

การเตรียมโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยสารผสมของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน
และโพแทสเซียมออกโทเอต



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF POLYISOCYANURATE FOAMS CATALYZED BY MIXTURE OF COPPER-
AMINE COMPLEXES AND POTASSIUM OCTOATE



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป.....	ฌ
สารบัญแผนภาพ.....	ด
สารบัญตาราง.....	ถ
รายการอักษรย่อ.....	ท
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โฟมพอลิยูรีเทน.....	4
2.2 โฟมพอลิไอโซไซยานูเรต.....	5
2.3 ปฏิกิริยาเคมี.....	7
2.3.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยานูเรต.....	8
2.3.1.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานูเรตกับพอลิออล.....	8
2.3.1.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานูเรตกับน้ำ.....	8
2.3.2 ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยานูเรต.....	8
2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดไตรเมอร์.....	9
2.4 สารตั้งต้น (raw materials).....	10

3.5.4 ความหนาแน่นของโฟม	29
3.5.5 การทดสอบความต้านทานแรงกด	29
3.5.6 สันฐานวิทยา.....	29
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	30
4.1 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีน	30
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ Cu(OAc) ₂ (amine) โดยยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปี.....	31
4.3 การเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต.....	32
4.3.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ isocyanate index ต่อเวลาที่ใช้ในการ เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน	33
4.3.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อความหนาแน่นของ โฟ มพอลิไอโซไซยานูเรต.....	41
4.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ สเปกโตรสโค ปี (ATR-FTIR spectroscopy).....	42
4.5 ลักษณะการฟูของโฟม (Rise profile)	46
4.6 อุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile).....	48
4.7 สมบัติการต้านทานแรงกดอัดของโฟม (compressive strength).....	50
4.8 สันฐานวิทยา (morphology) ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต.....	53
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	74
5.1 สรุปผลการวิจัย	74
5.2 ข้อเสนอแนะ	75
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก ก การคำนวณ NCO index และ NCO conversion.....	81
ภาคผนวก ข เวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	98

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของไอโซไซยานูเรต [10].....	9
รูปที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [13].....	13
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ TBAPINO (1) และ TEACB (2) [25].....	19
รูปที่ 3.1 วิธีการเตรียมโคมพอลิไอโซไซยานูเรต.....	27
รูปที่ 4.1 ยูวีสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	31
รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	32
รูปที่ 4.3 เวลาในการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....	34
รูปที่ 4.4 เวลาในการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยใช้ NCO index = 180.....	35
รูปที่ 4.5 เวลาในการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยใช้ NCO index = 200.....	35
รูปที่ 4.6 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาของโคมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ โดยใช้ NCO index ต่างกัน.....	36
รูปที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien}+\text{KOct}$ โดยใช้ NCO index ต่างกัน.....	36
รูปที่ 4.8 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย.....	37
รูปที่ 4.9 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโคมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct โดยใช้ NCO index ต่างกัน.....	37
รูปที่ 4.10 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อความหนาแน่นของ โคมพอลิไอโซไซยานูเรต.....	42
รูปที่ 4.11 IR spectra ของโคมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{en}_2+\text{KOct}$	44
รูปที่ 4.12 IR spectra ของโคมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien}+\text{KOct}$	44
รูปที่ 4.13 IR spectra ของโคมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$	45

รูปที่ 4.14 IR spectra ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct.....	45
รูปที่ 4.15 Rise profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ NCO index = 160.....	47
รูปที่ 4.16 Rise profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่ NCO index = 180.....	47
รูปที่ 4.17 Rise profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	48
รูปที่ 4.18 Temperature profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ต่างๆ.....	49
รูปที่ 4.19 Temperature profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ต่างๆ.....	49
รูปที่ 4.20 Temperature profile ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด ต่างๆ.....	50
รูปที่ 4.21 ทิศทางการวัดแรงกดอัดของโพลี (a) Parallel (ขนาน) (b) Perpendicular (ตั้งฉาก) กับทิศทางการฟูของโพลี.....	51
รูปที่ 4.22 กราฟเส้นโค้ง stress-strain ของโพลีเอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160 ในด้านขนานกับทิศทางการฟูของโพลี.....	51
รูปที่ 4.23 กราฟเส้นโค้ง stress-strain ของโพลีเอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160 ในด้านตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโพลี.....	52
รูปที่ 4.24 ค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดของโพลีเอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160	52
รูปที่ 4.25 ทิศทางการวัดขนาดเซลล์โพลี (a) ด้านบน (top view) (b) ด้านข้าง (side view).....	54
รูปที่ 4.26 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	54
รูปที่ 4.27 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x).....	55
รูปที่ 4.28 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	55

รูปที่ 4.42 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	62
รูปที่ 4.43 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x).....	63
รูปที่ 4.44 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	63
รูปที่ 4.45 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x).....	64
รูปที่ 4.46 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	64
รูปที่ 4.47 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x).....	65
รูปที่ 4.48 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	65
รูปที่ 4.49 ภาพจาก SEM ของโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x).....	66
รูปที่ 4.50 ทิศทางการตัดโพลีเอโซไซยานูเรต (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้าง.....	68
รูปที่ 4.51 ภาพโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโพลีตัวอย่าง	69
รูปที่ 4.52 ภาพโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโพลีตัวอย่าง	69
รูปที่ 4.53 ภาพโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2+KOct$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโพลีตัวอย่าง	69
รูปที่ 4.54 ภาพโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(trien)+KOct$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโพลีตัวอย่าง	70
รูปที่ 4.55 ภาพโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(trien)+KOct$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโพลีตัวอย่าง	70

รูปที่ 4.56 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$
 ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 70

รูปที่ 4.57 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$
 ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 71

รูปที่ 4.58 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$
 ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 71

รูปที่ 4.59 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$
 ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 71

รูปที่ 4.60 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
 ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 72

รูปที่ 4.61 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
 ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 72

รูปที่ 4.62 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
 ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง 72

สารบัญแผนภาพ

หน้า

แผนภาพที่ 2.1	กลไกการเกิดปฏิกิริยา trimerization ของไอโซไซยานาตได้เป็นไอโซไซยานูเรต	10
แผนภาพที่ 2.2	กลไกทั่วไปของปฏิกิริยาไอโซไซยานาต/แอลกอฮอล์ (a) เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (b) เมื่อมีเบสหรือนิวคลีโอไฟล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]	12
แผนภาพที่ 2.3	ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาของไอโซไซยานูเรต/แอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาเป็น organotin [13].....	14
แผนภาพที่ 2.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยา cyclotrimerization โดยใช้.....	15
แผนภาพที่ 2.5	กลไกการเร่งปฏิกิริยา cyclotrimerization ด้วย praseodymium benzenethiolate complex $[\text{Pr}(\text{SPh})_3(\text{THF})_3]$ [16].....	16
แผนภาพที่ 2.6	ปฏิกิริยา thermal rearrangement ของ polycyanurate (2).....	17
แผนภาพที่ 2.7	ปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยานาต โดยใช้ hexamethyldisilazane (HMDS) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [22].....	18
แผนภาพที่ 2.8	ปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยานาต โดยใช้ sodium p-toluenesulfinate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [24].....	19
แผนภาพที่ 2.9	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน poly(urethane-isocyanate polymer) เร่งปฏิกิริยาด้วย TBAPINO และ TEACB [25].....	20
แผนภาพที่ 2.10	กลไกการเร่งปฏิกิริยา trimerization ด้วย TEACB [26]	21
แผนภาพที่ 2.11	การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนใน เอทิลีน ไกลคอล [3]	22
แผนภาพที่ 4.1	การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	30
แผนภาพที่ 4.2	การเกิด gelling reaction, blowing reaction และ trimerization reaction	38
แผนภาพที่ 4.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยา gelling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแอมีน ($\text{R}'_3\text{N} = \text{DMCHA}$)	39
แผนภาพที่ 4.4	กลไกการเกิดปฏิกิริยา gelling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [3].....	39
แผนภาพที่ 4.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยา trimerization ของหมู่ไอโซไซยานาต.....	40

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 3.1	องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[Cu(OAc)_2(\text{amine})]$	24
ตารางที่ 3.2	สูตรในการเตรียมโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์ NCO index เท่ากับ 160 180 และ 200 ...	25
ตารางที่ 3.3	ส่วนประกอบของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์ในแก้วกระดาษ.....	26
ตารางที่ 4.1	เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์.....	33
ตารางที่ 4.2	ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์.....	43
ตารางที่ 4.3	ค่า %NCO conversion และ PIR/PUR ของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์.....	46
ตารางที่ 4.4	ค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์ ที่ NCO index 160.....	53
ตารางที่ 4.5	ขนาดเซลล์ของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์.....	66
ตารางที่ 4.6	ขนาดเซลล์ของโพลีเอไมด์ไฮดรอกไซด์.....	67

รายการอักษรย่อ

%	percentage
ϵ	molar absorptivity
α	isocyanate conversion
λ_{\max}	maximum absorption peak
ATR-IR	attenuated total reflectance-infrared
ASTM	American Society for Testing and Material
cm	centimeter
cm^{-1}	unit of wavenumber
$^{\circ}\text{C}$	degree Celsius (centigrade)
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	copper acetate
DMCHA	N,N-dimethylcyclohexylamine
EG	ethylene glycol
en	ethylenediamine
FTIR	fourier transform infrared spectrophotometer
g	gram
h	hour
HCFCs	hydrochlorofluorocarbons
HFCs	hydrofluorocarbons
kg	kilogram
kV	kilovolt
KOct	potassium octoate
KOH	potassium hydroxide
lb/in^2	pound per square inch
M	metal
m^3	cubic meter

MDI	4,4'-methane diphenyl diisocyanate
mg	milligram
min	minute
mL	milliliter
mm	millimeter
mmol	millimole
MPa	megapascal
NCO	isocyanate group
OHV	hydroxyl value
pbw	parts by weight
PFCs	perfluorinated hydrocarbons
PMDI	polymeric 4,4'-methane diphenyl diisocyanate
PMDETA	pentamethyldiethylene triamine
PIR	polyisocyanurate
PUR	polyurethane
ref	reference
rpm	round per minute
RPUR	rigid polyurethane
RT	room temperature
s	second
SEM	scanning electron microscope
SnOct	stannous octate
t	time
Tmax	maximum core temperature
TEDA	triethylenediamine
trien	triethylenetetramine
UV	ultraviolet

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โฟมพอลิไอโซไซยานูเรตมีการนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวางในการทำเป็นฉนวนของอุตสาหกรรมการก่อสร้างอาคารบ้านเรือน บุตามผนังหรือฝ้าเพดานเพื่อเป็นฉนวนความร้อน ทั้งนี้เนื่องจากโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตมีสมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ทนต่อน้ำมัน ปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว การนำความร้อนต่ำจึงเป็นฉนวนความร้อนที่ดี ประสิทธิภาพในการทนไฟและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าโฟมพอลิยูรีเทนและมีสมบัติเชิงกลที่ดี [1]

ในปัจจุบันโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตมีความต้องการที่มากขึ้นและกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจเนื่องจากสมบัติด้านการทนไฟที่ดีเยี่ยมซึ่งเหนือกว่าโฟมพอลิยูรีเทน ด้วยความเสถียรของโครงสร้างที่จำเพาะของวงไอโซไซยานูเรต (isocyanurate ring) และมีโครงสร้างที่เป็นพอลิยูรีเทนอีกด้วย ปฏิกิริยาเคมีของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเป็นปฏิกิริยาจากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไดหรือพอลิไอโซไซยานูเรต (di- or polyisocyanate) ในปริมาณที่มากเกินพอกับหมู่ไดหรือพอลิไฮดรอกซิล (di- หรือ polyhydroxyl) โดยสารที่เป็นองค์ประกอบหลัก 3 ส่วน คือ พอลิโอล (polyol) ไอโซไซยานูเรต (isocyanate) และสารพอง (blowing agent) เช่น น้ำ (H_2O) เพนเทน (pentane) เป็นต้น

ความหนาแน่นจะเป็นตัวกำหนดความแข็งแรงเชิงกลของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตซึ่งสามารถปรับความหนาแน่นได้โดยปรับปริมาณสารตั้งต้นต่างๆในสูตรโฟม ในอุตสาหกรรมการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต จำเป็นต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อควบคุมสมดุลระหว่างปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) และปฏิกิริยาการพอง (blowing reaction) ให้มีประสิทธิภาพ รวมถึงสมบัติของโฟมให้ได้ตามที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตแบ่งเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing นิยมใช้เป็นกลุ่มของเทอเชียรีแอมีน (tertiary amine) เพราะมีความเป็นเบสที่แรงกว่าเซคันดารีแอมีน (secondary amine) และ ไพรมารีแอมีน (primary amine) ตัวอย่างเช่น ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) เพนตะเมทิลไดเอทิลีนไตรแอมีน (pentamethyldiethylenetriamine, PMDTA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (triethylenediamine, TEDA) เป็นต้น ส่วนที่สอง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชัน (trimerization reaction) ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างไอโซไซยานูเรต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ โพแทสเซียมออกโทเอต (potassium

octoate, KOct) เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ส่วนร่วมกันจะทำให้โพลีเมอร์ที่เตรียมเกิดได้เร็วและดีกว่าที่จะใช้เพียงตัวใดตัวหนึ่ง แต่ก็พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมินเหล่านี้มีข้อเสียคือ มีกลิ่นเหม็นและมีความเป็นพิษ [2]

1.2 วัตถุประสงค์

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้มีตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมโพลีเมอร์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปนั้นมักมีกลิ่นเหม็นและมีความเป็นพิษ รวมถึงส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา กลุ่มงานวิจัยของเราได้ค้นพบสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมินซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ในการเตรียมโพลีเอทิลีนแบบแข็งและนำมาใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันทั่วไปได้อย่างดี โดยใช้ในการเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing นอกจากนี้เป็นการใช้ปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในรูปแบบของสารละลาย คือ มีสารประกอบเชิงซ้อนละลายในเอทิลีนไกลคอลและในน้ำ เพื่อให้มีความสะดวกในการนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีเอทิลีนแบบแข็งมากขึ้น เนื่องจากสามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโพลีเอทิลีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถลดกลิ่นและไอระเหยจากสารอินทรีย์ (volatile organic compound, VOC) และยังสามารถลดความเป็นพิษที่จะส่งไปสู่สิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมโพลีเอทิลีนไฮดรอกซีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ คือ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมินที่เคยใช้กับโพลีเอทิลีนมาแล้วได้ผลที่ดีมีประสิทธิภาพ [3] มาใช้ร่วมกันกับตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization คือ โพลีเอทิลีนออกโทเอต สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมินจะเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing ได้เหมือนยูรีเทน ส่วนโพลีเอทิลีนออกโทเอตจะเร่งปฏิกิริยา trimerization ได้เหมือนไฮดรอกซี โดยหวังว่าจะได้ผลที่ดีเช่นเดียวกับการใช้ในโพลีเอทิลีน งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการเตรียมโพลีเอทิลีนไฮดรอกซีขึ้นมาใหม่โดยใช้สารผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมินกับโพลีเอทิลีนออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมินแทนตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของ gelling และ blowing แทนเทอริเอทิลีนที่ใช้ทางการค้าที่มีกลิ่นเหม็น

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมิน สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์แอซิเตต $[Cu(OAc)_2]$ กับแอมิน 2 ตัว ด้วยกัน คือ เอทิลีนไดแอมิน (ethylenediamine, en) และไตรเอทิลีนเตตระมิน (triethylenetetramine, trien) ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$ ตามลำดับ โดยสังเคราะห์ในรูปแบบของสารละลายโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเพื่อสะดวกในการนำไปใช้ เพิ่มความแม่นยำในการวัดปริมาณและลดขั้นตอนการเตรียมโพลีเมอร์ ซึ่งจะใช้ร่วมกับโพลีเอทิลีนออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นโพลีเอทิลีน

ไอโซยานูเรต ตัวแปรที่สนใจศึกษาในงานวิจัยนี้ คือ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 และปริมาณไอโซไซยานูเรตที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะมีทั้งหมด 3 ค่า คือ ค่าดัชนีไอโซไซยานูเรต (isocyanate index, NCO Index) เท่ากับ 160 180 และ 200 ซึ่งจะศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยา นำไปพิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลต่อไป และจะเปรียบเทียบผลการทดลองกับตัวเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing ที่ใช้ในทางการค้า คือ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลเอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะแบ่งขั้นตอนออกเป็น 2 ส่วน โดยในส่วนแรกจะเป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-เอมีน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมโพลีไอโซไซยานูเรต คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย และนำสารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำไปใช้ในการเตรียมโพลีในขั้นตอนต่อไป

ในส่วนที่ 2 จะเป็นการเตรียมโพลีไอโซไซยานูเรตโดยใช้ สารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน พิสูจน์เอกลักษณ์ของโพลีไอโซไซยานูเรตที่เตรียมได้ สมบัติทางกายภาพ คือ ความหนาแน่นของโพลี ค่าของสเปกตรัมจาก FTIR spectroscopy ภาพแสดงสัณฐานวิทยาจาก scanning electron microscopy (SEM) ศึกษาอัตราการฟูของโพลี (rise profile) และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิต่อเวลา (temperature profile) รวมทั้งสมบัติเชิงกลของโพลีไอโซไซยานูเรตที่เตรียมได้โดยศึกษาความทนทานต่อแรงกดอัด (compressive strength)

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันโพลีเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์มีการนำมาใช้งานกันอย่างกว้างขวางในการทำเป็นฉนวนกันความร้อนทั้งในอุตสาหกรรมหรืออาคารบ้านเรือน และใช้ทำเป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์ต่างๆ ตัวอย่างเช่น ฉนวนกันความร้อน ชั้นส่วนตู้เย็น ภายใต้อุปกรณ์ทำความเย็น วัสดุบุผนังหลังคา พ้นข้อต่อ และทำเป็นวัสดุบรรจุภัณฑ์เพื่อกันกระแทก เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากโพลีเอทิลีนไวนิลแอลกอฮอล์มีสมบัติที่เด่นหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว การนำความร้อนต่ำ สมบัติเชิงกลที่ดี ประสิทธิภาพในการทนไฟและเสถียรภาพทางความร้อนที่ดีกว่าโพลีเอทิลีน

2.1 โพลีเอทิลีน

โพลีเอทิลีนเป็นหนึ่งในพอลิเมอร์ที่แสดงพฤติกรรมเป็นทั้งเทอร์โมพลาสติก อีลาสโตเมอร์ริก และเทอร์โมเซต ขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมีและสัณฐานวิทยาของการนำประยุกต์ใช้ นอกจากนี้โพลีเอทิลีนสามารถทำให้มีขนาดที่กะทัดรัดพกพาสะดวก โพลีเอทิลีนมีรูปแบบที่หลากหลายแตกต่างกันและมีสมบัติแตกต่างกันตามความต้องการในการใช้งานโดยที่มีน้ำหนักที่เบา การผลิตนั้นก็ทำได้ง่ายสำหรับการทำโครงสร้างที่มีการประกบติดกันหรือจะทำเป็นวัสดุที่เป็นคอมพอสิตก็สามารถทำได้เพียงในขั้นตอนเดียวนี้เป็นข้อดีที่โดดเด่นและสำคัญของเทคโนโลยีของโพลีเอทิลีน เนื่องจากในปัจจุบันมีความต้องการในการใช้พลังงานที่มากขึ้นอย่างต่อเนื่องประกอบกับทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัดจึงทำให้ต้องใช้ทรัพยากรที่มีอย่างคุ้มค่าให้เกิดประโยชน์สูงสุดจึงมีแนวโน้มความต้องการโครงสร้างที่มีน้ำหนักที่เบาเพื่อใช้วัสดุที่น้อยลงและประหยัดพลังงานไม่ว่าจะเป็นการขนส่งหรือการนำไปใช้งาน ซึ่งโพลีเอทิลีนสามารถตอบโจทย์ความต้องการเหล่านี้ได้อย่างเหมาะสมโดยสามารถเป็นได้ทั้งวัสดุในส่วนโครงสร้างหรือเป็นส่วนกาวยึดติดในวัสดุคอมพอสิตก็ได้

สารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโพลีเอทิลีนที่สำคัญ คือ ไดไอโซไซยานาตและพอลิออล ไดไอโซไซยานาตมี 2 ชนิด คือ แอโรมาติกไดไอโซไซยานาตและแอลิฟาติกไดไอโซไซยานาต ตัวอย่างของแอโรมาติกไดไอโซไซยานาต ได้แก่ toluene diisocyanate (TDI), methylene diphenyl diisocyanate (MDI) นอกจากนี้ยังมีไอโซไซยานาตพิเศษชนิดอื่นที่ใช้ในงานเฉพาะ เช่น 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI) ตัวอย่างของแอลิฟาติกไดไอโซไซยานาต ได้แก่ hexamethylene diisocyanate (HDI), isophorone diisocyanate (IPDI)

สำหรับพอลิเอทเธอร์มี 2 ประเภท คือ polyether polyol และ polyester polyol ตัวอย่างเช่น propylene oxide (PO) หรือ ethylene oxide (EO) โดยมีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 300-18000 กรัมต่อโมล และในหนึ่งโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชัน 2-6 หมู่ หรือถ้าเป็น polyester polyol จะมีมวลโมเลกุลอยู่ในช่วง 300-2000 กรัมต่อโมล และในหนึ่งโครงสร้างมีหมู่ฟังก์ชัน 2-3 หมู่ นอกจากนี้ยังมีแบบเกรดพิเศษที่มีการสร้างบล็อก เช่น caprolactone หรือ polycarbonate diols โครงสร้างเหล่านี้สามารถเกิดเป็นพอลิไอโซไซยานาตตลอดจนพอลิอีเทอร์และพอลิเอสเทอร์ได้ การใช้พอลิเอทเธอร์ที่มีสายโซ่ที่มีโครงสร้างและน้ำหนักโมเลกุลต่างกันจะทำให้ได้พอลิยูรีเทนโฟมที่มีสมบัติต่างกัน

สมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนส่วนใหญ่จะถูกกำหนดโดยลักษณะทางเคมีของการเกิดพอลิเมอร์ บล็อก ปริมาณสารสัมพันธ์ของส่วนประกอบไอโซไซยานาตต่อ OH และลำดับในการเกิดปฏิกิริยาการควบคุมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีการเลือกเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตตามที่ต้องการหรือจากสารเติมแต่งที่ใช้ เช่น สารเพิ่มความเสถียร สารต้านอนุมูลอิสระ สารหน่วงไฟ ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในสูตรที่จะทำให้ได้ผลตามสมบัติที่ต้องการ ในระบบที่มี 2 ส่วนประกอบ มีความจำเป็นที่จะต้องผสมส่วนประกอบให้เข้ากันได้ดีและทั่วถึง ดังนั้นอุปกรณ์ในการผสมจึงมีบทบาทที่สำคัญมาก [4]

2.2 โฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

พอลิไอโซไซยานูเรต หรือเรียกว่า PIR เป็นหนึ่งในเทอร์โมพลาสติก โดยทั่วไปจะนำมาใช้ในการเตรียมในรูปโฟมและถูกนำมาใช้เป็นฉนวนกันความร้อนแบบแข็ง ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีคล้ายคลึงกับ polyurethane (PUR) ยกเว้นสัดส่วนของ methylene diphenyl diisocyanate (MDI) มีค่าสูงกว่าและ polyester-derived polyol ถูกใช้ทำปฏิกิริยาแทน polyether polyol ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งที่ใช้ในสูตรของการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตจะแตกต่างกับสูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน คือ เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization

พอลิไอโซไซยานูเรตเกิดจากปฏิกิริยาของ MDI และพอลิเอทเธอร์ ถูกทำให้เกิดที่อุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาของพอลิยูรีเทน ด้วยการเกิดที่อุณหภูมิสูงและตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการเลือกทำปฏิกิริยาที่เฉพาะกับ MDI จะทำให้ MDI เกิดปฏิกิริยาขั้นแรกกับตัวมันเองเกิดเป็นวงขึ้น ทำให้แข็งแรงและโมเลกุลที่เป็นวงแหวนจะสัมพันธ์กับสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้น (สาร tri-isocyanate isocyanurate) โดย MDI ที่เหลืออยู่และปฏิกิริยาของ tri-isocyanate กับ polyol เกิดเป็นพอลิเมอร์เชิงซ้อน poly(urethane-isocyanurate) (ด้วยเหตุนี้ จะย่อจาก PUI เป็น PIR แทน) ซึ่งจะสามารถเกิดเช่นนี้ได้มันต้องมีสารฟูที่เหมาะสม พอลิเมอร์ไอโซไซยานูเรตนี้ความแข็งแรงขึ้นอยู่กับโครงสร้างโมเลกุลเพราะว่าเกิดจากความแข็งแรงของพันธะทางเคมีที่มาเชื่อมร่วมกัน โดยโครงสร้างวงแหวนของ

ไอโซไซยานูเรตและความหนาแน่นของการเชื่อมขวางที่สูงของมันนั้นเป็นเหตุที่ทำให้มีความแข็งแรงที่มากกว่าเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทน ซึ่งความแข็งแรงของพันธะที่ดีกว่านี้จะหมายถึงความยากในการแตกออกจากกันที่ยากกว่าและเป็นผลทำให้โฟมพอลิไอโซไซยานูเรตมีความเสถียรทางความร้อนและทางเคมีที่สูงมาก อย่างไรก็ตามที่จะทำให้พันธะของไอโซไซยานูเรตแตกลงได้นั้นต้องใช้ความร้อนที่สูงมากกว่า 200°C ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับยูรีเทนนั้นจะใช้ความร้อนอยู่ในช่วงแค่ 100 ถึง 110°C เท่านั้น [5]

โดยทั่วไป PIR จะมีสัดส่วน MDI/polyol โดยจะเรียกว่า isocyanate (NCO) index (ขึ้นอยู่กับปริมาณสารสัมพันธ์ของ isocyanate/polyol ที่จะเกิดเป็นยูรีเทนเพียงอย่างเดียว) ซึ่งตั้งแต่ 160 โดยเมื่อเปรียบเทียบกับ index ของ PUR ทั่วไปจะอยู่ที่ 100 การเพิ่ม index ของวัสดุจะทำให้มีความแข็งแรงขึ้นแต่สามารถเปราะแตกได้ง่ายขึ้นด้วยเช่นกัน ซึ่งก็ขึ้นอยู่กับการนำผลิตภัณฑ์ไปใช้งานอย่างไร ต้องการความแข็งแรงขนาดไหน มีความเสถียรทางเคมีหรือทางความร้อนขนาดไหนนั้นสามารถออกแบบได้โดยผู้ผลิตนั้นสามารถสร้างผลิตภัณฑ์หลายตัวที่มีคุณสมบัติไม่ได้เหมือนกันแต่มีความหนาแน่นที่เหมือนกันได้แต่ NCO index ที่ใช้ในการเตรียมต่างกันเพื่อพยายามให้ได้ประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานที่ดีที่สุด

พอลิไอโซไซยานูเรตมักนิยมนำมาผลิตเป็นโฟมเพื่อใช้เป็นฉนวนกันความร้อนแบบแข็ง ซึ่งค่าการนำความร้อนของมันนั้นโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ที่ 0.16 BTU*in/hr.ft².°F (0.023 W/(m·K)) ขึ้นอยู่กับสัดส่วน perimeter ต่อ area การเคลือบด้วยโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ใช้สำหรับการผลิตตัวหุ้มฉนวนท่อที่ใช้สำหรับระบายความร้อน ระบายอากาศหรือระบบเครื่องปรับอากาศ แผ่นระนาบพอลิไอโซไซยานูเรตประกอบสำเร็จรูปใช้เป็นวัสดุเพื่อป้องกันการถูกกัดกร่อน ใช้พอลิไอโซไซยานูเรตเป็นแกนให้เหล็กที่เป็นลูกฟูกพันไว้และมีการทำเป็นฉนวนความร้อนมุงหลังคาและบุผนังในแนวตั้ง (เช่น สำหรับคลังสินค้า โรงงาน อาคารสำนักงาน เป็นต้น) สำหรับฉนวนกันความร้อนโฟม PIR ใช้งานโดยทั่วไปอื่นๆ ได้แก่ ทำท่อฉนวนความร้อนทั้งในอุตสาหกรรมและทางการค้า [6]

ประสิทธิภาพของฉนวนกันความร้อนภายนอกอาคารจะน้อยลงจากช่องว่างที่เกิดจากการหดตัวของระนาบที่ติดตั้งดังนั้นการผลิตจะต้องมีเกณฑ์การหดตัวให้จำกัดได้น้อยกว่า 1% แม้ควบคุมการหดตัวให้ได้น้อยกว่าที่จำกัดไว้แต่ผลของช่องว่างที่เกิดขึ้นที่ขอบด้านนอกก็ยังส่งผลให้ฉนวนมีประสิทธิภาพที่ลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปใช้งานในการเป็นตัวกันพวกไอหรือเป็นตัวกันการแทรกซึมของไอของสาร ใช้ทำเป็นแผ่นหลายชั้นไว้พันข้อต่อเมื่อเคลื่อนย้ายที่หรือที่กันกระแทกของเรือและร่องระหว่างข้อต่อ โฟมก็จะช่วยลดปัญหาเหล่านี้ได้

ในกระบวนการผลิตฉนวนที่ทำจากพอลิไอโซไซยานูเรต หากสัมผัสโดยตรงอาจทำให้เกิดการระคายเคืองของผิวหนังหรือดวงตาและระบบทางเดินหายใจได้ (เช่น อาจมีฝุ่นผง) แต่จากการศึกษาทางสถิติก็ไม่ได้มีผู้ที่เสี่ยงต่อโรคทางเดินหายใจแต่อย่างใด

พอลิไอโซไซยานูเรตถือว่าเป็นสารหน่วงไฟหรือทนไฟ อย่างไรก็ตามการอธิบายผลของการทดสอบนั้นไม่ได้อันตรายในสภาวะจริงเมื่อติดไฟ ไม่เพียงแต่จะช่วยต้านทานไฟแต่เป็นการจำกัดขอบเขตของไฟเมื่อเกิดเพลิงไหม้ขอบเขตของสารพิษที่เกิดจากการเผาไหม้นั้นไม่ลุกลามต่อไป โดยการทดสอบในสถานการณ์ที่แตกต่างกันในการศึกษาในปี ค.ศ. 2011 สารพิษที่เกิดเมื่อมีการติดไฟของวัสดุที่เป็นฉนวนที่มหาวิทยาลัยสำหรับการศึกษาด้านการติดไฟและความเป็นพิษของ PIR และการใช้วัสดุอื่น ๆ มาทดสอบในสภาวะจำลองเสมือนจริงและในหลายๆช่วงของสภาวะ เป็นตัวแทนความเป็นพิษของการเผาไหม้ในช่วงที่กว้างสังเกตว่าผู้ที่เสียชีวิตในเหตุการณ์เพลิงไหม้นั้นส่วนใหญ่เกิดจากการสูดดมควันพิษจากการเผาไหม้ผลิตภัณฑ์ต่างๆ ดังนั้นจะทำการศึกษา ระดับความเป็นพิษที่ผลิตภัณฑ์ปล่อยออกมา ดูความเป็นพิษของสารที่ปล่อยออกมา ดูลักษณะระยะเวลาในการปลดปล่อยออกมา และการเสียชีวิตเมื่อมีสารปล่อยออกมาในช่วงของการเผาไหม้ ช่วงก่อนเกิดเพลิงไหม้ และการเกิดเพลิงไหม้ในสภาวะที่ควบคุมปัจจัยต่างๆ โดยสรุปได้ว่า พอลิไอโซไซยานูเรตทั่วไปจะปลดปล่อยสารพิษออกมาจากผลิตภัณฑ์ในระดับที่สูงมากซึ่งมากกว่าวัสดุอื่นที่ศึกษาที่ใช้ทำเป็นฉนวนกันความร้อนชนิดอื่น (PIR > PUR > EPS > PHF; แก้ว หิน และขนสัตว์ด้วยที่ทำการศึกษา) [7]

2.3 ปฏิกริยาเคมี

ปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน คือ ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยานูเรตหรือปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและผันกลับได้ การเตรียมโฟมจะใช้พอลิโอลและไอโซไซยานูเรตเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งอื่นๆ พอลิไอโซไซยานูเรตจะเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไอโซไซยานูเรตเท่ากับ 2 หรือมากกว่าและพอลิโอลจะเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 2 หรือมากกว่า

โดยปฏิกิริยาพื้นฐานของไอโซไซยานูเรต คือ ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานูเรตและสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่พร้อมทำปฏิกิริยา หมู่ฟังก์ชันมีบทบาทสำคัญในทางเคมีของไอโซไซยานูเรตอะตอมไฮโดรเจนที่พร้อมทำปฏิกิริยา มักจะถูกให้เป็นหมู่ไฮดรอกซิลหลักหรือรองและหมู่ฟังก์ชันแอมีนหลักหรือรอง โดยสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานูเรตเกิดเป็นโครงสร้างตามลำดับ ยูรีเทนและยูเรีย ในปฏิกิริยาขั้นตอนแรกนั้น หมู่เทอเทียรี ไฮดรอกซิลจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานูเรตด้วย แต่การเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในระดับต่ำเนื่องจากมีความเกะกะขัดขวางและการเชื่อมระหว่างยูรีเทนที่เกิดขึ้น

อาจมีการสลายตัวแม้สภาวะจะไม่ได้รุนแรงคือไม่เสถียรนั่นเอง หมู่ยูเรียจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตที่มากเกินพอได้เป็นไปยูเรตซึ่งผลยูรีเทนที่ได้ allophanates เมื่อทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตเพิ่มเติม [8]

2.3.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต

2.3.1.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออล

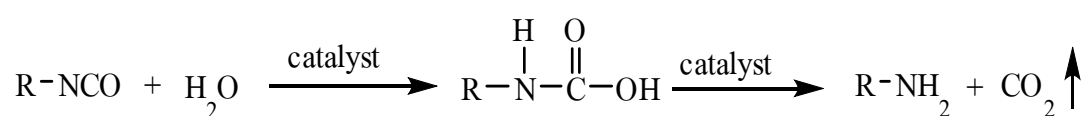
ปฏิกิริยาของหมู่อไอโซไซยาเนตกับหมู่อไฮดรอกซิลเป็นปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักในการเกิดพอลิยูรีเทน



ปฏิกิริยาด้านบน เรียกว่า ปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ การใช้มอนอเมอร์แทนพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆจะทำให้ความร้อนที่คายออกมาน้อยลง นอกจากนี้ การใช้ไอโซไซยาเนตพรีพอลิเมอร์แทนไอโซไซยาเนตทั่วไปจะทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาลดลง สำหรับอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เชชันจะขึ้นกับโครงสร้างของไอโซไซยาเนต พอลิออลและตัวเร่งปฏิกิริยา

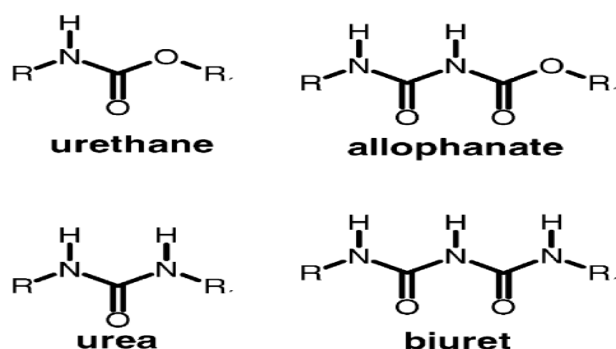
2.3.1.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ

ปฏิกิริยาด้านล่างนี้ เรียกว่า ปฏิกิริยาการฟู (blowing reaction) โดยน้ำสามารถทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เป็นผลให้พอลิยูรีเทนเกิดเป็นโฟม และจะเห็นได้ว่า กรดคาร์บามิกที่ได้เป็นสารมัธยันตร์ที่ไม่เสถียร จะแตกตัวให้แอมีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น



2.3.2 ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนต

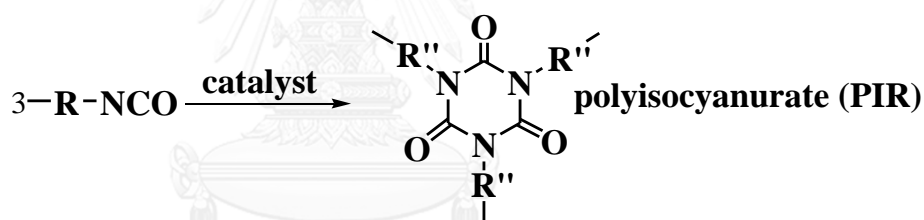
ไอโซไซยาเนตสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวของยูรีเทนและยูเรียได้ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และก่อให้เกิดสายโซ่ไปยูเรต (biuret linkage) และสายโซ่อัลโลฟานาต (allophanate linkage) ขึ้น ตามลำดับ (รูปที่ 2.1) ปฏิกิริยาทั้งสองนี้เป็นปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูเรียจะเร็วกว่าและเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เมื่อเทียบกับยูรีเทน ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนตจะส่งผล ต่อสมบัติทางกายภาพของโฟมซึ่งขึ้นกับความเกาะกของสารตั้งต้นและปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง [9]



รูปที่ 2.1 หมู่ฟังก์ชันทางเคมีของไอโซไซยานูเรต [10]

2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดไตรเมอร์

ไอโซไซยานูเรตสามารถเกิดปฏิกิริยาด้วยตัวของมันเอง เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะเกิดเป็นไตรเมอร์หรือไอโซไซยานูเรต



เป็นการทำปฏิกิริยากันเองของไอโซไซยานูเรตที่มีมากเกินไปในระบบ ปฏิกิริยาการเกิดโพลีไอโซไซยานูเรต การเร่งและกลไกการเกิดปฏิกิริยาของไอโซไซยานูเรตเป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบการปิดวง (cyclization) ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.1 เมื่อ A-B คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิไอโซไซยานูเรต เช่น โพลีเอทิลีนออกไซด์ โดยปฏิกิริยาการเกิดไอโซไซยานูเรตจะทำให้โพลีเมอร์และเกิดการเชื่อมขวางของสายโซ่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยามาช่วยเพื่อเร่งการเกิดปฏิกิริยาและควบคุมสมบัติของโพลีเมอร์ ช่วยรักษาสมดุลระหว่างการเติบโตของโพลีไอโซไซยานูเรตและการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ภายในระบบ ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการเกิดหมู่ไอโซไซยานูเรตได้แก่ potassium octoate, potassium acetate, tris(dimethylamino propyl)-hexahydro-s-triazine และ trimethylhydroxypropyl ammonium octoate ซึ่งจะใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทแอมีน ซึ่งจะเร่งปฏิกิริยา blowing และ gelling แอมีนที่นิยมใช้จะให้ความร้อนจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสูง เช่น triethylenediamine และ N,N-dimethylcyclohexylamine

2.4.2 พอลิออล (polyol)

พอลิออลสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตและเกิดเป็นโครงสร้างพอลิไอโซไซยานูเรต โดยทั่วไปจะมี 2 ชนิด คือ พอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyol) และพอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyol) โดยค่าที่ใช้วัดความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตต่อหน่วยน้ำหนักของพอลิออล เรียกว่า ค่าไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกซิลนัมเบอร์ มีหน่วยเป็น mgKOH/g

2.4.3 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

สารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคนสามารถจำแนกได้ 2 ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะขึ้นกับพันธะระหว่างซิลอกเซนและพอลิอีเทอร์ ถ้าพันธะระหว่างซิลิโคนอะตอมบนสายโซ่หลักและคาร์บอนอะตอมของพอลิอีเทอร์ คือ Si-C จะเรียก สารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบนอนไฮโดรไลซ์ (non hydrolyze) แต่ถ้าพันธะเป็นออกซิเจนอะตอมและซิลิโคนอะตอมบนพอลิอีเทอร์ คือ Si-O-C จะเรียกว่า สารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) โดยทั่วไปโครงสร้างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบไฮโดรไลซ์ อย่างไรก็ตามสารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคนจะมีอิทธิพลต่อการเกิดโฟม เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวสามารถที่จะควบคุมฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และขนาดของเซลล์โฟมระหว่างเกิดนิวเคลียส (nucleation) โดยทำให้เกิดเสถียรภาพของฟองแก๊ส

2.4.4 สารฟู (blowing agent)

การเกิดฟองก๊าซเป็นกระบวนการที่สำคัญในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ในการเกิดโฟมจะมีการใช้สารฟูผสมลงไปด้วย คือ สารฟูชนิดเคมี เช่น น้ำหรือสารฟูชนิดกายภาพ เช่น คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ในปัจจุบันมีการเลิกใช้ไปแล้ว ซึ่งปริมาณสารฟูที่ใช้จะส่งผลต่อสมบัติเชิงกล เช่น ความหนาแน่น ความต้านทานต่อแรงกด ในกระบวนการผลิตโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต สารฟูชนิดเคมีที่นิยมใช้ คือ น้ำ โดยน้ำจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้เป็นยูเรียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาการฟู (blowing reaction) [11]

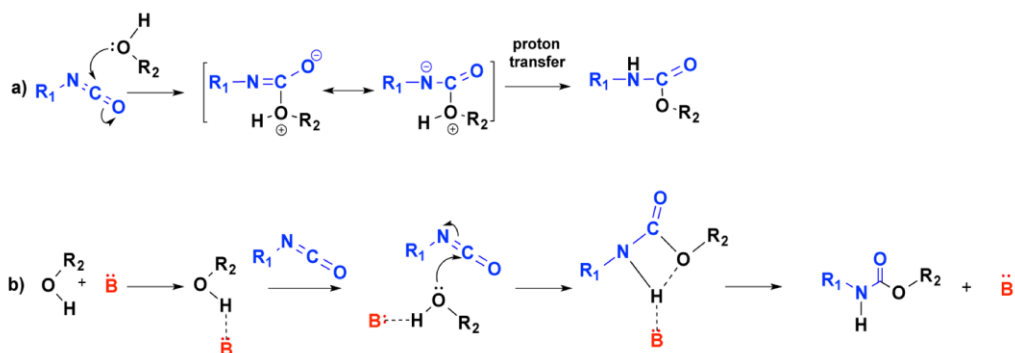
2.4.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรักษาสมดุลของปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออลและปฏิกิริยาระหว่างสารฟูกับไอโซไซยาเนต เป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต และตัวเร่งปฏิกิริยายังช่วยในการให้สารตั้งต้นสามารถจัดรูปแบบตามกลไกสร้างให้เกิดเป็นโครงสร้างโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตได้อีกด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถควบคุมสมบัติของโฟม, รักษาสมดุลและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซไซยานูเรต สามารถแบ่ง

ออกเป็น 2 ประเภท คือ สารประกอบแอมีน และสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแอมีน เช่น ไดมethylไฮโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA) ไตรเอทิลีนไดแอมีน (TEDA) และไดเมทิลเอทานอลามีน (DMEA) ซึ่งความเกาะกาะ ความเป็นเบสของไนโตรเจนอะตอมในหมู่เอมีโนจะส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ สำหรับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแอมีน พิจารณาได้จากความเป็นพิษ การละลาย กลิ่น ฯลฯ ความสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดเจลและการพวขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และเป็นตัวกำหนดสัณฐานวิทยา สมบัติของโฟม นอกจากนี้การเตรียมโฟมที่มีลักษณะเป็นเซลล์ปิดจะขึ้นกับสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดโฟมที่เหมาะสมอีกด้วย [12]

2.4.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแอมีน (amines)

เทอร์เทียรีแอมีนที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 ประเภท คือ gelling catalysts เช่น เตตระเมทิลบิวเทนไดแอมีน (TMEDA) และ blowing catalyst เช่น บิส-(2-ไดเมทิลอะมิโนเอทิล)อีเทอร์ (bis-(dimethylaminoethyl) ether) เอ็น-เอทิลมอร์โฟลีน (N-ethylmorpholine) เทอร์เทียรีแอมีนมีศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพอลิไอโซไซยานูเรต ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีกลไกการเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากไนโตรเจนของแอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวไปโคออร์ดิเนตกับคาร์บอนิลคาร์บอนของหมู่ไอโซไซยานูเรต ก่อให้เกิดสารมัธยันตร์ หลังจากนั้น สารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นจะเข้าชนกับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวจากหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อสร้างสายโซ่ยูรีเทนขึ้น เริ่มจากไนโตรเจนอะตอมของแอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวไปดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออล ก่อให้เกิดสารมัธยันตร์ หลังจากนั้นสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นจะเข้าชนหมู่ไอโซไซยานูเรตเพื่อสร้างสายโซ่ยูรีเทน ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.2



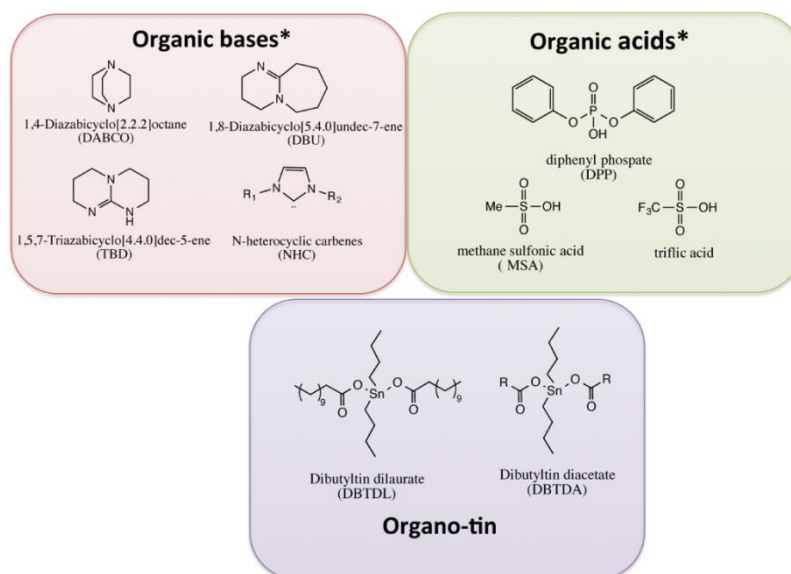
แผนภาพที่ 2.2 กลไกทั่วไปของปฏิกิริยาไอโซไซยานูเรต/แอลกอฮอล์ (a) เมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

(b) เมื่อมีเบสหรือนิวคลีโอไฟล์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

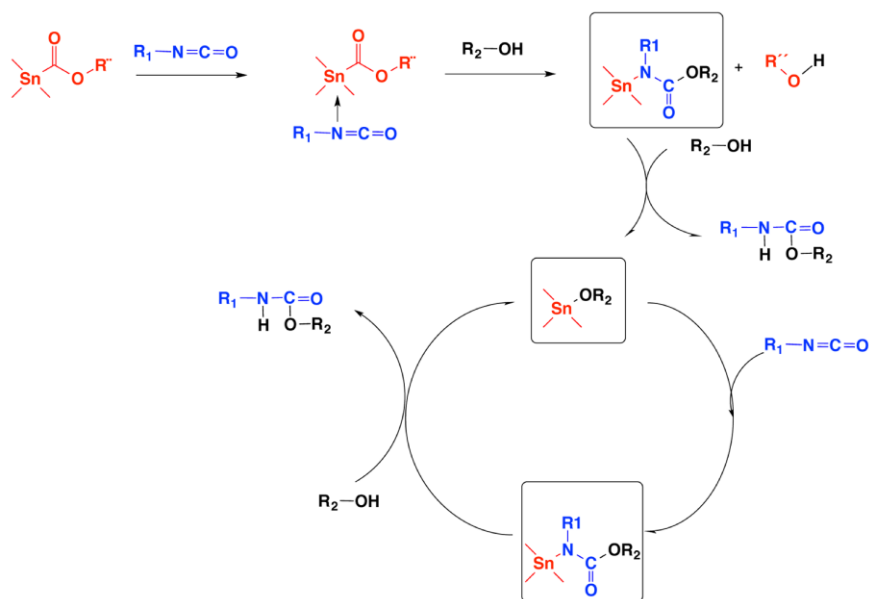
2.4.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic compounds)

สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกประกอบด้วยโลหะในกลุ่มของปรอท ตะกั่ว ดีบุก บิสมัท และสังกะสี เช่น ไดบิวทิลทินไดลอเรท (dibutyltin dilaurate) บิสมัทออกทาโนเอท (bismuth octanoate) ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซไซยานูเรต ตัวอย่างเช่น ไดบิวทิลทินไดลอเรทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปสำหรับผลิตภัณฑ์กาว (adhesive) และสารอุดรอยรั่ว (sealant) ไดออกซิลทินเมอร์แคปไทด์ (dioctyltin mercaptide) ใช้ในผลิตภัณฑ์จำพวกอีลาสโตเมอร์และไดบิวทิลทินออกไซด์ (dibutyltin oxide) ใช้ในผลิตภัณฑ์สี และสารเคลือบผิว (coating) อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบดีบุกเหล่านี้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 พบว่า มีความเป็นพิษและก่อให้เกิดของเสียอันตรายส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จึงมีแนวความคิดที่จะหาสารประกอบอื่นมาใช้แทน

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้สารประกอบของดีบุก ไดอัลคิลทินไดอัลคิลไทโอเลต และไดอัลคิลทินไดคาร์บอเนต แสดงดังแผนภาพที่ 2.3 โดยปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบดีบุกกับพอลิออล จะก่อให้เกิดทินอัลคอกไซด์ หลังจากนั้นทินอัลคอกไซด์จะโคออร์ดิเนตกับไอโซไซยานูเรตได้เอ็นสแตนนิลยูรีเทน ซึ่งเมื่อถูกแอลกอฮอล์ไฮซิส จะก่อให้เกิดพินอะยูรีเทนขึ้น และได้ทินอัลคอกไซด์ออกมาดังเดิม [13]



รูปที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [13]



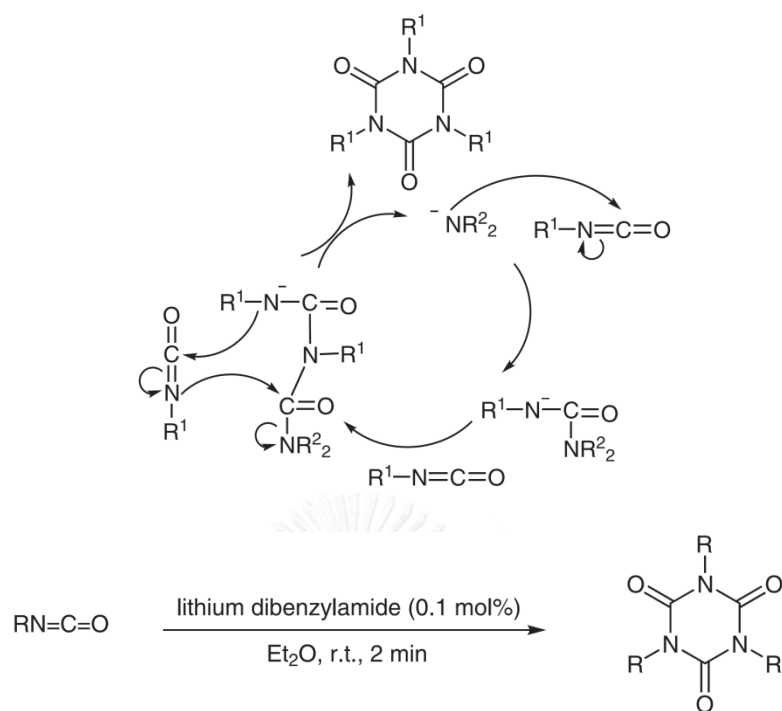
แผนภาพที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาเร่งปฏิกิริยาของไอโซไซยานูเรต/แอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น organotin [13]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ตัวอย่างงานวิจัยเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization ของไอโซไซยานูเรตมีดังนี้

Dabi และ Zilkha [14] ผลดีในการเกิด trimerization ของไอโซไซยานูเรตโดยใช้ organometallic catalyst พบว่า Pb, Zr และ co-naphthenates ผสมกับ dimethyl sulfoxide (DMSO) จะแสดงสมบัติเสริมกัน (synergistic effect) ได้ดี

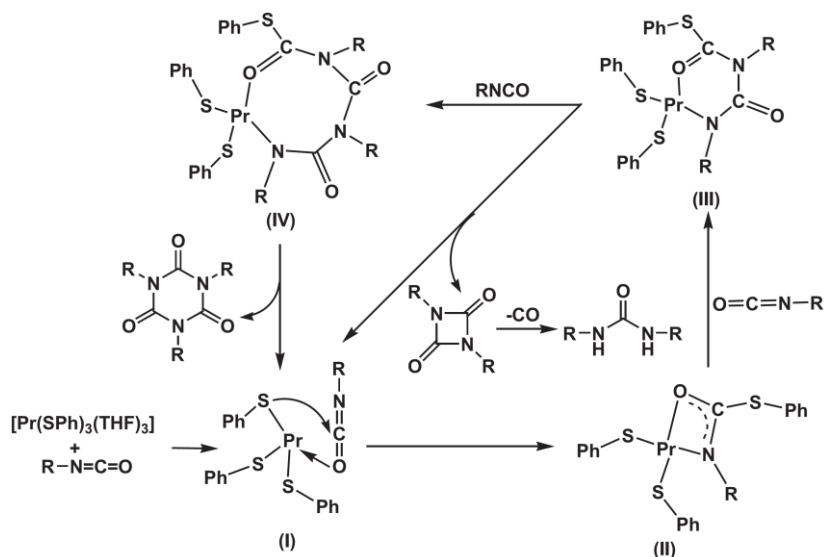
Shi และคณะ [15] ใช้ lithium dibenzylamide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่าย เฉพาะเจาะจงและให้ผลที่สูงในการเกิด cyclotrimerization ของไอโซไซยานูเรตได้เป็นไอโซไซยานูเรต (แผนภาพที่ 2.4)



แผนภาพที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา cyclotrimerization โดยใช้

lithium dibenzylamide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

Wang และคณะ [16] ศึกษาการเกิด cyclodimerization และ cyclotrimerization ของไอโซไซยาเนตเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของ praseodymium benzenethiolate complex $[\text{Pr}(\text{SPh})_3(\text{THF})_3]$ ซึ่งมีข้อดี คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยและได้ผลในสัดส่วนที่สูงสามารถเกิดในสภาวะที่ไม่รุนแรงได้ ซึ่งมีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ (แผนภาพที่ 2.5)



แผนภาพที่ 2.5 กลไกการเร่งปฏิกิริยา cyclotrimerization ด้วย praseodymium benzenethiolate complex [Pr(SPh)₃(THF)₃] [16]

Moghaddam และคณะ [17] ศึกษาผลของการสังเคราะห์ไอโซไซยานูเรตที่มีโครงสร้างสมมาตรกัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง sodium saccharin กับ tetrabutylammonium iodide เพื่อเร่งปฏิกิริยา trimerization ของไอโซไซยานูเรตให้ได้ ไอโซไซยานูเรตที่มีโครงสร้างสมมาตรกันโดยไม่ใช้ตัวทำละลาย

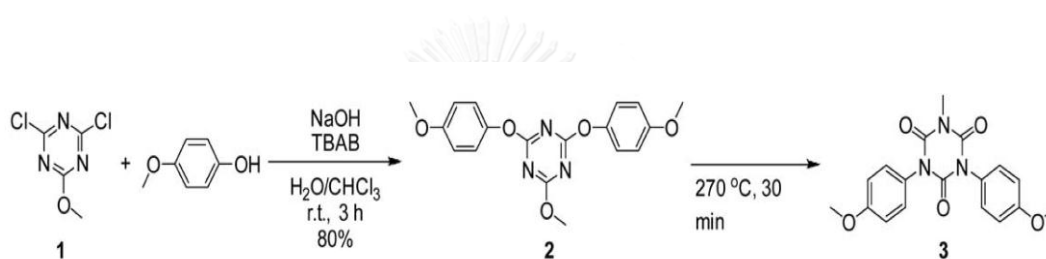
การเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างหมู่พอลิออลและหมู่ไอโซไซยานูเรตที่มากเกินพอกับสารฟู ตัวเร่งปฏิกิริยา และสารลดแรงตึงผิว โดยทั่วไป จะใช้ isocyanate index (NCO index) ตั้งแต่ 160 ซึ่งชนิดและปริมาณของสารเหล่านี้เป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ดังตัวอย่างงานวิจัยต่อไปนี้

Park และคณะ [18] ได้ศึกษาผลของ NCO index และ ผลของการใช้สารฟูที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ว่ามีผลต่อสมบัติสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และสมบัติการเป็นฉนวนกันความร้อนของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต-พอลิยูรีเทน พบว่าเมื่อเพิ่ม NCO index มากขึ้นจะทำให้ปริมาณโครงสร้างที่เป็นวงไอโซไซยานูเรตที่เพิ่มมากขึ้น ความเสถียรทางความร้อนก็เพิ่มมากขึ้นด้วยจากผลของ TGA แต่ขนาดเซลล์จะเล็กลงในทุกชนิดของสารฟู ผลของ compressive strength ค่าจะขึ้นอยู่กับ NCO index ที่ค่าเฉพาะ

Eilbracht และ Schiller [19] เห็นถึงความสำคัญของสารลดแรงตึงผิวที่มักถูกมองข้ามกัน โดยที่สารลดแรงตึงผิวนั้นเป็นตัวช่วยทำให้ส่วนประกอบละลายเข้ากันได้ดีว่ามีผลอย่างมากต่อการเกิด โฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ในงานวิจัยดังกล่าวจึงทำการพัฒนาในส่วนของสารลดแรงตึงผิว

Taguchi และคณะ [20] ศึกษาการสังเคราะห์ไอโซไซยานูเรตเกี่ยวกับการทำปฏิกิริยา trimerization ของไอโซไซยานูเรตภายใต้ความดันสูง พบว่าไอโซไซยานูเรตที่มีโครงสร้างเป็น aryl และ alkyl เมื่อเกิด trimerization ภายใต้ความดันที่สูงจะทำให้เกิดเป็นไอโซไซยานูเรตได้ดี

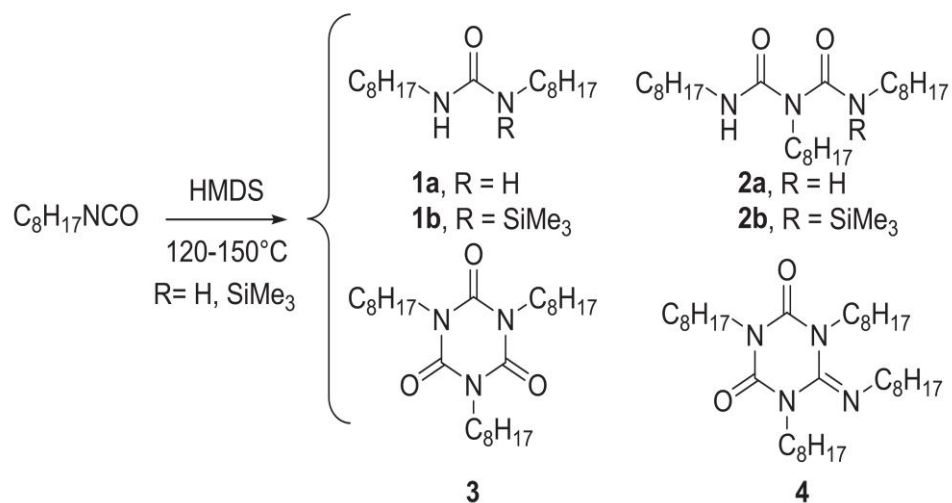
Tsuchiya และคณะ [21] ศึกษาการสังเคราะห์พอลิไอโซไซยานูเรตโดยใช้ปฏิกิริยา thermal rearrangement ของ polycyanurate (2) ได้เป็น isocyanurate (3) (แผนภาพที่ 2.6)



แผนภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยา thermal rearrangement ของ polycyanurate (2) ได้เป็น isocyanurate (3) [21]

จากงานวิจัยดังกล่าวจะเห็นว่าวิธีการเตรียมพอลิไอโซไซยานูเรตเป็นสิ่งสำคัญ เพราะวิธีการที่ต่างกันก็จะได้ผลที่ต่างกัน ในกระบวนการเกิดโฟมนั้นต้องมีความสมดุลในหลายปัจจัยจึงจะทำให้มีประสิทธิภาพสูง ซึ่งรวมถึงสมดุลในการเกิดปฏิกิริยาและความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดพอลิไอโซไซยานูเรต คือ ปฏิกิริยา trimerization ซึ่งมีงานวิจัยต่างๆได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยามากมาย ดังตัวอย่างงานวิจัยต่อไปนี้

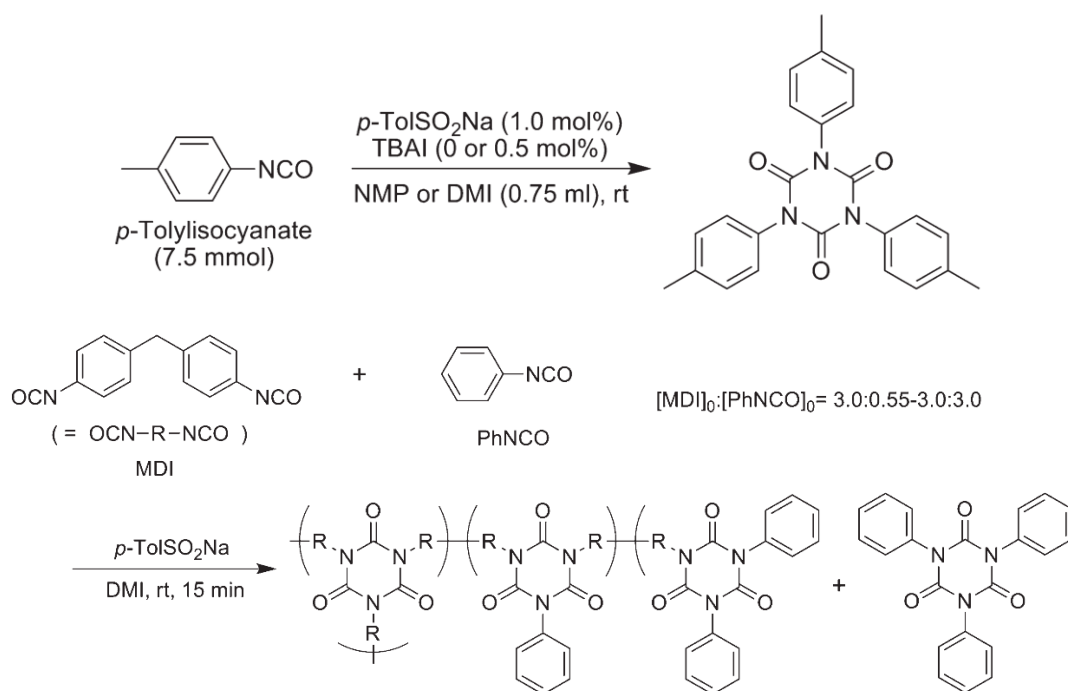
Roman และคณะ [22] ศึกษาผลของการใช้ hexamethyldisilazane (HMDS) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับ cyclotrimerization ของ octyl isocyanate (แผนภาพที่ 2.7)



แผนภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยานต โดยใช้ hexamethyldisilazane (HMDS) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [22]

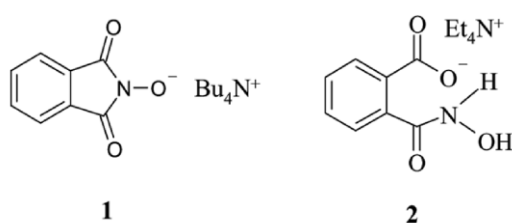
Sadowska และคณะ [23] ได้ศึกษาการเตรียมโพลิมอร์ฟิซึมพอลิยูรีเทน-พอลิไอโซไซยานูเรตที่มีโบรอนเป็นส่วนประกอบในการหน่วงไฟโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น N,N'-di(methyleneoxy-4-hydroxybutyl)urea, N,N'-di(methyleneoxy-3-hydroxybutyl)urea, N,N'-di((methyleneoxy-2-hydroxymethylpropyl)urea และ boric acid

Moritsugu และคณะ [24] ได้พัฒนาพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างร่างแหประสิทธิภาพสูงโดยมีโครงสร้างเป็นไอโซไซยานูเรตที่เกิดจากปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยานต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ sodium p-toluenesulfinate ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีความเสถียรทางความร้อนที่ดีเยี่ยม (แผนภาพที่ 2.8)

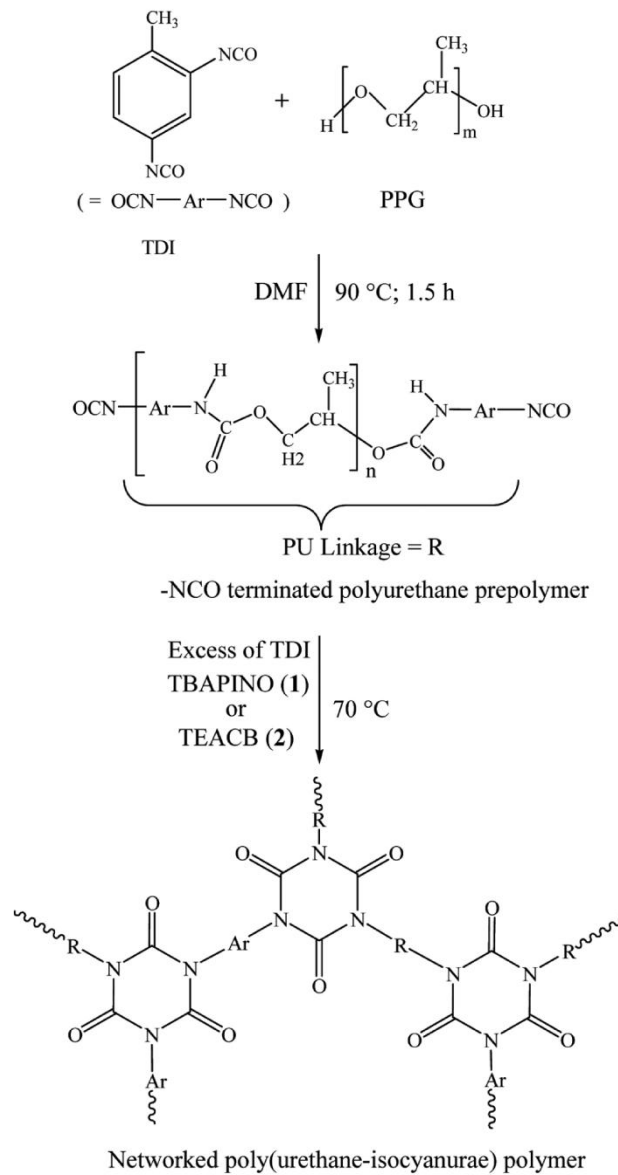


แผนภาพที่ 2.8 ปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยาเนต โดยใช้ sodium *p*-toluenesulfinate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [24]

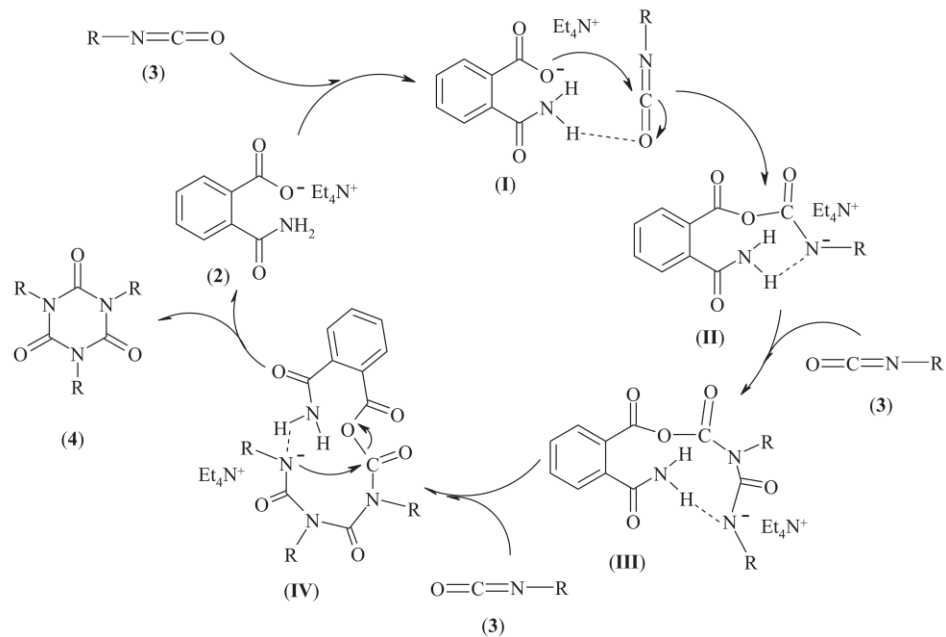
Dekamin และคณะ [25, 26] ได้สังเคราะห์ poly(urethane-isocyanurate polymer) โดยเร่งปฏิกิริยา cyclotrimerization ของไอโซไซยาเนตให้สะดวกและรวดเร็วโดยใช้ organocatalyst เป็น tetrabutylammonium phthalimide-N-oxyl (TBAPINO) และ tetraethylammonium 2-(carbonyl) benzoate (TEACB) ดังรูปที่ 2.2 โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย ซึ่งได้ผลที่ดีและรวดเร็ว ใช้เวลาน้อย (แผนภาพที่ 2.9,2.10)



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ TBAPINO (1) และ TEACB (2) [25]



แผนภาพที่ 2.9 การสังเคราะห์ poly(urethane-isocyanurate polymer) เร่งปฏิกิริยาด้วย TBAPINO และ TEACB [25]



แผนภาพที่ 2.10 กลไกการเร่งปฏิกิริยา trimerization ด้วย TEACB [26]

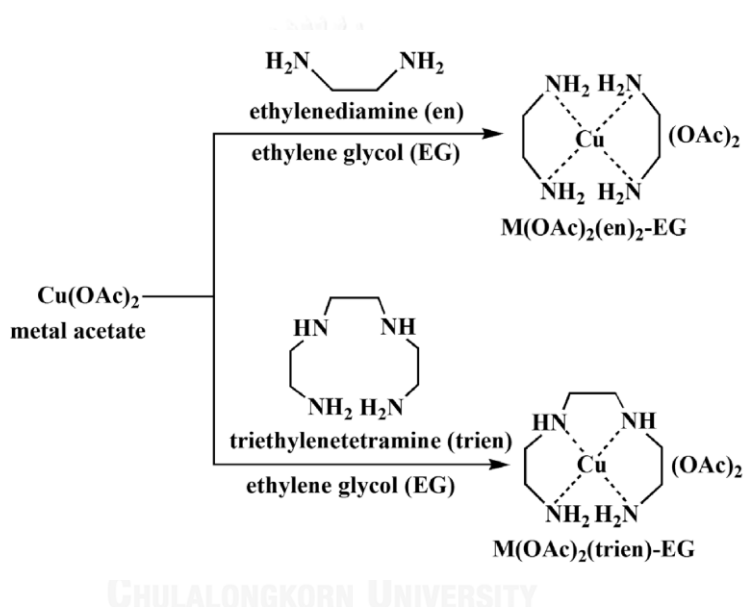
Lovenich และคณะ [27] ศึกษาผลของการเกิด trimer ของโพนพอลิไอโซไซยานูเรต โดยใช้น้ำเป็นสารพู่และ N,N-Dimethylcyclohexylamine (DMCHA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing จากงานวิจัยนี้ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าสามารถใช้น้ำเป็นสารพู่ได้แต่การเกิด trimer อาจน้อยกว่าสูตรที่ไม่ได้ใช้

Okuzuno และคณะ [28] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซไซยานูเรตตัวใหม่ที่สามารถเร่งได้เร็วแม้อยู่ในสถานะที่อุณหภูมิต่ำ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้เลด ออกโทเอต (lead octoate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization ซึ่งจะเร่งปฏิกิริยาได้เร็วแต่มีความเป็นพิษและส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมและใช้ไตรเอทิลีนไดเอมีน (triethylenediamine) ในการเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing

Modesti และคณะ [29] ศึกษาการใช้สารหน่วงไฟเพื่อให้เกิดขี้เถ้าที่แตกต่างกันของโพนพอลิไอโซไซยานูเรต-พอลิยูรีเทน โดยในงานวิจัยนี้จะใช้โพแทสเซียมออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization และ pentamethyldiethylenetriamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา gelling และ blowing ในปีเดียวกัน [30] ได้ศึกษาอิทธิพลของสารหน่วงไฟต่อพฤติกรรมทางไฟของพอลิไอโซไซยานูเรต-พอลิยูรีเทน โดยในงานวิจัยนี้จะใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาตรฐานทางการค้า และตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization ใช้เป็น N-hydroxy-alkyl quaternary ammonium carboxylate

จากงานวิจัยที่ผ่านมา จะเห็นว่าการผสมกันของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา และสมบัติของสารที่ดี เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตโฟมมีหลายชนิด แต่ส่วนใหญ่ก็มักจะมีกลิ่นที่เหม็น เป็นสารระเหย ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีงานวิจัยที่ตระหนักถึงความสำคัญของปัญหานี้จึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใหม่เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว

Sridaeng และคณะ [3] ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น (flexible polyurethane foam) เร่งปฏิกิริยาด้วยสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน โดยมี ethylene glycol เป็นตัวทำละลาย สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่ศึกษา คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2\text{-EG}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})\text{-EG}$



แผนภาพที่ 2.11 การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนใน เอทิลีน ไกลคอล [3]

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้จะเห็นว่า ยังไม่มีงานวิจัยที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนและโพแทสเซียมออกโทเอตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีแนวคิดนำสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนและโพแทสเซียมออกโทเอต เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตซึ่งคาดว่าจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้โพแทสเซียมออกโทเอตเพียงอย่างเดียว

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมี

3.1.1 องค์ประกอบสำหรับการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีน [Cu(OAc)₂(amine)]

คอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต (Cu(OAc)₂·H₂O) จาก บริษัท TCI Tokyo Kasei สารเคมีอื่นๆ เช่น เอทิลีนไดแอมีน (en) และไตรเอทิลีนเตตระมีน (trien) จากบริษัท Fluka และ Aldrich นอกจากนี้ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA) และโพแทสเซียมออกโทเอต (KOct) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Huntsman (Thailand) Limited

3.1.2 สารตั้งต้นสำหรับการเตรียมโพลีโพลีไอโซไซยานูเรต

ซูโครส-เบสพอลิอีเทอร์พอลิออล (Daltolac[®] R180; functionality = 4.3 และ hydroxyl value (OHV) = 440 mgKOH/g), 4,4'-มีเทน ไดฟีนิล ไดไอโซไซยานูเรต (Polymeric MDI; PMDI) (Suprasec[®] 5005; NCO content = 31.0 % w/w, average functionality = 2.7) สารลดแรงตึงผิว พอลิไซลอกเซน (Tegostab[®] B8460) สารละลายโพแทสเซียมออกโทเอตละลายในไดเอทิลีนไกลคอล คือ Dabco[®] K-15 (KOct:DEG = 70:30 % w/w; ตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization) และ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA; ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้อ้างอิง) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท Huntsman (Thailand) Limited สารฟู คือ น้ำกลั่น และ Cu(OAc)₂(amine) ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

งานวิจัยนี้แบ่งขั้นตอนการศึกษาเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโพลีโพลีไอโซไซยานูเรต ขั้นตอนที่ 2 เตรียมโพลีโพลีไอโซไซยานูเรตโดยศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรม

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปของสารละลายโดยมีน้ำเป็นตัวทำละลาย ทั้งนี้เพราะน้ำสามารถละลายสารตั้งต้นให้เข้ากันได้ดี ไม่หนืดและไม่มีการก่อก้อน นอกจากนี้ข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำ คือ ง่ายต่อการนำไปใช้งานและสามารถใช้เตรียมโพลีโพลีไอโซไซยานูเรตได้เลยเพราะทำหน้าที่เป็นสารฟูในการเกิดปฏิกิริยาอยู่แล้ว

3.2.1 การสังเคราะห์ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{amine})$

$\text{Cu(OAc)}_2(\text{amine})$ ที่เตรียม คือ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ สังเคราะห์ในน้ำโดยใช้ปริมาณ น้ำ 4 pbw ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 pbw

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[\text{Cu(OAc)}_2(\text{amine})]$

Copper-amine complexs	Wt. of copper compound (g)	Vol. of amine (ml)		Appearance
		en	trien	
$\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$	0.624	0.38	-	purple solution
$\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$	0.577	-	0.42	blue solution
$\text{H}_2\text{O} = 4 \text{ g}$				

3.2.1.1 การเตรียม $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ ในน้ำ

เริ่มต้นจากการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนจากสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ เอทิลีนไดแอมีน (ethylenediamine) ซึ่งจะใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:2 สังเคราะห์โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย ขั้นตอนการสังเคราะห์ดัดแปลงมาจาก [3] ใช้เอทิลีนไดแอมีน (0.38 มิลลิลิตร) ในน้ำ (4 กรัม) ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เข้ากัน จากนั้นจึงค่อยๆ เติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต (0.624 กรัม) กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากสีสารละลายที่เปลี่ยนไป เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ ในน้ำ ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำสีม่วง

3.2.1.2 การเตรียม $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ ในน้ำ

ขั้นแรกสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนจากสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ ไตรเอทิลีนเตตระมิน (triethylenetetramine) ซึ่งจะใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:1 ทั้งนี้วิธีการสังเคราะห์จะใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย โดยละลายไตรเอทิลีนเตตระมิน (0.42 มิลลิลิตร) ในน้ำ (4 กรัม) ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เข้ากัน จากนั้นจึงค่อย ๆ เติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต (0.577 กรัม) กวนสารละลายอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโดยสังเกตได้จากสีสารละลายที่

เปลี่ยนไป เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำ ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำสีน้ำเงิน

3.3 การเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

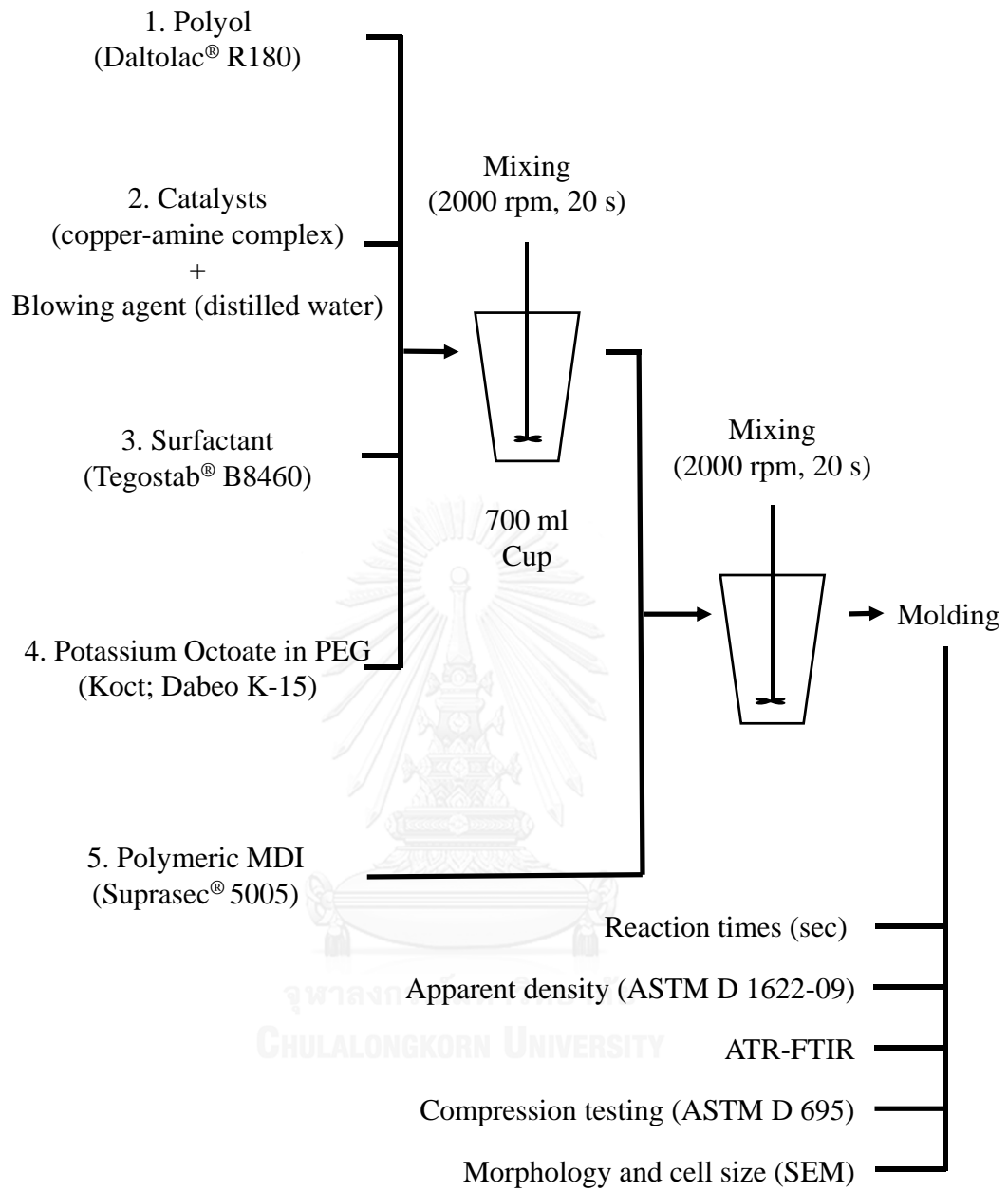
การเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตโดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเตรียมโดยการผสม 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะเป็นการผสมระหว่าง polyol (Daltolac[®] R180) สารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ในน้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิไอโซไซยานูเรต คือ KOct (Dabco[®] K-15) และสารลดแรงตึงผิว (surfactant) จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จะนำของผสมที่ได้จากขั้นตอนแรกมาผสมกับ polymeric MDI (Suprasec[®] 5005) โดยใช้เครื่องกวนแบบกล (mechanical stirrer) กวนที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ประมาณ 20 วินาที ให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยสูตรที่ใช้ในการเตรียมพอลิไอโซไซยานูเรต แสดงดังตารางที่ 3.2 เมื่อสารผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเทลงแม่พิมพ์จากนั้นจับเวลาในการเกิดโฟม 4 ช่วงเวลา คือ ช่วงที่สารผสมเริ่มเกิดปฏิกิริยา (cream time) ช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจล (gel time) ช่วงเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) และช่วงเวลาที่ผิวโฟมไม่ติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) หลังขึ้นรูปโฟมแล้ววางโฟมทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน เพื่อให้โฟมเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วจึงนำโฟมที่ได้มาตัดเพื่อคำนวณความหนาแน่นตาม ASTM D 1622-09 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของโฟมที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA

ตารางที่ 3.2 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต NCO index เท่ากับ 160 180 และ 200

Starting Material	Part by weight (pbw)		
	160	180	200
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	100	100
Catalysts (copper-amine complex)	0.5	0.5	0.5
Potassium Octoate in DEG (KOct, Dabco K-15)	2	2	2
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5	2.5	2.5
Blowing agent (H_2O)	4	4	4
Polymeric MDI (PMDI, Suprasec [®] 5005)	268.8	302.4	338.7

ตารางที่ 3.3 ส่วนประกอบของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตในแก้วกระดาษ

Starting Material	Part by weight (pbw)		
	160	180	200
Polyol (Daltolac [®] R180)	10	10	10
Catalysts (copper-amine complex) + Blowing agent (H ₂ O)	0.45	0.45	0.45
Potassium Octoate in DEG (KOct, Dabco K-15)	0.2	0.2	0.2
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	0.25	0.25	0.25
Polymeric MDI (PMDI, Suprasec [®] 5005)	26.88	30.24	33.87



รูปที่ 3.1 วิธีการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ โดย ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปี

ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคที่วัดการเปลี่ยนแปลงของระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน เมื่อมีการดูดกลืนรังสีในช่วงใกล้ยูวี คือ 200-400 nm โดย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ ที่เกิดขึ้นจะมีสีเข้มมากพอที่จะนำมาวัดการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปี ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งเป็นสารประกอบทางเคมีที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ และความเข้มข้นของสารตัวอย่างจะถูกทำให้เจือจางด้วยตัวทำละลายเมทานอล

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโพลีเอโซไซยานูเรต

3.5.1 อิฟราเรด สเปกโตรสโคปี

เนื่องจากต้องการศึกษาพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์จึงเลือกใช้เทคนิคเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ (ATR-FTIR) สามารถใช้ได้กับสารตัวอย่างที่มีลักษณะทึบแสงหรือมีความหนามากเกินกว่าที่จะวิเคราะห์ด้วยวิธีทรานสมิSSION ไออาร์สเปกโตรสโคปีสามารถศึกษาความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโพลีเอโซไซยานูเรตได้ด้วยการติดตามค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่เอโซไซยานูเรต เทคนิคเอทีอาร์เป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสงไออาร์ในช่วงความยาวคลื่น $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (สำหรับสารประกอบอินทรีย์) ผ่านเข้ามายังสารตัวอย่างเนื่องจากให้ค่ามุมตกกระทบมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับมุมวิกฤต เพื่อให้เกิดการสะท้อนกลับหมดของไออาร์บีม (IR beam)

3.5.2 อุณหภูมิการเกิดโฟม

ศึกษาอุณหภูมิโดยใช้เครื่อง Dual thermocouple, Digicon DP-71 ตรวจสอบวัดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเอโซไซยานูเรตและอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

3.5.3 จลนพลศาสตร์การเกิดโฟม

การจับเวลาในการเกิดโฟมโพลีเอโซไซยานูเรตโดยมีเวลาที่สนใจศึกษา 4 ช่วงด้วยกัน คือ ช่วงเวลาที่สารผสมกันมีลักษณะเป็นครีม (cream time) ช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจลหรือเริ่มฟู (gel time) ช่วงเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) และช่วงเวลาที่ผิวโฟมไม่เกาะติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) โดยใช้นาฬิกาจับเวลา เพื่อศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟม

3.5.4 ความหนาแน่นของโฟม

การทดสอบความหนาแน่นของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตใช้มาตรฐาน ASTM D 1622-09 และขนาดของโฟมตัวอย่างเท่ากับ $3.0 \times 3.0 \times 3.0$ เซนติเมตร (ความหนา \times ความยาว \times ความกว้าง) และรายงานเป็นค่าเฉลี่ย

3.5.5 การทดสอบความต้านทานแรงกด

การทดสอบความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตในแนวขนานและตั้งฉากกับทิศทางการฟูตัวของโฟมใช้เครื่อง universal testing machine (Lloyd/LRX) และมาตรฐาน ASTM D 1621 ขนาดของโฟมตัวอย่างเท่ากับ $50 \times 50 \times 50$ มิลลิเมตร (ความหนา \times ความยาว \times ความกว้าง) ความเร็วของหัวกด (speed of crosshead movement) เท่ากับ 2.5 ± 0.25 มิลลิเมตร/นาที และ preload cell เท่ากับ 0.17 ± 0.03 kPa

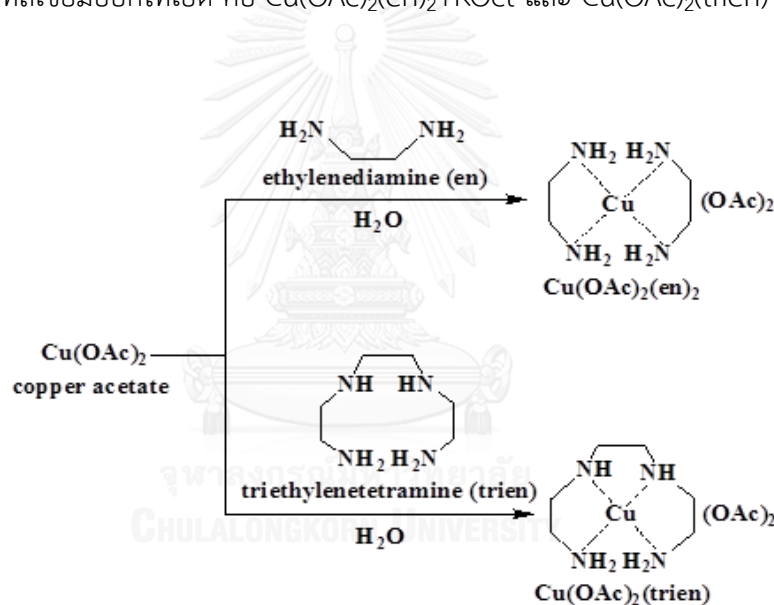
3.5.6 สัณฐานวิทยา

การศึกษาสัณฐานวิทยาเพื่อหาขนาดเซลล์ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตซึ่งจะถูกวัดโดย JSM-6480 LV scanning electron microscope (SEM) โดยตัดตัวอย่างที่เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด $5 \times 5 \times 1$ มิลลิเมตร ถูกตัดจากพื้นผิวทั้งในด้านขนานและตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม จากนั้นนำไปทำการเคลือบทองคำก่อนเพื่อให้พื้นผิวสามารถนำอิเล็กตรอนได้ดี ตัวอย่างจะถูกเร่งที่ 15 kv

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-เอมีน

การเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-เอมีนในรูปของสารละลาย คือ สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-เอมีนที่ละลายอยู่ในน้ำ ทำตามวิธีการในเอกสารอ้างอิง [3] โดยเปลี่ยนจากเอทิลีนไกลคอลเป็นน้ำ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนที่เตรียมในงานวิจัยนี้ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ซึ่งแสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ในแผนภาพที่ 4.1 หลังจากนั้นเตรียมโพลีโพลีไอโซไซยานูเรตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนและโพแทสเซียมออกโทเอต คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$

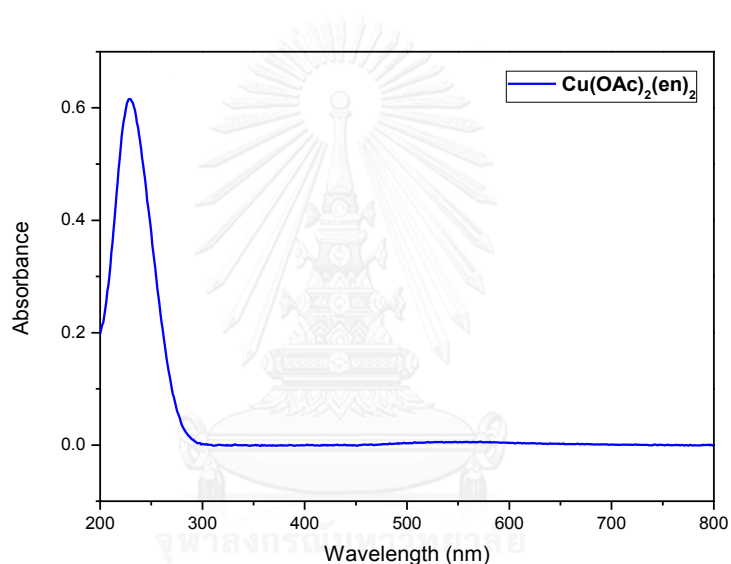


แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

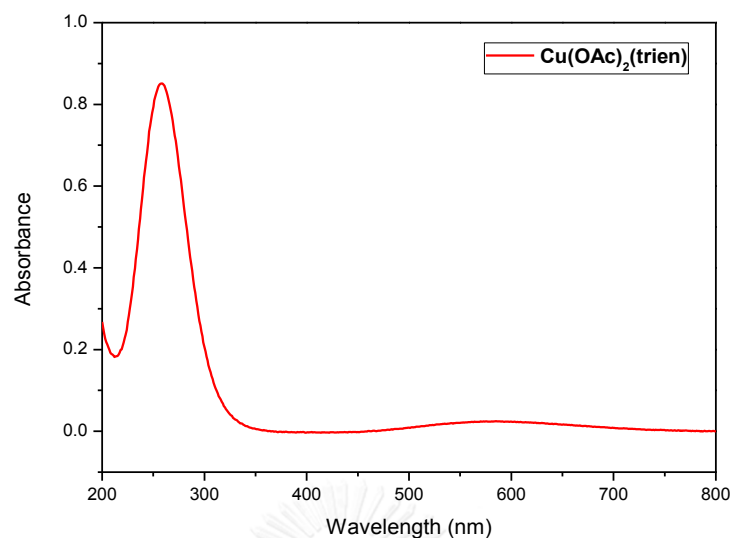
โดยในงานวิจัยนี้ใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยา blowing และ gelling และส่วน KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับโครงสร้างไอโซไซยานูเรต ซึ่งจะเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง DMCHA และ KOct [DMCHA+KOct]

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ โดยยูวี-วิชิเบิล สเปกโตรสโคปี

ในปี ค.ศ. 2015 พรสวรรค์ น้อยอาสา และคณะ ได้สังเคราะห์สารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ โดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย ยูวี-วิชิเบิล สเปกโตรสโคปี และแมส สเปกโตรสโคปี โดยยูวีสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (รูปที่ 4.1-4.2) แสดงความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ที่ 229 และ 258 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุด (λ_{max}) ที่ได้จะเปลี่ยน (shift) ไปจากความยาวคลื่นของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ซึ่งปรากฏที่ 245 nm แสดงว่า มีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น



รูปที่ 4.1 ยูวีสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$



รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

4.3 การเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

ในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิด คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$ และ $\text{DMCHA} + \text{KOct}$ โดยกำหนดตัวแปรในสูตรการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ดังนี้

1. isocyanate index (NCO index) = 160, 180 และ 200
2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา blowing และ gelling [$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ DMCHA] = 0.5 pbw
3. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา trimerization (KOct) = 2 pbw
4. ปริมาณสารฟู (H_2O) = 4 pbw คือ ปริมาณน้ำที่ใช้ในการเตรียมสารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ซึ่งน้ำจะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนและทำหน้าที่เป็นสารฟูในสูตรการเตรียมโฟม

ในการเตรียมโฟมใช้วิธีการเตรียม 2 วิธี คือ

1. การเตรียมโฟมในแก้ว (cup test) ใช้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ cream time, gel time, tack free time และ rise time ศึกษาความหนาแน่นของโฟม, ลักษณะการฟูตัวของโฟม (rise profile) และอุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile)
2. การเตรียมโฟมในแม่พิมพ์ (mold test) ใช้ศึกษาความหนาแน่น ซึ่งต้องมีค่าใกล้เคียงกับการขึ้นรูปโฟมด้วย cup test และใช้ศึกษาสมบัติการต้านทานแรงกดอัด (compression property)

4.3.1 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ isocyanate index ต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

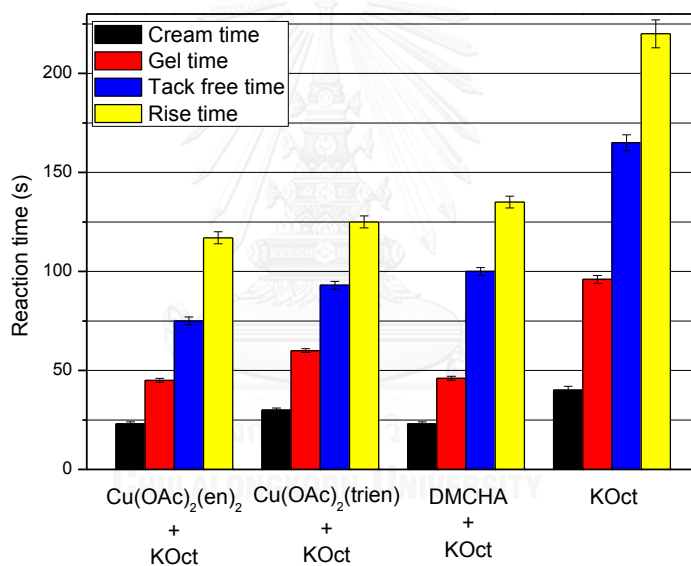
ผลการทดลองในการเตรียมโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตด้วยวิธี cup test คือ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ คือ ความหนาแน่นและความสูงของโฟมที่ขึ้นรูป ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและ NCO index ต่างกัน

Catalyst	Isocyanate (NCO) Index	Reaction time (sec)				Density (kg/m ³)	Foam height (cm)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ +KOct	160	23	45	75	117	37.92	19.3
	180	27	56	85	130	42.25	19.0
	200	30	63	97	140	46.94	18.5
Cu(OAc) ₂ trien+KOct	160	30	60	93	125	40.27	18.8
	180	33	70	105	137	42.56	19.0
	200	36	73	116	157	43.86	19.0
DMCHA+KOct	160	23	46	100	135	38.07	19.9
	180	25	51	107	140	40.05	20.5
	200	28	58	125	166	43.09	20.0

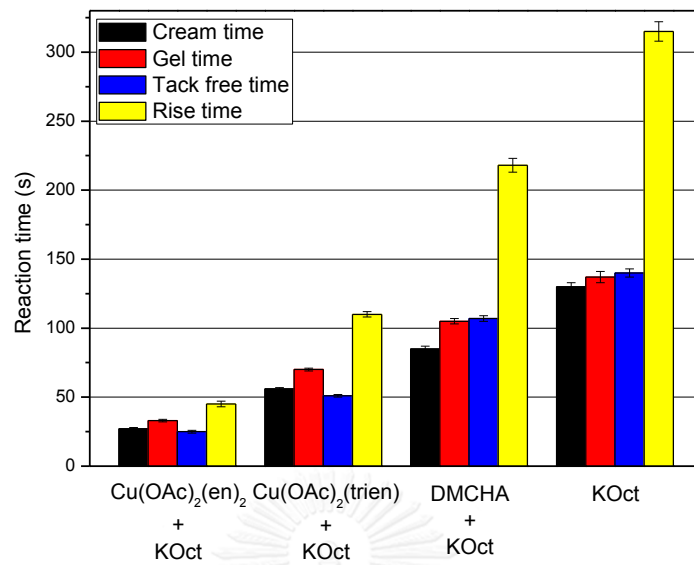
Catalyst	Isocyanate (NCO) Index	Reaction time (sec)				Density (kg/m ³)	Foam height (cm)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
KOct	160	40	96	165	220	42.68	18.3
	180	45	110	218	315	47.70	20.0
	200	50	131	310	452	49.73	19.0

เมื่อนำข้อมูลจากตารางที่ 4.1 มาสร้างกราฟ จะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 4.3-4.9 ดังนี้

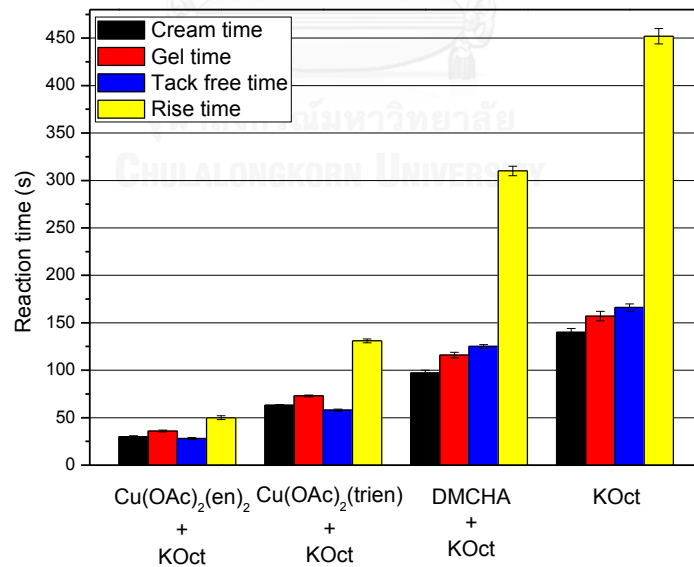


รูปที่ 4.3 เวลาในการเกิดโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

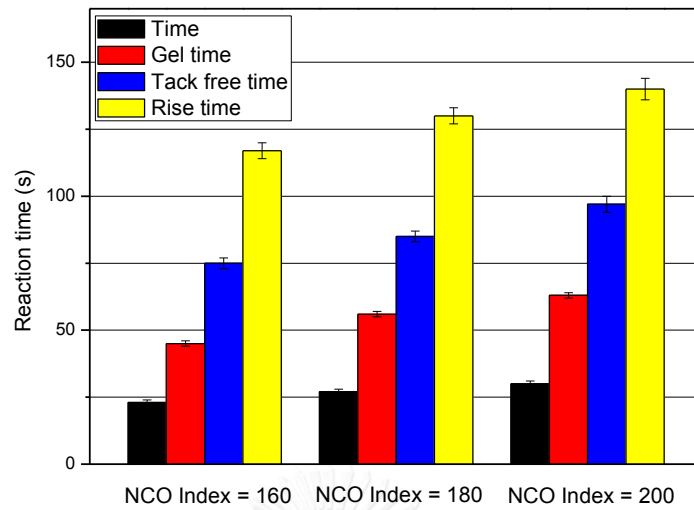
โดยใช้ NCO index = 160



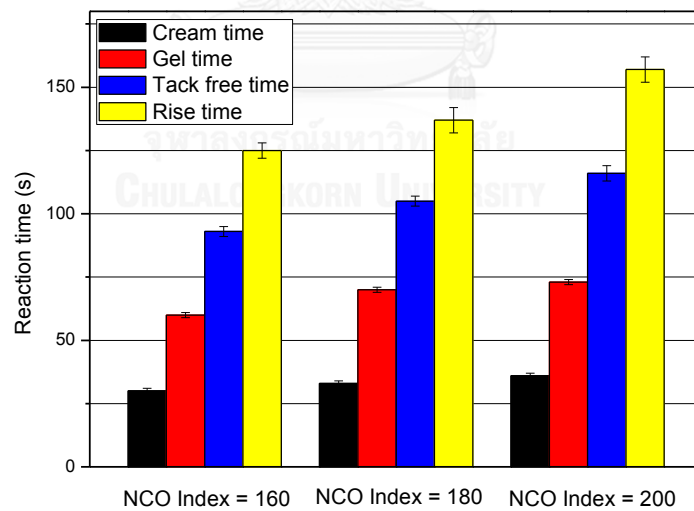
รูปที่ 4.4 เวลาในการเกิดโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยใช้ NCO index = 180



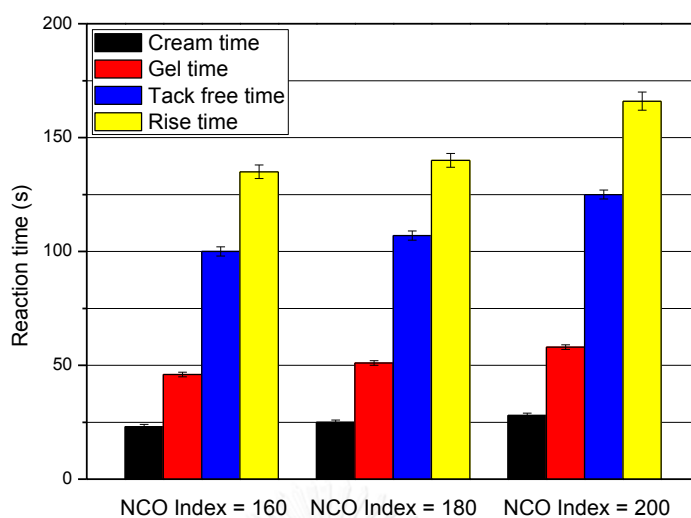
รูปที่ 4.5 เวลาในการเกิดโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยใช้ NCO index = 200



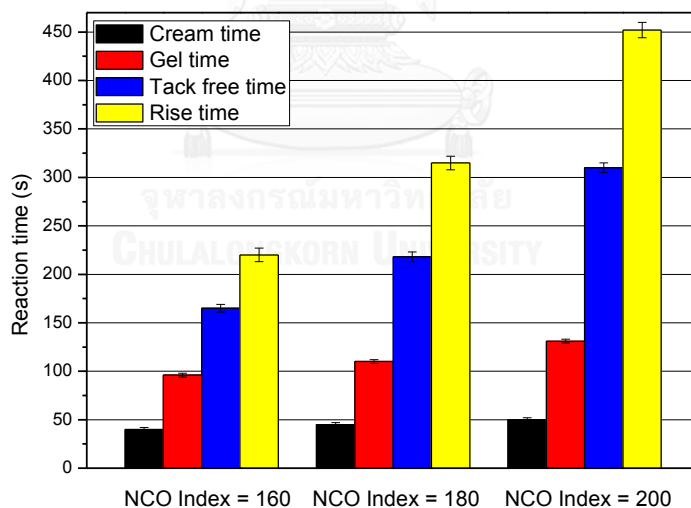
รูปที่ 4.6 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรทที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ โดยใช้ NCO index ต่างกัน



รูปที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรทเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien} + \text{KOct}$ โดยใช้ NCO index ต่างกัน



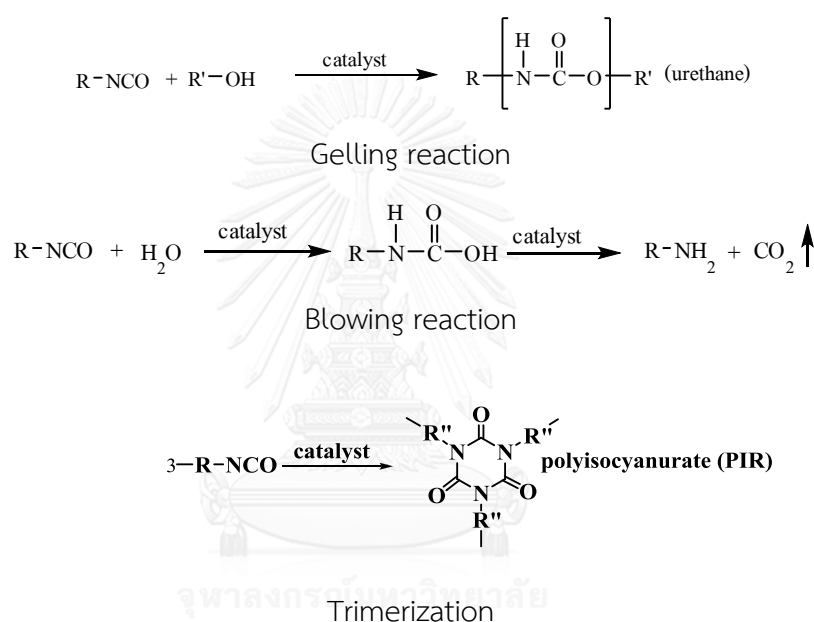
รูปที่ 4.8 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct โดยใช้ NCO index ต่างกัน



รูปที่ 4.9 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโพลีเอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct โดยใช้ NCO index ต่างกัน

จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3-4.5 ที่แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ โพลีเอโซไซยานูเรตซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่างกัน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$,

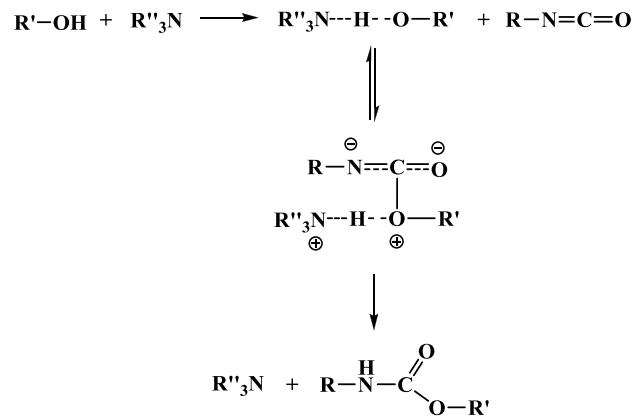
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$, $\text{DMCHA}+\text{KOct}$ และ KOct พบว่า ในช่วง cream time ซึ่งเป็นช่วงการเกิด blowing reaction คือ เกิดปฏิกิริยาระหว่าง หมู่อไอโซไซยานาต์กับน้ำได้ CO_2 ทำให้โฟมฟูขึ้นและ gel time ซึ่งเป็นช่วงการเกิด gelling reaction คือ เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่อไอโซไซยานาต์กับพอลิออลได้เป็นสายโซ่พอลิยูรีเทนซึ่งเป็นของแข็ง ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.2 ในอุตสาหกรรมการขึ้นรูปโฟม ช่วงเวลา cream time และ gel time นี้เป็นช่วงของการที่ของเหลวที่ทำปฏิกิริยาไหลเข้าแม่พิมพ์ ดังนั้น ควรจะมีเวลาพอสมควรในการให้ของเหลวไหลเต็มแม่พิมพ์ก่อนที่จะแข็งตัวซึ่งต้องมีเวลาที่เหมาะสม คือ มากกว่า 45 วินาที แต่ถ้าเวลาช้าเกินไปจะทำให้เวลาโดยรวมในการขึ้นรูปขึ้นงานขึ้นหนึ่งนานเกินไป



แผนภาพที่ 4.2 การเกิด gelling reaction, blowing reaction และ trimerization reaction

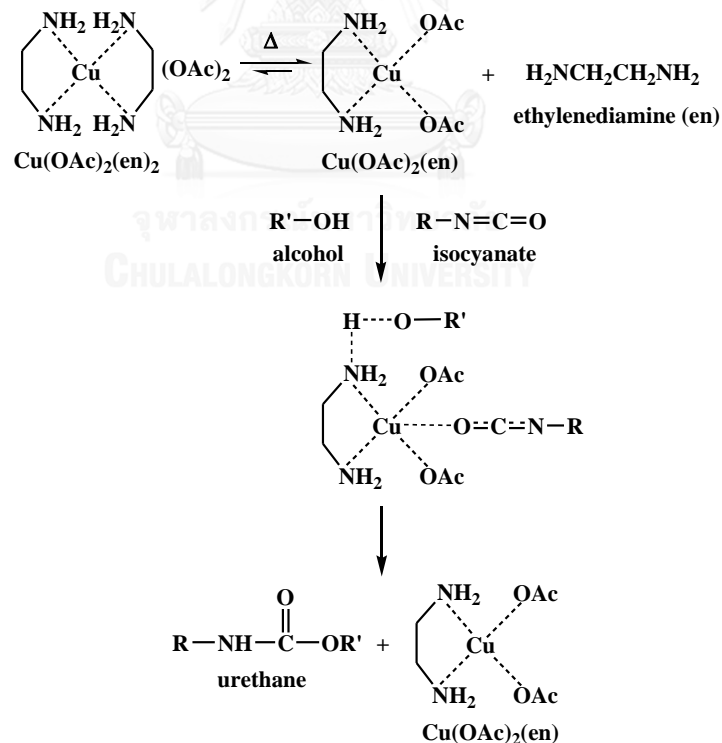
จากรูปที่ 4.3-4.9 ความเร็วของการเกิดปฏิกิริยา blowing (cream time น้อย คือ ปฏิกิริยา blowing เกิดเร็ว) และ ปฏิกิริยา gelling (gel time น้อย คือ ปฏิกิริยา gelling เกิดเร็ว) เรียงตามลำดับดังนี้ คือ $\text{DMCHA}+\text{KOct} > \text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct} > \text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct} > \text{KOct}$

ซึ่งอธิบายได้ว่า DMCHA ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมโฟมพอลิยูรีเทน มีกลไกการเร่งในขั้นตอนของ gelling reaction ที่เกิดได้เร็ว ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.3 [3]



แผนภาพที่ 4.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา gelling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอมีน ($\text{R}''_3\text{N} = \text{DMCHA}$)

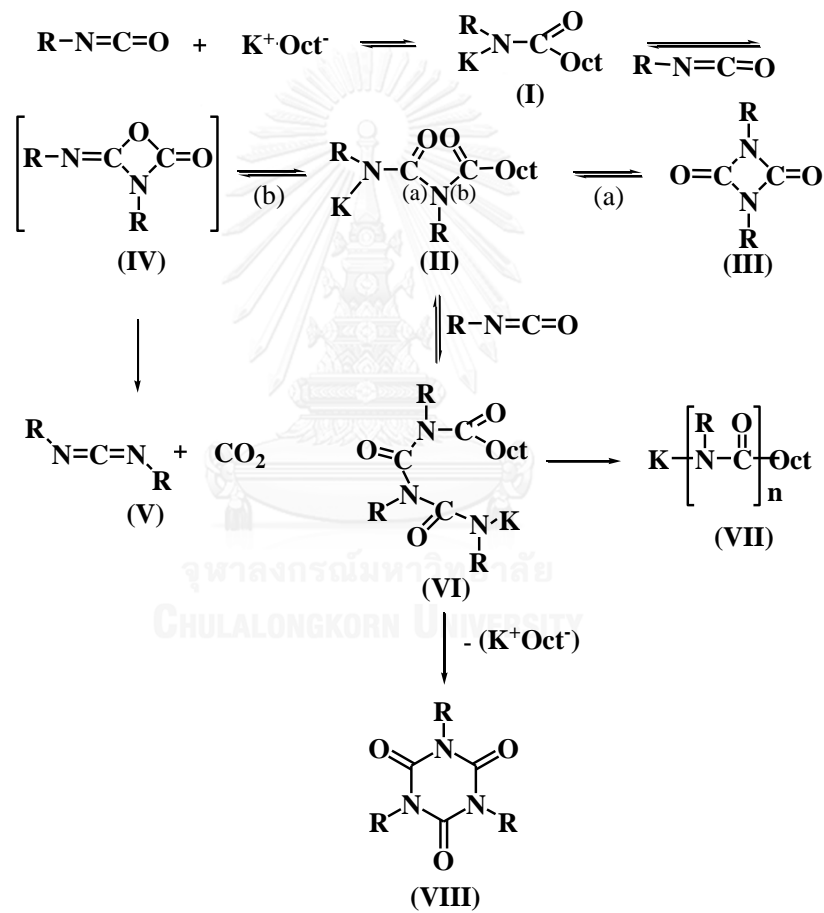
สำหรับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ซึ่ง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ต้องแตกตัวก่อนทำปฏิกิริยาจึงทำให้เกิดได้ช้ากว่า DMCHA ที่พร้อมจะเกิดปฏิกิริยาได้ทันที กลไกการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ แสดงในแผนภาพที่ 4.4 [3]



แผนภาพที่ 4.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยา gelling ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [3]

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เกิดคล้ายกับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ กับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ จะเห็นว่าโครงสร้าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ มีขนาดใหญ่และเกะกะกว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จึงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ช้ากว่าของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$

เมื่อมี KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงตัวเดียว จะเกิดปฏิกิริยา gelling ได้ช้ากว่าอย่างชัดเจน เนื่องจาก KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยา trimerization ของหมู่อิโซไซยาเนตได้เป็นหมู่อิโซไซยานูเรต ดังแสดงในแผนภาพที่ 4.4



แผนภาพที่ 4.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยา trimerization ของหมู่อิโซไซยาเนต

ได้เป็นหมู่อิโซไซยานูเรต

ดังนั้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกัน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$ จึงให้เวลาในช่วง cream time และ gel time ที่เหมาะสม

เมื่อพิจารณาค่า tack free time และ rise time (รูปที่ 4.3-4.9) tack free time เป็นการสิ้นสุดของ gelling reaction คือ เวลาสิ้นสุดของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และ rise time เป็นการสิ้นสุดของ blowing reaction ซึ่งคือเวลาสิ้นสุดของปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส CO_2 ซึ่งถ้าเวลาในช่วงนี้มีค่าน้อย จะเป็นผลดี คือ ทำให้เวลาในกระบวนการขึ้นรูปขึ้นงานเร็ว ประหยัดเวลาในกระบวนการผลิตต่อชิ้นให้เร็ว จากผลการทดลองที่แสดงว่า พบว่า rise time มากกว่า tack free time เนื่องจากปฏิกิริยาในการเกิดพอลิเมอไรเซชันสายโซ่พอลิยูรีเทนและพอลิไอโซไซยานูเรตดำเนินไปเสร็จสิ้นแล้ว แต่การสร้างแก๊ส CO_2 หรือปฏิกิริยาการพองยังคงดำเนินต่อไป ความเร็วของ rise time และ tack free time เรียงตามลำดับดังนี้ (เวลาน้อย คือ เกิดปฏิกิริยาเร็ว) คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct} > \text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct} > \text{DMCHA} + \text{KOct} > \text{KOct}$ แสดงว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด นอกจากนี้ จะเห็นได้ว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ โฟมจะเกิดการฟูที่มากที่สุด เนื่องจากความหนาแน่นของโฟมที่ได้ต่ำที่สุดอีกด้วย คือ 37.92 kg/m^3

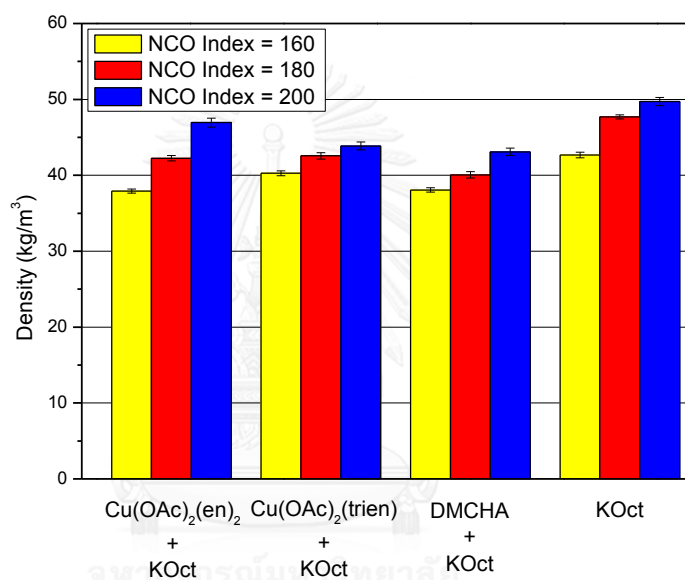
เมื่อพิจารณาการเตรียมโฟมด้วยค่า NCO index ที่ต่างกัน คือ 160, 180 และ 200 (ตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.7-4.9) พบว่าในตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิด คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$, $\text{DMCHA} + \text{KOct}$ และ KOct เมื่อ NCO index เพิ่มขึ้น จะยิ่งใช้เวลามากขึ้นในทุกช่วงเวลา คือ cream time, gel time, tack free time และ rise time เนื่องจากมีปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรตที่มากขึ้น ทำให้ต้องใช้เวลาที่มากขึ้นเพื่อเกิดปฏิกิริยา gelling และ trimerization จนเสร็จสมบูรณ์ และเมื่อ NCO index เพิ่มขึ้น ปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรตจะเกิดมากขึ้น ความหนาแน่นของโฟมก็จะมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งจะอธิบายต่อในหัวข้อ 4.3.2

4.3.2 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

รูปที่ 4.3 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต จากผลการทดลองพบว่า ที่ปริมาณ NCO index = 160 โฟมที่เตรียมจากตัวเร่งชนิดต่างๆมีความหนาแน่นเรียงตามลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct} < \text{DMCHA} + \text{KOct} < \text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct} < \text{KOct}$ เนื่องจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา blowing ได้ดี ทำให้โฟมเกิดการฟูตัวมากขึ้น ปริมาตรของโฟมจึงมากขึ้น ความหนาแน่นของโฟมจึงลดลง ซึ่งเมื่อเพิ่มปริมาณ NCO index ขึ้นไปเป็น 180 โฟมที่เตรียมจากตัวเร่งชนิดต่างๆมีความหนาแน่นเรียงตามลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ $\text{DMCHA} + \text{KOct} < \text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$

+KOct < $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ < KOct ที่ NCO index = 200 โฟมที่เตรียมจากตัวเร่งชนิดต่างๆ มีความหนาแน่นเรียงตามลำดับจากน้อยไปมากดังนี้ $\text{DMCHA}+\text{KOct}$ < $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ < $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ < KOct

เมื่อเพิ่ม NCO index จะได้โฟมที่มีความหนาแน่นมากขึ้นตามไปด้วย ทั้งนี้เกิดจากมีหมู่ไอโซไซยาเนตมากขึ้น จึงเกิดปฏิกิริยา trimerization ได้หมู่ไอโซไซยานูเรตเพิ่มขึ้น เกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) ในโครงสร้างของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของโฟมในแต่ละชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามลำดับดังนี้ $160 < 180 < 200$



รูปที่ 4.10 แสดงผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

4.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ สเปกโตรสโคปี (ATR-FTIR spectroscopy)

การศึกษาการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต โดยใช้ ATR-FTIR spectroscopy ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

ตารางที่ 4.2 ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันของโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรต

Functional groups	Wavenumber (cm ⁻¹)	Chemical structure
Isocyanate	2277	N=C=O
Phenyl	1595	Ar-H
Isocyanurate	1415	PIR
Urethane	1220	-C-O-

จาก IR spectra ของโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ (รูปที่ 4.12-4.15) พบพีก N-H stretching ที่ 3420 cm⁻¹ และ C=O stretching ที่ 1700 cm⁻¹ และ 1415 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีกที่แสดงถึงหมู่ยูรีเทนและหมู่ไอโซไซยานูเรต ตามลำดับ แต่ไม่พบว่ามีพีกขึ้นที่ 2277 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีกที่แสดงหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยานูเรตของสารตั้งต้น polymeric MDI (Suprasec[®] 5005) จึงสามารถยืนยันได้ว่าไอโซไซยานูเรตเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นพอลิยูรีเทนและไอโซไซยานูเรต และสามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรต (% NCO conversion) จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีกไอโซไซยานูเรตที่เวลา t ต่อ พื้นที่ใต้พีกไอโซไซยานูเรตที่เวลาเริ่มต้นซึ่งแสดงดังสมการ

$$\% \text{NCO conversion} = 1 - [\text{NCO}^f / \text{NCO}^i] \times 100$$

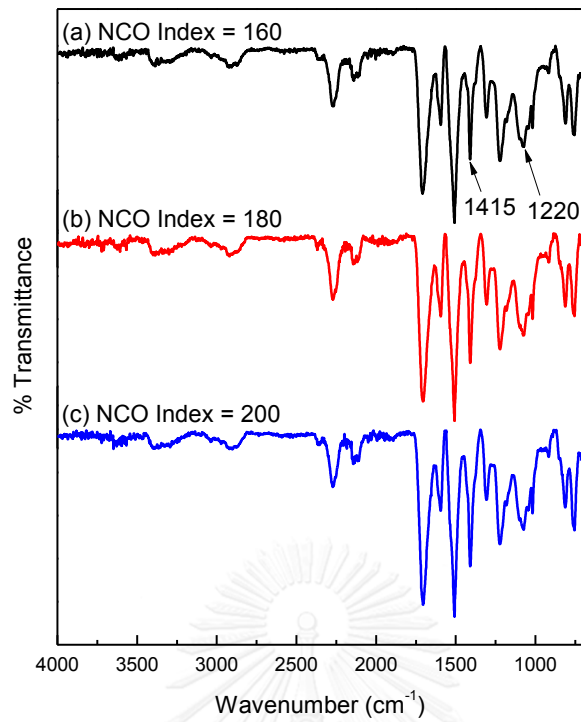
เมื่อ NCO^f = พื้นที่ใต้พีกไอโซไซยานูเรตที่เวลา t

NCO^i = พื้นที่ใต้พีกไอโซไซยานูเรตที่เวลาเริ่มต้น

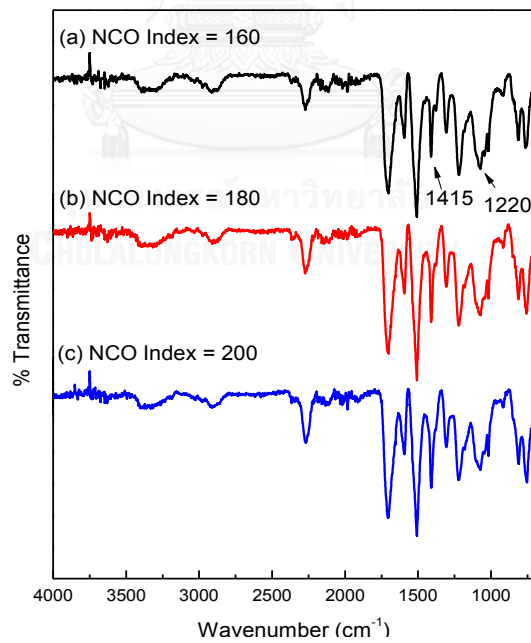
(NCO^f และ NCO^i คือ ปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรตอิสระที่หาค่าได้จากหมู่วงแหวนแอโรมาติกซึ่งเกิดการดูดกลืนที่ 1595 cm⁻¹)

%NCO conversion เป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรตที่ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาทุกตัวมีค่า % NCO conversion ประมาณ 99% (ตารางที่ 4.3) ซึ่งถือว่า หมู่ไอโซไซยานูเรตเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์

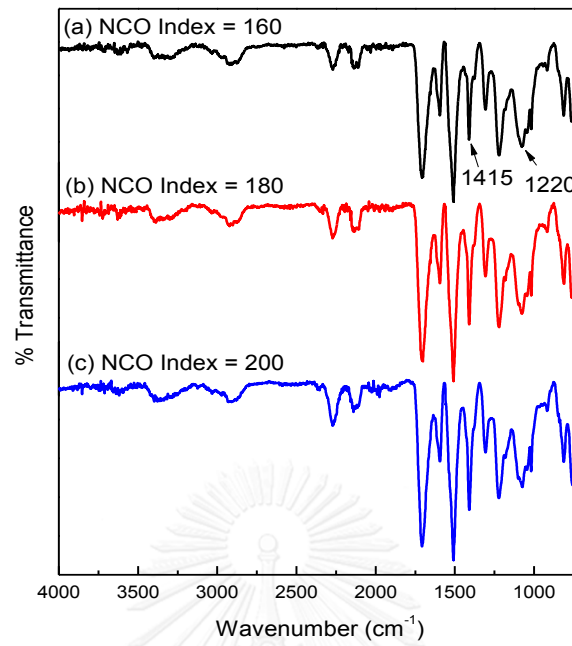
เมื่อนำพื้นที่ใต้พีกของพอลิยูรีเทน (PUR) ที่ 1415 cm⁻¹ และพีกพอลิไอโซไซยานูเรต (PIR) ที่ 1220 cm⁻¹ มาคำนวณอัตราส่วนเพื่อหาปริมาณการเกิดหมู่ไอโซไซยานูเรต พบว่า ค่า PIR/PUR ของโพลีเมอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ มีค่าใกล้เคียงกัน



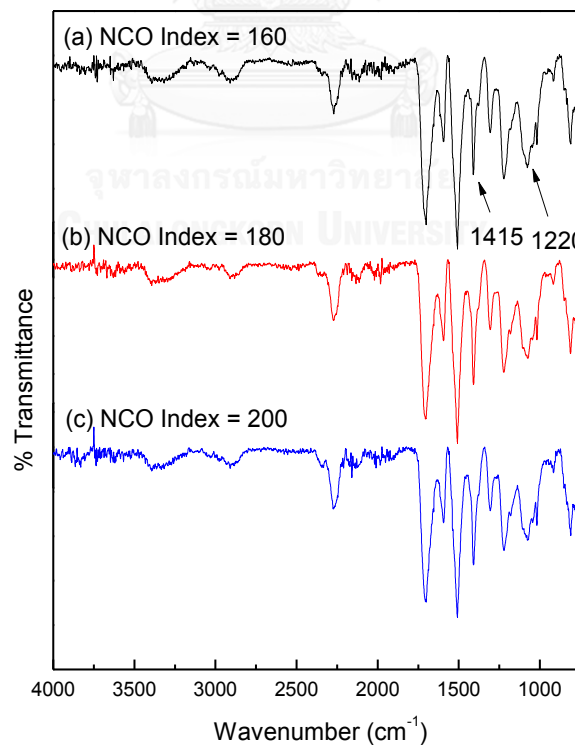
รูปที่ 4.11 IR spectra ของโพลีไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{en}_2+\text{KOct}$



รูปที่ 4.12 IR spectra ของโพลีไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien}+\text{KOct}$



รูปที่ 4.13 IR spectra ของโพลีเอทิลีนออกไซด์ไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct



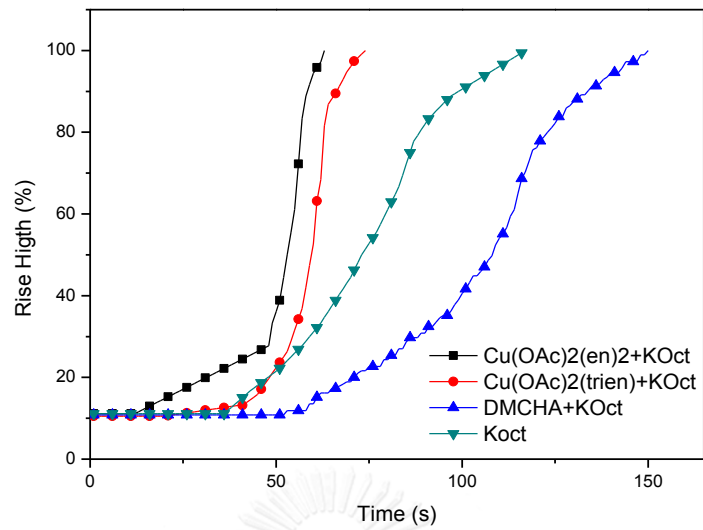
รูปที่ 4.14 IR spectra ของโพลีเอทิลีนออกไซด์ไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct

ตารางที่ 4.3 ค่า %NCO conversion และ PIR/PUR ของโพลีเอไมด์ไฮยานูเรต

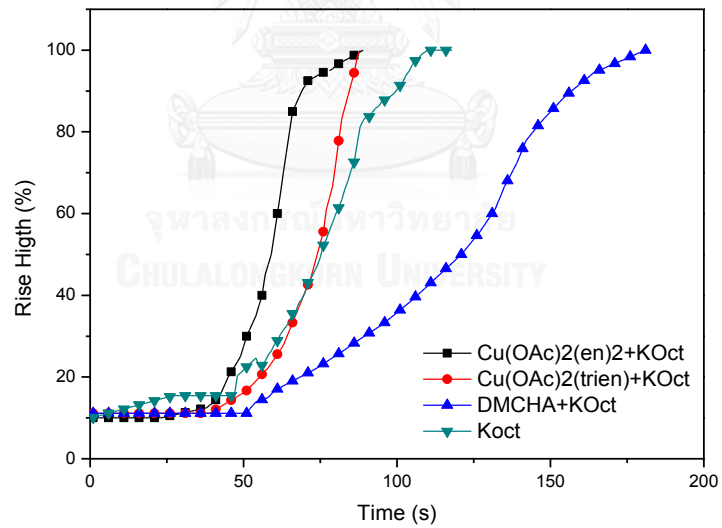
Catalyst	NCO Index	PIR/PUR	%NCO conversion
Cu(OAc) ₂ en ₂ +KOct	160	0.774	98.75
	180	1.758	99.11
	200	2.050	99.40
Cu(OAc) ₂ trien+KOct	160	0.626	98.57
	180	0.726	98.67
	200	1.948	98.95
DMCHA+KOct	160	0.510	99.24
	180	0.716	99.17
	200	1.712	99.07
KOct	160	0.485	98.72
	180	0.626	98.78
	200	0.945	98.84

4.5 ลักษณะการฟูของโพลี (Rise profile)

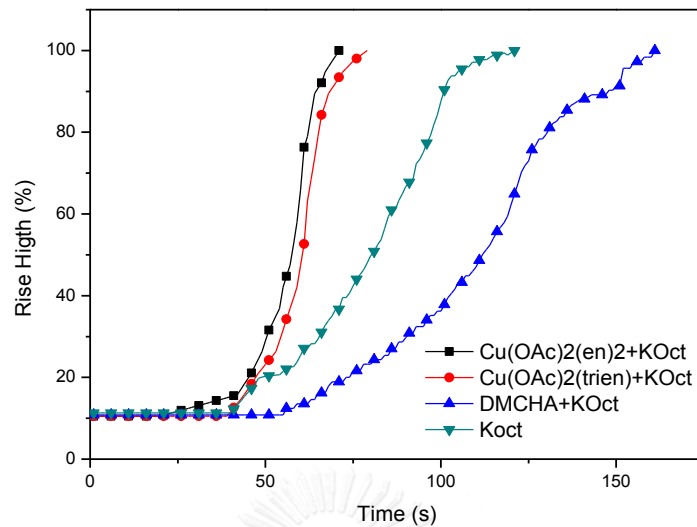
ลักษณะการฟูตัวของโพลีที่เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าแสดงได้ ดังรูปที่ 4.15-4.17 ลักษณะการฟูตัวของโพลีที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct จะช้าในช่วงแรกถึงประมาณ 75 วินาที โพลีก็จะเกิดการฟูตัวขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งคล้ายกันกับรูปแบบการฟูตัวของโพลีที่ใช้ KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ถ้าเปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Cu(OAc)₂(en)₂+KOct และ Cu(OAc)₂(trien)+KOct จะช้าในช่วงแรกถึงประมาณ 50 วินาที หลังจากนั้นจะเกิดการฟูตัวอย่างรวดเร็วและมีระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์น้อยกว่า DMCHA+KOct และ KOct ซึ่งจะช่วยทำให้เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการขึ้นรูปจริงจะทำให้มีระยะเวลาในการผลิตต่อชิ้นที่เร็วขึ้น



รูปที่ 4.15 Rise profile ของโฟมพอลิไอโซไซยาเนตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
ที่ NCO index = 160



รูปที่ 4.16 Rise profile ของโฟมพอลิไอโซไซยาเนตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
ที่ NCO index = 180

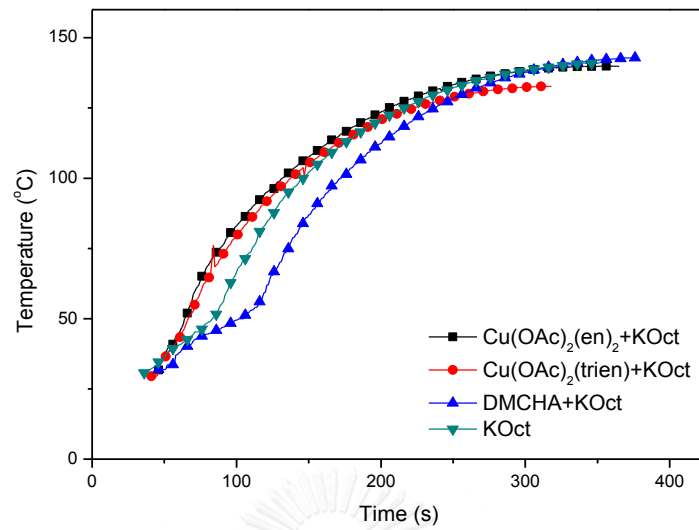


รูปที่ 4.17 Rise profile ของโพลีไอโซไซยาเนตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ที่ NCO index = 200

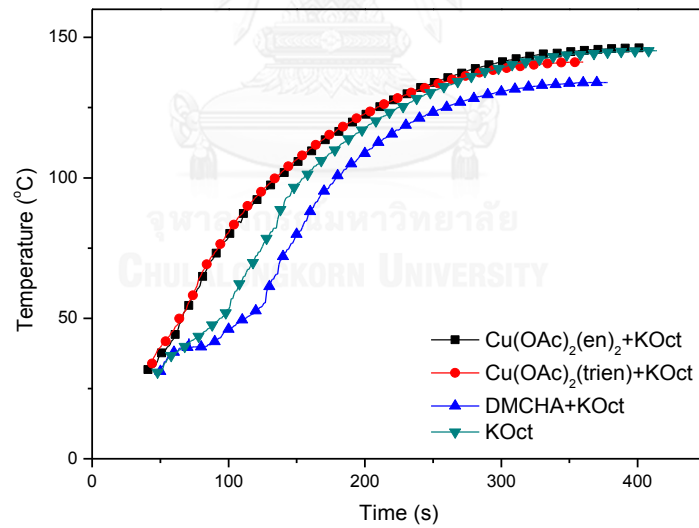
4.6 อุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile)

ช่วงอุณหภูมิการเกิดโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$, $\text{DMCHA}+\text{KOct}$ และ KOct มีค่าที่ใกล้เคียงกัน โฟมที่ได้มีเนื้อละเอียดสม่ำเสมอไม่เกิดความร้อนสะสมที่ทำให้โฟมสลายตัวซึ่งจะเห็นเป็นรอยไหม้ในเนื้อโฟม โดยมี maximum core temperature อยู่ระหว่าง 132.3-146.3 °C



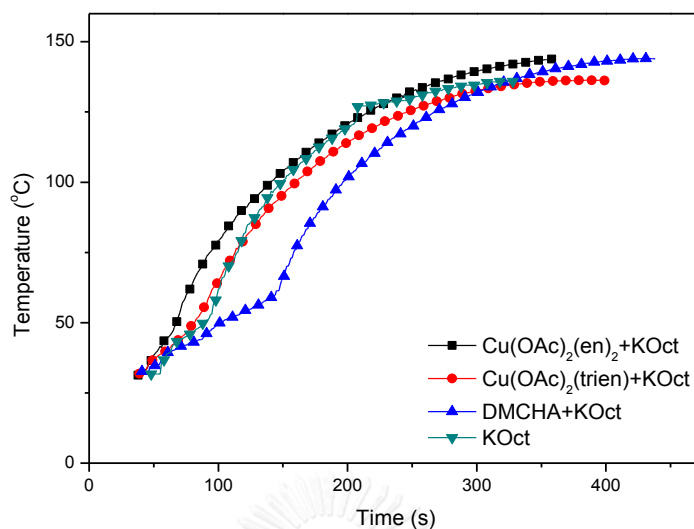
รูปที่ 4.18 Temperature profile ของโพลีไอโซไซยานตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

ที่ NCO index = 160



รูปที่ 4.19 Temperature profile ของโพลีไอโซไซยานตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

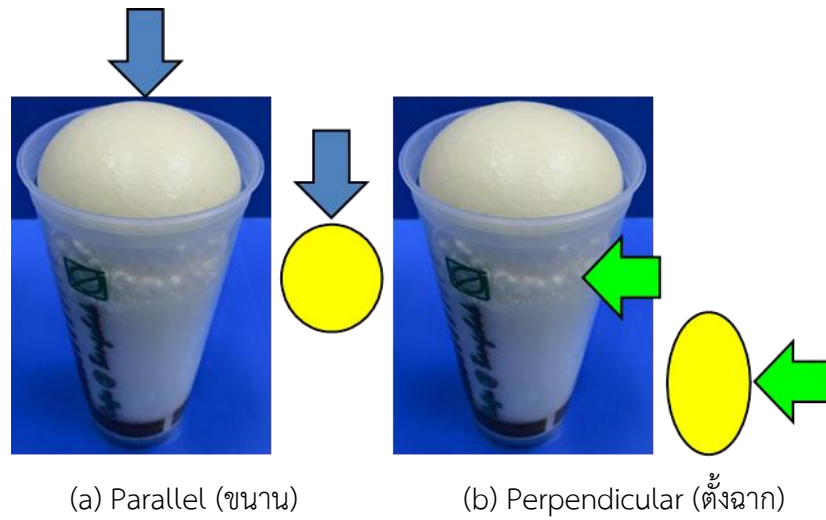
ที่ NCO index = 180



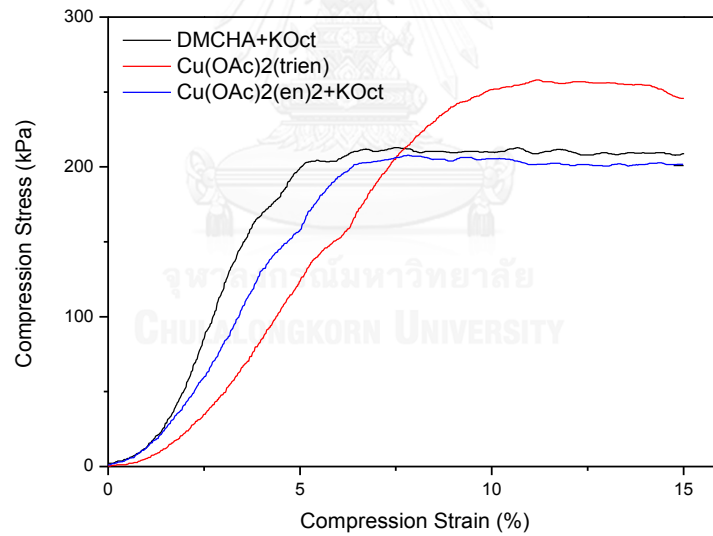
รูปที่ 4.20 Temperature profile ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ
ที่ NCO index = 200

4.7 สมบัติการต้านทานแรงกดอัดของโฟม (compressive strength)

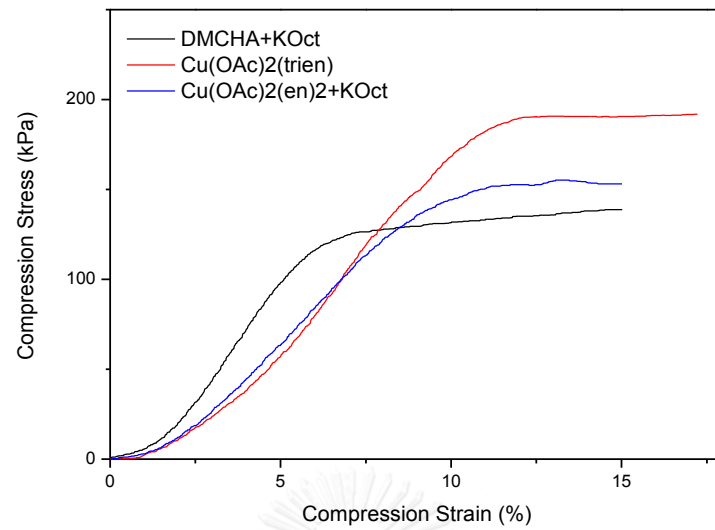
จากรูปที่ 4.22 และ 4.23 เส้นโค้ง stress-strain จากการต้านทานแรงกดอัดที่ได้ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาโดย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{en}_2+\text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien}+\text{KOct}$ ที่ปริมาณไอโซไซยานูเรต NCO index = 160 และเปรียบเทียบกับโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$ ผลจากสมบัติต้านทานแรงกดอัด พบว่า ความแข็งแรงต่อแรงกดอัด (compressive strength) ของโฟมในด้านขนานกับการฟูตัวของโฟมนั้นจะมีค่าที่มากกว่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดของโฟมในด้านตั้งฉากกับการฟูตัวของโฟม เนื่องจากรูปร่างของเซลล์โฟมนั้นจะถูกยึดออกตามทิศทางของการฟูของโฟม จึงสามารถบอกได้ว่าโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่นำไปทดสอบนั้นทุกชนิดเป็นวัสดุแบบสมบัติขึ้นอยู่กับทิศทาง (anisotropy material) ดังนั้นสมบัติการต้านทานแรงกดอัดของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตจึงขึ้นอยู่กับทิศทางในการทดสอบถ้าต่างกันค่าที่ได้จะได้ไม่เท่ากัน ดังนั้น จากค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดที่ได้ พบว่า โฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2\text{trien}+\text{KOct}$ จะให้ค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดที่สูงที่สุดในทิศทางเดียวกับการฟูของโฟม (258 kPa)



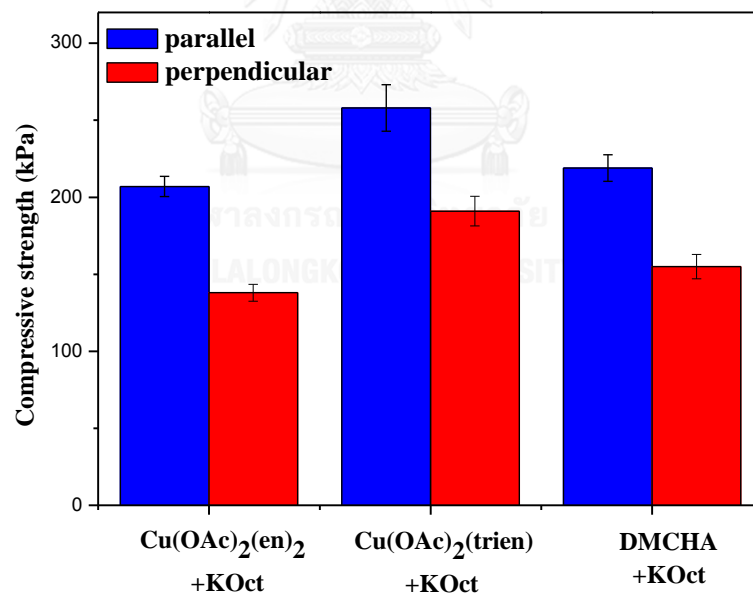
รูปที่ 4.21 ทิศทางการวัดแรงกดอัดของโฟม (a) Parallel (ขนาน) (b) Perpendicular (ตั้งฉาก)
กับทิศทางการฟูของโฟม



รูปที่ 4.22 กราฟเส้นโค้ง stress-strain ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160
ในด้านขนานกับทิศทางการฟูของโฟม



รูปที่ 4.23 กราฟเส้นโค้ง stress-strain ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160 ในด้านตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม



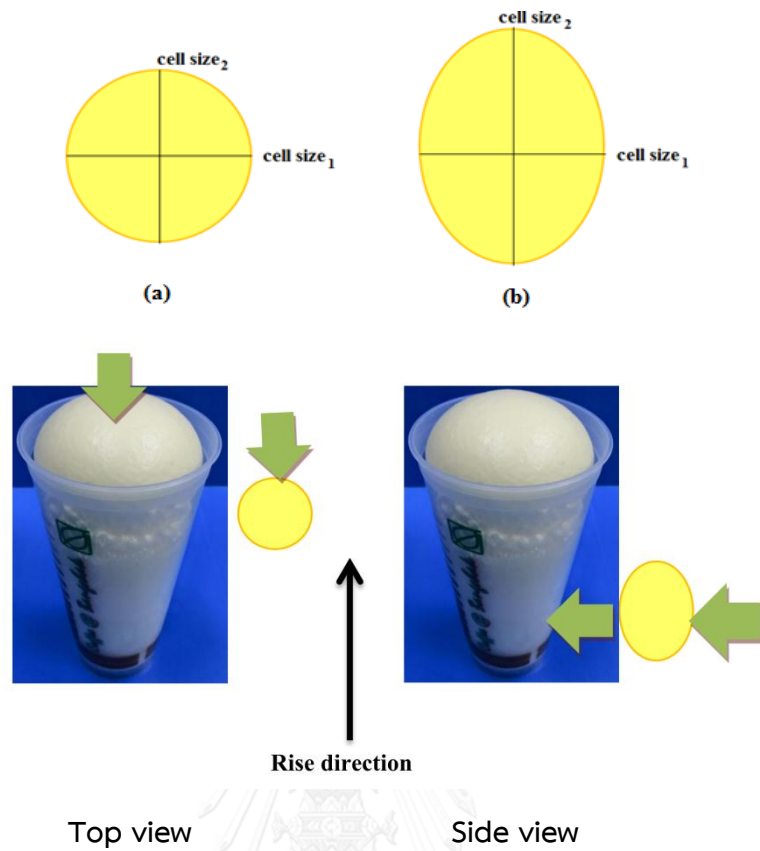
รูปที่ 4.24 ค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160

ตารางที่ 4.4 ค่าความแข็งแรงต่อแรงกดอัดของโพลีเอโซไซยานูเรต ที่ NCO index 160

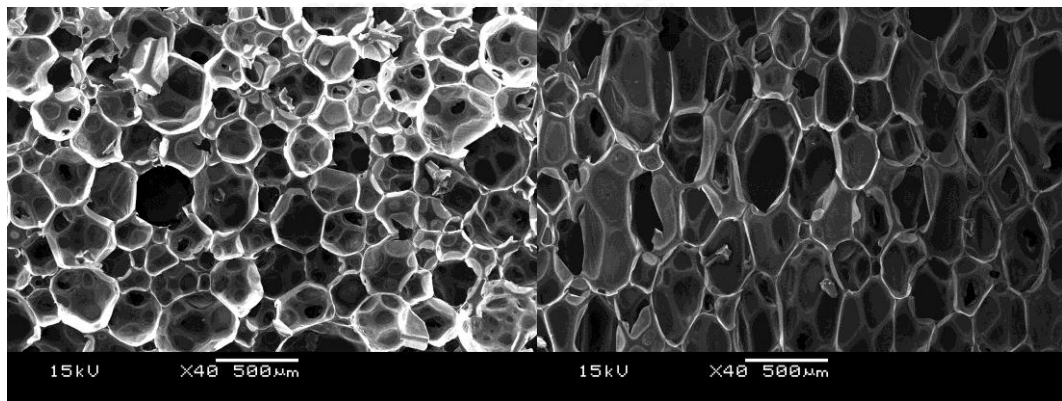
Catalysts	Compressive strength: parallel (kPa)	Compressive strength: perpendicular (kPa)
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ +KOct	207 ± 6.56	138 ± 5.42
Cu(OAc) ₂ (trien)+KOct	258 ± 15.10	191 ± 9.56
DMCHA+KOct	219 ± 8.61	155 ± 7.89

4.8 สัณฐานวิทยา (morphology) ของโพลีเอโซไซยานูเรต

สัณฐานวิทยาของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ คือ Cu(OAc)₂(en)₂+KOct, Cu(OAc)₂(trien)+KOct, DMCHA+KOct และ KOct ที่ NCO index = 160, 180 และ 200 ในทิศทางขนานกับการพ่นและทิศทางตั้งฉากกับการพ่นของโพลี แสดงดังรูปที่ 4.26-4.50 พบว่า โพลีเอโซไซยานูเรตทุกสูตรนั้นเซลล์โพลีมีลักษณะเป็นเซลล์ปิด เมื่อมองจากด้านบนลงมาจะเห็นรูปร่างเซลล์เป็นวงกลมและเมื่อมองจากด้านข้างเข้ามาจะเห็นเซลล์โพลีมีรูปร่างเป็นวงรี เพราะปฏิกิริยาการพ่นของโพลีจะเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นซึ่งแก๊สเหล่านี้จะดันขึ้นตามทิศทางการพ่นของโพลีทำให้เซลล์โพลีที่ได้มีรูปร่างที่เป็นทรงรีโดยมีด้านยาวชี้ขึ้นด้านบนตามทิศทางการพ่นของโพลี แสดงว่าโพลีเอโซไซยานูเรตที่ได้เป็นวัสดุแบบรับแรงได้ไม่เท่ากันทุกทิศทาง (anisotropic material) ค่าเฉลี่ยของขนาดเซลล์ของโพลีเอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Cu(OAc)₂(en)₂+KOct, Cu(OAc)₂(trien)+KOct, DMCHA+KOct และ KOct แสดงในตารางที่ 4.5-4.6 การวัดขนาดของเซลล์โพลีด้านบนที่จะเห็นเป็นวงกลมจะวัดจากขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางได้เป็นค่า cell size1 และ cell size2 ส่วนการวัดขนาดของเซลล์โพลีด้านข้างจะเห็นเป็นทรงรี โดยขนาดของเซลล์จะวัดจากด้านที่มีความยาวสั้น (cell size1) และอีกด้านที่มีความยาวมากกว่า (cell size2) ดังแสดงในรูปที่ 4.50



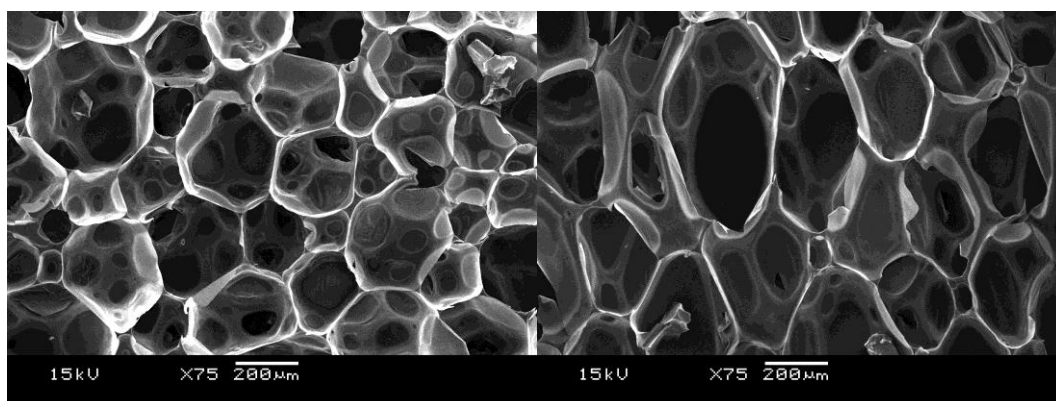
รูปที่ 4.25 ทิศทางการวัดขนาดเซลล์โฟม (a) ด้านบน (top view) (b) ด้านข้าง (side view)



(a)

(b)

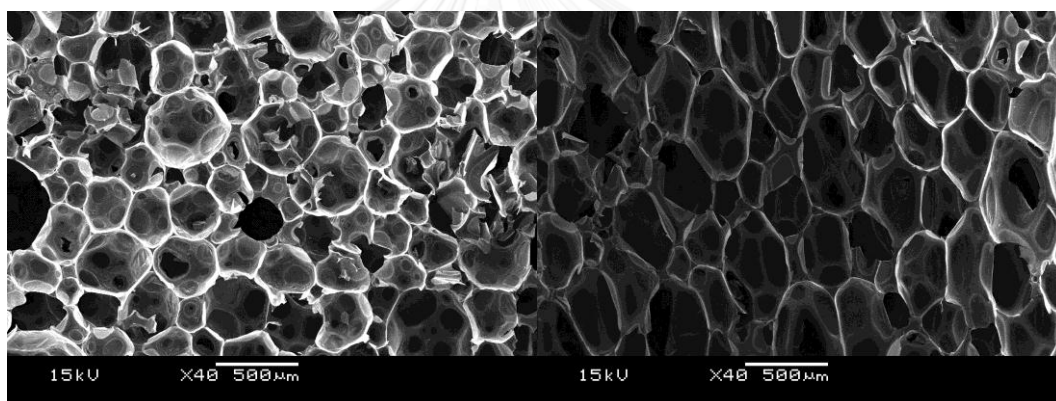
รูปที่ 4.26 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

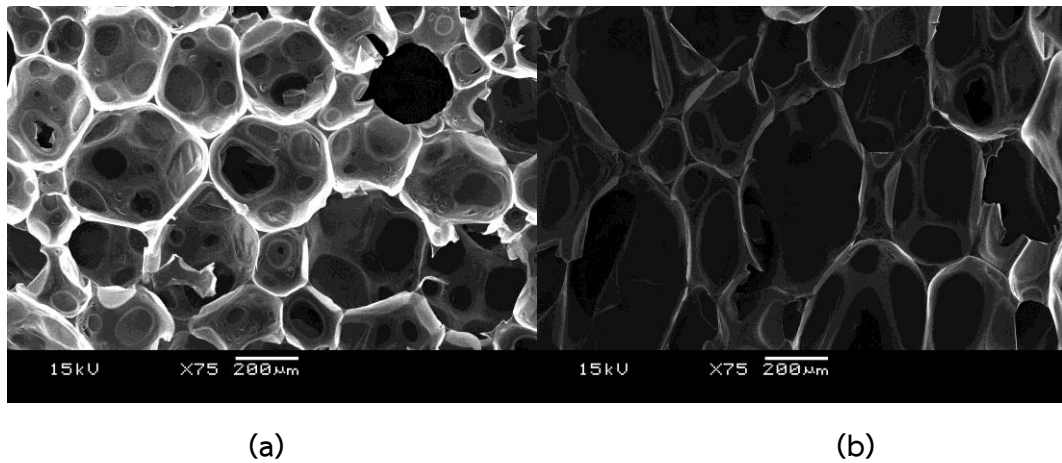
รูปที่ 4.27 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



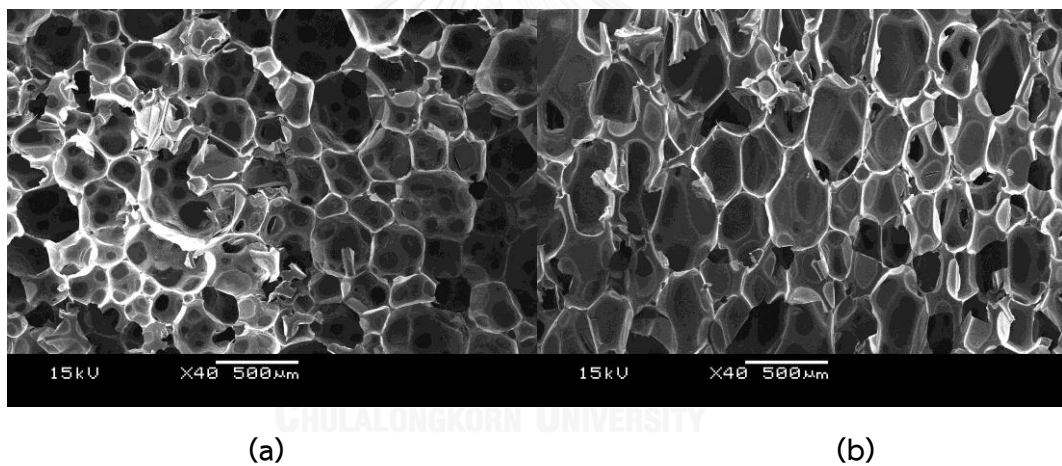
(a)

(b)

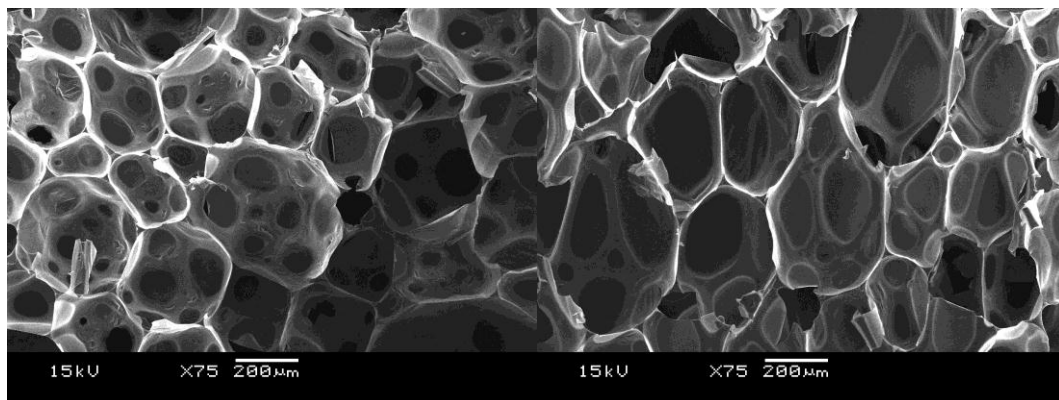
รูปที่ 4.28 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



รูปที่ 4.29 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



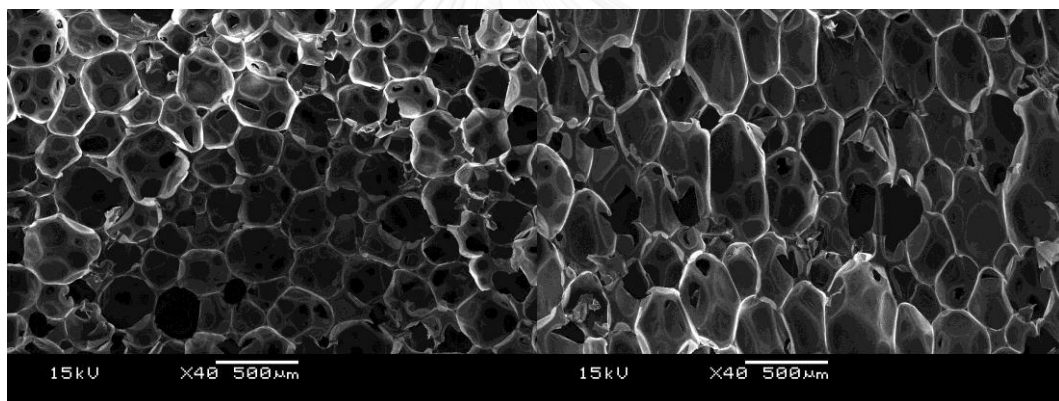
รูปที่ 4.30 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

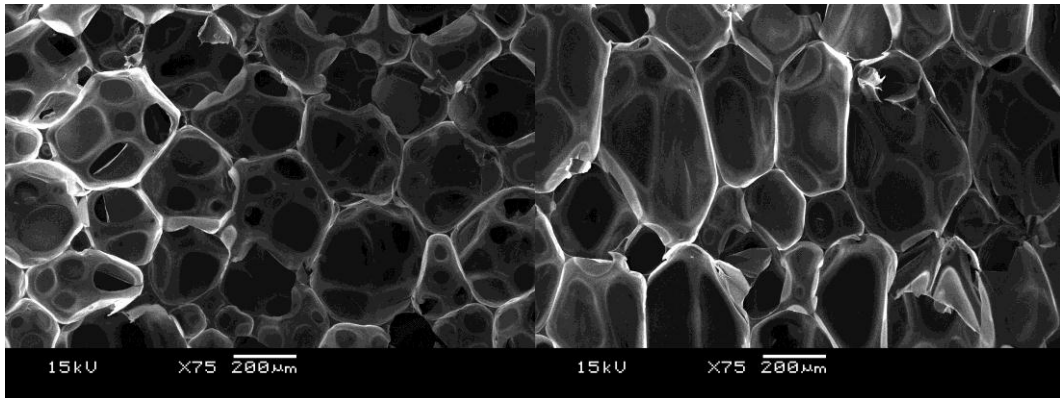
รูปที่ 4.31 ภาพจาก SEM ของโพลีไอออนิกไลควิดที่เตรียมด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

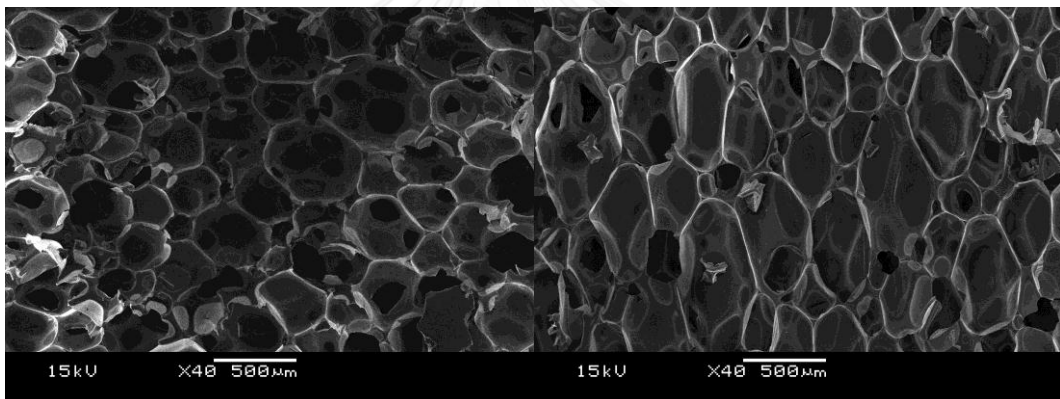
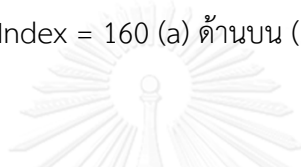
รูปที่ 4.32 ภาพจาก SEM ของโพลีไอออนิกไลควิดที่เตรียมด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

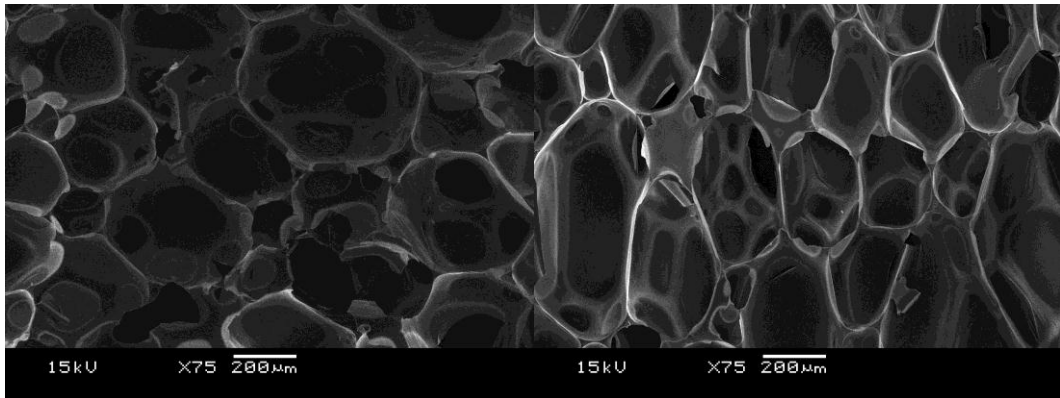
รูปที่ 4.33 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

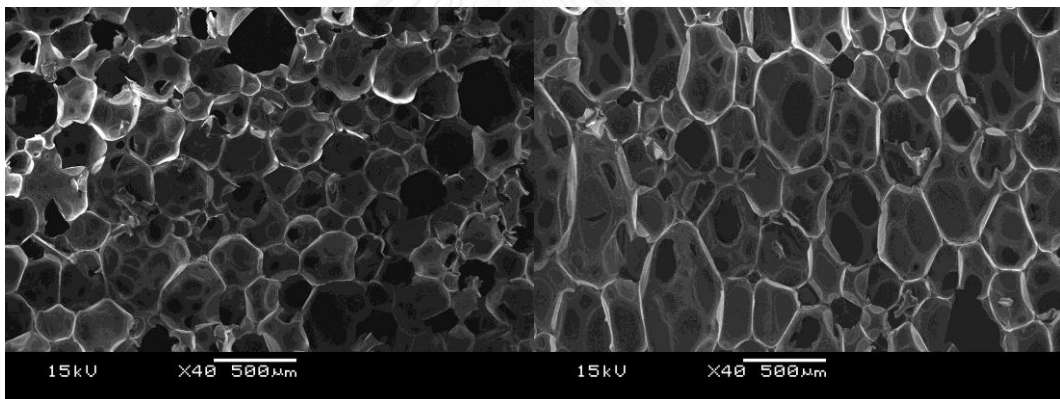
รูปที่ 4.34 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

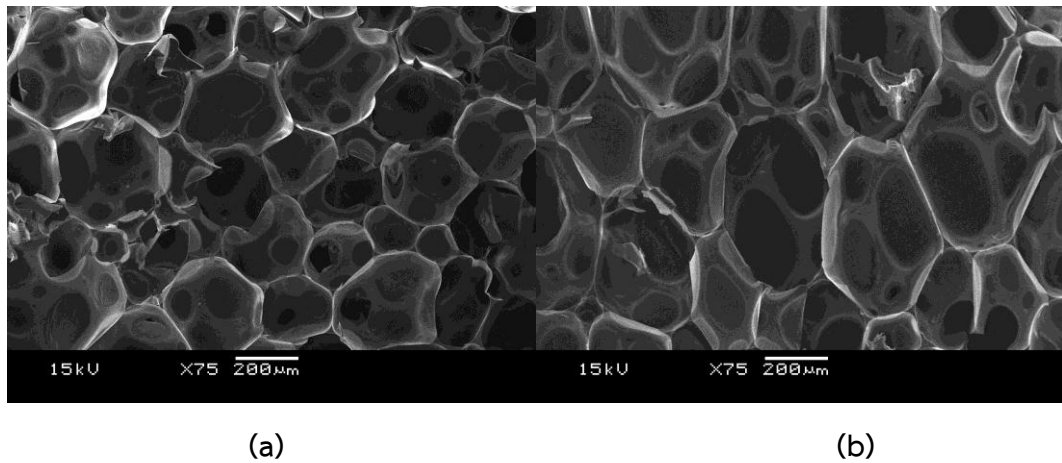
รูปที่ 4.35 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



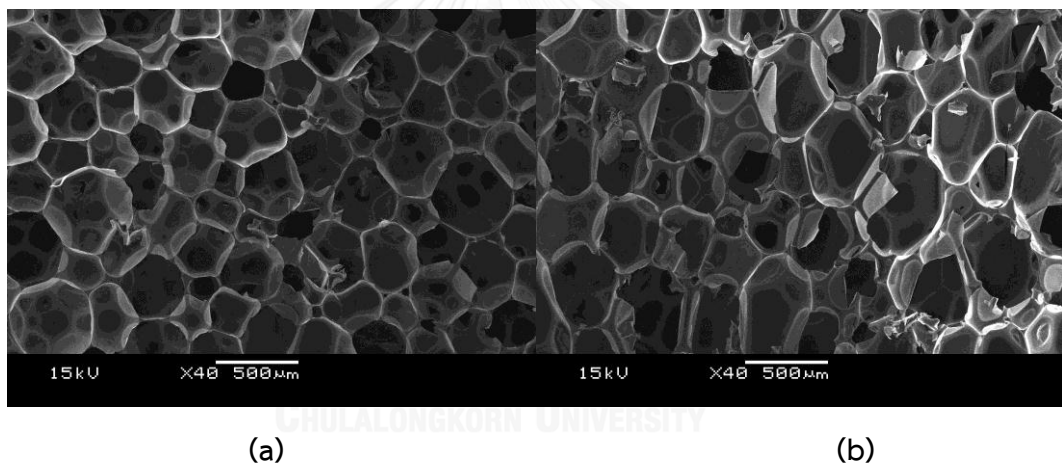
(a)

(b)

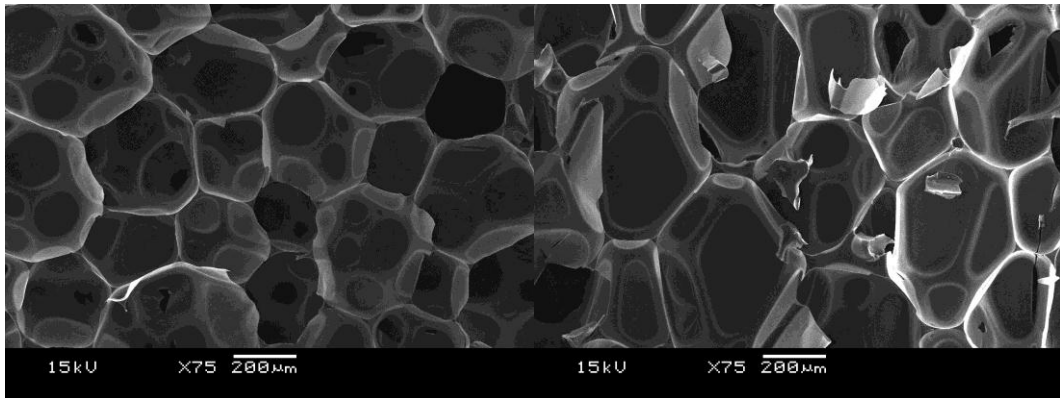
รูปที่ 4.36 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



รูปที่ 4.37 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



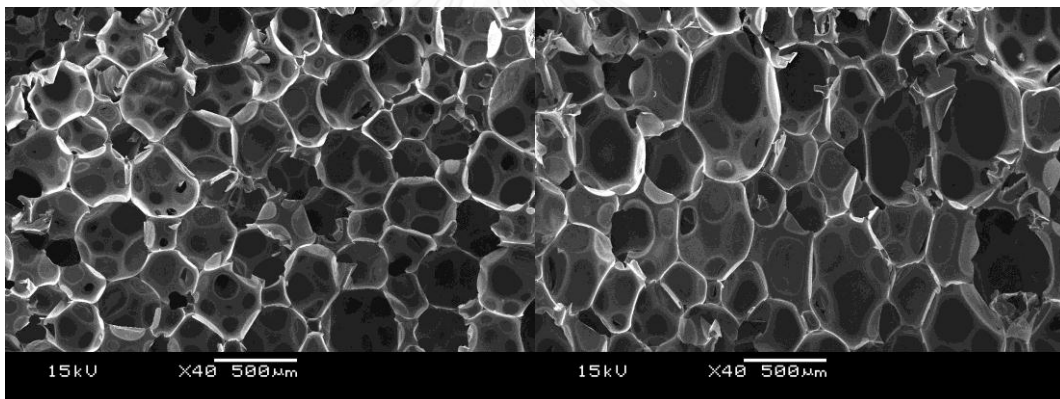
รูปที่ 4.38 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{DMCHA}+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

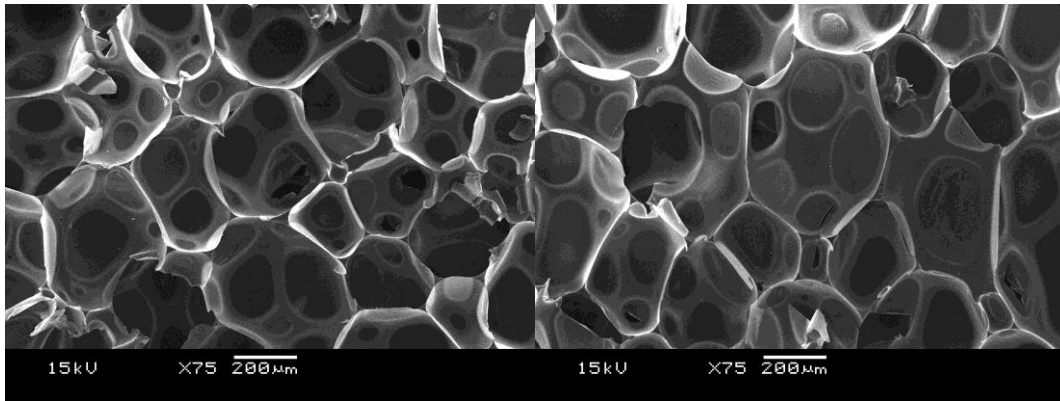
รูปที่ 4.39 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

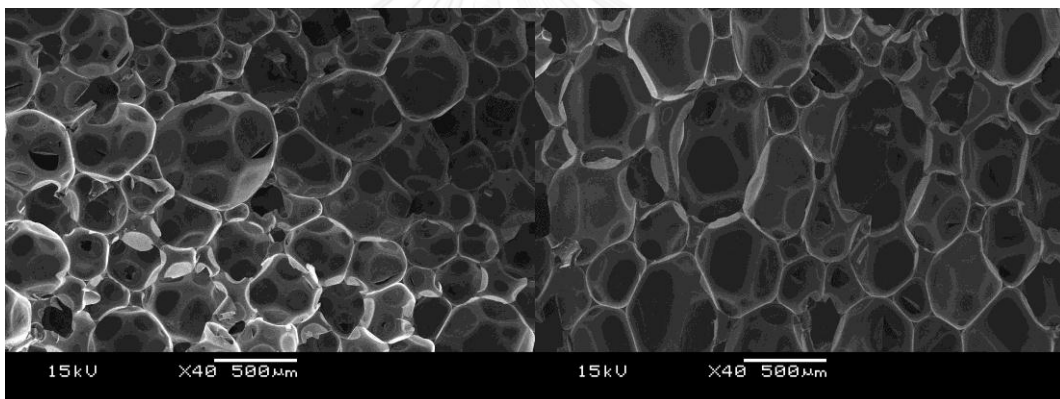
รูปที่ 4.40 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

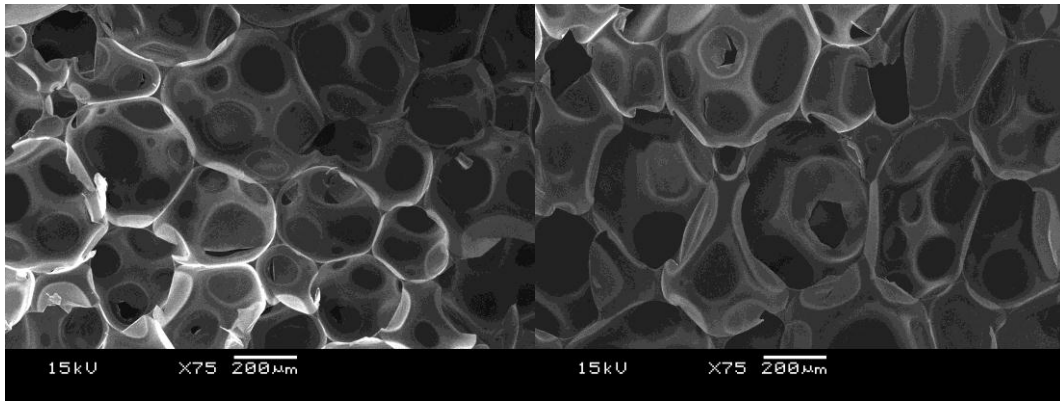
รูปที่ 4.41 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

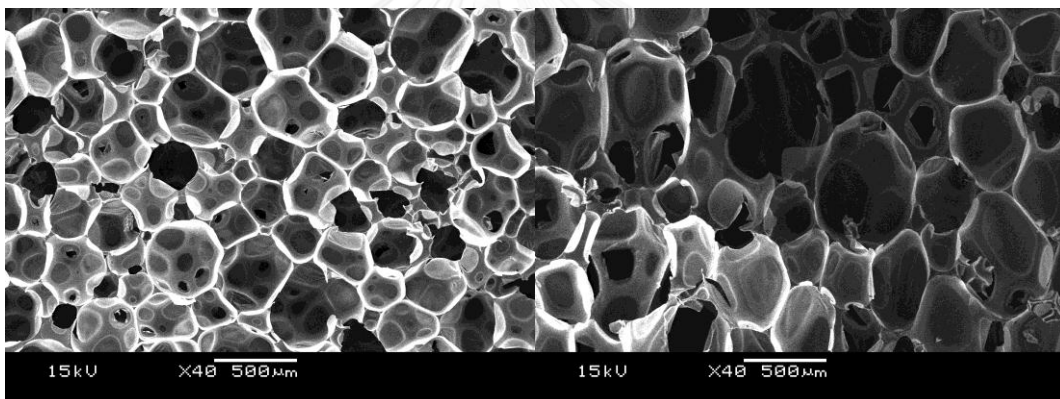
รูปที่ 4.42 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

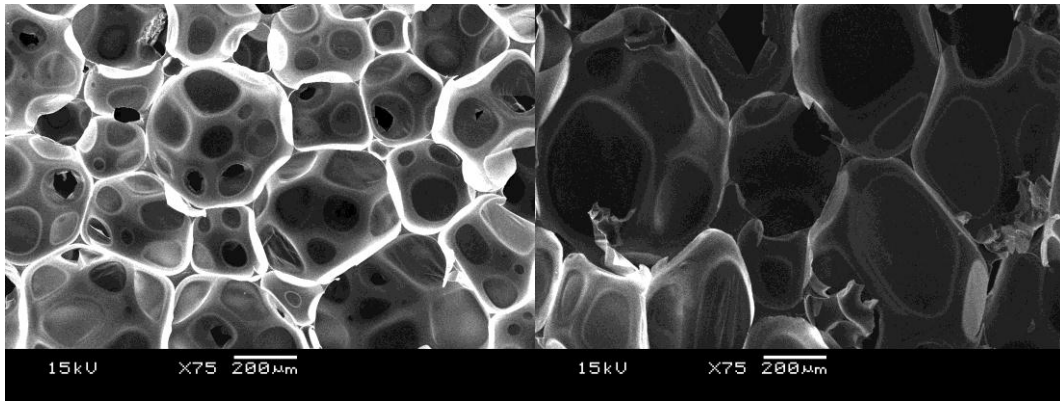
รูปที่ 4.43 ภาพจาก SEM ของโพลีไอออนิไซด์ไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

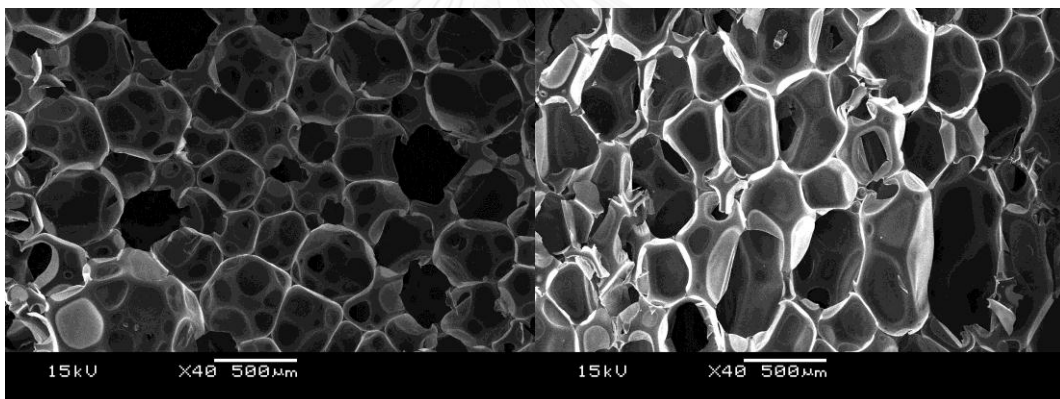
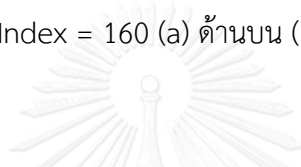
รูปที่ 4.44 ภาพจาก SEM ของโพลีไอออนิไซด์ไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

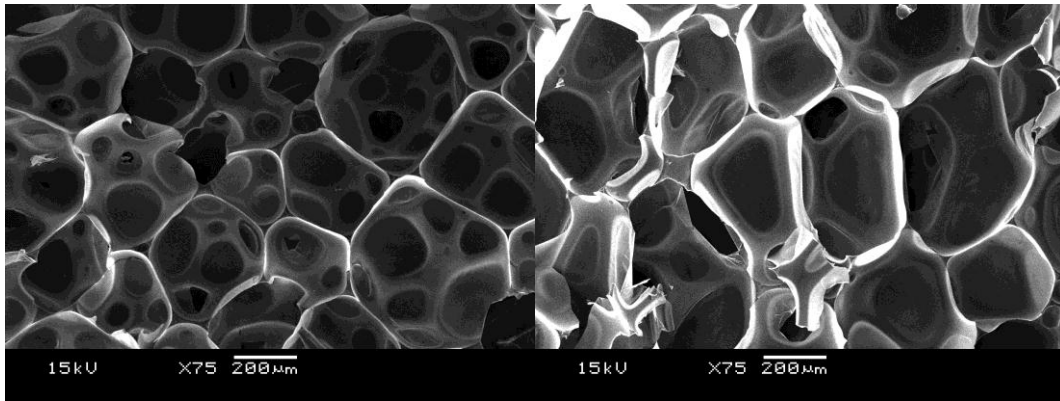
รูปที่ 4.45 ภาพจาก SEM ของโพลีเอทิลีนออกไซด์ไฮยาดรูเจลที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

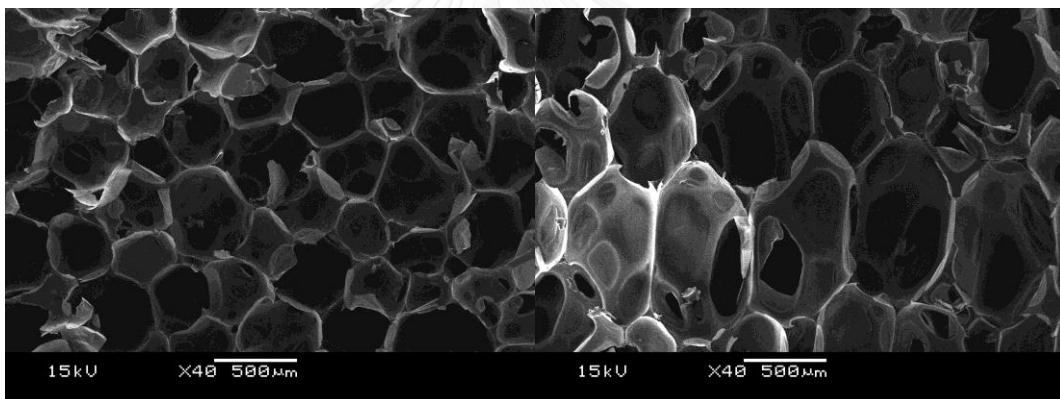
รูปที่ 4.46 ภาพจาก SEM ของโพลีเอทิลีนออกไซด์ไฮยาดรูเจลที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

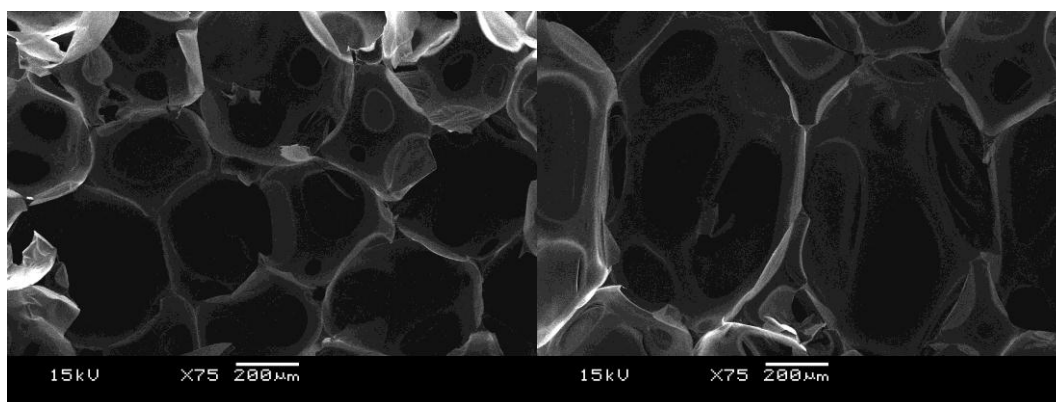
รูปที่ 4.47 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)



(a)

(b)

รูปที่ 4.48 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



(a)

(b)

รูปที่ 4.49 ภาพจาก SEM ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (75x)

ตารางที่ 4.5 ขนาดเซลล์ของโฟมด้านบนของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

Catalysts	NCO Index	Top view	
		Cell Size 1	Cell Size 2
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ +KOct	160	333.2 ± 48.62	320.2 ± 48.12
	180	323.8 ± 48.24	350.4 ± 48.37
	200	334.0 ± 50.62	335.4 ± 46.92
Cu(OAc) ₂ (trien)+KOct	160	301.6 ± 48.72	316.0 ± 47.3
	180	390.2 ± 43.33	394.5 ± 47.43
	200	332.7 ± 43.56	302.8 ± 48.38
DMCHA+KOct	160	355.4 ± 48.58	378.9 ± 49.93
	180	389.4 ± 49.67	404.4 ± 49.99
	200	402.2 ± 49.37	404.8 ± 48.40

Catalysts	NCO Index	Top view	
		Cell Size 1	Cell Size 2
KOct	160	375.1 ± 46.73	379.5 ± 49.78
	180	408.8 ± 47.59	404.2 ± 49.38
	200	439.1 ± 40.03	443.1 ± 49.95

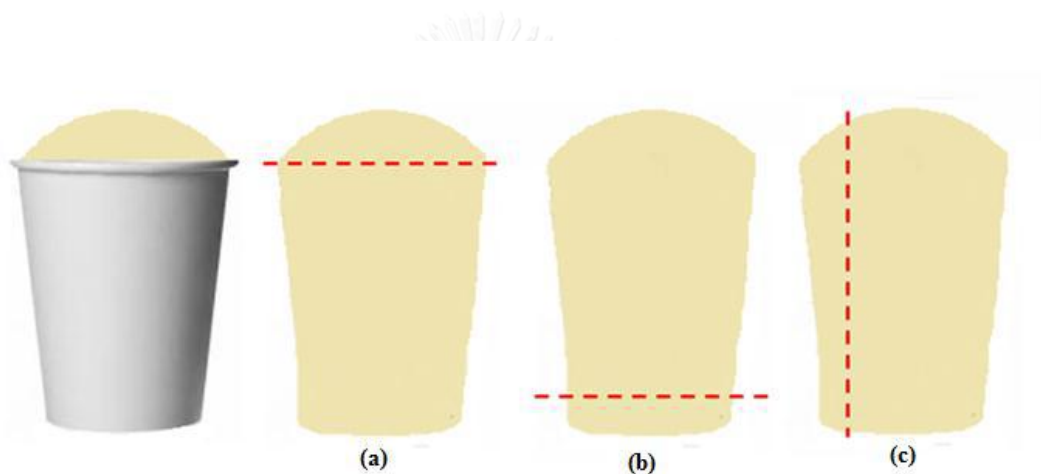
ตารางที่ 4.6 ขนาดเซลล์ของโพลีเมอร์ด้านข้างของโพลีเมอร์ไอโซไซยานูเรต

Catalysts	NCO Index	Side view	
		Cell Size 1	Cell Size 2
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ +KOct	160	296.0 ± 49.86	436.1 ± 49.37
	180	333.7 ± 49.31	474.3 ± 49.12
	200	303.9 ± 46.38	474.8 ± 49.77
Cu(OAc) ₂ (trien)+KOct	160	310.4 ± 49.65	485.9 ± 49.56
	180	344.6 ± 45.3	578.3 ± 47.49
	200	343.4 ± 49.56	484.2 ± 48.63
DMCHA+KOct	160	387.4 ± 49.45	447.9 ± 49.88
	180	387.7 ± 48.10	524.7 ± 49.66
	200	440.4 ± 49.92	549.7 ± 49.06
KOct	160	427.3 ± 48.62	568.7 ± 49.15
	180	390.7 ± 49.93	523.8 ± 49.14
	200	501.0 ± 49.62	711.9 ± 49.93

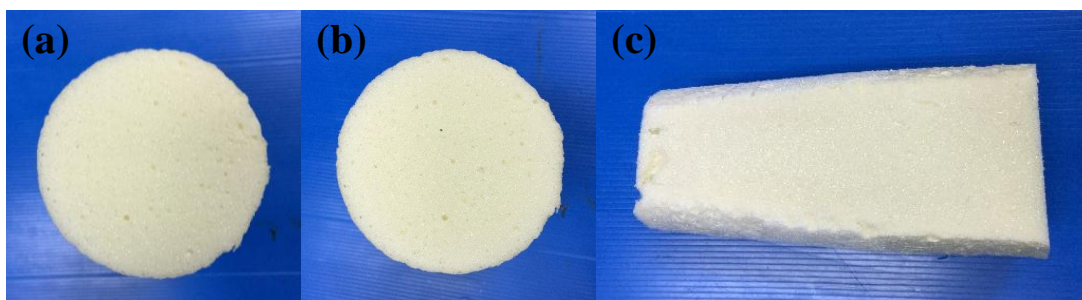
จากขนาดเซลล์ที่ได้ (ตารางที่ 4.5-4.6) จะเห็นว่าแนวโน้มด้านบนและด้านข้างเป็นเช่นเดียวกัน โดยมีขนาดเซลล์ตามลำดับดังนี้ KOct > DMCHA+KOct > Cu(OAc)₂(en)₂ >

$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และพบว่า ขนาดเซลล์โพลิเมอร์ที่เล็กจะให้ความแข็งแรง (strength) แก่โพลิเมอร์ไอโซไซยานูเรตที่มากกว่าซึ่งสอดคล้องกับค่า compressive strength ของโพลิเมอร์ไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่มีค่ามากกว่า $\text{DMCHA}+\text{KOct}$

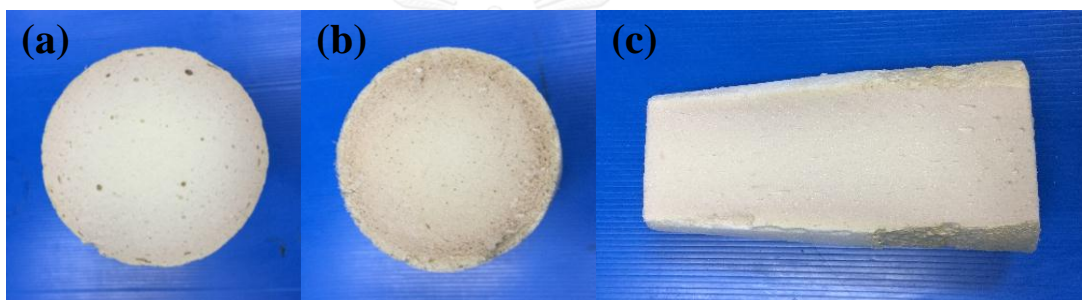
จากการศึกษาการทดสอบขึ้นรูปโพลิเมอร์ไอโซไซยานูเรตด้วย cup test เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของโพลิเมอร์โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดนั้นไม่เหมือนกัน อาจมีการไม่สมดุลของการเกิดฟองแก๊สทำให้เกิดรูขนาดใหญ่ที่เนื้อโพลิเมอร์ได้ ดังนั้นจึงต้องมีการตรวจสอบเนื้อโพลิเมอร์เพื่อดูความสมดุลของการเร่งปฏิกิริยา โดยตัดโพลิเมอร์ตัวอย่างที่ด้านบนและด้านล่างที่ฐานของโพลิเมอร์ (2 ซม. จากกันของถ้วยแก้ว) และตัดด้านข้างของโพลิเมอร์ ตามรูปที่ 4.51 สันฐานวิทยาของโพลิเมอร์ที่ได้จะแสดงในรูป 4.52-4.63



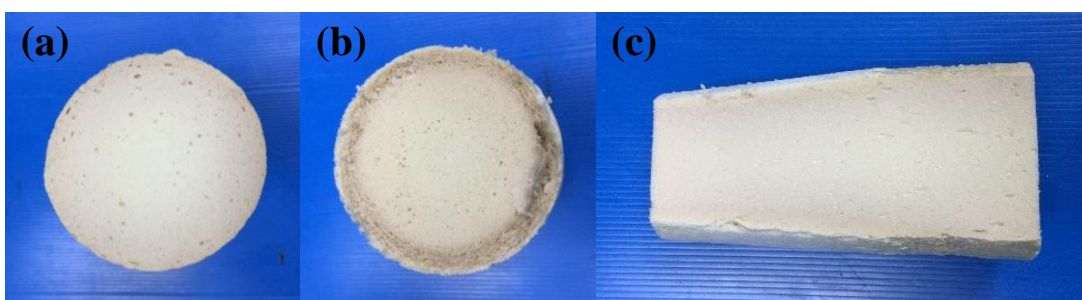
รูปที่ 4.50 ทิศทางการตัดโพลิเมอร์ไอโซไซยานูเรต (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้าง
ของโพลิเมอร์ตัวอย่าง



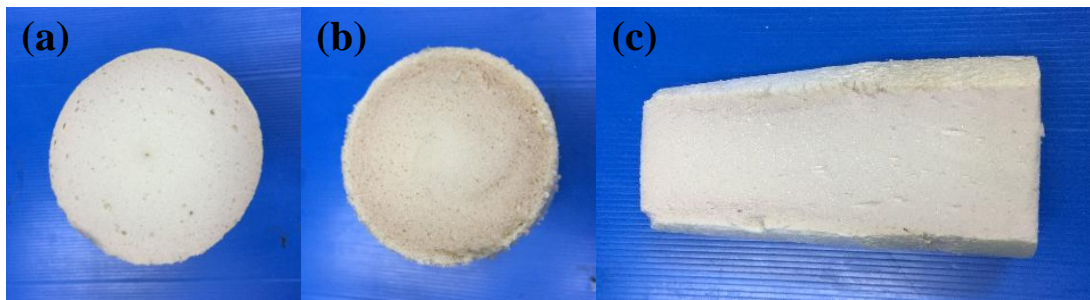
รูปที่ 4.51 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



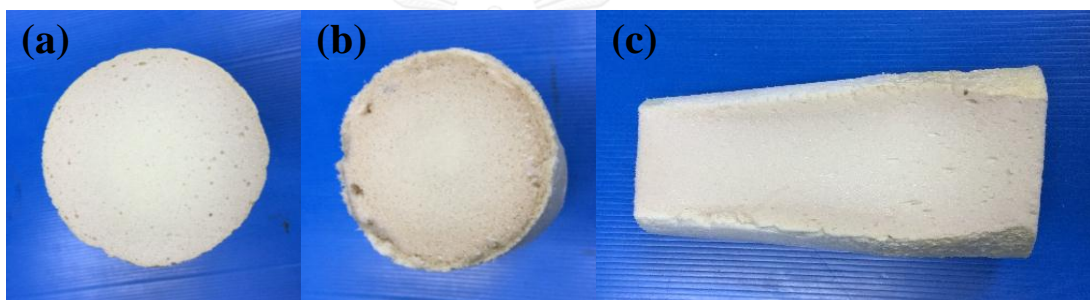
รูปที่ 4.52 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



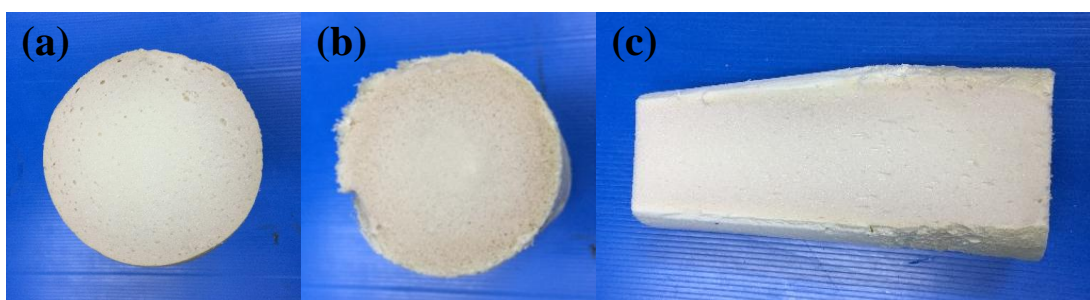
รูปที่ 4.53 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



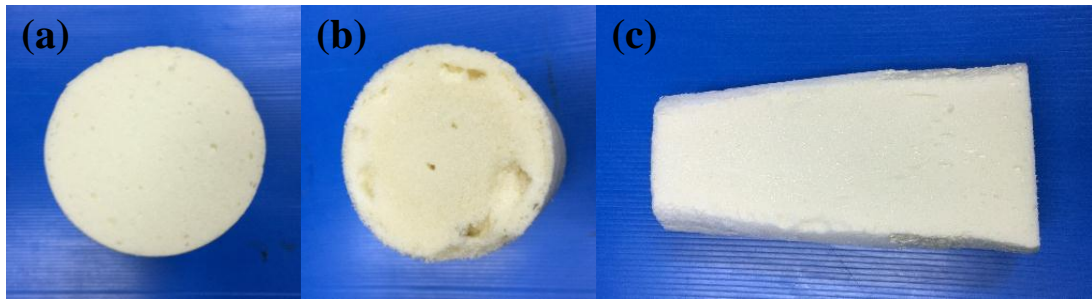
รูปที่ 4.54 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



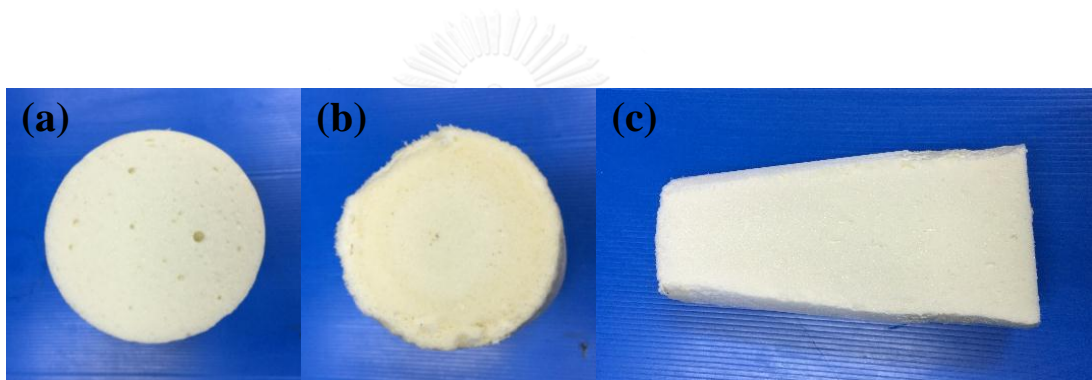
รูปที่ 4.55 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



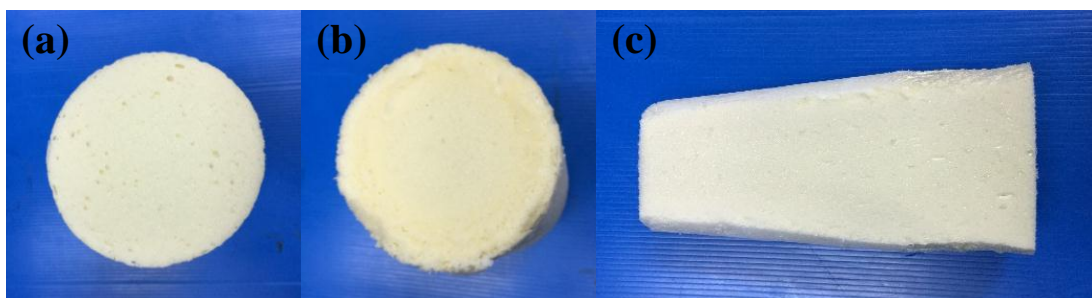
รูปที่ 4.56 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



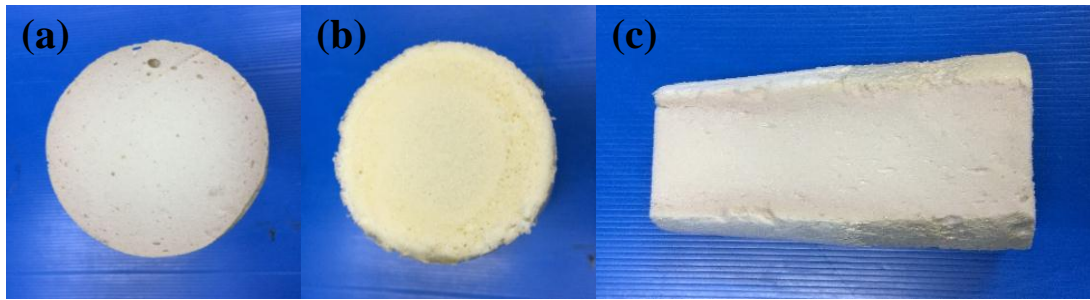
รูปที่ 4.57 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



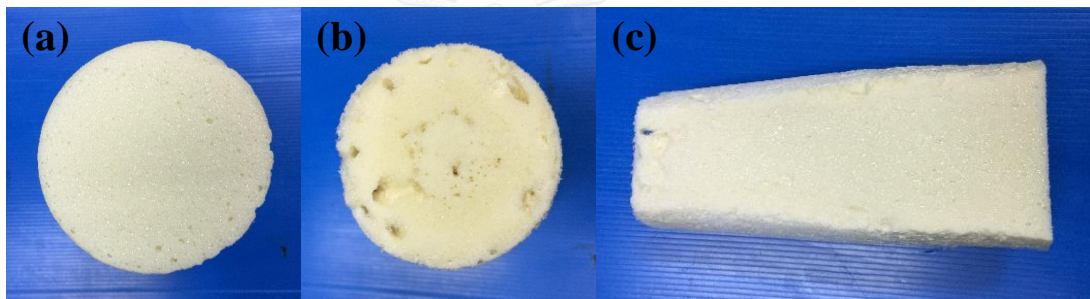
รูปที่ 4.58 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



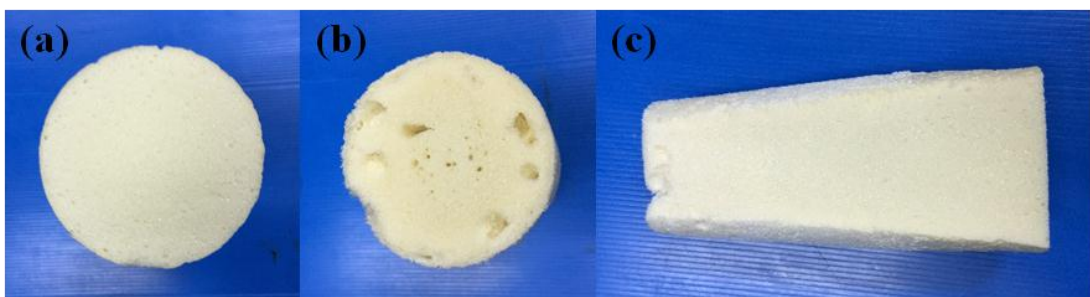
รูปที่ 4.59 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



รูปที่ 4.60 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
ที่ NCO Index = 160 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



รูปที่ 4.61 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
ที่ NCO Index = 180 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง



รูปที่ 4.62 ภาพโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct
ที่ NCO Index = 200 (a) ด้านบน (b) ด้านล่าง (c) ด้านข้างของโฟมตัวอย่าง

จากรูปที่ 4.61-4.63 โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct โฟมมีสีเหลือง เซลล์โฟมขนาดไม่สม่ำเสมอที่กันแก้วมีรูพรุนเกิดขึ้นแสดงว่าเกิดปฏิกิริยาที่ไม่สมดุลและเนื้อโฟมค่อนข้างเปราะแตกเป็นผงได้ง่าย สำหรับโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA+KOct จะเห็นว่ามีสีเหลืองอ่อน เนื้อโฟมละเอียดและขนาดเซลล์โฟมสม่ำเสมอ (รูปที่ 4.58-4.60) และโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2+\text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})+\text{KOct}$ สีข้างนอกจะเป็นสีออกเขียวอ่อนและด้านในเป็นสีม่วงอ่อน เนื้อโฟมละเอียดเซลล์โฟมมีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอมีการกระจายตัวของเซลล์โฟมที่ดีไม่เกิดรูพรุนขนาดใหญ่



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-แอมีนเพื่อใช้ในการเตรียมโพลีไอโซไซยานูเรต คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลาย พบว่า สารละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นสามารถเข้ากับสารตั้งต้นตัวอื่นที่ใช้ในการเตรียมโพลีไอโซไซยานูเรตได้ดี คือ ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน โดยที่ไม่มีกลิ่นเหม็นหรือไอระเหยของสารอินทรีย์ (volatile organic compound : VOC) และการพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้เพื่อยืนยันว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีน โดยใช้ ยูวี-วิซิเบิล สเปกโตรสโคปี พบว่า เกิดการเปลี่ยนไป (shift) ของความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของยูวีสเปกตรัม แสดงว่าเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีน

ระบบของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมโพลี คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$ โดย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ จะควบคุมการเกิด gelling reaction และ blowing reaction ส่วน KOct จะควบคุมการเกิด trimerization reaction ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาและควบคุมสมบัติของโพลี การศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาและผลของ NCO index ที่มีต่อเวลาที่ใช้การเกิดพอลิเมอร์เซชันและความหนาแน่นของโพลีที่ได้สามารถนำมาใช้ในการกำหนดสูตรการเตรียมโพลีไอโซไซยานูเรตที่เหมาะสม จากผลการวิจัย เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปจะมีผลทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันในแต่ละขั้นตอนไม่เท่ากันเห็นได้จากลักษณะการฟูตัวของโพลี โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) + \text{KOct}$ จะให้เวลาในช่วง cream time และ gel time ที่เหมาะสมที่สุด คือ ไม่เร็วเกินไปเหมือน $\text{DMCHA} + \text{KOct}$ และช้าเกินไปอย่าง KOct มีเวลาพอสสมควรในการให้ของเหลวไหลเต็มแม่พิมพ์ก่อนที่จะแข็งตัว ส่วนเวลา rise time จะมากกว่า tack free time เนื่องจากปฏิกิริยาในการเกิดพอลิเมอร์เซชัน สายโซ่พอลิเมอร์ดำเนินไปเสร็จสิ้นแล้วแต่ปฏิกิริยาการพองยังคงดำเนินต่อไป โดย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดและเกิดการฟูที่มากที่สุดจากความหนาแน่นของโพลีที่ได้ต่ำที่สุด และเมื่อ NCO index เพิ่มขึ้น จะยังใช้เวลาเพิ่มขึ้นในทุกช่วงเวลา เนื่องจากมีปริมาณหมู่ไอโซไซยานูเรตที่มากขึ้นทำให้ต้องใช้เวลาที่มากขึ้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาให้สมบูรณ์ ความหนาแน่นของโพลีก็จะมากขึ้นตามไปด้วย

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโพลีเอไมด์ไฮดรอกซีไดออลด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ สเปกโตรสโคปี เพื่อยืนยันว่าไฮดรอกซีไดออลเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นพอลิเอไมด์และไฮดรอกซีไดออล จากทุกตัวมีค่า % NCO conversion ประมาณ 99% แสดงว่าหมู่ไฮดรอกซีไดออลเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์หรือความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเอไมด์ได้จากลักษณะภายนอกของโพลีเอไมด์ที่เตรียมในแก้วกระดาษซึ่งโพลีเอไมด์มีเนื้อละเอียดสม่ำเสมอไม่เกิดความร้อนสะสมที่ทำให้โพลีเอไมด์สลายตัวซึ่งจะเห็นเป็นรอยไหม้ในเนื้อโพลีเอไมด์

การศึกษาสมบัติเชิงกลของโพลีเอไมด์ พบว่า compression strength ของโพลีเอไมด์ในด้านขนานกับการพืดของโพลีเอไมด์นั้นจะมีค่าที่มากกว่า compression strength ของโพลีเอไมด์ในด้านตั้งฉากกับการพืดของโพลีเอไมด์ เนื่องจากรูปร่างของเซลล์โพลีเอไมด์นั้นเป็นทรงรีโดยมีด้านยาวชี้ขึ้นด้านบนตามทิศทางการพืดของโพลีเอไมด์ได้จากผลของสัณฐานวิทยาโดย SEM จึงสามารถบอกได้ว่าโพลีเอไมด์ไฮดรอกซีไดออลที่นำไปทดสอบนั้นเป็นวัสดุแบบสมบัติขึ้นอยู่กัทิศทาง (anisotropy material)

5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับข้อเสนอแนะงานต่อไป คือ การเตรียมโพลีเอไมด์ไฮดรอกซีไดออลโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนชนิดอื่นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะคาดว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและผลต่อสมบัติของโพลีเอไมด์

รายการอ้างอิง

- [1] Ashida, K. Handbook of Polyurethane and Related Foams. New York: Taylor & Francis Group, 2007.
- [2] Romero, R.R. A Study of the Reaction Kinetics of Polyisocyanurate Foam Formulations using Real-time FTIR. Journal of Cellular Plastics 41(4) (2005): 339-359.
- [3] Sridaeng, D., Sukkaneewat, B., Chueasakol, N., and Chantarasiri, N. Copper-amine complex solution as a low-emission catalyst for flexible polyurethane foam preparation. e-Polymers 15(2) (2015).
- [4] Randall, D. The Polyurethanes Book. London: John Wiley & Sons, 2002.
- [5] Stec, A.A. and Hull, T.R. Assessment of the fire toxicity of building insulation materials. Energy and Buildings 43(2-3) (2011): 498-506.
- [6] PIMA. Polyisocyanurate [Online]. 1998-2016. Available from: http://www.polyiso.org/?page=About_Polyiso
- [7] ACC. Polyisocyanurate foam [Online]. 2005-2016. Available from: <https://www.americanchemistry.com/About/MeetingsConferences/> [July 12]
- [8] Engels, H.W., et al. Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. Angew Chem Int Ed Engl 52(36) (2013): 9422-41.
- [9] Modesti, M. and Lorenzetti, A. Improvement on fire behaviour of water blown PIR-PUR foams: use of an halogen-free flame retardant. European polymer journal 39 (2003): 263-268.
- [10] Wegener, G., et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. Applied Catalysis A: General 221(1-2) (2001): 303-335.
- [11] Landrock, A.H. Handbook of Plastic Foams. USA: Noyes Publications, 1995.
- [12] Eaves, D. Handbook of Polymer Foams U.S.A.: Smithers Rapra Press, 2004.
- [13] Sardon, H., Pascual, A., Mecerreyes, D., Taton, D., Cramail, H., and Hedrick, J.L. Synthesis of Polyurethanes Using Organocatalysis: A Perspective. Macromolecules 48(10) (2015): 3153-3165.

- [14] Dabi, S. and Zilkha, A. Synergistic effects in the trimerization of isocyanates by organometallic catalysts. European Polymer Journal 16 (1980): 827-829.
- [15] Liu, D., Wei, X., Shi, J., Guo, Z., and Lappert, M. Lithium Dibenzylamide, a Simple, Selective and Highly Efficient Catalyst for Isocyanate Cyclotrimerization to Isocyanurate. Synlett 2011(13) (2011): 1937-1939.
- [16] Wang, H.-M., Li, H.-X., Yu, X.-Y., Ren, Z.-G., and Lang, J.-P. Cyclodimerization and cyclotrimerization of isocyanates promoted by one praseodymium benzenethiolate complex [Pr(SPh)₃(THF)₃]. Tetrahedron 67(8) (2011): 1530-1535.
- [17] Moghaddam, F.M., Koozehgiri, G.R., and Dekamin, M.G. Solvent-free Efficient Synthesis of Symmetrical Isocyanurates by a Combination Catalyst: Sodium Saccharin and Tetrabutylammonium Iodide. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly 135(7) (2004).
- [18] Park, D.H., Park, G.P., Kim, S.H., and Kim, W.N. Effects of isocyanate index and environmentally-friendly blowing agents on the morphological, mechanical, and thermal insulating properties of polyisocyanurate-polyurethane foams. Macromolecular Research 21(8) (2013): 852-859.
- [19] Eilbracht, C., Schiller, C., and Hohl, P. Often Overlooked Factors in PIR Surfactant Development. Journal of Cellular Plastics 43(1) (2007): 47-67.
- [20] Taguchi, Y., Shibuya, I., Yasumoto, M., Tsuchiya, T., and Yonemoto, K. The Synthesis of Isocyanurates on the Trimerization of Isocyanates under High Pressure. Bulletin of the Chemical Society of Japan 63(12) (1990): 3486-3489.
- [21] Tsuchiya, K., Goto, E., Ishida, Y., Higashihara, T., Kameyama, A., and Ueda, M. Synthesis of polyisocyanurates by thermal rearrangement of polycyanurates. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 53(5) (2015): 692-698.
- [22] Roman, M., Andrioletti, B., Lemaire, M., Bernard, J.-M., Schwartz, J., and Barbeau, P. Investigations providing a plausible mechanism in the hexamethyldisilazane-catalyzed trimerization of alkyl isocyanates. Tetrahedron 67(7) (2011): 1506-1510.

- [23] Paciorek-Sadowska, J., Czupry ski, B., and Liszkowska, J. Boron-containing fire retardant rigid polyurethane-polyisocyanurate foams: Part II - preparation and evaluation. Journal of Fire Sciences 33(1) (2014): 48-68.
- [24] Moritsugu, M., Sudo, A., and Endo, T. Development of high-performance networked polymers consisting of isocyanurate structures based on selective cyclotrimerization of isocyanates. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 49(24) (2011): 5186-5191.
- [25] Dekamin, M.G., Varmira, K., Farahmand, M., Sagheb-Asl, S., and Karimi, Z. Organocatalytic, rapid and facile cyclotrimerization of isocyanates using tetrabutylammonium phthalimide-N-oxyl and tetraethylammonium 2-(carbamoyl)benzoate under solvent-free conditions. Catalysis Communications 12(3) (2010): 226-230.
- [26] Dekamin, M.G., Ghanbari, M., Moghbeli, M.R., Barikani, M., and Javanshir, S. Fast and Convenient Synthesis of Cross-Linked Poly(urethane-isocyanurate) in the Presence of Tetrabutylammonium Phthalimide-N-oxyl or Tetraethylammonium 2-(Carbamoyl)benzoate as Efficient Metal-free Cyclotrimerization Catalysts. Polymer-Plastics Technology and Engineering 52(11) (2013): 1127-1132.
- [27] Lovgenich, C.J. A Quantitative Investigation of the Effect of the Recipe on the Trimer-yield in Polyisocyanurate Foams. Journal of Cellular Plastics 42(4) (2006): 289-305.
- [28] Lowe, D.W., Okuzono, S., Tokumoto, K., and Tamano, Y. New Polyisocyanurate Catalysts Which Exhibit High Activity at Low Temperature. Journal of Cellular Plastics 37(1) (2001): 72-89.
- [29] Modesti, M. and Lorenzetti, A. Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents. Polymer Degradation and Stability 78(2) (2002): 341-347.
- [30] Modestia, M., Lorenzettia, A., Simionia, F., and Checchinb, M. Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers. Polymer Degradation and Stability 74 (2001): 475-479.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณ NCO index และ NCO conversion

การคำนวณ NCO index

ตัวอย่าง การคำนวณ parts by weight (pbw) ของ PMDI (Suprasec®5005), molar mass = 365.8, functionality = 2.7 ที่ isocyanate index = 160 ตามสูตรที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อไปนี้เป็น

Starting Material	pbw
	160
Polyol (Daltolac® R180)	100
Catalysts (copper-amine complex)	0.5
Potassium Octoate in DEG (KOct, Dabco K-15)	2
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab® B8460)	2.5
Blowing agent (H ₂ O)	4
Polymeric MDI (PMDI, Suprasec® 5005)	?

Equivalent weight of Daltolac® R180 = $(56.1/440) \times 1000 = 127.5$

Equivalent weight of water = $18/2 = 9.0$

Equivalent weight of diethylene glycol = $106.12/2 = 53.06$

หมายเหตุ: Surfactants และ catalyst ไม่นำมาคำนวณเพราะไม่ได้ทำปฏิกิริยากับหมู่

Number of equivalent in formulation = part by weight/equivalent weight

Equivalent weight จากสูตรด้านบน:

Polyol (Daltolac® R180) = $100/127.5 = 0.784$

Water (blowing agent) = $4/9 = 0.444$

Diethylene glycol (solvent of KOct) = $0.6/53.06 = 0.011$

Total equivalent weight = 1.239

สำหรับสมการปริมาณสารสัมพันธ์ , PMDI pbw คือ total equivalent x equivalent weight เพราะว่า PMDI ทำปฏิกิริยากับ polyol, water และ diethylene glycol.

ดังนั้น :

$$\text{PMDI (pbw)} = 1.239 \times \frac{\text{PMDI molar mass}}{\text{functionality}} = 1.239 \times \frac{365.8}{2.7} = 167.9$$

หมายเหตุ : 167.9 นี้คือ ปริมาณ Isocyanate index = 100

ที่ซึ่ง ;

$$\text{Isocyanate index} = \frac{\text{actual amount of isocyanate}}{\text{theoretical amount of isocyanate}} \times 100$$

ดังนั้น :

Isocyanate index = 160;

$$\text{Isocyanate actual} = \frac{167.9}{100} \times 160 = 268.64 \text{ pbw}$$

ตารางที่ ก.1 ปริมาณไอโซไซยานต

Starting Material	pbw
	160
Polyol (Daltolac [®] R180)	100
Catalysts (copper-amine complex)	0.5
Potassium Octoate in DEG (KOct, Dabco K-15)	2
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
Blowing agent (H ₂ O)	4
Polymeric MDI (PMDI, Suprasec [®] 5005)	268.8

การคำนวณ NCO conversion

NCO conversion สามารถคำนวณ โดย กระบวนการ FTIR , เป็นอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยานตที่เวลา t และพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยานตที่เวลา 0

ตามสมการ :

$$\% \text{ NCO conversion} = 1 - [\text{NCO}^f / \text{NCO}^i] \times 100$$

เมื่อ; NCO^f = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยานตที่เวลา t

(final isocyanate) กรมมหาวิทยาลัย

NCO^i = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยานตที่เวลาเริ่มต้น

(initial isocyanate)

ปริมาณของ NCO ในโพลีเมอร์จากที่พีค aromatic ring ที่ 1595 cm^{-1}

ตารางที่ ก.2 แสดงพื้นที่ของ NCO ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาใน PMDI จาก ATR-FTIR

PMDI (Suprasec [®] 5005) Spectra	NCO Absorbance peak area Normalized @ 1.0 Ar-H peak area
1	98.02
2	97.95
3	98.11
Average (NCO ⁱ); ATR-IR	98.00

ตัวอย่าง การคำนวณ NCO conversion (α) ของพอลิไอโซไซยานูเรต โฟม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ที่ NCO index 160

Conversion of isocyanate (%)

ข้อมูลจาก ตารางที่ ก.2

พื้นที่ใต้กราฟ initial NCO = 98.0 = NCO_i

ข้อมูลจาก ตารางที่ ก.3 NCO index 160, พื้นที่ใต้กราฟของ free NCO ได้จากปริมาณ aromatic ring :

พื้นที่ใต้กราฟ final NCO = 2.967 = NCO_f

ดังนั้น

$$\% \text{ NCO conversion} = 1 - \left[\frac{\text{NCO}_f}{\text{NCO}_i} \right] \times 100$$

$$= [1 - (1.229/98)] \times 100$$

$$\% \text{ NCO conversion} = 98.75$$

ตารางที่ ก.3 NCO conversion ของโฟมพอลิไอโซไซยานูเรตที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$ ที่ NCO index = 160

Catalyst	Peak Area			NCO Conversion (%)
	NCO 2277 cm^{-1}	Ar-H 1595 cm^{-1}	NCO _f (Ar-H=1.0)	
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 + \text{KOct}$	2.967	2.145	1.229	98.75

ตารางที่ ก.4 NCO conversion ของโพลีเอโซไซยานูเรตใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน

Catalyst	NCO index	Peak Area			NCO Conversion (%)
		NCO 2277 cm^{-1}	Ar-H 1595 cm^{-1}	NCOf (Ar-H=1.0)	
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ + KOct	160	2.967	2.145	1.229	98.75
	180	2.145	2.465	0.87	99.11
	200	1.302	2.228	0.584	99.4
Cu(OAc) ₂ (trien) + KOct	160	2.895	2.072	1.397	98.57
	180	2.802	2.154	1.301	98.67
	200	1.942	1.88	1.033	98.95
DMCHA + KOct	160	1.83	2.446	0.748	99.24
	180	1.807	2.223	0.813	99.17
	200	2.264	2.487	0.91	99.07
KOct	160	2.817	2.237	1.259	98.72
	180	2.908	2.439	1.192	98.78
	200	2.772	2.436	1.138	98.84

ภาคผนวก ข
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ ข.1 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางกายภาพและเชิงกล ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ + KOct ที่ NCO index 160

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 160	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (Koct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	268.8	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	23	0
Gel time	45	0.15
Tack free time	75	0.28
Rise time	117	0.36
Density (kg/m ³)	37.92	0.56
<i>Mechanical properties</i>		
Compressive strength (kPa) in parallel	207	6.56
Compressive strength (kPa) in perpendicular	138	5.42

ตารางที่ ข.2 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ + KOct ที่ NCO index 180

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 180	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	302.4	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	27	0
Gel time	56	0.15
Tack free time	85	0.23
Rise time	130	0.39
Density (kg/m ³)	42.25	0.65

ตารางที่ ข.3 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรตเร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ + KOct ที่ NCO index 200

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 200	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	338.7	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	30	0
Gel time	63	0.15
Tack free time	97	0.26
Rise time	140	0.34
Density (kg/m ³)	46.94	0.72

ตารางที่ ข.4 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางกายภาพและเชิงกล ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ + KOct ที่ NCO index 160

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 160	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	268.8	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	30	0
Gel time	60	0.12
Tack free time	93	0.25
Rise time	125	0.32
Density (kg/m^3)	40.27	0.42
<i>Mechanical properties</i>		
Compressive strength (kPa) in parallel	258	15.1
Compressive strength (kPa) in perpendicular	191	9.56

ตารางที่ ข.5 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ + KOct ที่ NCO index 180

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 180	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	302.4	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	33	0
Gel time	70	0.12
Tack free time	105	0.22
Rise time	137	0.31
Density (kg/m^3)	42.56	0.45

ตารางที่ ข.6 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ + KOct ที่ NCO index 200

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 200	
	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	338.7	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	36	0
Gel time	73	0.18
Tack free time	116	0.27
Rise time	157	0.35
Density (kg/m^3)	43.86	0.54

ตารางที่ ข.7 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยา สมบัติทางกายภาพและเชิงกล ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA + KOct ที่ NCO index 160

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 160	
	DMCHA (ref.)	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	268.8	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	23	0
Gel time	46	0.14
Tack free time	100	0.21
Rise time	135	0.29
Density (kg/m ³)	38.07	0.39
<i>Mechanical properties</i>		
Compressive strength (kPa) in parallel	219	8.61
Compressive strength (kPa) in perpendicular	155	7.89

ตารางที่ ข.8 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA + KOct ที่ NCO index 180

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 180	
	DMCHA (ref.)	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	302.4	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	25	0
Gel time	51	0.09
Tack free time	107	0.24
Rise time	140	0.36
Density (kg/m ³)	40.05	0.46

ตารางที่ ข.9 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA + KOct ที่ NCO index 200

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 200	
	DMCHA (ref.)	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Catalyst + Water	4.5	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	338.7	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	28	0
Gel time	58	0.14
Tack free time	125	0.24
Rise time	166	0.39
Density (kg/m ³)	43.09	0.63

ตารางที่ ข.10 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO index 160

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 160	
	-	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Water	4	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	268.8	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	40	0
Gel time	96	0.25
Tack free time	165	0.59
Rise time	220	1.15
Density (kg/m ³)	42.68	0.59

ตารางที่ ข.11 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO index 180

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 180	
	-	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Water	4	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	302.4	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	45	0
Gel time	110	0.39
Tack free time	218	0.56
Rise time	315	1.24
Density (kg/m ³)	47.7	0.75

ตารางที่ ข.12 สูตร เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพ ของพอลิไอโซไซยานูเรต
เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct ที่ NCO index 200

Formulations (pbw)	Catalyst at NCO index 200	
	-	
Polyol (Daltolac [®] R180)	100	
Water	4	
Surfactant	2.5	
Dabco K-15 (KOct in DEG)	2	
PMDI (Suprasec [®] 5005)	338.7	
Efficiency parameters	Data	S.D.
<i>Reaction times (sec)</i>		
Cream time	50	0
Gel time	131	0.49
Tack free time	310	1.18
Rise time	452	1.36
Density (kg/m ³)	49.73	0.85

