลิยูรีเทนน้อย ใช้ปริมาณไดไอโซไซยาเนตน้อยกว่าวิธีการอื่น ข้อเสียคือ ค่าใช้จ่ายที่แพงกว่า ระบบสามารถถูกรบกวนด้วยความชื้นมากกว่าวิธี One-shot เวลาในการคงรูปนานกว่า

ในปัจจุบันวิธีการเตรียมโฟมแบบ One-shot นิยมใช้กับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดนิ่มและชนิดแข็งอย่างแพร่หลาย มีข้อดี คือ สารเคมีเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ และง่ายในการปรับความหนาแน่นของโฟมตั้งแต่หนาแน่นต่ำจนถึงความหนาแน่นมาก

2. กระบวนการเกิดโฟมพอลิเมอร์ [20]

โดยทั่วไปกระบวนการเกิดโฟมพอลิเมอร์ สามารถเกิดขึ้นได้ 3 ขั้นตอน กระบวนการเกิดฟองแก๊สเล็ก ๆ แทรกภายในวัฏภาคของเหลว เรียกว่ากระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) จากนั้นฟองแก๊สมีปริมาณมากขึ้นและเกิดการขยายขนาดฟองแก๊สใหญ่ขึ้น ซึ่งเป็นกระบวนการเติบโตของฟองแก๊ส (Bubble growth) ฟองแก๊สอาจเกิดการแตกออก และรวมตัวเป็นฟองใหม่ที่มิขนาดใหญ่มากขึ้นก่อนการเสถียร และขึ้น

สุดท้ายฟองแก๊ส หรือเซลล์โฟมเกิดกระบวนการเสถียร (Bubble stabilization) เป็นกระบวนการที่พอลิเมอร์ โฟมเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวหนืดเปลี่ยนเป็นของแข็งที่มีฟองแก๊สแทรกอยู่ในวัฏภาคของเนื้อของ วัสดุพอลิเมอร์ ซึ่งโครงสร้างอาจเกิดการเชื่อมขวางทางเคมี หรือทางกายภาพ ขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์

2.1 กระบวนการเกิดฟองแก๊ส

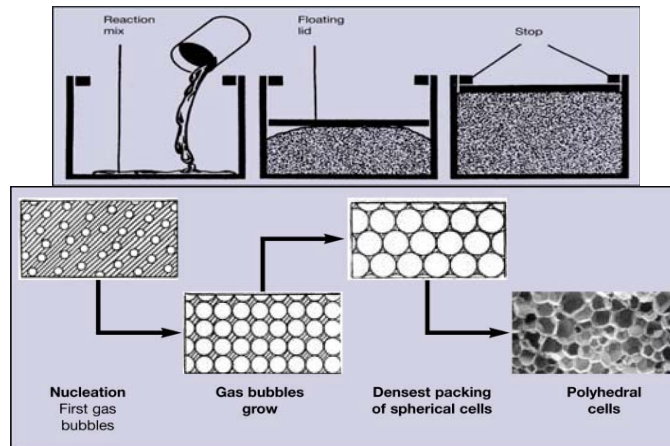
กระบวนการเกิดโฟมของพอลิเมอร์สามารถเกิดขึ้นได้ในวัฏภาคที่เป็นของเหลว โดยกระบวนการ เกิดฟองแก๊สเล็ก ๆ แทรกภายในวัฏภาคของของเหลว ถ้าฟองแก๊สที่เกิดขึ้นในระบบเกิดการกระจายเป็นเนื้อ เดียวกันกับพอลิเมอร์อย่างสมบูรณ์ กระบวนการนี้เรียกว่า Self-nucleation แต่ถ้าฟองแก๊สและเนื้อพอลิเมอร์ เกิดการแยกวัฏภาคออกอย่างชัดเจน เรียกว่ากระบวนการเกิดนิวเคลียส (Nucleation process) และในการเติม ของแข็งขนาดเล็กที่สามารถทำให้เกิดฟองแก๊สได้ซึ่งเรียกสารเหล่านี้ว่า Nucleation agent เพื่อช่วยในการ ควบคุมการกระจายตัวและขนาดเซลล์ที่เกิดขึ้นในระบบ ในกรณีที่ปราศจากการเติมสาร Nucleation agent เซลล์โฟมขนาดเล็กสามารถเกิดจากอากาศ หรือสารเคมีที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมี ในวิธีการนอกเหนือจาก นี้การกวนผสมสารเคมีเพื่อให้สารเคมีเข้ากัน ยังสามารถทำให้ระบบเกิดฟองแก๊สได้เช่นเดียวกัน

2.2 กระบวนการเติบโตของฟองแก๊ส

การกระจายตัวของฟองอากาศในสถานะของเหลว สามารถเกิดขึ้นและขยายตัวใหญ่ขึ้นได้ง่าย เนื่องจากขณะเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟม ระบบเกิดการความร้อน มีผลทำให้ระบบมีความหนืดน้อยลง ค่าแรง ดึงผิวของของเหลวน้อยฟองแก๊สมีโอกาสแทรกเข้าสู่ในระบบ ขยายตัวได้มาก เป็นผลจากความแตกต่าง ระหว่างความดันในระบบซึ่งความดันภายในเซลล์ฟองแก๊สขนาดเล็กมีความดันมากกว่าพอลิเมอร์เหลว ภายนอกทำให้ฟองแก๊สเกิดการขยายตัวออกเพื่อลดความดันทำให้เซลล์ฟองแก๊สขยายขนาดเซลล์ได้เซลล์ โฟมขนาดใหญ่ขึ้น และความดันภายในเซลล์ที่มากอาจเกิดการดันตัวทำให้ผนังเซลล์แตกออก และรวมตัว กับเซลล์ที่อยู่รอบข้างทำให้มีขนาดใหญ่ขึ้น ส่งผลให้ความหนาแน่นลดลง

2.3 กระบวนการเสถียรของฟองแก๊ส

ฟองแก๊สที่แทรกตัวอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์สามารถเกิดการเสถียรได้เร็ว หรือช้าขึ้นอยู่กับตัวแปร หลายประการ ทั้งชนิดของพอลิเมอร์ สารเคมีในระบบ ซึ่งการเติมสารลดแรงดึงผิว ส่งผลโดยตรงต่อการ กระจายตัวของฟองแก๊สที่เกิดขึ้นได้ง่าย ฟองแก๊สสามารถกระจายตัวสม่ำเสมอ ทำให้ฟองแก๊สในระบบเกิด การเสถียรโดยเซลล์โฟมไม่เกิดยุบตัว หรือหดตัว ในส่วนของปฏิกิริยาเคมีสามารถทำให้เซลล์โฟมสามารถ เกิดความเสถียรได้เมื่อใช้เกิดการเชื่อมขวางในระดับหนึ่งซึ่งเรียกว่าการเกิดเจล (Gelation) ทำให้วัฏภาคของ พอลิเมอร์เปลี่ยนสถานะของเหลวหนืดเป็นของแข็ง โดยเมื่อเซลล์โฟมเกิดการเสถียรจะคงสภาพรูปทรงเซลล์ ไว้ ดังรูป 2.11



รูป 2.11 ลักษณะการเกิดฟองแก๊ส การขยายตัวฟองแก๊ส และการเสถียรของฟองแก๊สเกิดเป็นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

รูป 2.11 เป็นกระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนโดยการผสมสารเคมี ดังนี้ พอลิโอด ตัวเร่งปฏิกิริยา สารฟุ้ง สารลดแรงตึงผิว และสารขยายสายโซ่ เข้าด้วยกัน หลังจากนั้นเติมส่วนของไอโซไซยานเต ป็นกวนสารผสมและวางตั้งไว้ สังเกตพฤติกรรมของการเกิดโฟม ในขั้นต้นของเหลวผสมเริ่มเปลี่ยนเป็นสีขาวครีมหรือเกิดฟองแก๊สดันตัวขึ้นมา ของเหลวผสมเริ่มหนืดขึ้น และเกิดการยกตัวสูงขึ้น ขณะเดียวกันก็เกิดการเชื่อมข้ามสายโซ่โมเลกุลระหว่างหมู่ OH ของพอลิโอด และหมู่ NCO ของพอลิเมอริกไอโซไซยานเต เกิดโครงสร้างยูรีเทน ภายหลังการฟุ้งเต็มทีผนังด้านนอกโฟมเกิดการแห้งผิว และได้เป็นโฟมพอลิยูรีเทน ในส่วนกระบวนการเกิดฟองแก๊ส เกิดจากน้ำทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานเตผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอมีน ได้เป็นแก๊ส CO_2 ซึ่งแก๊ส CO_2 สามารถเกิดการแทรกเข้าไปในระบบเกิดเป็นฟองแก๊สขนาดเล็กกระจายตัวทั่ววัฏภาคของเนื้อพอลิเมอร์ จากนั้นฟองแก๊สเกิดการขยายออกเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น และเกิดการจัดเรียงตัวของเซลล์โดยผนังเซลล์แยกออกจากกันซึ่งเป็นกรณีโครงสร้างเซลล์ปิดของโฟมแข็ง ลักษณะเซลล์โฟมที่เตรียมมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟม

2.4.4 ประเภทของโฟมพอลิยูรีเทน

โดยทั่วไปโฟมพอลิเมอร์ที่ใช้ในปัจจุบันมีการพิจารณาการใช้งานโฟมขึ้นอยู่กับสมบัติทางกายภาพ เช่น ความหนาแน่น ความนิ่มจากการสัมผัสด้วยมือ แต่อย่างไรก็ตามการพิจารณา ชนิดและการใช้งานของโฟมพอลิยูรีเทนจำเป็นต้องมีการทดสอบสมบัติเชิงกลได้แก่ ค่าความแข็ง ค่าความทนแรงอัด ค่าความต้านแรงดึง ค่าการทนแรงฉีกขาด และยังต้องมีการศึกษาสมบัติเชิงความร้อนในโฟมที่ต้องการใช้งานเกี่ยวข้องกับงานเชิงความร้อน ซึ่งสมบัติที่กล่าวมาข้างต้นสามารถอธิบายรายละเอียดของพฤติกรรมโดยการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาศาสตร์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนิกส์ซึ่งสามารถบอกรายละเอียด ชนิดของโครงสร้างเซลล์ รูปทรงเซลล์ ความหนาผนังเซลล์ ซึ่งรายละเอียดที่ได้จากการวิเคราะห์และทดสอบสามารถนำไป ทำนาย

พฤติกรรมโฟม ในด้านสมบัติโฟม ราคาต้นทุน และการนำไปใช้งานอย่างเหมาะสม และคุ้มค่าที่สุดที่สุด ในปัจจุบันโฟมพอลิยูรีเทนสามารถจำแนกตามสมบัติทางกายภาพตามค่าความหนาแน่น ได้ดังตาราง 2.3

ตาราง 2.3 สมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง [20]

ชนิดของโฟมพอลิยูรีเทน	ค่าความหนาแน่น (kg/m^3)
โฟมหนาแน่นน้อยมาก	3-50
โฟมหนาแน่นน้อย	50-200
โฟมหนาแน่นปานกลาง	200-500
โฟมหนาแน่นมาก	500-700
โฟมหนาแน่นมากที่สุด	> 700

อย่างไรก็ตามหากพิจารณาลักษณะ และสมบัติโดยรวมทั้งสมบัติทางกายภาพ สมบัติเชิงกล และ สันฐานวิทยาของโฟม ของโฟมพอลิยูรีเทนเป็นหลัก สามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น (Flexible foam polyurethane)

สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของการค้าชนิดพอลิเอเทอร์พอลิออล และ TDI โฟมที่เตรียมได้มี เซลล์โฟมแบบเซลล์เปิด (โครงสร้างเซลล์ปราศจากผนังเซลล์ล้อมรอบ) โดยโฟมพอลิยูรีเทนสามารถแยกย่อยได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ด้วยกันได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทนชนิดความหนาแน่นต่ำ มีค่าความหนาแน่นช่วง $10\text{-}80 \text{ kg/m}^3$ โครงสร้างมีการเชื่อมขวางน้อย ซึ่งโฟมชนิดนี้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิด Slabstock, Mould หรือ แผ่นรอง และอีกประเภทเป็นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง มีค่าความหนาแน่นมากกว่า 100 kg/m^3 เป็นผลิตภัณฑ์ประเภท Mold self-skinning และ Microcellular elastomers ในกรณีโฟมที่เตรียมจากพอลิเอเทอร์พอลิออล มีค่าความหนาแน่นเท่ากับ $16\text{-}45 \text{ kg/m}^3$ ค่าความต้านแรงดึงเท่ากับ $3.79\text{-}11.03 \text{ kPa}$ ปริมาณเซลล์เปิด 45-65 เซลล์ต่อขนาดความยาว 2.54 เซนติเมตร และมีค่าการนำความร้อนเท่ากับ $0.22\text{-}0.25 \text{ BTU}$ ซึ่งโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นใช้ในงานประเภทอุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ เบาะที่นั่งนอนพื้นหลังพรม เบาะที่นั่งรถยนต์และรถจักรยานยนต์ เป็นส่วนใหญ่

2. โฟมพอลิยูรีเทนชนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid foam polyurethane)

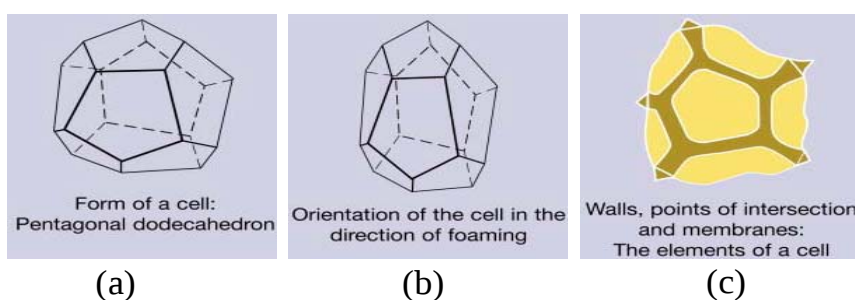
ผลิตภัณฑ์โฟมที่มีลักษณะแข็งกว่าโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น แต่นุ่มกว่าพอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีค่าความหนาแน่นเท่ากับ $32\text{-}320 \text{ kg/cm}^3$ มีค่าการนำความร้อนเท่ากับ $0.20\text{-}0.30 \text{ BTU}$ ขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของโฟม ผลิตภัณฑ์โฟมชนิดกึ่งแข็งใช้ในการผลิตเบาะรถจักรยาน พวงมาลัย เบาะรถยนต์ชนิดรถแข่ง

3. พอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (rigid foam polyurethane)

โฟมชนิดแข็งสามารถเตรียมได้จากพอลิออลชนิดไดรอล และ P-MDI เป็นส่วนใหญ่ มีลักษณะเซลล์โฟมเป็นแบบเซลล์ปิด (โครงสร้างเซลล์มีผนังเซลล์ล้อมรอบเซลล์) ปริมาณเซลล์ปิดร้อยละ 85-95 ค่าความหนาแน่นเท่ากับ $24-32 \text{ kg/cm}^3$ ค่าความต้านแรงดึงเท่ากับ $207-276 \text{ kPa}$ ค่าความทนแรงอัดแนวขนานเท่ากับ $138-310 \text{ kPa}$ โฟมแข็งใช้เป็นวัสดุที่ใช้ในงานที่เกี่ยวข้องกับงานทางด้านโครงสร้างอาคาร และงานที่ต้องการประสิทธิภาพเชิงความร้อนหรือเรียกกันว่า “ฉนวนกันความร้อน” ส่วนใหญ่ใช้ทำเป็น ฉนวนกันความร้อนหลังคาอาคารและรถยนต์ ผนังอาคารบ้านเรือนและสำนักงาน หุ้มท่อหรืออุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อน ผนังตู้เก็บความเย็นที่ใช้ในการขนส่งและตู้เย็น โฟม พอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีน้ำหนักเบา แข็งแรงทนทาน ทำให้มีการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเชิงประกอบที่ใช้ในงานประเภทโครงสร้างอาคาร รวมทั้งวัสดุเชิงวิศวกรรมได้แก่ ส่วนประกอบของเครื่องบินซึ่งต้องอาศัยสมบัติที่ดีเยี่ยม

2.4.5 โครงสร้าง และสัณฐานวิทยาต่อสมบัติของโฟม

หลังจากของเหลวหนืดเกิดการฟุ้ง เซลล์ฟองแก๊สสามารถขยายตัวออก และฟองแก๊สเกิดความเสถียรเป็นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ลักษณะการเกิดโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของโฟมโดยทั่วไป ฟองอากาศจะเป็นรูปห้าเหลี่ยมหลายด้านทรงกลม และทรงรี เนื่องจากของเหลวหนืดสามารถไหลออกในแนวนอน ในขณะที่เดียวกันก็เกิดการดันตัวขึ้นของเซลล์ฟองแก๊สและเกิดการขยายออกของขนาดเซลล์ และผนังเซลล์บางส่วนเกิดการแตกออกส่งผลให้เซลล์เกิดการยุบตัวและเซลล์เกิดการรวมตัวเกิดเป็นเซลล์ใหม่ ทำให้เซลล์โฟมมีลักษณะรูปทรงที่แตกต่างกันซึ่งลักษณะดังกล่าวเป็นผลมาจากสภาวะในการเตรียมได้แก่ ชนิดและปริมาณสารเคมี รวมทั้งอุณหภูมิ ซึ่งปัจจัยดังกล่าวมีผลต่อลักษณะรูปทรงเซลล์โฟมของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง แสดงดังรูป 2.12

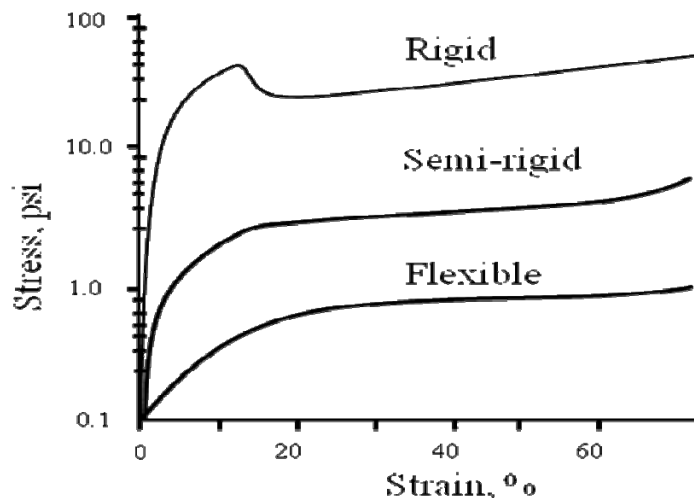


รูป 2.12 ลักษณะรูปทรงของเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

จากรูป 2.12 แสดงเซลล์โฟมที่เกิดขึ้นในโฟมชนิดแข็ง รูป 2.12 (a) ฟองแก๊สมีลักษณะเป็นเซลล์ปิด มีลักษณะเป็นรูปห้าเหลี่ยม ฐานกว้าง คาดว่าเป็นผลมาจากการขยายตัวในแนวนอน (Parallel) ของเซลล์ฟองแก๊สเกิดได้มากกว่าแนวตั้ง (Perpendicular) ซึ่งเป็นผลมาจากการไหลออกของของเหลวหนืดในแนวนอน และเกิดการดันตัวออกของแก๊ส CO_2 ในแนวตั้ง ทำให้ผนังเซลล์เกิดการแตกออก ทำให้เซลล์โฟมเกิดการยุบตัวและซ้อนเหลื่อมกันเกิดการรวมตัวของเซลล์เกิดเป็นเซลล์ใหม่ เป็นผลให้เซลล์มีฐานกว้างขึ้น ซึ่งใน

กรณีนี้โฟมจะมีค่าความทนแรงอัด และค่าความต้านแรงดึงในแนวนอนมากกว่าแนวตั้ง ในทางกลับกันรูป 2.12 (b) เซลล์ฟองแก๊สเกิดการดันตัวขึ้นในระดับที่พอเหมาะและโฟมเกิดการเสถียร โดยผนังเซลล์โฟมไม่เกิดการแตกออก เซลล์โฟมไม่เกิดการยุบตัว ทำให้เซลล์เกิดเป็นลักษณะวงรีปลายเจ็ดย โฟมที่มีเซลล์ลักษณะดังกล่าวแสดงความทนแรงอัด และค่าความต้านแรงดึงน้อยกว่ารูป 2.12 (a) น่าจะเป็นผลมาจากโครงสร้างที่มีผนังเซลล์บางกว่ามีช่องว่างอากาศที่มากกว่าทำให้มีสมบัติเชิงกลที่ด้อยกว่า แต่คาดว่าจะสามารถเก็บความร้อนและความเย็นได้มากกว่ารูป 2.12 (a) เนื่องจากมีพื้นที่กักเก็บอากาศมาก สามารถใช้ในงานเป็นฉนวนความร้อนและความเย็นได้ดีกว่า และในรูป 2.12 (c) แสดงลักษณะโครงสร้างของผนังเซลล์ที่หนาขึ้นผลมาจากการแตกออกของผนังเซลล์และเซลล์เกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นเซลล์ใหม่ ซึ่งผนังเซลล์ที่แตกออกเกิดการซ้อนเหลื่อมกัน เป็นผลให้โฟมที่เตรียมได้มีค่าความหนาแน่น ค่าความทนแรงอัดมากขึ้น

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์เชิงซ้อน (Polymer complex) เกิดจากการเชื่อมข้ามของพอลิออล และไอโซไซยานเตด้วยพันธะโคเวเลนต์ชนิดยูรีเทนเกิดเป็นโครงสร้างร่างแห โครงสร้างพอลิยูรีเทนเกิดมีการเชื่อมต่อสลับกันเป็นบล็อก ทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ ซึ่งสมบัติโดยทั่วไปของพอลิยูรีเทนขึ้นกับชนิดและปริมาณของสารพอลิออล ไอโซไซยานเต สารเคมีอื่นๆในระบบ รวมทั้งสภาวะของการเตรียมได้แก่เทคนิคการเตรียม อุณหภูมิ ซึ่งเป็นปัจจัยที่ส่งผลให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติที่แตกต่างกัน พันธะยูรีเทนที่เกิดการเชื่อมขวางเกิดจากการต่อกันของมอนอเมอร์โดยพันธะโคเวเลนต์ชนิดยูรีเทน ทำให้พอลิเมอร์ ที่เตรียมได้เรียกว่า “พอลิยูรีเทน” โดยทั่วไปแล้วพอลิยูรีเทนประกอบด้วยโครงสร้างหลัก 2 ส่วนคือ ส่วนนิ่ม (Soft segment) เกิดจากโครงสร้างส่วนของพอลิออล เป็นผลให้โครงสร้างของพอลิยูรีเทนสามารถยืดหยุ่น และส่วนแข็ง (Hard segment) เกิดจากโครงสร้างของไอโซไซยานเต ซึ่งส่วนแข็งทำหน้าที่เสริมความแข็ง และความแข็งแรงในโครงสร้างพอลิยูรีเทน ในกรณีโฟมพอลิยูรีเทนสามารถปรับค่าความหนาแน่น ค่าความแข็ง ค่าความแข็งแรงของโฟมได้ โดยการปรับสัดส่วนปริมาณหมู่ OH ของพอลิออล และหมู่ NCO ของไอโซไซยานเต รวมทั้งชนิดและโครงสร้างพอลิออล และไอโซไซยานเต สภาวะอุณหภูมิ การปั่นกววน ซึ่งมีผลต่อโครงสร้าง และสมบัติของโฟมทั้งสิ้น จากการทดสอบโฟมชนิดต่างๆ พบว่าโฟมที่เตรียมได้มีพฤติกรรมตอบสนองต่อแรงที่ได้รับต่างกัน แสดงดังรูป 2.13



รูป 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของโพลียูรีเทนชนิดต่างๆ

รูป 2.13 แสดงค่าความทนแรงอัดของโพลียูรีเทน พบว่าโพลียูรีเทนชนิดนิ่ม (Flexible) สามารถเกิดการตอบสนองความทนแรงอัดได้น้อยที่สุดปรากฏค่าความทนแรงอัดน้อยมาก เนื่องจากโครงสร้างเซลล์ของโพลียูรีเทนชนิดนิ่มเป็นเซลล์เปิดส่วนโครงสร้างเซลล์ประกอบด้วยส่วนโครงหลักเซลล์ที่บาง ไม่มีผนังเซลล์หุ้มล้อมรอบ ส่วนที่รับแรงเป็นเพียงโครงหลักเซลล์เพียงอย่างเดียวทำให้ค่าการรับแรง และตอบสนองแรงที่กระทำมีน้อย ทำให้โพลียูรีเทน และสามารถคืนตัวกลับได้เกือบ 100% ขึ้นกับสูตรโพลียูรีเทนที่ใช้ ในขณะที่โพลียูรีเทนแข็งสามารถตอบสนองต่อการรับแรงได้มากซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างเซลล์เป็นแบบเซลล์ปิด มีผนังเซลล์หุ้มล้อมรอบ เมื่อให้แรงกระทำต่อโพลียูรีเทน โพลียูรีเทนสามารถรับแรงได้ดีเนื่องจากผนังเซลล์ที่หุ้มล้อมรอบสามารถช่วยรับแรงและความดันที่ขังอยู่ข้างในก็ทำหน้าที่ต้านทานต่อแรงที่มากกระทำเช่นเดียวกัน แต่เมื่อได้รับแรงมากขึ้น โครงสร้างเซลล์ที่มีผนังเซลล์สามารถเกิดการแตกออก ผนังเซลล์ที่แข็งเกิดการแตกพัง และเสียหาย ทำให้โพลียูรีเทนแข็งเมื่อได้รับแรงมากจะสามารถคืนตัวกลับได้น้อยกว่าโพลียูรีเทนชนิดนิ่ม

2.4.6 สมบัติของโพลียูรีเทนชนิดแข็ง

โพลียูรีเทนชนิดแข็งที่ได้จากกระบวนการทางอุตสาหกรรมสามารถเตรียมได้จากพอลิออลชนิดไตรออล (triols functionality of polyol) และพอลิเมอร์ 4,4'-ไดฟีนิลเมเทนไดไอโซไซยาเนต (Polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, P-MDI) ผ่านปฏิกิริยาการเติมหรือปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดเป็นโครงสร้างยูรีเทน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลัก และสามารถเกิดฟองอากาศโดยผ่านปฏิกิริยาการฟุ้งทางเคมีซึ่งเกิดจากสารไดไอโซไซยาเนตและน้ำ ผ่านกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอมีน จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้เป็นสารกลุ่มเอมีนและแก๊ส CO_2 ซึ่งแก๊ส CO_2 ทำหน้าที่แทรกอยู่ภายในวัสดุของพอลียูรีเทนทำให้เกิดเป็นโฟม โพลียูรีเทนชนิดแข็งเป็นโฟมที่มีการเชื่อมขวางของสายโซ่โมเลกุลมากกว่าโพลียูรีเทนชนิดยืดหยุ่น และชนิดกึ่งแข็ง ทำให้โพลียูรีเทนชนิดนี้มีลักษณะโครงสร้างเป็นร่างแหส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลดี สมบัติโดยทั่วไปของโพลียูรีเทนชนิดแข็งได้แก่ มีค่าความทนแรงอัดสูง มีปริมาณเซลล์ปิดมาก อัตราการซึมผ่านของน้ำและความชื้นต่ำ มีปริมาณการหายไปของแก๊สต่ำในระบบที่ใช้ตัวทำละลายเป็นสารฟุ้ง โพลียูรีเทน

ชนิดแข็งที่ใช้กันโดยทั่วไปมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 8 kg/m^3 จนถึง 320 kg/m^3 ขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีค่าความหนาแน่นน้อยกว่า 24 kg/m^3 มีลักษณะโฟมที่ไม่ค่อยเสถียร ซึ่งความหนาแน่นจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชิงกล ลักษณะโฟมโดยทั่วไป ซึ่งค่าความทนแรงอัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้น โดยโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออลมีค่าความทนแรงอัดมากกว่าพอลิเอสเตอร์พอลิออลที่ความหนาแน่นของโฟมเท่ากัน ขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากพอลิเอสเตอร์พอลิออลมีค่าความแข็ง และค่าความต้านแรงดึงมากกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล สมบัติโดยทั่วไปของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งแสดงดังตาราง 2.4

ตาราง 2.4 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

Properties	ค่า
Density (kg/m^3) ASTM D1622	35 – 40
Tensile strength (kPa) ASTM D1623	207 – 276
Compression strength at yield (kPa) ASTM D1621	
Parallel to foam rise	144 – 325
Perpendicular to foam rise	69 – 138
Compression at yield (%)	5 – 10
Close cell (%) ASTM D1940	92 – 98
Dimensional stability (% volume change)	
@ 70 °C, 100% RH, 2wk	7 – 15
@ 70 °C, 2 wk	5 – 10
@ 70 °C, 2 wk	0 – 2

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

1. น้ำยางข้นชนิดแอมโมเนียสูง (60%DRC), High Ammonia Concentrated Natural Rubber Latex
; Thai Rubber Latex Co.,Ltd.
2. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (30%) ; Analytical reagent, Merck
3. กรดฟอร์มิก (99%) ; Analytical reagent, Carlo Erba
4. เทอร์ริก [Poly(ethylene oxide fatty alcohol), hexadecylether, Terric]
; Commercial, East Asiatic (Thailand) Plublic Co.,Ltd.
5. กรดเพอร์ไอโอดิก ; Analytical reagent, Acros
6. ไดบิวทิลทิน ไดคลอไรด์ ; Analytical reagent, Acros
7. เทโกเอมีน (Tegoamin) ; Analytical reagent, Acros
8. สีย้อมลิทึม กรดป้อม A ; อาร์คทอป เอ เอส, โจตัน
9. สีย้อมลิทึม กรดป้อม B ; อาร์คทอป เอ เอส, โจตัน
10. Millionate MR-200 (commercial isocyanate: 40% 4,4-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานาต (MDI)
60% พอลิเมทิลีน พอลิฟีนิล พอลิไอโซไซยานาต) ; South City Petrochem Co. Ltd.
11. พอลิเมอร์ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานาต (Polymeric 4.4 diphenylmethane diisocyanate,
P-MDI) ; บริษัทบางกอกโฟม
12. เทโกเอมีน (TEGOAMIN 33) ; Commercial grade, Goldschmidt AG
13. ซิลิโคน (TEGOSTAB B 88710) ; Commercial grade, Goldschmidt AG
14. พอลิอีเทอร์พอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ; บริษัทบางกอกโฟม
15. แก๊สไนโตรเจนบริสุทธิ์สูง (Gas Nitrogen) ; บริษัทไทยอินดัสเตรียลแก๊ส จำกัด มหาชน
16. คิวเทอร์โรคลอโรฟอร์ม (CDCl_3) ; Analytical reagent grade for NMR spectroscopy,
Acros
17. เติตระไฮโดรฟิวแรน ; Analytical reagent, J.T. Becker
18. เมทานอล ; Commercial grade
19. เมทิลีนคลอไรด์ ; Commercial grade
20. โทลูอิน ; Commercial grade
21. น้ำมันปาล์ม

3.2 วัสดุอุปกรณ์

1. ขวดก้นกลม 2 คอ (2-neck Round bottom flask)
2. ขวดก้นกลม 3 คอ (3-neck Round bottom flask)
3. ปีกเกอร์ (Beaker)
4. กระบอกตวง (Cylinder)
5. กรวยกรอง (Funnel)
6. ปิเปต (Pipette)
7. แม่เหล็กคนบาร์ (Magnetic bar)
8. เครื่องปั่นกวน (Mechanical stirrer)
9. ตู้อบความร้อน (Hot Air Oven); Memmert
10. อ่างควบคุมความเย็น (Temp controller); Elela cool ace ca - 1100
11. ตู้ดูดความชื้น (Dasiccator)
12. เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง; Sartorius
13. หลอดควบแน่น (condenser)
14. เครื่องกวนสารละลายแบบใช้มอเตอร์
15. เครื่องให้ความร้อนพร้อมกวนสารละลาย
16. กล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอแบบถ่ายภาพได้; Olympus Co Ltd.,
17. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer, NMR) ; Bruker Ultrashield Advance 400
18. เครื่องฟูริเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ; Perkin Elmer System 2000
19. เครื่องทดสอบความต้านแรงดึง (Tensile tester) ; Hounsfield Test Equipment

3.3 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางเหลวตัดแปร์ (Hydroxyl liquid natural rubber, HLNR) และหมู่ไอโซไซยานาตจากสารที่สนใจ 2 ชนิดคือ สียพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง โดยใช้สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง A ซึ่งนอกจากจะมีไอโซไซยานาตแล้ว ยังมีส่วนของสารเติมแต่งอื่นๆ เป็นองค์ประกอบร่วม และไอโซไซยานาตตัดแปร์ที่มีขายทางการค้า (Millionate MR-200, MDI) นอกจากนี้ยังสนใจใช้สารไดออกไซด์จากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า เป็นสารช่วยผสม (สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B) เพื่อลดความหนืด และลดต้นทุนการใช้ยางเหลวตัดแปร์

3.3.1 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวตัดแปร และสี ทางการค้า

ผสมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35), 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) กับสารพอลิออกซาลิกพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และสารไอโซไซยาเนตจากพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ HLNR ต่อพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (Isocyanate A) ดังแสดงในตาราง 3.1 กวนสารผสมทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 5 นาทีก่อนนำไปเคลือบผิวบนแผ่นเหล็กที่มีขนาด $7 \times 15 \text{ cm}^2$ และแผ่นดินกุกที่มีขนาด $5 \times 15 \text{ cm}^2$ โดยใช้แท่งแก้วเป็นแท่งลากสารเคลือบผิว นำแผ่นเหล็กและแผ่นดินกุกดังกล่าวส่งทดสอบเพื่อวัดสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์

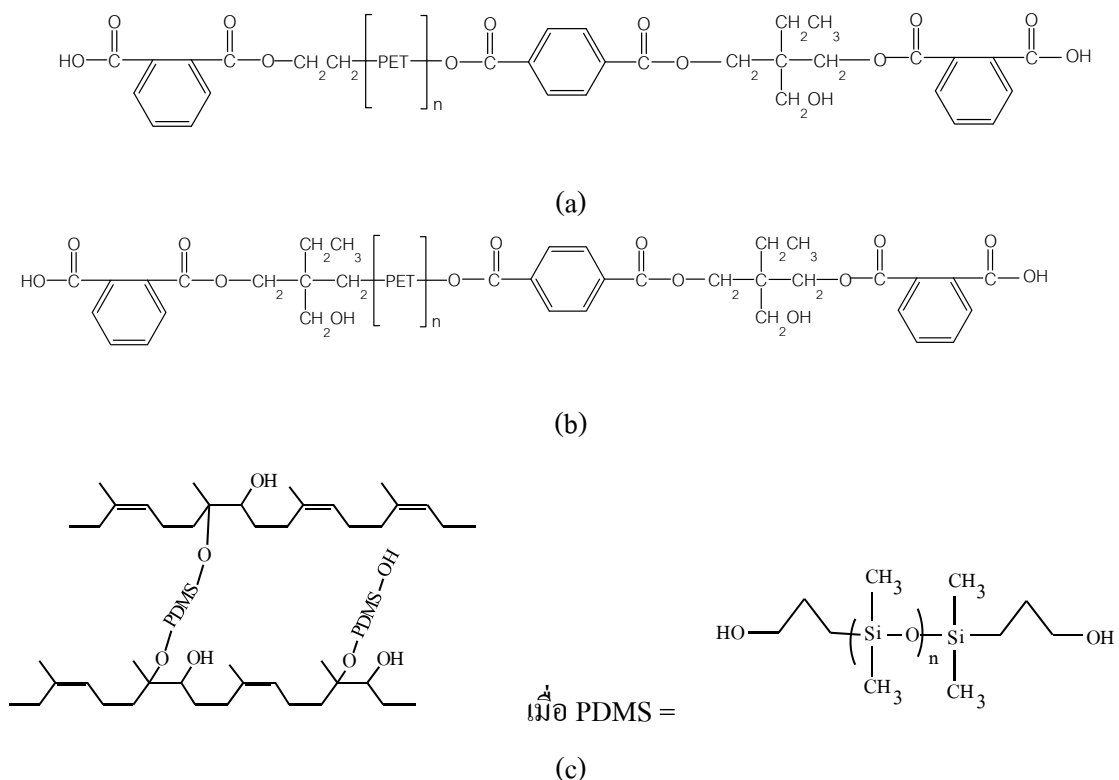
ตาราง 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกับพอลิยูรีเทนทางการค้า

Sample	Isocyanate A (g)	Polyol B (g)	HLNR (g)		
			HLNR 35	HLNR 50	HLNR 80
A1	10	2			
A2	10	1	1		
A3	10	1		1	
A4	10	1			1
A5	10	1.5	0.5		
A6	10	1.5		0.5	
A7	10	1.5			0.5
A8	10	1.5	0.25		
A9	10	1.5	0.75		
A10	10	1.5		0.25	
A11	10	1.5		0.75	
A12	10	1.5		1	
A13	10	1.5			0.25
A14	10	1.5			0.75

3.3.2 การเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวตัดแปร และไอโซไซยานูเรทาการค้า

ผสมยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35), 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) กับสารพอลิออลจากสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) เพื่อตัดแปร 2 ชนิด คือเพื่อกำทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยเอทิลีน ไกลคอล และไตรเมทิลออล โพรเพน จากนั้นทำปฏิกิริยาเปิดวงด้วยพาทาริกแอนไฮดรายด์ (P-ET-PA) และเพื่อกำทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยไตรเมทิลออล โพรเพน และทำปฏิกิริยาเปิดวงด้วยพาทาริกแอนไฮดรายด์ (P-T-PA) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกราฟฟอไลซิลลอกเซน (LENR-g-siloxane) ร่วมกับ Millionate MR-200 (MDI) โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารเคมีที่ใช้ดังแสดงในตาราง 3.2 กวนสารผสมทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันประมาณ 5 นาทีก่อนนำไปเคลือบผิวบนชิ้นทดสอบ คือแผ่นเหล็กที่มีขนาด $7 \times 15 \text{ cm}^2$ และแผ่นดีบุกที่มีขนาด $5 \times 15 \text{ cm}^2$ โดยใช้แท่งแก้วเป็นแท่งลากสารเคลือบผิว นำแผ่นเหล็กและแผ่นดีบุกดังกล่าวส่งทดสอบเพื่อวัดสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์

โครงสร้างทางเคมีของเพ็ดตัดแปร 2 ชนิด (P-ET-PA และ P-T-PA) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรกราฟฟอไลซิลลอกเซน ดังแสดงในรูป 3.1



รูป 3.1 โครงสร้างทางเคมีของ (a) P-ET-PA (b) P-T-PA และ (c) LENR-g-siloxane

ตาราง 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI)

Sample	MDI (g)	Polyol, B (g)	Modified PET (g)		HLNR (g)			LENR-g- siloxane (g)
			P-ET-PA	P-T-PA	HLNR 35	HLNR 50	HLNR 80	
M1	0.75	1						
M2	0.75	0.75			0.25			
M3	0.75	0.50			0.50			
M4	0.75	0.25			0.75			
M5	0.75	0.75				0.25		
M6	0.75	0.50				0.50		
M7	0.75	0.25				0.75		
M8	0.75	0.75					0.25	
M9	0.75	0.50					0.50	
M10	0.75	0.25					0.75	
M11	0.75	0.25			1			
M12	0.75	0.25			1.25			
M13	0.75	0.5			0.75			
M14	0.75	0.75			0.5			
M15	0.75	0.375			1.125			
M16	0.75	0.60			0.90			
M17	0.75	0.75			0.75			
M18	0.75	0.90			0.60			
M19	0.75	1.125			0.375			
M20	0.75		0.50		0.75			
M21	0.75		0.75		0.5			
M22	0.75		0.25		1			
M23	0.75			0.25	1			
M24	0.75		0.25					1
M25	0.75			0.25				1

3.4 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งสามารถเตรียมได้จากกระบวนการ One-shot โดยผสมสารเคมีดังนี้พอลิออก จากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) น้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก (HPO) พอลิอีเทอร์ พอลิออกทาง การค้า (Thamol-HL-456) น้ำ (สารทำให้เกิดการฟุ้ง) สารตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด ดังนี้ Dibutyltin diluarate (DBTDL) เป็นตัวเร่งในกลุ่มออร์แกโนทิน DABCO-33LV และ Tegoamin เป็นตัวเร่งในกลุ่มเอมีน และ พอลิเมอร์ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานเนต (Polymeric 4.4 diphenylmethane diisocyanate, P-MDI) ผสม โดยปั่นด้วยความเร็ว 1,000 รอบ/นาที อย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งเกิดเป็นของเหลวหนืด หลังจากนั้นเทลงใน เบ้า (สังเกตพฤติกรรมการเกิดโฟม) หลังจากโฟมเซตตัวแล้ว นำไปอบที่อุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง สูตรโฟมพอลิยูรีเทนดังแสดงในตาราง 3.3

ตาราง 3.3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปรกับไอโซ ไซยานเนตทางการค้า (P-MDI)

สูตร	พอลิออล (g)						P-MDI (g)	ตัวเร่ง (g)			H ₂ O (g)	1,4 BD (php)
	HLNR				HPO	Thamol- HL-456		DBTDL	DABCO- 33LV	Tegoamin		
	22%	35%	50%	80%								
ตอนที่ 1 โฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ร่วมกับน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล (HPO)												
PUR 1		42			58		42	0.20			4.25	
PUR 2		42			58		42	0.20	0.20		4.25	
PUR 3		42			58		42		0.20		4.25	
PUR 4		42			58		38	0.2			4.25	
PUR 5		42			58		46	0.2			4.25	
PUR 6			34		58		42	0.2			4.25	
PUR 7				24	58		42	0.2			4.25	
ตอนที่ 2 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) กับพอลิเมอร์ MDI												
PU 1						100	175			0.35	4.25	
PU 2						100	175	0.35			4.25	
PU 3						100	175	0.175		0.175	4.25	
PU 4						100	159	0.175		0.175	4.25	
PU 5						100	167	0.175		0.175	4.25	
PU 6						100	182	0.175		0.175	4.25	
PU 7						100	190	0.175		0.175	4.25	

สูตร	พอลิออล (g)						p-MDI (g)	ตัวเร่ง (g)			H ₂ O (g)	1,4 BD (php)
	HLNR				HPO	Thamol- HL-456		DBTDL	DABCO- 33LV	Tegoamin		
	22%	35%	50%	80%								
ตอนที่ 3 เตรียมโพลิเมอร์จากพอลิออลทางการค้าร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR)												
PUA 1	37					90	175	0.175		0.175	4.00	
PUB 1		23				90	175	0.175		0.175	4.00	
PUC 1			16			90	175	0.175		0.175	4.00	
PUD 1				10		90	175	0.175		0.175	4.00	
PUA 2	74					80	175	0.175		0.175	4.00	
PUA 3	111					70	175	0.175		0.175	4.00	
PUA 4	148					60	175	0.175		0.175	4.00	
PUB 2		46				80	175	0.175		0.175	4.00	
PUB 3		69				70	175	0.175		0.175	4.00	
PUB 4		92				60	175	0.175		0.175	4.00	
PUC 2			32			80	175	0.175		0.175	4.00	
PUC 3			48			70	175	0.175		0.175	4.00	
PUC 4			64			60	175	0.175		0.175	4.00	
PUD 2				20		80	175	0.175		0.175	4.00	
PUD 3				30		70	175	0.175		0.175	4.00	
PUD 4				40		60	175	0.175		0.175	4.00	
ตอนที่ 4 ศึกษาผลปริมาณสารขยายไซ้ ต่อการเกิดโฟม												
PUB 2-1		46				80	175	0.175		0.175	4.00	1
PUB 2-3		46				80	175	0.175		0.175	4.00	3
PUB 2-5		46				80	175	0.175		0.175	4.00	5
PUC2-1			32			80	175	0.175		0.175	4.00	1
PUC2-3			32			80	175	0.175		0.175	4.00	3
PUC2-5			32			80	175	0.175		0.175	4.00	5

3.5 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน

3.5.1 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy

โครงสร้างทางเคมีของยางคัดแปร น้ำมันคัดแปร ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี โดยเครื่อง Spectrum GX Series ของบริษัท Perkin Elmer โดยนำสารตัวอย่างมาป้ายลงบน KBr cell ทำการวิเคราะห์ในช่วงเลขคลื่น 4000-600 cm⁻¹

โครงสร้างทางเคมีของโพลิเมอร์ที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ATR – IR สเปกโทรสโกปี โดยตัดชิ้นทดสอบวางบนเซลล์ Zinc Selenide (ZnSe) ทำการวิเคราะห์ในช่วงความถี่ $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$

3.5.2 การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR Spectroscopy

นำยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และน้ำมันคัดแปร มาละลายในคลอโรฟอร์ม (CDCl₃) โดย ¹H NMR สเปกตรัม ของสารตัวอย่างถูกบันทึกโดยเครื่อง Ultrashield Advance 400 ของบริษัท Bruker

3.6 การทดสอบสารเคลือบผิว

การทดสอบสมบัติของสารเคลือบผิวในงานวิจัยชิ้นนี้ทดสอบตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ โดยบริษัทสยามเคมีคัล ประเทศไทยจำกัด ซึ่งค่าทดสอบที่ได้หากผ่านมาตรฐานที่กำหนดจะรายงานเพียงค่าที่กำหนดเท่านั้น โดยไม่ได้ทำการทดลองต่อ เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือ

การทดสอบสารเคลือบผิวเตรียมโดยนำสารผสมตามสูตรที่กำหนดเคลือบลงบนแผ่นเหล็กที่มีขนาด $7 \times 15 \text{ cm}^2$ และเคลือบลงบนแผ่นดีบุกที่มีขนาด $5 \times 15 \text{ cm}^2$ โดยใช้แท่งแก้วเป็นแท่งลากสารเคลือบผิวลงบนแผ่นเหล็กและแผ่นดีบุกดังกล่าว สารเคลือบบนทั้ง 2 ชิ้นทดสอบ จะถูกทดสอบสมบัติทั้งทางกายภาพและสมบัติเชิงกล ดังนี้

3.6.1 การทดสอบความหนาของฟิล์มแห้ง (Film thickness)

ทดสอบความหนาของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นดีบุก โดยเครื่องมือไมโครมิเตอร์ (Micro-meter) ยี่ห้อ Phynix ตามมาตรฐาน ASTM D1400 โดยวางหัววัด (Probe) ของเครื่องมือลงบนแผ่นทดสอบที่เคลือบฟิล์ม อ่านค่าความหนาที่ได้ ทดสอบเช่นนี้ 3 จุด ที่ตำแหน่งต่างๆ กันของแผ่นทดสอบ

3.6.2 การทดสอบความเงาของฟิล์ม (Gloss)

ทดสอบความเงาของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นดีบุก ทดสอบโดยเครื่อง Glossmeter รุ่น BYK โมเดล micro-TRL-Gloss ตามมาตรฐาน JIS K 5400 (1990: Testing Method for Paints) โดยวางหัววัดบนแผ่นทดสอบที่เคลือบด้วยฟิล์ม ที่มุม 60°C อ่านค่าความเงาที่วัดได้จากเครื่องทดสอบ

3.6.3 การทดสอบความแข็งของฟิล์ม (Hardness)

ทดสอบความแข็งของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก โดยเครื่อง Pencil Hardness ของ Yasuda Seiki Seisakusho Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 และ JIS S 6006 โดยใช้ดินสอ (Pencil hardness test) ที่มีความแข็งต่างๆ กัน กดลงบนฟิล์ม (ความแข็งของดินสอจะเรียงจากมากไปน้อยดังนี้ $6H > 5H > 4H > 3H > 2H > H > F > HB > B > 2B > 3B > 4B > 5B > 6B$) โดยทำมุม 45° กับการทดสอบ และใช้ลูกตุ้มที่มีน้ำหนัก 2 กิโลกรัม เป็นแรงที่ใช้กดดินสอลงบนแผ่นฟิล์ม ถ้าปลายดินสอเบอร์ใดที่มีค่าความแข็งสูงสุดที่ไม่ทำให้ฟิล์มแตกในระหว่างที่กดลงบนผิวฟิล์ม จะถือว่าฟิล์มดังกล่าวมีความแข็งเท่ากับค่าความแข็งของดินสอเบอร์นั้น เช่น H-3H หมายความว่าดินสอที่มีความแข็ง 2H ทำให้ฟิล์มเกิดรอย ในขณะที่ดินสอที่มีความแข็ง 4H ทำให้ฟิล์มเกิดการแตก

3.6.4 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม (Adhesion)

การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก มี 2 แบบ คือ แบบ Cross-cut และแบบ Scratch-adhesion

3.6.4.1 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut

ทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut ด้วยเครื่อง Cross cut tester รุ่น 315 ของ Taiyu Kizai Co. Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 โดยใช้มีดกรีดแผ่นฟิล์มให้เป็นช่อง 100 ช่อง แต่ละช่องมีขนาด $1 \times 1 \text{ mm}^2$ จากนั้นทำการดัดเทปกาวมาตรฐานที่ใช้สำหรับทดสอบการยึดติดลงบนรอยกรีด ดึงเทปกาวออกดูว่ามีชิ้นงานติดเทปกาวออกมาหรือไม่ โดยการรายงานแบบ xxx/100 เช่น 100/100 หมายถึงไม่มีแผ่นฟิล์มหลุดออกมาเลย 85/100 หมายถึงมีแผ่นฟิล์มหลุดออกมาจากการทดสอบ 15 ช่อง จากจำนวนช่องเริ่มต้น 100 ช่อง

3.6.4.2 การทดสอบการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Scratch-adhesion

ทดสอบการยึดเกาะของฟิล์มแบบ Scratch-adhesion โดยเครื่องมือ Scratch tester รุ่น 820085 ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 โดยจะมีเหล็กปลายแหลมกดลงบนแผ่นฟิล์มให้เป็นลักษณะวงกลมต่อกัน โดยมีลูกตุ้มขนาด 1 กิโลกรัม ใช้เป็นแรงกดเหล็กปลายแหลมลงบนแผ่นฟิล์ม ดัดเทปกาวมาตรฐานที่ใช้สำหรับทดสอบ Adhesion ลงบนรอยขีด ดึงเทปกาวออก จากนั้นดูว่ามีชิ้นงานติดเทปกาวออกมาหรือไม่ รายงานผลเป็นสัญลักษณ์ ดังนี้ ⊖ หมายถึงไม่มีสิ่งใดหลุดออกมาเลย และ ○ หมายถึงมีแผ่นฟิล์มหลุดออกตามขอบของรอยขีด

3.6.5 การทดสอบความทนแรงกระแทกของฟิล์ม (Impact Test)

ทดสอบความทนแรงกระแทกของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นเหล็ก โดยเครื่อง Dupont Impact tester ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 โดยใช้ตุ้มน้ำหนักหนัก 0.5 กิโลกรัม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5 นิ้ว สามารถเลื่อนขึ้นลงได้ในระยะทาง 50 cm รายงานผลเป็นระยะทางที่ไม่ทำให้ฟิล์มเสียหาย มีหน่วยเป็นเซนติเมตร (cm) โดยมาตรฐานการทดสอบสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ต้องมีค่ามากกว่า 50 cm คือทำการทดสอบที่ความสูง 50 cm แล้วฟิล์มไม่เกิดความเสียหาย

3.6.6. การทดสอบความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์ม

การทดสอบความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มที่เคลือบบนแผ่นดีบุก เพื่อดูความยืดหยุ่นของแผ่นฟิล์ม โดยทำการทดสอบ 2 แบบ คือการทดสอบแบบ Erichsen และแบบ Bending

3.6.6.1 การทดสอบแบบ Erichsen

ทดสอบโดยเครื่อง Erichsen tester ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 และ JIS K 7729 โดยใช้แท่งเหล็กปลายมนกดลงบนแผ่นฟิล์ม กดแท่งเหล็กไปจนกว่าแผ่นฟิล์มจะเกิดรอยแตก อ่านค่าโดยการวัดระยะทางของแท่งเหล็กจากจุดเริ่มต้นจนถึงจุดสุดท้ายที่ฟิล์มแตก

3.6.6.2 การทดสอบแบบ Bending

ทดสอบการดัดแผ่นทดสอบดิบที่มีฟิล์มเคลือบรอบแกนทรงกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนกระบอกตั้งแต่ 2-10 mm โดยเครื่อง Bending tester ของ Ueshima Seisakusho Ltd. ตามมาตรฐาน JIS K 5400 โดยใช้แกนกระบอกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางมากที่สุด ลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของแกนกระบอกลงเรื่อยๆ จนถึงเส้นผ่านศูนย์กลางที่แผ่นทดสอบมีรอยร้าวหรือแตกบนฟิล์มเกิดขึ้น รายงานผลว่าฟิล์มไม่แตกร้าวที่ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางใด ซึ่งเป็นเส้นผ่านศูนย์กลางก่อนเส้นผ่านศูนย์กลางที่ฟิล์มเกิดตำหนิ

3.6.7 การทดสอบความทนต่อสารเคมีแบบที่ 1

3.6.7.1 ทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธี Spot test

ทดสอบโดยการนำสารละลายต่าง (5%w/w NaOH) และสารละลายกรด (5%w/w H₂SO₄) บรรจุลงขวดที่มีปากขวดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 เซนติเมตร นำขวดที่บรรจุสารละลายคว่ำลงบนแผ่นทดสอบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นนำแผ่นทดสอบ มาทำความสะอาดด้วยผ้า ตรวจสอบความเงา และการยึดเกาะของแผ่นฟิล์ม โดยเปรียบเทียบกับบริเวณรอบข้างของฟิล์มที่ไม่ได้ทำการทดสอบ รายงานผลเป็นสัญลักษณ์ ตามมาตรฐานโรงงานกำหนด เช่น ○/○ หมายถึงไม่มีอะไรเปลี่ยนแปลง ยังคงมีความเงา และการยึดเกาะเช่นเดียวกับบริเวณที่ไม่ทำการทดสอบ

3.6.7.2 ทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธี Dipping test

ทดสอบโดยการจุ่มแผ่นทดสอบ (แผ่นเหล็กที่มีฟิล์มเคลือบทั้ง 2 หน้า) ลงในสารละลายกรดซัลฟิวริก (pH 2 และ pH 4) น้ำกลั่น (pH 7) และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (pH 10 และ pH 12) เป็นเวลา 5 เดือน ตรวจสอบการยึดเกาะของแผ่นฟิล์ม พร้อมถ่ายภาพการเปลี่ยนแปลงของชิ้นงาน

3.7 การทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน

3.7.1 การทดสอบไอเกลือ (Salt spray testing)

ทำรอบปากเป็นรูปกากบาทบนแผ่นเหล็กที่มีฟิล์มเคลือบทั้ง 2 หน้า จากนั้นนำชิ้นงานทดสอบมาตรวจพินิจลักษณะบกพร่องเช่น รอยถลอก รอยขีดขีดและคราบสนิม ทำการถ่ายรูป และบันทึกผลที่สังเกตได้ นำชิ้นงานทดสอบที่ผ่านการตรวจพินิจแล้ว ไปวางบนอุปกรณ์วางชิ้นงานทำมุม 30 องศา กับแนวตั้ง ในเครื่อง Salt Spray โดยควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ และฉีดพ่นน้ำเกลือความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก ความเป็นกรด-ด่างอยู่ระหว่าง 6.5 ถึง 7.2 ด้วยแรงดันระหว่าง 69-172 kPa/m² เมื่อเวลาผ่านไป 120 ชั่วโมง นำชิ้นงานทดสอบออกจากเครื่องทดสอบ ทำความสะอาดโดยใช้น้ำอุณหภูมิไม่เกิน 38°C ไหลผ่านตรวจพินิจ ถ่ายรูปและบันทึกผล

3.7.2 การตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Electrochemical impedance spectrometry (EIS)

การวัด Impedance ของตัวอย่างเหล็กกล้าที่เคลือบผิว ทำในสารละลาย 5% NaCl โดยมีพื้นที่ขนาด 1 cm² ที่สัมผัสสารละลาย ใช้อิเล็กโทรด 3 ชนิด คือ แพตทินัม เป็น Counter electrode, Saturated calomel electrode เป็น Reference electrode และชิ้นงานตัวอย่างเป็น Working electrode

ชิ้นงานตัวอย่างที่เคลือบผิววัดค่า Open circuit potential ของชิ้นงานที่จุ่มอยู่ในสารละลาย 5% NaCl เป็นเวลา 60 นาที จากนั้นจะทำการวัดค่า Impedance โดยใช้ความถี่ระหว่าง 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz โดยมี แอมป์จูด ของ Sine wave 25 Volt

3.8 การวิเคราะห์สารเคลือบผิวด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

นำสารเคลือบผิว มาวิเคราะห์สมบัติด้านความร้อนด้วยเครื่องมือ Differential Scanning Calorimeter ในช่วงอุณหภูมิ -100 - 240°C ที่อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/min, N₂ 50 mL/min, dt 1.00 s, Synchronization enabled

3.9 ศึกษาพฤติกรรมของการเกิดโฟม

การศึกษาพฤติกรรมของการเกิดโฟม ซึ่งเป็นการติดตามระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นของการ เกิด โฟมพอลิยูรีเทนตามมาตรฐาน ASTM D 2471-71 (1979) และ ASTM D 2237-70 (1980) ตามลำดับดังนี้

ขั้นที่ 1 เวลาที่สารผสมเริ่มเกิดปฏิกิริยา (Mixing หรือ cream time) เป็นระยะเวลาที่เริ่มเติมไดไอโซไซยาเนต ผสมกับพอลิออลและองค์ประกอบต่างๆ (ตัวเร่งปฏิกิริยา ซิลิโคนและสารฟุ้งตัว) จนกระทั่งสังเกตเห็นการยกตัวหรือเปลี่ยนเป็นครีมขาว

ขั้นที่ 2 เวลาที่สารผสมเกิดเป็นเจล (Gel time) เป็นระยะเวลาเริ่มการผลิตจนกระทั่งเมื่อนำแท่งแก้ว ไปสัมผัสผิวโฟมทำให้เกิดเป็นเส้นบางๆ

ขั้นที่ 3 เวลาที่โฟมฟุ้งตัวสูงสุด (Fully rise time) เป็นระยะเวลาที่เกิดการฟุ้งตัวของโฟมจนกระทั่งโฟมฟุ้งตัวเต็มที่

ขั้นที่ 4 เวลาที่ผิวโฟมไม่ติดวัสดุสัมผัส (Tack free time) เป็นระยะเวลาเริ่มการผลิตจนกระทั่งผิวด้านนอกของโฟมแห้ง

3.10 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน

3.10.1 ลักษณะสัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

ตัดโฟมเป็นแผ่นบาง นำไปวางบนกระจกสไลด์ศึกษาลักษณะของเซลล์โฟมด้วยกล้องจุลทรรศน์เชิงแสงแบบถ่ายภาพได้ หมุนปุ่มปรับภาพหยาบและหมุนปรับภาพละเอียดพร้อมกับสังเกตเซลล์โฟม เมื่อสังเกตเห็นเซลล์ได้อย่างชัดเจน ถ่ายภาพด้วยกล้องดิจิทัล

3.10.2 การวัดขนาดเซลล์ (cell size) ตามมาตรฐาน ASTM D 3576-98

วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเซลล์โฟมจากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ ในระนาบเดียวกัน จำนวน 5 ตัวอย่าง นำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วรายงานขนาดของเซลล์โฟมในหน่วยมิลลิเมตร

3.10.3 การหาความหนาแน่นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ตามมาตรฐาน ASTM D 1622-98

ตัดตัวอย่างโฟม เป็นรูปสี่เหลี่ยมขนาด 1x1x1 cm³ ชั่งน้ำหนักโฟมแน่นด้วย จำนวน 5 ตัวอย่าง คำนวณหาค่าความหนาแน่น

3.10.4 ทดสอบความแข็ง

ทดสอบความแข็ง (Hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D 2240 ด้วยเครื่อง Durometer Shore C โดยใช้หัวกดชุบแข็ง แท่งกดเป็นชนิดแท่งเหล็กชุบแข็ง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.1-1.4 มิลลิเมตร ปลายรูปทรงกลม มุม 30° รัศมี 0.1 มิลลิเมตร ตัวอย่างที่ใช้วัดมีขนาดความหนาเท่ากับ 6.4 มิลลิเมตร

3.10.5 การทดสอบความทนแรงอัด (Compressive strength)

ทดสอบการทนแรงต่อแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ตามมาตรฐาน ASTM D 1621-98 โดยใช้เครื่อง Universal tensile testing รุ่น H 10 KS ตัดตัวอย่างโฟมขนาด $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ กดตัวอย่างด้วยหัวกดที่อัตราเร็ว 2.5 มิลลิเมตร/นาที วัดแรงกดที่กระทำกับตัวอย่างโฟม ที่ระยะกดตัวอย่างร้อยละ 13 คำนวณความต้านทานต่อแรงกด (ในหน่วย kPa)

3.11 การวิเคราะห์โฟมด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

พฤติกรรมเชิงความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทนสามารถติดตามได้จากเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) โดยนำตัวอย่างโฟมน้ำหนักประมาณ 10 มิลลิกรัม ให้ความร้อนตัวอย่างด้วยอัตราเร็ว $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 600°C ภายใต้บรรยากาศแก๊ส N_2

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ในงานวิจัยนี้เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวตัดแปร กับหมู่ไอโซไซยาเนตของสารไอโซไซยาเนตที่ต่างกัน 2 ชนิด คือไอโซไซยาเนตจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง (สีกระป๋อง A) เพื่อศึกษาผลของสิ่งรบกวนต่างๆ ในไอโซไซยาเนตต่อความสามารถในการฟอร์มฟิล์ม และสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ได้ เช่นสารเติมแต่งในสี และไอโซไซยาเนตเกรดการค้า (MDI) ที่ได้รับความอนุเคราะห์จาก South City Petrochem Co. Ltd. ซึ่งเป็นพอลิเมอร์พอลิเมทิลลีนพอลิฟีนิล พอลิไอโซไซยาเนต นอกจากนี้ยังใช้สารพอลิออกซีไดร์จากสียพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง (สีกระป๋อง B) เพื่อตัดแปร (P-ET-PA และ P-T-PA) และยางธรรมชาติเหลว-กร้าฟ-พอลิซิลอกเซน (LENR-g-siloxane) เป็นสารผสมในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

4.1.1 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวตัดแปร และสีทางการค้า

ศึกษาผลของการเติมยางธรรมชาติเหลวตัดแปรลงในสียพอลิยูรีเทนทางการค้า โดยสนใจศึกษาผลกระทบของไอโซไซยาเนตที่มีการเติมสารตัวเติม โดยงานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติของสียพอลิยูรีเทนที่มีการเติมยางเหลวตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน 3 ค่า คือยางตัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35), 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) และสารไดออกไซด์จากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (สีกระป๋อง B) ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับไอโซไซยาเนตจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (สีกระป๋อง A)

1. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางเหลวตัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง A สียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B (Polyol B) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ที่แตกต่างกัน คือร้อยละ 35 (HLNR 35) ร้อยละ 50 (HLNR 50) และ ร้อยละ 80 (HLNR 80) ตามลำดับเปรียบเทียบกับสีที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง A และสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B จากผลการทดลองพบว่าสียพอลิยูรีเทนทางการค้าที่ไม่ผสมยางตัดแปร ซึ่งเป็นสีสำหรับงานเหล็กโดยทั่วไป ให้สมบัติเชิงกลโดยรวมผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ยกเว้นความแข็ง การยึดเกาะ และความทนแรงกระแทกที่มีค่าต่ำกว่ามาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ (ตาราง 4.1 (A1))

การผสมยางธรรมชาติที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่ต่างกันลงไปผสมร่วมกับสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง A และสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B ในอัตราส่วน Isocyanate A : Polyol B : HLNR = 10 : 1 : 1 โดยน้ำหนัก ให้ชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกลลดลงในทุกด้านยกเว้นค่าความต้านแรงดัดโค้ง และความทนกรดอ่อน (ตาราง 4.1)

ตาราง 4.1 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากสีพอลิยูรีเทน กระจปอง A (Isocyanate A) สีพอลิยูรีเทน กระจปอง B (Polyol B) และยางคัตแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35, 50 และ 80 ในอัตราส่วนผสม 10:1:1 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			A1	A2	A3	A4
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	28, 34, 34	27, 27, 21	52, 65, 65	43, 46, 51
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	74.8/87.7	74.5/87.5	78.6/87.8	76.5/85.4
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-H	3B-3B	2B-2B	B-HB
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	1/100	0/100	2/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○-⊖	XX	XX	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	<5cm	5cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	3.1mm	>7mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	Δ/littleblister ○-⊖	X-Δ/ blister X-Δ	○/ blister X
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ

A1 = Isocyanate (A) : Polyol (B) อัตราส่วน 10 : 2 by weight

A2 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 10 : 1 : 1 by weight

A3 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1 : 1 by weight

A4 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 10 : 1 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

ตาราง 4.2 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากสีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง A (Isocyanate A) สีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35, 50 และ 80 ในอัตราส่วนผสม 10:1.5:0.5 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			A1	A5	A6	A7
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	28, 34, 34	48, 52, 46	50, 51, 39	48, 52, 46
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	74.8/87.7	78.5/87.6	77.4/88.4	78.5/87.6
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-H	B-HB	F-H	B-HB
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	2/100	97/100	2/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○-⊖	XX	○/⊖	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	5cm	30cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	2.5mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	22 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	Δ/ littleblisterX	⊖/ littleblister○	○/ blisterX
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ A1 = Isocyanate (A) : Polyol (B) อัตราส่วน 10 : 2 by weight
A5 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight
A6 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight
A7 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ปรับลดปริมาณยางในอัตราส่วนผสม Isocyanate A : Polyol B : HLNR = 10 : 1.5 : 0.5 พบว่าชิ้นงานที่มีสมบัติเชิงกลดีขึ้นแต่ยังต่ำกว่าสปีพอลิยูรีเทนทางการค้า และการผสมยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 50 ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลโดยเฉพาะความแข็ง การยืดเกาะ และความต้านแรงดัดโค้งดีกว่าการเติมยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 และร้อยละ 80 (ตาราง 4.2) ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยเรื่องการพัฒนาสารเคลือบผิว และสารยึดติดพอลิเอสเตอร์อีลาสโตเมอร์จากขดพืชไผ่แล้วและยางธรรมชาติดัดแปร ในส่วนที่มีการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางดัดแปร และสารพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่พบว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 50 และ 80 มีสมบัติด้านการยืดเกาะกับแผ่นเหล็กดีกว่ายางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ได้ใช้สารพอลิยูรีเทนกระป๋อง B เป็นสารพอลิออล เพื่อใช้เป็นสารช่วยในการผสมแทนพืชดัดแปร และยังคงพบว่าการผสมยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 50 ให้สมบัติเชิงกลดีกว่าการผสมยางดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลอื่นๆ

2. ผลของปริมาณของยางเหลวดัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

อีลาสโตเมอร์

ศึกษาผลของชนิด และปริมาณของยางธรรมชาติเหลวดัดแปร (มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกันคือร้อยละ 35, 50 และ 80) ที่เติมในสารเคลือบผิวที่มีปริมาณของสปีพอลิยูรีเทนกระป๋อง A และสปีพอลิยูรีเทนกระป๋อง B คงที่ คือ 10 และ 1.5 โดยน้ำหนัก

จากผลการทดลองพบว่าการใช้ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 (HLNR 35) ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (0.25-0.75 โดยน้ำหนัก) ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้มีสมบัติด้านความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Bending และความทนสารเคมีในสภาวะเบสดีขึ้น อย่างไรก็ตามสมบัติด้านอื่นๆ โดยเฉพาะการยืดเกาะของฟิล์ม และความทนแรงกระแทกของฟิล์มพบว่ามีความต่ำ (ตาราง 4.3)

การใช้ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 50 (HLNR 50) พบผลไปในทำนองเดียวกัน คือการใช้ HLNR 50 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (0.25-0.75 โดยน้ำหนัก) ให้สมบัติด้านความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความทนแรงกระแทกของฟิล์มเพิ่มขึ้น ยกเว้นสมบัติด้านความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Bending และความทนสารเคมีในสภาวะเบสที่พบว่าอัตราส่วนของยางเท่ากับ 0.5 โดยน้ำหนัก ให้ผลการทดสอบดีที่สุด ศึกษาผลของปริมาณ HLNR 50 ที่เพิ่มสูงขึ้น เป็น 1 โดยน้ำหนัก พบว่าให้ผลการทดสอบไม่ต่างจากการใช้ HLNR 50 ในอัตราส่วน 0.75 โดยน้ำหนัก ยกเว้นสมบัติด้านความแข็งที่มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย จาก F-H หรือเกิดรอยเมื่อใช้ดินสอความแข็งเท่ากับ H (เมื่อใช้ดินสอที่มีความแข็ง F ฟิล์มไม่เกิดรอย) และเกิดความเสียหายของฟิล์มที่ความแข็งที่สูงขึ้นคือ 2H (เมื่อใช้ดินสอที่มีความแข็ง H ฟิล์มไม่เกิดความเสียหาย) เป็น H-H หรือเกิดรอยและเกิดความเสียหายของฟิล์มเมื่อใช้ดินสอความแข็งเท่ากับ 2H (ตาราง 4.4) ทั้งนี้ยังพบว่าการใช้ HLNR 50 ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดีกว่าการใช้ HLNR 35 ในทุกอัตราส่วน

การใช้ยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 80 (HLNR 80) พบว่าให้ผลคล้ายกับการใช้ HLNR 50 คือการใช้ยางในปริมาณสูง (0.75 โดยน้ำหนัก) จะให้สมบัติด้านความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความทนแรงกระแทกของฟิล์มที่เพิ่มขึ้น แต่สมบัติอื่นๆ เช่นความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Bending และความทนสารเคมีในสภาวะเบส การใช้อัตราส่วนของยางเท่ากับ 0.5 โดยน้ำหนัก ให้ผลการทดสอบดีที่สุด (ตาราง 4.5) ซึ่งการใช้ HLNR 80 พบว่าให้ผลการทดสอบดีกว่าการใช้ HLNR 35 แต่ยังคงต่ำกว่าการใช้ HLNR 50 ซึ่งผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกับผลในข้อ 1

อย่างไรก็ตามฟิล์มสีทุกสูตรยังคงมีค่าสมบัติเชิงกลโดยภาพรวมต่ำกว่ามาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ และผลที่ได้เป็นไปในทำนองเดียวกันกับการใช้พีดีดีแปรเป็นสารพอลิออล ดังนั้นแม้ว่าจากเดิมจะตั้งสมมุติฐานว่ายางซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากบนสายโซ่โมเลกุล เมื่อเกิดปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต จะให้พอลิยูรีเทนชนิดเทอร์โมเซต ซึ่งน่าจะส่งผลให้ได้สี/สารเคลือบผิวที่มีความแข็งแรงมากขึ้น ทั้งจากสมบัติเด่นด้านความยืดหยุ่นของยางก็น่าจะช่วยให้สี/สารเคลือบผิวมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน แต่จากผลการทดลองทั้งหมดพบว่าการเติมยางตัดแปรลงไปในสีพอลิยูรีเทนทางการค้า แม้ว่าจะช่วยให้ฟิล์มสีมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น แต่สมบัติเชิงกลด้านอื่นๆ ลดต่ำลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลที่สูงของยาง (แม้ว่าจะทำการลดน้ำหนักโมเลกุลลงแล้วก็ตาม) และการมีสารเติมแต่งในสี จะขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาในการฟอร์มฟิล์มของสีพอลิยูรีเทน โดยสูตรที่ภาพรวมให้สมบัติดีที่สุดในงานวิจัยส่วนนี้คือสูตร A11 และ A12 ซึ่งเป็นการใช้สารผสมในอัตราส่วน Isocyanate A (สีกระป๋อง A) : Polyol B (สีกระป๋อง B) : HLNR 50 เท่ากับ 10 : 1.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก และ 10 : 1.5 : 1 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยให้สมบัติด้านความแข็งแรงเท่ากันและสูงกว่า และสมบัติด้านความทนแรงกระแทกของฟิล์มสูงกว่าฟิล์มสีทางการค้า (ฟิล์มสีที่ไม่เติมยางตัดแปร A1) แต่สมบัติด้านความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Bending และความทนสารเคมีในสภาวะเบสพบว่ายังต่ำกว่าสีพอลิยูรีเทนทางการค้า (A1) ดังนั้นในส่วนของการทดสอบความทนสารเคมีแบบจุ่ม ซึ่งต้องทดสอบเป็นเวลา 5 เดือน และการทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนจะเลือกสูตร A 1, A 11 และ A 12 เป็นตัวแทนในการศึกษาต่อไป

ตาราง 4.3 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากสีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง A (Isocyanate A) สีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง B (Polyol B) และขงดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			A8	A5	A9
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	24, 21, 20	48, 52, 46	44, 55, 58
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	46.1/81.2	78.5/87.6	82.3/89.4
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	B-B	B-HB	6B-2B
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	5/100	2/100	0/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	XX	XX	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	<5cm	5cm	<5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	3.5mm	>7mm	7mm
Bending	Ømm	2 mm	10mmXX	2 mm⊖	>10mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	X/blisterXX	Δ/ littleblisterX	⊖/⊖
	(Gloss/adhesion) 5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ A8 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.25 by weight
A5 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight
A9 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.4 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากสีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง A (Isocyanate A) สีพอลิยูรีเทน กระจป๋อง B (Polyol B) และยางคั้ดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 50 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			A10	A6	A11	A12
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	36, 32, 24	50, 51, 39	31, 38, 43	40, 41, 36
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	55.1/80.9	77.4/88.4	80.8/88.8	79.3/87.6
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-F	F-H	F-H	H-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	97/100	100/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○/⊖	○/⊖	○/⊖	○/⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	15cm	30cm	45mm	45mm
Erichsen	mm	>7.0 mm	7mm	2.5mm	>7mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	10 mmX	2 mm⊖	>10mm⊖	10mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	Δ/blister○	⊖/ littleblister○	X/blister XX	XX/blisterX X
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ A10 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.25 by weight
A6 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight
A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight
A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.5 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากอีพอกซีพอลิยูรีเทน กระจก A (Isocyanate A) อีพอกซีพอลิยูรีเทน กระจก B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 80 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			A13	A7	A14
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	40, 41, 45	48, 52, 46	52, 35, 29
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	66.4/87.2	78.5/87.6	72.1/88.4
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-H	B-HB	H-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	2/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	Δ-O	XX	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	10cm	5cm	20cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	3.4mm	>7mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	10 mmX	2mm⊖	6mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	Δ-X/blisterO	O/blisterX	X/blisterXX
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ A13 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.25 by weight
A7 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.5 by weight
A14 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

4.1.2 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร และไอโซไซยานเนตทางการค้า (Millionate MR-200, MDI)

งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีการทำปฏิกิริยาระหว่างยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรไฮดรอกซิลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน 3 ค่า คือยางตัดแปรรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35, 50 และ 80 สารไดออกไซด์พอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง B (Polyol B) และพีดัดแปรร (P-ET-PA และ P-T-PA) ในการทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานเนตทางการค้า (Millionate MR-200 ซึ่งเป็นไอโซไซยานเนตที่มี 4,4'-ไดฟีนิลเมเทนไดไอโซไซยานเนต (MDI) ร้อยละ 40 โดยน้ำหนัก และพอลิเมทิลลีนพอลิฟีนิล พอลิไอโซไซยานเนต ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักเป็นองค์ประกอบ) นอกจากนี้ยังสนใจยางธรรมชาติเหลว-กร้าฟ-พอลิซิลอกเซน (LENR-g-siloxane) ในการนำมาใช้แทนยางเหลวตัดแปรรไฮดรอกซิล เพื่อศึกษาผลของพอลิซิลอกเซนต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่ได้รับ

1. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางเหลวตัดแปรร และอัตราส่วนของสารพอลิออกต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของ MDI ทางการค้า สียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน คือ ร้อยละ 35 (HLNR 35) ร้อยละ 50 (HLNR 50) และ ร้อยละ 80 (HLNR 80) ในอัตราส่วนไอโซไซยานเนต ต่อสารพอลิออก (สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรร) = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก (ตาราง 4.6-4.8) เปรียบเทียบกับสารเคลือบผิวที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง MDI ทางการค้า และสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B

จากผลการทดลองพบว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก MDI และสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B ที่ไม่ผสมยางตัดแปรร (M1) ให้สมบัติเชิงกลต่ำกว่ามาตรฐานสีย/สารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ยกเว้นความต้านทานต่อการกด-เบสอ่อนซึ่งด้านทางได้ดี และความแข็งที่มีค่าต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย

การผสม HLNR 35 พบว่าช่วยให้สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวดีขึ้น โดยอัตราส่วนของยางตัดแปรรต่อสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B ที่เพิ่มขึ้นช่วยให้สารเคลือบผิวมีสมบัติดีขึ้น (ตาราง 4.6) โดยเฉพาะสมบัติด้านการยึดเกาะของฟิล์มที่พบว่าฟิล์มสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก MDI กับสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) ให้สมบัติด้านการยึดเกาะของฟิล์มต่ำมาก คือ 0/100 หรือแสดงถึงการหลุดล่อนของฟิล์มจากชิ้นงาน 100% และเมื่อมีการผสม HLNR 35 ลงไปในสูตรผสม พบว่าปริมาณ HLNR 35 ที่เพิ่มขึ้น หรืออัตราส่วนของ HLNR 35 ต่อ Polyol B ที่เพิ่มขึ้น ช่วยให้ฟิล์มสารเคลือบผิวมีการยึดเกาะกับชิ้นงานโลหะเพิ่มขึ้น โดยอัตราส่วนของสารผสมที่ให้ชิ้นงานมีสมบัติที่ดีที่สุดคือ MDI : Polyol B : HLNR 35 = 0.75 : 0.25 : 0.75 โดยน้ำหนัก (M 4) ซึ่งสารเคลือบผิวดังกล่าวมีค่าการทดสอบเกือบทั้งหมดผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมยานยนต์ ยกเว้นการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Scratch-adhesion และค่าการทดสอบความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen ที่มีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐานเพียงเล็กน้อย

ตาราง 4.6 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สี่พอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออกไซด์ทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			M1	M2	M3	M4
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	114, 90, 68	67, 96, 68	34, 39, 38	39, 52, 54
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	20.8/57.5	84.1/103.8	64.4/93.8	68.6/91.7
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-H	H-H	H-H	H-2H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	0/100	0/100	8/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	XX	XX	XX	○
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	20cm	45cm	>50 cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	0.7mm	1.5mm	5.2mm	4.2mm
Bending	Ømm	2 mm	8 mm⊖	6 mm⊖	2mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M1 = MDI : Polyol (B) อัตราส่วน 0.75:1 by weight
M2 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.25 by weight
M3 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.50 : 0.50 by weight
M4 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.7 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สี่พอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 50 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออกทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			M1	M5	M6	M7
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	114, 90, 68	28, 31, 21	50, 54, 23	33, 28, 39
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	20.8/57.5	109.2/112.1	88.3/103.8	117.0/117.1
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-H	H-H	H-H	2H-2H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	0/100	0/100	6/100	0/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	XX	XX	XX	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	40cm	35cm	10cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	0.7mm	5.9mm	1.6mm	2.7mm
Bending	Ømm	2 mm	8 mm	8 mm⊖	10mmXX	2mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M1 = MDI : Polyol (B) อัตราส่วน 0.75:1 by weight
M5 = MDI : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.25 by weight
M6 = MDI : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 0.75 : 0.50 : 0.50 by weight
M7 = MDI : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ⊙ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.8 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สี่พอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 80 ในอัตรา ส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			M1	M8	M9	M10
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	114, 90, 68	37, 52, 35	37, 56, 41	36, 40, 33
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	20.8/57.5	87.7/111.0	103.2/113.6	85.5/97.0
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-H	H-H	H-H	2H-2H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	0/100	0/100	4/100	0/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	XX	XX	XX	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	15cm	40cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	0.7mm	1.0mm	0.7mm	5mm
Bending	Ømm	2 mm	8 mm	8 mm⊖	10mmXX	10 mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M1 = MDI : Polyol (B) อัตราส่วน 0.75:1 by weight
M8 = MDI : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.25 by weight
M9 = MDI : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 0.75 : 0.50 : 0.50 by weight
M10 = MDI : Polyol (B) : HLNR 80 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ⊙ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

การใช้ยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 50 (HLNR 50) และร้อยละ 80 (HLNR 80) พบว่าให้ผลไปต่างจากการใช้ HLNR 35 โดยอัตราส่วนยางตัดแปรต่อสียกระป๋อง B ที่เพิ่มขึ้นพบการลดลงของสมบัติเชิงกลในทุกด้าน ยกเว้นความแข็งที่มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้พบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยเรื่องการพัฒนาสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิเอสเตอร์อีลาสโตเมอร์จากขูดพืชไร่แล้วและยางธรรมชาติตัดแปร ในส่วนที่มีการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากยางตัดแปร เพ็ดตัดแปร และ MDI ที่พบว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 50 และ 80 ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่เปราะ หักดูง่ายขึ้น ในขณะที่เมื่อเปลี่ยนมาใช้ HLNR 35 ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้จะมีความยืดหยุ่นมากกว่า ทั้งนี้อาจมีสาเหตุจากเมื่อใช้ MDI ทางการค้า ซึ่ง MDI ดังกล่าวสามารถเกิดปฏิกิริยากับยางเหลวตัดแปรไฮดรอกซิลได้ดีกว่าสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A เนื่องจากไม่มีผลรบกวนของสารเติมแต่งในสี ดังนั้นการมีหมู่ไฮดรอกซิลที่มาก ย่อมหมายถึงโอกาสในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น การฟอร์มโครงสร้างร่างแหที่หนาแน่นอาจลดการเกิดอันตรกิริยาระหว่างผิวโลหะกับสารเคลือบผิวลง ส่งผลให้การยึดเกาะกับชิ้นงานมีค่าลดลง นอกจากนี้อาจเนื่องมาจากค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพแก้ว (T_g) ที่เพิ่มขึ้น ตามอัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ชิ้นงานมีความยืดหยุ่นลดลง (T_g midpoint โดย DSC ของ HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 คือ -24.21°C , -18.39°C และ -10.72°C ตามลำดับ)

2. ผลของอัตราส่วนของยางเหลวตัดแปร และสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B ต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาผลของปริมาณของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่เติมในสารเคลือบผิวที่มีปริมาณของ MDI และสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B คงที่ คือ 0.75 และ 0.25 โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองในเบื้องต้นพบว่าการใช้ HLNR 35 ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น จาก 0.75 เป็น 1.50 โดยน้ำหนัก ให้สารเคลือบผิวมีสมบัติที่ดีขึ้น ผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ทุกข้อ (M 12) ยกเว้นความแข็งที่มีค่าต่ำกว่าค่ามาตรฐาน และมีค่าลดลงตามปริมาณยางที่เพิ่มขึ้น (ตาราง 4.9)

ผลการทดลองในส่วนนี้พบว่ามีความแตกต่างจากการเติมยางธรรมชาติเหลวตัดแปรไฮดรอกซิลในสียพอลิยูรีเทน กระป๋อง A โดยการเติมยางใน MDI ที่ไม่มีผลรบกวนของสารเติมแต่ง พบว่าการใช้ยางปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ได้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติดีขึ้น ในขณะที่การเติมยางเหลวตัดแปรลงในสีทางการค้าในปริมาณที่มากขึ้นกลับรบกวนระบบการฟอร์มฟิล์ม ส่งผลให้สมบัติของฟิล์มสีที่ได้ต่ำกว่ากรณีที่ไม่เติมยางเหลวตัดแปร

ศึกษาผลของอัตราส่วนของยางเหลวตัดแปรต่อสียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B เมื่อใช้อัตราส่วนไอโซไซยานเนตต่อสารพอลิออล (สียพอลิยูรีเทนกระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวตัดแปร) = $0.75 : 1.25$ โดยน้ำหนัก (ตาราง 4.10) และ $0.75 : 1.5$ โดยน้ำหนัก (ตาราง 4.11) ตามลำดับ

จากผลการทดลองพบว่าการใช้ไอโซไซยานตต่อสารพอลิออล (Polyol B และ HLNR 35) ในอัตราส่วน 0.75 : 1.25 โดยน้ำหนัก การใช้อัตราส่วนของสีกะป๋อง B ที่เพิ่มขึ้น (จาก 0.25 (M 11) เป็น 0.5 (M13) โดยน้ำหนัก) ส่งผลให้ได้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติทุกด้านดีขึ้น ผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ ยกเว้นค่าการยึดเกาะของฟิล์มแบบ Cross-cut ที่พบการหลุดของฟิล์มเพิ่มขึ้น จาก 3 ช่อง เป็น 7 ช่องใน 100 ช่อง ที่ทำการทดสอบ แต่การปรับอัตราส่วนของสีกะป๋อง B เพิ่มขึ้นเป็น 0.75 โดยน้ำหนัก กลับพบการลดลงของสมบัติต่างๆ ที่ทดสอบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าการยึดเกาะของฟิล์มสารเคลือบผิว

เมื่อปรับเพิ่มอัตราส่วนของไอโซไซยานตต่อสารพอลิออล (Polyol B และ HLNR 35) เป็น 0.75 : 1.5 โดยน้ำหนัก พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของสีกะป๋อง B เพิ่มขึ้น (จาก 0.25 (M 12) เป็น 1.125 (M19) โดยน้ำหนัก) ความแข็งของฟิล์มสารเคลือบผิวมีค่าเพิ่มขึ้น และผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ ที่กำหนดว่าผิวฟิล์มต้องทนต่อการเสียหายได้ที่ดินสอเบอร์ 2H โดยเมื่อใช้อัตราส่วนของสีกะป๋อง B สูงถึง 1.125 โดยน้ำหนัก และมีอัตราส่วนของยางเพียง 0.375 โดยน้ำหนัก ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้พบว่าสามารถทนต่อการขีดขีด และไม่เกิดความเสียหายของฟิล์มเมื่อใช้ดินสอเบอร์ 2H อย่างไรก็ตามผลการทดสอบอื่นๆ พบว่าให้ผลคล้ายกับผลการทดสอบที่ผ่านมาคือค่าการยึดเกาะของฟิล์ม และความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen พบว่าลดลงตามปริมาณสีกะป๋อง B ที่เพิ่มขึ้น

โดยสูตรที่ภาพรวมให้สมบัติที่ดีในงานวิจัยส่วนนี้คือสูตรที่มีการใช้ไอโซไซยานตต่อสารพอลิออล เท่ากับ 0.75 : 1.25 โดยน้ำหนัก และ 0.75 : 1.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้แก่สูตร M 13 โดยเป็นการใช้สารผสมในอัตราส่วน MDI : Polyol B : HLNR 35 เท่ากับ 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้ผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นค่าการยึดเกาะของฟิล์มแบบ Cross-cut ที่มีค่าต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย และสูตร M 12 และ M 17 ซึ่งเป็นการใช้สารผสมในอัตราส่วน MDI : Polyol B : HLNR 35 เท่ากับ 0.75 : 0.25 : 1.25 โดยน้ำหนัก และ 0.75 : 0.75 : 0.75 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ โดยสูตร M 12 ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นค่าความแข็ง ในขณะที่ สูตร M 17 ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับรถยนต์เกือบทั้งหมด ยกเว้นค่าความแข็ง และค่าความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen แต่ทั้งนี้ M 17 ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่แข็งแกร่งกว่าสูตร M 12 ทั้งยังมีการใช้ยางในอัตราส่วนที่น้อยกว่า ดังนั้นในส่วนของ การทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนจะเลือกสูตร M 13 และ M 17 เป็นตัวแทนในการศึกษาต่อไป

ตาราง 4.9 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สียพอลิยูรีเทน กระจกป้องกัน B (Polyol B) และยางคัดแปรงที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			M4	M11	M12
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	39, 52, 54	66, 66, 62	39, 36, 31
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	68.6/91.7	91.4/92.3	87.4/95.9
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-2H	2B-H	2B-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	97/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○	○	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	>50 cm	>50 cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	4.2mm	4.6mm	>7.0 mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M4 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 0.75 by weight
M11 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight
M12 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1.25 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good △ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.10 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สีพอลิยูรีเทน กระจก B (Polyol B) และยางคัตแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1.25 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			M11	M13	M14
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	66, 66, 62	44, 43, 42	49, 47, 46
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	91.4/92.3	94.8/102.4	91.4/96.5
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	2B-H	2H-2H	H-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	97/100	93/100	8/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○	⊖	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	>50 cm	30cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	4.6mm	>7.0 mm	>7.0 mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M11 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight
M13 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight
M14 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.5 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good △ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.11 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง B (Polyol B) และยางคัตแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : พอลิออลทั้งหมด = 0.75 : 1.5 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			M12	M15	M16
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	39, 36, 31	59, 42, 32	28, 35, 38
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	87.4/95.9	68.9/94.8	79.9/96.9
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	2B-H	HB-H	B-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	99/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	○	○-⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	>50 cm	>50 cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7.0 mm	6.5 mm	5.5mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M12 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1.25 by weight
M15 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.375 : 1.125 by weight
M16 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.60 : 0.90 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good △ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.11 (ต่อ)

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			M17	M18	M19
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	24, 22, 22	44, 37, 42	41, 62, 50
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	51.0/89.7	79.8/97.0	55.5/87.1
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-H	F-H	2H-2H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100	0/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	○	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	>50 cm	10 cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	6.2 mm	6.6mm	5.2mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M17 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.75 by weight
M18 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.9 : 0.60 by weight
M19 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 1.125 : 0.375 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good △ = Fair X = Poor XX = very poor

3. ผลของชนิดของสารพอลิเอท/พอลิเอซิด และอัตราส่วนของพีดีดัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของ MDI ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35) และสียพอลิยูรีเทน กระจบอง B (Polyol B) หรือพีดีดัดแปร (P-ET-PA หรือพีดีที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยเอทิลีน ไกลคอล และไตรเมทิลอล โพรเพน และทำปฏิกิริยาเปิดวงร่วมกับพาทริกแอนไฮดรายด์) ในอัตราส่วนไอโซไซยานตต่อสารพอลิเอท/พอลิเอซิด เท่ากับ 0.75 : 1.25 โดยน้ำหนัก จากผลการศึกษาพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนสารผสมเดียวกันคือ MDI : Polyol B หรือ P-ET-PA : HLNR 35 เท่ากับ 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก การมีพีดีดัดแปร ซึ่งมีหมู่อะโรมาติกจำนวนมากในโครงสร้างเป็นส่วนผสม ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่มีความทนแรงกระแทกของฟิล์ม และ ค่าความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์ม ทั้งแบบ Erichsen และแบบ Bending ต่ำกว่าการใช้สารพอลิเอท จากสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระจบอง B ทั้งยังให้ค่าความแข็งที่ต่ำกว่าเล็กน้อย (ตาราง 4.12)

ศึกษาการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่าง P-ET-PA ต่อ HLNR 35 (ตาราง 4.13) เมื่อกำหนดให้อัตราส่วนระหว่างไอโซไซยานตต่อสารพอลิเอท/พอลิเอซิด เท่ากับ 0.75 : 1.25 พบว่าอัตราส่วนของยางดัดแปรที่เพิ่มขึ้น (จาก 0.5 โดยน้ำหนัก (M21) เป็น 1 โดยน้ำหนัก (M22)) ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้ (M22) มีสมบัติเชิงกลทุกด้านเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะค่าความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์ม และมีค่าผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นค่าความแข็ง ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย คือ HB-2H คือ ชิ้นงานสามารถทนต่อรอยขีดข่วนได้ โดยฟิล์มไม่เกิดรอยเมื่อใช้ดินสอที่มีความแข็ง HB (เกิดรอยเมื่อใช้ดินสอความแข็งเท่ากับ F) และทนต่อการเสียหายของฟิล์มสีได้เมื่อใช้ดินสอที่มีความแข็ง 2H (เกิดความเสียหายของฟิล์มเมื่อใช้ดินสอความแข็งเท่ากับ 3H) จากมาตรฐานกำหนดว่าฟิล์มสี/สารเคลือบผิวต้องทนต่อรอยขีดข่วนและการเสียหายของฟิล์มที่มีความแข็งของดินสอเท่ากับ 2H

ตาราง 4.12 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สียพอลิยูรีเทน กระจก B (Polyol B) หรือพีอีดีดีแปร์ (P-ET-PA) และยางดีดีแปร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : Polyol B/P-ET-PA: HLNR 35 = 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก

Checking item		เกณฑ์ค่า	Sample	
		มาตรฐาน	M 13	M 20
		อุตสาหกรรม		
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	44, 43, 42	20, 28, 21
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	94.8/102.4	71.8/90.0
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	2H-2H	F-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	93/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	25cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7.0 mm	4.5mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	XX
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M13 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight

M20 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ⊙ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.13 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) เฟ็ดดัดแปร (P-ET-PA) และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 ในอัตราส่วนผสมระหว่าง MDI : P-ET-PA : HLNR 35 ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			M 21	M 20	M 22
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	23, 20, 25	20, 28, 21	26, 30, 35
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	78.9/95.0	71.8/90.0	107.6/105.9
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB -H	F-H	HB-2H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○-⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	35cm	25cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	4.3mm	4.5mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	XX	XX	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	○-⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M21 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.5 by weight
M20 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight
M22 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good △ = Fair X = Poor XX = very poor

4. ผลของชนิดของเพ็ดดัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของ MDI ยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35) และเพ็ดดัดแปร โดยใช้เพ็ดดัดแปรที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ P-ET-PA หรือเพ็ดที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยเอทิลีน ไกลคอล และไตรเมทิลอล โพรเพน และทำปฏิกิริยาเปิดวงร่วมกับพาทาริกแอนไฮดราซ์) และ P-T-PA หรือเพ็ดที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยไตรเมทิลอล โพรเพน และทำปฏิกิริยาเปิดวงร่วมกับพาทาริกแอนไฮดราซ์) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา (RDG 5250063) พบว่า P-T-PA จะมีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลายมากกว่า P-ET-PA ดังนั้นการทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานเนตก็จะช่วยให้เกิดโครงสร้างร่างแหของฟิล์มสารเคลือบผิวที่มากกว่า จากผลการทดลองพบว่าสารเคลือบผิวที่ได้มีสมบัติเชิงกลไม่ต่างกันมากนัก ยกเว้นค่าความแข็ง ที่พบว่าการใช้ P-T-PA ให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ทนต่อการเสียหายของฟิล์มได้ดีกว่า 1 ระดับ คือเมื่อใช้ P-ET-PA เป็นส่วนประกอบ ฟิล์มสารเคลือบผิวจะเกิดการเสียหายเมื่อใช้ดินสอเบอร์ 3H ในขณะที่เมื่อใช้ P-T-PA เป็นส่วนประกอบ ฟิล์มสารเคลือบผิวจะเกิดการเสียหายเมื่อใช้ดินสอเบอร์ 2H (ตาราง 4.14)

5. ผลของชนิดของยางเหลวดัดแปรต่อสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ศึกษาสมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาของ MDI ทางการค้า เพ็ดดัดแปร โดยใช้เพ็ดดัดแปรที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ P-ET-PA และ P-T-PA ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวดัดแปร 2 ชนิด คือยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35) และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร-กร้าฟ-พอลิซิลลอกเซน (LENR-g-siloxane) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมา (RDG 5050113) พบว่ายางธรรมชาติเหลวดัดแปร-กร้าฟ-พอลิซิลลอกเซน (LENR-g-siloxane) สามารถปฏิกิริยากับ 1,6-ไดไอโซไซยานาโตเฮกเซน (HDI) เกิดเป็นฟิล์มสารเคลือบผิวที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี ผ่านมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นค่าความแข็ง ซึ่งมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย ทั้งยังช่วยให้ชิ้นงานมีความลื่นสูง งานวิจัยในส่วนนี้จึงต้องการศึกษาการประยุกต์ใช้ LENR-g-siloxane ร่วมกับเพ็ดดัดแปร และ MDI ทางการค้า ซึ่ง MDI มีการใช้งานทางอุตสาหกรรมที่มากกว่าและมีราคาถูกกว่า HDI

จากผลการทดลองให้ผลคล้ายกันเมื่อใช้เพ็ดดัดแปรที่ต่างกัน 2 ชนิด คือเมื่อใช้ LENR-g-siloxane เป็นส่วนผสมแทนการใช้ HLNR 35 สารเคลือบผิวที่ได้มีสมบัติเชิงกลลดต่ำลงเมื่อเทียบกับการใช้ HLNR 35 ซึ่งได้แก่สมบัติด้านความแข็ง ความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความทนต่อสารเคมีในสภาวะเบส ผลดังกล่าวอาจเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิลของ LENR-g-siloxane อยู่ใกล้กับหมู่ซิลลอกเซน จึงอาจเกิดการบังหมู่ไอโซไซยานนของ MDI ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ไอโซไซยานนในการเข้ามาทำปฏิกิริยา ต่างจากการใช้ HDI ซึ่งเป็นไอโซไซยานนชนิดมอนอเมอร์ ส่งผลให้สารเคลือบผิวที่ได้มีความหนาแน่นของโครงสร้างร่างแหที่น้อยกว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก HLNR 35 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก LENR-g-siloxane จึงมีสมบัติที่ด้อยกว่าสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก HLNR 35 (ตาราง 4.15-4.16)

อย่างไรก็ตามฟิล์มสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก LENR-g-siloxane ให้ผิวชิ้นงานที่ลื่นมากกว่าการใช้ HLNR 35 ดังนั้นในส่วนของการทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน นอกจากจะเลือกสูตร M20 M 22 และ M 23 เป็นตัวแทนในการศึกษาแล้ว ยังสนใจ M 24 และ M 25 ในการศึกษาด้วยเช่นกัน

ตาราง 4.14 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) เฟ็ดดัดแปร และยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 เมื่อใช้เฟ็ดดัดแปรที่ต่างชนิดกัน

Checking item		เกณฑ์ค่า	Sample	
		มาตรฐาน		
		อุตสาหกรรม	M22	M23
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	26, 30, 35	20, 23, 23
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	107.6/105.9	103.2/101.1
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB-2H	HB-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M22 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

M23 = MDI : P-T-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.15 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) เฟตต์ดัดแปร (P-ET-PA) และยางดัดแปรที่ต่างชนิดกัน (HLNR 35 และ LENR-g-siloxane)

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample	
			M22	M24
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	26, 30, 35	27, 26, 19
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	107.6/105.9	37.2/74.3
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB-2H	2B-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	5.1mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	O/blisterX
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M22 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

M24 = MDI : P-ET-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 4.16 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) เฟ็ตดัดแปร (P-T-PA) และยางดัดแปรที่ต่างชนิดกัน (HLNR 35 และ LENR-g-siloxane)

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample	
			M23	M25
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	20, 23, 23	20, 20, 23
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	103.2/101.1	55.3,93.3
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB-H	2B-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	5mm
Bending	Ømm	2 mm	2 mm⊖	2 mm⊖
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	O/blisterΔ
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ M23 = MDI : P-T-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

M25 = MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

⊖ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

4.1.3 การทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อน

ทดสอบพฤติกรรมการกัดกร่อนของตัวอย่างชิ้นงานสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์โดยวิธีต่างๆ ดังนี้ ความทนต่อสารเคมีโดยวิธีการจุ่ม การประเมินสภาพผิวเคลือบด้วยหมอกเกลือ และการศึกษาผิวเคลือบด้วยเทคนิคทางไฟฟ้าเคมี

1. การทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธีการจุ่ม (Dipping test)

การทดสอบความทนต่อสารเคมีโดยวิธีการจุ่ม เป็นการทดสอบเบื้องต้น โดยจำลองสถานการณ์จากการนำสารเคลือบผิวไปใช้งานที่ต้องสัมผัสกับสารละลายในสภาวะความเป็นกรด-เบส ที่แตกต่างกัน เพื่อดูความทนทานของผิวเคลือบว่ามีการยึดติดกับชิ้นงานโลหะ (ในที่นี้คือ เหล็กกล้า) ได้ดีไม่น้อยเพียงใด มีการกัดกร่อนเกิดขึ้นหรือไม่ (ดูจากสนิมเหล็กที่เกิดขึ้น) และถ้ามี มีการกัดกร่อนมากน้อยแค่ไหน

จากการนำเอาชิ้นงานเหล็กกล้าที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ มาจุ่มในสารละลายกรดซัลฟิวริก (pH 2 และ pH 4) น้ำกลั่น (pH 7) และสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (pH 10 และ pH 12) เป็นเวลา 5 เดือน ให้ผลดังตาราง 4.17

จากตาราง 4.17 พบว่า สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และสีทางการค้า (A11 และ A12) ที่ pH 2, 4 และ 7 สารเคลือบผิวยังคงอยู่ในสภาพที่ยึดเกาะกับผิวของเหล็กกล้าค่อนข้างดี และดีกว่าสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A1) อย่างไรก็ตาม ที่สภาวะเป็นเบส คือ pH 10 และ 12 พบว่า สารเคลือบผิวมีการพองตัวอย่างเห็นได้ชัด และสารเคลือบผิวหลุดร่อนออกจากพื้นผิวเมื่อสารละลายเป็นเบสแก่ (pH 12) เมื่อเปรียบเทียบกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A1) พบว่ามีการทนทานต่อสารละลายที่สภาวะเบสได้ดีกว่า

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับสีพอลิยูรีเทนทางการค้า A11 และ A12 ซึ่งมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) (สีกระป๋อง A) : Polyol (B) (สีกระป๋อง B) : HLN 50 เป็น 10 : 1.5 : 0.75 และ 10 : 1.5 : 1 ตามลำดับ กับ สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A1) พบว่า A11 มีสภาพผิวเคลือบที่ดีที่สุด เหมาะกับการใช้งานในสภาวะที่เป็นกรด และกลาง

ในขณะที่เมื่อใช้ไอโซไซยานเนตทางการค้า M13 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLN 35 เป็น 0.75 : 0.5 : 0.75) ซึ่งเป็นสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) แทนการใช้สีพอลิยูรีเทนทางการค้า พบว่า สารเคลือบผิวนี้ไม่เหมาะสมที่จะใช้ที่ในสภาวะที่ pH 2-7 โดยเห็นการกัดกร่อนเกิดขึ้นได้ผิวเคลือบค่อนข้างมาก และเกิดการกัดกร่อนเล็กน้อยในกรณีที่ใช้ในสภาวะที่เป็นเบส ซึ่งคาดว่า การกัดกร่อนที่เกิดขึ้นนี้น่าจะเกิดจากสารเคลือบผิวชนิดนี้มีความสามารถในการซึมผ่านได้ค่อนข้างดี ดังนั้นสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก MDI ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งานที่สัมผัสกับสารละลายโดยตรง

ตาราง 4.17 รูปถ่ายชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า หลังจุ่มในสารละลาย pH ต่างๆ เป็นเวลา 5 เดือน

Code	Dipping for 5 months				
	pH 2	pH4	pH7	pH10	pH12
A1					
A11					
A12					
M13					
หมายเหตุ					
A1 = Isocyanate (A) : Polyol (B)			อัตราส่วน 10 : 2	by weight	
A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50			อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75	by weight	
A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50			อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1	by weight	
M13 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35			อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75	by weight	

2. การทดสอบเพื่อประเมินสภาพผิวเคลือบด้วยหมอกเกลือ (Salt Spray Test)

การกัดกร่อนสามารถทำให้โครงสร้างต่างๆ ไปเสียหายได้ตลอดเวลา แต่เนื่องจากอัตราการกัดกร่อนจะมีค่าที่แตกต่างกันไปตามตำแหน่งหรือทำเลที่ตั้งที่ต่างกัน จึงทำให้ยากแก่การทำนายความเสียหายที่จะเกิดขึ้นเนื่องจากโลหะสัมผัสอยู่กับบรรยากาศต่างๆ กัน โดยเฉพาะสภาวะบรรยากาศที่อยู่ใกล้ชายฝั่งทะเลหรือ อยู่ในทะเลระหว่างการขนส่ง การทดสอบด้วยหมอกเกลือได้นำมาใช้ในการทดสอบเพื่อทำนายว่าโครงสร้างเสื่อมสภาพไปอย่างไร เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศที่มีไอเกลือเป็นองค์ประกอบ โดยการทดสอบเป็นแบบเร่งให้เกิดผลเพื่อศึกษาสมบัติของวัสดุในช่วงระยะเวลาอันสั้น ใช้ในการประเมินการยึดเกาะของผิวเคลือบ สภาพขึ้นงานที่เคลือบผิวด้วยพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า ก่อนและหลังการทดสอบด้วยหมอกเกลือ (Salt spray) เป็นเวลา 5 วัน แสดงดังตาราง 4.18

จากตาราง 4.18 พบว่า สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า ตัวอย่าง A12 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 เป็น 10 : 1.5 : 1) มีสภาพทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ดีพอๆ กับ ตัวอย่าง A1 (สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง) ในขณะที่ ตัวอย่าง A11 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 เป็น 10 : 1.5 : 0.75) เห็นการกัดกร่อนเกิดบริเวณรอยบากค่อนข้างมาก แต่ทั้งนี้ยังไม่สามารถบอกได้ว่าเกิดการกัดกร่อนได้มากที่สุด เพราะ Exposed area บริเวณรอยบากของ A11 มีมากที่สุด เมื่อเทียบกับ A1 และ A12

เมื่อเปรียบเทียบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ระหว่างตัวอย่าง M13 และ M17 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLNR 35 เป็น 0.75 : 0.5 : 0.75 และ 0.75 : 0.75 : 0.75 ตามลำดับ) พบว่า สภาพผิวเคลือบ M13 มีสภาพทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ดีกว่า M17 โดยพบการกัดกร่อนแบบได้ผิวเคลือบ (Filiform corrosion) และแบบหลุม (Pitting corrosion) ค่อนข้างชัดเจนในตัวอย่าง M17 (ตาราง 4.19)

อย่างไรก็ตาม สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร กับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (A11 และ A12) มีสภาพทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ดีกว่าสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) (M13 และ M17) นั่นคือ การใช้ Isocyanate A จากสียทางการค้า Polyol B ร่วมกับ HLNR 50 ช่วยทำให้ผิวเคลือบทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ดีกว่า เมื่อใช้ MDI, Polyol B ร่วมกับ HLNR 35

นอกจากนี้ ผลของการนำเอาพีดีดัดแปร 2 ชนิด คือ P-ET-PA และ P-T-PA มาใช้แทน Polyol B ในสูตรเคลือบร่วมกับ HLNR 35 และ MDI ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวดัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ดังสูตร M20, M21, M22 และ M23 พบว่า พีดีดัดแปรชนิด P-ET-PA ให้ผิวเคลือบมีการทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (M20, M21 และ M22) ในขณะที่การใช้พีดีดัดแปรชนิด P-T-PA ในสูตรเคลือบร่วมกับ HLNR 35 และ MDI (M23)

พบว่าสภาพผิวเคลือบ M23 มีสภาพทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ไม่ดี โดยพบการกัดกร่อนแบบได้ผิวเคลือบ (Filiform corrosion) และแบบหลุม (Pitting corrosion) ค่อนข้างชัดเจน

และเมื่อมีการนำเอา LENR-g-siloxane มาใช้แทน HLNR 35 ในสูตรร่วมกับเพ็คัดแปรชนิด P-ET-PA และ P-T-PA (M24 และ M25 โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-ET-PA/P-T-PA : LENR-g-siloxane เป็น 0.75 : 0.25 : 1) พบว่าช่วยทำให้ผิวเคลือบทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงดังตาราง 4.19

ตาราง 4.18 รูปถ่ายสภาพชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ เหลวคัดแปร กับสีพอลิยูรีเทนทางการค้าสูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า ก่อนและหลังการทดสอบด้วยหมอกเกลือ

Salt spray testing	Code		
	A1	A11	A12
0 day			
			

หมายเหตุ A1 = Isocyanate (A) : Polyol (B) อัตราส่วน 10 : 2 by weight
 A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight
 A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1 by weight

ตาราง 4.19 รูปถ่ายสภาพชิ้นงานที่เคลือบผิวด้วยสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติ เหลวตัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตรต่างๆ บนเหล็กกล้า ก่อนและหลังการทดสอบด้วย หมอกเกลือ

Salt spray testing	Code				
	M13	M17	M21	M20	M22
0 day					
5 days					

หมายเหตุ M13 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight
M17 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.75 by weight
M21 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.5 by weight
M20 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight
M22 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

ตาราง 4.19 (ต่อ)

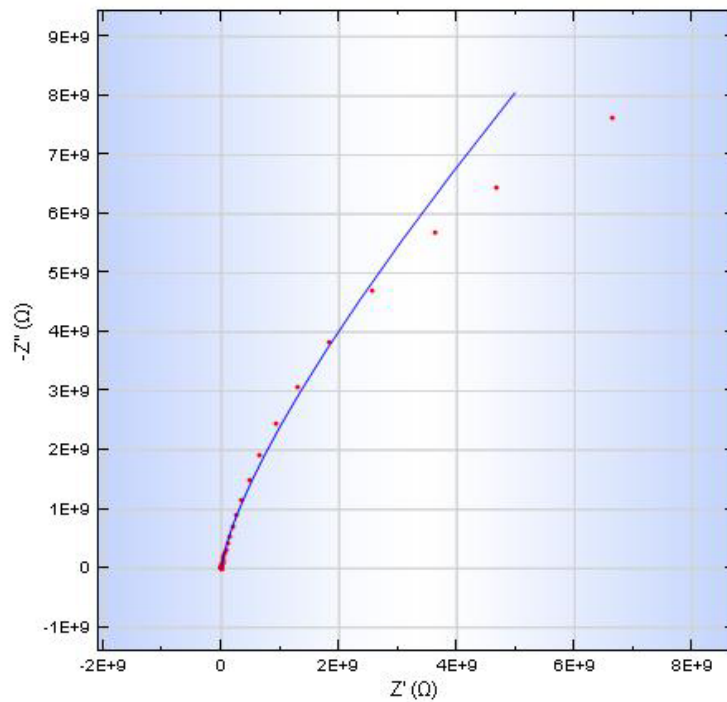
Salt spray testing	Code		
	M23	M24	M25
0 day			
5 days			

หมายเหตุ M23 = MDI : P-T-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight
M24 = MDI : P-ET-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight
M25 = MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

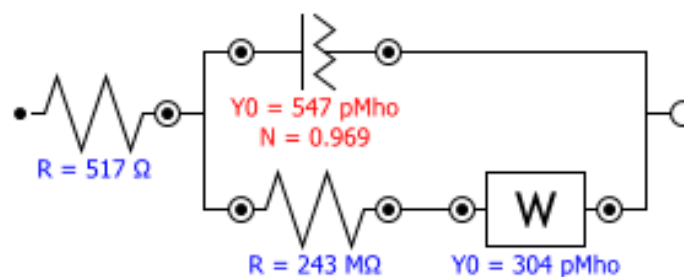
3. การทดสอบด้วยเทคนิคอิเล็กโทรเคมีคอลอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

เทคนิค EIS ใช้ในการตรวจสอบปริมาณน้ำ และไอออนที่ผ่านเข้าไปในผิวเคลือบ โดยเทคนิคนี้จะให้ข้อมูล เช่น ความต้านทานของสารละลาย ความต้านทานและการเก็บประจุของชั้นเคลือบ และค่าความต้านทานและการเก็บประจุที่เกิดขึ้นบริเวณระหว่างโลหะกับชั้นเคลือบ (Interphase) ซึ่งค่าเหล่านี้จะใช้ในการประเมินสมบัติของผิวเคลือบต่อการป้องกันผิวโลหะ

จากการทดสอบแบบ EIS ได้ข้อมูลขั้นต้นเป็นกราฟไนควิสต์พล็อต (Nyquist-Plot) แสดงดังรูป 4.1 – 4.9 (a) (เส้นที่มีจุดสีน้ำเงิน สีแดง และ สีเหลือง) โดยแกน x คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง, Z' (Real part of the impedance) และแกน y คือ ค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ, Z'' (Imaginary part of impedance) และนำข้อมูลจากกราฟไนควิสต์พล็อตที่ได้มาทำการเทียบเป็น Equivalent circuit (รูป 4.1 – 4.9 (B)) โดยอาศัยโปรแกรม NOVA 1.7 และ Fit curve ไนควิสต์พล็อต ออกมา (รูป 4.1 – 4.9 (a) เส้นที่บิสีแดง และสีน้ำเงิน)

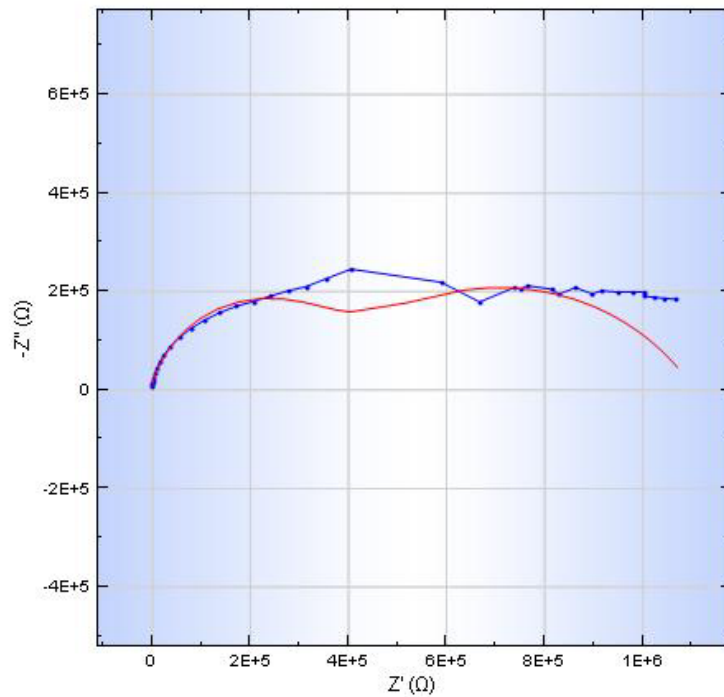


(a)

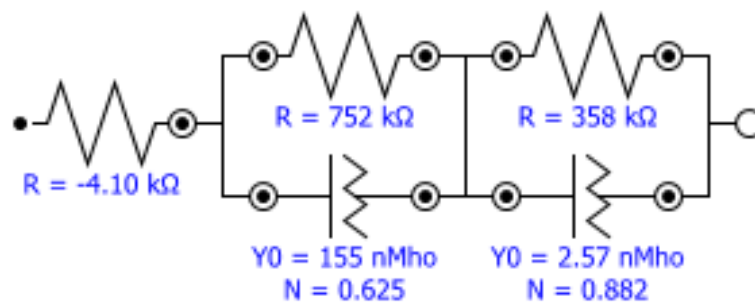


(b)

รูป 4.1 ไนควิสต์พล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋องสูตร A1 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) เป็น 10 : 2) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz แอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

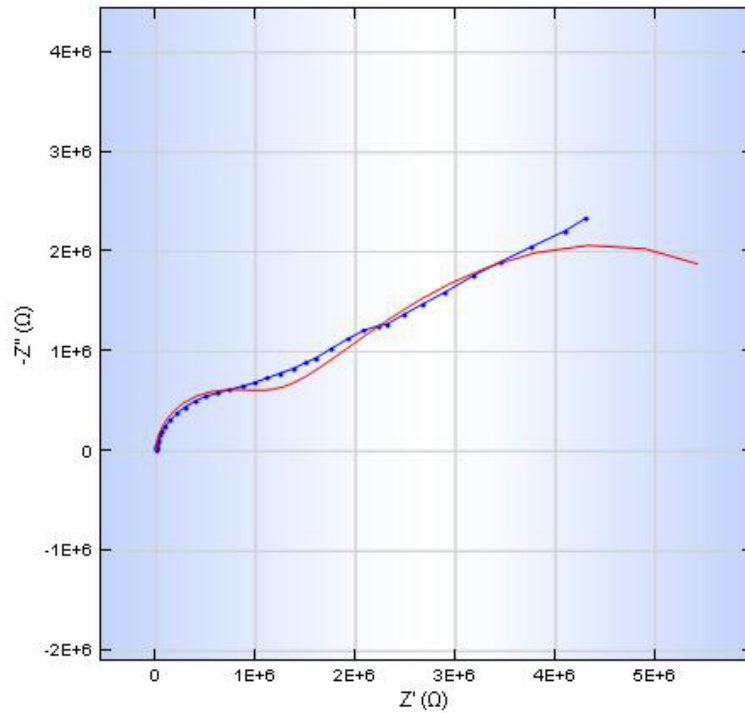


(a)

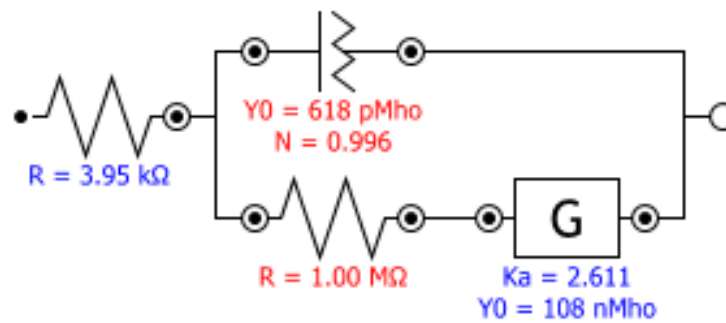


(b)

รูป 4.2 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า สูตร A11 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) :
 HLNR 50 เป็น 10 : 1.5 : 0.75) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

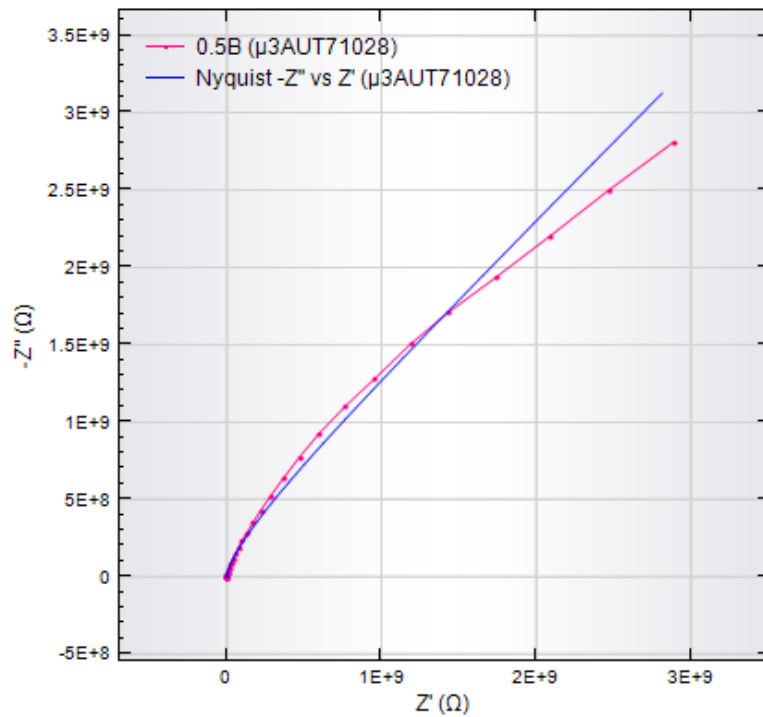


(a)

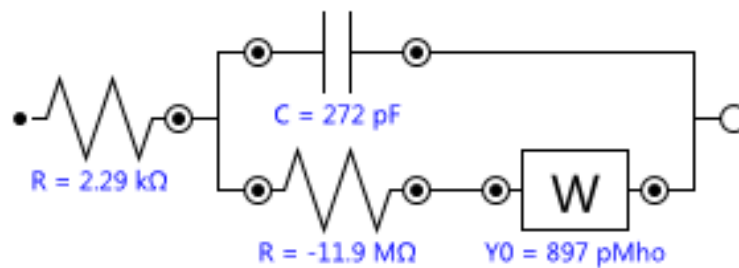


(b)

รูป 4.3 ไนควิสต์พล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า สูตร A12 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) :
 HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

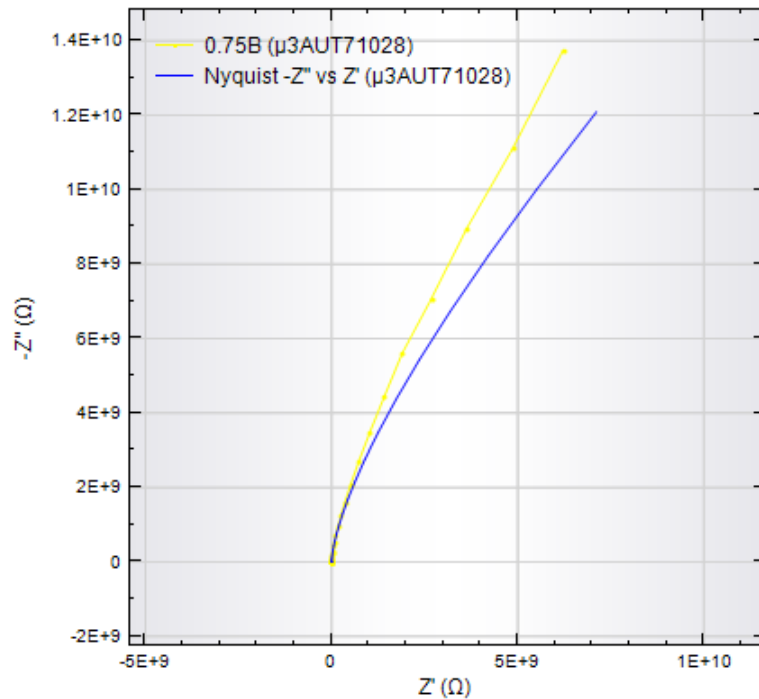


(a)

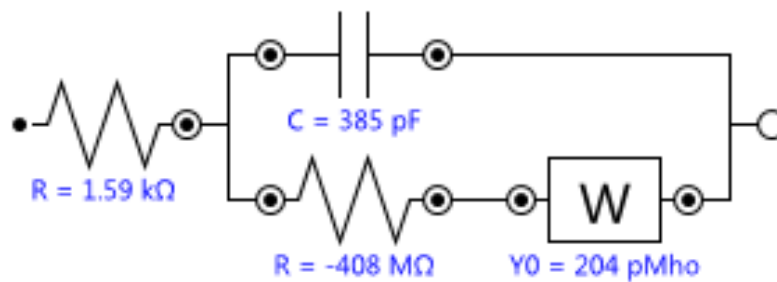


(b)

รูป 4.4 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) สูตร M13 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) :
 HLNR 35 เป็น 0.75 : 0.5 : 0.75) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

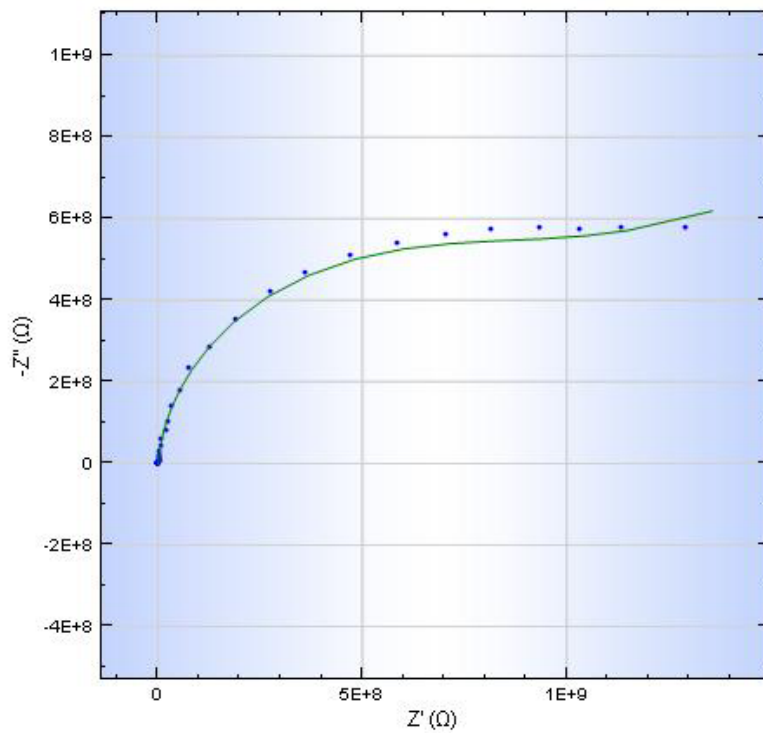


(a)

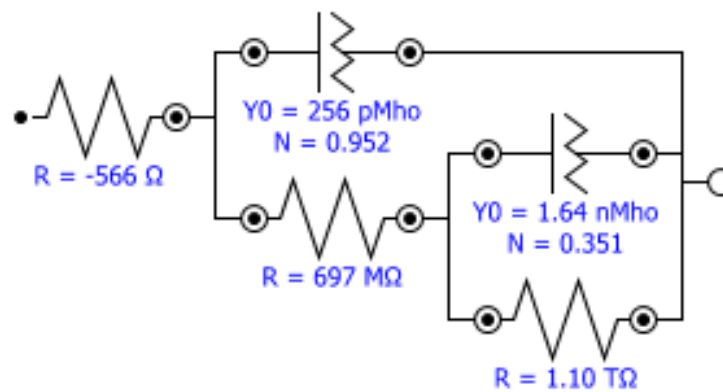


(b)

รูป 4.5 ไนควิสต์พล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M17 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLN 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.75) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

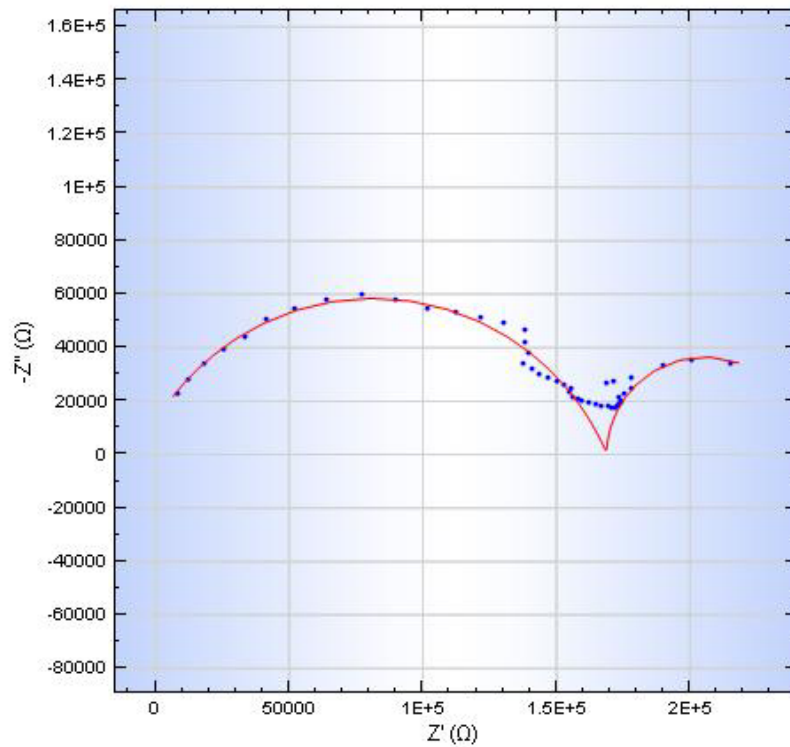


(a)

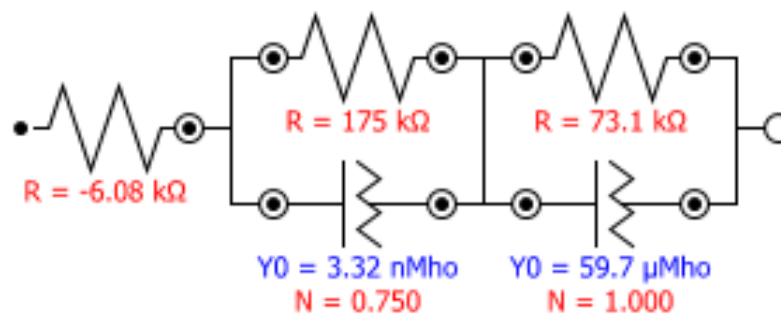


(b)

รูป 4.6 โนควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเทอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) สูตร M22 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

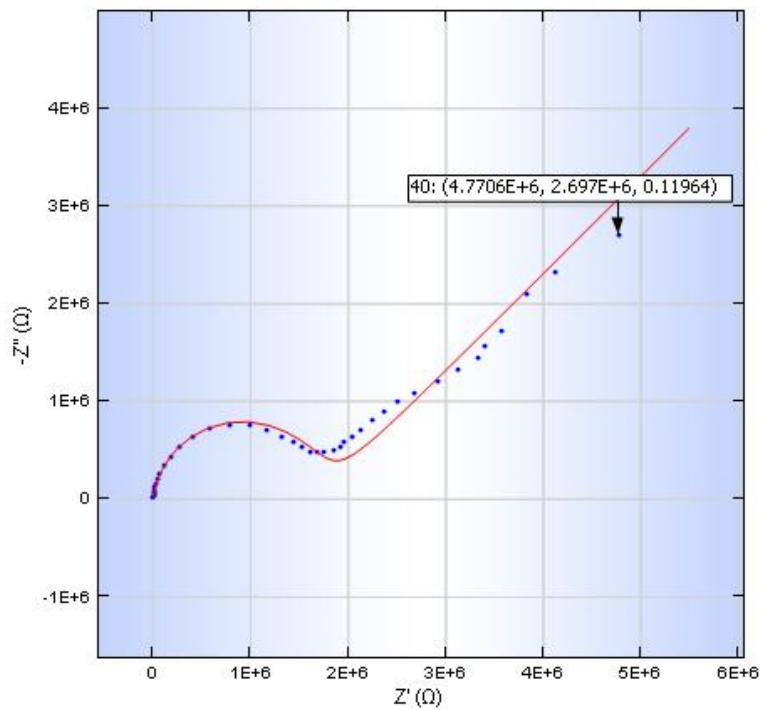


(a)

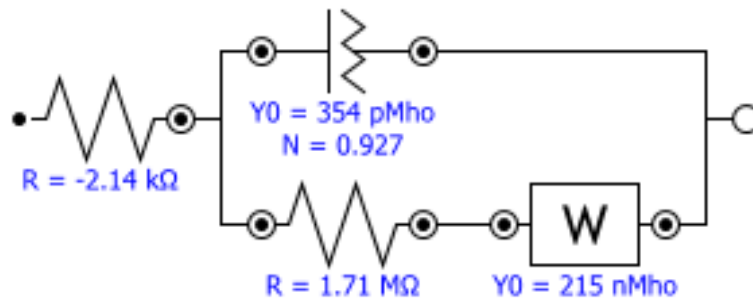


(b)

รูป 4.7 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M23 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-T-PA : HLNR
 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
 ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

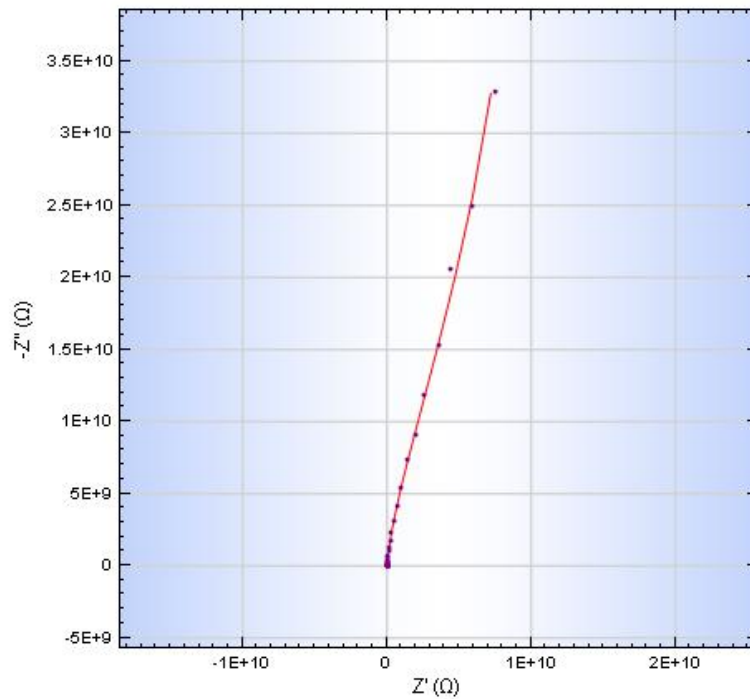


(a)

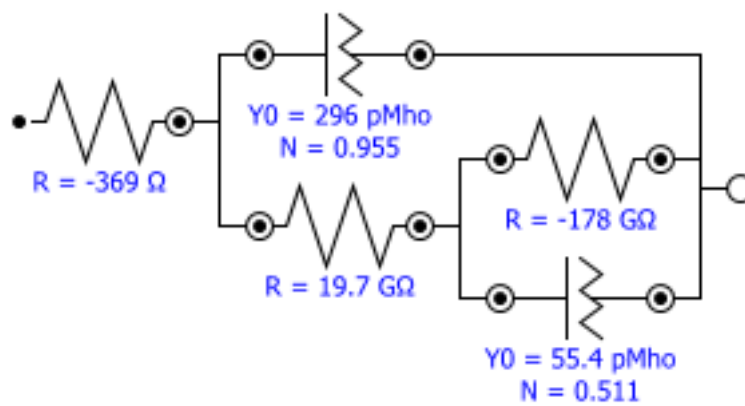


(b)

รูป 4.8 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปรกับไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) สูตร M24 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-ET-PA :
 LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1
 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent
 circuit



(a)



(b)

รูป 4.9 ในควิสพล็อตสำหรับสารเคลือบผิวพอลิเอสเตอร์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว คัดแปรกับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) สูตร M25 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1) เมื่อ (a) ทดสอบใน Aerated 5% NaCl หลังจากจุ่มเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง ช่วงความถี่ 40,000 Hz ถึง 0.01 Hz และมีแอมป์จูด 25 Volt และ (b) Equivalent circuit

จาก Equivalent circuit (รูป 4.1 – 4.9 (b)) สามารถนำมาคำนวณหาค่าความต้านทานชั้นเคลือบ (R_p) โดยอาศัยค่าพารามิเตอร์ ค่าความต้านทาน, R (resistivity) ค่าการนำไฟฟ้า, Y_0 (conductivity) และค่าการเก็บประจุ, C (capacity) ที่ปรากฏใน Equivalent circuit [52] ได้ผลดังตาราง 4.20

ตาราง 4.20 ค่าความต้านทานชั้นเคลือบ (R_p) สำหรับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ

Code	R_p (Ohm)
A1	2.43×10^6
A11	1.11×10^6
A12	1.00×10^6
M13	-1.19×10^7
M17	-4.08×10^8
M22	6.97×10^8
M23	2.48×10^5
M24	1.71×10^6
M25	1.97×10^{10}

หมายเหตุ A1 = Isocyanate (A) : Polyol (B)	อัตราส่วน 10 : 2	by weight
A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNK 50	อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75	by weight
A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNK 50	อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1	by weight
M13 = MDI : Polyol (B) : HLNK 35	อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75	by weight
M17 = MDI : Polyol (B) : HLNK 35	อัตราส่วน 0.75 : 0.75 : 0.75	by weight
M22 = MDI : P-ET-PA : HLNK 35	อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1	by weight
M23 = MDI : P-T-PA : HLNK 35	อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1	by weight
M24 = MDI : P-ET-PA : LENR-g-siloxane	อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1	by weight
M25 = MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane	อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1	by weight

โดยทั่วไปแล้ว ค่าความต้านทานของชั้นเคลือบ (R_p) จะเป็นค่าที่บ่งบอกสภาพของสารเคลือบผิวว่ามีสมบัติอย่างไร โดยค่าความต้านทานชั้นเคลือบยิ่งมีค่ามาก จะบ่งบอกว่าสารเคลือบผิวนั้นมีสมบัติที่ดีในการป้องกันผิวโลหะจากการเป็นศูนย์กลางในการจ่ายประจุระหว่างสารละลายกับโลหะเหล็กกล้า โดยโลหะจะเกิดการกัดกร่อนเนื่องมาจากการสื่อของประจุได้มากหรือน้อย ถ้าสารเคลือบผิวแสดงตัวเป็นตัวต้านทานได้มากจะหมายถึง สารเคลือบผิวนั้นมีสมบัติที่ดีในการทำหน้าที่เป็นตัวป้องกันโลหะต่อการกัดกร่อนได้มาก

จากตาราง 4.20 จะเห็นได้ว่า สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร กับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า ตัวอย่าง A11 และ A12 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNLR 50 เป็น 10 : 1.5 : 0.75 และ 10 : 1.5 : 1 ตามลำดับ) สารเคลือบผิวแสดงตัวเป็นตัวต้านทานได้ไม่ดีเท่ากับตัวอย่าง A1 (สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง) นั่นคือ มีผลทำให้เกิดการกัดกร่อนได้ง่ายกว่า

ในขณะที่ เมื่อเปรียบเทียบสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ระหว่างตัวอย่าง M13 และ M17 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLNLR 35 เป็น 0.75 : 0.5 : 0.75 และ 0.75 : 0.75 : 0.75 ตามลำดับ) พบว่า สภาพผิวเคลือบ M13 แสดงตัวเป็นตัวต้านทานได้ดีกว่า M17 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของการทดสอบการทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือ ที่สภาพผิวเคลือบ M13 ทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือได้ดีกว่า M17

ผลของการนำเอาพีดีคัดแปร 2 ชนิด คือ P-ET-PA และ P-T-PA มาใช้แทน Polyol B ในสูตรเคลือบของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ดังสูตร M21 และ M23 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-ET-PA/P-T-PA : HLNLR 35 เป็น 0.75 : 0.25 : 1) พบว่า พีดีคัดแปรชนิด P-ET-PA ทำให้ผิวเคลือบมีการต้านทานการกัดกร่อนได้ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยแสดงเป็นตัวต้านทานได้ดี (ตาราง 4.20) และทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือ (ตาราง 4.19) ในขณะที่การใช้พีดีคัดแปรชนิด P-T-PA (M23) สารเคลือบผิวที่ได้มีการต้านทานการกัดกร่อนที่ต่ำกว่าการใช้พีดีคัดแปรชนิด P-ET-PA (M22) ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลของการทดสอบการทนต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศหมอกเกลือ ที่พบการกัดกร่อนแบบได้ผิวเคลือบ (Filiform corrosion) และแบบหลุม (Pitting corrosion) ของสารเคลือบผิว M23 ก่อนข้างชัดเจน

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อใช้ LENR-g-siloxane แทน HLNLR 35 ในสูตรร่วมกับการใช้พีดีคัดแปรชนิด P-T-PA (M25 เมื่อมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane เป็น 0.75 : 0.25 : 1) ผิวของสารเคลือบมีการต้านทานการกัดกร่อนสูงมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (แสดงดังตาราง 4.20)

นั่นคือจากการทดสอบการทนทานต่อการกัดกร่อนโดยเทคนิคการจุ่ม การทดสอบในบรรยากาศหมอกเกลือ และเทคนิค EIS สามารถสรุปได้ว่า สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร กับไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ซึ่งมี MDI, P-T-PA และ LENR-g-siloxane เป็นองค์ประกอบ จะทนต่อการกัดกร่อนได้ดีกว่าสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้า

4.1.4 การวิเคราะห์สารเคลือบผิวด้วยเทคนิค Differential scanning calorimetry (DSC)

นำสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A1) สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และสียทางการค้า (A11 และ A12) และสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปร และไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) (M13, M17 M22 และ M23) มา

ทำการวิเคราะห์โดยวิธี Differential scanning calorimetry (DSC) ที่อุณหภูมิ -100-240 °C ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 °C /min และมีอัตราการไหลของแก๊ส N₂ 50 mL/min ผลการทดลองตาราง 4.21 และภาพผนวก ก

ตาราง 4.21 อุณหภูมิการสร้างพันธะ (Exothermal) และอุณหภูมิทำลายแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Endothermal) ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สูตรต่างๆ

Code	Formula		Endothermal (°C)				Exothermal (°C)		
A1	A : B	10 : 2	43.75	62.41			204.70		
A11	A : B : HLNR50	10 : 1.5 : 0.75	44.10	65.12					178.31
A12	A : B : HLNR50	10 : 1.5 : 1	39.77	63.09			202.98		174.13
M13	MDI : B : HLNR35	0.75 : 0.5 : 0.75			78.77	162.06		159.89	
M17	MDI : B : HLNR35	0.75 : 0.75 : 0.75			74.78			157.84	164.66
M22	MDI : P-ET-PA : HLNR35	0.75 : 0.25 : 1			72.76	158.84		157.16	
M23	MDI : P-T-PA : HLNR35	0.75 : 0.25 : 1			73.10	158.96			163.12

จากตาราง 4.21 พบว่าสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A1) ปรากฏพีก Endothermic หรือพีกที่แสดงถึงพลังงานที่ใช้ในการทำลายแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ 3 อุณหภูมิคือ 43.75 °C, 62.40 °C และ 204.70 °C หรืออาจกล่าวได้ว่าสารเคลือบผิวดังกล่าวน่าจะมีส่วนของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไม่หมด หรือส่วนของพอลิยูรีเทน โอลิโกเมอร์ จึงปรากฏการยับของสายโซ่โมเลกุลของสารตั้งต้น หรือพอลิยูรีเทนสายโซ่โมเลกุลสั้น ที่อุณหภูมิ 43.75 °C และ 62.40 °C ในขณะที่ที่อุณหภูมิ 204.70 °C แสดงถึงการยับของส่วนของพันธะพอลิยูรีเทนของฟิล์มสีทั้งหมด หรืออาจกล่าวได้ว่าฟิล์มสีพอลิยูรีเทนสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 200 °C ก่อนจะเกิดการเปลี่ยนสภาพ

เมื่อผสมยางธรรมชาติเหลวคัดแปรร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง (A11 และ A12) พบการปรากฏพีก Endothermic หรือพีกที่แสดงถึงพลังงานที่ใช้ในการทำลายแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ 3 อุณหภูมิเช่นกัน คือที่อุณหภูมิประมาณ 40-44 °C 63-65 °C และที่อุณหภูมิประมาณ 202 °C นอกจากนี้ยังพบพีก Exothermic หรือพีกที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มที่อุณหภูมิประมาณ 174-178 °C (ตาราง 4.21) จึงอาจกล่าวได้ว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋องยังคงมีส่วนของสารตั้งต้นที่เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรือพอลิยูรีเทนสายโซ่โมเลกุลสั้น และอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นการมียางธรรมชาติเหลวคัดแปรช่วยให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น (ปฏิกิริยา Exothermic) ก่อนจะเกิดการเปลี่ยนสภาพที่อุณหภูมิประมาณ 202-205 °C เมื่อสังเกตพลังความร้อนที่ใช้ในการเปลี่ยนสภาพ พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น โดยเพิ่มจาก 5.44 J/g (A1)) เป็น 9.07

J/g (A12) ซึ่งหมายถึงฟิล์มสีที่มียางเป็นส่วนประกอบทนต่อการเปลี่ยนสภาพได้มากกว่าฟิล์มสีจากพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋อง

เมื่อเปลี่ยนไอโซไซยานาตจากสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A เป็นไอโซไซยานาตทางการค้า หรือ MDI ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน กระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวคัดแปร (M13 และ M17) พบการปรากฏพีก Endothermic ของพอลิเมอร์ที่ 2 อุณหภูมิ คือที่อุณหภูมิประมาณ 74-79 °C และ 162 °C นอกจากนี้ยังพบพีก exothermic หรือพีกที่แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มที่อุณหภูมิประมาณ 157-165 °C ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า Endothermic พีกที่อุณหภูมิ 74-79 °C น่าจะเกิดจากการทำลายแรงดึงดูดระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนสายโซ่โมเลกุลสั้น หรือพอลิยูรีเทนโอลิโกเมอร์ และการมียางคัดแปรก็ช่วยให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ได้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จากนั้นจึงจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนสภาพของฟิล์มสีพอลิยูรีเทน

เมื่อเปลี่ยนสารพอลิออลจากสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน กระป๋อง B เป็นเพ็ตคัดแปร (P-ET-PA (M22) และ P-T-PA (M23)) พบว่าให้ผลคล้ายกับการใช้สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน กระป๋อง B แต่พบอุณหภูมิในการเปลี่ยนสภาพของฟิล์มสีของพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิต่ำกว่าเล็กน้อย โดยพบการเปลี่ยนสภาพของฟิล์มสีที่อุณหภูมิประมาณ 158-159 °C

จากผลการทดลองจะสังเกตเห็นว่า ฟิล์มสีที่เตรียมจาก MDI มีอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาเพิ่ม และอุณหภูมิเปลี่ยนสภาพต่ำกว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A หรืออาจกล่าวได้ว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A ร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวคัดแปร (A11 และ A12) ทนต่อการใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่าฟิล์มสีที่เตรียมจากไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) ร่วมกับสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง B และยางธรรมชาติเหลวคัดแปร (M13, M17, M22 และ M23) โดยฟิล์มสีที่เตรียมจากพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A จะทนต่อการใช้งานได้สูงถึง 200 °C ในขณะที่ฟิล์มสีที่เตรียมจาก MDI จะทนต่อการใช้งานได้ประมาณ 155 °C

4.2 โฟมพอลิยูรีเทน

การศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ตอน ตามลำดับ ดังนี้

ตอนที่ 1 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลแตกต่างกัน 3 ค่า คือยางคัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35) 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) ร่วมกับน้ำมันปาล์มคัดแปรพอลิออล เป็นสารตั้งต้นประเภทพอลิออลในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI (เกรดทางการค้า) สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (PUR1, PUR2 และ PUR3) คัดขึ้นบ่งชี้ไอโซไซยานาต (PUR3, PUR4 และ PUR5) และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR (PUR1, PUR6 และ PUR7) ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

ตอนที่ 1 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลแตกต่างกัน 3 ค่า คือยางดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลร้อยละ 35 (HLNR 35) 50 (HLNR 50) และ 80 (HLNR 80) ร่วมกับน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล เป็นสารตั้งต้นประเภทพอลิออลในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI (เกรดทางการค้า) สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (PUR1, PUR2 และ PUR3) ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต (PUR3, PUR4 และ PUR5) และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR (PUR1, PUR6 และ PUR7) ต่อพฤติกรรมของการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

ตอนที่ 2 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (PU1, PU2 และ PU3) และดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต (PU1, PU4, PU5, PU6 และ PU7) เพื่อศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

ตอนที่ 3 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) เป็นสารตั้งต้นพอลิออลทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI โดยศึกษาผลของปริมาณของหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR22, (PUA) HLNR35, (PUB), HLNR50 (PUC) และ HLNR 80 (PUD) และอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลทางการค้ากับยาง HLNR ต่อพฤติกรรมของการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

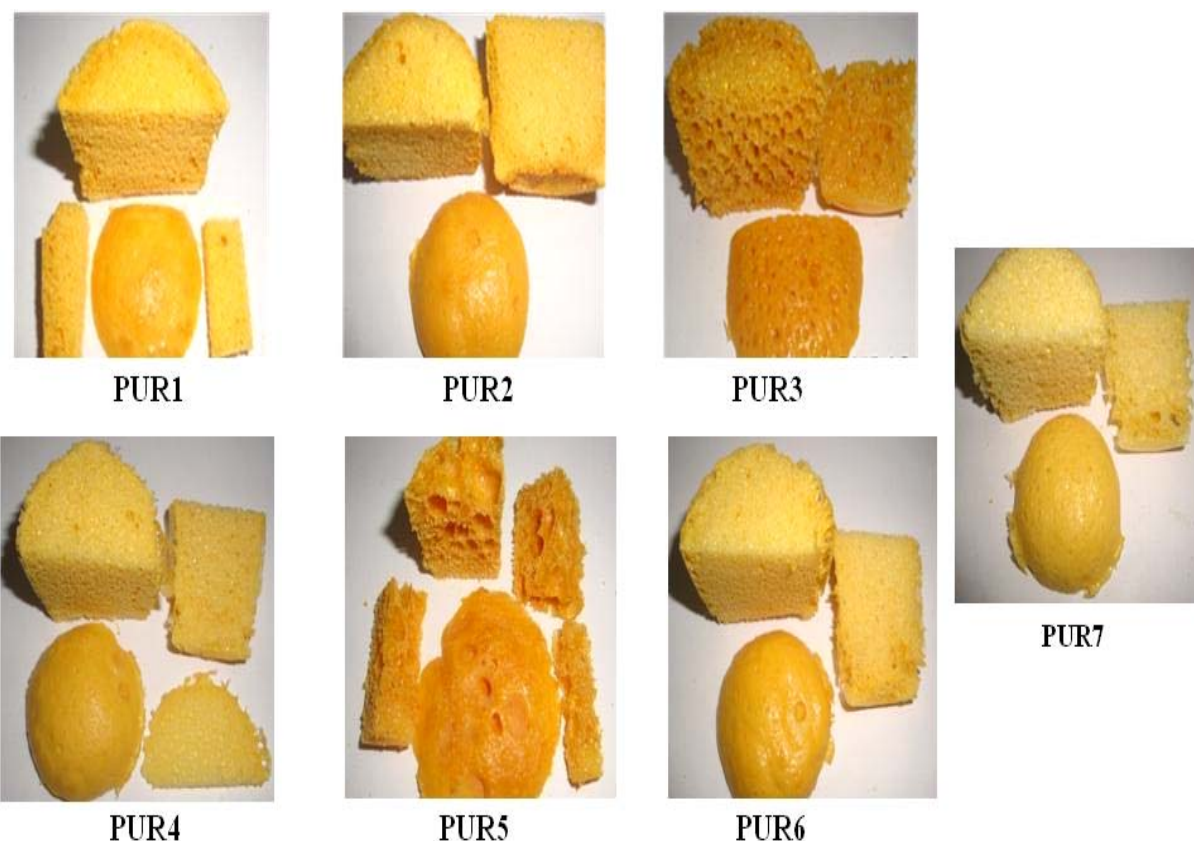
ตอนที่ 4 ศึกษาผลปริมาณสารขยายโซ่ ต่อพฤติกรรมของการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้จากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยาง HLNR35 (PUB 2-1, PUB2-3 และ PUB2-5) และ HLNR50 (PUC 2-1, PUC2-3 และ PUC2-5)

4.2.1 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และน้ำมันปาล์มดัดแปร พอลิออล

โฟมพอลิยูรีเทน (PUR) ในงานวิจัยนี้เตรียมด้วยกระบวนการ One-shot โดยผสมสารเคมีทั้งหมดเข้าด้วยกัน ตามลำดับดังนี้ ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล (PPO) ตัวเร่งปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว จากนั้นเติมพอลิเมอร์ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานต (P-MDI) ผสมโดยปั่นกวนด้วยความเร็วรอบ 1,000 รอบ/นาที อย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งเกิดเป็นของเหลวหนืด หลังจากนั้นเทลงในเบ้าเพื่อขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์โฟม ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ดังนี้ ตัวเร่งกลุ่มออร์แกนิกทินที่ใช้ คือ Dibutyltin diluarate (DBTDL) ตัวเร่งกลุ่มกลุ่มเอมีน ที่ใช้คือ DABCO-33LV (เกรดทางการค้า) และตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง DBTDL และ DABCO-33LV ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต และชนิดของยาง HLNR

1. ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทน

ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลและน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออล (PUR) แสดงดังรูป 4.10



รูป 4.10 รูปถ่ายแสดงลักษณะของโฟมพอลิยูรีเทนสูตรต่างๆ

โฟมที่เตรียมได้มีลักษณะสีเหลืองครีมจนถึงสีน้ำตาล โดยโฟมที่เตรียมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเอมีน (PUR3) พบว่ามีสีน้ำตาลเข้ม ขณะที่ใช้ตัวเร่งในกลุ่มออร์แกโนทินให้ผลิตภัณฑ์โฟมมีสีเหลืองครีม (PUR1) เมื่อเปรียบเทียบโฟมสูตรที่มีค่าดัชนีไอโซไซยานาตแตกต่างกัน ตามลำดับดังนี้ 100, 110 และ 120 (PUR4, PUR1 และ PUR5) พบว่าโฟมมีสีเข้มเพิ่มขึ้นตามดัชนีไอโซไซยานาต

2. พฤติกรรมการเกิดโฟม

ตาราง 4.22 แสดงผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานาต (NCO index) และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม โดยการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนเป็นปฏิกิริยาการเติมแบบขึ้นเกิดผ่านกลไกการเติมที่ตำแหน่งพันธะคู่ของไอโซไซยานาตด้วยหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิเอทิลีน ไดออล โดยทั่วไปปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้ช้า ดังนั้นจึงต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างรวดเร็วขึ้น การศึกษาในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดคือตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเอมีน ซึ่งจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำ เกิดเป็นฟองแก๊ส CO_2 ในขณะที่ตัวเร่งกลุ่มออร์แกโนทินจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเจล ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหขึ้น ซึ่งสุดท้ายทำให้เกิดการฟูตัว และได้เป็นโครงสร้างของเซลล์โฟมขึ้น

ตาราง 4.22 พฤติกรรมการเกิดโฟมของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลและน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก

สูตรโฟม	เวลาการเกิดครีม (min:sec)	เวลาการเกิดเจล (min:sec)	เวลาการฟุ้ง (min:sec)	เวลาการแห้งผิว (min:sec)
PUR 1	0:40	4:00	5:00	6:00
PUR 2	1:00	4:12	5:06	7:00
PUR 3	1:20	4:48	5:31	7:43
PUR 4	0:40	2:50	4:00	5:20
PUR 5	1:00	5:09	6:39	8:27
PUR 6	0:50	3:22	3:35	4:41
PUR 7	0:46	3:25	3:52	5:35

หมายเหตุ PUR 1 = HLNK 35 : HPO : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 42 : 58 : 42 : 0.2	by weight
PUR 2 = HLNK 35 : HPO : p-MDI : DBTDL : DABCO-33LV	อัตราส่วน 42 : 58 : 42 : 0.2 : 0.2	by weight
PUR 3 = HLNK 35 : HPO : p-MDI : DABCO-33LV	อัตราส่วน 42 : 58 : 42 : 0.2	by weight
PUR 4 = HLNK 35 : HPO : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 42 : 58 : 38 : 0.2	by weight
PUR 5 = HLNK 35 : HPO : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 42 : 58 : 46 : 0.2	by weight
PUR 6 = HLNK 50 : HPO : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 34 : 58 : 42 : 0.2	by weight
PUR 7 = HLNK 80 : HPO : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 24 : 58 : 42 : 0.2	by weight

จากตาราง 4.22 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม (สูตรโฟม PUR 1 PUR 2 และ PUR 3) พบว่าโฟมสูตร PUR 1 ใช้เวลาในทุกขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา (Cream time, Rise time และ Gel time) เร็วกว่าโฟมสูตร PUR 3 ซึ่งเป็นตัวเร่งกลุ่มเอมีน และ PUR 2 ซึ่งเป็นตัวเร่งร่วม อาจเนื่องจากในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเอมีนมีผลทำให้เกิดฟองแก๊ส CO₂ ได้เร็ว ส่งผลทำให้ขนาดเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่และมีจำนวนเซลล์โฟมต่อพื้นที่น้อยกว่ากรณีที่ใช้ตัวเร่งกลุ่มออร์แกนิกทิน ดังแสดงในรูป 4.11

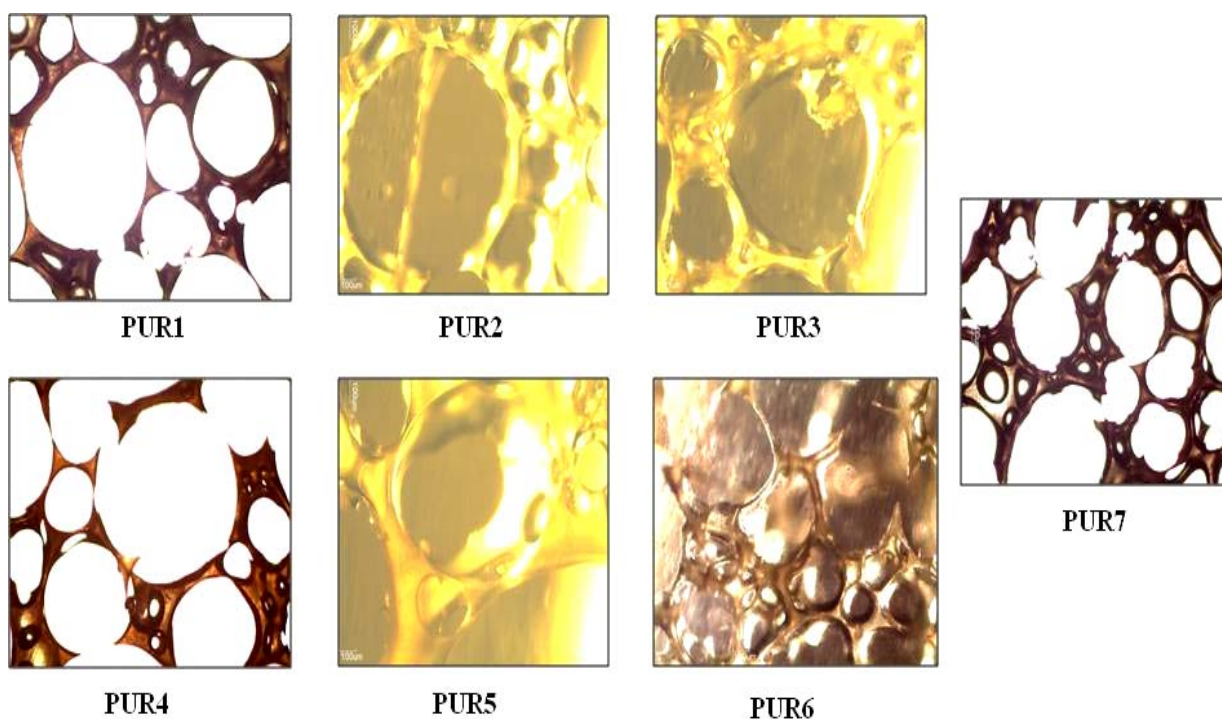
ในส่วนของผลดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานตที่ 100, 110 และ 120 ดังสูตรโฟม PUR 4 PUR 1 และ PUR 5 พบว่า เวลาการเกิดครีม การเกิดเจล การฟุ้ง และการแห้งผิวของโฟมเพิ่มขึ้นตามดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานตที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอาจเนื่องจากความหนืดของระบบเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาช้าลง

เมื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดโฟมของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมได้จากยาง HLNK ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน คือ HLNK 35, HLNK 50 และ HLNK 80 โดยใช้ไขมันปาล์มดัดแปรในปริมาณเท่ากันในสูตรโฟม PUR 1, PUR 6 และ PUR 7 ตามลำดับ พบว่าเวลาการเกิดครีม การเกิดเจล และการฟุ้งของโฟมลดลงเมื่อปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างโมเลกุลของยาง HLNK เพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อ

ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR บนสายโซ่โมเลกุลมากขึ้น ส่งผลทำให้โอกาสในการชนกันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่ไอโซไซยานาตเกิดได้มากขึ้น และเหตุผลอีกประการหนึ่งน่าจะมีสาเหตุจากยาง HLNR 35 มีค่า Intrinsic viscosity, $[\eta]$ สูงกว่ายาง HLNR 50 และยาง HLNR 80 โดยมีค่า $[\eta]$ เท่ากับ 3.89, 3.75 และ 3.59 dl g^{-1} ตามลำดับ ส่งผลทำให้ระบบที่มียาง HLNR 35 มีความหนืดมากกว่ายาง HLNR 50 และยาง HLNR 80 ทำให้การชนกันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ไอโซไซยานาตเกิดได้ช้าลง ส่งผลให้พฤติกรรมการเกิดโฟมของยาง HLNR 35 ช้ากว่าสูตรโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 50 และยาง HLNR 80

2. สันฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทน

รูปถ่ายลักษณะเซลล์โฟมโดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ ดังรูป 4.11



รูป 4.11 รูปถ่ายแสดงลักษณะเซลล์โฟมในสูตรต่าง ๆ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ

จากรูปถ่ายจะเห็นว่าสูตรโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งกลุ่มเอมีน (PUR 3) เซลล์โฟมจะมีขนาดใหญ่ และผนังเซลล์หนากว่าสูตรโฟม PUR 1 ซึ่งใช้ตัวเร่งกลุ่มออร์แกนโนทิน และ PUR 2 ซึ่งใช้ตัวเร่งร่วม ทั้งนี้เป็นผลจากตัวเร่งกลุ่มเอมีนเป็นตัวเร่งที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำ ทำให้เกิดฟองแก๊ส CO_2 เร็วขึ้น ส่งผลทำให้เกิดการขยายตัวของเซลล์โฟมเป็นไปอย่างรวดเร็ว ขณะที่ตัวเร่งกลุ่มออร์แกนโนทิน เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยานาตกับพอลิออล และปฏิกิริยาการเจล (Gelling reaction) [30, 53] ทำให้ในขั้นตอนการฟุ้งตัวเกิดช้ากว่าส่งผลทำให้เซลล์โฟมมีขนาดเล็กกว่าโฟมในสูตรที่ใช้ตัวเร่งกลุ่มเอมีน

3. สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลและน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยา คัดนี้บ่งชี้ไอโซไซยานต (NCO index) และปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ HLNR ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลและน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก แสดงดังตาราง 4.23

จากตาราง 4.23 พบว่าขนาดเซลล์โฟม ค่าความหนาแน่นและความแข็งของโฟมที่ใช้ตัวเร่งกลุ่มเอมีน (PUR 3) มากกว่าโฟมสูตรที่ใช้ตัวเร่งออร์แกนโนทิน (PUR 1) และตัวเร่งรวม (PUR 2) ดังนั้นจากผลการวิจัยจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก คือตัวเร่งกลุ่มออร์แกนโนทิน

ตาราง 4.23 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมเตรียมจากพอลิออกทางการค้า และพอลิเมอริก MDI

สูตรโฟม	ความสูงของการฟู ตัว (cm)	ขนาดเซลล์ (mm)	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ความแข็ง (Shore C)
PUR1	3.20	3.9 ± 1.6	107 ± 1	43 ± 1
PUR2	3.60	4.4 ± 1.7	103 ± 3	46 ± 1
PUR3	3.70	4.6 ± 1.8	149 ± 3	63 ± 1
PUR4	2.90	3.4 ± 1.2	110 ± 9	49 ± 2
PUR5	4.60	4.2 ± 1.8	113 ± 4	46 ± 1
PUR6	5.10	3.8 ± 1.1	72 ± 2	34 ± 3
PUR7	4.65	4.7 ± 1.8	64 ± 2	17 ± 3

ผลของคัตนี้บ่งชี้ NCO ที่ 100, 110 และ 120 ดังสูตรโฟม PUR 4, PUR 1 และ PUR 5 ต่อขนาดเซลล์โฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกล พบว่าขนาดของเซลล์โฟมใหญ่ขึ้นตามปริมาณไอโซไซยานตที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ความหนาแน่นและความแข็งลดลง คาดว่าเป็นผลจากเซลล์โฟมที่ได้ไม่เสถียรเกิดการยุบและรวมตัวกันได้เซลล์โฟมที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเชิงกล ที่เตรียมได้จากยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน คือ HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 ดังสูตรโฟม PUR 1, PUR 6 และ PUR 7 พบว่าความหนาแน่นและความแข็งลดลง เนื่องจากสูตรโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 50 และยาง HLNR 80 เกิดฟองแก๊ส การเกิดเจลและการฟูตัวเร็วกว่าสูตรโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 35 ส่งผลทำให้ได้เซลล์โฟมขนาดใหญ่ จึงส่งผลต่อความหนาแน่นและความแข็งที่ลดลง

จากการทดลองเตรียมโฟมโดยใช้พอลิออกจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) และน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออก เมื่อสังเกตพฤติกรรมการเกิดโฟมจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้น (การเกิดครีม

การฟุ้ง และการเกิดเจล) พบว่าใช้เวลามากกว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และขนาดเซลล์โฟมที่ได้มีขนาดใหญ่ และกระจายของเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ เนื่องจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลที่เตรียมได้นี้ น้ำหนักโมลสูงกว่พอลิออลที่ใช้ในทางการค้าโดยทั่วไปมาก และทั้งยางธรรมชาติและน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิออลที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้แนวทางการดัดแปร โครงสร้างผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันและเปิดวงอีพอกไซด์ที่ตำแหน่งพันธะคู่ของหน่วยไอโซพรีนของยาง และไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมัน ซึ่งทำให้ได้น้ำมันปาล์มดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลชนิดทุติยภูมิ ส่งผลทำให้การฟุ้งเกิดเป็นโฟมได้ช้า และต้นทุนกระบวนการเตรียมยาง HLNR ในปัจจุบันนี้ยังสูงกว่าพอลิออลทางการค้า ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มีการปรับสูตรในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมเพื่อลดต้นทุนในกระบวนการผลิต และเพื่อให้ได้โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีสมบัติใกล้เคียงกับสูตรโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า โดยการนำยาง HLNR มาใช้ผสมร่วมกับพอลิออลทางการค้า และปรับสูตรเพื่อศึกษาพฤติกรรมการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

4.2.2 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า

โฟมพอลิยูรีเทนเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเติมแบบขั้น ระหว่างพอลิออลและพอลิเมอร์ 4,4 ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนตที่ตำแหน่งพันธะคู่ของหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งปฏิกิริยาดำเนินไปได้ช้าในกรณีที่ไม่มีความเร่ง จึงจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยทั่วไปตัวเร่งที่ใช้ในการเตรียมโฟม ได้แก่ตัวเร่งกลุ่มออร์แกโนทิน ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของพอลิออลและไดไอโซไซยาเนตทำให้เกิดโครงสร้างยูรีเทนชนิดโครงร่างแหเกิดเป็นพอลิยูรีเทน ขณะเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเอมีนช่วยเร่งปฏิกิริยาการเกิดฟองแก๊สที่เกิดจากไดไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ และสารกลุ่มเอมีน และดัชนีบ่งชี้ NCO เป็นตัวแปรสำคัญอีกประการหนึ่งที่มีผลต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟม

1. พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า

ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา และดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยาเนต (NCO index) ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน โดยศึกษาผลตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด ดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มเอมีน (TEGOAMINE 33) ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มออร์แกโนทิน (Dibutyl tin dilaurate) และตัวเร่งร่วม (TEGOAMINE 33 และ Dibutyl tin dilaurate) ดังสูตรโฟม PU 1, PU 2 และ PU 3 และศึกษาผลของดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยาเนตที่ 100, 105, 110, 115 และ 120 ตามลำดับ ดังสูตรโฟม PU 4, PU 5, PU 3, PU 6 และ PU 7 ข้อมูลเวลาการเกิดปฏิกิริยาของโฟมในแต่ละขั้น แสดงดังตาราง 4.24

ตาราง 4.24 พฤติกรรมของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า และพอลิเมอริก MDI

สูตรโฟม	เวลาการเกิด ครีม (min:sec)	เวลาการเกิด เจล (min:sec)	เวลาการ ฟูตัว (min:sec)	เวลาการแห้ง ผิว (min:sec)	ปริมาณการ ฟูตัวสูงสุด (%)	ปริมาณการหดตัว (%)
PU1	0:25	9:03	16:32	25:00	950	1.1
PU2	0:35	1:15	1:38	1:56	1,387	5.1
PU3	0:28	1:33	1:42	1:54	1,403	2.3
PU4	0:35	1:33	1:39	1:49	1,578	4.3
PU5	0:28	1:36	1:38	1:47	1,687	1.9
PU6	0:25	1:38	1:47	1:55	1,733	3.0
PU7	0:32	1:39	1:49	1:58	1,830	1.8

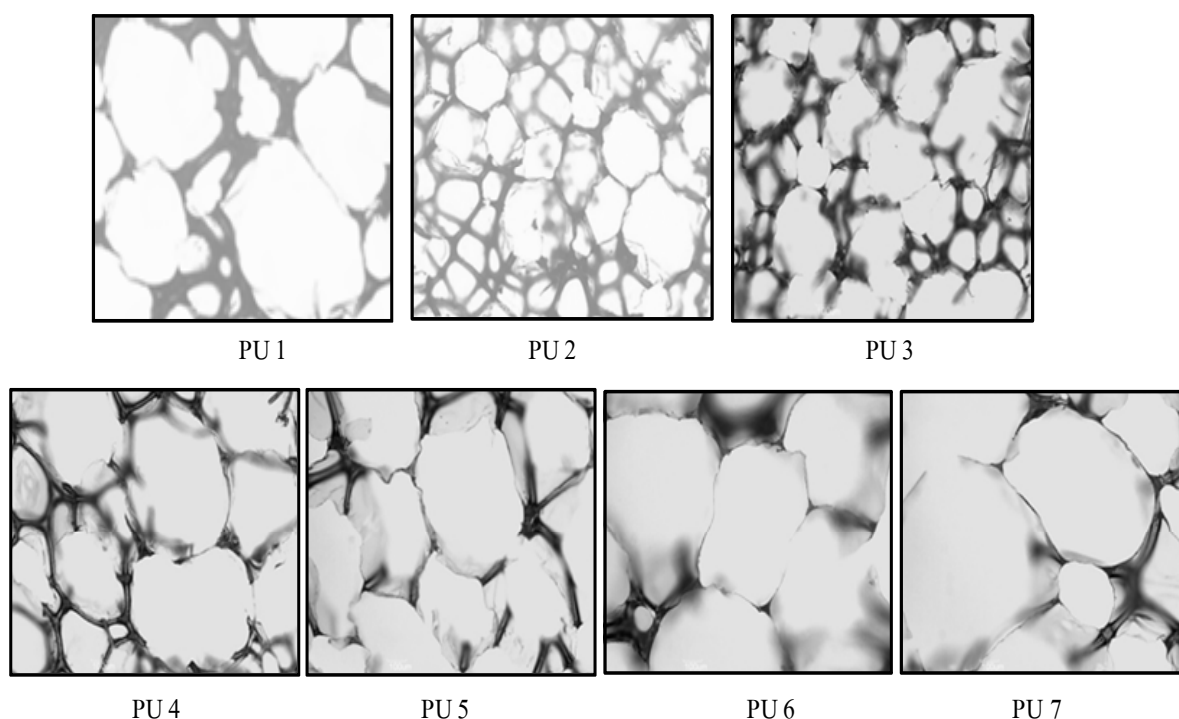
หมายเหตุ PU 1 = Thamol-HL-456 : p-MDI : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 175 : 0.35	by weight
PU 2 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL	อัตราส่วน 100 : 175 : 0.35	by weight
PU 3 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 175 : 0.175 : 0.175	by weight
PU 4 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 159 : 0.175 : 0.175	by weight
PU 5 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 167 : 0.175 : 0.175	by weight
PU 6 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 182 : 0.175 : 0.175	by weight
PU 7 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin	อัตราส่วน 100 : 190 : 0.175 : 0.175	by weight

ศึกษาผลของพฤติกรรมการเกิดโฟมต่อชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (ตาราง 4.24) พบว่าโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งกลุ่มเอมีน (PU 1) ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละขั้นช้ากว่าโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งออร์แกนิกทิน (PU 2) และตัวเร่งร่วม (PU 3) เนื่องจากตัวเร่งกลุ่มเอมีนทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการฟูตัวที่เกิดจากหมู่ไอโซไซยานเนต และน้ำ ขณะที่ตัวเร่งออร์แกนิกทินเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล (Gel reaction) หรือปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างหมู่ OH ของพอลิออลและหมู่ NCO ของไอโซไซยานเนตทำให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์โฟมพอลิยูรีเทนได้เร็วขึ้น ขณะที่โฟมที่เตรียมได้จากตัวเร่งร่วม (PU 3) เวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่แตกต่างจากโฟมสูตร PU 2 และเมื่อเปรียบเทียบกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของโฟมที่เตรียมจากพอลิพรพิลีนไกลคอลและ MDI โดยเลือกใช้ตัวเร่งในกลุ่มสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะและเอมีน พบว่าเวลาในการเกิดครีม และเจลใกล้เคียงกับสูตรโฟม PU 3 ในงานวิจัยนี้ ขณะที่เวลาการฟูตัวและแห้งผิวใช้เวลานานกว่าโฟมสูตร PU 3 [54] อย่างไรก็ตาม โฟมสูตร PU 2 เกิดการหดตัวขอบข้างผนังเซลล์โฟมทำให้โฟมเกิดการเสียรูปมากกว่าโฟมสูตร PU 3 ดังนั้นจากผลจากพฤติกรรมการเกิดโฟมพบว่าการเลือกใช้ตัวเร่งร่วมระหว่างไดบิวทิล ทินไดลอเรต และ TEGOAMIN 33 จะให้เวลาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนเหมาะสมที่สุด

เมื่อพิจารณาค่าดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานेट พบว่า เมื่อค่าดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นจาก 100 เป็น 120 ดังสูตรโพน PU 4, PU 5, PU 3, PU 6 และ PU 7 ตามลำดับ ช่วงเริ่มต้นของการผสมและการเกิดปฏิกิริยาในชั้นการเกิดคริม และการเกิดเจล ไม่แตกต่างกัน ขณะที่เวลาการพ่น และการแห้งผิวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น ดังตาราง 4.3 คาดว่าผลจากการเพิ่มปริมาณ NCO ทำให้ความสามารถเคลื่อนที่และโอกาสการชนกันของสารในระบบมีมากขึ้น ทำให้เกิดโครงสร้างอัลโลฟานะต (Allophanate) ซึ่งเป็นผลจากในระบบปฏิกิริยานั้นมีปริมาณ NCO มากเกินไป และผลของความไม่สมดุลเชิงปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric imbalance) ระหว่างหมู่ OH ของพอลิออลและหมู่ NCO ของไอโซไซยานेट เกิดโพลิโกลิเมอร์หรือพอลิเมอร์โมเลกุลเล็กที่มีพลังงานอิสระต่ำ ซึ่งโมเลกุลเหล่านี้สามารถเคลื่อนที่ขึ้นมาอยู่บริเวณพื้นผิวของโพนพอลิยูรีเทนเป็นผลทำให้โพนเกิดการแห้งผิวช้าลง [55]

2. สันฐานวิทยาของโพนพอลิยูรีเทน

ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา และดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานेट ต่อสันฐานวิทยาของโพนพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าและพอลิเมอร์ MDI ดังรูป 4.12



รูป 4.12 สันฐานวิทยาของโพนพอลิยูรีเทนตามผลของตัวเร่งปฏิกิริยา (PU 1, PU 2 และ PU 3) และผลของดัชนีบ่งชี้ NCO (PU 4, PU 5, PU 6 และ PU 7)

จากรูป 4.12 พบว่าลักษณะเซลล์โพนเป็นแบบเซลล์ปิด มีรูปร่างเป็นทรงกลม (Spherical shape) และรูปทรงหลายเหลี่ยม (Polyhedral shape) จากรูป 4.12 (a-c) เป็นรูปถ่ายเซลล์โพนที่ใช้ตัวเร่งต่างชนิดกัน โดยพบว่าโพนที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม (PU 1) มีขนาดเซลล์โพนใหญ่ จำนวนเซลล์โพนต่อ

หน่วยพื้นที่น้อย ผนังเซลล์โฟมหนา เป็นผลจากตัวเร่งกลุ่มเอมีนทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานेटกับน้ำได้แก๊ส CO_2 ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาเห็นได้ว่าฟองแก๊สเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วทำให้แรงดันภายในฟองแก๊สดันตัวออกเกิดเป็นเซลล์โฟม จากนั้นเกิดการแตกออกของฟองแก๊ส และเซลล์ที่แตกออกเกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นเซลล์ใหม่ที่มีขนาดใหญ่ขึ้น และมีผนังเซลล์เกิดการซ้อนเหลื่อมกันทำให้ผนังเซลล์โฟมหนามากขึ้น

ขณะที่โฟมสูตรที่เตรียมจากตัวเร่งออร์แกนทิน (PU 2) ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเชื่อมขวางซึ่งไม่ส่งผลต่อการเกิดฟองแก๊ส โดยฟองแก๊สที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดจากการแทรกตัวของอากาศผ่านของเหลวผสมหนืดในขณะปั่นกวาน ทำให้ฟองแก๊สเกิดการขยายตัวได้น้อย เซลล์โฟมเกิดการแตกออกน้อย เป็นผลให้มีขนาดเซลล์โฟมที่ค่อนข้างเล็กและสม่ำเสมอมากกว่าโฟมสูตร PU 1 ในขณะที่โฟมสูตร PU 3 ซึ่งใช้ตัวเร่งผสมสามารถเกิดปฏิกิริยาการพัวตัว และการเชื่อมขวางได้พร้อมกัน จึงทำให้ขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ แต่อย่างไรก็ตามโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งกลุ่มออร์แกนทินเพียงอย่างเดียว (PU 2) ซึ่งสามารถเกิดการเจลและเซตตัวของโฟมเร็ว ส่งผลให้การพัวตัวของโฟมยังเกิดได้ไม่เต็มที่ เป็นผลให้แรงดันภายในของฟองอากาศลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้เซลล์โฟมเกิดการหดตัวและเสียรูปในที่สุด [20]

เมื่อเปรียบเทียบรูปถ่ายเซลล์โฟมในรูป 4.12 (c-g) พบว่าดัชนีบ่งชี้ NCO มีผลต่อขนาด และปริมาณของเซลล์ปิดของโฟมที่เตรียมได้ โดยพบว่าโฟมที่เตรียมได้เมื่อดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานेट (NCO) เพิ่มขึ้นจาก 100, 105 และ 110 ดังสูตรโฟม PU 4, PU 5 และ PU 3 เซลล์โฟมมีขนาดเล็กลง ขณะที่เมื่อดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นเป็น 115 และ 120 ดังสูตรโฟม PU 6 และ PU 7 เซลล์โฟมกลับมีมีใหญ่ขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความไม่สมดุลเชิงปริมาณสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนหมู่ NCO ต่อ OH โดยเมื่อ NCO มีมากเกินไปในระบบทำให้ NCO สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบควบแน่นได้พอลิไอโซไซยานेटและแก๊ส CO_2 [55] และอีกประการหนึ่งนั่นคือ NCO ที่มากเกินไปสามารถทำปฏิกิริยากับความชื้นในบรรยากาศเกิดโครงสร้างยูเรีย และแก๊ส CO_2 ส่งผลให้เซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น [56]

1.3 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน

ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและดัชนีบ่งชี้ NCO ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากพอลิออลทางการค้าและพอลิเมอริก MDI ข้อมูลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเชิงกลดังตาราง 4.25

จากตาราง 4.25 พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากตัวเร่งเตโกลเอมีน (PU 1) มีขนาดเซลล์โฟมใหญ่จำนวนเซลล์โฟมน้อย แต่มีความหนาแน่นมาก ทำให้ค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดของโฟมสูงที่สุด ขณะที่ PU 3 และ PU 2 มีค่าลดลงตามลำดับ เนื่องจากสูตรโฟม PU 1 ใช้สารกลุ่มเอมีนเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแรก คือการเกิดแก๊ส CO_2 ซึ่งทำให้แก๊สเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและมีแรงดันภายในทำให้เซลล์โฟมแตกออกและเกิดการซ้อนเหลื่อมกันของผนังเซลล์ โดยโฟมที่เตรียมได้ทั้งสามสูตรมีค่าความหนาแน่นในช่วง $37\text{--}47 \text{ kg/m}^3$ ซึ่งใกล้เคียงกับความหนาแน่นของโฟมที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออลทำ

ปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI โดยใช้ตัวเร่งในกลุ่มสารเชิงซ้อนระหว่างโลหะและเอมีน ซึ่งอยู่ในช่วง 36-45 kg/m³ [54] ในขณะที่โฟมแข็งที่เตรียมจากพอลิเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI ใช้ตัวเร่งชนิด Stannous 2-ethylhexanoate ปริมาณ 3 phr พบว่าโฟมมีความหนาแน่นเท่ากับ 47.5 kg/m³ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับข้อมูลของงานวิจัยนี้ แต่มีค่าความต้านทานต่อแรงกด 120 kPa [27] ซึ่งน้อยกว่าสูตรโฟม PU 3 ที่เตรียมจากตัวเร่งร่วม และโฟมที่เตรียมจากพอลิโพรพิลีนพอลิออล และ MDI มีค่าความหนาแน่นในช่วง 31-37 kg/m³ ขนาดเซลล์อยู่ในช่วง 0.33-0.45 มิลลิเมตร [36] ซึ่งมีขนาดเซลล์โฟมมากกว่าในงานวิจัยนี้ที่ศึกษาดังสูตรโฟม PU1, PU2 และ PU3 ได้อย่างชัดเจน ซึ่งมีขนาดเซลล์โฟมอยู่ในช่วง 0.25-0.36 มิลลิเมตร

ตาราง 4.25 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมจากพอลิออลทางการค้าและพอลิเมอร์ MDI

สูตรโฟม	จำนวน เซลล์ (cell/cm)	ขนาดเซลล์ (mm)	ความหนา ผนังเซลล์ size (μm)	ความ หนาแน่น (kg/m ³)	ความแข็ง (Shore C)	ความทนแรงอัด (kPa)
PU1	29	0.36±0.08	50±10	47±6	49±1	207±3
PU2	45	0.25±0.05	20±5	37±1	32±1	91±4
PU3	43	0.27±0.06	29±6	43±2	37±1	196±10
PU4	32	0.34±0.09	25±7	33±2	30±2	81±3
PU5	31	0.34±0.07	29±7	36±2	34±2	112±5
PU6	22	0.42±0.16	37±9	45±6	43±1	182±9
PU7	21	0.43±0.17	34±8	38±2	43±1	90±7

ผลของการศึกษาปริมาณดัชนีบ่งชี้ NCO ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน ข้อมูลดังตาราง 4.25 สูตรโฟม PU 4, PU 5, PU 3, PU 6 และ PU 7 พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้เมื่อดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นจาก 100 เป็น 115 (PU 4, PU 5, PU 3 และ PU 6) มีค่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นจาก 33 เป็น 45 kg/m³ และค่าความแข็งของโฟมเพิ่มขึ้นจาก 30 เป็น 43 Shore C ตามลำดับ ขณะที่ค่าความทนแรงอัด (Compressive strength) เพิ่มขึ้นเมื่อดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นจาก 100, 105 และ 110 โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 196 kPa เมื่อดัชนีบ่งชี้ NCO ต่ำกว่า 110 ดังสูตร โฟม PU 4 และ PU 5 อาจเนื่องจากมีปริมาณสารตั้งต้นพอลิออลในระบบเหลืออยู่ ซึ่งทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ในระบบทำให้โฟมพอลิยูรีเทนนิ่มลง [27] ในขณะที่เมื่อดัชนีบ่งชี้ NCO เพิ่มขึ้นจาก 110 เป็น 120 ดังสูตร โฟม PU 3, PU 6 และ PU 7 พบว่าความทนแรงอัดมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากผนังเซลล์จะมีความยืดหยุ่นมากขึ้นผลจากการเชื่อมขวางของหมู่อัลโลฟานเตต (Allophanate group) [55] และสูตร โฟม PU 3 (ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยาเนตเท่ากับ 110) มีค่าความทนแรงอัดสูงที่สุด

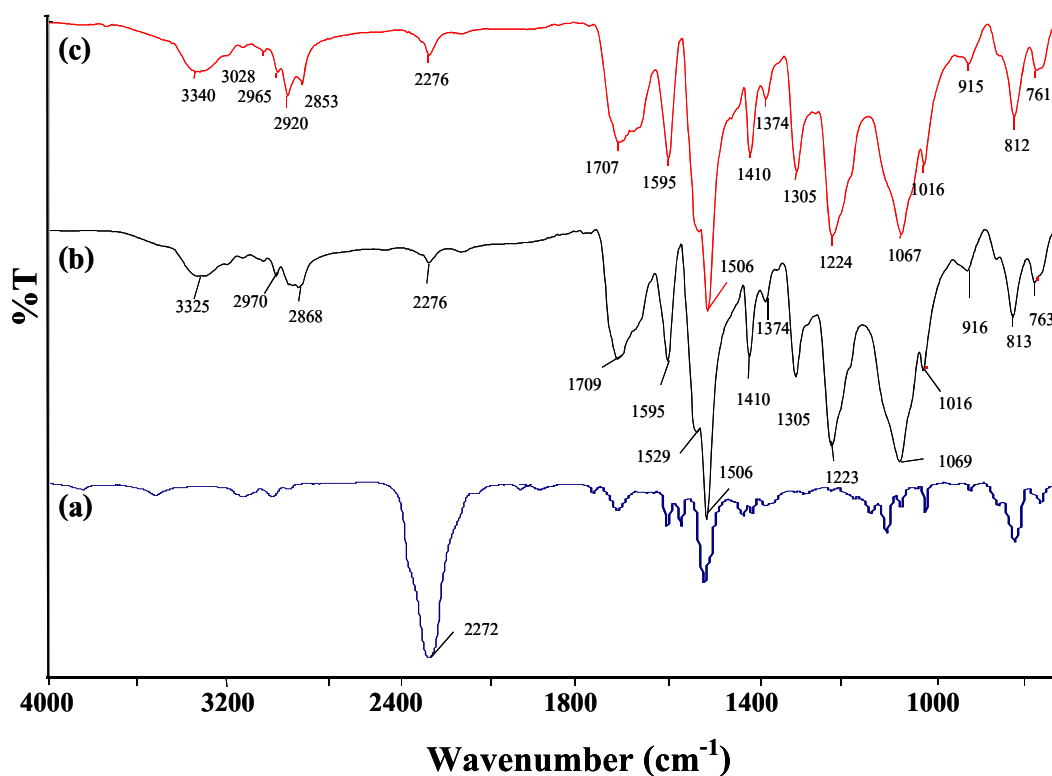
ผลจากการศึกษาชนิดของตัวเร่งและดัชนีบ่งชี้ NCO สรุปได้ว่า สูตรโพลีเมอร์ PU 3 ที่ใช้ตัวเร่งร่วม และดัชนีบ่งชี้ NCO เท่ากับ 110 ให้พฤติกรรมการเกิดโพลีเมอร์ที่เหมาะสมสำหรับนำไปเตรียมโพลีเมอร์ในอุตสาหกรรม และเพื่อเป็นข้อมูลในการเตรียมโพลีเมอร์สูตรต่อไป

4.2.3 โพลีเอทีเธอร์เทนจากพอลิออลทางการค้าและยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล

โพลีเอทีเธอร์เทนสามารถเตรียมได้จากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) และยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) โดยศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ดังนี้ HLNR 22 HLNR 35 HLNR 50 และ HLNR 80 และศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลทางการค้าต่อ HLNR ดังนี้ 90:10, 80:20, 70:30 และ 60:40 ตามลำดับ

1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี

รูป 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-IR สเปกโทรสโกปี ของโพลีเอทีเธอร์เทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า เปรียบเทียบกับโพลีเอทีเธอร์เทนเตรียมจากพอลิออลร่วมในการทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI



รูป 4.13 ATR-IR สเปกตรัม ของ (a) พอลิเมอร์ MDI (b) โพลีเอทีเธอร์เทนจากพอลิออลทางการค้า และ (c) โพลีเอทีเธอร์เทนจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR

จากการวิเคราะห์โครงสร้างเคมี รูป 4.13 (b) และ (c) แสดงสเปกตร้าของโพลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และพอลิออลร่วมเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของพอลิเมอร์ MDI (รูป 4.13 (a)) จากสเปกตร้า (b) และ (c) ปรากฏการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดช่วงเลขคลื่น $3340 - 3320 \text{ cm}^{-1}$ และ 1595 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบยืดและแบบงอของหมู่ -NH- ตามลำดับ และยังปรากฏการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่เลขคลื่น 1735 cm^{-1} , 1718 cm^{-1} และ 1710 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืด และแบบงอของหมู่คาร์บอนิลบนโครงสร้างยูรีเทน ไบยูเรต และไอโซไซยานเนต ตามลำดับ [25] แต่ลักษณะพีกก่อนข้างดูยากเนื่องจากเกิดการซ้อนเหลื่อมกันถึงสามพีก และยังปรากฏการดูดกลืนที่เลขคลื่น 2275 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไอโซไซยานเนต (NCO) ที่เหลือจากปฏิกิริยา เนื่องจากในกระบวนการเตรียมโพลิเมอร์มีการเติมไอโซไซยานเนตมากเกินไปเพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดฟองแก๊สในระบบ รูปที่ 4.13 (c) เป็นสเปกตร้าของพอลิเมอร์ MDI ปรากฏการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเลขคลื่น 2276 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของหมู่ไอโซไซยานเนต จากการพิสูจน์โครงสร้างเคมี จะเห็นได้ว่าเกิดโครงสร้างยูรีเทนได้เป็นผลิตภัณฑ์โพลิเมอร์

2. ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของ HLNR

ศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ตามลำดับ ดังนี้ HLNR 22, HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 ซึ่งมีปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลโดยโมล ดังนี้ 22, 35, 50 และ 80 โดยกำหนดให้อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลทางการค้า ต่อยาง HLNR คงที่เท่ากับ 90 ต่อ 10 เพื่อศึกษาพฤติกรรมในการเกิดโฟม สันฐานวิทยา สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโพลิเมอร์ที่ได้

2.1 พฤติกรรมในการเกิดโฟม

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ต่อพฤติกรรมในการเกิดปฏิกิริยาของโพลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) กับยาง HLNR ที่มีปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลแตกต่างกัน ข้อมูลเวลาในการเกิดปฏิกิริยา แสดงดังตาราง 4.26

จากตาราง 4.26 พบว่าโพลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิออลร่วมทุกสูตร PUA 1 – PUD 1 ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาทุกชิ้นมากกว่าโพลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU 3) เนื่องจากการเติมยาง HLNR ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเชิงความหนืดค่อนข้างสูงอยู่ในช่วง $15,000 - 20,000 \text{ g/mol}$ ผสมร่วมกับพอลิออลทางการค้า ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ส่งผลให้ความหนืดของผสมในระบบเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบชนิดของยาง HLNR พบว่าเวลาการเกิดโพลิเมอร์ลดลง เมื่อปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลโดยโมลเพิ่มขึ้นจาก 22, 35, 50 และ 80 ดังสูตรโพลิเมอร์ PUA 1, PUB 1, PUC 1 และ PUD 1 ทั้งนี้คาดว่าเมื่อปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโครงสร้างมีจำนวนมากขึ้น ทำให้ความถี่ในการเจอกันระหว่างหมู่ OH ของพอลิออลและหมู่ NCO ของพอลิเมอร์ MDI มีมากขึ้น และขณะเดียวกันโพลิเมอร์ที่ใช้ยาง HLNR ที่มีปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลมากขึ้นจากการทดลองมีการใช้ปริมาณน้อยกว่าสูตรโพลิเมอร์ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลน้อย ส่งผลให้ความหนืดของสารผสมในระบบลดลง สามารถเกิดผลิตภัณฑ์โพลิเมอร์ได้เร็วขึ้น เมื่อเปรียบเทียบเวลาในการเกิดโพลิเมอร์ ของสูตร PUA 1, PUB 1, PUC 1 และ PUD 1 กับเวลาที่ใช้สำหรับการผลิตโพลิเมอร์ชนิดแข็ง พบว่าทุกสูตร

โฟม มีค่าอยู่ในช่วงสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ซึ่งเป็นไปได้ที่จะพัฒนาการเตรียมโฟมในระดับอุตสาหกรรม

ตาราง 4.26 พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ชนิดต่าง ๆ

สูตรโฟม	เวลาการ เกิดครีมี (min:sec)	เวลาการเกิด เจล (min:sec)	เวลาการ ฟุ้ง (min:sec)	เวลาการ แห้งผิว (min:sec)	ร้อยละการ ฟุ้งสูงสุด (%)	ปริมาณ การหดตัว (%)
PU 3	0:28	1:20	1:25	1:54	1387	2.3
PUA 1	0:28	2:27	3:15	5:09	1660	4.9
PUB 1	0:33	2:45	5:12	6:24	1717	0.2
PUC 1	0:33	3:38	4:19	5:46	1813	2.1
PUD 1	0:27	2:21	4:07	5:13	2007	0.3
Typical rigid PU foam	15 – 40 sec	60 – 200 sec	80 – 400 sec	-	-	-

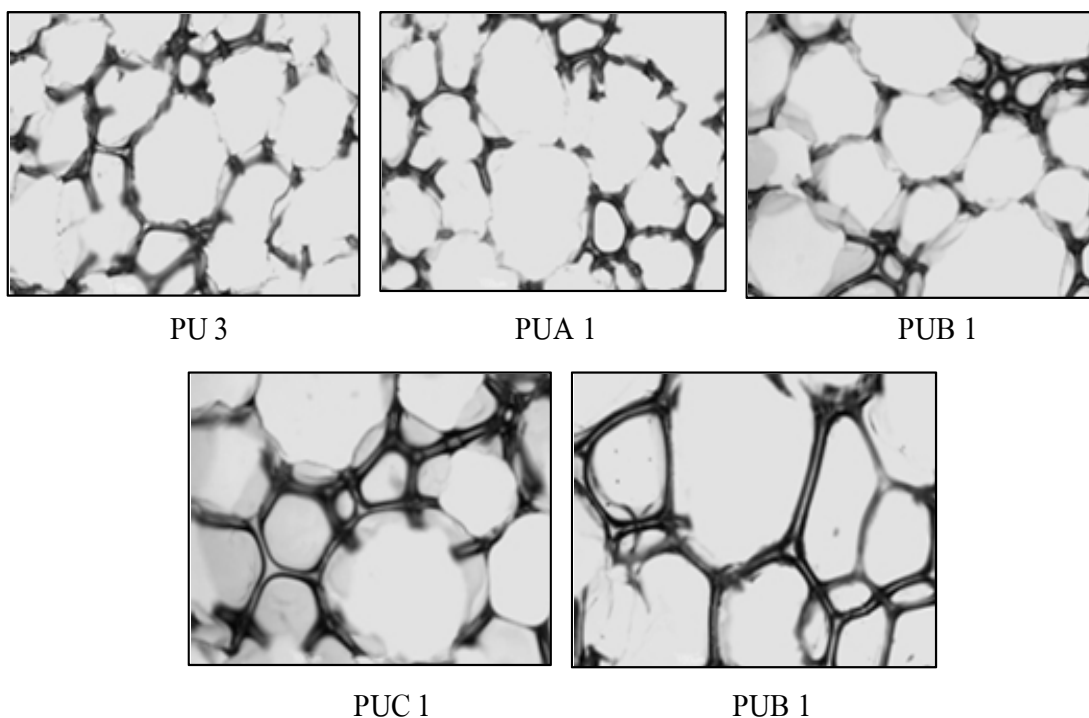
หมายเหตุ PU 3 = Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 100 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight
 PUA 1 = HLNR 22 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 37 : 90 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight
 PUB 1 = HLNR 35 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 23 : 90 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight
 PUC 1 = HLNR 50 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 16 : 90 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight
 PUD 1 = HLNR 80 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 10 : 90 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight
 Industrial standard เป็นเวลาสำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งสำหรับอุตสาหกรรมแม่พิมพ์

2.2 สันฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทน

ศึกษาสันฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากพอลิออลทางการค้ากับยาง HLNR ชนิดต่าง ๆ ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ ดังรูป 4.14

สันฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนจากรูปถ่าย ดังรูป 4.14 ของโฟมที่เตรียมได้จากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้ากับยาง HLNR พบว่าโฟมที่เตรียมโดยผสมยาง HLNR ปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลจาก (35 – 80) โดยโมล ดังสูตรโฟม (PUB 2 – PUD 2) เซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ ขณะที่โฟมสูตร PUA 2 ที่ใช้ยาง HLNR 22 เซลล์โฟมมีขนาดเล็กที่สุด เนื่องจากสูตรที่ผสมยาง HLNR 22 มีปริมาณการใช้เนื้ออย่างมากที่สุด ทำให้ระบบมีความหนืดมากที่สุด ฟองแก๊สที่เกิดขึ้นสามารถเกิดนิวเคลียส (Nuclei) ซึ่งเป็นการเกิดฟองแก๊สใหม่ได้ช้าลง และฟองแก๊สเดิมในระบบสามารถเกิดการขยายขนาดออกได้น้อย เป็นผลให้เซลล์โฟมที่ได้มีขนาดเล็กที่สุด และลักษณะเซลล์โฟมที่เกิดขึ้นเป็นแบบรูปทรงหลายเหลี่ยม (Polyhedral) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการคายความร้อนภายในระบบนำไปสู่การเกิดฟองแก๊ส CO_2 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตและน้ำ จากนั้นฟองแก๊ส CO_2 เกิดการกระจายทั้งระบบของของเหลวหนืด ซึ่งเป็น

กระบวนการเกิดนิวคลีโอไอนั้นฟองแก๊สเล็กๆซึ่งเป็นรูปทรงกลม มีแรงดันภายในมากเกิดการขยายขนาดใหญ่ขึ้นเป็นฟองอากาศ และเกิดการแตกออกหรือรวมตัวกับฟองอากาศที่อยู่โดยรอบ [55]



รูป 4.14 ลักษณะเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR สูตรโฟมทางการค้า (PU 3) และโฟมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มี HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน (PUA 1, PUB 1, PUC 1 และ PUD 1)

2.3 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน

ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ข้อมูลการศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนดังตาราง 4.27

จากตาราง 4.27 พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ทุกสูตรมีขนาดเซลล์โฟม ความแข็ง และความทนแรงอัดมากกว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าสูตร PU 3 ในขณะที่ความหนาแน่นไม่แตกต่างกัน โดยมีขนาดเซลล์โฟมอยู่ในช่วง 0.30-0.39 mm ค่าความหนาแน่นในช่วง 41 - 44 kg/m³ ความแข็งในช่วง 44 - 50 shore C และความทนแรงอัดในช่วง 169 - 215 kPa

ในสูตรโฟม PUA 1 และ PUB 1 ซึ่งผสมยาง HLNR 22 และ HLNR 35 มีความหนาแน่น และความแข็งแรงมากกว่าสูตรโฟม PUC 1 และ PUD 1 ที่ผสมยาง HLNR 50 และยาง HLNR 80 และโฟมที่ผสมยาง HLNR 50 และ HLNR 80 พบว่าให้ปฏิกิริยาการเกิดโฟมเกิดเร็วกว่าสูตรที่ผสมยาง HLNR 22 และ

HLNR 35 ทำให้เซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลในตาราง 4.6 ที่พบว่าเมื่อปริมาณ OH ของยาง HLNR มากขึ้นเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้ความหนาแน่นของโฟมลดลง

อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลที่มีปริมาณ OH สูง จะได้ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่มีปริมาณการเชื่อมขวางสูงเหมาะสำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทนที่มีโครงสร้างชิ้นงานแข็งแรงและทนทานมากกว่าพอลิออลที่มีปริมาณไฮดรอกซิลต่ำกว่า [50] เช่นเดียวกันโฟมที่เลือกใช้อย่าง HLNR ที่มีปริมาณ OH มากจะมีปริมาณการเชื่อมขวางที่มากกว่าการเลือกใช้อย่าง HLNR ที่มีปริมาณ OH น้อยกว่า และผลจากจำนวนฟังก์ชันนำลิตีต่อโมลเพิ่มขึ้น ทำให้มีปริมาณการเชื่อมขวางมาก ส่งผลให้มีส่วนแข็ง (Hard segment) ในโครงสร้างมากขึ้น ชิ้นตัวอย่างโฟมพอลิยูรีเทนที่ได้มีความแข็งแรงมากขึ้น [44]

ตาราง 4.27 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ชนิดต่างๆ

สูตรโฟม	จำนวน เซลล์ (cell/cm)	ขนาดเซลล์ (mm)	ความหนา ผนังเซลล์ size (mm)	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ความแข็ง (Shore C)	ความทน แรงอัด (kPa)
PU3	43	0.27±0.06	29±6	43±2	37±1	196±10
PUA1	38	0.30 ±0.09	31±4	44 ±1	50±1	169±4
PUB1	31	0.35 ±0.10	32±6	43 ±1	49±1	190 ±22
PUC1	25	0.36±0.11	32±6	42 ±2	47±1	215 ±20
PUD1	21	0.39±0.11	33±5	41±2	44±2	180±8
Typical rigid PU	-	-	-	35 – 40	37 – 50	144 – 325

จากการศึกษาและทดสอบสมบัติโดยรวมของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วม พบว่าการใช้อย่าง HLNR22, HLNR 35 และยาง HLNR 50 แสดงสมบัติที่เหมาะสมสำหรับพัฒนาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งในระดับอุตสาหกรรมในอนาคต ขณะที่สมบัติต่าง ๆ ของสูตรโฟม PUD 1 มีค่าในช่วงสำหรับผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง แต่พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่และการกระจายขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ

3. ผลของอัตราส่วนร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR

ศึกษาผลของอัตราส่วนร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้อย่าง HLNR 4 ชนิด ดังนี้ HLNR 22, HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 โดยแปรปริมาณอัตราส่วนร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR ดังนี้ 1:0, 0.9:0.1, 0.8:0.2, 0.7:0.3 และ 0.6:0.4 ตามลำดับ เพื่อศึกษาผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR และ

อัตราส่วนร้อยละของหมู่ไฮดรอกซิลในการเตรียมโพลียูรีเทนที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานในการผลิตโพลียูรีเทนแข็ง

3.1 พฤติกรรมการเกิดโฟม

ผลของอัตราส่วนร้อยละหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิอลทาการค้ำและยาง HLNR ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟมพอลียูรีเทนจากพอลิอลทาการค้ำ และยาง HLNR 22 (PUA), HLNR 35 (PUB), HLNR 50 (PUC) และ HLNR 80 (PUD) โดยแปรอัตราส่วนระหว่าง OH ของ Thamol-HL456 ต่อยาง HLNR ดังนี้ 0.9:0.1, 0.8:0.2, 0.7:0.3 และ 0.6:0.4 ตามลำดับ ข้อมูลเวลาการเกิดปฏิกิริยาของโพลียูรีเทน ดังตาราง 4.28

จากตาราง 4.28 ผลของพฤติกรรมการเกิดโฟมพอลียูรีเทนที่เตรียมจากพอลิอลทาการค้ำ และยาง HLNR พบว่าโฟมที่ผสมยาง HLNR กับพอลิอลทาการค้ำทุกสูตรใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าโพลียูรีเทนสูตร PU 3 ซึ่งเตรียมจากพอลิอลทาการค้ำเพียงอย่างเดียว และโฟมที่เตรียมจากพอลิอลรวมโดยใช้สัดส่วน OH ของยาง HLNR เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.4 พบว่าเวลาการเกิดปฏิกิริยาทุกขั้นตอนเพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับการฟุ้งตัว ที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง HLNR ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณเนื้อยางที่เติมลงไปในระบบมีมากขึ้น ส่งผลทำให้ความหนืดของของผสมเพิ่มขึ้น โอกาสที่โมเลกุลชนกันเพื่อเกิดปฏิกิริยามีน้อยลง และอีกประการหนึ่งเป็นผลจากการเพิ่มปริมาณสัดส่วน OH ของยาง HLNR : Thamol-HL456 ซึ่งยาง HLNR ที่เตรียมได้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บนสายโซ่โมเลกุลของซิส 1,4 พอลิไอโซพรีนทั้งชนิดทุติยภูมิและตติยภูมิ (ผลจากการวิเคราะห์โครงสร้างเคมีด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$) ซึ่งคาดว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่ปรากฏบนโครงสร้างมีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับหมู่ NCO น้อยกว่าหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่โมเลกุล ส่งผลทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลง ในขณะที่ร้อยละการฟุ้งตัวของโฟมเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง HLNR อาจเนื่องจากความหนืดของระบบเพิ่มขึ้น และยาง HLNR ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับพอลิอลทาการค้ำ ทำให้ไอโซไซยานาตชอบที่จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำซึ่งเป็นสารฟุ้งทำให้เกิดฟองแก๊สขึ้น และการฟุ้งตัวเกิดได้เร็ว ทำให้ได้เซลล์โฟมขนาดใหญ่ขึ้น

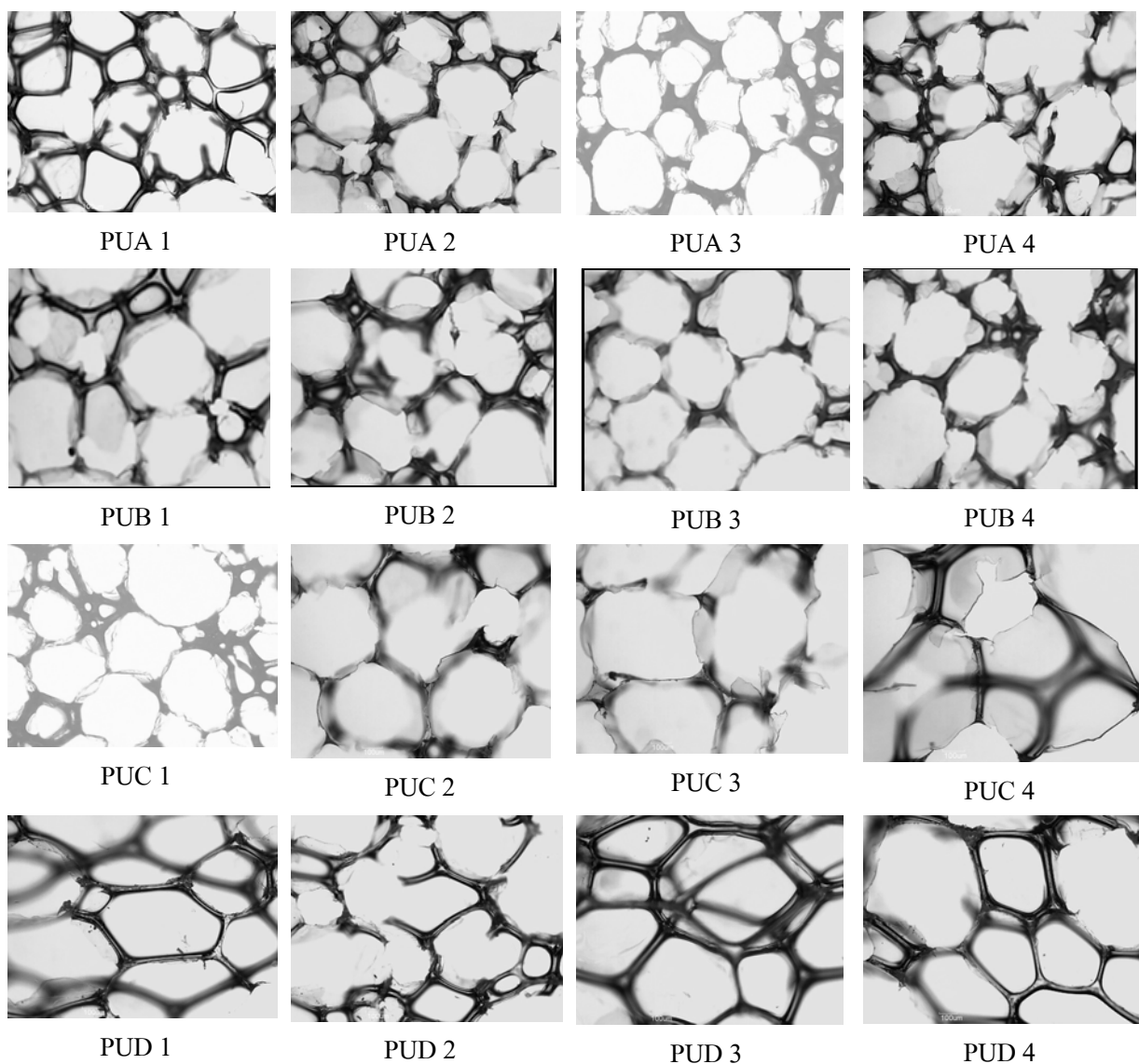
เมื่อเปรียบเทียบพฤติกรรมการเกิดโฟมของยาง HLNR 22, HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 พบว่า ยาง HLNR 80 เกิดปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดซึ่งเป็นผลจากในระบบมีการเติมยาง HLNR 80 ปริมาณน้อยกว่าสูตรโพลียูรีเทนที่ผสมยาง HLNR 22, HLNR 35 และ HLNR 50 ส่งผลทำให้ความหนืดในระบบของสารผสมลดลง ทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยาง HLNR 80 มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลบนโซ่โมเลกุลมากกว่ายาง HLNR 22, HLNR 35 และ HLNR 50 จึงทำให้โพลียูรีเทนสูตร PUD เกิดเร็วกว่าสูตรอื่นๆ (PUA, PUB และ PUC) ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อปฏิกิริยาการเกิดโฟม

ตาราง 4.28 พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และ ยาง HLNR

สูตรโฟม	เวลาการ เกิดครีม (min:sec)	เวลาการเกิด เจล (min:sec)	เวลาการ ฟุ้ง (min:sec)	เวลาการ แห้งผิว (min:sec)	ร้อยละการฟุ้ง สูงสุด (%)
PU 3	0:28	1:20	1:25	1:54	1387
HLNR 22					
PUA 1	0:28	2:27	3:15	5:09	1660
PUA 2	0:30	3:48	4:27	6:19	1617
PUA 3	0:45	4:29	5:07	10:29	1640
PUA 4	0:57	4:47	6:15	14:38	1680
HLNR 35					
PUB 1	0:33	2:45	5:12	6:24	1717
PUB 2	0:35	3:23	5:44	7:15	1717
PUB 3	0:37	3:30	5:54	8:16	1793
PUB 4	0:41	3:39	6:04	9:53	1840
HLNR 50					
PUC 1	0:32	2:39	3:23	5:24	1810
PUC 2	0:31	3:14	4:07	6:23	1873
PUC 3	0:32	3:29	4:39	6:52	1980
PUC 4	0:37	4:00	5:25	8:44	2153
HLNR 80					
PUD 1	0:27	2:21	4:07	5:13	1930
PUD 2	0:27	3:15	4:05	5:33	2006
PUD 3	0:29	3:21	4:15	5:18	2043
PUD 4	0:30	3:28	4:28	7:09	2227
Typical rigid PU	15 – 40 sec	60 – 200 sec	80 – 400 sec	-	-

3.2 สันฐานวิทยาของโพลิเมอร์

ผลของสัดส่วนหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ต่อสันฐานวิทยาของโพลิเมอร์ รูปถ่ายของเซลล์โพลิเมอร์ซึ่งถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ แสดงดังรูป 4.15 ของสูตรโพลิเมอร์ PUA, PUB, PUC และ PUD



หมายเหตุ สูตรโพลิเมอร์ PUA 1 – PUA 4 ใช้ยาง HLNR 22 ที่สัดส่วนหมู่ OH 0.1 - 0.4 โดยโมล
 สูตรโพลิเมอร์ PUB 1 – PUB 4 ใช้ยาง HLNR 35 ที่สัดส่วนหมู่ OH 0.1 - 0.4 โดยโมล
 สูตรโพลิเมอร์ PUC 1 – PUC 4 ใช้ยาง HLNR 50 ที่สัดส่วนหมู่ OH 0.1 - 0.4 โดยโมล
 สูตรโพลิเมอร์ PUD 1 – PUD 4 ใช้ยาง HLNR 80 ที่สัดส่วนหมู่ OH 0.1 - 0.4 โดยโมล

รูป 4.15 สันฐานวิทยาของโพลิเมอร์ที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR

จากรูป 4.15 โฟมที่เตรียมได้จากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR พบว่าสูตรโฟมที่ผสมยาง HLNR มีลักษณะเซลล์โฟมเป็นแบบเซลล์ปิด มีขนาดเซลล์โฟม และความหนาผนังเซลล์โฟมมากกว่าโฟมสูตรที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าเพียงอย่างเดียว (PU 3) อาจเนื่องมาจากความหนืดของระบบเพิ่มขึ้น และยาง HLNR ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับพอลิออลทางการค้า ทำให้ไอโซไซยานาตชอบที่จะเกิดปฏิกิริยากับน้ำซึ่งเป็นสารฟู ทำให้เกิดฟองแก๊สขึ้น และการฟูตัวเกิดได้เร็ว ทำให้ได้เซลล์โฟมขนาดใหญ่ขึ้น

เนื่องจากผลของการเติมยาง HLNR ทำให้ของเหลวผสมในระบบมีความหนืดเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะเซลล์โฟมจากสูตรที่เติมปริมาณสัดส่วนยาง HLNR เพิ่มขึ้น ขณะที่ปริมาณพอลิออลทางการค้าลดลง พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น และการกระจายขนาดเซลล์โฟมเพิ่มขึ้น ดังรูป 4.15 และเมื่อเปรียบเทียบกับสูตรโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 22, HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อพิจารณารูปทรงของเซลล์โฟมของสูตร PUD 1 – PUD 4 มีลักษณะเป็นรูปวงรีมากกว่าทรงกลม

3.3 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน

ผลของสัดส่วนหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR ข้อมูลการทดสอบสมบัติทางกายภาพและเชิงกล แสดงดังตาราง 4.29

ผลจากการศึกษาสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนแสดงดังตาราง 4.29 พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมกับยาง HLNR ทุกสูตรมีขนาดเซลล์โฟมมากกว่าโฟมสูตร PU 3 โดยมีขนาดเซลล์โฟมในช่วง 0.30 - 0.60 mm เมื่อพิจารณาในสูตรโฟมที่ผสมยาง HLNR 22 (PUA 1 – PUA 4) และ HLNR 35 (PUB 1 – PUB 4) พบว่าจำนวนเซลล์โฟมต่อพื้นที่ และขนาดเซลล์โฟมใกล้เคียงกัน และไม่แตกต่างจากสูตร PU 3 และเมื่อปริมาณสัดส่วน OH ของยาง HLNR 50 และ HLNR 80 ต่อ Thamol-HL456 เพิ่มขึ้น พบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้นตามลำดับ ดังสูตรโฟม PUC 1 – PUC 4 และ PUD 1 – PUD 4 ส่งผลต่อจำนวนเซลล์โฟมต่อพื้นที่ซึ่งลดลงอย่างเห็นได้ชัด

เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดของโฟมที่ผสมยาง HLNR กับโฟมสูตรที่ใช้พอลิออลทางการค้า (PU 3) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น โดยความหนาแน่นมีค่าในช่วง 43 - 52 kg/m³ ความแข็งในช่วง 45 - 50 shore C และค่าความทนแรงอัดในช่วง 169 - 318 kPa ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดของโฟมมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณยาง HLNR ที่เพิ่มขึ้น โดยเฉพาะโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมร่วมกับยาง HLNR 22 ที่พบว่ามีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลสูงที่สุด ซึ่งเป็นผลจากเนื้อยางที่เติมลงไปเพิ่มขึ้น ความหนืดในระบบเพิ่ม ทำให้กระบวนการเกิดนิวคลีโอ และการขยายตัวของฟองแก๊ส CO₂ ขณะเดียวกันเมื่อเติมยาง HLNR 22 ในปริมาณสัดส่วนเพิ่มขึ้น ทำให้สมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่เพิ่มขึ้นเป็นผลจากเนื้อยางมากกว่าพฤติกรรมโดยรวมของเซลล์โฟมเป็นผลให้เซลล์โฟมมีขนาดเล็ก และการกระจายตัวของเซลล์โฟมมีความสม่ำเสมอมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบ

กับเกณฑ์ของสมบัติสำหรับอุตสาหกรรมของโพลียูรีเทนชนิดแข็งพบว่าทุกสูตรผ่านเกณฑ์โพลียูรีเทนสำหรับอุตสาหกรรมของโพลียูรีเทนชนิดแข็ง

ตาราง 4.29 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโพลียูรีเทนจากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNK

สูตรโพลียูรีเทน	จำนวนเซลล์ (cell/cm)	ขนาดเซลล์ (mm)	ความหนาผนังเซลล์ (μm)	ความหนาแน่น (kg/m^3)	ความแข็ง (Shore C)	ความทนแรงอัด (kPa)
PU 3	43	0.27 $\pm$ 0.06	29 $\pm$ 6	43 $\pm$ 2	37 $\pm$ 1	196 $\pm$ 10
HLNR 22						
PUA 1	38	0.30 $\pm$ 0.09	31 $\pm$ 4	44 $\pm$ 1	50 $\pm$ 1	169 $\pm$ 4
PUA 2	41	0.28 $\pm$ 0.06	37 $\pm$ 3	50 $\pm$ 2	45 $\pm$ 1	260 $\pm$ 20
PUA 3	30	0.31 $\pm$ 0.08	39 $\pm$ 5	49 $\pm$ 1	46 $\pm$ 1	251 $\pm$ 11
PUA 4	30	0.31 $\pm$ 0.05	39 $\pm$ 8	52 $\pm$ 1	49 $\pm$ 3	318 $\pm$ 30
HLNR 35						
PUB 1	31	0.34 $\pm$ 0.10	32 $\pm$ 6	43 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1	194 $\pm$ 18
PUB 2	32	0.32 $\pm$ 0.07	33 $\pm$ 5	46 $\pm$ 1	48 $\pm$ 1	243 $\pm$ 24
PUB 3	31	0.32 $\pm$ 0.08	36 $\pm$ 7	47 $\pm$ 2	48 $\pm$ 1	228 $\pm$ 8
PUB 4	31	0.32 $\pm$ 0.09	36 $\pm$ 7	46 $\pm$ 2	49 $\pm$ 1	245 $\pm$ 20
HLNR 50						
PUC 1	31	0.36 $\pm$ 0.11	32 $\pm$ 6	42 $\pm$ 1	47 $\pm$ 1	197 $\pm$ 13
PUC 2	29	0.38 $\pm$ 0.08	37 $\pm$ 7	43 $\pm$ 1	49 $\pm$ 1	232 $\pm$ 8
PUC 3	21	0.44 $\pm$ 0.12	36 $\pm$ 6	45 $\pm$ 2	48 $\pm$ 1	200 $\pm$ 19
PUC 4	19	0.47 $\pm$ 0.09	36 $\pm$ 6	47 $\pm$ 2	47 $\pm$ 1	190 $\pm$ 13
HLNR 80						
PUD 1	31	0.39 $\pm$ 0.11	33 $\pm$ 5	41 $\pm$ 2	44 $\pm$ 2	178 $\pm$ 8
PUD 2	27	0.46 $\pm$ 0.13	34 $\pm$ 4	49 $\pm$ 1	43 $\pm$ 3	190 $\pm$ 20
PUD 3	18	0.51 $\pm$ 0.12	35 $\pm$ 6	46 $\pm$ 1	46 $\pm$ 3	190 $\pm$ 24
PUD 4	14	0.60 $\pm$ 0.16	33 $\pm$ 3	49 $\pm$ 1	46 $\pm$ 3	193 $\pm$ 15
Typical rigid PU	-	-	-	35 – 40	37 – 50	144 – 325

เปรียบเทียบโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมกับยาง HLNR35 และ HLNR50 สัดส่วน ต่างๆ พบว่าโฟมที่เตรียมจากการผสมยาง HLNR 35 และ HLNR 50 ที่สัดส่วน OH ของยาง HLNR เพิ่มขึ้นจาก 0.1 เป็น 0.2 พบว่าค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความต้านทานต่อแรงกดเพิ่มขึ้น สอดคล้องกับรูปถ่ายเซลล์โฟม รูป 4.15 ซึ่งมีขนาดเซลล์โฟมไม่แตกต่างกัน และการกระจายขนาดสม่ำเสมอ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อวัดความหนาของผนังเซลล์ พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ทำให้จำนวนเซลล์ต่อหน่วยพื้นที่มีค่าลดลง เป็นผลมาจากความหนืดที่เพิ่มขึ้นจากปริมาณสัดส่วนไฮดรอกซิลของยางที่เพิ่มขึ้น ทำให้แรงดันภายในฟองแก๊ส CO₂ ดันตัวขยายขนาดเซลล์ได้น้อย ส่งผลให้มีผนังเซลล์หนาขึ้น

กรณีที่ผสมยาง HLNR เพิ่มขึ้นมากกว่า 0.2 พบว่า ขนาดของเซลล์โฟมใหญ่ขึ้น และค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความต้านทานต่อแรงกดมีแนวโน้มลดลง ซึ่งเมื่อเติมยาง HLNR ในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ควบคุมขนาดเซลล์โฟมที่เกิดขึ้นได้ยากขึ้น ดังนั้นจากฐานฐานวิทยา สมบัติทางกายภาพ และเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าร่วมกับยาง HLNR สามารถกล่าวได้ว่าโฟมสูตร PUB 2 และ PUC 2 เป็นสูตรที่เหมาะสมที่สุดในการนำไปศึกษาผลของการเติมสารขยายโซ่ แต่ทั้งนี้กรณีโฟมที่เตรียมจากยาง HLNR 80 พบว่าโฟมที่เตรียมได้มีขนาดเซลล์โฟมใหญ่ และผลของการเชื่อมขวางมากทำให้ตัวอย่างโฟมพอลิยูรีเทนมีความแข็งเปราะไม่เหมาะในการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรม และในสูตรโฟมที่ใช้ยาง HLNR 22 ต้องใช้ปริมาณเนื้อยางมากกว่าสูตรโฟมที่ใช้ยาง HLNR 35 และ HLNR 50 ดังนั้นงานในส่วนต่อไปจึงได้ศึกษาการเตรียมโฟมจากยาง HLNR 35 และ HLNR 50

4. ผลของปริมาณสารขยายโซ่

ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากยาง HLNR ผสมกับพอลิออลทางการค้า เพื่อเป็นการใช้พอลิออลธรรมชาติทดแทนการใช้พอลิออลสังเคราะห์บางส่วน โดยเลือกใช้ยาง HLNR 35 และ HLNR 50 ที่สัดส่วนปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออลทางการค้าต่อยาง HLNR เท่ากับ 0.8:0.2 ในการเตรียมโฟม โดยศึกษาผลของสาร 1,4 บิวเทนไดออล (1,4 BD) ซึ่งเป็นขยายสายโซ่โมเลกุล โดยแปรปริมาณที่ 1, 3 และ 5 phg สังเกตพฤติกรรมการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

4.1 พฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

ผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อพฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน เตรียมจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 35 หรือ HLNR 50 โดยแปรปริมาณสารขยายโซ่ 1,4 BD ดังนี้ 1, 3 และ 5 phg ตามลำดับ พฤติกรรมการเกิดโฟม แสดงดังตาราง 4.30

ตาราง 4.30 ผลของปริมาณสารขยายไซ้ต่อพฤติกรรมของโฟมพอลิยูรีเทนจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 35 หรือยาง HLNR 50

สูตรโฟม	เวลาการเกิดครีม (min:sec)	เวลาการเกิดเจล (min:sec)	เวลาการฟุ้ง (min:sec)	เวลาการแห้งผิว (min:sec)	ร้อยละการฟุ้งสูงสุด (%)	ปริมาณการหดตัว (%)
HLNR35						
PUB 2	0:35	3:23	5:44	7:15	1717	0.20
PUB 2-1	0:43	2:36	3:41	4:46	780	0.06
PUB 2-3	0:45	2:32	3:26	4:33	790	0.06
PUB 2-5	0:46	2:29	3:12	4:14	1133	0.10
HLNR50						
PUC 2	0:35	3:23	5:44	7:15	1717	0.20
PUC 2-1	0:43	2:36	3:41	4:46	780	0.06
PUC 2-3	0:45	2:32	3:26	4:33	790	0.06
PUC 2-5	0:46	2:29	3:12	4:14	1133	0.10

หมายเหตุ

PUB 2 = HLNR 35 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 46 : 80 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight

สูตรโฟม PUB 2-1 – PUB 2-5 ใช้ยาง HLNR 35 ที่ปริมาณ 1,4 บิวเทนไดออล 1-5 php

PUC 2 = HLNR 50 : Thamol-HL-456 : p-MDI : DBTDL : Tegoamin อัตราส่วน 32 : 80 : 175 : 0.175 : 0.175 by weight

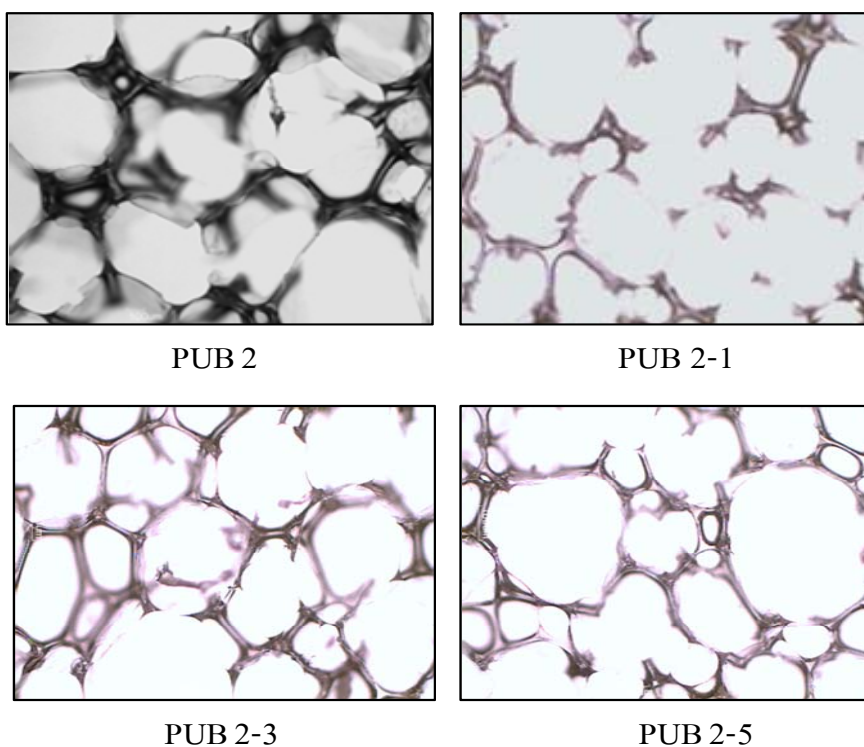
สูตรโฟม PUC 2-1 – PUC 2-5 ใช้ยาง HLNR 50 ที่ปริมาณ 1,4 บิวเทนไดออล 1-5 php

จากตาราง 4.30 ผลของพฤติกรรมการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลผสมโดยแปรปริมาณสารขยายไซ้โมเลกุลชนิด 1,4 BD โดยเปรียบเทียบโฟมสูตร PUB 2 และ PUC 2 กับสูตรที่เดิมสารขยายไซ้ พบว่าเวลาการเกิดครีมเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารขยายไซ้ และเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารขยายไซ้ ในขณะที่เวลาการเกิดเจล การฟุ้งและการแห้งผิว ลดลงตามปริมาณสารขยายไซ้ ซึ่งการฟุ้งของโฟมพบว่าลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเติมสารขยายไซ้เพียง 1 php แต่เมื่อเติมสารขยายไซ้ในปริมาณเพิ่มขึ้นการฟุ้งกลับพบว่าเพิ่มขึ้น ซึ่งคาดว่าสารขยายไซ้ คือ 1,4 บิวเทนไดออล เกิดการแข่งขันกับโมเลกุลของน้ำซึ่งใช้เป็นสารฟูในการเข้าทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานเนต ทำให้ปฏิกิริยาการเกิดฟองแก๊สเกิดได้ช้าลง ในขณะที่เวลาการเกิดเจล การฟุ้ง และการแห้งผิว ที่เพิ่มขึ้น เป็นผลมาจาก 1,4 BD ซึ่งเป็นสารโมเลกุลเล็กทำให้ความหนืด

ของระบบลดลง และการมีหมู่ไฮดรอกซิลชนิดปฐมภูมิจึงทำให้ 1,4 BD มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับ ไอโซไซยานเนต เกิดเป็นโครงสร้างยูรีเทนได้เร็วขึ้น

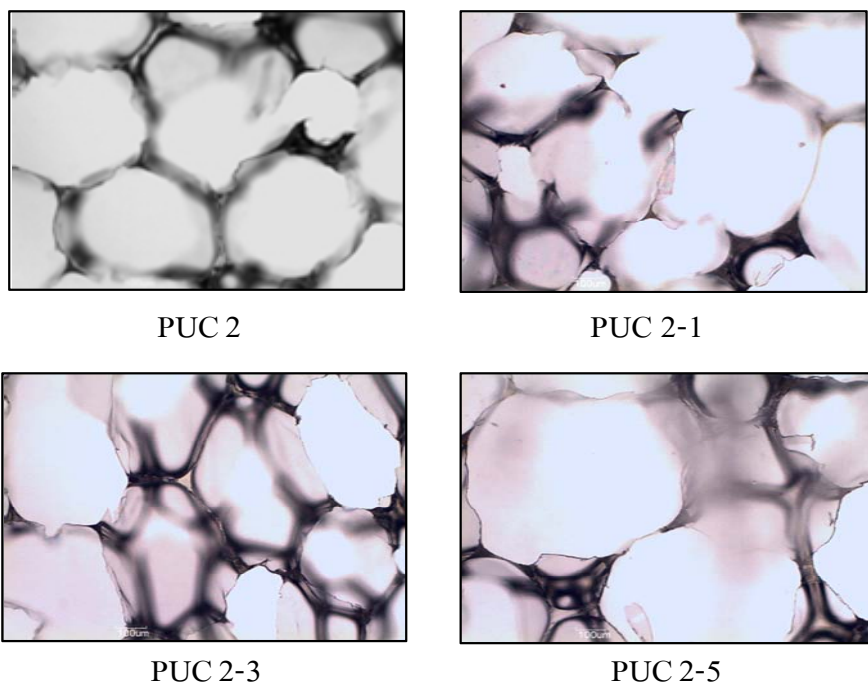
4.2 สัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทน

รูปถ่ายผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อสัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 35 หรือยาง HLNR 50 ด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดสเตอริโอ แสดงดังรูป 4.16 และ 4.17



รูป 4.16 รูปถ่ายเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 35 ที่ปริมาณสาร 1,4 บิวเทนไดออลต่างๆ กัน

จากรูป 4.16 แสดงลักษณะเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 35 (PUB 2) เปรียบเทียบกับเซลล์โฟมที่เติมสารขยายโซ่ในปริมาณ 1, 3 และ 5 phr ดังสูตรโฟม PUB 2-1, PUB 2-3 และ PUB 2-5 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าเซลล์โฟมมีขนาดเล็กลง และมีจำนวนเซลล์ต่อพื้นที่เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณสารขยายสายโซ่ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเติมปริมาณสารขยายโซ่ถึง 5 phr กลับพบว่าเซลล์โฟมมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีการกระจายขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่ได้



รูป 4.17 รูปถ่ายเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 50 ที่ปริมาณสาร 1,4 บิวเทนไดออลต่างๆ กัน

เช่นเดียวกับโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 35 (PUB 2) ลักษณะเซลล์โฟมพอลิยูรีเทนเตรียมจากพอลิออลทางการค้า และยาง HLNR 50 (PUC 2) เปรียบเทียบกับเซลล์โฟมที่เติมสารขยายโซ่ในปริมาณ 1, 3 และ 5 php ดังสูตรโฟม PUC 2-1, PUC 2-3 และ PUC 2-5 (รูป 4.17) จะเห็นว่าเซลล์โฟมมีขนาดเล็กลง และมีจำนวนเซลล์ต่อพื้นที่เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเติมปริมาณสารขยายโซ่ถึง 5 php จะเห็นได้ว่าเซลล์โฟมกลับมีขนาดใหญ่ขึ้น และมีการกระจายขนาดเซลล์โฟมไม่สม่ำเสมอซึ่งส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมได้

4.3 สมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทน

ผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อสมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิออลผสมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR (HLNR 35 และ HLNR 50) โดยแปรปริมาณสารขยายสายโซ่ 1, 3, และ 5 php ตามลำดับ แสดงดังตาราง 4.31

จากตาราง 4.31 พบว่าสารขยายโซ่มีผลทำให้เซลล์โฟมมีขนาดลดลงเพียงเล็กน้อย ในขณะที่ความหนาของผนังเซลล์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าสารขยายโซ่ที่เติมลงไป สามารถทำหน้าที่เป็นพลาสติกไซเซอร์ในระบบของสารผสม ช่วยทำให้ยาง HLNR ละลายเข้ากับพอลิออลทางการค้าได้ดียิ่งขึ้น ส่วนค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัด พบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารขยายโซ่ จากผลการวิจัยสรุปได้ว่าสูตรโฟมที่เติมสารขยายโซ่ปริมาณ 3 php ให้สมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่ดีที่สุด

ตาราง 4.31 ผลของปริมาณสารขยายโซ่ต่อสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโพลียูรีเทน

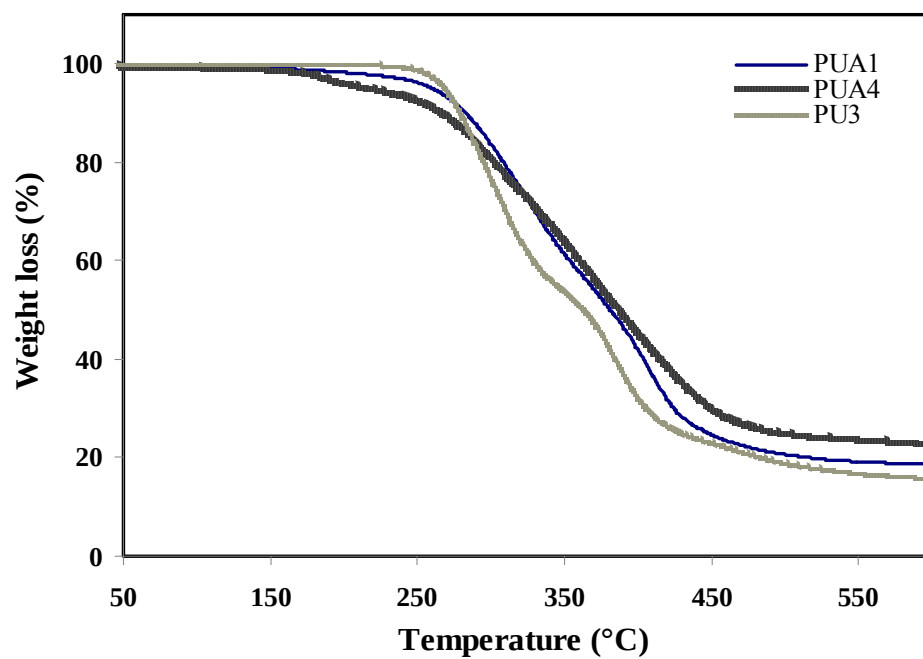
สูตรโพลีเมอร์	จำนวนเซลล์ (cell/cm)	ขนาดเซลล์ (mm)	ความหนา ผนังเซลล์ size (μm)	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ความแข็ง (Shore C)	ความต้านทาน ต่อแรงกด (kPa)
HLNR 35						
PUB 2	31	0.32±0.07	33±5	46±1	48±1	243±24
PUB 2-1	33	0.30±0.09	24±5	55±1	56±1	261±22
PUB 2-3	34	0.30±0.08	22±5	57±1	58±2	268±18
PUB 2-5	31	0.32±0.08	19±3	48±1	56±1	276±18
HLNR 50						
PUC 2	29	0.38±0.08	37±7	40±2	49±1	202±20
PUC 2-1	28	0.40±0.12	29±4	49±5	52±1	196±12
PUC 2-3	32	0.34±0.06	27±3	53±2	55±1	309±14
PUC 2-5	31	0.35±0.04	21±2	51±2	52±1	288±27
Typical rigid PU	-	-	-	35 – 40	37 – 50	144 – 325

5. พฤติกรรมเชิงความร้อนของโพลียูรีเทน

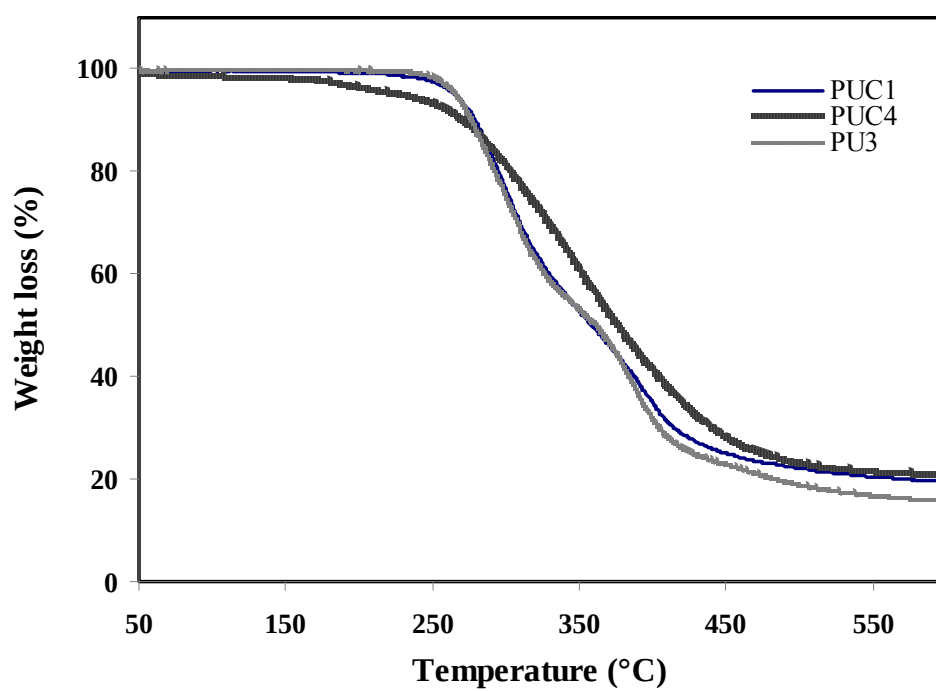
ผลการศึกษาสมบัติการทนต่อความร้อนของโพลียูรีเทนเตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU 3) เปรียบเทียบกับโพลีที่เตรียมจากพอลิออลร่วมระหว่างพอลิออลทางการค้าและยาง HLNR 22 (PUA) และ HLNR 50 (PUC) ได้เทอร์โมแกรมแสดงดังรูป 4.18 และ 4.19 และเมื่อวิเคราะห์อุณหภูมิของการสลายตัวของโพลีได้ข้อมูลดังตาราง 4.32

จากรูป 4.18 และ 4.19 จะเห็นได้ว่าเมื่อให้ความร้อนแก่ตัวอย่างโพลีสูตรต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 600°C มีการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักตัวอย่างเกิดขึ้นผ่าน 2 ขั้น ขั้นที่ 1 ช่วงอุณหภูมิ 260 - 326°C เกิดจากการสลายตัวของโครงสร้างยูรีเทนซึ่งเป็นส่วนที่แข็ง (Hard segment) และขั้นที่ 2 ช่วงอุณหภูมิ 350 - 470°C เกิดจากการสลายตัวของพอลิออลซึ่งเป็นส่วนที่นิ่ม (Soft segment) ในโครงสร้างของโพลียูรีเทน [57]

เมื่อเปรียบเทียบความเสถียรต่อความร้อนของโพลีสูตรที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU 3) กับโพลีที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมกับยาง HLNR (PUA และ PUC) พบว่าโพลีสูตร PUA และ PUC มีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าโพลีสูตร PU 3 โดยจากข้อมูลในตาราง 4.32 จะเห็นได้ว่าโพลีสูตร PUA 4 และ PUC 4 สามารถทนต่อความร้อนได้สูงกว่า PU 3 ประมาณ 20 °C



รูป 4.18 เทอร์โมแกรมของโพลียูรีเทนสูตร PU 3, PUA 1 และ PUA 4



รูป 4.19 เทอร์โมแกรมของโพลียูรีเทนสูตร PU 3, PUC 1 และ PUC 4

ตาราง 4.32 อุณหภูมิสลายตัวของโพลีเมอร์ที่เตรียมจากพอลิเอทิลีนทาร์ทารัต (PU 3) และพอลิเอทิลีนทาร์ทารัตระหว่างพอลิเอทิลีนทาร์ทารัตและยาง HLNR

สูตรโพลีเมอร์	ขั้นที่ 1			ขั้นที่ 2		
	$T_i^1 (^{\circ}\text{C})$	$T_p^1 (^{\circ}\text{C})$	$T_r^1 (^{\circ}\text{C})$	$T_i^2 (^{\circ}\text{C})$	$T_p^2 (^{\circ}\text{C})$	$T_r^2 (^{\circ}\text{C})$
PU 3	263	303	333	358	387	420
PUA 1	258	323	354	348	404	453
PUA 4	261	326	357	364	403	467
PUC 1	275	304	347	346	396	435
PUC 4	272	318	351	368	416	471

หมายเหตุ T_i แทนอุณหภูมิสลายตัวเริ่มต้น

T_p แทนอุณหภูมิสลายตัวสูงสุด และ

T_r แทนอุณหภูมิสลายตัวสุดท้าย

บทที่ 5

บทสรุป

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยเรื่องนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบการใช้ยางธรรมชาติเหลวคัดแปรเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทน 2 ชนิดคือ สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนสำหรับโลหะ และโฟมแข็งพอลิยูรีเทน

สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านการเคลือบผิว ผู้วิจัยสนใจสารตั้งต้นไอโซไซยานาต 2 ตัว คือ สียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง A ซึ่งจะมีส่วนผสมอื่นๆ ร่วม นอกจากไอโซไซยานาตที่สนใจ เช่น เม็ดสี และ ไอโซไซยานาตทางการค้า (MDI) นอกจากนี้ยังสนใจยางคัดแปร 2 ตัว คือ ยางธรรมชาติเหลวคัดแปรไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน 3 ค่า คือ ร้อยละ 35, 50 และ 80 และยางธรรมชาติเหลวกรีฟ-พอลิไซลอกเซน (LENR-g-siloxane) และสนใจสารช่วยผสม (พอลิเอท/พอลิเอท) 2 ตัว คือ สียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระป๋อง B (Polyol B) และพีดีดีแคป (P-ET-PA และ P-T-PA)

จากผลการทดลองพบว่า HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 50 (HLNR 50) เหมาะกับระบบที่ใช้สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง A เป็นสารตั้งต้น ในขณะที่ HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ร้อยละ 35 (HLNR 35) จะเหมาะกับระบบที่ใช้ MDI เป็นสารตั้งต้น

สารเคลือบผิวที่ใช้ MDI (M12, M13, M17, M22 และ M23) ให้สมบัติทางกายภาพ และสมบัติเชิงกลดีกว่าสารเคลือบที่ใช้สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง A (A11, A12) ในทุกด้าน และผ่านตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ยกเว้นค่าความแข็งที่ต่ำกว่าที่กำหนดเล็กน้อย อย่างไรก็ตามการใช้สียพอลิยูรีเทน กระป๋อง A เป็นสารตั้งต้น พบว่าสารเคลือบผิวที่ได้สามารถทนต่อสภาวะกรดที่ pH 2 และ pH 4 สภาวะกลางที่ pH 7 และสภาวะหมอกเกลือได้ดีกว่าการใช้ MDI ในขณะที่สารเคลือบผิวที่เตรียมจาก MDI (M13) พบว่าสามารถทนการทดสอบแบบจุ่ม ในสภาวะเบส ที่ pH 12 ได้ดี

การใช้สารช่วยผสม Polyol (M12) หรือการใช้พีดีดีแคป (M22 และ M23) ร่วมกับ MDI และ HLNR 35 พบว่าให้สารเคลือบผิวที่มีสมบัติเชิงกลไม่ต่างกันมากนัก และผ่านตามมาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ยกเว้นค่าความแข็งที่การใช้พีดีดีแคปเป็นส่วนผสมพบว่าให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่แข็งกว่าเล็กน้อย อย่างไรก็ตามพบว่ามีสูตรที่ให้ค่าความแข็งผ่านตามมาตรฐานอุตสาหกรรมที่กำหนดคือสูตรที่ใช้ MDI : Polyol (B) : HLNR 35 ในอัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 โดยน้ำหนัก (M13) แต่สมบัติด้านการยึดเกาะของฟิล์ม แบบ Cross-cut ไม่ผ่านตามมาตรฐานอุตสาหกรรมที่กำหนด โดยพบการหลุดลอกของสารเคลือบเล็กน้อย (93/100) และเมื่อเปลี่ยนจากการใช้ Polyol (B) เป็น P-ET-PA ในอัตราส่วนผสมเดียวกัน (M20) พบการลดต่ำลงของสมบัติเชิงกลในเกือบทุกด้าน ยกเว้นสมบัติด้านการยึดเกาะที่พบว่าเพิ่มขึ้น (100/100)

การใช้ LENR-g-siloxane (M24, M25) แทน HLNR 35 (M22, M23) ในการผสมร่วมกับ MDI และพีดีดีแคป พบว่าสารเคลือบผิวที่ได้มีสมบัติเชิงกลลดต่ำลง ได้แก่ ค่าความแข็ง ค่าความต้านแรงดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen และความทนต่อสารเคมีในสภาวะเบส อย่างไรก็ตามการมีหมู่ไซลอกเซนในโครงสร้างของ

ยางดัดแปรพบว่าช่วยให้สารเคลือบผิวที่ได้ดีขึ้น และช่วยให้ชิ้นงานที่มี MDI และ เพ็คดัดแปร ชนิด P-T-PA เป็นส่วนประกอบทนต่อสภาวะหมอกเกลือได้ดีขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบค่าความต้านทานของชั้นเคลือบ (R_p) ที่พบว่าสูตรที่ใช้ LENR-g-siloxane (M25) มีค่า R_p สูงกว่าสูตรที่ใช้ HLNR (M23) หรือหมายถึงการมีค่าความต้านทานของชั้นเคลือบที่ดีกว่า

สรุปสูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานเป็นสารเคลือบผิวดังนี้

1. สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานทั่วไป ชิ้นงานมีสมบัติผ่านค่ามาตรฐานการทดสอบสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ยกเว้นความแข็งที่ต่ำกว่าเล็กน้อย คือสูตร

M22 = MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

M23 = MDI : P-T-PA : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

2. สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะที่มีไอน้ำเกลือ คือสูตร

A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight

A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1 by weight

M25 = MDI : P-T-PA : LENR-g-siloxane อัตราส่วน 0.75 : 0.25 : 1 by weight

3. สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะกรด (pH 2 – pH 4) (ทำการทดสอบโดยการจุ่มแช่ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เป็นเวลา 5 เดือน) คือสูตร

A11 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75 by weight

A12 = Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1 by weight

4. สูตรที่เหมาะสมกับการใช้งานในสภาวะเบส (pH 10 – pH 12) (ทำการทดสอบโดยการจุ่มแช่ในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นเวลา 5 เดือน) คือสูตร

M13 = MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight

สำหรับการประยุกต์ใช้งานด้านโฟมแข็งพอลิยูรีเทนผู้วิจัยสนใจสารตั้งต้นไอโซไซยานเนตทางการค้าสำหรับอุตสาหกรรมโฟม (P-MDI) ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติเหลวดัดแปรไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน 4 ค่า คือ ร้อยละ 22, 35, 50 และ 80 นอกจากนี้ยังสนใจสารช่วยผสม/สารขยายสายโซ่ 2 ตัว คือน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิเอทเธอร์ และ 1,4 บิวเทนไดออล เปรียบเทียบกับโฟมที่เตรียมจาก P-MDI และพอลิเอทเธอร์ทางการค้าที่ใช้สำหรับการผลิตโฟมแข็งพอลิยูรีเทน (Thamol-HL-456)

จากผลการทดลองพบว่าโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล แตกต่างกัน 3 ค่า ดังนี้ยาง HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 ร่วมกับน้ำมันปาล์มดัดแปรพอลิเอทเธอร์ โดยศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อพฤติกรรมการเกิดโฟม พบว่าโฟมสูตรที่ใช้

ตัวเร่งกลุ่มออร์แกโนทิน (PUR1) เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าโฟมสูตร PUR3 ซึ่งใช้ตัวเร่งกลุ่มเอมีน และ PUR2 ซึ่งเป็นใช้ตัวเร่งร่วมระหว่างกลุ่มออร์แกโนทินและกลุ่มเอมีน

การใช้ดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต์ที่ 100, 110 และ 120 พบว่า เวลาในการเกิดครีมี การเกิดเจล การฟุ้ง และการแห้งผิวของโฟมเพิ่มขึ้นตามดัชนีบ่งชี้ไอโซไซยานต์ และ HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน เมื่อนำน้ำมันปาล์มดัดแปรในปริมาณเท่ากัน (PUR1, PUR6 และ PUR7) พบว่าเวลาการเกิดครีมี การเกิดเจล และการฟุ้งตัวของโฟมลดลงตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยาง HLNR ที่เพิ่มขึ้น แต่ความหนาแน่นและความแข็งมีค่าลดลงลง

การผสมพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณร้อยละหมู่ไฮดรอกซิล 22, 35, 50 และ 80 (PUA1, PUB1, PUC1 และ PUD1) พบว่าใช้เวลาในการเกิดครีมี การฟุ้ง และการเจล มากกว่าโฟมที่เตรียมจากเฉพาะพอลิออลทางการค้า (PU3) โดยโฟมพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีขนาดเซลล์โฟม ความแข็ง และความทนแรงอัดมากกว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้า (PU3) ในขณะที่มีค่าความหนาแน่นไม่แตกต่างกัน นอกจากนั้นยังพบว่าโฟมสูตร PUB1 และ PUC1 ใช้เวลาในการเกิดโฟมใกล้เคียงกับโฟมสูตรที่ใช้สำหรับอุตสาหกรรมมากที่สุด

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของโฟมที่เตรียมจากการผสมยาง HLNR22, HLNR35 HLNR50 และ HLNR80 ที่สัดส่วน OH ของยาง HLNR ในช่วง 0.1 - 0.4 พบว่าค่าความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดเพิ่มขึ้นตามปริมาณสัดส่วนหมู่ OH โดยมีค่าความหนาแน่นในช่วง 43 - 52 kg/m³ ความแข็งในช่วง 45 - 50 shore C และความต้านทานต่อแรงกดในช่วง 169 - 318 kPa โดยเฉพาะโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าผสมร่วมกับยาง HLNR22 และ HLNR35 มีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลที่เหมาะสม และเมื่อเปรียบเทียบกับเกณฑ์ของการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งทางอุตสาหกรรมพบว่าทุกสูตรผ่านเกณฑ์ที่กำหนด

ศึกษาปริมาณสารขยายไซ (1,4 บิวเทนไดออล) ในการผสมร่วมกับพอลิออลทางการค้า (Thamol-HL-456) ยาง HLNR 35 และ HLNR 50 และ P-MDI โดยแปรปริมาณ 1,4 บิวเทนไดออล ดังนี้ 1, 3, และ 5 php ตามลำดับ พบว่าเวลาการเกิดครีมีเพิ่มขึ้น ขณะที่เวลาการเกิดเจล การฟุ้ง และการแห้งผิว ลดลงตามปริมาณสารขยายไซ ในขณะที่ความหนาแน่น ความแข็ง และความทนแรงอัดพบว่ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณสารขยายไซ โดยสูตรโฟมที่เติมสารขยายไซปริมาณ 3 php ให้เวลาในการเกิดโฟม สมบัติทางกายภาพและเชิงกลเหมาะสมที่สุด

สรุปสูตรที่เหมาะสมกับการพัฒนาเป็นโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งดังนี้

PUB 2	=	HLNR 35 : Thamol-HL-456 : MDI	อัตราส่วน 46 : 80 : 175	by weight
PUC 2	=	HLNR 50 : Thamol-HL-456 : MDI	อัตราส่วน 32 : 80 : 175	by weight
PUB 2-3	=	HLNR 35 : Thamol-HL-456 : MDI : 1,4 BD	อัตราส่วน 46 : 80 : 175 : 3	by weight
PUC 2-3	=	HLNR 50 : Thamol-HL-456 : MDI : 1,4 BD	อัตราส่วน 32 : 80 : 175 : 3	by weight

5.2 ข้อเสนอแนะในการนำไปใช้ประโยชน์

ต้นทุนการผลิตสารพอลิเอทิลีนในงานวิจัยนี้ค่อนข้างสูง เนื่องจากการเตรียมทั้งหมดใช้สารเกรดความบริสุทธิ์สูง (AR grade) ซึ่งต้นทุนที่สูงนั้นมาจากสารเคมีเพียง 2-3 ตัว ซึ่งหากผู้ประกอบการสนใจ และสามารถหาสารเคมีได้ในราคาที่ถูกลง ซึ่งอาจเป็นสารเคมีเกรดทางการค้า งานวิจัยนี้ก็จะน่าสนใจเป็นอย่างมาก เพราะสารพอลิเอทิลีนทั้งหมดในงานวิจัยนี้ สามารถใช้ร่วมกันหรือแยกกันก็ได้ ทั้งยังสามารถใช้ได้หลากหลายผลิตภัณฑ์ ทั้งสารเคลือบผิว โฟม สารยึดติด และสารเชื่อมประสาน โดยทั้งหมดให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพสูงเป็นไปตาม/สูงกว่า มาตรฐานที่กำหนดของแต่ละการใช้งาน ดังนั้นหากผู้ประกอบการใดสนใจผลิตสารพอลิเอทิลีนในงานวิจัยนี้ ไม่ว่าจะเป็น ขางเหลวคัดแปรพอลิเอทิลีน เฟ็ดคัดแปรพอลิเอทิลีน น้ำมันคัดแปรพอลิเอทิลีน หรือพอลิไซลอคเซน-กราฟ-ยางธรรมชาติ ก็จะสามารถเสนอขายได้กับหลายอุตสาหกรรม โดยสารทั้งหมดทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น Green product

บรรณานุกรม

1. Freedonia Group. (2006). **Polyurethane resin demand to reach 7.6 billion pounds in 2009**. Retrieved 3 April 2009 from http://www.redorbit.com/news/science/475197/polyurethane_resin_demand_to_reach_76_billion_pounds_in_2009/.
2. Bayer MaterialScience. (2005). **Tomorrow, today will be yesterday. High-tech thermoplastic Polyurethanes set trends**. Retrieved 3 April 2009 from http://www.guardian-tactile.com/PDF/Desmopan_Brochure.pdf.
3. European Diisocyanate and Polyol Producers Association. (2003) **Industry data socio-economic Information on the European polyurethanes industry**. Retrieved 4 May 2009 from <http://www.isopa.org/isopa/uploads/Documents/documents/Soc-Econ%20Final%202006-10-2003.pdf>.
4. J.T.H. Pearce. (2543). การกีดกร่อนของโลหะ. ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ.
5. H. M. Nor and J. R. Ebdon. (1998). Telechelic Liquid Natural Rubber: A Review. **Prog. Polym. Sci.**, 23, 143-177.
6. P. Phinyocheep, C. W. Phetphaisit, D. Derouet, I. Campistron and J. C. Brosse. (2005). Chemical Degradation of Epoxidized Natural Rubber Using Periodic Acid: Preparation of Epoxidized Liquid Natural Rubber. **J. Appl. Polym. Sci.**, 95, 6-15.
7. ช.วยากรณ์ เพ็ชฌัญไพศิษฐ์ อรณี ต๊ะวิชัย และปราณี ภิญโญชีพ. (2550). การเตรียมยางธรรมชาติเหลวให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยการใชไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์. **วารสารวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยนเรศวร**, 3(2), 137-148.
8. P. Phinyocheep and C. W. Phetphaisit. (2008). ω -Carboxyl Funcyionalization of Liqud Natural Rubber and its application. **Research on NR**, 3, 145-153.
9. W. Klinklai, S. Kawahara, T. Mizumo, M. Yoshizawa, T. Tangpakdee and Y. Isono. (2003). Depolymerization and ionic conductivity of enzymatically deproteinized natural rubber having epoxy group. **European Polymer Journal**, 39, 1707-1712.
10. ศรีนทิพย์ พิบูลย์ศิลป์. (2553). การสังเคราะห์โพลีพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีน้ำมันปาล์ม, พอลิ (แอลแลคไทด์) และแป้งมันสำปะหลังเป็นส่วนประกอบ. งานวิจัย วศ.บ., มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ.
11. เอก อัครกัญจนสุภา. (2540). การเตรียมอีลาสโตเมอร์พอลิยูรีเทนด้วยสารเชื่อมขวางจากเอมีนและอิพอกไซด์. วิทยานิพนธ์ วท.ม., จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, กรุงเทพฯ.

12. ศิริลักษณ์ นิวิฐจรรยงค์. (2533). การเตรียมพอลิยูรีเทนจากน้ำมันที่สกัดได้จากเปลือกเมล็ดมะม่วงหิมพานต์. งานวิจัย วท.บ., สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, ปราจีนบุรี.
13. G. Maier, V. Knopfova, B. Voit, P. Huu Ly, B. T. Dung and D. B. Thanh. (2004). Synthesis and Characterization of Segmented BlockCopolymers Based on Hydroxyl-Terminated Liquid Natural Rubber and a,o-Diisocyanato Telechelics. **Macromol. Mater. Eng.**, 289, 927–932.
14. ดิยพร ชูโถม ธนุวรรณ ตันตรีบุรณ์ มณีกานต์ นະນิต เสงวลักษณ์ คิตกสิริพานิช และอนันตญา ณ ตะกั่วทุ่ง. (2011). กาวและสารเคลือบผิว. สืบค้นเมื่อ 18 มีนาคม 2555, จาก http://www.slideshare.net/pack_agro_33/pptx-8720447
15. ข.วยากรณ์ เพ็ชญไพศิษฐ์ และสุพรรณิ ขันทะเลสน. (2553) สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนจากพอลิไซลอคเซน-กราฟ-ยางธรรมชาติเหลวคัดแปร. วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร, 6(2), 230-244.
16. A. Torlakoglu and G. Guclu. (2009). Alkyd-amino resins based on waste PET for coating applications. **Waste Management**, 29, 350–354.
17. นฤมล เครื่องอานุกูล เชิดชัย ละอองทิพรส นฤมล ธนานุสนธิ์ และสุรกิจ ท้วมเพิ่มทรัพย์. (2545). อัลคิเดรซินที่ดัดแปรด้วยน้ำมันที่สกัดจากพืชน้ำมัน. วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์, 1(1), 38-47.
18. ชีรสุดา ประเสริฐ สมกิต ศรีสุวรรณ และนุชจิร สุโกโส. (2552). สีเคลือบกับสนิมใต้ท้องรถยนต์จากยางธรรมชาติ. วิจัยยางพารา, 4, 72-83.
19. ข.วยากรณ์ เพ็ชญไพศิษฐ์, อรพินท์ นักรจารย์ และ พลพัฒน์ รวมเจริญ. (2552). กาวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลวคัดแปรพอลิออก. วารสารวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร, 6(1), 74-88.
20. R. Herrington, R. Broos and P. Knaub (2004) Flexible polyurethane foams (Chap 4). Polymeric Foams and Foam Technology. D. Klempner, V. Sendijarevic and R.M. Aseeva (ed.) Hanser Publishers, 55-73.
21. G. Woods. (1982). Flexible polyurethane foams chemistry and technology. Applied Science Publishers. London and New Jersey.
22. D.K. Chattopadhyay and K.V.S.N. Raju. (2007). Structure engineering of polyurethane coating for high performance application. **Prog. Polym. Sci.**, 32, 352-418.
23. C.S. Lee, T.L. Ooi, C.H. Chuah and S. Ahmad. (2003). Synthesis of palm oil-based diethanolamides. **J. Amer. Oil Chem. Soci.**, 84(1), 945-952.
24. I. Javni, W. Zhang and Z.S. Petrovic. (2003). Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. **J. Appl. Polym. Sci.**, 88, 2912-2916.

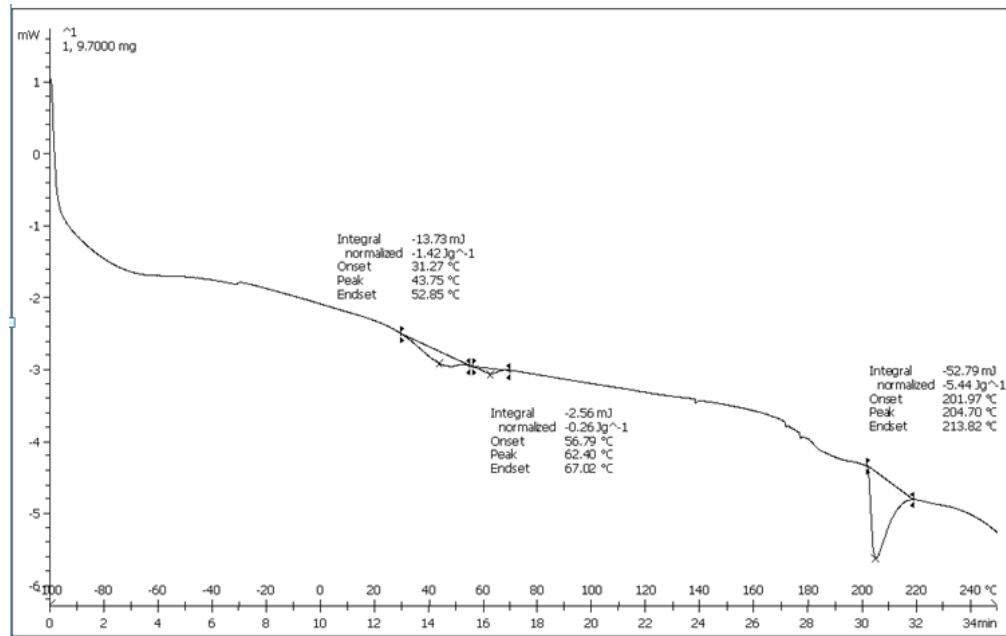
25. C.S. Lee, T.L. Ooi, C. H. Chuah and S. Ahmad. (2007). Rigid polyurethane foam production from palm oil-based epoxidized diethanolamides. **J. Amer. Oil Chem. Soc.**, 84(1), 1161-1167.
26. A. Campanella, L. M. Bonnaillie and R. P. Wool. (2009). Polyurethane foams from soyoil-based polyols. **J. Appl. Polym. Sci.**, 112(1), 2567-2578.
27. J. Wu, Y. Wang, Y. Wan, H. Lei, F. Yu, Y. Liu, P. Chen, L. Yang and R. Roger. (2009). Processing and properties of rigid polyurethane foams based on bio-oils from microwave-assisted pyrolysis of corn stover. **Int. J. Agric & Biol. Eng.**, 2(1), 40-50.
28. Woods, G. 1987. The ICI polyurethanes book. Wiley-Interscience, New York, 330.
29. W.F. Gum, W. Riese and H. Ulrich. (1992). Reaction polymer polyurethane, epoxy, unsaturated poltester, phenolics, special monomers and additive. Hanser ; New York : Oxford University.
30. Z. Petrovic. (2008). Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer review**, 48, 109-155.
31. M. Szycher. (1999). Handbook of polyurethane. Library of Congress Cataloging in Publication Data.
32. E.M. Rogers and E.T. Long. (2003). Synthetic methods in step-growth polymers. Published by John Wiley & Sons. Inc., Hoboken , New Jersey. Published simultaneously in Canada.
33. J. John, M. Bhattacharya, and R. Turner. (2002). Characterization of polyurethane foam from soybean oil. **J. Appl. Polym. Sci.**, 86(1), 3097-3107.
34. S. Chuayjuljit, T. Sangpakdee and O. Saravari. (2007). Processing and properties of palm oil-based rigid polyurethane foam. **J. Met. Mat. Min.**, 17(1), 17-23.
35. L. Xiaobin, C. Hongbin and Z. Yi. (2006). Structures and physical properties of rigid polyurethane foams with water as the sole blowing agent. **Sci. China Series B: Chem.**, 49(4), 363-370.
36. L. Xiaobin, C. Hongbin and Z. Yi. (2008). Properties of water blown rigid polyurethane foams with different functionality. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 23, 125 - 129.
37. N.Z.K. Shaari, O.T. Lye and S. Ahmad. (2004). Effect of triethanolamide on the properties of palm-based flexible polyurethane foam. **J. Oil Palm res**, 16(1), 66-71.
38. E. Triwulandary, H. Prihastuti, A. Haryono and E. Susilo. (2007). Synthesis and structure properties of rigid polyurethane foam from palm oil polyol. **Res. Indo. J. Mat. Sci.**, 31-36.
39. H. Lim, S.H. Kim and B.K. Kim. (2008). Effect of silicone surfactant in rigid polyurethane foams. **Polym. Let.**, 2(3), 194-200.
40. D.R. Burfield, K.L. Lim and K.S. Law. (1984). Epoxidation of natural rubber lattices: method of preparation and properties of modified rubber. **J. of Appl. Polym. Sci.**, 29, 1661-1673.

41. J. Samran, P. Phinyocheep, P. Daniel and S. Kittipoom. (2004). Hydrogenation of unsaturated rubbers using diimide as a reducing agent. **J. Appl. Polym. Sci.**, 95, 16-27.
42. T. Ravindran, M.R.G. Narya and J.D. Francis. (1986). A novel method for the preparation of hydroxyl terminated liquid natural rubber. **Makromol. Chem., Rapid Commun.**, 7(3), 159-163.
43. ไพโรจน์ กลิ่นพิทักษ์ และ กิตติยากร เตยแก้ว. (2552). ยางโปรตีนดำเหลวที่มีหมู่หลายไฮดรอกซิลจากการตัดสลายน้ำยางโปรตีนดำและการประยุกต์ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน. **วิจัยทางพาราครั้งที่ 4 โครงการวิจัยแห่งชาติ: ยางพารา ฝ่ายุคอุตสาหกรรม.**
44. A. Saetung, A. Rungvichawiwat, I. Campistron, P. Klinpitaksa, A. Laguerre, P. Phinyocheep and J.F. Pilard. (2010). Controlled degradation of natural rubber and modification of the obtained telechelic oligoisoprene: preliminary study of their potential as polyurethane foam preccusers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 117, 1279-1289
45. T. Ravindran, M.R.G. Narya and J.D. Francis. (1988). Production of hydroxyl-terminated liquid natural rubber-mechanism of photochemical depolymerization and hydroxylation. **J. Appl. Polym. Sci.**, 35(5), 1227-1239.
46. H.M. Nor and J.R. Ebdon. (1998). Telechelic liquid natural rubber a review. **Prog. Polym. Sci.**, 23, 143-177
47. C.W. Phetphaisit and P. Phinyocheep. (2003). Kinetics and Parameters Affecting Degradation of Purified Natural Rubber. **J. Apply. Polym. Sci.**, 90, 3546-3555 (2003).
48. A. Saetung, A. Rungvichawiwat, I. Campistron, P. Klinpitaksa, A. Laguerre, P. Phinyocheep, O. Doutres and J.F. Pilard. (2010). Preparation and physic-mechanical, thermal and acoustic properties of flexible polyurethane foams based on the hydroxytelechelic oligoisoprene natural rubber. **J. Appl. Polym. Sci.**, 117, 828-837.
49. R.P. Wool and X.S. Sun. (2005). Bio-base polymers and composite. British Library Cataloging in Publication Data.
50. ช.วยากรณ์ เพ็ชฌุไพพิชญ์. (2552). นวัตกรรมใหม่ที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมของน้ำมันธรรมชาติดัดแปรพอลิออลสำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทนชีวภาพ. **วารสารมหาวิทยาลัยทักษิณ**. 12(2), 92-100.
51. K.S. Chain and L.H. Gun. (1998). Development of a polyurethane foam from palm oil. **J. Appl. Polym. Sci.**, 68(3), 509-515.
52. S.R. Taylor. (1989). Assessing the Moisture Barrier Properties of Polymeric Coatings Using Electrical and Electrochemical Methods. **IEEE Transactions on Electrical Insulation**. 24, 787-805.
53. K. Ashida. (2007). Polyurethane and related foams: Chemistry and technology. Taylor & Francis, 24-33.

54. A. Limsirinawa and N. Chantarasiri. (2012). Preparation of rigid polyurethane foams using catalysts prepared from metal acetylacetonates and tetraethylenetamine. Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2012). 11-13 January 2012, 1439-1442.
55. S.H. Kim and B.K. Kim. (2008). Effect of isocyanate index on the properties of rigid polyurethane foams blown by HFC 365mfc. **Macromol. Res.**, 16(5), 467-472.
56. A. Guo, I. Javni and Z. Petrovic. (2000). Rigid polyurethane foams based on soybean oil. **J. Appl. Polym. Sci.**, 77, 467-473.
57. N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard, C. Bunel, J.P. Couvercelle and C. Gondard (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(18), 6869-6877.

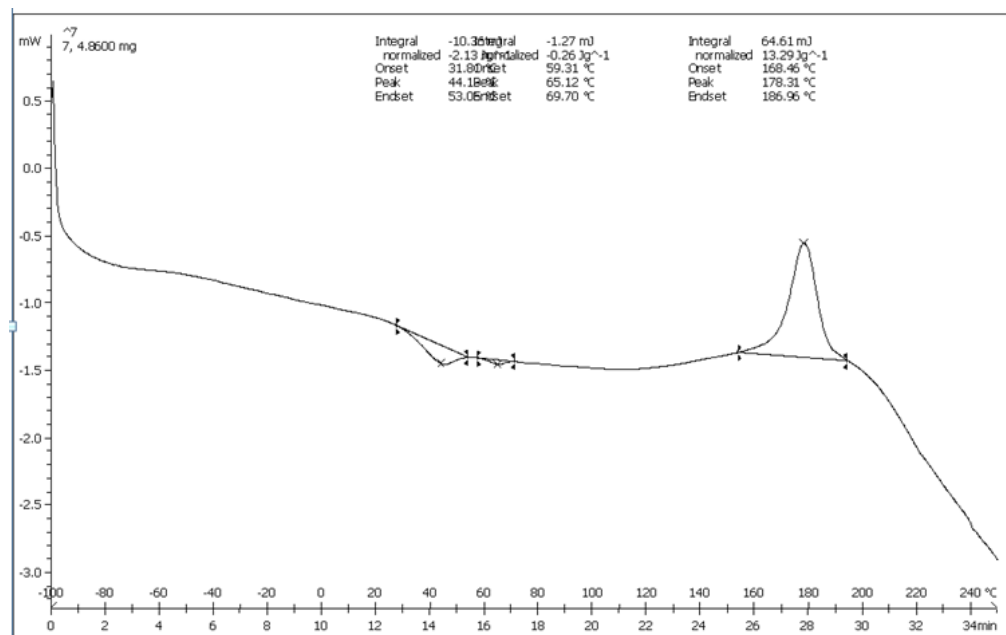
ภาคผนวก ก DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน และพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ภาคผนวก ก 1 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนทางการค้า ชนิด 2 กระป๋องสูตร A1 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) เป็น 10 : 2)

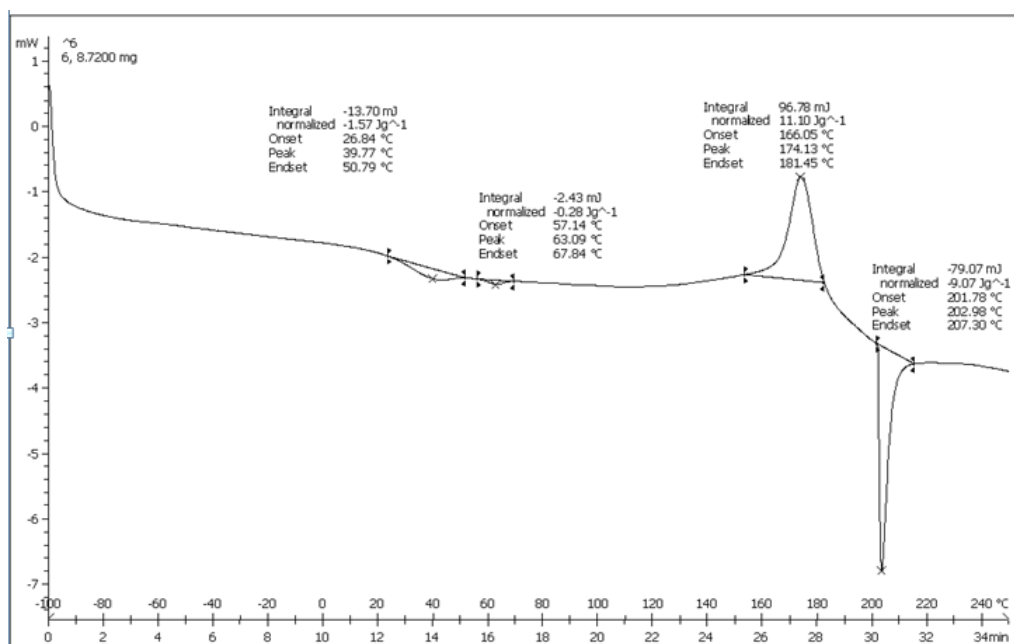


ภาคผนวก ก 2 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว

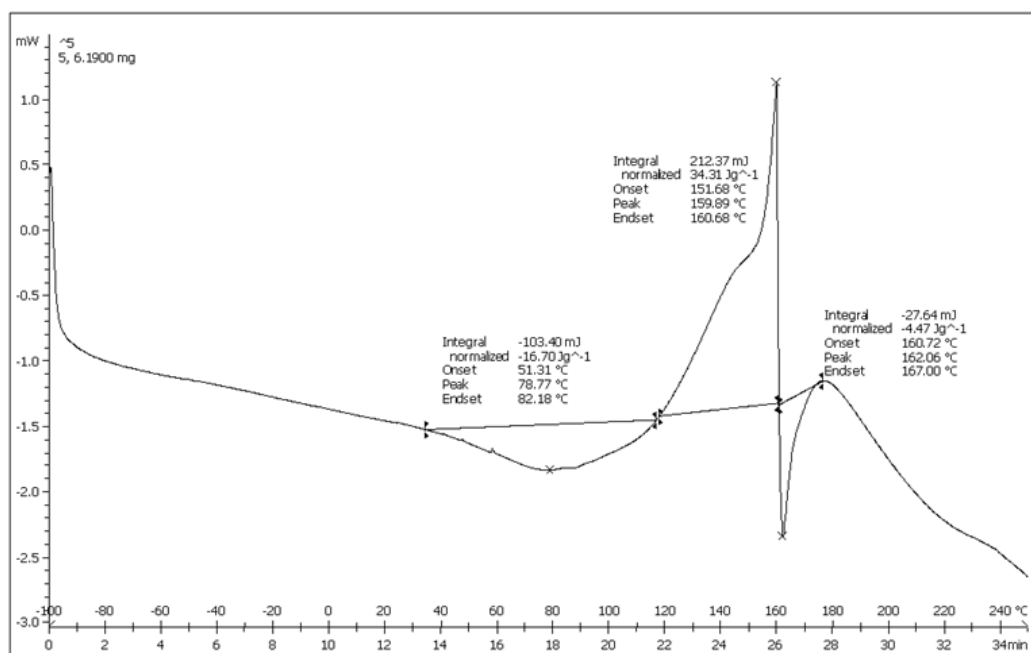
คัดแปร และสีทางการค้า สูตร A11 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 0.75)



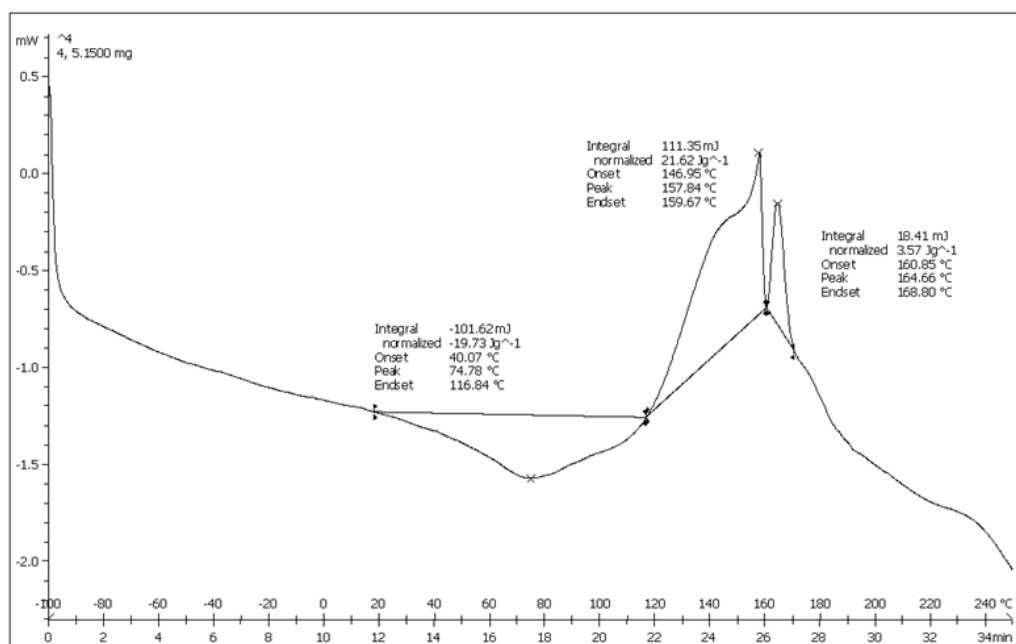
ภาคผนวก ก 3 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปร และสีทางการค้า สูตร A12 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ Isocyanate (A) : Polyol (B) : HLNR 50
 อัตราส่วน 10 : 1.5 : 1)



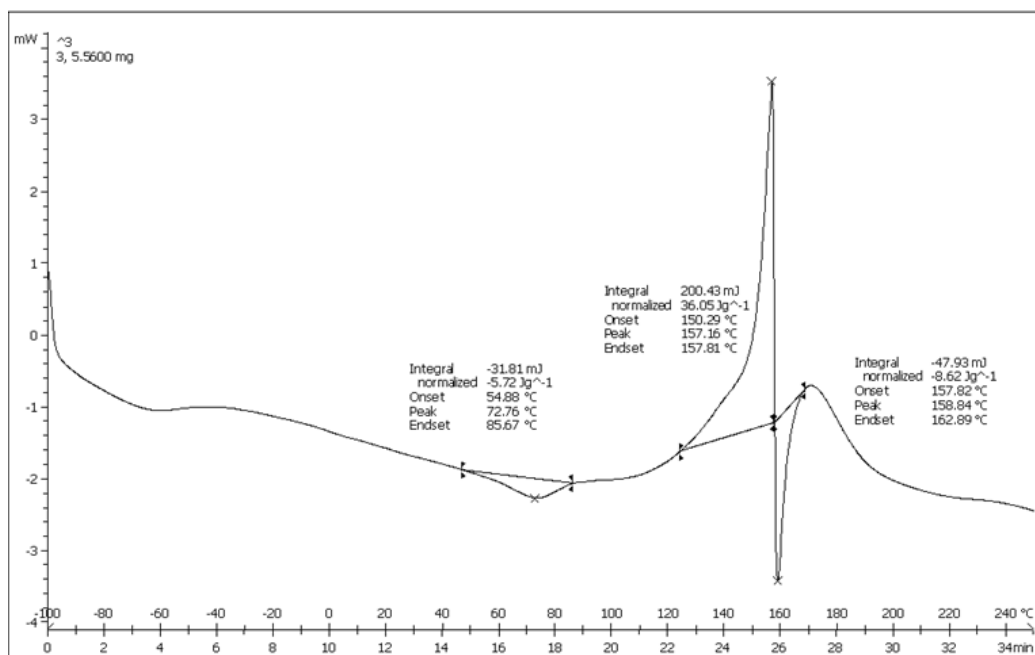
ภาคผนวก ก 4 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปร และ MDI สูตร M13 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน
 0.75 : 0.5 : 0.75)



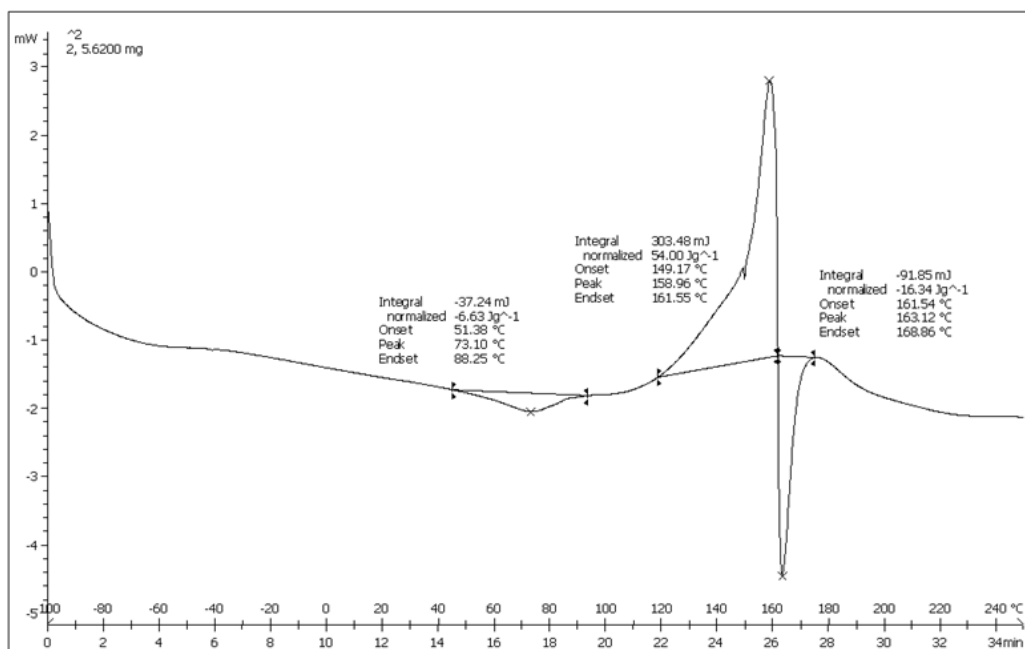
ภาคผนวก ก 5 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปร และ MDI สูตร M17 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : Polyol (B) : HLNR 35 อัตราส่วน
 0.75 : 0.75 : 0.75)



ภาคผนวก ก 6 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปร และ MDI สูตร M22 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-ET-PA : HLNR 35 อัตราส่วน
 0.75 : 0.25 : 1)



ภาคผนวก ก 7 DSC เทอร์โมแกรม ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์จากยางธรรมชาติเหลว
 คัดแปร และ MDI สูตร M23 (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ MDI : P-T-PA : HLNR 35 อัตราส่วน
 0.75 : 0.25 : 1)



ตอบข้อคิดเห็นของผู้ทรงคุณวุฒิต่อร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการ
“การพัฒนาและการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติคัดแปรเพื่อการผลิตพอลิยูรีเทน: สารเคลือบผิวและโฟม” สัญญาเลขที่
RDG5450001

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
<u>ความเห็นด้านการพิมพ์ (Editorial)</u> 1. ขอให้ตรวจสอบคำผิด และเพิ่มเติมสารบัญ สารบัญตาราง และสารบัญรูป 2. หน้า 47 ตารางที่ 2.4 การระบุค่าสมบัติต่างๆที่ แสดงในตารางนั้น นักวิจัยอ้างอิงมาจากที่ใดโปรด ระบุ, ค่า compressive strength ใช้หน่วย psi แต่เหตุ ใดผลการทดลองหัวข้อ 4.2 ใช้หน่วย kPa ควรปรับ ให้สอดคล้องกัน 3. ควรระมัดระวังเรื่องการใช้หน่วย ซึ่งควรให้เป็น ระบบเดียวกันตลอด ถ้าใช้ภาษาไทยก็ควรใช้ ภาษาไทยตลอดทั้งเล่มรายงาน เช่น หน้า 56 คำว่า เซนติเมตร ไม่จำเป็นต้องวงเล็บ (cm) ถ้าจะวงเล็บ ควรใช้ภาษาไทยจะเหมาะสมกว่า 4. หน้า 102 รูป 4.12 ที่แสดง DSC Thermogram ของ M13 ขอให้นักวิจัยทบทวนการวิเคราะห์ผลใหม่ โดยเฉพาะการลากเส้น base line เพื่อคำนวณค่าความ ร้อน และควรทำการทดสอบซ้ำ เพื่อความน่าจะเป็น ของ Thermogram ที่ถูกต้อง พร้อมทั้งทำการทดสอบ ในตัวอย่างอื่นในชุดของสูตร M ด้วย 5. การทดลองในส่วนของ PU foam นั้น เพื่อให้เข้าใจ ง่าย หน้าที่ 104 ควรระบุสูตรที่ใช้ในการทดลองแต่ละ ตอน (ตอนที่ 1-4) แยกจากกัน แทนที่จะใช้ตาราง 3.3 เพียงอย่างเดียว ซึ่งเข้าใจยากว่าหมายถึงการ ทดลองในส่วนใดบ้าง หรือระบุสูตร PU ไว้ในแต่ละ ตอนด้วย 6. ตาราง 4.26-4.29 ค่า Industrial standard อ้างอิงมา	1. ตรวจสอบและเพิ่มเติมแล้วค่ะ 2. ได้ปรับค่า compressive strength ใช้หน่วย psi ในหน้า 47 ตารางที่ 2.4 ให้สอดคล้องกับผลการทดลองหัวข้อ 4.2 ที่ใช้หน่วย kPa แล้ว 3. แก้ไขแล้วค่ะ 4. เพิ่มเติมข้อมูลแล้วค่ะ (หน้า 102 และ ภาคผนวก ก) 5. ได้ดำเนินการปรับปรุงตามข้อเสนอแนะแล้ว จากสูตรของการทดลอง ในส่วนของ PU foam นั้น หน้าที่ 106 ได้ระบุสูตรที่ใช้ในการทดลองแต่ละ ตอน (ตอนที่ 1-4) แยกจากกัน 6. ค่า Industrial standard อ้างอิงมาจากข้อมูลของบริษัทบางกอกโฟม จำกัด สำหรับกระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ได้เพิ่มเติมค่า เวลาของการเกิดโฟม และความแข็งโดยระบุเป็นช่วงในตาราง 4.26-4.29

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
จากที่ใด โปรดระบุ ค่าเวลาการเกิดคริม, เวลาการเกิดเจล และเวลาการพุดัว เป็นค่าเฉพาะหรือเป็นช่วง ส่วนค่าความแข็งแรงน่าจะเป็นช่วงหรือไม่	
<u>ความเห็นด้านวิชาการ (Technical)</u> 1. จากบทสรุปผู้บริหาร/ผลการดำเนินงานเรื่องการเตรียมโฟม PU ตอนที่ 4 เพราะเหตุใดผู้วิจัยจึงเลือกใช้ยาง HLNR35 และ ยาง HLNR50 ผสมกับพอลิออลทางการค้าแทนที่จะใช้ HLNR 22 ซึ่งผลการทดลองในตอนต้นที่ 3 พบว่าโฟมที่เตรียมจากพอลิออลทางการค้าร่วมกับยาง HLNR22 มีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลสูงที่สุด 2. บทที่ 1 หน้า 4 และ 5 ใน Flow Chart ที่แสดงเรื่อง “ปัจจัยที่ศึกษา” ไม่น่าจะแสดงเรื่องของ “ผลของน้ำหนักโมเลกุลของยางดัดแปร” (ซึ่งโครงการได้ขออนุมัติปรับเปลี่ยนกิจกรรมที่จะไม่ดำเนินการในส่วนนี้) 3. ไม่พบเนื้อหาเรื่อง modified-PET ทั้งสองชนิด (PET-PA และ P-T-PA) ในบทที่ 2 หรือ บทที่ 3 นักวิจัยควรเพิ่มเติมเนื้อหาในส่วนนี้ หรือสูตรโครงสร้างในส่วนนี้ รวมถึงสูตรโครงสร้างของ LENR-g-silixane 4. การทดลองหัวข้อที่ 3.3.1 และ 3.3.2 ควรอธิบายเพิ่มเติมว่าเพราะเหตุใดจึงเลือกใช้อัตราส่วนดังกล่าวในการเตรียมตัวอย่าง จากตารางที่ 3.1 การปรับเปลี่ยนปริมาณสาร (โดยน้ำหนัก) ในส่วนของ hydroxyl group (จากการใช้ Polyol B ร่วมกับ HLNR) มีหลักอย่างไร และจากตารางที่ 3.2 ในสูตร M2-M10 คงอัตราส่วนของ Polyol B และ HLNR ไว้ที่ 1 กรัม จากนั้น ในสูตรต่อๆ มา ตั้งแต่ M11 เป็นต้นไป เหตุใดจึงมุ่งเน้นปรับที่ HLNR 35 เพียงสูตรเดียว	1. จากผลการวิจัย พบว่ายาง HLNR22 มีสมบัติทางกายภาพและเชิงกลสูงที่สุด แต่ต้องใช้ปริมาณเนื้ออย่างมาก ดังนั้นในตอนต้นที่ 4 ผู้วิจัยได้พยายามปรับสูตรโดยการเติมสารขยายสายโซ่เพื่อเป็นแนวทางในการเตรียมโฟมจากยาง HLNR 35 และ HLNR 50 2. แก้ไขแล้วค่ะ 3. เพิ่มเติมสูตรโครงสร้างในหน้า 51 หัวข้อ 3.3.2 4. - การเลือกใช้อัตราส่วนในการทดลองในตาราง 3.3.1 มีพื้นฐานมาจากอัตราส่วนที่ใช้จริงของสียพอลิยูรีเทนชนิด 2 กระป๋อง แต่ทางผู้วิจัยได้ลองปรับอัตราส่วนเพิ่มเติม และใช้ผลการทดสอบเชิงกลของสารเคลือบเป็นหลักในการปรับสูตรเพิ่มเติม - การปรับสูตร โดยหลักๆ เราจะลองเตรียมสารเคลือบลงบนแผ่นใสก่อน ถ้าแผ่นฟิล์มสีที่ได้มีความยืดหยุ่นดี ทดต่อการขีดขูดด้วยเล็บในระดับที่ยอมรับได้ ก็จะเลือกไปเคลือบบนชิ้นเหล็ก และดินก เพื่อส่งทดสอบต่อไป ซึ่งหากสูตรไหนให้ผลใกล้เคียงกันในการทดสอบเบื้องต้น ก็จะมีการปรับอัตราส่วนเพิ่มเติมที่อาจดูเหมือนจะใกล้เคียงมาก และสำหรับสูตรที่ให้สารเคลือบที่เปราะ แตกหักง่าย ก็จะไม่ส่งทดสอบและไม่มีการรายงานผล จึงคล้ายกับว่าทำไมจึงไม่ศึกษา แต่ในความเป็นจริงผู้วิจัยได้ศึกษาทั้งหมด แต่เป็นเพียงศึกษาการคัดเลือกเบื้องต้น นอกจากนี้เรายังสนใจผลทดสอบเชิงกลประกอบการพิจารณา ซึ่งพบว่า HLNR 50 และ HLNR 80 ให้ผลการทดสอบที่ไม่ดี ทั้งยังให้ชิ้นงานเปราะ เราจึงไม่

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
5. ผลการทดลองหน้า 89-100 เรื่องของ EIS ขอให้ นักวิจัยอธิบายเพิ่มเติมเกี่ยวกับ “ในควิสพล็อต” ว่า แกน X และ Y แสดงถึงอะไร และนำมาทำ equivalent circuit ได้อย่างไร ตลอดจนการหาค่า R_f จากข้อมูลดังกล่าว 6. หน้า 102 รูป 4.12 ที่แสดง DSC Thermogram ของ M13 ขอให้ให้นักวิจัยทบทวนการวิเคราะห์ผลใหม่ โดยเฉพาะการลากเส้น base line เพื่อคำนวณค่าความร้อน และควรทำการทดสอบซ้ำ เพื่อดูความน่าจะเป็นของ Thermogram ที่ถูกต้อง พร้อมทั้งทำการทดสอบในตัวอย่างอื่นในชุดของสูตร M ด้วย 7. ตาราง 4.26-4.29 ค่า Industrial standard อ้างอิงมาจากที่ใด โปรดระบุ ค่าเวลาการเกิดครีมี, เวลาการเกิดเจล และเวลาการฟูตัว เป็นค่าเฉพาะหรือเป็นช่วง ส่วนค่าความแข็งแรงน่าจะเป็นช่วงหรือไม่ 8. หน้า 128 ข้อ 5 การที่นักวิจัยสรุปว่า “PUA4 และ PUC4 ทนความร้อนได้สูงกว่า PU3 ประมาณ 20-30 องศาเซลเซียส” นักวิจัยควรระบุว่าได้พิจารณาจากจุดใดของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักตัวอย่างขึ้นไหน (ขั้นที่ 1 หรือ ขั้นที่ 2) เพราะเมื่อพิจารณาจากขั้นที่ 1 จะพบว่าไม่มีความแตกต่างเท่าไร (โดยเฉพาะ PU3 และ PUC4) และเมื่อ Hard segment สลายตัวแล้ว PU	ส่งทดสอบสมบัติทางกายภาพต่อการปรับสูตรหลังๆ สูตรที่รายงานในรายงานฉบับนี้จึงปรากฏเพียงสูตรที่มีผลการทดสอบเชิงกลของสารเคลือบผิวเท่านั้น 5. เพิ่มเติมข้อมูลแล้วค่ะ (หน้า 91 และ 100) 6. เพิ่มเติมข้อมูลแล้วค่ะ (หน้า 102 และ ภาคผนวก ก) 7. ค่า Industrial standard อ้างอิงมาจากข้อมูลของบริษัททางกอกโฟม จำกัด สำหรับกระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง ได้เพิ่มเติมค่าเวลาของการเกิดโฟม และความแข็งแรงโดยระบุเป็นช่วงในตาราง 4.26-4.29 8. ได้พิจารณาทบทวน TGA Thermogram อีกครั้ง จะเห็นได้ว่าในขั้นที่ 1 PUA4 และ PUC4 ทนความร้อนได้สูงกว่า PU3 ประมาณ 20 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นขั้นที่ Hard segment สลายตัว ดังนั้น PUA4 และ PUC4 ทนความร้อนได้สูงกว่า PU3 และได้ปรับข้อมูลในตาราง 4.32 หน้า 130 ใหม่ให้สอดคล้องกับ TGA Thermogram 9. หน้า 129 ได้ปรับแก้ชื่อแกน y จาก weight loss (%) เป็น weight (%) 10. สรุปเพิ่มเติมในบทที่ 5 แล้วค่ะ

ข้อคิดเห็น/ข้อเสนอแนะของผู้ทรงคุณวุฒิ	ชี้แจงโดยนักวิจัย
โฟมควรจะเสียดสภาพไปด้วย 9. พฤติกรรมเชิงความร้อนของโฟม PU หน้า 129 (TGA thermogram) ขอให้ปรับแก้แกน y จาก weight loss (%) เป็น weight (%) เนื่องจากเริ่มต้นสารจะสลายตัวไป 100% ได้อย่างไร 10. หัวข้อบทสรุปควรจะแยกเป็นส่วนๆ และสรุปให้เข้าใจได้ง่ายว่า สูตรใดดีที่สุด ที่อัตราส่วนเท่าไร ใช้สารอะไรบ้าง ในสภาวะเป็นอย่างไร ก่อนจะแยกสรุปหรืออธิบายถึงปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์สารเคลือบผิวและโฟมที่เตรียมได้	
<u>ข้อสังเกต</u> ต้นทุนการผลิตสูง อาจทำให้การต่อยอดสู่ภาคอุตสาหกรรมทำได้ยาก	ต้นทุนการผลิตสูงจริง ซึ่งต้นทุนที่สูงมาจากสารเคมีเพียง 2-3 ตัว ซึ่งหากผู้ประกอบการสนใจ และสามารถหาสารเคมีได้ในราคาถูก งานวิจัยนี้ก็น่าสนใจเป็นอย่างมาก เพราะสารเคมีทั้งหมดในงานวิจัยนี้ (สารพอลิออก) สามารถใช้ร่วมกันหรือแยกกันก็ได้ ทั้งยังสามารถใช้ได้หลากหลายผลิตภัณฑ์ ทั้งสารเคลือบผิว โฟม สารยึดติด และสารเชื่อมประสาน