

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผล

4.1 การเตรียมไกลโคไลซ์โพรดักส์จากขวดเพตที่ใช้แล้ว

4.1.1 ลักษณะของไกลโคไลซ์โพรดักส์

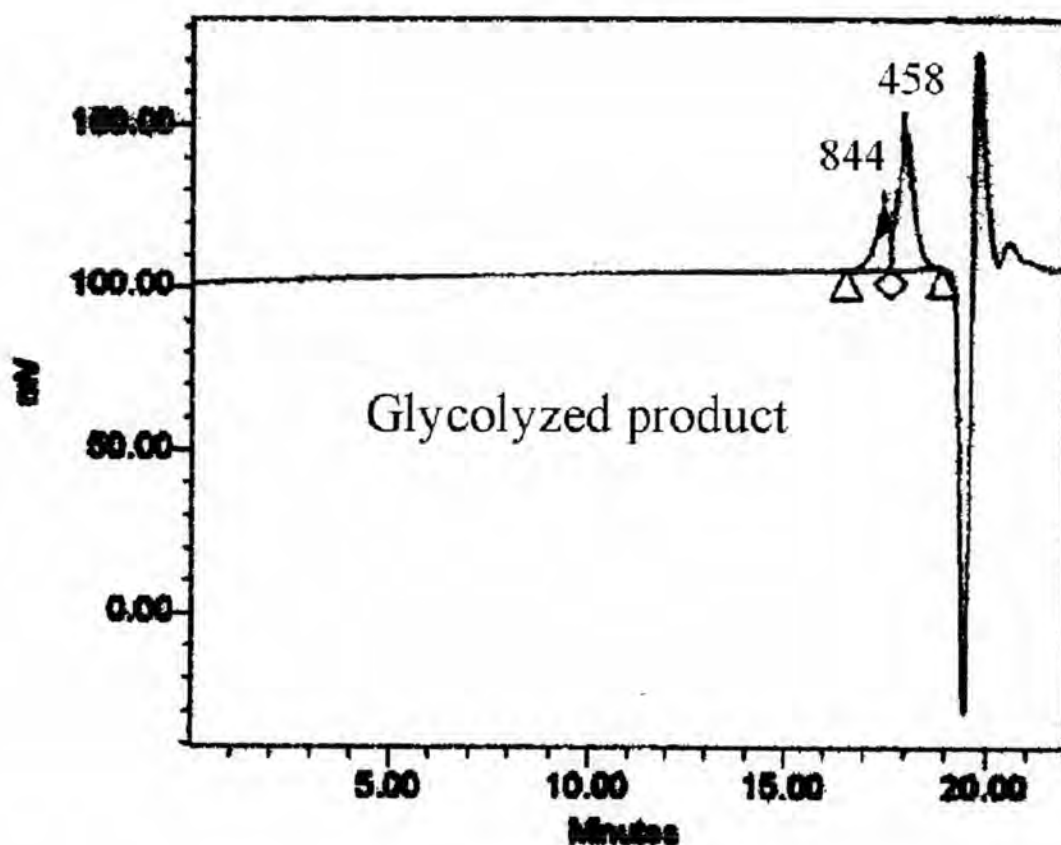
เมื่อนำขวดเพตประเภทขวดบรรจุน้ำดื่มที่ผ่านการบดหยาบมาทำการย่อยสลายด้วยกระบวนการไกลโคลิซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินไป ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างเพตต่อโพรพิลีนไกลคอลเท่ากับ 37.5 : 62.5 โดยมีซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดใส สีเขียวอมฟ้า ดังรูปที่ 4.1 ซึ่งสีดังกล่าวเกิดจากการใส่ brightener ลงในขวดเพตเพื่อให้ขวดมีความใส



รูปที่ 4.1 ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้จากการกระบวนการไกลโคลิซิสขวดเพตที่ใช้แล้ว

4.1.2 การหาน้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอร์ตักส์ด้วยเทคนิค GPC

เมื่อนำไกลโคไลซ์พอร์ตักส์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC เพื่อหาน้ำหนักโมเลกุล ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1 โดยพบว่าไกลโคไลซ์พอร์ตักส์ที่เตรียมได้ประกอบด้วยสาร 2 ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันและมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนอยู่ในช่วง 419-930 ซึ่งจากผลดังกล่าวนี้ แสดงให้เห็นว่าการย่อยสลายพेटที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส จะทำให้ได้สารโมเลกุลที่เล็กลงและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งก็คือไกลโคไลซ์พอร์ตักส์นั่นเอง



รูปที่ 4.2 GPC โคโรมาโตแกรมของไกลโคไลซ์พอร์ตักส์

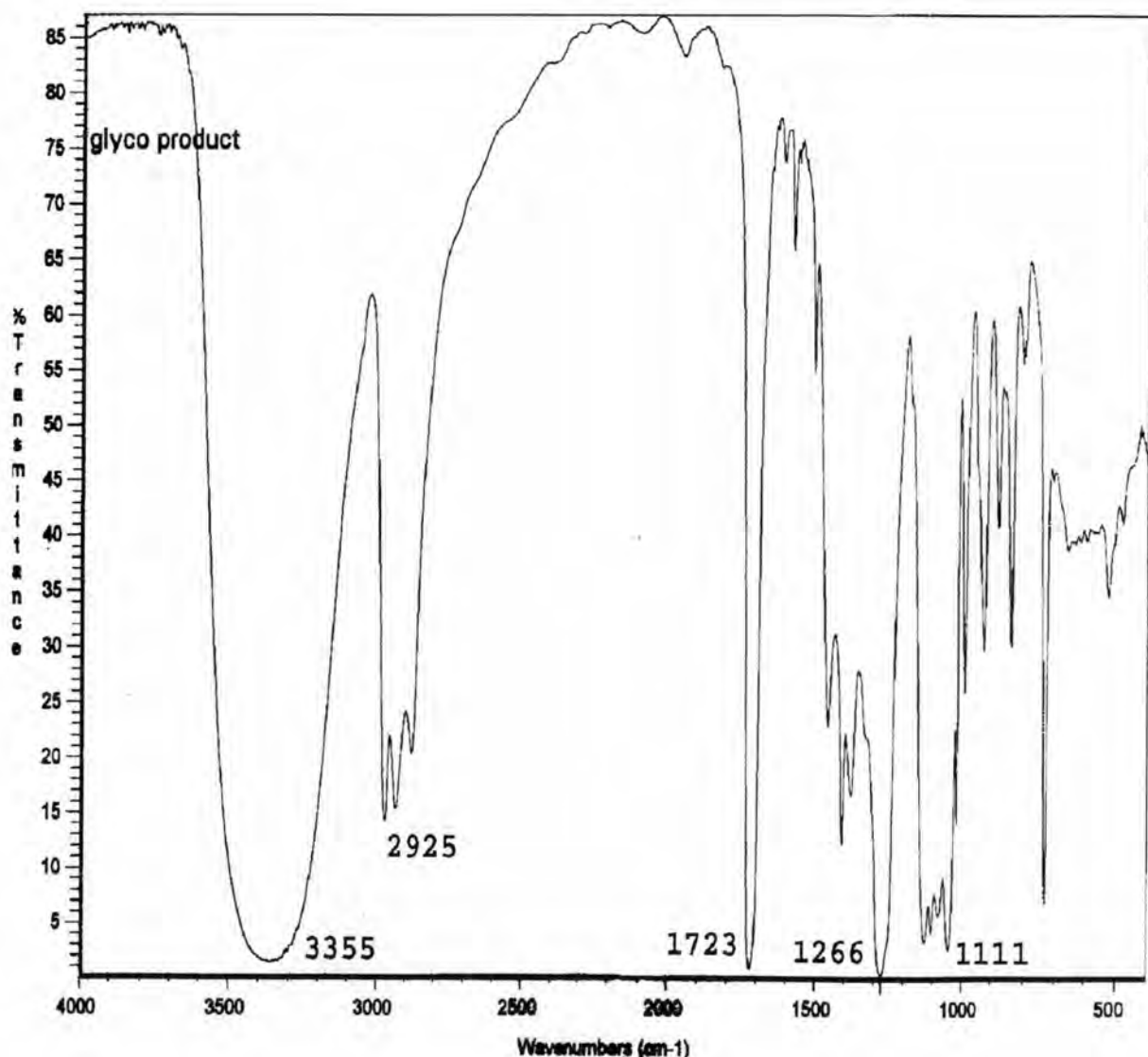
ตารางที่ 4.1 น้ำหนักโมเลกุลของไกลโคไลซ์พอร์ตักส์จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC

สาร	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polydispersity
1	930	950	1.05
2	419	443	1.06

4.1.3 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของไกลโคไลซ์โพรดักส์

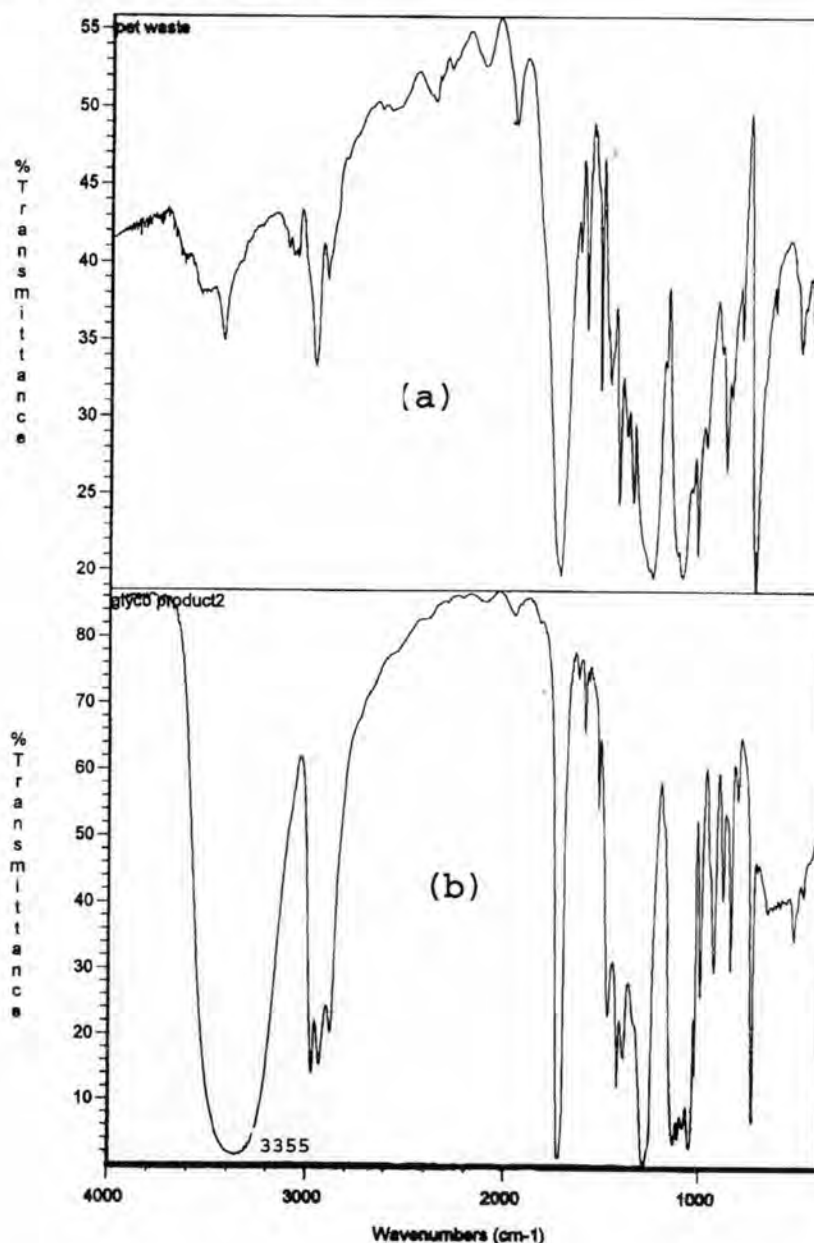
เมื่อนำไกลโคไลซ์โพรดักส์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.3 ซึ่งพบสเปกตรัมที่สำคัญดังนี้

1. พบพีกของหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่ง 3355 cm^{-1}
2. พบ C-H stretching ที่ตำแหน่ง 2925 cm^{-1}
3. พบพีกของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง 1723 cm^{-1}
4. พบ C-O-C stretching ที่ตำแหน่ง 1266 cm^{-1}
5. พบ C-OH stretching ที่ตำแหน่ง 1111 cm^{-1}



รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของไกลโคไลซ์โพรดักส์

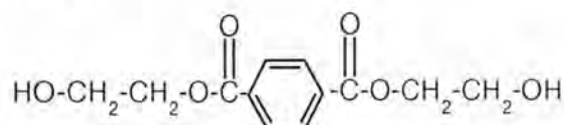
เมื่อเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของไกลโคไลซ์โพรดักส์กับ FT-IR สเปกตรัมของเพตดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่า FT-IR สเปกตรัมทั้งสองมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด โดยสเปกตรัมของไกลโคไลซ์โพรดักส์มีความกว้างของพีกที่ตำแหน่ง 3355 cm^{-1} ซึ่งพีกนี้เป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันแบบไฮดรอกซิล ในขณะที่สเปกตรัมของเพตไม่พบพีกดังกล่าว ซึ่งให้เห็นว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์เป็นส่วนของโมเลกุลของเพตที่ถูกตัดออกเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก โดยมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุล นอกจากนี้แล้วเมื่อนำไกลโคไลซ์โพรดักส์มาทดสอบการละลายในเอทานอล พบว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์สามารถละลายได้ดี เป็นการยืนยันว่าโครงสร้างของไกลโคไลซ์โพรดักส์ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิล



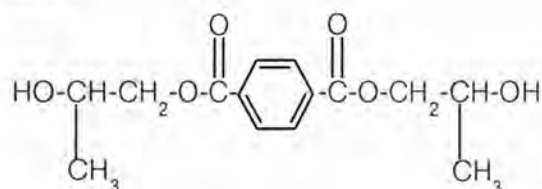
รูปที่ 4.4 FT-IR สเปกตรัม เปรียบเทียบระหว่าง (a) ขวดเพตกับ (b) ไกลโคไลซ์โพรดักส์

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ทำให้ทราบว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่เตรียมได้มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในโครงสร้าง และจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ Vaidya และ Nadkarni [8] และ Ikladiou [12] ซึ่งได้ทำการย่อยสลายเพดด้วยโพรพิลีนไกลคอลและมีซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนอยู่ในช่วง 276-480 และส่วนใหญ่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ของ bis(2-hydroxyethyl)terephthalate;BHET bis(2-hydroxypropyl)terephthalate;BHPT และ α -(2-hydroxyethyl)- α' -(2-hydroxypropyl)terephthalate รวมทั้งไดเมอร์ ไตรเมอร์ และโอลิโกเมอร์ของของผสมดังกล่าวซึ่งมีเอทิลีนไกลคอลหรือโพรพิลีนไกลคอลที่ปลายโมเลกุล ดังตัวอย่างโครงสร้างดังนี้

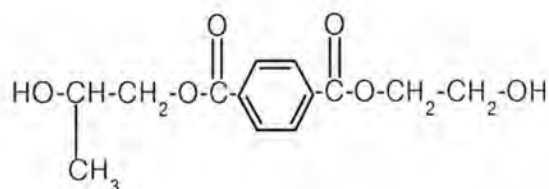
BHET



BHPT



α -(2-hydroxyethyl)- α' -(2-hydroxypropyl)terephthalate



ผลจากการตรวจสอบด้วย GPC และ FT-IR ในข้างต้น และจากงานวิจัยที่ผ่านมาทำให้คาดว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยโอลิโกเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุล จึงมีความเป็นไปได้ในการนำไกลโคไลซ์โพรดักส์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมยูรีเทนออยล์

4.1.4 การหาค่าไฮดรอกซิลของไกลโคไลซ์โพรดักส์

ก่อนนำไกลโคไลซ์โพรดักส์ไปใช้สังเคราะห์ยูรีเทนออยล์จำเป็นต้องหาค่าไฮดรอกซิลเสียก่อน ซึ่งค่าไฮดรอกซิลที่หาได้จะถูกนำไปใช้คำนวณหาปริมาณโทลีนไดไอโซไซยาเนตที่เหมาะสมสำหรับใช้สังเคราะห์ยูรีเทนออยล์

จากการทดสอบหาค่าไฮดรอกซิลของไกลโคไลซ์โพรดักส์ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าไฮดรอกซิลของไกลโคไลซ์โพรดักส์

ครั้งที่	ค่าไฮดรอกซิล (mg KOH / g)
1	552.72
2	549.89
3	547.17
เฉลี่ย	549.93

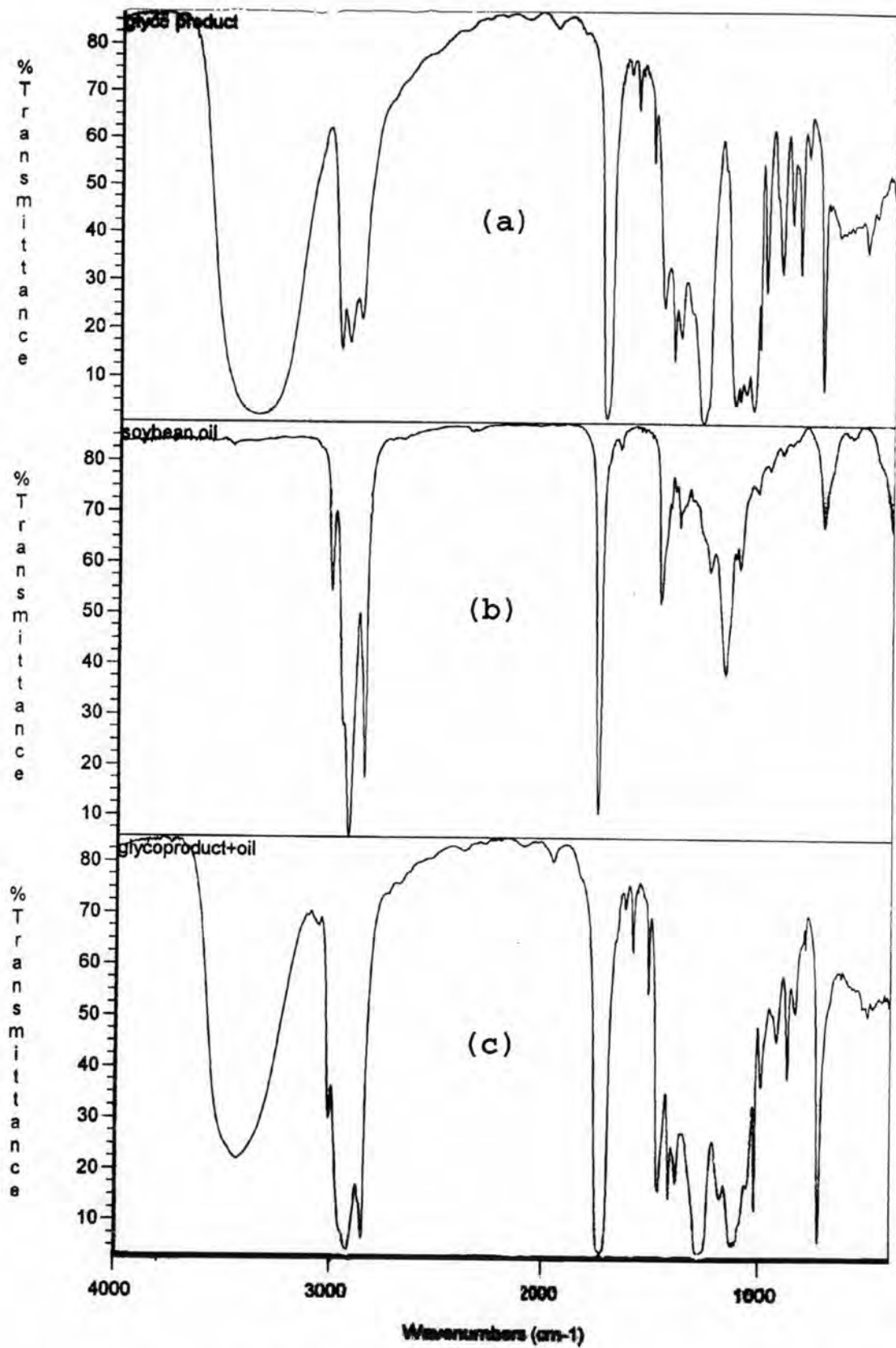
4.2 การสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์

ยูรีเทนออยล์สังเคราะห์ได้จากการนำไกลโคไลซ์โพรตักส์ที่ได้จากการย่อยสลายขวดพลาสติกมาทำปฏิกิริยากับน้ำมันถั่วเหลืองซึ่งเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ โดยมีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์มอนอและไดกลีเซอไรด์ จากนั้นนำมอนอและไดกลีเซอไรด์ไปทำปฏิกิริยากับโทลีนไดไอโซไซยานเตตจะได้อูรีเทนออยล์เป็นผลิตภัณฑ์ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยานเตต (OH : NCO) ต่างๆกัน

4.2.1 การวิเคราะห์มอนอและไดกลีเซอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส

เมื่อนำมอนอและไดกลีเซอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิสระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและไกลโคไลซ์โพรตักส์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy และเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมระหว่าง ไกลโคไลซ์โพรตักส์ มอนอและไดกลีเซอไรด์ และน้ำมันถั่วเหลือง ดังแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่า FT-IR สเปกตรัมของมอนอและไดกลีเซอไรด์แสดงหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่ปรากฏทั้งในไกลโคไลซ์โพรตักส์และน้ำมันถั่วเหลืองเข้าไว้ด้วยกัน ดังนั้นเบื้องต้นจึงพอจะสรุปได้ว่าปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิสระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองกับไกลโคไลซ์โพรตักส์ได้มอนอและไดกลีเซอไรด์เป็นผลิตภัณฑ์

การตรวจสอบเพื่อยืนยันผลิตภัณฑ์ว่าเป็นมอนอและไดกลีเซอไรด์หรือไม่ ทำได้โดยนำผลิตภัณฑ์มาทดสอบการละลายในเอทานอล (สารตัวอย่าง 1 ส่วน ในเอทานอล 2-3 ส่วน) เนื่องจากโดยปกติแล้วน้ำมันไม่ละลายในเอทานอลแต่พบว่าผลิตภัณฑ์สามารถละลายได้ดีแสดงให้เห็นว่าไกลโคไลซ์โพรตักส์ได้เข้าทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์กับน้ำมันถั่วเหลือง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนอและไดกลีเซอไรด์

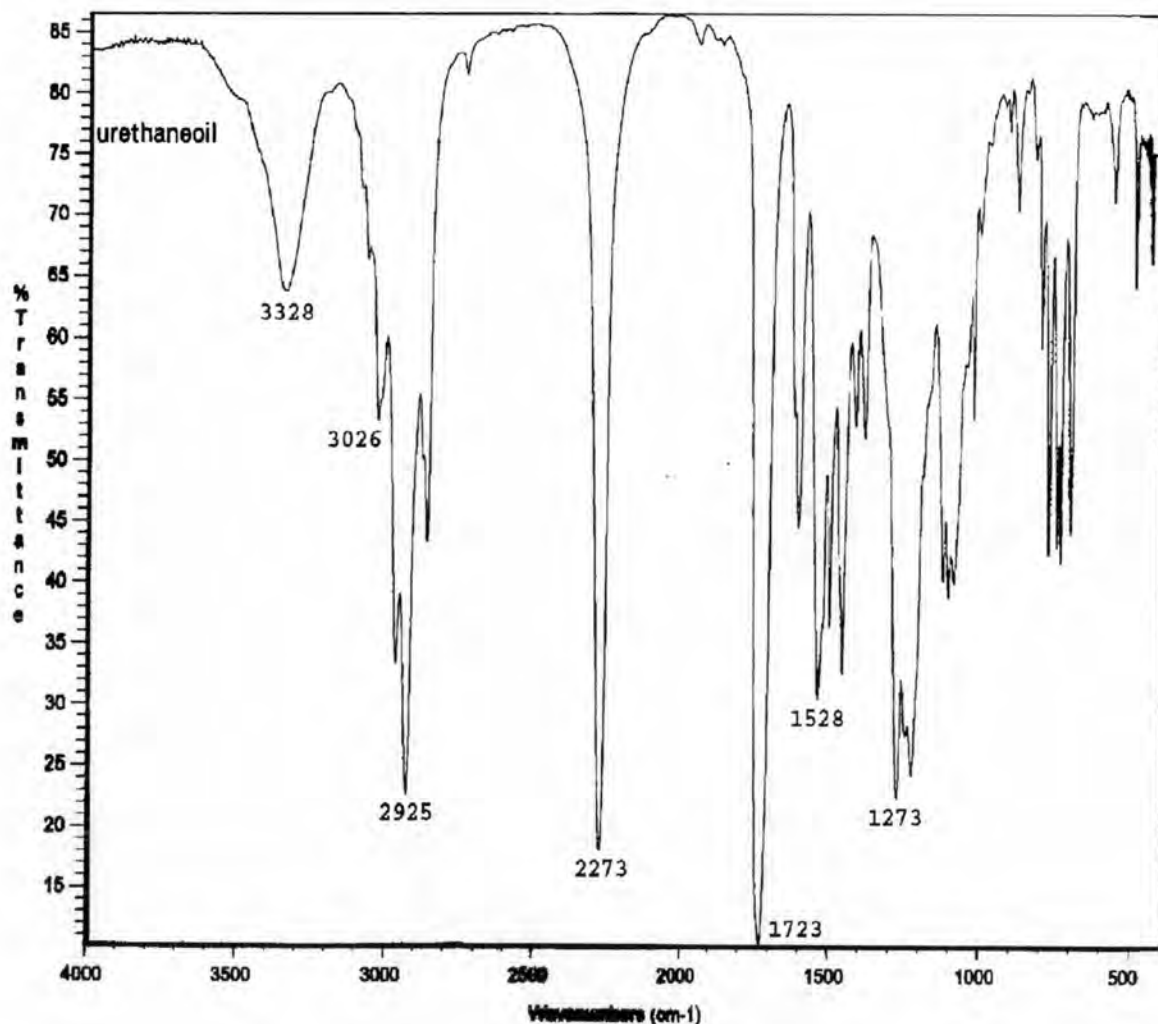


รูปที่ 4.5 FT-IR สเปกตรัมเปรียบเทียบระหว่าง (a) ไกลโคไลไซพอร์ดิกส์ (b) น้ำมันถั่วเหลือง และ (c) ผลิตภัณฑ์มอนอและไดกลีเซอไรด์ที่ได้จากปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส

4.2.2 การวิเคราะห์ยูรีเทนออยล์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy

เมื่อนำผลิตภัณฑ์มอดนอและไดกลีเซอไรด์มาทำปฏิกิริยากับโทลีนไดไอโซไซยาเนตพบว่า หมู่ไฮดรอกซิลจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตของ TDI เกิดพันธะยูรีเทนซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญในยูรีเทนออยล์ และเมื่อนำยูรีเทนออยล์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ดังรูปที่ 4.6 พบสเปกตรัมที่สำคัญดังนี้

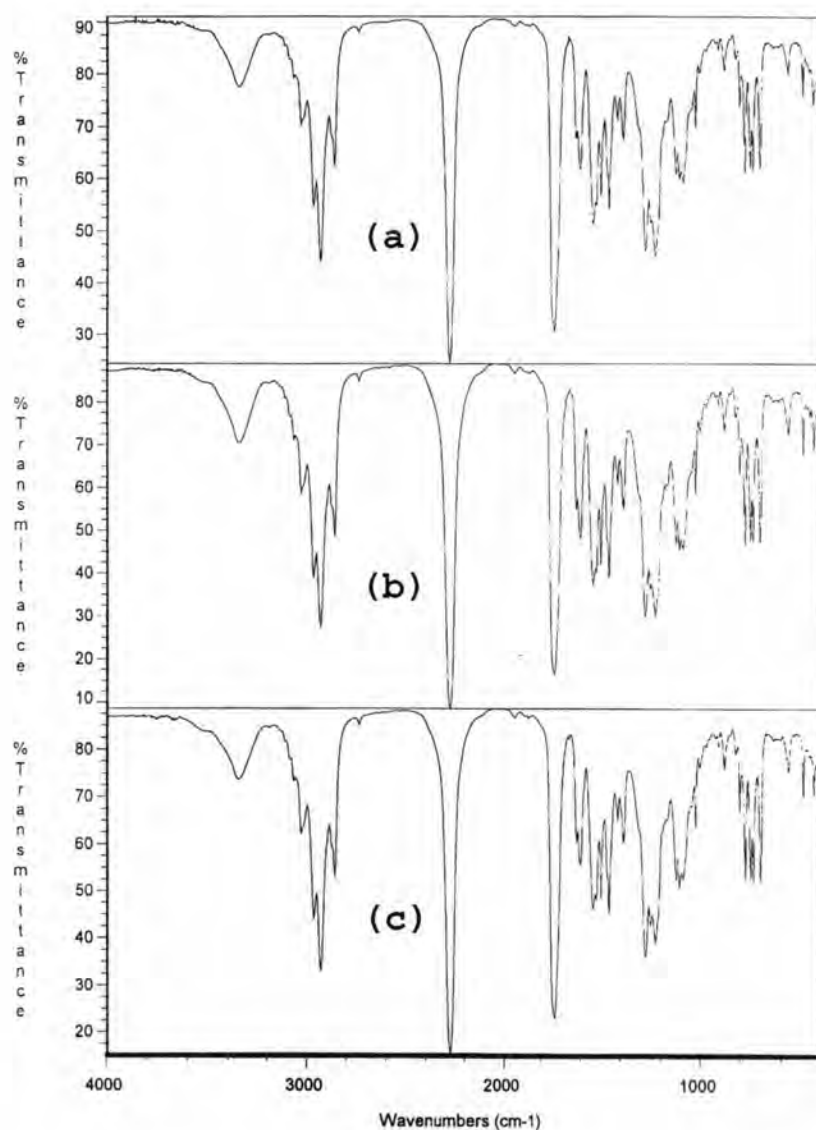
1. พบพีกของหมู่ N-H ที่ตำแหน่ง 3328 cm^{-1}
2. พบพีกของหมู่ไอโซไซยาเนต -NCO ที่ตำแหน่ง 2273 cm^{-1}
3. พบพีกของหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่ง 1723 cm^{-1}
4. พบพีกของหมู่ C-N และ N-H ที่ตำแหน่ง 1528 cm^{-1}
5. พบพีกของ C-O-C stretching ที่ตำแหน่ง 1273 cm^{-1}



รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1

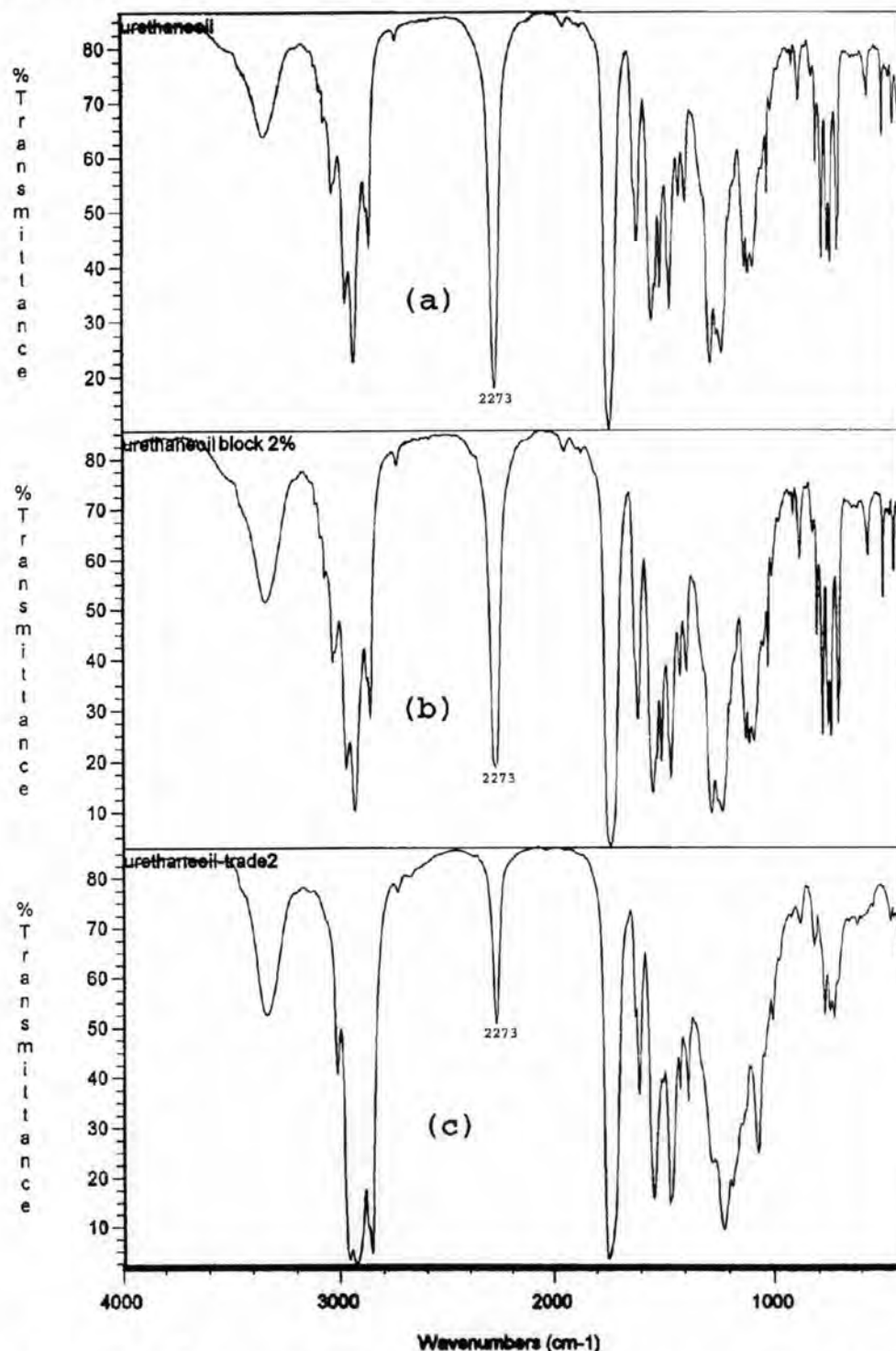
จากสเปกตรัมของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 ในรูปที่ 4.6 จะพบพีคที่ตำแหน่ง 3328 cm^{-1} และ 1528 cm^{-1} ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่ -NH ในพันธะยูรีเทน และพีคที่ตำแหน่ง 1723 cm^{-1} ของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ในเอสเทอร์และยูรีเทน นอกจากนี้ยังพบพีคของหมู่ไอโซไซยานาตที่ตำแหน่ง 2273 cm^{-1} แสดงว่ายังคงมีหมู่ไอโซไซยานาตเหลืออยู่

ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองเพิ่มเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์จาก 2 ชั่วโมงเป็น 3 และ 4 ชั่วโมง เพื่อตรวจสอบการเกิดปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยานาต ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าความหนืดของของผสม และผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR Spectroscopy ไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์เท่ากับ 2 ชั่วโมงนั้นไม่ได้น้อยเกินไป



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

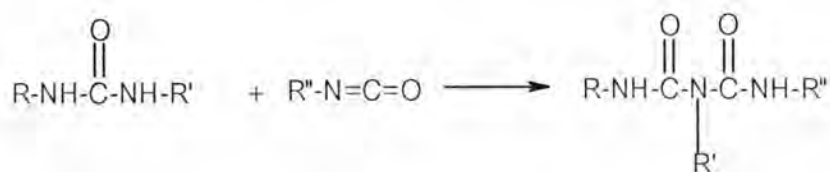
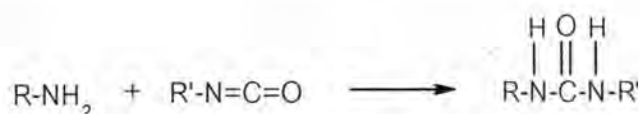
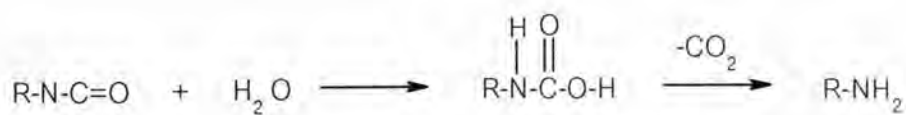
จากนั้นจึงได้ทดลองบดล็อกหมูไอโซไซยานาตที่เหลือด้วยเมทานอลปริมาณ 2 เปอร์เซ็นต์ โดยนำหนักของไกลโคไลซ์โพรตักส์ แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FT- IR Spectroscopy อีกครั้ง และเมื่อนำ FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์แบบบล็อกและไม่บล็อกด้วยเมทานอล เปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ทางการค้า ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.8



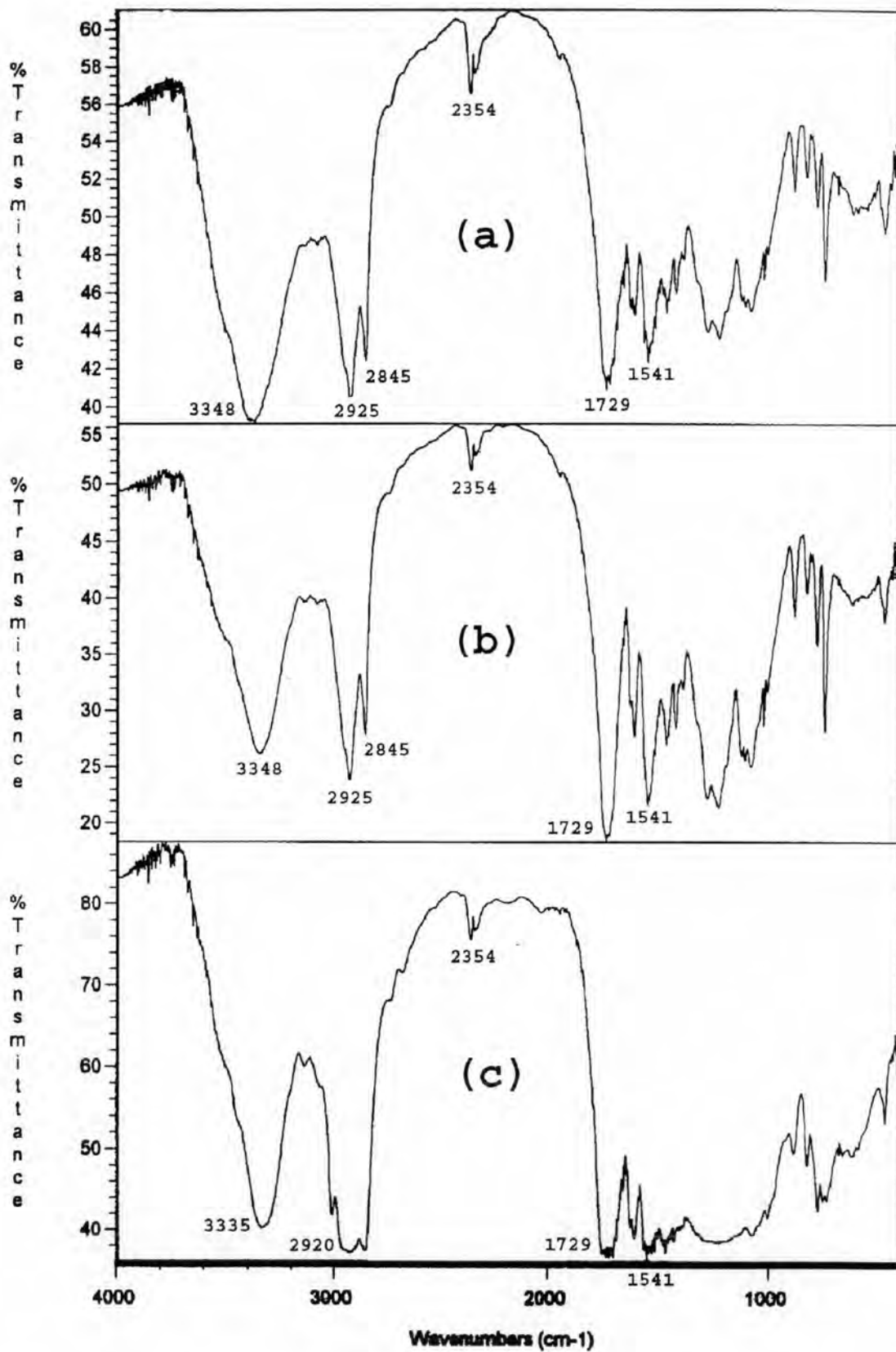
รูปที่ 4.8 การเปรียบเทียบ FT- IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์ (a) สูตร 1:1 (b) สูตร 1:1 b และ (c) ยูรีเทนออยล์ทางการค้า

จากผล FT-IR สเปกตรัมในรูปที่ 4.8 พบว่ายูรีเทนออยล์ที่บดล็อกด้วยเมทานอลจะมีความเข้มของพีคของหมู่ไอโซไซยานาตที่ตำแหน่ง 2273 cm^{-1} ลดลงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับยูรีเทนออยล์ที่ไม่บดล็อกด้วยเมทานอล แสดงว่าเมทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยานาตเล็กน้อยและเมื่อเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ทั้งแบบบดล็อกและไม่บดล็อกจะมีลักษณะของสเปกตรัมเหมือนกันกับยูรีเทนออยล์ทางการค้าคือ ยังมีพีคของหมู่ไอโซไซยานาตเหลืออยู่จะแตกต่างก็ตรงที่ยูรีเทนออยล์ทางการค้าจะมีความเข้มของพีคของหมู่ไอโซไซยานาตที่เหลืออยู่น้อยกว่า

เมื่อนำยูรีเทนออยล์ทั้ง 3 ชนิดข้างต้นไปทำให้เป็นฟิล์มแห้ง แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าไม่ปรากฏพีคของหมู่ไอโซไซยานาตที่ 2273 cm^{-1} อีกต่อไป และพบพีคของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 2354 cm^{-1} แสดงว่าในระหว่างการแห้งตัวหรือการบดตัวของฟิล์มยูรีเทนออยล์ หมู่ไอโซไซยานาตที่เหลืออยู่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับความชื้นในบรรยากาศเกิดการดคาร์บาไมกที่ไม่เสถียรซึ่งจะแตกตัวให้แอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ จากนั้นแอมีนจะเข้าทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่ไอโซไซยานาตอีกหมู่ได้เป็นยูเรียและอาจเกิดปฏิกิริยาต่อไปกับหมู่ไอโซไซยานาตได้ไบยูเรต แสดงได้ดังสมการ



[15,17]



รูปที่ 4.9 การเปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของฟิล์มยูรีเทนออยด์ (a) สูตร 1:1 (b) สูตร 1:1 b และ (c) ยูรีเทนออยด์ทางการค้า

4.2.3 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แต่ละขั้นตอน

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนมาวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์แต่ละขั้นตอนจากการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์สูตร 1:1

ชนิดสาร	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polydispersity
ไกลโคไลซ์โพรดักส์	930	950	1.05
	419	443	1.06
มอนอและได กลีเซอไรต์	862	1152	1.34
ยูรีเทนออยล์ สูตร 1:1	1621	2668	1.65

จากตารางที่ 4.3 ซึ่งให้เห็นว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์ได้เข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันถั่วเหลืองได้ผลิตภัณฑ์มอนอและไดกลีเซอไรต์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และเมื่อนำมอนอและไดกลีเซอไรต์มาทำปฏิกิริยากับ TDI ก็พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้จนทำให้มีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค FT-IR Spectroscopy คือสารต่างๆในระบบสามารถเข้าทำปฏิกิริยาจนทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของหมู่ฟังก์ชัน และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น

4.2.4 การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์

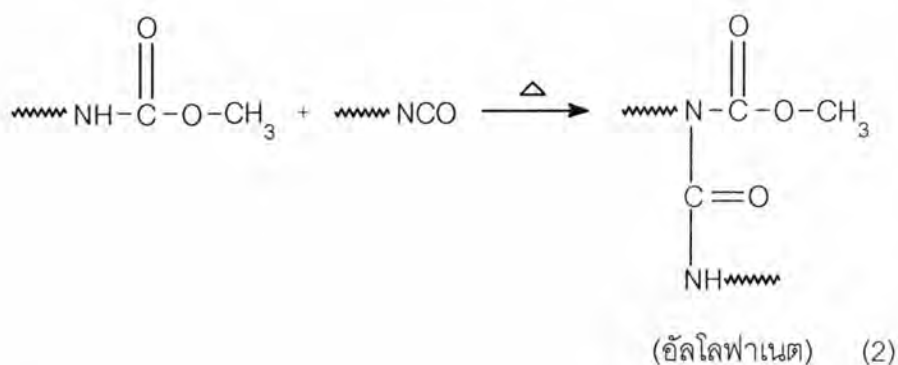
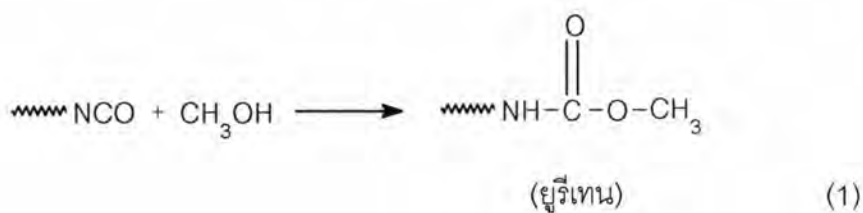
เมื่อนำยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ทุกสูตรไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค GPC ได้ผลดังแสดงใน ตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 น้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์

สูตร (OH:NCO)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polydispersity
1:1	1621	2668	1.65
1:0.9	2033	4668	2.30
1:0.8	2303	6107	2.65
1:0.7	2459	8364	3.40
1:1 b	1648	2757	1.67
1:0.9 b	2059	5581	2.71
1:0.8 b	2125	6709	3.16
1:0.7 b	2669	9564	3.58
ทางการค้า	48281	126411	2.62
	2882	4346	1.51

จากผลการทดลอง พบว่า เมื่ออัตราส่วนของหมู่ไอโซไซยาเนตเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์จะลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิล กล่าวคือในกรณีที่มีปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตสูง หมู่ไอโซไซยาเนตจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของมอนอและไดกลีเซอไรด์ที่ละลายในน้ำในเวลาเดียวกันอย่างรวดเร็วทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ขณะที่เมื่อหมู่ไอโซไซยาเนตมีปริมาณลดลง การเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิลอาจเกิดอย่างต่อเนื่อง ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ขึ้น น้ำหนักโมเลกุลจึงเพิ่มขึ้น

สำหรับยูรีเทนออยล์สูตรที่บดล็อกด้วยเมทานอลพบว่า มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ายูรีเทนออยล์สูตรที่ไม่บดล็อกด้วยเมทานอล ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลจากการที่เมทานอลเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต เกิดพันธะยูรีเทน เสมือนเป็นการเพิ่มขนาดโมเลกุล ทำให้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถแสดงได้ดังสมการ (1) และอาจเป็นไปได้ที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปกับหมู่ไอโซไซยาเนตอีกหมู่ ไดอัลโลฟาเนต [27-29] ดังสมการ (2)



เมื่อเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ทางการค้า พบว่า ยูรีเทนออยล์ทางการค้าประกอบด้วยสาร 2 ชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันและมีค่าที่สูงกว่ายูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งคาดว่า เป็นผลจากสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมยูรีเทนออยล์แตกต่างกัน

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อระยะเวลาการเก็บนานขึ้นจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะมาจากการเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงของยูรีเทนออยล์ ทำให้ได้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.5

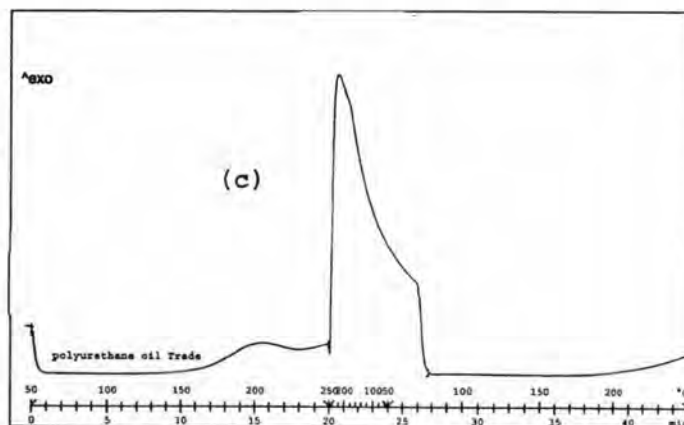
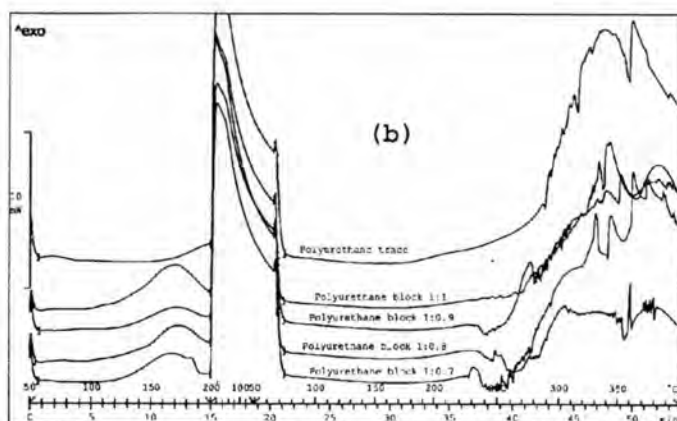
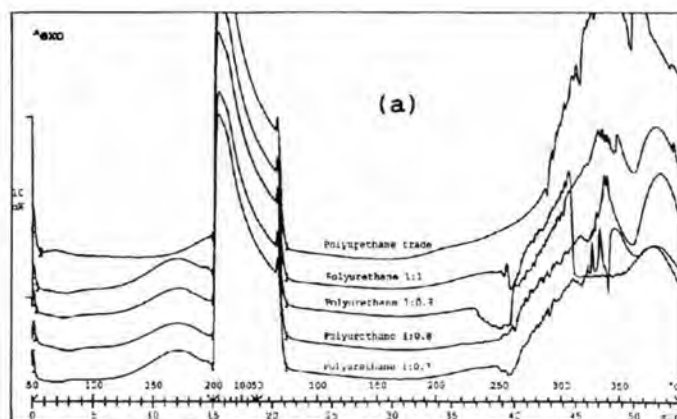
ตารางที่ 4.5 น้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์สูตร 1:1 ในระยะเวลาการเก็บที่ต่างกัน

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polydispersity
ครั้งที่ 1	1621	2668	1.65
ครั้งที่ 2	1879	4469	2.38

หมายเหตุ การทดสอบครั้งที่ 2 ใช้ระยะเวลาห่างจากครั้งที่ 1 เท่ากับ 30 วัน

4.2.5 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่แห้งแล้วด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่แห้งแล้วไปวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.10 และตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.10 เทอร์โมแกรมการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC

(a) ฟิล์มยูรีเทนออยล์สูตรที่ไม่บดลิกด้วยเมทานอล (b) ฟิล์มยูรีเทนออยล์สูตรบดลิกด้วยเมทานอล และ (c) ฟิล์มยูรีเทนออยล์ทางการค้า

ตารางที่ 4.6 สมบัติทางความร้อนของฟิล์มยูรีเทนออยล์ด้วยเทคนิค DSC

สูตร (OH:NCO)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Onset temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Exothermic peak ($^{\circ}\text{C}$)
1:1	-	-	131	166
1:0.9	-	-	131	169
1:0.8	-	-	128	165
1:0.7	-	-	131	167
1:1 b	-	-	132	167
1:0.9 b	-	-	132	168
1:0.8 b	-	-	143	170
1:0.7 b	-	-	128	166
ทางการค้า	-	-	171	201

จากผลการทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC ของฟิล์มแห้งของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ทุกสูตรพบว่าไม่ปรากฏลักษณะเฉพาะทางความร้อนที่แสดงอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature; T_g) และอุณหภูมิการหลอมเหลว (melting temperature; T_m) แสดงให้เห็นถึงการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นระหว่างการแห้งของฟิล์มยูรีเทนออยล์ นอกจากนี้ยังพบพีกแสดงปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic peak) ที่อุณหภูมิประมาณ 165-170 $^{\circ}\text{C}$ ซึ่งคาดว่า เป็นพีกแสดงอุณหภูมิการบ่มหรือการเชื่อมโยง (curing temperature) จากปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันที่มีอยู่ในระบบ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์เกิดการบ่มอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 165-170 $^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนกับฟิล์มอีกครั้งจากอุณหภูมิ 50-400 $^{\circ}\text{C}$ ไม่พบพีกแสดงปฏิกิริยาคายความร้อนอีก และเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 200 $^{\circ}\text{C}$ พบว่าฟิล์มเริ่มเกิดการสลายตัว

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มยูรีเทนออยล์ทางการค้าพบว่า ผล DSC ที่ได้มีลักษณะเดียวกันคือไม่พบ T_g และ T_m พบแต่พีกที่แสดงปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า (201 $^{\circ}\text{C}$) และฟิล์มเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าเช่นกัน (ดังเทอร์โมแกรม (a)) ซึ่งคาดว่า เป็นผลจากการที่ ยูรีเทนออยล์ทางการค้ามีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่ายูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้นั่นเอง

4.3 การทดสอบสมบัติของยูรีเทนออยล์

4.3.1 การทดสอบสมบัติในสถานะของเหลว

ยูรีเทนออยล์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทุกสูตรมีลักษณะเป็นของเหลวหนืด สีเหลืองอ่อน และเมื่อนำมาทดสอบสมบัติด้านความหนืด ค่าของกรด สี และปริมาณร้อยละของสารที่ระเหยไม่ได้ (% Nonvolatile content ;%NV) ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.7 โดยพบว่า สีของยูรีเทนออยล์อยู่ในช่วง 3- ถึง 4 ค่าของกรดอยู่ในช่วง 1-3 และปริมาณร้อยละของสารที่ระเหยไม่ได้ (%NV) อยู่ในช่วง 49.49 - 53.05 %

ตารางที่ 4.7 สมบัติของยูรีเทนออยล์ในสถานะของเหลว

สูตร (OH:NCO)	สี* (การ์ดเนอร์)	ความหนืด (สโตกส์)	% NV	ค่าของกรด
1:1	4	A = 0.50	49.49	3
1:0.9	3+	O = 3.70	51.34	2
1:0.8	3+	S = 5.0	52.23	2
1:0.7	3.5	U = 6.27	52.86	2
1:1 b	3.5	B = 0.65	50.88	2
1:0.9 b	3.5	R = 4.70	51.43	2
1:0.8 b	3-	T = 5.50	53.05	1
1:0.7 b	3-	V = 8.84	52.90	2

* ลำดับความเข้มของสีจากอ่อนไปเข้ม 3- 3 3.5 3+ 4- และ 4

นอกจากนี้เมื่ออัตราส่วนของหมู่ไอโซไซยาเนตลดลง พบว่าความหนืดของยูรีเทนออยล์จะสูงขึ้น และสูตรที่บดด้วยเมทานอลจะมีความหนืดมากกว่าสูตรที่ไม่บดด้วยเมทานอล ซึ่งสามารถอธิบายได้จากขนาดและน้ำหนักโมเลกุลของยูรีเทนออยล์ที่มีผลต่อความหนืด กล่าวคือเมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น มีผลทำให้ความหนืดมากขึ้น (ดูตารางที่ 4.4)

เมื่อนำยูรีเทนออยล์มาทดสอบความสามารถในการละลายในตัวทำละลายต่างๆ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.8 โดยพบว่า ยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ทั้งทุกสูตรสามารถละลายได้ดีในไซลีนและบิวทิลอะซีเตต แต่ไม่ละลายในไวท์สปิริตกับนอร์มัลบิวทานอล ซึ่งเป็นผลมาจากยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างโมเลกุลประกอบด้วยหมู่อะโรมาติกอยู่มาก (จากไกลโคไลซ์โพรดิกส์และ TDI) และมีความเป็นขั้วปานกลาง ทำให้สามารถละลายได้ดีในไซลีนซึ่งเป็นตัวทำละลายอะโรมาติก และบิวทิลอะซีเตตที่มีขั้วปานกลาง (มีค่าพารามิเตอร์การละลายอยู่ในตัวทำละลายกลุ่มที่มีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนปานกลาง, $\delta_m = 8.5$) แต่ไม่สามารถละลายได้ในไวท์สปิริตซึ่งเป็นตัวทำละลายอะลิฟาติก และนอร์มัลบิวทานอลที่มีขั้วสูง (มีค่าพารามิเตอร์การละลายอยู่ในตัวทำละลายกลุ่มที่มีความสามารถในการเกิดพันธะไฮโดรเจนสูง, $\delta_s = 11.4$)

ตารางที่ 4.8 ความสามารถในการละลายในตัวทำละลายของยูรีเทนออยล์

สูตร (OH:NCO)	ไวท์สปิริต	ไซลีน	บิวทิลอะซีเตต	นอร์มัล บิวทานอล
1:1	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.9	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.8	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.7	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:1 b	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.9 b	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.8 b	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย
1:0.7 b	ไม่ละลาย	ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย

4.3.2. การทดสอบระยะเวลาการแห้งตัว

เมื่อนำยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบหาระยะเวลาการแห้งตัว โดยใช้ความหนาเมื่อฟิล์มเปียก 60 ไมโครเมตร ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.9 โดยพบว่าเมื่ออัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตลดลง ยูรีเทนออยล์จะแห้งเป็นฟิล์มได้เร็วขึ้น นั่นคือ ระยะเวลาการแห้งตัวน้อยลง ซึ่งอธิบายได้ว่าน่าจะเป็นผลมาจากสาเหตุ 2 ประการคือ

- ยูรีเทนออยล์สูตรที่มีอัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตต่ำกว่า มีปริมาณของสารที่ระเหยไม่ได้สูงกว่า (ดูตารางที่ 4.7) นั่นคือจะมีปริมาณของสารที่ระเหยได้ หรือตัวทำละลายน้อยกว่า ดังนั้นจึงใช้เวลาน้อยกว่าในการทำให้ตัวทำละลายทั้งหมดระเหยออกไปจากฟิล์ม

- การแห้งเป็นฟิล์มของยูรีเทนออยล์เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันที่มีอยู่ รวมทั้งปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตที่เหลืออยู่กับความชื้นในบรรยากาศ สำหรับยูรีเทนออยล์สูตรที่มีอัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตต่ำ มีปริมาณของหมู่ไอโซไซยาเนตและน้ำมันน้อยกว่าสูตรที่มีอัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตสูง (ดูตารางที่ 3.1) ดังนั้นเวลาที่ต้องใช้ในการทำให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็นฟิล์มแห้งจึงน้อยกว่า

นอกจากนี้เมื่อใส่เมทานอลลงไปในยูรีเทนออยล์ พบว่าแห้งเป็นฟิล์มได้เร็วขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่าน่าจะเป็นผลมาจากปริมาณของหมู่ไอโซไซยาเนตในยูรีเทนออยล์ลดลง หลังเติมเมทานอลทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตและความชื้นในบรรยากาศลดลง ดังนั้นเวลาที่ต้องใช้ในการทำให้ฟิล์มแห้งจึงน้อยกว่า

ตารางที่ 4.9 ระยะเวลาการแห้งตัวของฟิล์มยูรีเทนออยล์ (ชั่วโมง:นาที)

สูตร (OH:NCO)	แห้งแตะได้ (touch dry)	แห้งแตะไม่ติด (tack-free dry)	แห้งแข็ง (hard dry)
1:1	1:47	3:48	7:07
1:0.9	0:13	0:48	4:37
1:0.8	0:11	0:36	2:00
1:0.7	0:10	0:31	1:50
1:1 b	1:18	3:18	5:08
1:0.9 b	0:10	0:24	1:44
1:0.8 b	0:09	0:18	1:38
1:0.7 b	0:07	0:13	1:35

4.3.3 การทดสอบสมบัติของฟิล์มยูรีเทนออยล์

4.3.3.1 สมบัติเชิงกล

เมื่อนำยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้มาปาดเคลือบลงแผ่นทดสอบตามที่มาตรฐานกำหนดด้วยแอปพลิเคเตอร์ (applicator) ซึ่งในการทดลองได้กำหนดความหนาของฟิล์มเปียกเท่ากับ 120 ไมโครเมตร จากนั้นทิ้งไว้จนฟิล์มแห้ง แล้วนำไปทดสอบสมบัติเชิงกล ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 สมบัติเชิงกลของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์

สูตร (OH:NCO)	ความแข็ง (กรัม)	ความอ่อนตัว (\varnothing , mm)	ความยืดหยุ่น	ความต้านทาน การสึกหรอ (รอบ)
1:1	200	20	5B	50
1:0.9	200	20	5B	40
1:0.8	100	20	4B	40
1:0.7	100	20	3B	45
1:1 b	100	20	4B	49
1:0.9 b	100	20	4B	50
1:0.8 b	100	20	4B	52
1:0.7 b	100	20	4B	50

ผลการทดสอบความแข็งโดยวิธีการขีดขีด (scratch test) พบว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์เกือบทุกสูตรมีความแข็งเท่ากัน ยกเว้นสูตรที่มีอัตราส่วนของหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตสูง (สูตร 1:1 และ 1:0.9) มีความแข็งเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการปฏิกิริยาการเชื่อมโยงที่เพิ่มขึ้นจากหมู่ไอโซไซยาเนตที่เหลือระหว่างการแห้งตัวของฟิล์มยูรีเทนออยล์

สำหรับความอ่อนตัวของฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่วัดได้จากการนำแผ่นทดสอบไปตัดโค้งรอบแกนรูปกรวยพบว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์ทุกสูตรมีความอ่อนตัวต่ำ ซึ่งเป็นผลมาจากลักษณะโครงสร้างโมเลกุลของยูรีเทนออยล์ที่ประกอบด้วยวงอะโรมาติกจำนวนมาก ทำให้โมเลกุลมีความแข็งเกร็ง (rigidity) ดังนั้นจึงมีความอ่อนตัวน้อย

จากผลการทดสอบความต้านทานของฟิล์มยูรีเทนออยล์ พบว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์มีความต้านทานกับพื้นผิววัสดุดี เนื่องจากหมู่ยูรีเทนในโครงสร้างสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับพื้นผิววัสดุ ทำให้ยึดติดกับพื้นผิวได้ดี นอกจากนี้ในสูตรที่ใช้อัตราส่วนที่มีหมู่ไอโซไซยาเนตสูงและไม่บดล็อกด้วยเมทานอล (สูตร 1:1 และ 1:0.9) พบว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์มีความต้านทานดีขึ้น ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากการเกิดพันธะยูเรียหรือไบยูเรตจากปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยาเนตระหว่างการแห้งตัวของฟิล์ม ทำให้หมู่ -NH- และ C=O เพิ่มขึ้น การเกิดพันธะไฮโดรเจนจึงมากขึ้น ทำให้ความต้านทานกับพื้นผิววัสดุสูงขึ้นด้วย

ผลการทดสอบความต้านทานการสึกหรอของฟิล์มยูรีเทนออยล์ พบว่า ฟิล์มยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ทุกสูตรมีความต้านทานการสึกหรอต่ำ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากฟิล์มยูรีเทนออยล์มีความยืดหยุ่นน้อยนั่นเอง

4.3.3.2 การทดสอบความทนน้ำ ความทนกรดและด่าง

เมื่อนำฟิล์มยูรีเทนออยล์ไปทดสอบความทนน้ำ -ความทนต่อกรดและด่าง โดยวิธีจุ่มน้ำหรือกรดและด่างภายในช่วงระยะเวลาที่กำหนด แล้วตรวจสอบสภาพฟิล์มเพื่อดูข้อบกพร่องที่เกิดขึ้น ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 สมบัติความทนน้ำ ความทนกรดและต่างของยูรีเทนออยล์

สูตร	ความทนน้ำ ¹	ความทนกรด ²	ความทนต่าง ³ (นาที)
1:1	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	30
1:0.9	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	30
1:0.8	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	35
1:0.7	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	25
1:1 b	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	30
1:0.9 b	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	30
1:0.8 b	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	25
1:0.7 b	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	25

- หมายเหตุ**
- (1) ทดสอบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 - (2) ทดสอบที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง กรดที่ใช้คือ 5% H₂ SO₄
 - (3) ต่างที่ใช้คือ 5% NaOH เวลาที่ระบุคือ ช่วงระยะเวลาที่ฟิล์มเริ่มเกิดการพอง (blistering) หลังจุ่มในต่าง

เมื่อพิจารณาผลจากตารางที่ 4.11 พบว่า ฟิล์มยูรีเทนออยล์ทุกสูตรไม่เปลี่ยนแปลงหลังทดสอบความทนน้ำและความทนกรด แสดงว่าฟิล์มมีความทนน้ำและทนกรดดีเยี่ยม ซึ่งเป็นผลมาจากพันธะยูรีเทนเกิดไฮโดรลิซิสได้ยาก แต่เมื่อนำยูรีเทนออยล์ไปทดสอบความทนต่อต่าง พบว่าฟิล์มยูรีเทนออยล์มีความทนต่อต่างพอใช้ เนื่องจากโมเลกุลของยูรีเทนออยล์ประกอบด้วยหมู่เอสเทอร์ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับต่างได้

จากผลการทดสอบสมบัติของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า ยูรีเทนออยล์ทุกสูตรมีสมบัติใกล้เคียงกัน ในที่นี้ได้เลือกสูตรที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลต่อหมู่ไอโซไซยาเนตเท่ากับ 1:0.9 และ 1:0.9 b มาพิจารณาเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ทางการค้า

4.3.4 การเปรียบเทียบสมบัติของยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้กับยูรีเทนออยล์ทางการค้า

เมื่อนำยูรีเทนออยล์ทางการค้ามาทดสอบสมบัติต่างๆและเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้สูตร 1:0.9 และ สูตร 1:0.9 b สามารถสรุปผลได้ดังแสดงในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 สมบัติของยูรีเทนออยล์ทางการค้าเปรียบเทียบกับยูรีเทนออยล์สูตร 1:0.9 และ 1:0.9 b

สมบัติในสถานะของเหลว	ทางการค้า	สูตร 1:0.9	สูตร 1:0.9 b
สี (การ์ดเนอร์)	4	3+	3.5
ความหนืด (หน่วย สโตกส์)	$Z-Z_3 = 22.7-46.3$	$O = 3.70$	$R = 4.70$
ปริมาณร้อยละของสารที่ระเหยไม่ได้	59.0-61.0	51.34	51.43
ค่าของกรด	1.00	2	2
ความสามารถในการละลาย			
- ไวท์สปิริต	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
- ไชลีน	ละลาย	ละลาย	ละลาย
- บิวทิลอะซีเตต	ละลาย	ละลาย	ละลาย
- นอร์มัลบิวทานอล	การละลายจำกัด	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
ระยะเวลาการแห้งตัว (ชั่วโมง:นาที)			
- แห้งแตะได้ (touch dry)	0:06	0:13	0:10
- แห้งแตะไม่ติด (tack-free dry)	0:13	0:48	0:24
- แห้งแข็ง (hard dry)	1:08	4:37	1:44
สมบัติในสถานะฟิล์มแห้ง			
ความแข็ง (การขีดขีด ; หน่วย กรัม)	100	200	100
ความอ่อนตัว (Δ , mm)	3	20	20
ความติดแน่น (cross-cut tape test)	5B	5B	4B
ความต้านทานการสึกหรอ (รอบ)	147	40	50
ความทนน้ำ (RT X 24 hr.)	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม
ความทนกรด 5% H_2SO_4 (RTX24 hr)	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม	ดีเยี่ยม
ความทนด่าง 5% NaOH (RT)	30 นาที	30 นาที	30 นาที

เมื่อพิจารณาสมบัติในสถานะของเหลว พบว่ายูรีเทนออยล์ที่สังเคราะห์ได้มีสีอ่อนกว่าเล็กน้อย และมีความหนืดและปริมาณร้อยละของสารที่ระเหยไม่ได้น้อยกว่า เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่านั่นเอง และผลจากการทดสอบความสามารถในการละลายในตัวทำละลายต่างๆแสดงให้เห็นว่า ยูรีเทนออยล์ทางการค้ามีโครงสร้างที่ประกอบด้วยส่วนอะลิฟาติกและอะโรมาติกรวมกัน ทำให้สามารถละลายในตัวทำละลายที่เป็นตัวทำละลายอะลิฟาติก และตัวทำละลายอะโรมาติก ขณะที่ยูรีเทนออยล์ที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นอะโรมาติกจึงสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอะโรมาติก แต่ไม่ละลายในตัวทำละลายอะลิฟาติก

เมื่อพิจารณาสมบัติในสถานะฟิล์มแห้ง พบว่า ยูรีเทนออยล์ทางการค้ามีความอ่อนตัวสูงกว่า และความต้านทานการสึกหรอดีกว่ายูรีเทนออยล์ที่เตรียมได้ ส่วนความติดแน่น และความแข็งให้ผลใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ผลของการทดสอบความทนน้ำ ทนกรดและด่างให้ผลไม่ต่างกัน

จากผลดังกล่าวในข้างต้นนี้ จึงเป็นไปได้ที่จะนำไกลโคไลซ์โพรตักส์มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ยูรีเทนออยล์ แต่ต้องทำการปรับปรุงสมบัติบางอย่างที่ยังด้อยอยู่ให้ดีขึ้น