

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนกับเทอเทียรีแอมีน

ต่อการเตรียมโพลีพอลิยูรีเทนแบบแข็ง



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

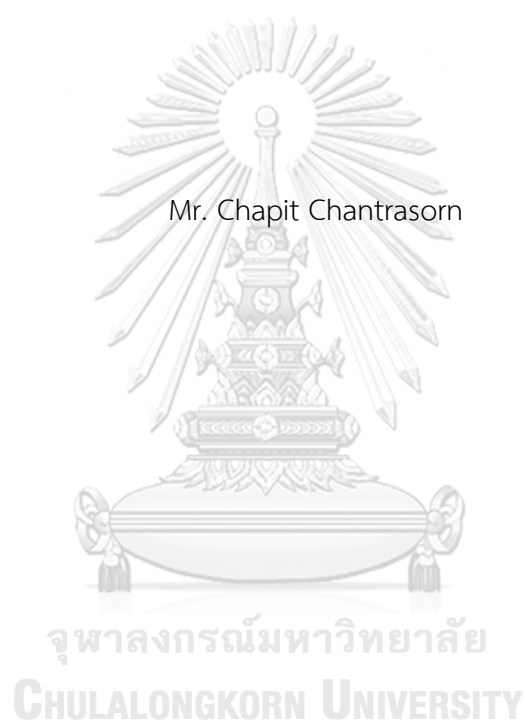
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECT OF COPPER-AMINE COMPLEX AND TERTIARY AMINE CATALYSTS
ON RIGID POLYURETHANE FOAMS PREPARATION

Mr. Chapit Chantrasorn



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 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-
แอมีนกับเทอเทียรีแอมีนต่อการเตรียมโพลีเอทิลีน
นแบบแข็ง

โดย

นายชาภิษฐ์ จันทรร

สาขาวิชา

ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทรรศิริ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวงนิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทรรศิริ)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.ฉัตร ปณิธิพงศ์วุฒิ ไควอนสซี่)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงฤทัย ศรีแดง)

ชาภิขญ์ จันทรสร : ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนกับเทอเทียรีแอมีนต่อการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (EFFECT OF COPPER-AMINE COMPLEX AND TERTIARY AMINE CATALYSTS ON RIGID POLYURETHANE FOAMS PREPARATION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ, 85 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาเกี่ยวกับผลการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าต่อการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่สังเคราะห์ขึ้น คือ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอทิลีนไดแอมีน $[Cu(OAc)_2(en)_2]$ และ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-ไตรเอทิลีนเตตระมีน $[Cu(OAc)_2(trien)]$ ในรูปแบบสารละลายในเอทิลีนไกลคอล ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้มี 3 ชนิด คือ ไดมethylไฮโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (TEDA) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเทอเทียรีแอมีน และโพแทสเซียมออกโทเอต (KOct) พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนโดยใช้เทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี และเอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี ศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม 6 ระบบ คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA, $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA, $Cu(OAc)_2(en)_2$: TEDA, $Cu(OAc)_2(trien)$: TEDA, $Cu(OAc)_2(en)_2$: KOct และ $Cu(OAc)_2(trien)$: KOct โดยศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา คือ เวลาเกิดครีม, เวลาเกิดเจล, เวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับผิววัสดุ และเวลาที่โฟมหยุดฟู พิสูจน์เอกลักษณ์โฟมที่ได้ด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA และ $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$ หรือ $Cu(OAc)_2(trien)$ หรือ DMCHA โดยดูได้จากเวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับผิววัสดุมีค่าลดลง โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้จาก $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA และ $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA มีสมบัติเชิงกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีเทียบเท่ากับโฟมที่เตรียมจาก DMCHA

สาขาวิชา ปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต

ปีการศึกษา 2560

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5871937923 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEYWORDS: RIGID POLYURETHANE FOAMS / COPPER-AMINE COMPLEXES / DIMETHYLCYCLOHEXYLAMINE / TRIETHYLENEDIAMINE / POTASSIUM OCTOATE / CO-CATALYSTS

CHAPIT CHANTRASORN: EFFECT OF COPPER-AMINE COMPLEX AND TERTIARY AMINE CATALYSTS ON RIGID POLYURETHANE FOAMS PREPARATION. ADVISOR: ASSOC. PROF. DR.NUANPHUN CHANTARASIRI, 85 pp.

Synergism of co-catalysts between copper-amine complexes and commercial catalysts for rigid polyurethane foam preparation were studied in this research. Copper-amine complexes investigated were copper-ethylenediamine $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2]$ and copper-triethylenetetramine $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})]$, which were prepared in the form of solutions in ethylene glycol. The commercial catalysts investigated were tertiary amines, namely dimethylcyclohexylamine (DMCHA) and triethylenediamine (TEDA), and potassium octoate (KOct). Characterization of copper-amine complexes was done by using UV-vis spectroscopy and FTIR spectroscopy. Six co-catalysts for rigid polyurethane foam preparation under study were $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct. The reaction times of foam formation, namely cream time, gel time, tack free time and rise time were investigated. ATR-FTIR spectroscopy was used for characterization of foams. The results showed that co-catalyst of $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA and $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA provided higher catalytic activity than a single catalyst, namely $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ or $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ or DMCHA. This could be observed by the decrease in tack free time. Physical and mechanical properties of the resulting rigid polyurethane foams catalyzed by $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA and $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA were comparable to that catalyzed by DMCHA.

Field of Study: Petrochemistry and
Polymer Science

Student's Signature

Advisor's Signature

Academic Year: 2017

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีก็ด้วยความช่วยเหลือของอาจารย์ที่ปรึกษารองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทศิริ ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ และความช่วยเหลือต่างๆ เป็นอย่างดีเสมอมา ตั้งแต่เริ่มต้นงานวิจัยจนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ ผมต้องขอขอบพระคุณอาจารย์เป็นอย่างยิ่ง

นอกจากนี้ผมต้องขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.ฉัตร ปณิธิพงศ์วุฒิ โควอนสซี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงฤทัย ศรีแดง กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

โดยเฉพาะอย่างยิ่งต้อง ขอขอบคุณบริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความเอื้อเฟื้อสารเคมีและสารตั้งต้นที่ใช้ในการวิจัย คือ พอลิเมอริกไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (Raycore® B9001) พอลิอีเทอร์พอลิออล (Polimaxx® 4221) สารลดแรงตึงผิว (Tegostab® B8460) รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, TEDA และ KOct

ขอขอบคุณอาจารย์สังกัดหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ทุกท่านที่ได้พร่ำสอนมอบวิชาความรู้และศีลธรรม จนผมสามารถก้าวผ่านอุปสรรคต่างๆ และสามารถสำเร็จการศึกษาไปได้ด้วยดี ตั้งความตั้งใจตั้งแต่ต้น และสุดท้ายนี้ต้องขอขอบพระคุณบิดาและมารดาของผม ผู้ซึ่งเป็นผู้ปิดทองหลังพระโดยแท้จริงของบุตรคนเดียวคนนี้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป	ฎ
สารบัญแผนภาพ	ณ
สารบัญตาราง.....	ด
รายการอักษรย่อ	ถ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ปฏิกริยาเคมี.....	4
2.1.1 ปฏิกริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยานต	4
2.1.1.1 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานตกับพอลิออล	4
2.1.1.2 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานตกับน้ำ	5
2.1.2 ปฏิกริยาอันดับสองของไอโซไซยานต.....	5
2.1.2.1 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานตกับแอมีน	5
2.1.2.2 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานตกับยูรีเทน	5
2.1.2.3 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานตกับยูเรีย.....	6
2.2 สารตั้งต้น (raw materials).....	6

2.2.1 ไอโซไซยาเนต (isocyanate).....	6
2.2.2 พอลิออล (polyol).....	7
2.2.3 สารลดแรงตึงผิว	7
2.2.4 สารฟู (blowing agent).....	8
2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst).....	9
2.2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแอมีน (amines)	9
2.2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic compounds).....	10
2.2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกกับสารประกอบแอมีน	11
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 การทดลอง	18
3.1 สารเคมี.....	18
3.1.1 องค์ประกอบสำหรับการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน [Cu(OAc) ₂ (amine)].....	18
3.1.2 สารตั้งต้นสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน	18
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์.....	18
3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน	18
3.2.1.1 การสังเคราะห์ Cu(OAc) ₂ (en) ₂ ในเอทิลีนไกลคอล.....	19
3.2.1.2 การสังเคราะห์ Cu(OAc) ₂ (trien) ในเอทิลีนไกลคอล.....	20
3.3 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน	20
3.3.1 การเตรียมโฟมในถ้วยกระดาษ และการเตรียมโฟมในถุงพลาสติก.....	22
3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน.....	28
3.4.1 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-visible spectroscopy).....	28

3.4.2 เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy).....	28
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์โฟมพอลิยูรีเทน	29
3.5.1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction times).....	29
3.5.2 ความหนาแน่น (Density).....	29
3.5.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา (Isocyanate conversion, %),.....	30
3.5.4 การฟูของโฟม (Rise profile).....	31
3.5.5 อุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile)	31
3.5.6 สัณฐานวิทยา (Morphology)	31
3.5.7 ความทนแรงอัด (Compressive strength).....	31
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์.....	32
4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน.....	32
4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน.....	33
4.2.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนด้วยยูวี-วิสิเบิลสเปก โทรสโกปี.....	33
4.2.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนด้วยเอฟทีไออาร์ สเปกโทรสโกปี	34
4.4 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและความหนาแน่นของโฟม.....	35
4.4.1 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA	35
4.4.2 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ TEDA.....	45
4.4.3 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct.....	48

4.5 ผลการฟูของโฟม (Rise profile).....	54
4.6 ผลอุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile)	56
4.7 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิยูรีเทนด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ สเปกโทรสโกปี (ATR-FTIR spectroscopy).....	61
4.8 สัณฐานวิทยาของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง	64
4.9 สมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย.....	72
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ	73
รายการอ้างอิง	74
ภาคผนวก.....	76
การคำนวณ NCO index.....	77
การคำนวณ NCO conversion	83
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	85

สารบัญรูป

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ MDI [5].....	6
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ PMDI [5]	7
รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน โคพอลิเมอร์	8
รูปที่ 2.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล และปฏิกิริยาการพู่ของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีน [13].....	13
รูปที่ 2.5 สัดส่วนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการพู่ ต่อปฏิกิริยาการเกิดเจลของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีน [13]	13
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเทอเทียรีแอมีนและสารประกอบดีบุกชนิดต่างๆ [14].....	14
รูปที่ 2.7 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีนต่ออัตราการพู่ของโพน [15]	15
รูปที่ 3.1 ตัวอย่างถ้วยกระดาษที่ใช้ในการขึ้นรูปโพนพอลิยูรีเทน	23
รูปที่ 3.2 ตัวอย่างถุงพลาสติกที่ใช้ในการขึ้นรูปโพนพอลิยูรีเทน	23
รูปที่ 3.3 ทิศทางการตัดโพนพอลิยูรีเทน (a) การตัดด้านบน (b) การตัดด้านล่าง (c) การตัดด้านข้าง.....	29
รูปที่ 4.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ความเข้มข้น 33% โดยน้ำหนักในเอทิลีนไกลคอล (a) $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ (b) $Cu(OAc)_2(trien)$	32
รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตรัมของ (a) $Cu(OAc)_2$, (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ (c) $Cu(OAc)_2(trien)$	33
รูปที่ 4.3 ไออาร์สเปกตรัมของ (a) $Cu(OAc)_2$, (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ (c) $Cu(OAc)_2(trien)$	34
รูปที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA (ref.), (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$, (c) $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA = 2:1, (d) $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA = 1:1, (e) $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA = 0.5:1 และ (f) $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA = 0.25:1	37
รูปที่ 4.5 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA (ref.), (b) $Cu(OAc)_2(trien)$, (c) $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA = 2:1, (d) $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA = 1:1, (e) $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA = 0.5:1 และ (f) $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA = 0.25:1	39

รูปที่ 4.16 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา).....	44
รูปที่ 4.17 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{TEDA} = 1:1$ และ (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{TEDA} = 1:1$	47
รูปที่ 4.18 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย TEDA หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา).....	47
รูปที่ 4.19 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{TEDA} = 1:1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)	48
รูปที่ 4.20 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{TEDA} = 1:1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)	48
รูปที่ 4.21 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) KOct (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{KOct} = 1:1$ และ (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{KOct} = 1:1$	50
รูปที่ 4.22 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา).....	50
รูปที่ 4.23 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{KOct} = 1:1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)	51
รูปที่ 4.24 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{KOct} = 1 : 1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และ ด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)	51
รูปที่ 4.25 การฟูของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 2:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.25:1$	54

รูปที่ 4.26 การฟูของโพลีที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), Cu(OAc) ₂ (trien), Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 2:1, Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 1:1, Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.5:1 และ Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.25:1	55
รูปที่ 4.27 อุณหภูมิการเกิดโพลีของโพลีที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), Cu(OAc) ₂ (en) ₂ , Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 2:1, Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 1:1, Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 0.5:1 และ Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 0.25:1.....	57
รูปที่ 4.28 อุณหภูมิการเกิดโพลีของโพลีที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), Cu(OAc) ₂ (trien), Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 2:1, Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 1:1, Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.5:1 และ Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.25:1.....	58
รูปที่ 4.29 FTIR spectra ของ (a) สารตั้งต้นไอโซไซยานเนต (b) พอลิออล และ โพลีพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก (c) DMCHA (ref.), (d) Cu(OAc) ₂ (en) ₂ , (e) Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 2:1, (f) Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 1:1, (g) Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 0.5:1 และ (h) Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 0.25:1	61
รูปที่ 4.30 FTIR spectra ของ (a) สารตั้งต้นไอโซไซยานเนต (b) พอลิออล และโพลีพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก (c) DMCHA (ref.), (d) Cu(OAc) ₂ (trien), (e) Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 2:1, (f) Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 1:1, (g) Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.5:1 และ (h) Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.25:1	62
รูปที่ 4.31 ภาพ SEM ของโพลีพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	64
รูปที่ 4.32 ภาพ SEM ของโพลีพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Cu(OAc) ₂ (en) ₂ (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	65
รูปที่ 4.33 ภาพ SEM ของโพลีพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Cu(OAc) ₂ (trien) (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	65
รูปที่ 4.34 ภาพ SEM ของโพลีพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 1:1 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	65
รูปที่ 4.35 ภาพ SEM ของโพลีพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 1:1 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x).....	66

รูปที่ 4.36 ภาพ SEM ของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1
 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)..... 66

รูปที่ 4.37 ภาพ SEM ของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 0.5:1
 (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)..... 66

รูปที่ 4.38 การวัดขนาดของเซลล์โพลีเมอร์ (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง 67

รูปที่ 4.39 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของโพลีเมอร์ที่ได้ในทิศทางขนานกับทิศทางการฟูของโพลีเมอร์..... 70

รูปที่ 4.40 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของโพลีเมอร์ที่ได้ในทิศตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโพลีเมอร์ 70



สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่ 2.1 ปฏิกริยาการเกิดเจล [3]	4
แผนภาพที่ 2.2 ปฏิกริยาการฟู [3]	5
แผนภาพที่ 2.3 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับแอมีน [3]	5
แผนภาพที่ 2.4 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับยูรีเทน [3]	5
แผนภาพที่ 2.5 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับยูเรีย [3]	6
แผนภาพที่ 2.6 กลไกการเร่งปฏิกริยาด้วยตัวเร่งปฏิกริยาประเภทเทอเพียรีแอมีน [3]	9
แผนภาพที่ 2.7 กลไกการเร่งปฏิกริยาด้วยตัวเร่งปฏิกริยาประเภทสารประกอบดีบุก [3]	10
แผนภาพที่ 2.8 กลไกการเร่งปฏิกริยาของระบบตัวเร่งปฏิกริยาร่วมระหว่างสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกกับสารประกอบแอมีน [3]	11
แผนภาพที่ 2.9 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน [16]	17
แผนภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมโพลีออลิยูรีเทน	21
แผนภาพที่ 4.1 กลไกการเร่งปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [16]	40
แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเร่งปฏิกริยาในการเกิดปฏิกริยาไตรเมอไรเซชันได้เป็นไอโซไซยานูเรตโดยตัวเร่งปฏิกริยาประเภทเกลือคาร์บอกซิเลต เช่น KOct [3]	52

สารบัญตาราง

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[Cu(OAc)_2(amine)]$ ปริมาณ 1 กรัม	19
ตารางที่ 3.2 สูตรในการเตรียมโพลีเมอร์แบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA, $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	24
ตารางที่ 3.3 สูตรในการเตรียมโพลีเมอร์แบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA, $Cu(OAc)_2(trien)$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$: DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
ตารางที่ 3.4 สูตรในการเตรียมโพลีเมอร์แบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานตเท่ากับ 100 โดยใช้ TEDA, $Cu(OAc)_2(en)_2$: TEDA = 1:1 และ $Cu(OAc)_2(trien)$: TEDA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
ตารางที่ 3.5 สูตรในการเตรียมโพลีเมอร์แบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานตเท่ากับ 100 โดยใช้ KOct, $Cu(OAc)_2(en)_2$: KOct = 1:1 และ $Cu(OAc)_2(trien)$: KOct = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	27
ตารางที่ 3.6 ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันซึ่งใช้ในการคำนวณปริมาณหมู่ไอโซไซยานตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา.....	30
ตารางที่ 4.1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ DMCHA จากการขึ้นรูปโพลีเมอร์ในถ้วยกระดาษ	36
ตารางที่ 4.2 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $Cu(OAc)_2(trien)$ กับ DMCHA จากการขึ้นรูปโพลีเมอร์ในถ้วยกระดาษ	38
ตารางที่ 4.3 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ TEDA และ $Cu(OAc)_2(trien)$ กับ TEDA จากการขึ้นรูปโพลีเมอร์ในถ้วยกระดาษ.....	46
ตารางที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ KOct และ $Cu(OAc)_2(trien)$ กับ KOct จากการขึ้นรูปโพลีเมอร์ในถ้วยกระดาษ.....	49

ตารางที่ 4.5 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ..... 53

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโฟมพอลิยูรีเทนที่ถูกเตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA 59

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโฟมพอลิยูรีเทนที่ถูกเตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA..... 60

ตารางที่ 4.8 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาและค่า PIR/PUR ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA..... 63

ตารางที่ 4.9 ขนาดเซลล์ด้านบนของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA 67

ตารางที่ 4.10 ขนาดเซลล์ด้านข้างของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA 68

ตารางที่ 4.11 ค่าความทนแรงอัดของโฟมที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA ในทิศทางกับทิศทางการฟูของโฟมและตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม 71

ตารางที่ ก.1 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 77

ตารางที่ ก.2 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 79

ตารางที่ ก.3 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 81

ตารางที่ ก.4 พื้นที่ของ NCO ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาใน PMDI (Raycore® B9001) จาก ATR-IR..... 83

รายการอักษรย่อ

%	percentage
ϵ	molar absorptivity
λ_{max}	maximum absorption wavelength
acac	acetylacetonate
ATR	attenuated total reflectance
ASTM	American Society for Testing and Material
CFCs	chlorofluorocarbons
cm^{-1}	unit of wavenumber
$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	copper acetate
DBTDL	dibutyltin dilaurate
DEG	diethylene glycol
DMBA	dimethylbenzylamine
DMCHA	dimethylcyclohexylamine
DOTM	dioctyl tin mercaptide
EG	ethylene glycol
en	ethylenediamine
EPUFs	elastic polydieneurethane foams
FPUF	flexible polyurethane foam
FTIR	fourier transform infrared spectrophotometer
HDI	hexamethylene diisocyanate
HFCs	hydrofluorocarbons
kV	kilovolt
KOct	potassium octoate
MDI	methane diphenyl diisocyanate
mmol	millimole
NCO	isocyanate group
pbw	parts by weight

PMDI	polymeric methane diphenyl diisocyanate
PIR	polyisocyanurate
PUR	polyurethane
rpm	rounds per minute
RPUF	rigid polyurethane foam
RT	room temperature
SEM	scanning electron microscope
Sn(Oct) ₂	stannous octate
T _{max}	maximum core temperature
TBA	tributylamine
TEA	trimethylethylamine
TEDA	triethylenediamine
trien	triethylenetetramine
UV-vis	Ultraviolet visible
VOC	Volatile organic compound



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญและมีการใช้กันอย่างกว้างขวางในชีวิตประจำวัน คือ โฟมพอลิยูรีเทน ซึ่งสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ชนิด คือ โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (rigid polyurethane foam, RPUF) และโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น (flexible polyurethane foam, FPUF) ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเกี่ยวกับโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งมีสมบัติที่สำคัญ คือ เป็นฉนวนกันความร้อน, มีน้ำหนักเบา และความแข็งแรงสามารถทนต่อแรงกดอัดได้ดี จึงถูกนำมาใช้ฉนวนกันความร้อนในตู้เย็น ตู้ปรับอากาศสำนักงานและที่อยู่อาศัย เป็นต้น ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือ ไดบิวทิลทินไดลอเรต (dibutyltin dilaurate, DBTDL) และไดเมทิลไซโคลเฮกซิลเอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) [1] ซึ่งมีข้อเสีย คือ สารประกอบดีบุกมีความเป็นพิษและเอมีนมีกลิ่นเหม็น

ความหนาแน่นเป็นตัวกำหนดความแข็งแรงของโฟมพอลิยูรีเทน ซึ่งความหนาแน่นของโฟมจะขึ้นอยู่กับปริมาณการใช้สารตั้งต้นตัวสำคัญต่างๆ ในอุตสาหกรรมการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั้นเกิดได้ช้า และเพื่อควบคุมสมดุลระหว่างปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) และ ปฏิกิริยาการฟู (blowing reaction) ให้มีประสิทธิภาพรวมถึงสมบัติของโฟมให้ได้ตามที่ต้องการ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ชนิด ชนิดแรก คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาการฟู ซึ่งนิยมใช้เป็นกลุ่มของเทอเทียรีเอมีน (tertiary amine) เพราะมีความเป็นเบสที่แรง เช่น DMCHA และ ไตรเอทิลีนไดเอมีน (triethylenediamine, TEDA) ชนิดที่สอง คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชัน (trimerization reaction) ซึ่งเร่งปฏิกิริยาหมู่ไอโซไซยาเนตที่มีมากเกินพอให้เป็นหมู่ไอโซไซยานูเรต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ โพแทสเซียมออกโทเอต (potassium octoate, KOct)

งานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดที่จะศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา (synergistic effect) เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันสองชนิดจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว สามารถควบคุมสมดุระหว่างปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟู โดยจะเตรียมโพรพอลิยูรีเทนแบบแข็งด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (co-catalyst) ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมิน กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่กลุ่มวิจัยเคยศึกษา คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยคือ DMCHA, TEDA และ KOct ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชันจากการเร่งปฏิกิริยาเสริมกันของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโพรพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้ โดยมีตัวแปร คือ ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในสูตรการเตรียมโพร

1.2 วัตถุประสงค์

จากงานวิจัยก่อนหน้านี มีตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมโพรพอลิยูรีเทน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้นั้นมีข้อเสีย คือ มีกลิ่นเหม็นและมีความเป็นพิษทำให้ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อม ในช่วงหลายปีที่ผ่านมากลุ่มงานวิจัยของเราได้มีการศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมิน ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ โดยใช้น้ำหรือเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูในการเตรียมโพรพอลิยูรีเทน บางชนิดสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เทียบเท่ากับ DMCHA ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงสนใจเตรียมโพรพอลิยูรีเทนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ในกลุ่มงานวิจัย คือ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมิน โดยมีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งเคยมีผลการศึกษาในการเตรียมโพรพอลิยูรีเทนมาแล้วซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี โพรที่ได้ประสิทธิภาพเทียบเท่าโพรที่เตรียมจาก DMCHA [2] มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA, TEDA และ KOct โดยคาดว่าจะเกิดการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาและให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (reaction time) ของโพรได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง คอปเปอร์ (II) แอซีเตตโมโนไฮเดรต $[Cu(OAc)_2 \cdot H_2O]$ กับ แอมีนสองชนิด คือ เอทิลีนไดแอมีน (ethylenediamine, en) ไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine, trien) ได้เป็นสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$ ซึ่งจะสังเคราะห์ในรูปแบบสารละลายโดยมีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย เพื่อเพิ่มความสะดวกในการนำไปใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา พิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวและระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเพียงชนิดเดียว คือ DMCHA, TEDA และ KOct

งานวิจัยนี้สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนแรกจะเป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$ ซึ่งจะสังเคราะห์ในรูปแบบสารละลายโดยมีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายเพื่อเพิ่มความสะดวกในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ส่วนที่สองจะเป็นการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนโดยใช้สารละลายของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ หรือ $Cu(OAc)_2(trien)$ ที่สังเคราะห์ได้จากขั้นตอนแรก มาเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA, TEDA และ KOct โดยเตรียมโฟมจากตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวและระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยโฟมทุกชนิดใช้ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index) เท่ากับ 100

พิสูจน์เอกลักษณ์และทดสอบสมบัติทางกายภาพของโฟม คือ ค่าความหนาแน่น, ค่าของสเปกตรัมจากเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี (ATR-FTIR spectroscopy) เพื่อหาค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา (isocyanate conversion, %), ภาพแสดงสัญญาณวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), การฟูของโฟม (rise profile), อุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile), ความทนแรงอัด (compressive strength) และศึกษาเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบกับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเพียงชนิดเดียว คือ DMCHA, TEDA และ KOct

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิริยาเคมี

ปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิยูรีเทนนั้นเป็นปฏิริยาคายความร้อน โดยเกิดจากการทำปฏิริยาระหว่างพอลิไอโซไซยาเนตที่ประกอบด้วยหมู่ไอโซไซยาเนตที่มากกว่าหรือเท่ากับ 2 และพอลิโออลซึ่งเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่าหรือเท่ากับ 2

ปฏิริยาของไอโซไซยาเนตสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ ปฏิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต และปฏิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนต ดังแสดงในหัวข้อ 2.1.1 และ 2.1.2 ตามลำดับ

2.1.1 ปฏิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต

2.1.1.1 ปฏิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิโออล

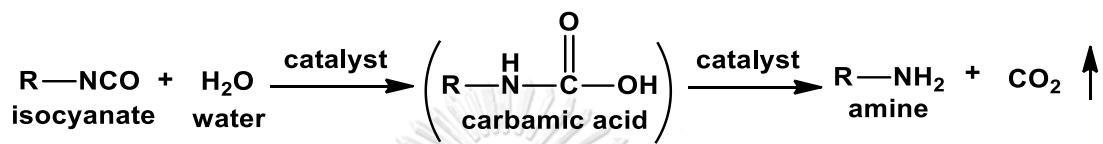
ปฏิริยาการเกิดเจลเป็นปฏิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างไอโซไซยาเนต และหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิโออลซึ่งเป็นสารตั้งต้น ทำให้ได้สายโซ่พอลิยูรีเทน (-NH-COO-) และมีสารตั้งต้นที่สำคัญตัวอื่น คือ สารฟู (blowing agent) สารลดแรงตึงผิว (surfactant) และตัวเร่งปฏิริยา (catalyst) ซึ่งปฏิริยานี้เป็นปฏิริยาคายความร้อน อัตราการเกิดปฏิริยานั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดและโครงสร้างของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิริยา เนื่องจากปฏิริยาการเกิดเจลมีอัตราการเกิดปฏิริยาที่ช้า เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้จึงมีความสำคัญ



แผนภาพที่ 2.1 ปฏิริยาการเกิดเจล [3]

2.1.1.2 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำ

ปฏิกริยาการฟูเป็นการเกิดปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำเกิดเป็นกรดคาร์บาไมกซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ที่ไม่มีควมเสถียรสามารถแตกตัวออกให้หมู่แอมินและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นนี้จะทำหน้าที่เป็นสารฟูทำให้พอลิยูรีเทนสามารถฟูตัวเกิดเป็นโฟมได้ เนื่องจากปฏิกริยาการฟูมีอัตราการเกิดปฏิกริยาที่ช้า เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้จึงมีความสำคัญ



แผนภาพที่ 2.2 ปฏิกริยาการฟู [3]

2.1.2 ปฏิกริยาอันดับสองของไอโซไซยานาต

2.1.2.1 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับแอมิน

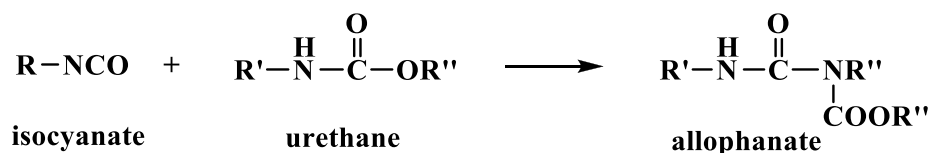
ไอโซไซยานาตสามารถทำปฏิกริยากับแอมินที่เกิดขึ้นจากปฏิกริยาการฟูได้เป็นยูเรีย



แผนภาพที่ 2.3 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับแอมิน [3]

2.1.2.2 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับยูรีเทน

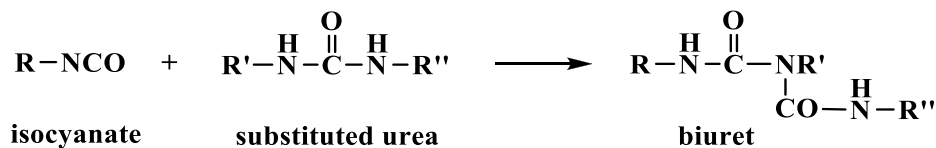
ไอโซไซยานาตสามารถทำปฏิกริยากับไนโตรเจนอะตอมของหมู่ยูรีเทนได้เป็น อัลโลฟาเนต (allophanate linkage) ซึ่งช่วยเพิ่มการเชื่อมขวางในโฟมพอลิยูรีเทน



แผนภาพที่ 2.4 ปฏิกริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับยูรีเทน [3]

2.1.2.3 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับยูเรีย

ไอโซไซยานาตสามารถทำปฏิกิริยากับยูเรียได้เป็น ไบยูเรต (biuret linkage) ซึ่งช่วยเพิ่มการเชื่อมขวางในโพลีพอลิยูรีเทน

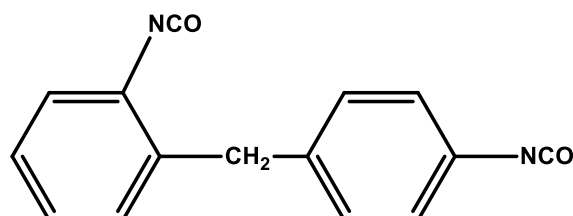
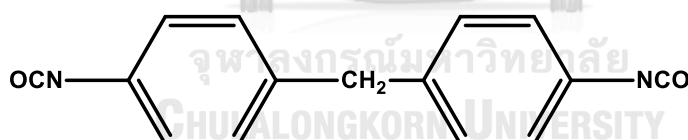


แผนภาพที่ 2.5 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับยูเรีย [3]

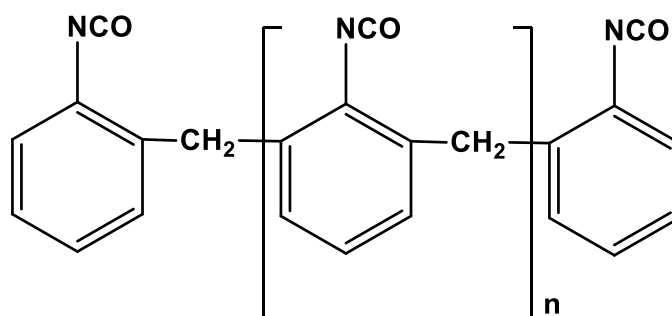
2.2 สารตั้งต้น (raw materials)

2.2.1 ไอโซไซยานาต (isocyanate)

ไอโซไซยานาตชนิดหลักที่ใช้ในการเตรียมโพลีพอลิยูรีเทนแบบแข็ง คือ diphenylmethane diisocyanate (MDI) และอนุพันธ์ของ MDI เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา โดยทั่วไป MDI จะประกอบได้ด้วย purified monomeric MDI ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรมอีลาสโตเมอร์และการเคลือบผิว [4] และ polymeric MDI (PMDI) ซึ่งใช้ในปฏิกิริยาการเตรียมโพลีพอลิยูรีเทน ดังแสดงในรูปที่ 2.1-2.2



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของ MDI [5]



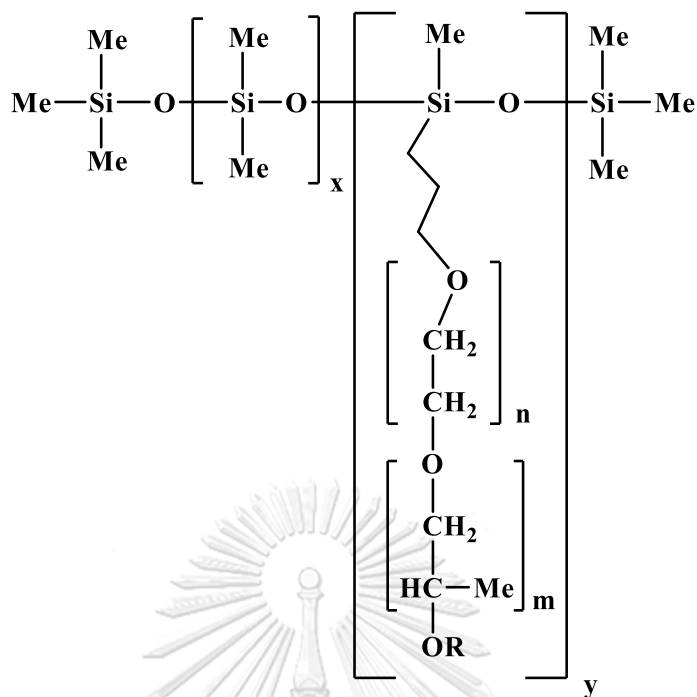
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ PMDI [5]

2.2.2 พอลิออล (polyol)

การใช้พอลิออลที่มีโครงสร้าง จำนวนหมู่ฟังก์ชันและน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน จะทำให้ได้โคมพอลิยูรีเทนที่มีสมบัติแตกต่างกัน ซึ่งพอลิออลที่ใช้ในการเตรียมโคมพอลิยูรีเทนจะมีอยู่ 2 ชนิด คือ พอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyol) และ พอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyol) ซึ่งความแตกต่างระหว่างพอลิออลทั้งสองชนิด คือ พอลิอีเทอร์พอลิออลให้โคมที่มีความนุ่มและความยืดหยุ่นมากกว่าโคมที่เตรียมจากพอลิเอสเทอร์พอลิออล ในขณะที่โคมที่เตรียมจากพอลิเอสเทอร์พอลิออล จะสามารถทนต่อน้ำมันและตัวทำละลายได้ดีกว่าโคมที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออล ในการผลิตโคมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะใช้พอลิออลที่มีจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่สูงและน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำ ในขณะที่การผลิตโคมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่นจะใช้พอลิออลที่มีจำนวนหมู่ฟังก์ชันที่ต่ำและมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง เพื่อเพิ่มความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์ [6]

2.2.3 สารลดแรงตึงผิว

จุดประสงค์ในการใช้สารลดแรงตึงผิวในการเตรียมโคมพอลิยูรีเทน คือ เพื่อลดแรงตึงผิวของน้ำ และช่วยให้สารตั้งต้นอื่นๆ เข้ากันได้เป็นเนื้อเดียวกัน อีกทั้งสารลดแรงตึงผิวยังสามารถควบคุมฟอง แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และขนาดของเซลล์โคมที่เกิดขึ้น [7] ในงานวิจัยนี้จะใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นพอลิไดเมทิลไซลอคเซนโคพอลิเมอร์ หรือเรียกว่า สารลดแรงตึงผิวชนิดซิลิโคลน ดังแสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน โคพอลิเมอร์

2.2.4 สารฟู (blowing agent)

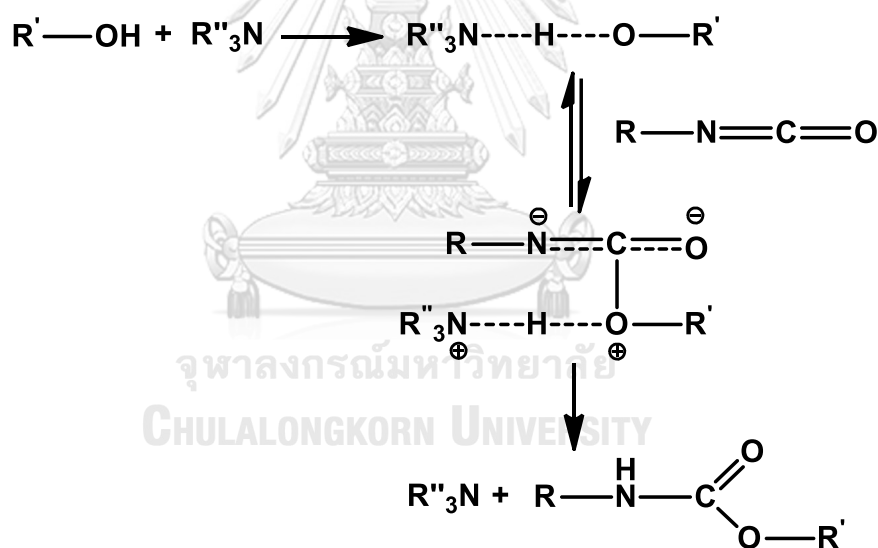
การเกิดฟองแก๊สเป็นกระบวนการที่สำคัญในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ซึ่งการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจะต้องเติมสารฟูลงไปด้วย สารฟูสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ สารฟูชนิดเคมี โดยทั่วไปใช้เป็น น้ำ (H_2O) และ สารฟูชนิดกายภาพ ซึ่งอาจเป็นแก๊ส หรือสารอินทรีย์ระเหยง่าย (volatile organic compound, VOC) เช่น คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (HFCs) เมทิลคลอไรด์ เมทิลีนไดคลอไรด์ และไตรคลอโรเอทิลีน และสารในกลุ่มอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน เช่น บิวทีน เพนทีน เฮกซีน [8] แต่เนื่องจากสารในกลุ่มคลอโรฟลูออโรคาร์บอนและไฮโดรฟลูออโรคาร์บอนส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เพราะสารเหล่านี้ไปทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ สารเหล่านี้จึงเป็นสารต้องห้ามในอุตสาหกรรมโฟมพอลิยูรีเทนในปัจจุบัน

2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูทั้งสองปฏิกิริยานั้นเกิดได้ช้ามาก จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสำคัญมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี ต้องสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูได้ดีและสามารถควบคุมสมดุลของปฏิกิริยาทั้งสองได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ สารประกอบแอมีน และ สารประกอบบอร์กาโนเมทัลลิก

2.2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบแอมีน (amines)

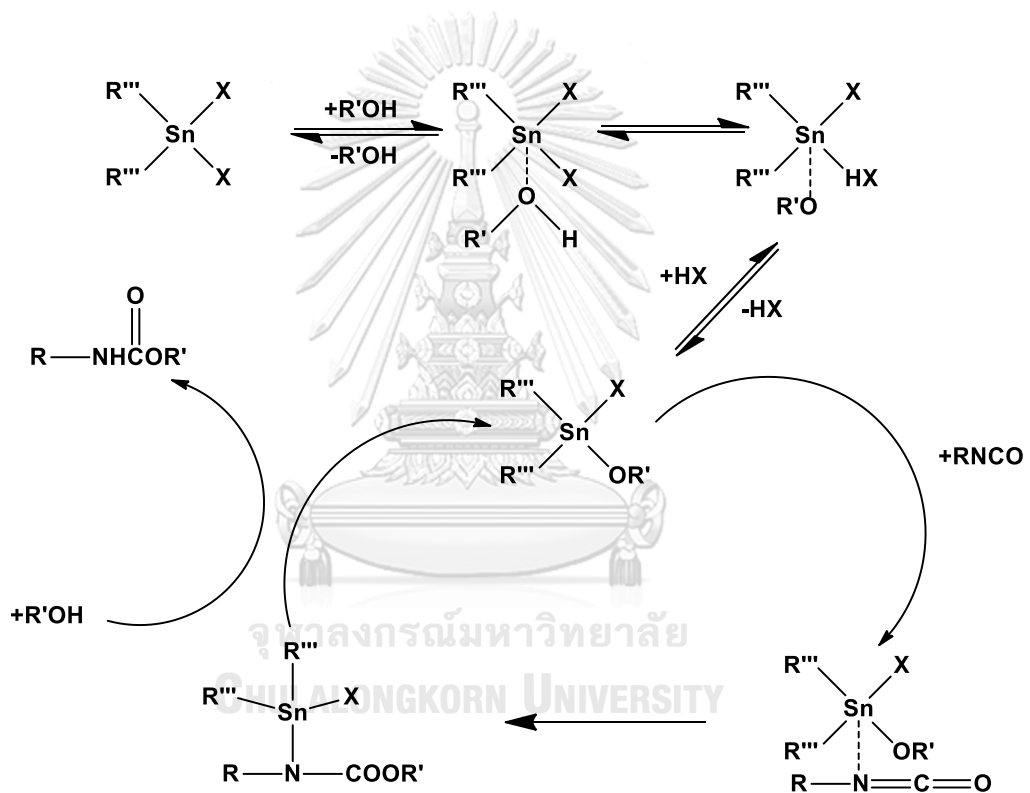
แผนภาพที่ 2.6 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมประเภทเทอเทียรีแอมีน เช่น DMCHA ซึ่งมีกลไกการเร่งปฏิกิริยา คือ แอมีนจะไปดึง H ของหมู่ hydroxyl ของ alcohol จากนั้น complex ที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต เกิดเป็นหมู่ยูรีเทน



แผนภาพที่ 2.6 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเทอเทียรีแอมีน [3]

2.2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic compounds)

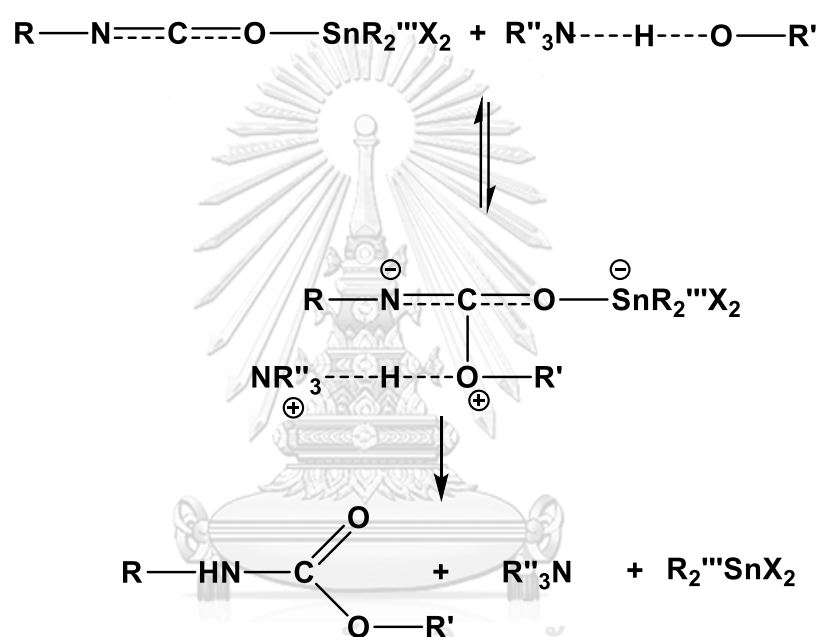
แผนภาพที่ 2.7 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมประเภทสารประกอบดีบุกซึ่งมีกลไกการเร่งปฏิกิริยา คือ หมู่ hydroxyl ของ alcohol เข้าทำปฏิกิริยากับสารประกอบดีบุกเกิดเป็นสารประกอบ tin alkoxide จากนั้นหมู่ alkoxide ถูกถ่ายโอนไปยังสารประกอบไอโซไซยานเนตที่โคออร์ดิเนตอยู่กับ tin alkoxide เกิดเป็น เอ็นสแตนนิลยูรีเทน N-stannyl-urethane เกิดปฏิกิริยา alcoholysis ต่อได้เป็นหมู่ยูรีเทน และ tin alkoxide กลับคืนมา



แผนภาพที่ 2.7 กลไกการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบดีบุก [3]

2.2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกกับสารประกอบเอมีน

แผนภาพที่ 2.8 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาที่มีการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิด คือ เทอเทียรีแอมีน และ สารประกอบดีบุก โดยอะตอมโลหะจะโคออร์ดิเนตกับ O อะตอมของหมู่ไอโซไซยาเนตทำให้ C อะตอมเป็นอิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) ที่ดี ในขณะที่แอมีนจะโคออร์ดิเนตกับ H อะตอมที่หมู่ hydroxyl ของ alcohol เกิดเป็นนิวคลีโอไฟล์ (nucleophile) ที่ดี และเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นหมู่ยูรีเทน



แผนภาพที่ 2.8 กลไกการเร่งปฏิกิริยาของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบออร์กาโนเมทัลลิกกับสารประกอบเอมีน [3]

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวกับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีนและการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

ใน ค.ศ. 1998 Tarasov และคณะ [9] ได้ศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบ model reaction ของปฏิกิริยาระหว่าง m-chlorophenyl isocyanate กับ n-butanol โดยมี tributyltin acetate (Bu_3SnOAc) และ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมยูรีเทน ผู้วิจัยตั้งสมมุติฐานว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดดังกล่าวสามารถเกิดเป็น donor-acceptor complex และสามารถทำปฏิกิริยากับ n-butanol ซึ่งสามารถเร่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาได้ ผู้วิจัยยังสรุปอีกว่าการใช้อัตราส่วนโดยโมล (molar ratio) ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน เช่น 1:1 ส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดสามารถจับตัวกันเกิดเป็น donor-acceptor complex ได้ดีที่สุด

ใน ค.ศ. 1998-2000 Sojecki และ Trzcinski [10, 11] ได้ศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาระหว่าง 2,4-tolylene diisocyanate และ macrodiols ในเบื้องต้นสันนิษฐานได้ว่าเกิด selforganization ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับโมเลกุลของสารตั้งต้นโดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะจับตัวกันเป็น complex ทำให้ช่วยเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและประจุภายในโมเลกุลที่เกิดขึ้นในสภาวะ transition state ของปฏิกิริยา ผู้วิจัยได้อธิบายว่า หมู่แอมิโนสองหมู่เมื่อจับตัวกับพอลิออลจะช่วยให้ไอโซไซยาเนตสามารถเข้าทำกับสารประกอบดีบุกซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

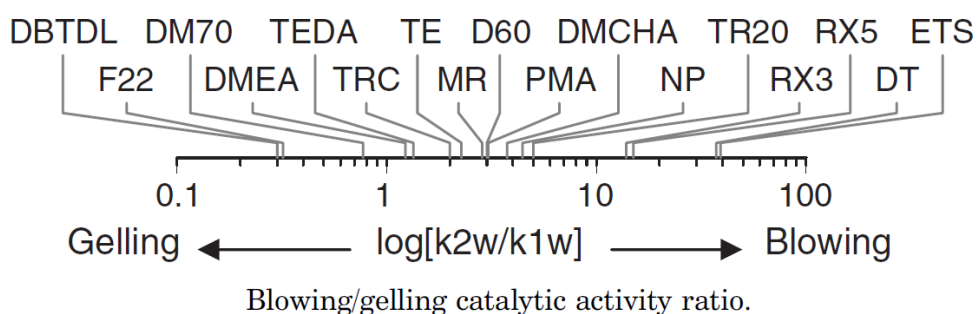
ใน ค.ศ. 2002 Inoue และคณะ [12] ได้ศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมพอลิยูรีเทนของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาระหว่าง hexamethylene diisocyanate (HDI) กับ diethylene glycol (DEG) โดยใช้สารประกอบ metal acetylacetonate หลายชนิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวเปรียบเทียบกับการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบ metal acetylacetonate กับ เทอเทียรีแอมีนชนิดต่างๆ โดยพบว่า $\text{Mn}(\text{acac})_2$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดในกลุ่มสารประกอบ metal acetylacetonate แต่ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาด้อยกว่า DBTDL อยู่หนึ่งในสาม แต่เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Mn}(\text{acac})_2$ กับ TEDA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วเทียบเท่า DBTDL จึงแสดงให้เห็นถึงการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา

ใน ค.ศ. 2004 Maris และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาเอกลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีนทางการค้าชนิดต่างๆต่อการเตรียมพอลิยูรีเทน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีนทางการค้า เช่น DMCHA และ TEDA มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูแตกต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.5 จะเห็นได้ว่า TEDA มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลที่สูงมากเมื่อเทียบกับ DMCHA

Abbreviation	Chemical name	Gelling activity ^{a,c}	Blowing activity ^{a,c}	Ratio (blowing/gelling) $\times 10^{-1}$
		k1w ($\times 10$)	k2w ($\times 10$)	
Mono-amines				
TEA	Triethylamine	1.16	0.60	5.18
DMCHA	Dimethylcyclohexylamine	2.22	0.83	3.76
Di-amines				
TE	Tetramethylethylenediamine	4.19	1.14	2.27
MR	Tetramethylhexamethylenediamine	2.95	0.84	2.85
Tri-amines				
DT	Pentamethyldiethylenetriamine	4.26	15.9	37.3
PMA	Pentamethyldipropylenetriamine	3.80	1.16	3.05
Cyclic amines				
TEDA	Triethylenediamine	10.9	1.45	1.34
DMP	Dimethylpiperazine	1.3	0.28	2.21
NP	Dimethylaminoethylmethylpiperazine	1.71	0.78	4.44

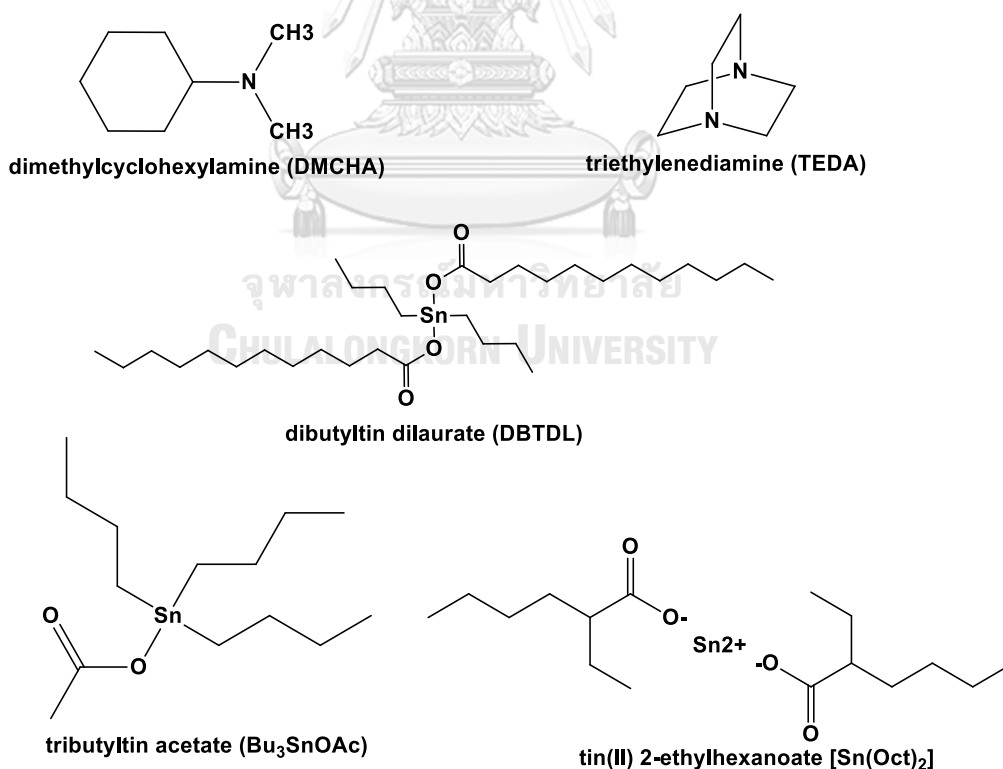
รูปที่ 2.4 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีน [13]

Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines



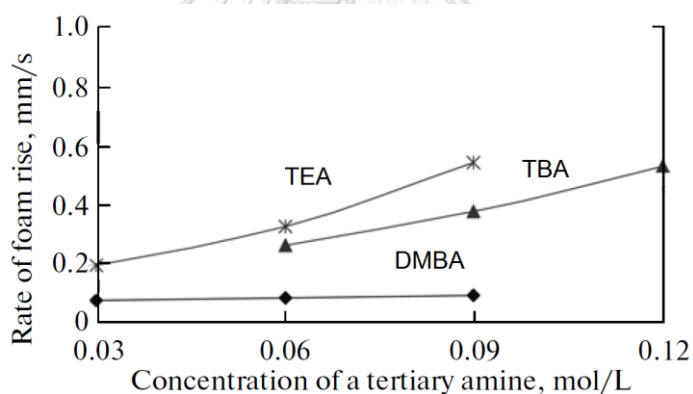
รูปที่ 2.5 สัดส่วนความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการฟูต่อปฏิกิริยาการเกิดเจลของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีแอมีน [13]

ใน ค.ศ. 2008 Strachota และคณะ [14] ได้ศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมพอลิยูรีเทน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า TEDA, DBTDL และ DMCHA ให้ผลทางด้าน selection activity ต่างกันโดยโฟมที่ใช้ TEDA, DBTDL และ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่า gel time ที่ 4 นาที 4.30 นาที และ 10 นาที ตามลำดับ ส่วน stannous octoate $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ ให้ค่า gel time ที่ 32 นาที แต่ถ้าใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกัน เช่น TEDA กับ DBTDL จะสามารถลดค่า gel time เหลือ 2 นาที เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง TEDA กับ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ สามารถลด gel time เหลือแค่ 15 นาที จากผลวิจัยจึงแสดงให้เห็นถึงการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา TEDA กับ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว แต่ก็ยังให้ผลที่ไม่ดีเมื่อเทียบกับการใช้ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว สำหรับการใส่ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ กับ DMCHA ให้ค่า gel time อยู่ที่ 7.30 นาที ซึ่งเร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว นอกจากนั้นทีมผู้วิจัยยังเปรียบเทียบเวลาที่โฟมหยุดฟู, คุณภาพของโฟม, ตรวจวัดการยุบตัวของโฟม เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวและระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ แสดงโครงสร้างในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเทอเอ็ยรีแอมีนและสารประกอบดีบุกชนิดต่างๆ [14]

ใน ค.ศ. 2011 Novakov และคณะ [15] ได้ศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมในการเตรียม โฟมพอลิไดอินยูรีเทนแบบยืดหยุ่น (elastic polydieneurethane foams, EPUFs) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาแอมีน คือ trimethylethylamine (TEA), N-tributylamine (TBA), dimethylbenzylamine (DMBA) และสารประกอบดีบุก คือ DBTDL และ dioctyl tin mercaptide (DOTM) รูปที่ 2.7 แสดงผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการฟูของโฟม พบว่าเมื่อใช้ TBA หรือ TEA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ DBTDL อัตราการฟูของโฟมจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแอมีน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TBA ที่ความเข้มข้น 0.12 mol/L ร่วมกับ DBTDL ความเข้มข้น 3×10^{-4} mol/L พบว่าสมบัติเชิงกลของโฟมที่ได้จากการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม มีค่าความหนาแน่น ความเค้นที่การอัด 40 % และความแข็งแรงในการทนแรงดึงดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวจึงแสดงให้เห็นถึงการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา

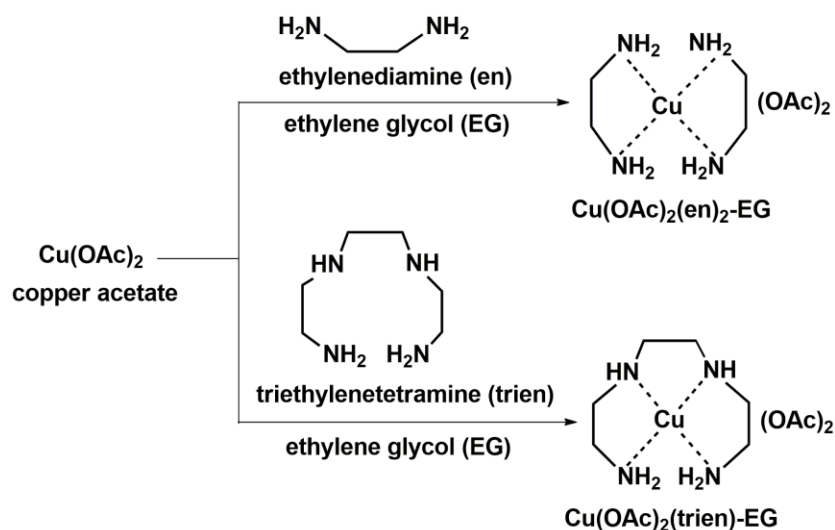


รูปที่ 2.7 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอร์ติเอรีแอมีนต่ออัตราการฟูของโฟม [15]

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไอโซไซยานูเรท และ ตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโพลีเอทิลีน มีดังนี้

ใน ค.ศ. 2011 Pengjam และคณะ [2] ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่เพื่อใช้ในการเตรียมโพลีเอทิลีนแบบแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผู้วิจัยทำการสังเคราะห์เป็นสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ที่เตรียมในแอซีโตน และแยกสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ออกจากตัวทำละลาย ก่อนนำไปเตรียมโพลีเอทิลีนแบบแข็งโดยเปรียบเทียบกับโพลีเอทิลีนที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า จากการทดลองพบว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้เทียบเท่า DMCHA ข้อดีของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ คือ ไม่มีกลิ่นเหม็น

ใน ค.ศ. 2015 Sridaeng และคณะ [16] ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการเตรียมโพลีเอทิลีนแบบยืดหยุ่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่เตรียมในรูปแบบสารละลายโดยเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.9 เนื่องจากการสังเคราะห์จะได้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในรูปแบบของสารละลายในเอทิลีนไกลคอล ซึ่งมีข้อดี คือ เอทิลีนไกลคอลสามารถละลายสารตั้งต้นเข้ากันได้ดี และมีความสะดวกสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทันทีโดยไม่ต้องกำจัดตัวทำละลาย จากการทดลอง พบว่าการใช้ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะให้ค่า tack free time อยู่ที่ 41 วินาทีซึ่งต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา TEDA หรือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เพียงชนิดเดียวซึ่งให้ค่า tack free time อยู่ที่ 93 และ 73 วินาทีตามลำดับ โพลีเอทิลีนแบบยืดหยุ่นที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมมีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าการใช้ TEDA หรือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียวจึงแสดงให้เห็นถึงการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา



แผนภาพที่ 2.9 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน [16]

งานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในรูปแบบสารละลายโดยมีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายซึ่งมีความเป็นพิษน้อยกว่าสารประกอบดีบุก ศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่สังเคราะห์ขึ้นคือ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA, TEDA และ KOct ในการเตรียมโพรพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ซึ่งคาดว่าจะสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว เนื่องจากการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมจะเกิดการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะศึกษาหาปริมาณและชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้โพรพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลที่ดี จะพิสูจน์การเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาจากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติโพรพอลิยูรีเทนที่ได้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมี

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

สารเคมีที่ใช้ คือ คอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต, เทอเทียรีแอมีน คือ เอทิลีนไดแอมีน, ไตรเอทิลีนเตตระมีน จากบริษัท Sigma-Aldrich และ เอทิลีนไกลคอล

3.1.2 สารตั้งต้นสำหรับการเตรียมโพลีออลิยูรีเทน

พอลิเมอริกไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานาต (PMDI, Raycore[®] B9001; % NCO = 31.0, Functionality = 2.7) พอลิอีเทอร์พอลิออล (Polimaxx[®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3) สารลดแรงตึงผิว ประเภท polysiloxane (Tegostab[®] B8460) ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ไออาร์พีซี จำกัด (มหาชน) สารฟลู คือ น้ำกลั่น ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA, TEDA และ KOct และ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ Cu(OAc)₂(en)₂ และ Cu(OAc)₂(trien) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

3.2.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของคอปเปอร์แอซิเตต, แอมีน และ เอทิลีนไกลคอลที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ความเข้มข้น 33% โดยน้ำหนัก คือ Cu(OAc)₂(en)₂ และ Cu(OAc)₂(trien) ซึ่งจะใช้อัตราส่วนโดยโมลของคอปเปอร์แอซิเตตต่อแอมีนเป็น 1:2 และ 1:1 ตามลำดับ สำหรับ Cu(OAc)₂(en)₂ สารละลายที่ได้จะมีสีม่วง และ Cu(OAc)₂(trien) สารละลายที่ได้จะมีสีน้ำเงินเข้ม

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})]$ ปริมาณ 1 กรัม

Copper-amine complexes	Mole ratio of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$: amine	Wt. of $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	Vol. of amine (g, ml)		Appearance
			en	trien	
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	1:2	0.206	0.124 g, 0.138 ml	-	purple solution
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	1:1	0.190	-	0.14 g, 0.143 ml	blue solution
EG = 0.67 g, 0.604 ml					

3.2.1.1 การสังเคราะห์ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ในเอทิลีนไกลคอล

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนชนิด $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ สังเคราะห์ได้โดยนำคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับเอมีน คือ เอทิลีนไดเอมีน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง คอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต กับ เอทิลีนไดเอมีน คือ 1:2 โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย โดยใช้ขั้นตอนการสังเคราะห์ตามเอกสารอ้างอิง [16] โดยผสมเอทิลีนไดเอมีน (0.124 กรัม, 2.06 มิลลิโมล) กับเอทิลีนไกลคอล (0.67 กรัม, 0.604 มิลลิลิตร) กวนเป็นเวลา 20 นาทีที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต (0.206 กรัม, 1.03 มิลลิโมล) นำสารละลายไปกวนอีกครั้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ รูปแบบสารละลายในเอทิลีนไกลคอล สารละลายที่ได้จะมีสีม่วงซึ่งสีของสารละลายที่ได้เปลี่ยนไปจากสีของสารตั้งต้น คือ สารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต

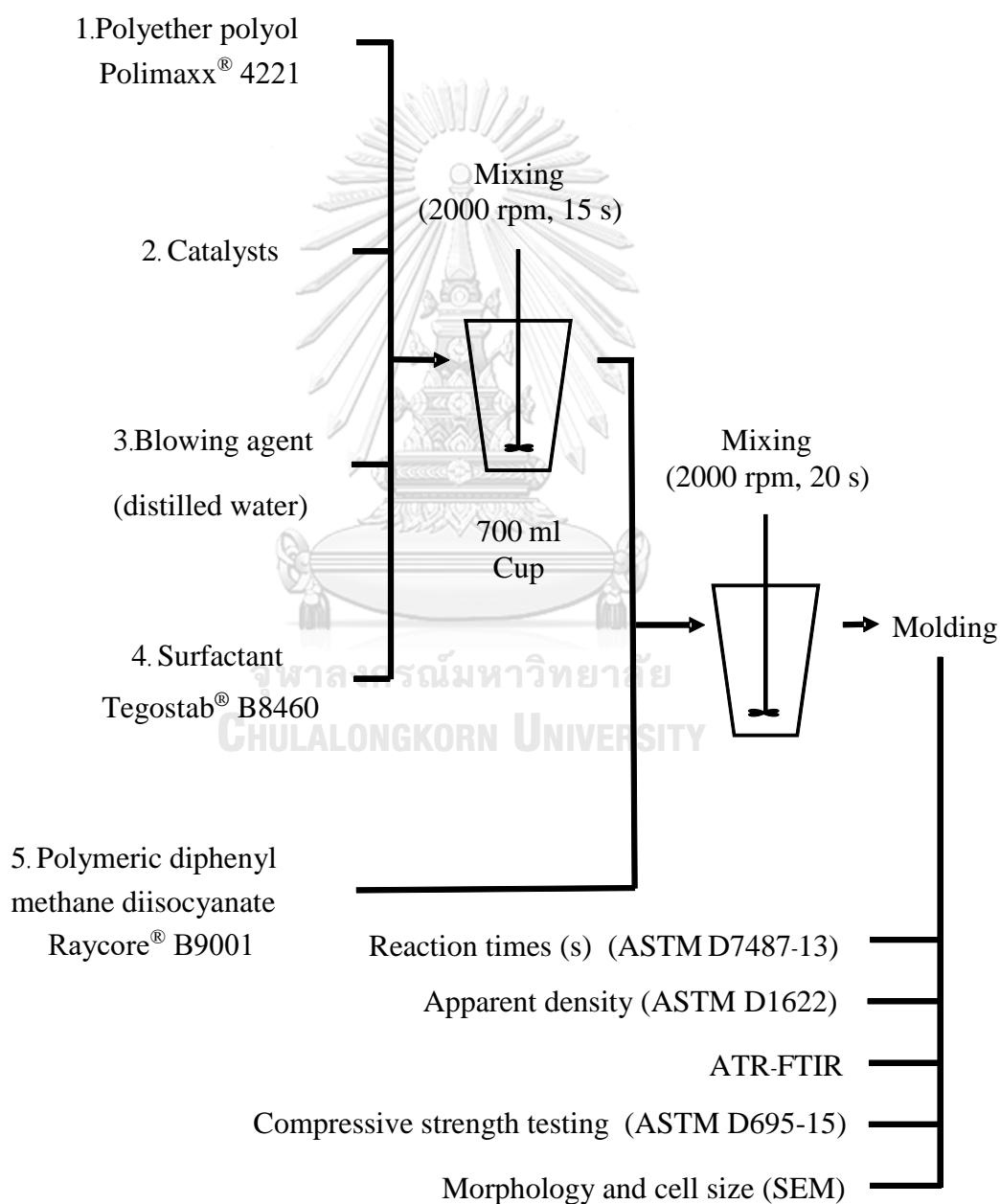
3.2.1.2 การสังเคราะห์ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในเอทิลีนไกลคอล

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนชนิด $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ สังเคราะห์ได้โดยนำคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ ไตรเอทิลีนเตตระมีน โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง คอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต กับ ไตรเอทิลีนเตตระมีน คือ 1:1 โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวละลาย โดยใช้ขั้นตอนการสังเคราะห์ตามเอกสารอ้างอิง [16] เช่นเดียวกัน โดยผสมไตรเอทิลีนเตตระมีน (0.14 กรัม, 0.95 มิลลิโมล) กับเอทิลีนไกลคอล (0.67 กรัม, 0.604 มิลลิลิตร) กวนเป็นเวลา 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นจึงเติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต (0.190 กรัม, 0.95 มิลลิโมล) นำสารละลายไปกวนอีกครั้งเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะได้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ รูปแบบสารละลายในเอทิลีนไกลคอล สารละลายที่ได้จะมีสีน้ำเงินเข้มซึ่งสีที่ได้เปลี่ยนไปจากสีของสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต

3.3 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า DMCHA, TEDA, KOct และสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ที่ 1 pbw ดังตารางที่ 3.2-3.5 ซึ่งแสดงสูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยาเนตเท่ากับ 100 จากนั้นเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA และเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเป็นชนิดอื่นเพื่อศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม โดยจะปรับอัตราส่วนโดยโมลให้แตกต่างกัน คือ 2:1, 1:1, 0.5:1 และ 0.25:1 โดยปริมาณรวมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ยังคงเป็น 1 pbw แผนภาพที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งมีวิธีการดังนี้ นำสารตั้งต้นหลัก คือ ไอโซไซยาเนต และ พอลิออล ไปแช่เย็นด้วยน้ำแข็งและใช้โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ช่วยควบคุมอุณหภูมิซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิให้ไม่เกิน 5 องศาเซลเซียสเพื่อให้เกิดความแม่นยำในการบันทึกเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและหน่วงเวลาที่ใช้ในการเกิด ปฏิกิริยา เนื่องจากถ้าทำการเตรียมโฟมที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยาจะเกิดไวมากทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปในแม่พิมพ์ได้ทัน ขั้นตอนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งมีการผสม 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรก ผสมพอลิออล สารช่วยฟู ตัวเร่งปฏิกิริยา และ สารลดแรงตึงผิว ให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวนแบบกลที่มีความเร็วในการหมุนของใบพัด 2000 รอบต่อนาที (rpm) เป็นเวลา 15 วินาที ขั้นที่สอง นำของผสมที่ได้จากขั้นแรกมาเติมไอโซไซยาเนตและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวนแบบกลอีกครั้งเป็นเวลา 20 วินาที บันทึกเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ คือ เวลาเกิดครีม (cream time), เวลาเกิดเจล (gel

time), เวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับผิววัสดุ (tack free time) และ เวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) จากนั้นเก็บชิ้นงานโฟมไว้ 48 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดได้อย่างสมบูรณ์ แล้วจึงนำโฟมที่ได้มาตัดเพื่อวิเคราะห์หาความหนาแน่นของโฟม พิสูจน์ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าและสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่สังเคราะห์ขึ้น เปรียบเทียบกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าชนิดนั้น



แผนภาพที่ 3.1 ขั้นตอนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

3.3.1 การเตรียมโคมในถ้วยกระดาษ และการเตรียมโคมในถุงพลาสติก

การเตรียมโคมในถ้วยกระดาษ จะใช้ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา, ความหนาแน่นของโคม, ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไฮโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา, การฟูของโคม, อุณหภูมิ การเกิดโคม และ สันฐานวิทยาของโคม สำหรับการเตรียมโคมในถุงพลาสติก จะใช้เพื่อศึกษาความทนแรงอัดของโคม

รูปที่ 3.1 และ รูปที่ 3.2 แสดงตัวอย่างถ้วยกระดาษ และ ถุงพลาสติกซึ่งถูกใช้ในการขึ้นรูปโคมพอลิยูรีเทน การขึ้นรูปโคมพอลิยูรีเทนในถ้วยกระดาษทำเพื่อตรวจสอบคุณสมบัติของโคมที่ได้ในเบื้องต้น เช่น ตรวจวัดความหนาแน่นของโคมที่ได้จาก ส่วนบน, ส่วนกลาง และ ส่วนล่าง ของถ้วยกระดาษซึ่งต้องมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อพบว่าโคมที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีจึงจะนำไปขึ้นรูปในถุงพลาสติกโดยเพิ่มจำนวนเท่าของสารตั้งต้นที่ใช้ เพื่อนำโคมที่ได้ไปตัดให้ได้ตามขนาดที่ต้องการ เพื่อศึกษาความทนแรงอัดของโคม ซึ่งการเตรียมโคมเพื่อวัดความหนาแน่นและความทนแรงอัดจะอธิบายในหัวข้อ 3.5.2 และ 3.5.7 ตามลำดับต่อไป





รูปที่ 3.1 ตัวอย่างถ้วยกระดาษที่ใช้ในการขึ้นรูปโฟมพอลิยูรีเทน



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

รูปที่ 3.2 ตัวอย่างถุงพลาสติกที่ใช้ในการขึ้นรูปโฟมพอลิยูรีเทน

ตารางที่ 3.2 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, [$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA]	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	151.3 ^a , 160.1 ^b , 158.6 ^c , 157.7 ^d , 156.3 ^e , 154.8 ^f

หมายเหตุ :

^aปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^bปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^cปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 2:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^dปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^eปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^fปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.25:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.3 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, [$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA}$]	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	151.3 ^a , 160.2 ^b , 158.8 ^c , 157.8 ^d , 156.5 ^e , 155.0 ^f

หมายเหตุ :

^aปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^bปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^cปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 2:1$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^dปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^eปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^fปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.4 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานเนตเท่ากับ 100 โดยใช้ TEDA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA = 1:1 และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : TEDA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA = 1:1, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA = 1:1	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	160.1 ^a , 160.1 ^b , 160.3 ^c

หมายเหตุ :

^aปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^bปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^cปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.5 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานเนตเท่ากับ 100 โดยใช้ KOct, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct = 1:1 และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : KOct, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct = 1:1, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct = 1:1	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	152.4 ^a , 157.4 ^b , 157.6 ^c

หมายเหตุ :

^aปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^bปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

^cปริมาณ PMDI ที่ใช้เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน

3.4.1 ยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี (Ultraviolet-visible spectroscopy)

ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมได้จากเครื่อง Varian Cary 50 UV-Vis spectrophotometer โดยสแกนในช่วงความยาวคลื่น 200-700 nm สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ที่สังเคราะห์ขึ้นจะเจือจางด้วยเมทานอลก่อนนำไปทดสอบ โดยค่า molar absorptivity (ϵ) จะคำนวณได้จากสมการด้านล่าง

$$\epsilon = A/bc$$

(โดย A คือ ค่าการดูดกลืนแสงของสาร, b คือ ระยะทางที่แสงผ่านตัวอย่าง และ c คือ ค่าความเข้มข้นของสาร โดยมีหน่วยเป็น mol/L)

3.4.2 เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี (FTIR spectroscopy)

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในรูปสารละลายจะนำไปพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่อง Spectrum One PerkinElmer Fourier transform infrared spectrometer



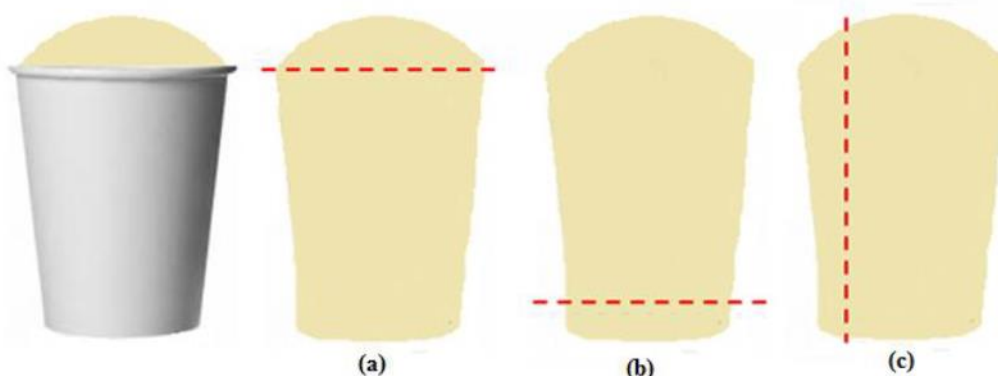
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์โฟมพอลิยูรีเทน

3.5.1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction times)

บันทึกเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเป็นโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งมี 4 ช่วง ดังนี้ คือ เวลาเกิดครีม, เวลาเกิดเจล, เวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับผิววัสดุ และ เวลาที่โฟมหยุดฟู โดยใช้นาฬิกาจับเวลาเพื่อศึกษาเวลาที่ใช้โดยดำเนินการในมาตรฐาน ASTM D7487-13 [17]

3.5.2 ความหนาแน่น (Density)

การทดสอบหาความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน ต้องตัดโฟมตัวอย่างที่เตรียมได้ให้มีขนาด $3.0 \times 3.0 \times 3.0$ เซนติเมตร (ความหนา \times ความยาว \times ความกว้าง) โดยใช้เวอร์เนียร์วัดขนาด ซึ่งทิศทางการตัดโฟมที่ขึ้นรูปในถ้วยกระดาษ แสดงดังรูปที่ 3.3 โฟมที่ตัดจะนำมาทดสอบหาความหนาแน่น มีทั้งส่วนบน, ส่วนกลาง และส่วนล่างของถ้วยกระดาษ และรายงานค่าออกมาเป็นค่าเฉลี่ยจากทั้งสามส่วน ซึ่งได้ดำเนินการในมาตรฐาน ASTM D1622 [18]



รูปที่ 3.3 ทิศทางการตัดโฟมพอลิยูรีเทน (a) การตัดด้านบน (b) การตัดด้านกลาง (c) การตัดด้านข้าง

3.5.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา (Isocyanate conversion, %),

ในปี ค.ศ. 2001 Modesti และคณะ [19] ได้ศึกษาเกี่ยวกับค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา ซึ่งถูกกำหนดให้เป็นสัดส่วนระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ได้ฟักไอโซไซยาเนตที่เวลา t (NCO^f) ต่อพื้นที่ได้ฟักไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น (NCO^i) ดังแสดงในสมการ

$$\text{Isocyanate conversion (\%)} = [1 - (NCO^f \div NCO^i)] \times 100$$

เมื่อ NCO^f = พื้นที่ได้ฟักไอโซไซยาเนตที่เวลา t

NCO^i = พื้นที่ได้ฟักไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น

โพลีที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาทุกชนิดจะถูกตัดนำมาทดสอบเพื่อยืนยันหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของโพลีด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี เพื่อหาค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาและหาค่า PIR/PUR ซึ่งคำนวณได้จากพื้นที่ได้ฟักพอลิไอโซไซยาเนต (PIR) ที่ 1220 cm^{-1} ต่อพื้นที่ได้ฟักของพอลิยูรีเทน (PUR) ที่ 1415 cm^{-1}

ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญของโพลีพอลิยูรีเทน เพื่อใช้ในการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตารางที่ 3.6

ตารางที่ 3.6 ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันซึ่งใช้ในการคำนวณปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา

Functional groups	Wavenumber (cm^{-1})	Chemical structure
Isocyanate (NCO)	2277	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$
Phenyl (Ar-H)	1595	Ar-H
Isocyanate (PIR)	1415	PIR
Urethane (PUR)	1220	-C-O

3.5.4 การฟูของโฟม (Rise profile)

ศึกษาความสูงของโฟมเปรียบเทียบกับเวลาด้วยการเตรียมโฟมในถ้วยกระดาษซึ่งติดกระดาษ มีสเกลเหมือนไม้บรรทัดเอาไว้ จับเวลาด้วยนาฬิกาจับเวลา

3.5.5 อุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile)

ศึกษาอุณหภูมิการเกิดโฟมด้วยการเตรียมโฟมในถ้วยกระดาษตรวจวัดอุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโฟมพอลิยูรีเทนจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเปรียบเทียบกับเวลา วัดอุณหภูมิที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่อง Dual thermocouple, Digicon DP-71

3.5.6 สัณฐานวิทยา (Morphology)

การศึกษาสัณฐานวิทยาหาเพื่อหาขนาดและรูปร่างเซลล์ของโฟมพอลิยูรีเทนทำการทดสอบด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยเตรียมตัวอย่างด้วยการตัดโฟมจากด้านบน (Top view) และจากด้านข้าง (Side view) จากโฟมที่ขึ้นรูปในถ้วยกระดาษ โฟมตัวอย่างจะนำไปเคลือบทองคำเพื่อให้พื้นผิวสามารถนำอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นก่อนนำไปศึกษาสัณฐานวิทยา

3.5.7 ความทนแรงอัด (Compressive strength)

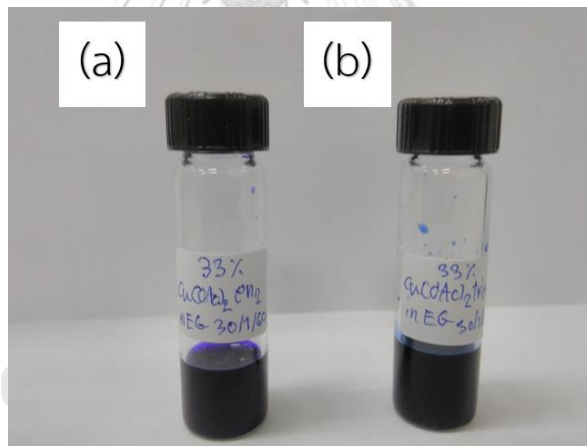
การทดสอบความทนแรงอัดของโฟมพอลิยูรีเทน ทำการทดสอบในทิศทางขนานกับทิศทางการฟูของโฟม (parallel) และในทิศทางตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม (perpendicular) โดยใช้เครื่อง universal testing machine (Lloyd/LRX) โดยดำเนินการตามวิธีการในมาตรฐาน ASTM D695-15 [20] ซึ่งต้องตัดโฟมตัวอย่างที่ขึ้นรูปในถุงพลาสติก ตัดโฟมให้มีขนาด 5.0 x 5.0 x 5.0 เซนติเมตร (ความหนา x ความยาว x ความกว้าง) และใช้เวอร์เนียรวัด จากนั้นจึงส่งไปทดสอบความทนแรงอัด ความเร็วของหัวกด (speed of crosshead movement) คงตัวเท่ากับ 50 มิลลิเมตร/นาที และ preload cell เท่ากับ 0.1 นิวตัน

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในเอทิลีนไกลคอลในงานวิจัยนี้ ทำตามวิธีการสังเคราะห์ในงานวิจัยของ Sridaeng และคณะ [16] ดังแสดงในแผนภาพที่ 2.9 โดยสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ จากปฏิกิริยาระหว่าง สารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเตตโมโนไฮเดรต กับ เอทิลีนไดแอมีน หรือ ไตรเอทิลีนเตตระมีน โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย สารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีความเข้มข้น 33% โดยน้ำหนักของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ในเอทิลีนไกลคอล และสารละลายของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ มีความเข้มข้น 33% โดยน้ำหนักของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในเอทิลีนไกลคอล สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ที่ได้จะมีลักษณะเป็นสารละลายสีม่วงและสีน้ำเงินเข้มตามลำดับ (รูปที่ 4.1)



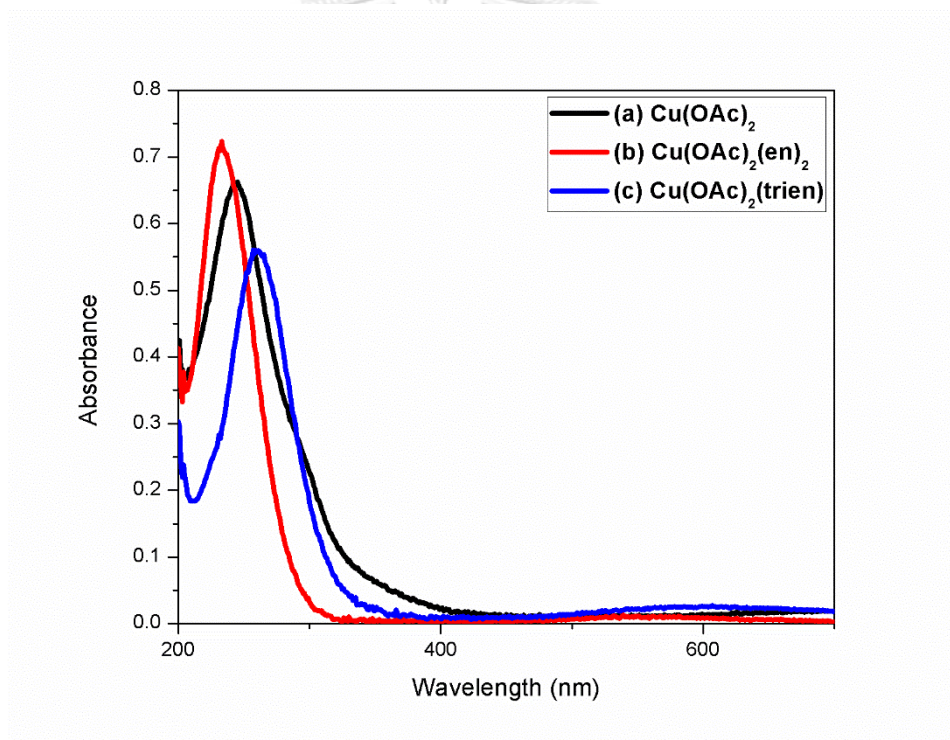
รูปที่ 4.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ความเข้มข้น 33% โดยน้ำหนักในเอทิลีนไกลคอล

(a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

4.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน

4.2.1 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนด้วยยูวี-วิสิเบิลสเปกโทรสโกปี

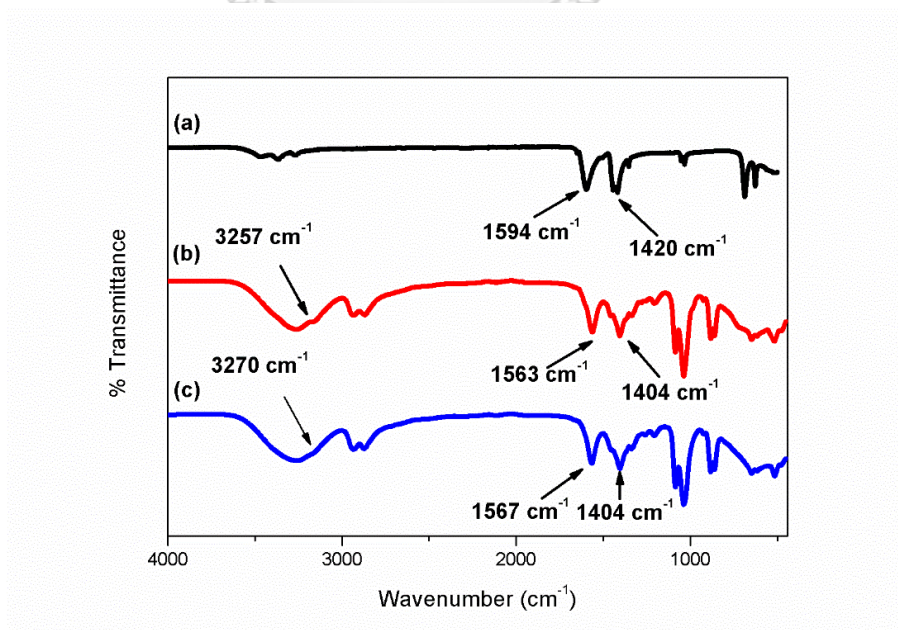
ยูวี-วิสิเบิลสเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ซึ่งมีเมทานอลเป็นตัวทำละลาย (รูปที่ 4.2) พบว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ มีการดูดกลืนแสงโดยให้ค่า maximum wavelength (λ_{max}) ที่ 233 nm และ 257 nm มีค่า molar absorptivity (ϵ) ที่ 4081 และ 3734 ตามลำดับ โดยค่า λ_{max} มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งไปจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นซึ่งปรากฏที่ความยาวคลื่น 245 nm จึงแสดงให้เห็นว่ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้นจริง และข้อมูลตรงกับเอกสารอ้างอิง [16]



รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตรัมของ (a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

4.2.2 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนด้วยเอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี

จากการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในเอทิลีนไกลคอลโดยใช้เทคนิคเอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี (รูปที่ 4.3) จากไออาร์สเปกตรัมของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ พบพีกที่ 1594 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching และ 1420 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ พบพีกที่ 3257 cm^{-1} คือ N-H stretching ซึ่งถูกบดบังด้วยพีกของหมู่ -OH ของเอทิลีนไกลคอลที่มีความกว้าง (broad band) พบพีกที่ 1563 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching พบพีกที่ 1404 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching พบพีกที่ 1337 cm^{-1} คือ C-N stretching และพีกที่ 1037 cm^{-1} ซึ่งคือ C-O stretching สำหรับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ พบพีกที่ 3270 cm^{-1} คือ N-H stretching ซึ่งถูกบดบังด้วยพีกของหมู่ -OH ของเอทิลีนไกลคอลที่มีความกว้างเช่นเดียวกัน พบพีกที่ 1567 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching พบพีกที่ 1404 cm^{-1} คือ C=O asymmetric stretching พบพีกที่ 1337 cm^{-1} คือ C-N stretching และพีกที่ 1036 cm^{-1} ซึ่งคือ C-O stretching เมื่อทำการเปรียบเทียบกับพีกของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้น เห็นได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในเอทิลีนไกลคอลมีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งพีกของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นไปยังตำแหน่งที่พลังงานต่ำกว่า ซึ่งเกิดจากการที่มีหมู่แอมีนเข้ามาโคออร์ดิเนตกับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ จึงแสดงให้เห็นว่ามีการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนเกิดขึ้นจริงและข้อมูลตรงกับเอกสารอ้างอิง [16]



รูปที่ 4.3 ไออาร์สเปกตรัมของ (a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

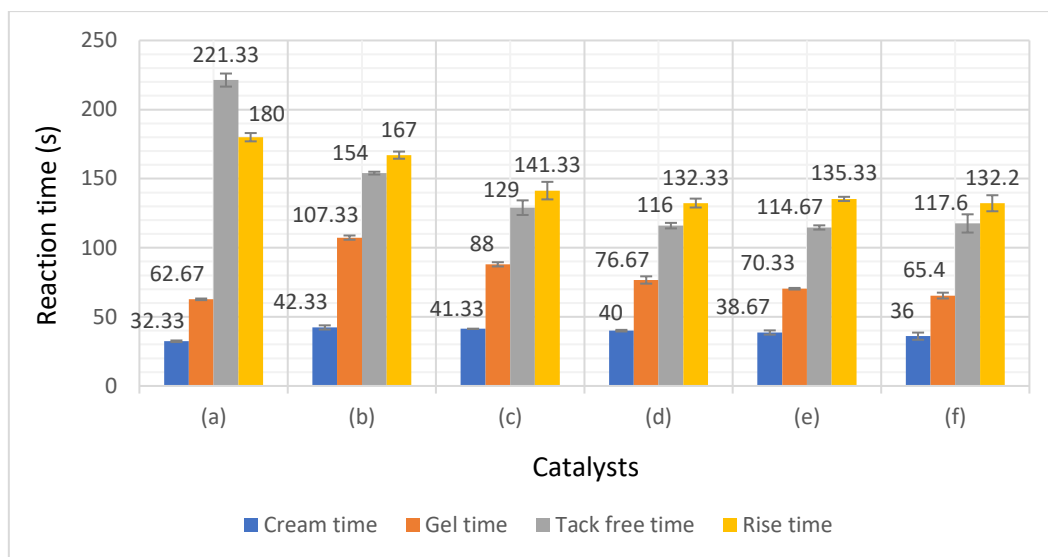
4.4 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและความหนาแน่นของโฟม

4.4.1 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA

จากผลการทดลองผลของตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีน ในเอทิลีนไกลคอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีเอมีนในทางการค้าต่อการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (ตารางที่ 4.1-4.2 และรูปที่ 4.4-4.5) พบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA [$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA] ทั้ง 4 อัตราส่วนมีข้อดี คือ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ซึ่งสังเกตได้จากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA ให้ค่า tack free time อยู่ที่ 221 วินาที $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ให้ค่า tack free time อยู่ที่ 154 วินาที และพบว่าเมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA ทั้ง 4 อัตราส่วน สามารถลดค่า tack free time ได้ประมาณครึ่งหนึ่ง เมื่อเทียบกับ DMCHA โฟมที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมมีค่าความหนาแน่นของโฟมลดลงและความสูงเพิ่มขึ้นเล็กน้อย สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA [$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA] ทั้ง 4 อัตราส่วนสามารถลดค่า tack free time ได้เช่นเดียวกัน เมื่อเทียบกับ DMCHA ซึ่งให้ค่า tack free time อยู่ที่ 221 วินาที และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ซึ่งให้ค่า tack free time อยู่ที่ 190 วินาที ความหนาแน่นของโฟมเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเทียบกับ DMCHA แต่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะช้ากว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA เนื่องจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูได้ช้ากว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ สังเกตได้จากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะน้อยกว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เสมอทั้งการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว และการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ DMCHA เนื่องจากค่า tack free time เป็นเวลาสุดท้ายที่ปฏิกิริยาการเกิดเจลเสร็จสิ้น หรือปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดลง สำหรับ rise time เป็นเวลาสุดท้ายที่ปฏิกิริยาการฟูเสร็จสิ้นไม่มีการเกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อีกต่อไป ข้อดีของการมีค่า tack free time และ rise time ที่ลดลง คือ ทำให้เวลาที่ใช้ในกระบวนการขึ้นรูปชิ้นงานโฟมพอลิยูรีเทนในอุตสาหกรรมใช้เวลาลดน้อยลงและได้ผลิตภัณฑ์ออกมามากขึ้น จากผลการทดลองที่พบว่าค่า rise time มากกว่า tack free time เนื่อง จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสิ้นสุดลง แต่ปฏิกิริยาการฟูกังคังดำเนินต่อไป

ตารางที่ 4.1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ

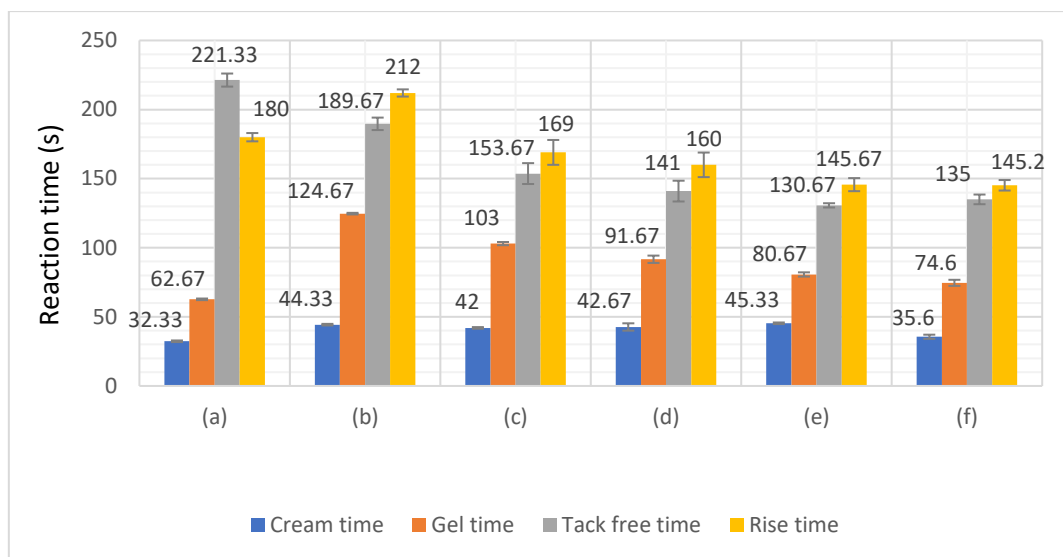
Catalyst	Mole ratio	Reaction time (s)				Height (cm)	Density (kg/m^3)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
DMCHA	-	32 ± 0.6	63 ± 0.6	221 ± 4.7	180 ± 3.0	16.9 ± 0.2	37.3 ± 1.2
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	-	42 ± 1.5	107 ± 1.5	154 ± 1.0	167 ± 2.6	16.8 ± 0.0	38.5 ± 1.0
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	2:1	41 ± 0.6	88 ± 2.7	129 ± 2.0	141 ± 3.2	18.1 ± 0.3	36.9 ± 0.9
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	1:1	40 ± 0.0	77 ± 1.5	116 ± 5.3	132 ± 6.4	17.6 ± 0.1	37.8 ± 0.5
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.5:1	39 ± 1.5	70 ± 0.6	115 ± 1.5	135 ± 1.5	18.4 ± 0.2	36.1 ± 0.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.25:1	36 ± 2.6	65 ± 2.1	118 ± 6.6	132 ± 5.8	18.4 ± 0.2	36.1 ± 0.8



รูปที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 2:1$, (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$, (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ (f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.25:1$

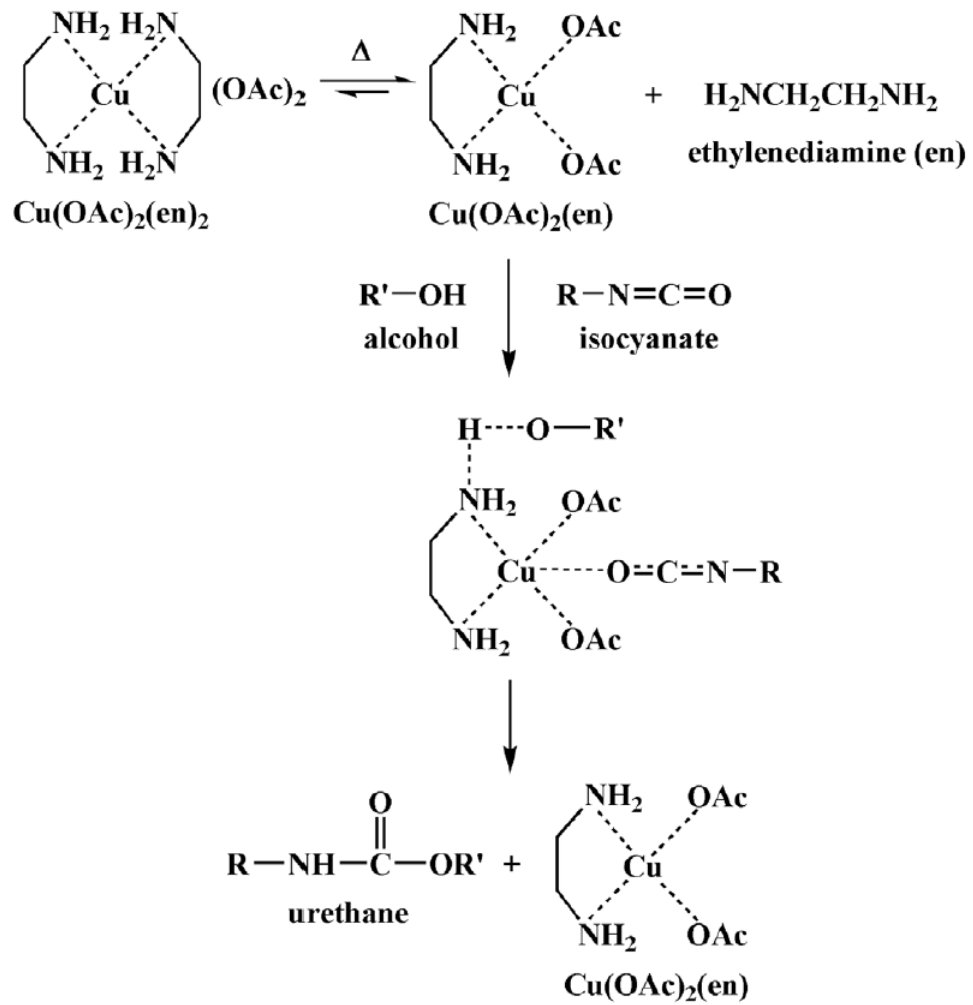
ตารางที่ 4.2 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ

Catalyst	Mole ratio	Reaction time (s)				Height (cm)	Density (kg/m^3)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
DMCHA	-	32 ± 0.6	63 ± 0.6	221 ± 4.7	180 ± 3.0	16.9 ± 0.2	37.3 ± 1.2
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	-	44 ± 0.6	125 ± 0.6	190 ± 4.5	212 ± 2.6	16.7 ± 0.1	38.2 ± 0.9
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	2:1	42 ± 2.7	103 ± 2.7	154 ± 7.5	169 ± 8.9	16.4 ± 0.2	40.2 ± 0.6
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	1:1	43 ± 0.6	92 ± 1.2	141 ± 7.6	160 ± 9.0	16.5 ± 0.3	41.3 ± 1.1
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.5:1	45 ± 0.6	81 ± 1.5	131 ± 1.5	146 ± 4.7	17.5 ± 0.7	38.2 ± 2.1
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.25:1	36 ± 1.5	75 ± 2.2	135 ± 3.5	145 ± 3.8	17.5 ± 0.7	38.2 ± 2.1



รูปที่ 4.5 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 2:1$, (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$, (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ (f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$

จากผลข้างต้นจะเห็นได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ นั้นมากกว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ทั้งการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดี่ยว และการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ DMCHA เนื่องจากกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ซึ่งมีทั้งอะตอมโลหะและหมู่แอมีนในโครงสร้าง ความร้อนจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้สารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ แยกตัวออกได้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})$ โดยที่กลไกการเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพที่ 4.1 อะตอมโลหะทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิสและโคออร์ดิเนตกับ O อะตอมของหมู่ไอโซไซยานาตทำให้ C อะตอมเป็นอิเล็กโตรไฟล์ที่ดี ในขณะที่เดียวกัน N อะตอมในหมู่แอมีนของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})$ จะไปดึงโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลเกิดเป็นนิวคลีโอไฟล์ที่ดี จากนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาได้สายโซ่พอลิยูรีเทน กลไกการเร่งปฏิกิริยาของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ นั้นเหมือนกันกับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ แต่จะมีความว่องไวน้อยกว่าเพราะหมู่แอมีน คือ ไตรเอทิลีนเตตระมีน มีโครงสร้างขนาดใหญ่จึงมีความเกะกะ (steric effect) มากกว่า เอทิลีนไดแอมีน



แผนภาพที่ 4.1 กลไกการเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ [16]

รูปที่ 4.6-4.16 ภาพโคมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA เห็นได้ว่าโคมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA มีเนื้อโคมสีขาว ไม่พบรูพรุนที่ด้านล่าง สำหรับโคมที่เตรียมจากสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ผิวโคมภายนอกจะมีสีเขียว เกิดจากการใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนที่มีสี เนื้อโคมภายในมีสีน้ำตาลและพบรูพรุนที่ด้านล่าง ซึ่งเกิดจากเอทิลีนไกลคอล โดย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีเนื้อโคมภายในสีน้ำตาลเข้มและพบรูพรุนที่เกิดขึ้นมากกว่าโคมที่เตรียมด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA พบว่าผิวโคมภายนอกสีเขียวและเนื้อโคมภายในสีน้ำตาลมีสีที่จางลง พบรูพรุนที่ด้านล่างน้อยลงขึ้นอยู่กับสัดส่วนการใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนในการเตรียมโคม



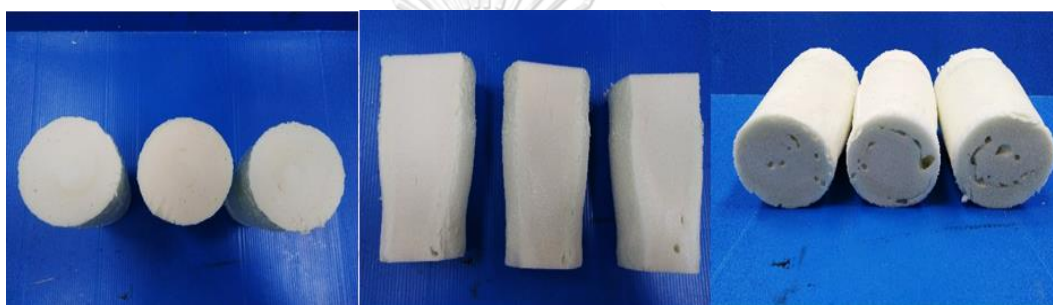
รูปที่ 4.6 ภาพโคมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA หลังจากตัดด้านบนของโคม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโคม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโคม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.7 ภาพโคมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ หลังจากตัดด้านบนของโคม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโคม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโคม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.8 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 2:1 หลังจากตัด
ด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์
(ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.9 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1 หลังจากตัด
ด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์
(ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.10 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1 หลังจากตัด
ด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์
(ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.11 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.25:1 หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.12 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.13 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 2:1 หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.14 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$ หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.15 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



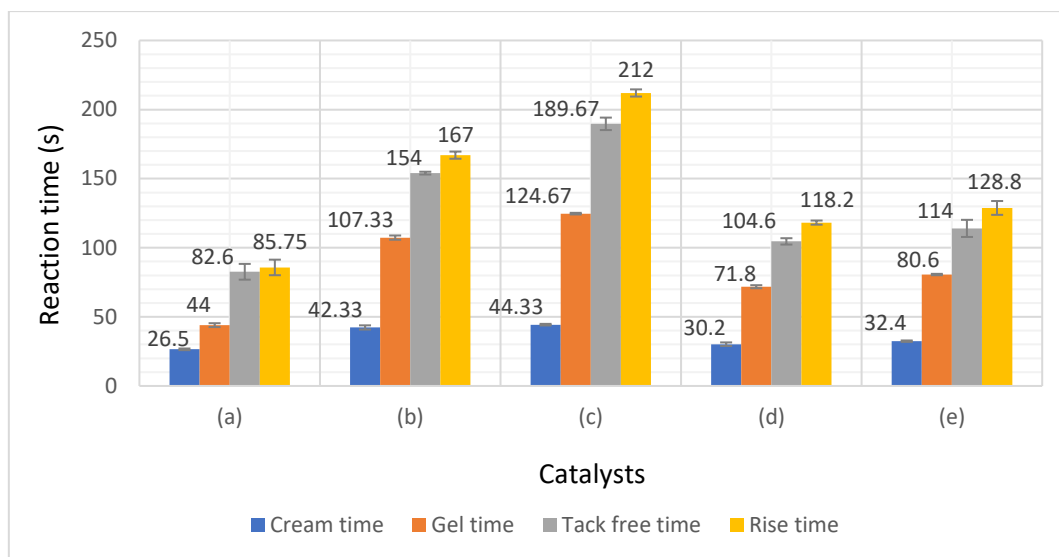
รูปที่ 4.16 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$ หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)

4.4.2 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ TEDA

ผลการทดลองในการใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ TEDA คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ TEDA จะเห็นได้ว่า cream time, gel time, tack free time และ rise time มีเวลาที่เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ TEDA เพียงชนิดเดียวซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเทอเทียรีเอมีนที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟู่ที่รวดเร็วมาก (ตารางที่ 4.3 และ รูปที่ 4.17) โฟมที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีน กับ TEDA จะพบปัญหาความหนาแน่นของโฟม (รูปที่ 4.18-4.20) เมื่อตัดโฟมจะพบว่าก้อนโฟมด้านล่างจะมีความหนาแน่นมากกว่าโฟมตรงกลางและด้านบน เนื่องจาก TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลได้รวดเร็วมาก ด้วยสาเหตุนี้จึงทำให้กระบวนการผลิตโฟมในอุตสาหกรรมจึงไม่นิยมใช้ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว เพราะการมีค่า gel time ที่ต่ำเกินไปซึ่งส่งผลกระทบต่อความสามารถในการขึ้นรูปในแม่พิมพ์

ตารางที่ 4.3 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ TEDA จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ

Catalyst	Mole ratio	Reaction time (s)				Height (cm)	Density (kg/m^3)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
TEDA	-	27 ± 0.6	44 ± 1.4	83 ± 5.7	86 ± 5.6	15.9 ± 0.4	42.4 ± 3.3
		42 ± 1.5	107 ± 1.5	154 ± 1.0	167 ± 2.6	16.8 ± 0.0	38.5 ± 1.0
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	-	44 ± 0.6	125 ± 0.6	190 ± 4.5	212 ± 2.6	16.7 ± 0.1	38.2 ± 0.9
		30 ± 1.3	72 ± 1.1	105 ± 2.3	118 ± 1.5	17.9 ± 1.0	38 ± 1.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	-	32 ± 0.5	81 ± 0.5	114 ± 6.2	129 ± 5.0	17.2 ± 0.5	38.2 ± 1.8



รูปที่ 4.17 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA = 1:1 และ (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA = 1:1

รูปที่ 4.18-4.20 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย TEDA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA เห็นได้ว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมจาก TEDA มีเนื้อโพลีเมอร์สีขาว ไม่พบรูพรุนที่ด้านล่าง เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA พบว่าผิวโพลีเมอร์ภายนอกมีสีเขียวนและเนื้อโพลีเมอร์ภายในมีสีน้ำตาลเช่นเดียวกัน พบรูพรุนที่ด้านล่างเล็กน้อย



รูปที่ 4.18 ภาพโพลีเมอร์พอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย TEDA หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.19 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA = 1:1 หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.20 ภาพโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA = 1:1 หลังจากตัดด้านบนของโฟม (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโฟม (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโฟม (ภาพด้านขวา)

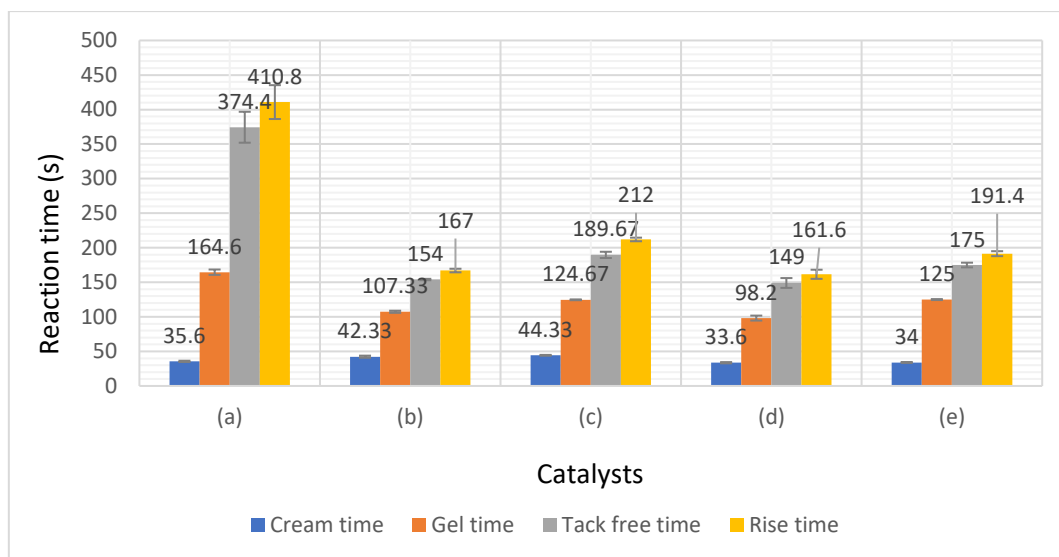
4.4.3 ผลของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct

ผลการทดลองในการใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ KOct คือ ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct จะเห็นได้ว่าค่า gel time, tack free time และ rise time ของ KOct นั้นสูงมาก เนื่องจากลักษณะการเร่งปฏิกิริยาของ KOct ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเมอร์ จึงทำให้ปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟุ้งเกิดขึ้นได้ช้า แต่เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ KOct สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบการใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ หรือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว แต่จะเร็วกว่ามากเมื่อเทียบกับการใช้ KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว (ตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.21) โฟมที่ได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ KOct จะพบปัญหาการยุบตัวของโฟมที่ด้านล่าง (รูปที่ 4.22-4.24) เกิดจากความไม่สมดุลของ

ปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูในช่วงต้นของปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาการเกิดเจลจะเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาการฟูจึงเกิดการยุบตัวของโฟมเกิดขึ้น

ตารางที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ

Catalyst	Mole ratio	Reaction time (s)				Height (cm)	Density (kg/m^3)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
KOct	-	36 ± 0.9	165 ± 3.9	374 ± 22.4	411 ± 24.5	16.7 ± 0.2	34.5 ± 1.9
		42 ± 1.5	107 ± 1.5	154 ± 1.0	167 ± 2.6	16.8 ± 0.0	38.5 ± 1.0
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	-	44 ± 0.6	125 ± 0.6	190 ± 4.5	212 ± 2.6	16.7 ± 0.1	38.2 ± 0.9
		34 ± 0.9	98 ± 3.6	149 ± 7.1	162 ± 6.6	17.1 ± 0.3	36.4 ± 1.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct	1:1	34 ± 0.0	125 ± 0.7	175 ± 3.4	191 ± 3.6	17.5 ± 0.2	36 ± 1.1



รูปที่ 4.21 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) KOct (ref.), (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct = 1:1 และ (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct = 1:1

รูปที่ 4.22-4.24 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct เห็นได้ว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมจาก KOct เนื้อโพลีเมอร์ที่ได้จะไม่ละเอียดเหมือนโพลีเมอร์ที่เตรียมจาก DMCHA และ TEDA เป็นขุยและพบรูพรุนที่ด้านล่างเล็กน้อย เมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct พบว่ามีโพลีเมอร์ภายนอกมีสีเขียวน้ำตาลและเนื้อโพลีเมอร์ภายในมีสีน้ำตาลเช่นเดียวกัน แต่พบรูพรุนและการยุบตัวของโพลีเมอร์ที่ด้านล่าง



รูปที่ 4.22 ภาพโพลีเมอร์พอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย KOct หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)

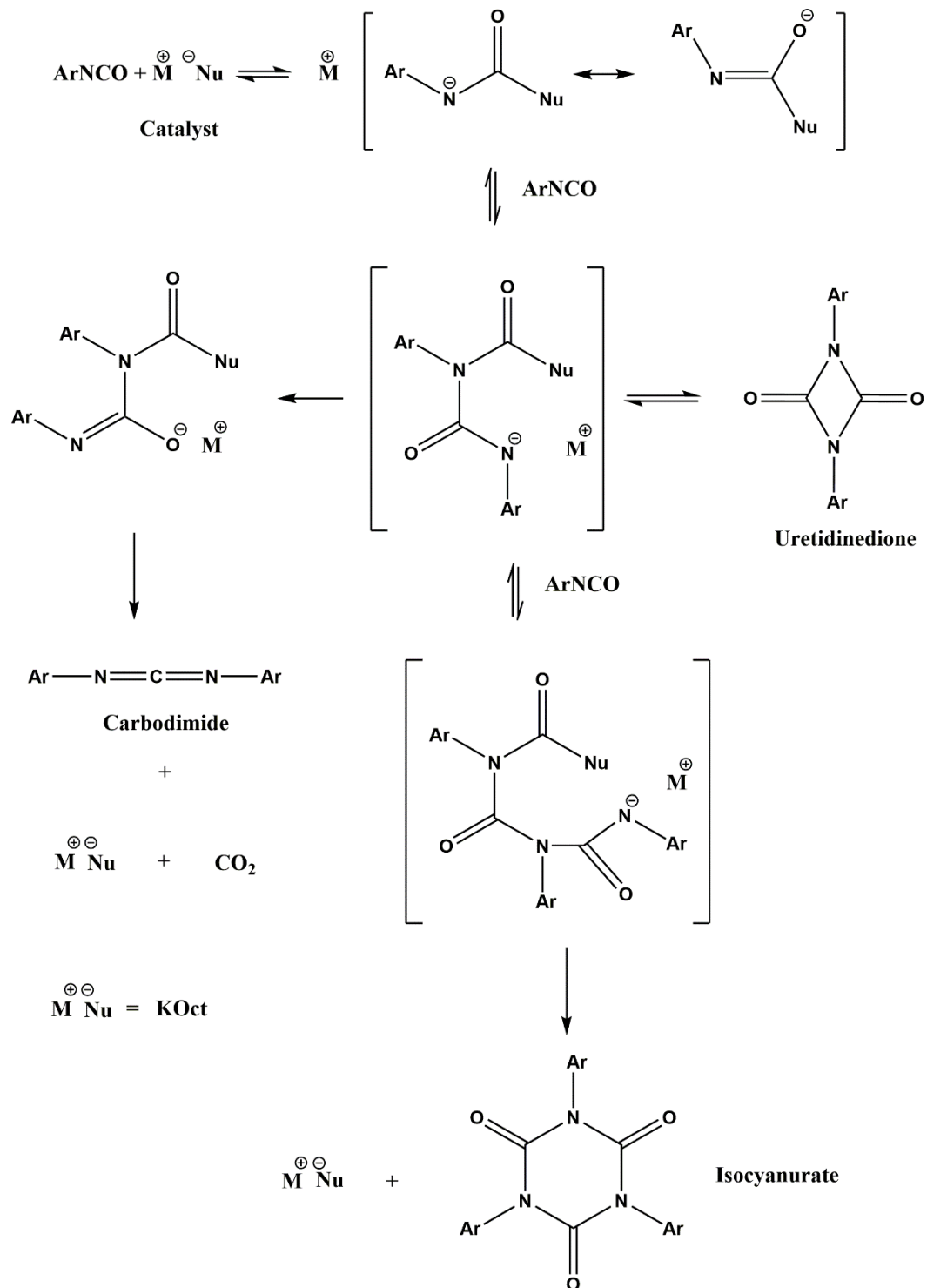


รูปที่ 4.23 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{KOct} = 1:1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)



รูปที่ 4.24 ภาพโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{KOct} = 1 : 1$ หลังจากตัดด้านบนของโพลีเมอร์ (ภาพด้านซ้าย) ด้านข้างของโพลีเมอร์ (ภาพตรงกลาง) และ ด้านล่างของโพลีเมอร์ (ภาพด้านขวา)

ตัวเร่งปฏิกิริยา KOct นั้นเหมาะในการใช้เตรียมโพลีไอโซไซยานูเรตมากกว่าการเตรียมโพลีเอสเตอร์ โดย KOct จะทำหน้าที่ในการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอร์เซชัน (แผนภาพที่ 4.2) โดยเปลี่ยนหมู่ไอโซไซยานูเรตที่เหลือในปฏิกิริยาให้เป็นหมู่ไอโซไซยานูเรต แต่ในการเตรียมโพลีเมอร์ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมโพลีเมอร์ที่ค่าดัชนีไอโซไซยานูเรตเท่ากับ 100 เท่านั้น ทำให้ไม่มีหมู่ไอโซไซยานูเรตเหลืออยู่ เมื่อใช้ KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนจะช่วยเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการพองทำให้ค่า gel time, tack free time และ rise time ลดลง



แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอไรเซชันได้เป็นไอโซไซยานูเรต โดยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเกลือคาร์บอกซิเลต เช่น KOct [3]

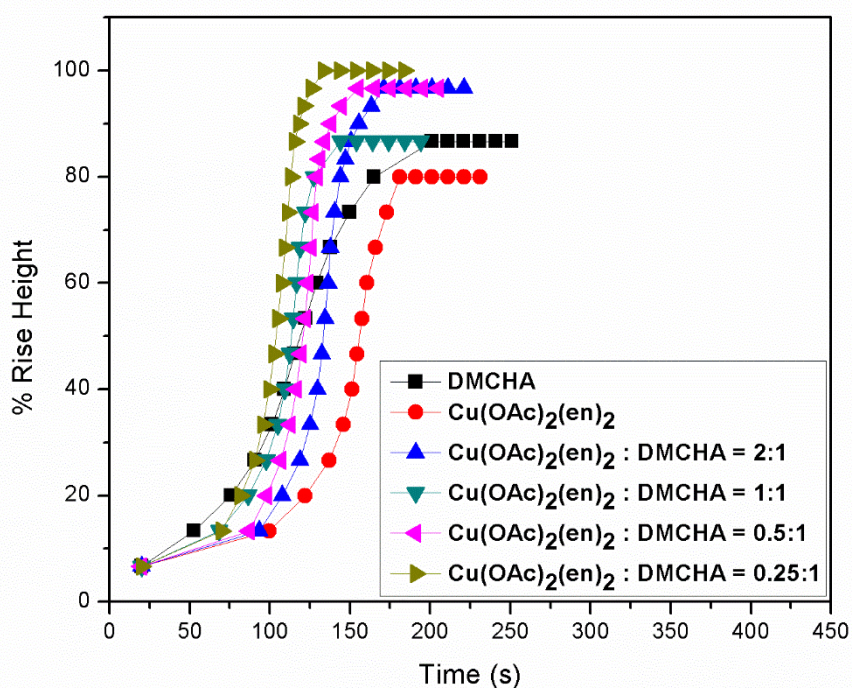
ตารางที่ 4.5 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 เห็นได้ว่าเมื่อใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ช้าที่สุด แต่ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมทั้งสองชนิดต่างมีปัญหาในเรื่องความหนาแน่นและการยุบตัวของโฟม สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วปานกลาง เมื่อเปรียบเทียบกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด แต่ไม่เกิดปัญหาความหนาแน่นและการยุบตัวของโฟม ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA มีแนวโน้มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเหมือนกับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA แต่จะเร่งปฏิกิริยาได้ช้ากว่าเล็กน้อย

ตารางที่ 4.5 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ความสูง และความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 จากการขึ้นรูปโฟมในถ้วยกระดาษ

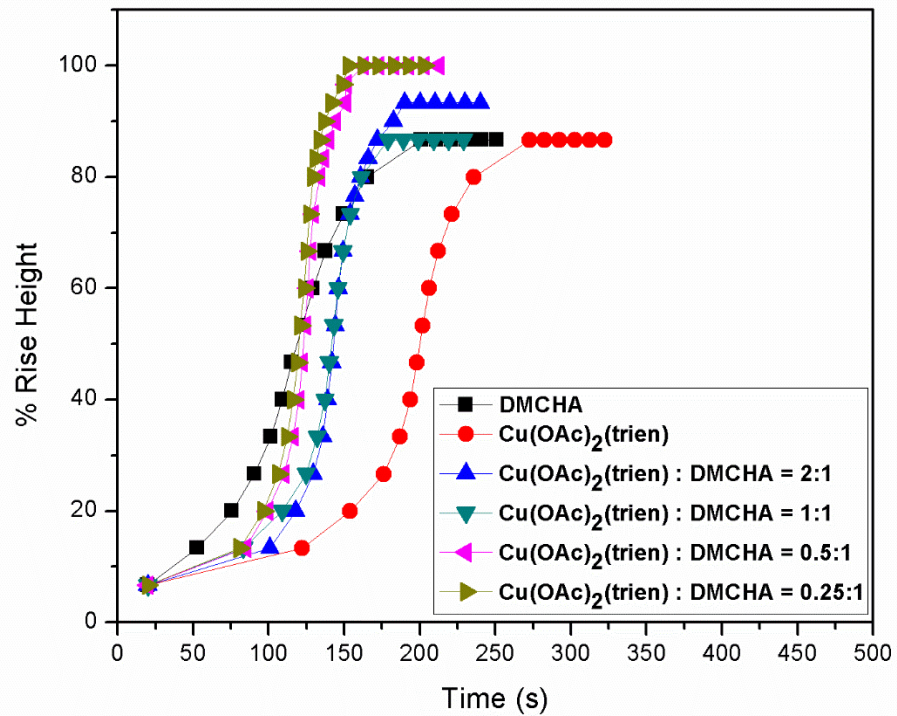
Catalyst	Mole ratio	Reaction time (s)				Height (cm)	Density (kg/m^3)
		Cream time	Gel time	Tack free time	Rise time		
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	1:1	40 ±	77 ±	116 ±	132 ±	17.6 ±	37.8 ±
		0.0	1.5	5.3	6.4	0.1	0.5
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: TEDA	1:1	30 ±	72 ±	105 ±	118 ±	17.9 ±	38 ±
		1.3	1.1	2.3	1.5	1.0	1.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: KOct	1:1	34 ±	98 ±	149 ±	162 ±	17.1 ±	36.4 ±
		0.9	3.6	7.1	6.6	0.3	1.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	1:1	43 ±	92 ±	141 ±	160 ±	16.5 ±	41.3 ±
		0.6	1.2	7.6	9.0	0.3	1.1
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: TEDA	1:1	32 ±	81 ±	114 ±	129 ±	17.2 ±	38.2 ±
		0.5	0.5	6.2	5.0	0.5	1.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: KOct	1:1	34 ±	125 ±	175 ±	191 ±	17.5 ±	36 ±
		0.0	0.7	3.4	3.6	0.2	1.1

4.5 ผลการฟูของโฟม (Rise profile)

ผลการฟูของโฟม (รูปที่ 4.25 และรูปที่ 4.26) แสดงความสูงของโฟมเทียบกับเวลา ซึ่งโฟมจะถูกขึ้นรูปในถ้วยกระดาษ จะเห็นได้ว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวต่อปฏิกิริยาการฟูน้อยกว่า DMCHA สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA การฟูของโฟมในช่วงกลางของปฏิกิริยาจะเกิดรวดเร็ว ซึ่งการฟูของโฟมจะแปรผันตรงกับปฏิกิริยาการฟูและความสูงของโฟม ซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน : DMCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาการฟูได้ดีกว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว คือ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$



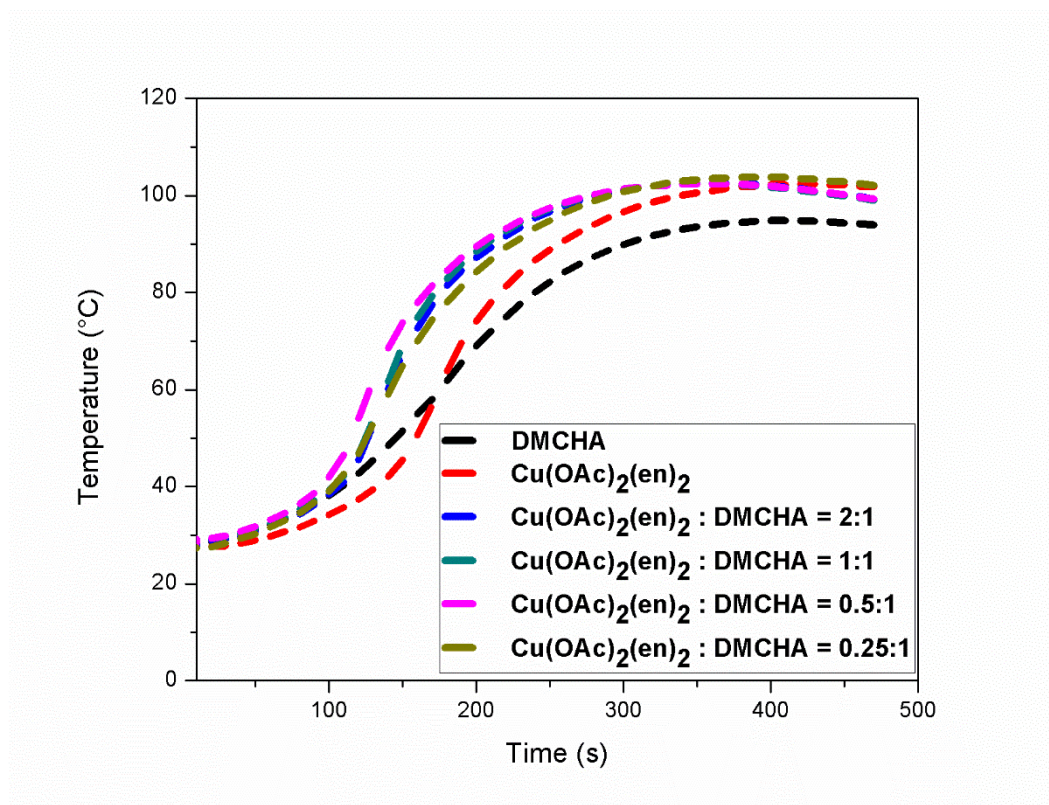
รูปที่ 4.25 การฟูของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 2:1, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1 และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.25:1



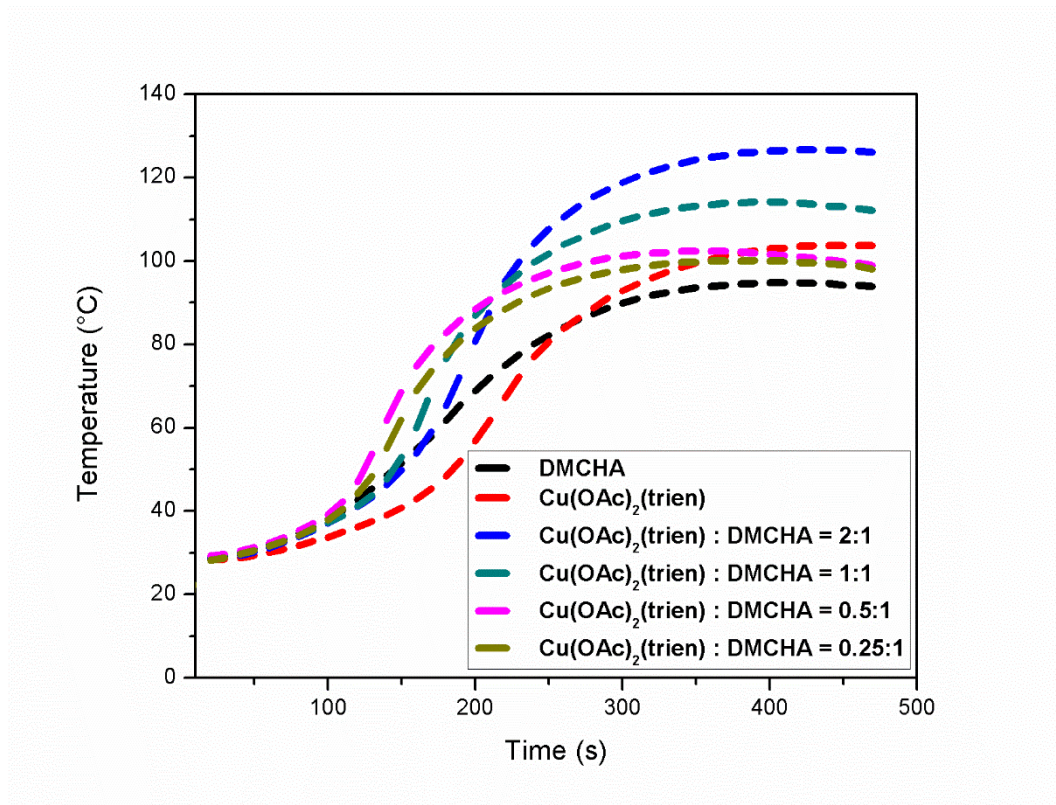
รูปที่ 4.26 การฟูของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), Cu(OAc)₂(trien), Cu(OAc)₂(trien) : DMCHA = 2:1, Cu(OAc)₂(trien) : DMCHA = 1:1, Cu(OAc)₂(trien) : DMCHA = 0.5:1 และ Cu(OAc)₂(trien) : DMCHA = 0.25:1

4.6 ผลอุณหภูมิการเกิดโฟม (Temperature profile)

ผลอุณหภูมิการเกิดโฟม (รูปที่ 4.27 และรูปที่ 4.28) แสดงถึงความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เนื่องจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันนั้นเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งโฟมจะถูกเตรียมในถ้วยกระดาษแล้ววัดอุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโฟมเปรียบเทียบกับเวลา (ตารางที่ 4.6 และตารางที่ 4.7) จะเห็นได้ว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ นั้นให้แนวโน้มอุณหภูมิการเกิดโฟมที่ต่ำกว่า DMCHA ในช่วงต้น แต่จะให้แนวโน้มอุณหภูมิที่สูงขึ้นหลังเวลาผ่านไป สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ให้แนวโน้มอุณหภูมิของโฟมที่สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA เพียงชนิดเดียว อุณหภูมิการเกิดโฟมจะแปรผันตรงกับปฏิกิริยาการเกิดเจลซึ่งสามารถบ่งบอกได้ว่าการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันได้ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว คือ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$



รูปที่ 4.27 อุณหภูมิการเกิดโฟมของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 2:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.25:1$



รูปที่ 4.28 อุณหภูมิการเกิดโฟมของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA (ref.), $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 2:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโพลีเอทิลีนที่ถูกรีดริ้มโดยตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA

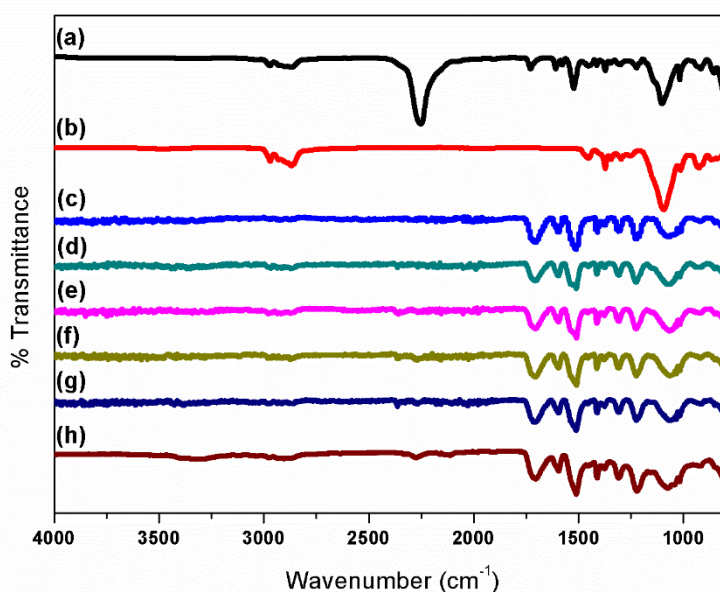
Catalysts	Mole ratio	Maximum core temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Starting times at T_{max} (s)
DMCHA (ref.)	-	94.8 ± 0.4	400 ± 17.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	-	102.3 ± 1.9	420 ± 11.5
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	2:1	102.5 ± 0.7	350 ± 0
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	1:1	102.3 ± 1.1	340 ± 5.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.5:1	102.4 ± 0.6	360 ± 14.1
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.25:1	103.7 ± 1.2	380 ± 5.8

ตารางที่ 4.7 อุณหภูมิสูงสุดแกนกลางของโพลีออลิยูรีเทนที่ถูกเตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA}$

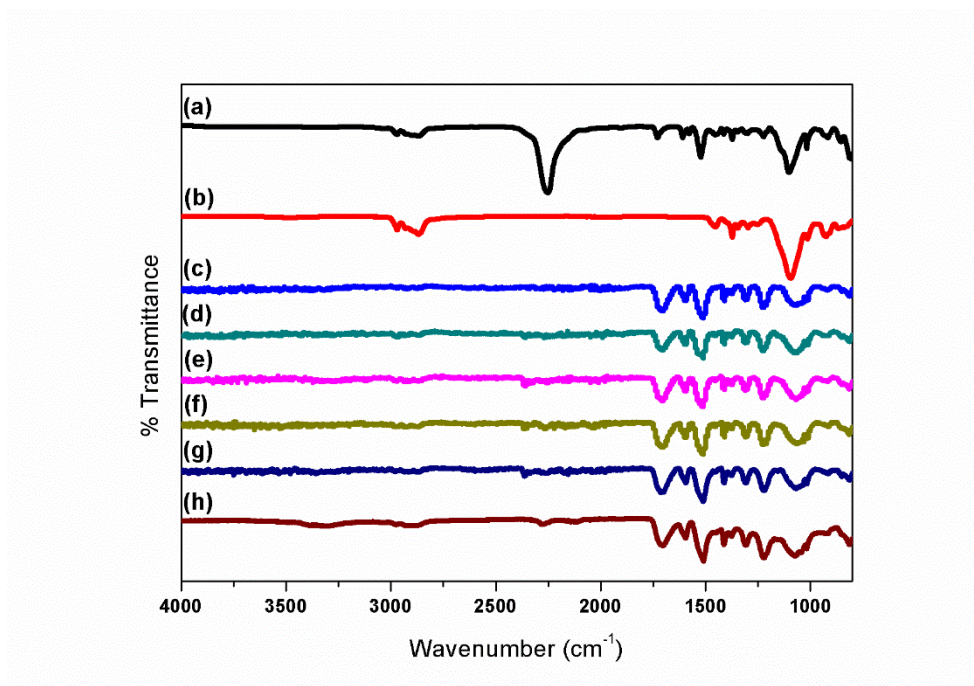
Catalysts	Mole ratio	Maximum core temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Starting times at T_{max} (s)
DMCHA (ref.)	-	94.8 ± 0.4	400 ± 17.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	-	103.8 ± 1.0	450 ± 17.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	2:1	126.7 ± 1.5	420 ± 0
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	1:1	114.2 ± 2.9	390 ± 5.8
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.5:1	108.5 ± 1.1	360 ± 17.3
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.25:1	100.1 ± 1.1	370 ± 11.5

4.7 ผลการพิสูจน์เอกลักษณ์ของโพลีเมอร์ที่เตรียมด้วยเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์ สเปกโทรสโกปี (ATR-FTIR spectroscopy)

เมื่อเตรียมโพลีเมอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆที่ค่าดัชนีไอโซไซยานาตเท่ากับ 100 และนำโพลีเมอร์ที่เตรียมได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี จากไออาร์สเปกตรัมจะไม่พบพีกที่ 2277 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกของไอโซไซยานาต ดังแสดงในรูปที่ 4.29-4.30 จึงบอกได้ว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียวและระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมไม่มีไอโซไซยานาตเหลืออยู่ และสามารถคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยานาตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาได้ค่าที่สูงถึง 99 % (ตารางที่ 4.8) แสดงให้เห็นว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนที่สังเคราะห์ขึ้น กับ DMCHA สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการเตรียมโพลีเมอร์แบบแข็ง



รูปที่ 4.29 FTIR spectra ของ (a) สารตั้งต้นไอโซไซยานาต (b) พอลิออล และ โพลีเมอร์ที่เตรียมจาก (c) DMCHA (ref.), (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 2:1, (f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1, (g) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1 และ (h) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.25:1



รูปที่ 4.30 FTIR spectra ของ (a) สารตั้งต้นไอโซไซยานเนต (b) พอลิออล และโพลีเอทิลีนที่เตรียมจาก (c) DMCHA (ref.), (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 2:1$, (f) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$, (g) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ และ (h) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.25:1$

ตารางที่ 4.8 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาและค่า PIR/PUR ของโพลีเอธิเรินที่เตรียมได้จาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA

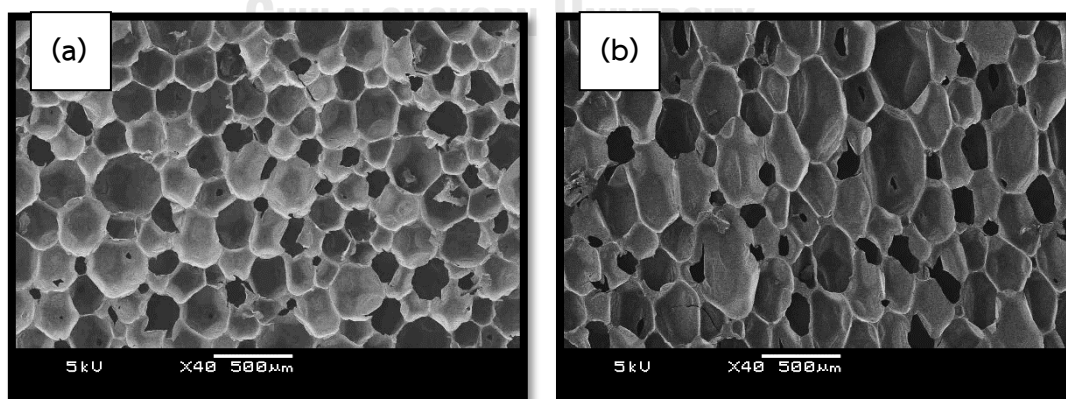
Catalysts	Mole ratio	Peak Area					NCO conversion (%)	PIR/PUR
		NCO 2277 cm^{-1}	Ar-H 1595 cm^{-1}	PIR 1415 cm^{-1}	PUR 1220 cm^{-1}	NCO ^f Ar-H = 1		
DMCHA (ref.)	-	0.012	1.568	0.635	4.693	0.008	99.99	0.135
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	-	0.017	1.143	0.667	3.508	0.015	99.98	0.190
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	-	0.030	1.501	0.833	4.221	0.020	99.98	0.197
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	2:1	0.078	1.371	0.426	3.524	0.057	99.94	0.121
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	1:1	0.008	1.561	0.783	4.322	0.005	99.99	0.181
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.5:1	0.017	1.377	0.766	3.946	0.012	99.99	0.194
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA	0.25:1	0.254	2.229	0.522	6.143	0.114	99.88	0.085
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	2:1	0.024	1.511	0.575	3.958	0.016	99.98	0.145
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	1:1	0.014	1.242	0.929	3.769	0.011	99.99	0.246
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.5:1	0.032	1.501	1.183	5.196	0.021	99.98	0.228
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA	0.25:1	0.453	2.18	0.841	5.918	0.208	99.79	0.142

4.8 ลักษณะวิทยาของโพลีเมอร์ที่เตรียมแบบแข็ง

ภาพลักษณะวิทยาของโพลีเมอร์ที่เตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ คือ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.5:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ ดังแสดงในรูปที่ 4.31-4.37 เมื่อมองจากด้านบนเห็นรูปร่างเซลล์เป็นวงกลม เมื่อมองจากด้านข้างเข้ามาจะเห็นเซลล์โพลีเมอร์รูปร่างเป็นวงรี เนื่องจากเซลล์โพลีเมอร์เกิดการยึดตัวออกจากการดันตัวของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาการฟู จึงสรุปได้ว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมแบบแข็งเป็นวัสดุแบบรับแรงได้ไม่เท่ากันทุกทิศทาง (anisotropic material) สามารถพิสูจน์ได้จากค่าความหนาแน่น ซึ่งค่าความหนาแน่นของโพลีเมอร์ในทิศทางกับทิศทางการฟูของโพลีเมอร์ (ด้านบน) จะมีค่ามากกว่าโพลีเมอร์ในทิศตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโพลีเมอร์ (ด้านข้าง) เสมอ เมื่อมองดูขนาดและความสม่ำเสมอของเซลล์โพลีเมอร์ทั้งด้านบนและด้านข้าง จะพบว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ที่อัตราส่วนโดยโมล 1:1 เซลล์โพลีเมอร์ที่ได้จะมีขนาดและความสม่ำเสมอของเซลล์ใกล้เคียงกันมากกว่าการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมล 0.5:1

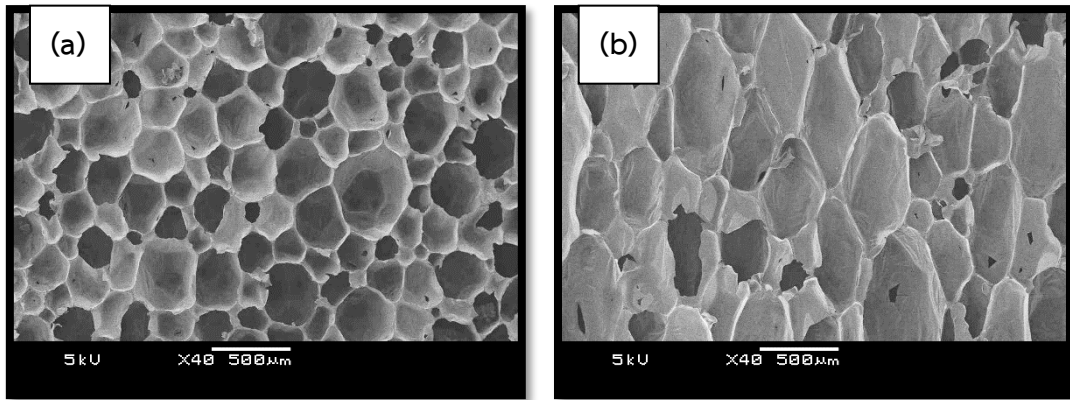
ค่าเฉลี่ยของขนาดเซลล์โพลีเมอร์ที่เตรียมโดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ คือ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 0.5:1$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 0.5:1$ แสดงในตารางที่ 4.9 และตารางที่ 4.10 ซึ่งขนาดของเซลล์ด้านบนและด้านข้างของโพลีเมอร์มีขนาดที่แตกต่างกัน

วิธีการวัดขนาดเซลล์โพลีเมอร์แสดงในรูปที่ 4.38 โดยเลือกเซลล์โพลีเมอร์ที่มีขนาดใกล้เคียงกัน 7 รูปร่าง โดยวัดขนาดของเซลล์โพลีเมอร์ในด้านกว้าง (X) และด้านยาว (Y) ด้วยโปรแกรม SemAfore

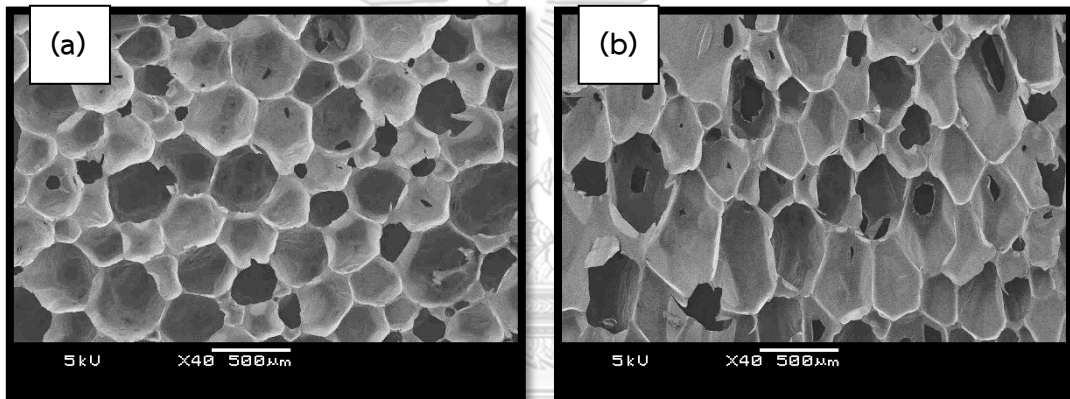


รูปที่ 4.31 ภาพ SEM ของโพลีเมอร์ที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA

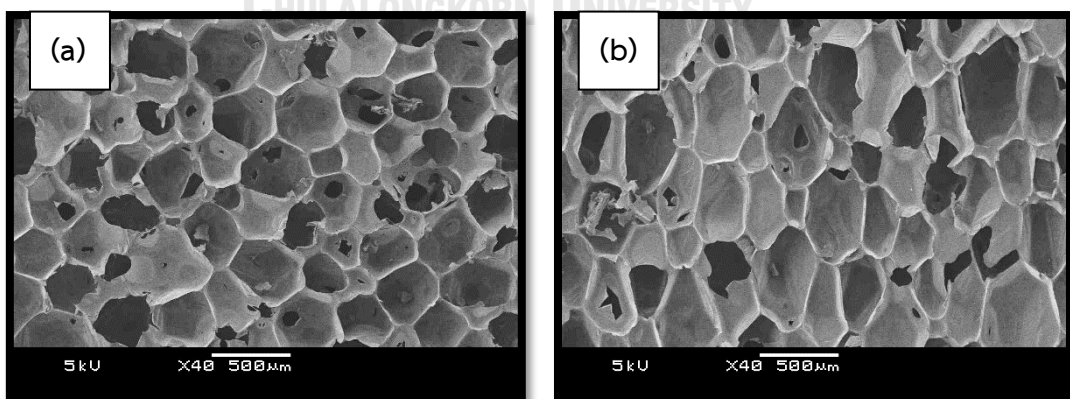
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



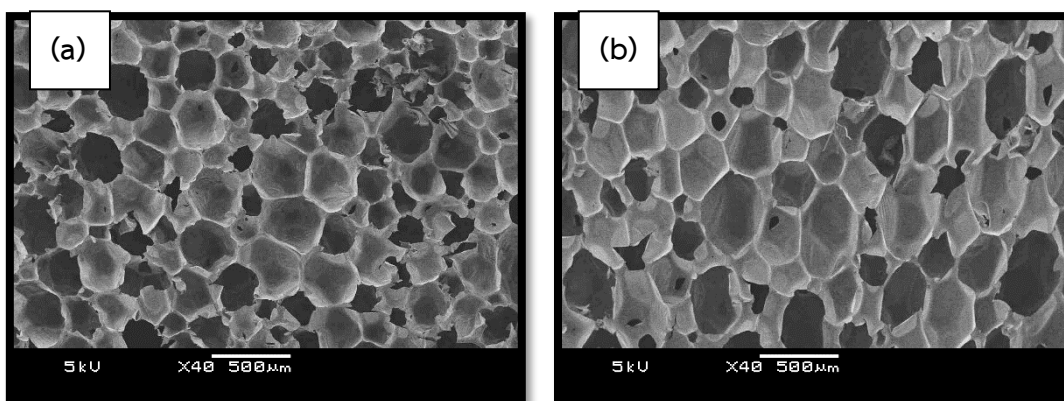
รูปที่ 4.32 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



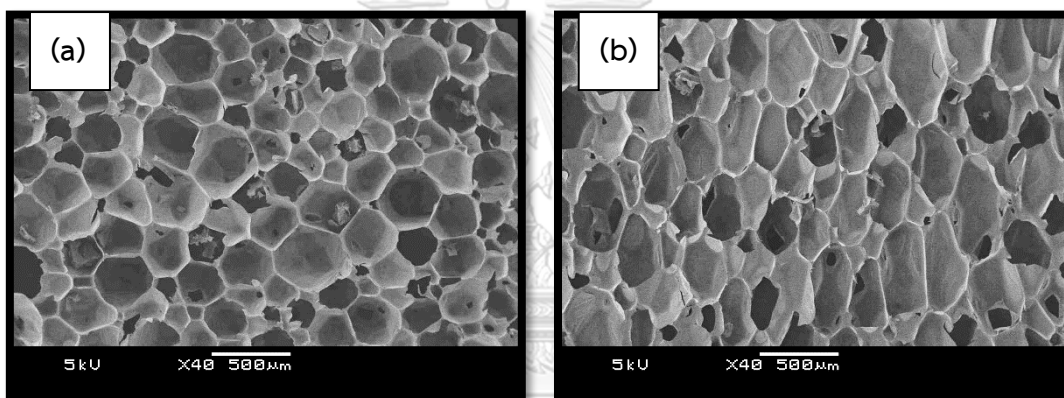
รูปที่ 4.33 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$
จพาร (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



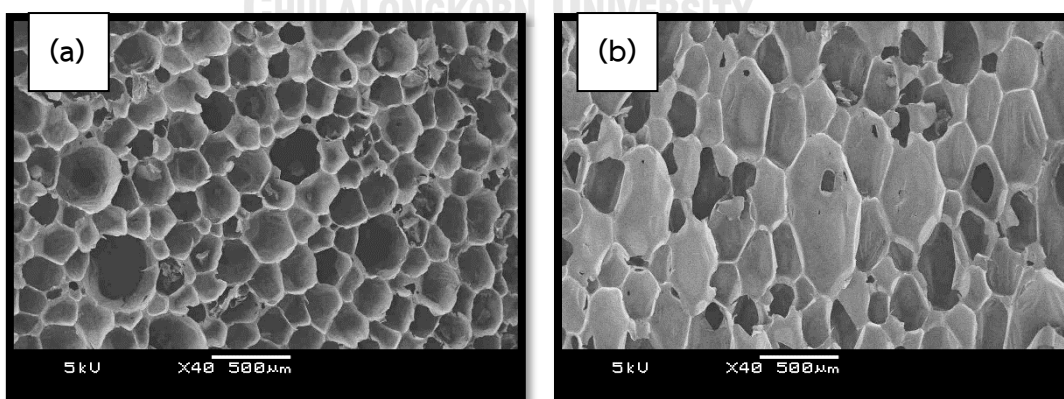
รูปที่ 4.34 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



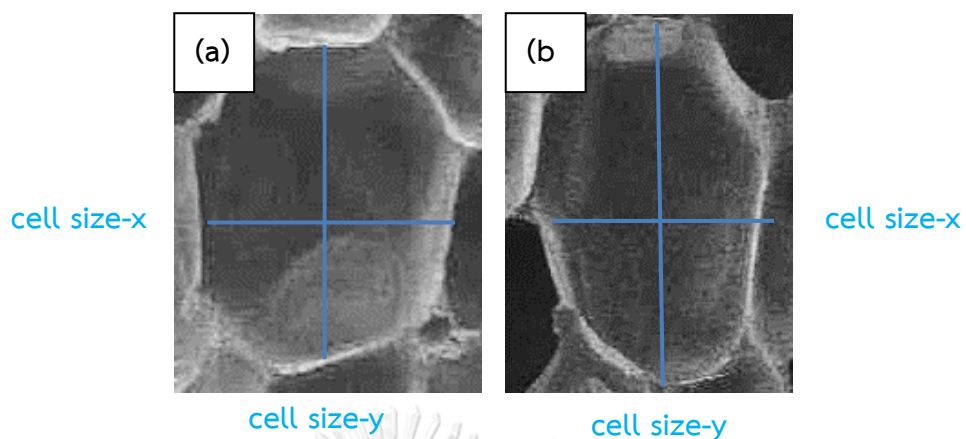
รูปที่ 4.35 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 1:1
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



รูปที่ 4.36 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



รูปที่ 4.37 ภาพ SEM ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 0.5:1
(a) ด้านบน (b) ด้านข้าง (40x)



รูปที่ 4.38 การวัดขนาดของเซลล์โพลิอิมิด (a) ด้านบน (b) ด้านข้าง

ตารางที่ 4.9 ขนาดเซลล์ด้านบนของโพลิอิมิดที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA

Catalysts	Top view	
	Cell size-x (μm)	Cell size-y (μm)
DMCHA (ref.)	258 ± 33.33	366 ± 50.48
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	323 ± 37.14	372 ± 26.94
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	377 ± 33.41	377 ± 35.67
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1	386 ± 37.98	377 ± 24.77
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 1:1	335 ± 25.28	344 ± 31.13
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1	331 ± 34.34	310 ± 33.32
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 0.5:1	250 ± 37.31	261 ± 27.05

ตารางที่ 4.10 ขนาดเซลล์ด้านข้างของโพลีเอทิลีนที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA

Catalysts	Side view	
	Cell size-x (μm)	Cell size-y (μm)
DMCHA (ref.)	268 ± 48.56	480 ± 98.02
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	367 ± 45.52	750 ± 129.28
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$	318 ± 18.11	511 ± 71.98
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1	285 ± 54.63	526 ± 45.79
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 1:1	303 ± 48.87	399 ± 67.46
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 0.5:1	262 ± 35.16	502 ± 71.07
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$: DMCHA = 0.5:1	288 ± 62.19	530 ± 86.08

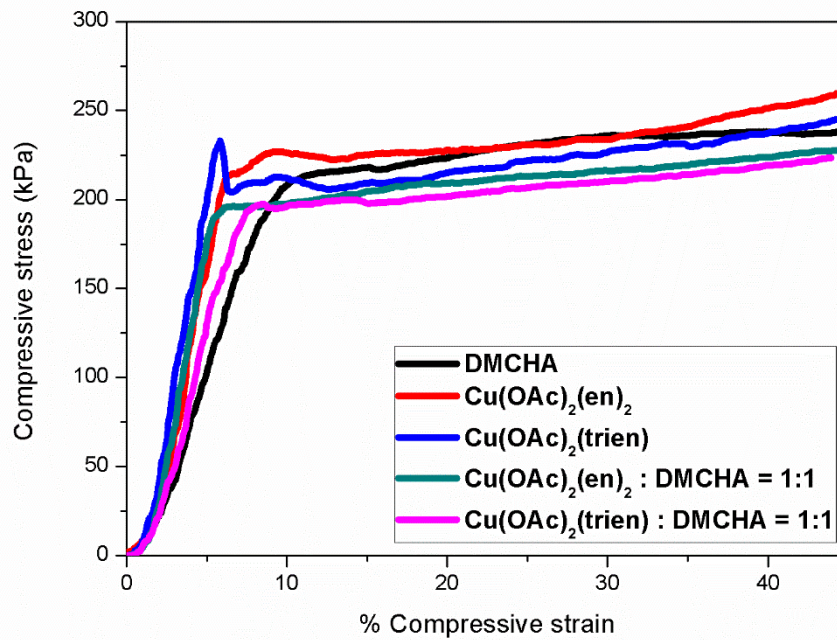
4.9 สมบัติเชิงกลของโพลีเอทิลีนแบบแข็ง

เส้นโค้งความเค้น-ความเครียด (stress-strain curve) ของโพลีเอทิลีนที่เตรียมจาก DMCHA กับ สารประเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน ดังแสดงรูปภาพเปรียบเทียบระหว่างค่าความทนแรงอัดของโพลีเอทิลีนในทิศทางขนานกับทิศทางการพู่ของโพลี (parallel) กับทิศตั้งฉากกับทิศทางการพู่ของโพลี (perpendicular) ซึ่งความทนแรงอัดของโพลีที่ได้ในทิศทางขนานกับทิศทางการพู่ของโพลี จะมากกว่าโพลีที่ได้ในทิศตั้งฉากกับทิศทางการพู่ของโพลี (รูปที่ 4.39 และรูปที่ 4.40)

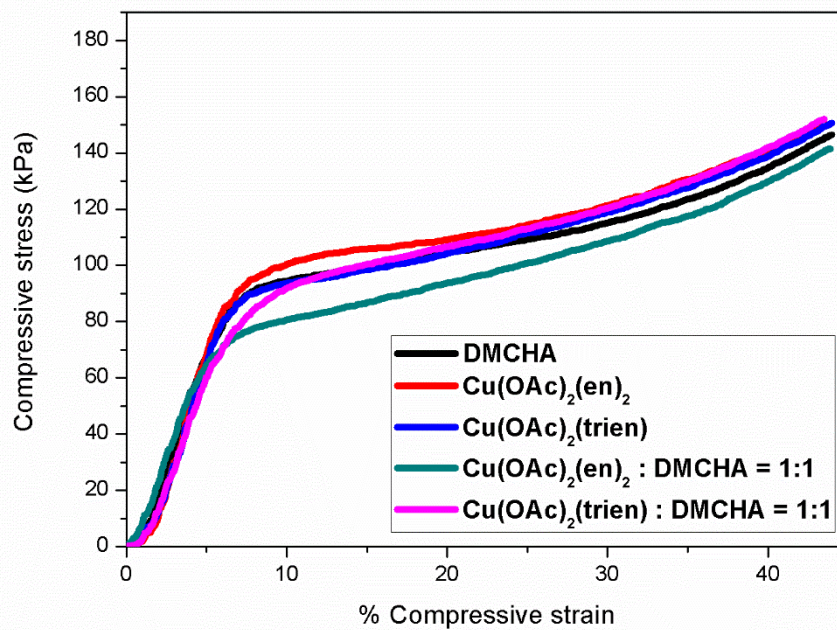
ค่าความหนาแน่นของโพลีทุกสูตรการเตรียมโพลีที่ขึ้นรูปในถุงพลาสติกซึ่งเป็นแม่พิมพ์จะมีค่ามากกว่าการขึ้นรูปในถ้วยกระดาษ เนื่องจากถุงพลาสติกนั้นมีพื้นที่มากกว่าพื้นที่ในถ้วยกระดาษทำให้โพลีที่ขึ้นรูปในถุงพลาสติกมีความสูงของโพลีลดลงส่งผลให้ความหนาแน่นของโพลีมีค่าเพิ่มขึ้น

ค่าความทนแรงอัดของโพลีเอทิลีนจะแปรผันตรงกับค่าความหนาแน่นจากการขึ้นรูปโพลีในถุงพลาสติกซึ่งเป็นแม่พิมพ์ ค่าความทนแรงอัดที่ได้ในทิศตั้งฉากกับทิศทางการพู่ของโพลีและขนานกับทิศทางการพู่ของโพลีนั้น แสดงในตารางที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าค่าความทนแรงอัดของโพลีที่เตรียมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 มีค่าน้อยกว่าโพลีที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ไม่มาก แต่ค่าความทนแรงอัดที่ได้ก็อยู่ในเกณฑ์ที่สามารถนำไปใช้งานได้จริง

ค่าความทนแรงอัดของโพลีที่เตรียมได้จากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล 0.5:1 มีค่าความทนแรงอัดที่ได้ในทิศทางขนานกับทิศทางการพู่ของโพลีมีค่าที่สูงผิดปกติ ซึ่งอาจเกิดจากความผิดพลาดในการเตรียมตัวอย่างในขั้นตอนการตัดโพลีของผู้วิจัย



รูปที่ 4.39 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของโฟมที่ได้ในทิศขนานกับทิศทางการฟูของโฟม



รูปที่ 4.40 เส้นโค้งความเค้น-ความเครียดของโฟมที่ได้ในทิศตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม

ตารางที่ 4.11 ค่าความทนแรงอัดของโฟมที่เตรียมจาก DMCHA, Cu(OAc)₂(en)₂, Cu(OAc)₂(trien) และระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม Cu(OAc)₂(en)₂ : DMCHA และ Cu(OAc)₂(trien) : DMCHA ในทิศทางขนานกับทิศทางการฟูของโฟมและตั้งฉากกับทิศทางการฟูของโฟม

Catalysts	Compressive strength (kPa) in parallel	Compressive strength (kPa) in perpendicular	Density (kg/m ³)
DMCHA (ref.) at RT	208.2 ± 1.2	94.4 ± 0.4	42 ± 1.2
Cu(OAc) ₂ (en) ₂	226.3 ± 0.4	100.5 ± 0.5	44 ± 1.1
Cu(OAc) ₂ (trien)	212 ± 0.6	93.7 ± 0.3	44 ± 0.7
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 1:1	197.5 ± 0.4	80.7 ± 0.4	42 ± 1.2
Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 1:1	196.3 ± 0.3	91.8 ± 0.7	41 ± 1.0
Cu(OAc) ₂ (en) ₂ : DMCHA = 0.5:1	288.8 ± 0.3	79.2 ± 0.3	42 ± 1.5
Cu(OAc) ₂ (trien) : DMCHA = 0.5:1	243.2 ± 0.3	105.9 ± 0.2	42 ± 1.8

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ที่สังเคราะห์ในรูปแบบสารละลายโดยมีเอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย สามารถใช้ร่วมกับ DMCHA ในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์แบบแข็งได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้ศึกษากระบวนการเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล คือ 2:1, 1:1, 1:2 และ 1:4 จากการทดลองพบว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมที่ให้ผลการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 : \text{DMCHA} = 1:1$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien}) : \text{DMCHA} = 1:1$ ซึ่งสามารถลดค่า tack free time ได้อย่างมากเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว คือ DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และค่าความหนาแน่นของโฟมที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับ DMCHA ผลการฟูของโฟมแสดงให้เห็นว่าระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการฟูที่ช้าในช่วงต้นปฏิกิริยา แต่จะเริ่มเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็วขึ้นเมื่อเวลาผ่านไปเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA เพียงชนิดเดียว ผลของอุณหภูมิการเกิดโฟมแสดงให้เห็นว่า การใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมนั้นให้ค่าอุณหภูมิแกนกลางของโฟมขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA เพียงชนิดเดียว ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ไม่ทำให้เกิดการไหม้ของเนื้อโฟมเนื่องจากความร้อนจากปฏิกิริยา ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ให้ค่าอุณหภูมิแกนกลางของโฟมขณะเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า โฟมที่เตรียมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA เนื้อโฟมที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ มีข้อเสียคือ เนื้อโฟมที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ นั้นจะมีสีเขียวย่อนแต่ภายในเนื้อโฟมจะเป็นสีน้ำตาลซึ่งเห็นสีได้ชัดเจนสำหรับ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ โฟมที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ นั้นมีลักษณะเนื้อโฟมที่ดีกว่า $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และที่ด้านล่างของโฟมเมื่อตัดจะพบรูพรุนน้อยกว่าโฟมที่เตรียมจาก $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ แต่เมื่อเตรียมโฟมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ทั้ง 4 อัตราส่วนโดยโมล (2:1, 1:1, 0.5:1 และ 0.25:1) จะทำให้รูพรุนที่เกิดขึ้นลดลงซึ่งในอัตราส่วนการใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล 0.5:1 พบว่าที่ด้านล่างของโฟมจะพบรูพรุนเล็กน้อย เซลล์โฟมที่เตรียมด้วยระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 เซลล์โฟมที่ได้จะมีขนาดใกล้เคียงกันมากที่สุด เซลล์โฟมได้จากการเตรียมด้วยตัวเร่ง

ปฏิกิริยาทุกชนิดจะมีลักษณะเป็นเซลล์ปิด โฟมที่เตรียมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ในอัตราส่วนโดยโมล 1:1 มีค่าความทนแรงอัดน้อยกว่าโฟมที่เตรียมจาก DMCHA, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ แต่ค่าความทนแรงอัดที่ได้ก็อยู่ในเกณฑ์ที่สามารถนำไปใช้งานได้จริง โฟมที่เตรียมจากระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ DMCHA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ DMCHA ทั้ง 4 อัตราส่วนโดยโมล (2:1, 1:1, 0.5:1 และ 0.25:1) สามารถให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยานาตของโฟมมีค่าสูงเทียบเท่ากับโฟมที่เตรียมจาก DMCHA

เมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าจาก DMCHA เป็น TEDA ผลการทดลองในการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ TEDA และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ TEDA เมื่อเทียบกับการใช้ TEDA เพียงชนิดเดียว คือ เกิดการหน่วงปฏิกิริยาทำให้ค่า cream time, gel time, tack free time และ rise time มีเวลาเพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับ TEDA ซึ่งเป็นเหตุที่เอมินที่มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการพวยอยู่แล้ว จึงไม่สอดคล้องจุดมุ่งหมายของงานวิจัยที่ต้องการศึกษาการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและโฟมที่ได้นั้นก็พบปัญหาค่าความหนาแน่นของโฟมไม่เท่ากัน

เมื่อเปลี่ยนตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าเป็น KOct ผลการทดลองในการใช้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct เมื่อเทียบกับการใช้ KOct เพียงชนิดเดียว คือ สามารถลดค่า tack free time และ rise time ได้อย่างมาก เนื่องจาก KOct เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการพวยได้ไม่ดี โฟมที่ได้จากการขึ้นรูปในถ้วยกระดาษมีปัญหาการยุบตัวเกิดขึ้นในด้านข้าง เกิดจากความไม่สมดุลของ ปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการพวยในช่วงต้นของปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาการเกิดเจลจะเกิดได้ช้ากว่า ปฏิกิริยาการพวยซึ่งแก้ไขได้ด้วยการปรับค่าดัชนีไอโซไซยานาตให้สูงขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ข้อเสนอแนะในงานต่อไป คือ ศึกษาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่าง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ กับ KOct และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ กับ KOct ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนโดยใช้ค่าดัชนีไอโซไซยานาตให้สูงขึ้นเพื่อแก้ปัญหการยุบตัวของโฟม ซึ่งจะได้โฟมประเภทพอลิยูรีเทน-พอลิไอโซไซยานาต

รายการอ้างอิง

- [1] Lee, S.T. and Ramesh, N.S. Polymeric Foams: Mechanisms and Materials. CRC Press, 2004.
- [2] Pengjam, W., Saengfak, B., Ekgasit, S., and Chantarasiri, N. Copper–amine complexes as new catalysts for rigid polyurethane foam preparations. Journal of Applied Polymer Science 123(6) (2012): 3520-3526.
- [3] Randall, D. and Lee, S. The polyurethanes book. Distributed by J. Wiley, 2002.
- [4] Ashida, K. Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology. CRC Press, 2006.
- [5] Woods, G. The ICI polyurethanes book. Published jointly by ICI Polyurethanes and Wiley, 1990.
- [6] Eaves, D. Handbook of Polymer Foams. Rapra Technology, 2004.
- [7] Han, M.S., Choi, S.J., Kim, J.M., Kim, Y.H., Kim, W.N., Lee, H.S., and Sung, J.Y. Effects of silicone surfactant on the cell size and thermal conductivity of rigid polyurethane foams by environmentally friendly blowing agents. Macromolecular Research 17(1) (2009): 44-50.
- [8] Pentrakoon, D. and Ellis, J.W. An Introduction to Plastic Foams. Chulalongkorn University, 2005.
- [9] Tarasov, D.N., Tiger, R.P., Chirkov, Y.N., Entelis, S.G., and Tondeur, J.J. Molecular organization of reactants in the kinetics and catalysis of liquid phase reactions: X. Synergism in the combined catalysis of urethane formation by organotin compounds and tertiary amines. Kinetics and Catalysis 41(3) (2000): 355-358.
- [10] Sojecki, R. and Trzciński, S. The synergetic effect of catalytic systems in 2,4-tolylene diisocyanate reactions with macrodiols—I. A reaction model with catalysts molar ratio 1:1. European Polymer Journal 34(12) (1998): 1793-1799.
- [11] Sojecki, R. and Trzciński, S. The synergetic effect of catalytic systems in 2,4-tolylene diisocyanate reactions with macrodiols: II. A reaction model with varying catalysts molar ratios and general approach. European Polymer Journal 36(7) (2000): 1511-1517.

- [12] Inoue, S.-i., Nagai, Y., and Okamoto, H. Amine-manganese complex as an efficient catalyst for polyurethane syntheses. Polymer Journal 34(4) (2002): 298-301.
- [13] Roger Van, M., Yutaka, T., Hiroyuki, Y., and Kenneth, M.G. Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines. Journal of Cellular Plastics 41(4) (2005): 305-322.
- [14] Strachota, A., Strachotová, B., and Špírková, M. Comparison of environmentally friendly, selective polyurethane catalysts. Materials and Manufacturing Processes 23(6) (2008): 566-570.
- [15] Novakov, I.A., Nistratov, A.V., Pyl'nov, D.V., Gugina, S.Y., and Titova, E.N. Investigation of the effect of catalysts on the foaming parameters of compositions and properties of elastic polydieneurethane foams. Polymer Science Series D 5(2) (2012): 92-95.
- [16] 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): 119-126.
- [17] ASTM D7487-13, Standard Practice for Polyurethane Raw Materials: Polyurethane Foam Cup Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org
- [18] ASTM D1622 / D1622M-14, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org
- [19] Modesti, M. and Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. European Polymer Journal 37(5) (2001): 949-954.
- [20] ASTM D695-15, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

การคำนวณ NCO index และ NCO conversion

การคำนวณ NCO index

ตัวอย่าง การคำนวณ parts by weight (pbw) ของ PMDI (Raycore® B9001) molar mass = 365.8, functionality = 2.7 ที่ isocyanate index = 100 ตามสูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟม

ตารางที่ ก.1 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ DMCHA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx® 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab® B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : DMCHA	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore® B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	151.333

$$\text{Equivalent weight of polyol} = \frac{56.1}{440} \times 1000 = 127.5$$

$$\text{Equivalent weight of water} = \frac{18}{2} = 9.0$$

หมายเหตุ: Surfactants และ catalyst ไม่นำมาคำนวณเพราะไม่ได้ทำปฏิกิริยา

$$\text{Equivalent weight in formation} = \frac{\text{parts by weight (pbw)}}{\text{equivalent weight}}$$

Equivalent weight in the above formulation:

$$\text{polyol} = \frac{100}{127.5} = 0.784$$

$$\text{water} = \frac{3.0}{9.0} = 0.333$$

$$\text{Total equivalent weight} = 1.117$$

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

ดังนั้น :

$$\text{PMDI (pbw)} = 1.117 \times \frac{\text{PMDI molar mass}}{\text{functionality}} = 1.117 \times \frac{365.8}{2.7} = 151.333$$

จาก :

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

ดังนั้น : เมื่อใช้ค่า Isocyanate index = 100 จะได้

$$\text{Isocyanate actual} = \frac{151.333}{100} \times 100 = 151.333 \text{ pbw}$$

ตารางที่ ก.2 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	160.139

$$\text{Equivalent weight of polyol} = \frac{56.1}{440} \times 1000 = 127.5$$

$$\text{Equivalent weight of water} = \frac{18}{2} = 9.0$$

$$\text{Equivalent weight of ethylene glycol} = \frac{62}{2} = 31.0$$

หมายเหตุ: Surfactants และ catalyst ไม่นำมาคำนวณเพราะไม่ได้ทำปฏิกิริยา

$$\text{Equivalent weight in formation} = \frac{\text{parts by weight (pbw)}}{\text{equivalent weight}}$$

Equivalent weight in the above formulation:

$$\text{polyol} = \frac{100}{127.5} = 0.784$$

$$\text{water} = \frac{3.0}{9.0} = 0.333$$

คำนวณที่ polyol = 100 g

เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ 0.33 g จะมี ethylene glycol 0.67 g

เพราะฉะนั้นเมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ 1 g จะมี ethylene glycol คือ

$$= \frac{0.67}{0.33} \times 1 = 2.03 \text{ g}$$

$$\text{ethylene glycol} = \frac{2.03}{31.0} = 0.065$$

$$\text{Total equivalent weight} = 1.182$$

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

ดังนั้น :

$$\text{PMDI (pbw)} = 1.182 \times \frac{\text{PMDI molar mass}}{\text{functionality}} = 1.182 \times \frac{365.8}{2.7} = 160.139$$

จาก :

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

ดังนั้น : เมื่อใช้ค่า Isocyanate index = 100 จะได้

$$\text{Isocyanate actual} = \frac{160.139}{100} \times 100 = 160.139 \text{ pbw}$$

ตารางที่ ก.3 สูตรในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่ค่าดัชนีไอโซไซยานเนต เท่ากับ 100 โดยใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Foam formulation NCO Index = 100	Parts by weight (pbw)
Polyether polyol (Polimaxx [®] 4221; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)	100
Silicone surfactant (polysiloxane, Tegostab [®] B8460)	2.5
H ₂ O (Blowing agent)	3
Catalyst : $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$: DMCHA = 1:1	1
Polymeric diphenyl methane diisocyanate (PMDI, Raycore [®] B9001; % NCO = 31.0 ; functionality = 2.7)	157.700

$$\text{Equivalent weight of polyol} = \frac{56.1}{440} \times 1000 = 127.5$$

$$\text{Equivalent weight of water} = \frac{18}{2} = 9.0$$

$$\text{Equivalent weight of ethylene glycol} = \frac{62}{2} = 31.0$$

หมายเหตุ: Surfactants และ catalyst ไม่นำมาคำนวณเพราะไม่ได้ทำปฏิกิริยา

$$\text{Equivalent weight in formation} = \frac{\text{parts by weight (pbw)}}{\text{equivalent weight}}$$

Equivalent weight in the above formulation:

$$\text{polyol} = \frac{100}{127.5} = 0.784$$

$$\text{water} = \frac{3.0}{9.0} = 0.333$$

การคำนวณโมลของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ DMCHA ที่อัตราส่วน 1:1 ที่ polyol 100 g

$$\text{DMCHA} = \frac{0.28 \text{ g}}{127.23 \text{ g/mol}} = 2.20 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2 = \frac{0.72 \text{ g}}{319.83 \text{ g/mol}} = 2.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

คำนวณที่ polyol = 100 g

เมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ 0.33 g จะมี ethylene glycol 0.67 g

เพราะฉะนั้นเมื่อใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ 0.72 g จะมี ethylene glycol คือ

$$= \frac{0.67}{0.33} \times 0.72 = 1.462 \text{ g}$$

$$\text{ethylene glycol} = \frac{1.462}{31.0} = 0.047$$

$$\text{Total equivalent weight} = 1.164$$

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

ดังนั้น :

$$\text{PMDI (pbw)} = 1.164 \times \frac{\text{PMDI molar mass}}{\text{functionality}} = 1.164 \times \frac{365.8}{2.7} = 157.700$$

จาก :

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

ดังนั้น : เมื่อใช้ค่า Isocyanate index = 100 จะได้

$$\text{Isocyanate actual} = \frac{157.700}{100} \times 100 = 157.700 \text{ pbw}$$

การคำนวณ NCO conversion

NCO conversion สามารถหาได้โดยใช้เทคนิค ATR-FTIR โดยใช้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ได้ฟีกไอโซไซยานเนตที่เวลา t และพื้นที่ได้ฟีกไอโซไซยานเนตที่เวลา 0 ซึ่งคำนวณได้ตามสมการ

$$\text{Isocyanate conversion (\%)} = [1 - (\text{NCO}^f \div \text{NCO}^i)] \times 100$$

เมื่อ; NCO^f = พื้นที่ได้ฟีกไอโซไซยานเนตที่เวลา t (final isocyanate)

NCO^i = พื้นที่ได้ฟีกไอโซไซยานเนตที่เวลาเริ่มต้น (initial isocyanate)

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

ตารางที่ ก.4 พื้นที่ของ NCO ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาใน PMDI (Raycore® B9001) จาก ATR-IR

PMDI (Raycore® B9001) Spectra	NCO Absorbance peak area Normalized @ 1.0 Ar-H peak area
1	98.02
2	97.95
3	98.11
Average (NCO^i)	98.00

ตัวอย่าง การคำนวณ NCO conversion ของโพลีเมอริสเตร DMCHA ที่ NCO index 100
ข้อมูลจาก ตารางที่ ก.4 NCO index 100, พื้นที่ใต้กราฟของ free NCO ได้จากปริมาณ aromatic
ring

เมื่อ

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟ initial NCO} = 98.0 = \text{NCO}^i$$

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟ final NCO} = 0.008 = \text{NCO}^f$$

ดังนั้น

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

$$= [1 - (0.008/98)] \times 100$$

$$\% \text{ NCO conversion} = 99.99 \%$$



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ : นาย ชากิษฐ์ จันทร์สร

วันเกิด : 17 มีนาคม พ.ศ. 2535

สัญชาติ : ไทย

ที่อยู่ : บ้านเลขที่ 115/1 ซอยสุขุมวิท 81(ชินมาศ) ถนนสุขุมวิท แขวงพระโขนงเหนือ เขตวัฒนา กรุงเทพมหานคร 10260

การศึกษาระดับมหาวิทยาลัย :

ปริญญาตรี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

วิทยาเขตประสานมิตร กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย ปีการศึกษา 2554-2557

ปริญญาโท หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย ปีการศึกษา 2558-2560

การประชุมวิชาการ :

แสดงผลงานวิจัยในหัวข้อเรื่อง : “ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อน

คอปเปอร์-แอมีนกับเทอเทียรีแอมีนต่อการเตรียมโพลีออลิยูรีเทนแบบแข็ง”

การประชุมวิชาการเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 44 (NGRC)

วันที่ 19-20 ตุลาคม พ.ศ. 2560 ณ โรงแรม U-PLACE มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

จังหวัดอุบลราชธานี