การพัฒนาโพลิยูรีเทนที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลเป็นเชนเอกซ์เทนเดอร์

นาย พณิช โอฬารวณิช

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2539

ISBN 974 - 635 - 351 - 9

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I17380601

DEVELOPMENT OF A POLYURETHANE USING DIETHYLENE GLYCOL AS A CHAIN-EXTENDER

Mr. Panich Olanwanich

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Department of Chemical Engineering
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic year 1996

ISBN 974 - 635 - 351 - 9

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Development of A Polyurethane Using Diethylene Glycol as A Chain-extender
By	Mr. Panich Olanwanich
Department	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Kannika Sthapitanonda, B.Sc.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Acting Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Kannika Sthapitanonda, B.Sc.)

.....Member

(Jirdsak Tscheikuna, Ph.D.)

.....Member

(Supakanok Thongyai, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

พณิช โอฬารวณิช : การพัฒนาโพลิยูรีเทนที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลเป็นเชนเอกซ์เทนเดอร์

(DEVELOPMENT OF A POLYURETHANE USING DIETHYLENE GLYCOL AS A CHAIN-EXTENDER) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เกริกชัย สุกาญจนัจที, อ.ที่ปรึกษา ร่วม : กรรณิการ์ สถาปิตานนท์, 100 หน้า, ISBN 974-635-351-9

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาโพลิยูรีเทนมาใช้เป็นพื้นลู่วิ่งโดยมีผงอิฐเป็นตัวเติมซึ่งมีการศึกษาทั้งกระบวนการผลิตแบบกะ และแบบต่อเนื่อง ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์โดยปัจจัยดังกล่าวได้แก่ สัดส่วนปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิล (NCO/OH ratio) สัดส่วนจำนวนโมลที่แตกต่างกันของโพลิออลต่อไดไอโซไซยาเนตต่อไดเอทิลีนไกลคอล (molar ratio) และปริมาณของตัวเติมที่เหมาะสม จากการศึกษาพบว่าสัดส่วนองค์ประกอบของโพลิยูรีเทนที่เหมาะสมคือสัดส่วนปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 1.02 สัดส่วนจำนวนโมลของโพลิออลต่อไดไอโซไซยาเนตต่อไดเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 1:4:3 ผงอิฐที่ใช้เป็นตัวเติมในปริมาณร้อยละ 10 เมื่อสัดส่วนจำนวนโมลของโพลิออลต่อไดไอโซไซยาเนตต่อไดเอทิลีนไกลคอลมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าความแข็งจะมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าความสามารถในการทนแรงดึง และค่าความสามารถในการยืดหยุ่นจะมีค่าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ค่า 10.668 MPa และ 150 % ตามลำดับที่สัดส่วนจำนวนโมล 1:4:3

ในการศึกษาแบบต่อเนื่องพบว่าสามารถนำเครื่องกวนในเส้นท่อแบบนิ่ง (static **mixer**) มาใช้ในการผสมสารเคมีเพื่อผลิตโพลิยูรีเทนได้

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา ..วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต ..พณิช โอฬารวณิช.....

สาขาวิชา ..วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา ..2539..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

C717061 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT
KEY WORD: POLYURETHANE/ DIETHYLENE GLYCOL/ SPORTSGROUND/ CHAIN-EXTENDER

PANICH OLANWANICH : DEVELOPMENT OF A POLYURETHANE USING DIETHYLENE GLYCOL AS A CHAIN-EXTENDER. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. KROEKCHAI SUKANJANAJTEE, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : KANNIKA STHAPITANONDA, B.Sc. 100 pp. ISBN 974-635-351-9

The polyurethane used as the base material for sportsground was studied. Both batch and continuous productions were carried out in this work. In the batch experiments, the following factors which have effects on the mechanical properties of product, that is the NCO/OH ratio, the molar ratio of polyester polyol : MDI : DEG and quantity of brick powder used as filler. The suitable composition for sportsground polyurethane was found to be: the NCO/OH ratio of 1.02, the molar ratio(polyol:MDI:DEG) of 1:4:3 and the brick powder of 10 weight %. DEG has effects on the mechanical properties of polyurethane including the tensile strength and the elongation at break which is increased to the maximum value of 10.668 MPa and 150 %, respectively, at the molar ratio of 1:4:3. Moreover, the hardness was increased as the increasing molar ratio. In continuous experiment, a static mixer could be satisfactorily used for mixing reagents to produce polyurethane as sportsground.

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต พนิช โลพัฒนชัย

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา K. Sukanjanajtee

ปีการศึกษา 2539 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ACKNOWLEDGEMENTS

The autor would like to express his gratitude to his advisor, Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, for his encouraging guidance, supervision and helpful suggestion throughout this reasearch. He wish to give his sincere gratitude Mrs. Kannika Sthapitanonda, his thesis co-advisor, for her initiative guidance and her valueable help about mechanical testing instruments in this thesis. Furthermore, he is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichakoon, Dr. Jirdsak Tscheikuna and Dr. Supakanok Thongyai for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose coments have been especially helpful.

An indebtness is also felt for the financial support for thesis research from the Graduate School of Chulalongkorn University and chemical support from Thai Polyurethnae Co.,Ltd..

Furthermore, many thanks go to Mr. Manut Artayapan of Thailand Institute of Scientific and Technological Research and his friends and all those who encourage his over the year of his study.

Finally, he wishes to convey his deep appreciation to his family members who always mean so much to his mind.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (IN THAI).....i

ABSTRACT (IN ENGLISH).....ii

ACKNOWLEDGEMENTS.....iii

LIST OF TABLES.....vi

LIST OF FIGURES.....viii

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

1.1 Synthetic Running Track.....1

1.2 Statement of the problem.....2

1.3 Objective of this work.....2

1.4 The scope of this work.....2

II THEORY.....4

2.1 Reaction of isocyanate.....4

2.2 Raw material for polyurethanes.....9

2.3 Static mixers.....40

III LITERATURE REVIEW.....42

IV EXPERIMENT.....45

4.1 Reagent and Raw Materials.....45

4.2 Apparatus.....48

4.3 Batch Experimental.....54

4.4 Continuous Experimental.....63

4.5 Mechanical Properties Analysis.....63

V RESULTS.....65

5.1 Result of Batch Experiment.....65

5.2 Result of Continuous Experiment.....77

VI DISCUSSION AND CONCLUSION.....80

6.1 Discussion.....80

6.2 Conclusion.....97

REFERENCES.....98
VITA.....100

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE PAGE

2.1 Illustates some highlights in the development of polyurethanes.....5

2.2 Range of MDI variants.....17

2.3 Commercial Polyether Polyols.....18

2.4 Advantage and disadvantage of polyester polyols compare with polyether polyols.....22

2.5 Reason for using additive.....27

2.6 Some tertiary-amine catalysts.....28

2.7 Some commercially available organomettalic catalysts.....29

2.8 Chain-extending agents, cross-linking agents and curing agents and their diisocyanate equivalents.....33

2.9 Non-reactive blowing agents for polyurethane.....35

2.10 Some flame retardants for polyurethane.....36

2.11 Some fillers and their application in polyurethnaes.....38

2.12 Some high modulus reinforcing fibres.....39

4.1 Specifications of polyester polyol.....45

4.2 Specifications of polymeric MDI.....46

4.3 Characteristic of diethylene glycol.....47

4.4 NCO/OH ratio of the investigated polyurethane.....60

4.5 Molar ratio of the investigated polyurethane at NCO/OH ratio of 1.02.....61

4.6 Molar ratio of the investigated polyurethane at NCO/OH ratio of 1.11.....61

4.7 Various weight percentage of brick for filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.02.....62

4.8 Various weight percentage of brick for filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.11.....62

5.1 Results of determination of NCO/OH ratio.....65

5.2 Results of determination of molar ratio at NCO/OH ratio of 1.02.....68
5.3 Results of determination of molar ratio at NCO/OH ratio of 1.11.....70
5.4 Results of determination of quantity of brick powder at a fixed molar ratio of polyol:MDI:DEG of 1:4:3 and a fixed NCO/OH ratio of 1.02.....73
5.5 Results of determination of quantity of brick powder at a fixed molar ratio of polyol:MDI:DEG of 1:4:3 and a fixed NCO/OH ratio of 1.11.....75
5.6 Results of continuous experiment.....78
6.1 Relation between mechanical properties and estimate cost by various weight percent brick at NCO/OH ratio of 1.02.....83
6.2 Relation between mechanical properties and estimate cost by various weight percent brick at NCO/OH ratio of 1.11.....86
6.3 Effect of DEG on mechanical properties of polyurethane at NCO/OH ratio of 1.02.....90
6.4 Effect of DEG on mechanical properties of polyurethane at NCO/OH ratio of 1.11.....91

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE PAGE

2.1 Properties metrix of polyurethane....6
2.2 Structural formular of diisocyanate....10
2.3 Flowsheet for the production of toluene diisocyanate....12
2.4 Diisocyanate preparation routes for production of TDI....13
2.5 The manufacture of MDI....14
2.6 Structure of polymeric MDI....15
2.7 Structures of pure MDI....16
2.8 Polyether(polypropylene)glycol manufacture flowsheet....20
2.9 The manufacture of polyether polyols....21
2.10 Condensation polymerization equipment for manufacture of poltesters....23
2.11 Prepolymer reaction sequence for elastomer synthesis....31
2.12 One shot reaction sequence for elastomer synthesis....32
2.13 Flow pattern in left-element and right-element....41
2.14 Division of flow in Kenics static mixers....41
2.15 Radial mixing in Kenics static mixers....41
4.1 Structure of diethylene glycol....47
4.2 Details of the arrangement of units(Batch experiment)....49
4.3 Details of the arrangement of units(Continuous experiment)....50
4.4 Tensile testing machine: Tensometer T10....51
4.5 Shore A Durometer Hardness Tester: Durometer 473....52
4.6 Micrometer: Mitutoyo....53
4.7 Manufacturing one shot production for unfilled-polyurethane....56
4.8 Manufacturing one shot production for filled-polyurethane....57
4.9 Strategy for Formulation of Product....58
5.1 Effect of NCO/OH ratio on mechanical properties of unfilled-polyurethane....66
5.2 Effect of molar ratio on mechanical properties at NCO/OH ratio of 1.02....69

5.3 Effect of molar ratio on mechanical properties at NCO/OH ratio of 1.11.....71
5.4 Effect of various weight % brick on mechanical properties with a fixed NCO/OH ratio of 1.02 and a fixed molar ratio of polyol:MDI:DEG of 1:4:3.....74
5.5 Effect of various weight % brick on mechanical properties with a fixed NCO/OH ratio of 1.11 and a fixed molar ratio of polyol:MDI:DEG of 1:4:3.....76
5.6 The value of mechanical properties of product samples at different times.....79
6.1 Relation between tensile strength, cost and standard value of filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.02.....84
6.2 Relation between % elongation at break, cost and standard value of filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.02.....85
6.3 Relation between tensile strength, cost and standard value of filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.11.....87
6.4 Relation between % elongation at break, cost and standard value of filled-polyurethane at NCO/OH ratio of 1.11.....88
6.5 Relation of a value of tensile strength from continuos experiment with a value of tensile strength from batch experiment.....93
6.6 Relation of a value of % elongation at break from continuos experiment with a value of % elongation at break from batch experiment.....94
6.7 Relation of a value of hardness from continuos experiment with a value of hardness from batch experiment.....95

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย