การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์สำหรับงานเคลือบผิวจากขวดเพตที่ใช้แล้ว

นางสาวบัวแก้ว เวสสบุตร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-0284-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF URETHANE OILS FOR SURFACE COATINGS FROM WASTE PET BOTTLES

Miss Buakaew Vessabutr

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-13-0284-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์สำหรับงานเคลือบผิวจากขวดเพตที่ใช้แล้ว
โดย	นางสาวบัวแก้ว เวสสบุตร
สาขาวิชา	วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. วันชัย โพธิ์พิจิตร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ อรอุษา สรวารี)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ไพพรรณ สันติสุข)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กาวี ศรีกูลกิจ)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์)

นางสาวบัวแก้ว เวสสบุตร : การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์สำหรับงานเคลือบผิวจากขวดเพตที่ใช้แล้ว. (SYNTHESIS OF URETHANE OILS FOR SURFACE COATINGS FROM WASTE PET BOTTLES) อ. ที่ปรึกษา : รศ.อรอุษา สรวารี, 106 หน้า. ISBN 974-13-0284-3.

งานวิจัยนี้เป็นการนำขวดเพตที่ใช้แล้วมาย่อยสลายด้วยกระบวนการไกลโคลิซิสโดยใช้โพรพิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของขวดเพตต่อโพรพิลีนไกลคอล เท่ากับ 37.5 : 62.5 และใช้ซิงก์อะซีเตตปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักของขวดเพตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้มาวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลและค่าไฮดรอกซิล จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับน้ำมันถั่วเหลืองและโทลีลีนไดไอโซไซยาเนตโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนต เท่ากับ 1:1 ถึง 1:0.7 ได้ยูรีเทนออยล์เป็นผลิตภัณฑ์ นำยูรีเทนออยล์ที่ได้มาวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุล และทดสอบสมบัติของฟิล์มเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ทางการค้า

จากการทดลอง พบว่า ขวดเพตที่ใช้แล้วสามารถถูกย่อยสลายโดยใช้โพรพิลีนไกลคอลได้ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ประกอบด้วยโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุล ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ได้ ยูรีเทนออยล์ที่เตรียมได้ทุกสูตรมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีเหลืองอ่อนและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ พบด้วยว่า เมื่ออัตราส่วนของหมู่ไอโซไซยาเนตลดลง ความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์มีแนวโน้มสูงขึ้น และระยะเวลาการแห้งตัวของฟิล์มลดลง

จากการทดสอบสมบัติของฟิล์ม พบว่า ยูรีเทนออยล์ที่เตรียมได้ทุกสูตร ให้ฟิล์มที่มีความแข็งและความติดแน่นดี มีความทนน้ำและกรดดีเยี่ยม ความทนด่างพอใช้ แต่ความอ่อนตัวและความต้านทานการสึกหรอต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ทางการค้า

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต.....บัวแก้ว เวสสบุตร.....
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ฯ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อรอุษา สรวารี.....
ปีการศึกษา 2543

4172335323 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
KEY WORD: WASTE PET BOTTLES / GLYCOLYSIS / URETHANE OILS

BUAKAEW VESSABUTR : THESIS TITLE. (SYNTHESIS OF URETHANE OILS FOR SURFACE COATINGS FROM WASTE PET BOTTLES) THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. ONUSA SARAVARI , 106 pp. ISBN 974-13-0284-3.

Waste PET bottles was glycolyzed by propylene glycol at PET to propylene glycol weight ratio of 37.5:62.5 using 0.5% w/w zinc acetate, based on weight of PET, as catalyst. The glycolyzed product was analyzed for hydroxyl value and molecular weight. The glycolyzed products were further reacted with soybean oil and tolylene diisocyanate to obtain urethane oils at hydroxyl to isocyanate ratios from 1:1 to 1:0.7. The prepared urethane oils were characterized by molecular weight and their various film properties were studied and compared with those of the commercial urethane oil.

It was found that the waste PET bottles could be depolymerized by propylene glycol to obtain oligomeric diols with a number-average molecular weight range of 419-930 and could be used as ingredients of urethane oils. All of the prepared urethane oils were yellowish clear low viscous liquid of low molecular weights. A lower diisocyanate content resulted in higher viscosity, higher in molecular weight and decreased drying time.

The films of all of the prepared urethane oils exhibited good hardness and adhesion. They also showed excellent water and acid resistance and fair alkali resistance. However, these prepared urethane oils had lower flexibility and poorer wear resistance compared to the commercial urethane oil.

Department Materials Science
Field of study Applied Polymer Science
Academic year 2000

Student's signature...Buakaew Vessabutr.....
Advisor's signature.....Onusa Saravari.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้นเป็นเพราะได้รับคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านเครื่องมือ วัตถุดิบ และสถานที่สำหรับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือ และการแนะแนวในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลและหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง ซึ่งมีรายนามดังนี้

1. รศ. อรอุษา สรวารี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษาในการแก้ไขปัญหาและแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

2. รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและแนวคิดซึ่งเป็นประโยชน์ต่อการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

3. รศ. ไพพรรณ สันติสุข กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและช่วยตรวจสอบการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

4. ผศ.ดร. กาวี ศรีกูลกิจ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษาและช่วยตรวจสอบในการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

5. อาจารย์ ดร.วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำในการวิจารณ์ผลการทดลองและช่วยตรวจสอบในการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์

6. คุณเต็มศิริ หวังทวีทรัพย์ เจ้าหน้าที่รับผิดชอบเครื่อง GPC ของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือในการใช้เครื่อง GPC

7. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8. บริษัทสยามเคมีคัลอินดัสตรี้ จำกัด

9. บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรค์วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้เป็นผลสำเร็จตามที่มุ่งหวังไว้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย) ..... ง

บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)..... จ

กิตติกรรมประกาศ ..... ฉ

สารบัญ..... ช

สารบัญตาราง ..... ญ

สารบัญรูป ..... ฏ

บทที่

1. บทนำ 1

2. วารสารปริทรรศน์ 3

2.1 เพต [PET;Poly(ethylene terephthalate)] 3

2.2 การย่อยสลายเพต 6

2.3 การย่อยสลายเพตด้วยกระบวนการทางเคมี 7

2.4 สารเคลือบผิว (Surface Coatings) 9

2.4.1 วัตถุประสงค์ของการเคลือบผิว 9

2.4.2 ประเภทของสารเคลือบผิว 10

2.4.3 การเกิดฟิล์ม (Film Formation) 10

2.4.4 การแห้งของสารเคลือบผิว 11

2.5 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน (Polyurethane coatings) 12

2.5.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทน 12

2.5.1.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanates) 12

2.5.1.2 พอลิออล (Polyols) 15

2.5.2 สมบัติของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน 15

2.5.3 ประเภทของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน 16

2.6 ยูรีเทนออยล์ (Urethane Oil) 17

หน้า

2.6.1 สารตั้งต้นในการเตรียมยูรีเทนออยล์ 17
2.6.1.1 น้ำมัน 17
2.6.1.2 ไดไอโซไซยาเนต และพอลิออล 20
2.6.2 การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 20
2.6.3 กลไกของการเกิดพอลิเมอไรเซชันและการแห้งตัวของยูรีเทนออยล์ 21
2.6.3.1 กระบวนการออกซิไดส์เอง 21
2.6.3.2 การเพิ่มขนาดของโมเลกุลและการทิ้งไว้ให้บ่มตัว 23
2.6.4 สมบัติและการใช้งานของยูรีเทนออยล์ 24

3. การทดลอง 27
3.1 การย่อยสลายขวดเพตที่ใช้แล้วเพื่อให้ได้ไกลโคไลซ์โพรดักส์ 27
3.2 การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 31
3.3 การทดสอบสมบัติของยูรีเทนออยล์ 36

4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล 45
4.1 การเตรียมไกลโคไลซ์โพรดักส์จากขวดเพตที่ใช้แล้ว 45
4.1.1 ลักษณะของไกลโคไลซ์โพรดักส์ 45
4.1.2 การหาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์โพรดักส์ด้วยเทคนิค GPC 46
4.1.3 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์โพรดักส์..... 47
4.1.4 การหาค่าไฮดรอกซิลของไกลโคไลซ์โพรดักส์ 50
4.2 การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 51
4.2.1 การวิเคราะห์มอนอและไดกลีเซอไรด์จากปฏิกิริยา
แอลกอฮอลิซิส 51
4.2.2 การวิเคราะห์ยูรีเทนออยล์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy 53
4.2.3 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แต่ละขั้นตอน 58
4.2.4 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์ 59
4.2.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มยูรีเทนออยล์
ที่แห้งแล้วด้วยเทคนิค DSC 61

หน้า

4.3 การทดสอบสมบัติของยูรีเทนออยล์ 63
4.3.1 การทดสอบสมบัติในสถานะของเหลว 63
4.3.2 การทดสอบระยะเวลาการแห้งตัว 65
4.3.3 การทดสอบสมบัติของฟิล์มยูรีเทนออยล์ 66
4.3.3.1 สมบัติเชิงกล 66
4.3.3.2 การทดสอบความทนน้ำ ความทนกรดและด่าง 67
4.3.4 การเปรียบเทียบสมบัติของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้
กับยูรีเทนออยล์ทางการค้า 69

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 71
5.1 สรุปผลการทดลอง 71
5.2 ข้อเสนอแนะ 72

6. รายการอ้างอิง 73

7. ภาคผนวก 76
ภาคผนวก ก 77
ภาคผนวก ข 90
ภาคผนวก ค 96
ภาคผนวก ง 99

8. ประวัติผู้วิจัย 106

สารบัญตาราง

ตาราง หน้า

ตารางที่ 2.1 ผลของปริมาณและชนิดของน้ำมันที่มีต่อสมบัติของยูรีเทนออยล์ 18

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของพอลิออลที่ใช้ในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 20

ตารางที่ 3.1 สูตรต่างๆที่ใช้ในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 33

ตารางที่ 3.2 ความหนืดคิเนมาติก (สโตกส์) ของบับเบิลวิสโคมิเตอร์ที่ 25 ^{0}C 36

ตารางที่ 3.3 การจัดลำดับความบกพร่องของฟิล์มจากการกรีดเป็นตาราง 42

ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์โพรดักส์จากการวิเคราะห์
ด้วยเทคนิค GPC 46

ตารางที่ 4.2 ค่าไฮดรอกซิลของไกลโคไลซ์โพรดักส์ 50

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลของสารแต่ละขั้นตอนในการสังเคราะห์
ยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 58

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์ 59

ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 ในระยะเวลาการเก็บที่ต่างกัน 60

ตารางที่ 4.6 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มยูรีเทนออยล์ด้วยเทคนิค DSC 62

ตารางที่4.7 สมบัติของยูรีเทนออยล์ในสถานะของเหลว 63

ตารางที่ 4.8 ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายของยูรีเทนออยล์ 64

ตาราง หน้า

ตารางที่ 4.9 ระยะเวลาการแห้งตัวของฟิล์มยูรีเทนออยล์ (ชั่วโมง:นาที) 65

ตารางที่ 4.10 สมบัติเชิงกลของฟิล์มยูรีเทนออยล์ 66

ตารางที่ 4.11 สมบัติความทนน้ำ ความทนกรดและด่างของยูรีเทนออยล์ 68

ตารางที่ 4.12 สมบัติของยูรีเทนออยล์ทางการค้าเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์
สูตร 1:0.9 และ 1:0.9 b 69

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ หน้า

รูปที่ 3.1 FT-IR Spectrophotometer 28

รูปที่ 3.2 Gel Permeation Chromatograph 28

รูปที่ 3.3 อุปกรณ์การย่อยสลายขวดเพต 30

รูปที่ 3.4 Differential Scanning Calorimeter 34

รูปที่ 3.5 อุปกรณ์การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ 34

รูปที่ 3.6 มาตรวัดความหนืดชนิดการ์ดเนอร์-โฮลท์บับเบิลวิสโคมิเตอร์ 37

รูปที่ 3.7 เครื่องวัดสีแบบการ์ดเนอร์ 38

รูปที่ 3.8 เครื่องมือแอพพลิเคเตอร์ (Film Applicator) 40

รูปที่ 3.9 เครื่อง Mechanical Scratch Test Apparatus 41

รูปที่ 3.10 เครื่อง Conical Mandrel Test Apparatus 41

รูปที่ 3.11 เครื่อง Cross Hatch Cutter 43

รูปที่ 3.12 เครื่อง Wet Abrasion Scrub Tester 43

รูปที่ 4.1 ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้จากกระบวนการไกลโคลิซิสขวดเพตที่ใช้แล้ว 45

รูปที่ 4.2 GPC โครมาโตแกรมของไกลโคไลซ์โพรดักส์ 46

ภาพประกอบ หน้า

รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของไกลโคไลซ์โพรดักส์ 47

รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง (a) ขวดเพตกับ (b) ไกลโคไลซ์โพรดักส์ 48

รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง (a) ไกลโคไลซ์โพรดักส์
(b) น้ำมันถั่วเหลือง และ (c) ผลิตภัณฑ์มอนอและไดกลีเซอไรด์ที่ได้จาก
ปฏิกิริยาแอลกอฮอลิซิส 52

รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 53

รูปที่ 4.7 FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 (a) 2 ชั่วโมง (b) 3 ชั่วโมง
และ (c) 4 ชั่วโมง 54

รูปที่ 4.8 การเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์ (a) สูตร 1:1 (b) 1:1 b
และ (c) ยูรีเทนออยล์ทางการค้า 55

รูปที่ 4.9 การเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของฟิล์มยูรีเทนออยล์ (a) สูตร 1:1
(b) สูตร 1:1 b และ (c) ยูรีเทนออยล์ทางการค้า 57

รูปที่ 4.10 เทอร์โมแกรมศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC
(a) ฟิล์มยูรีเทนออยล์สูตรที่ไม่บล็อกด้วยเมทานอล (b) ฟิล์มยูรีเทนออยล์
สูตรที่บล็อกด้วยเมทานอล และ (c) ฟิล์มยูรีเทนออยล์ทางการค้า 61