

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิจารณ์ผลการทดลอง

ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (Hydroxyl Liquid Natural Rubber, HLNR)

ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลสามารถเตรียมได้อย่างต่อเนื่องในสภาวะน้ำยาง โดยนำน้ำยางธรรมชาติมาทำปฏิกิริยาออกซิเดชันร่วมกับกรดเปอร์ฟอร์มิก ที่อุณหภูมิ 60°C ตามเวลาที่กำหนด เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาได้เป็นยางธรรมชาติออกซิไดซ์ ทำการลดอุณหภูมิลงจนเข้าสู่อุณหภูมิห้อง ทำการลดน้ำหนักโมเลกุลด้วยกรดเพอร์ไออิกที่อุณหภูมิห้อง ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวออกซิไดซ์ จากนั้นทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 65°C ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เปลี่ยนยางธรรมชาติเหลวออกซิไดซ์ให้เป็นยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ตามลำดับ

1. การพิสูจน์เอกลักษณ์ของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR)

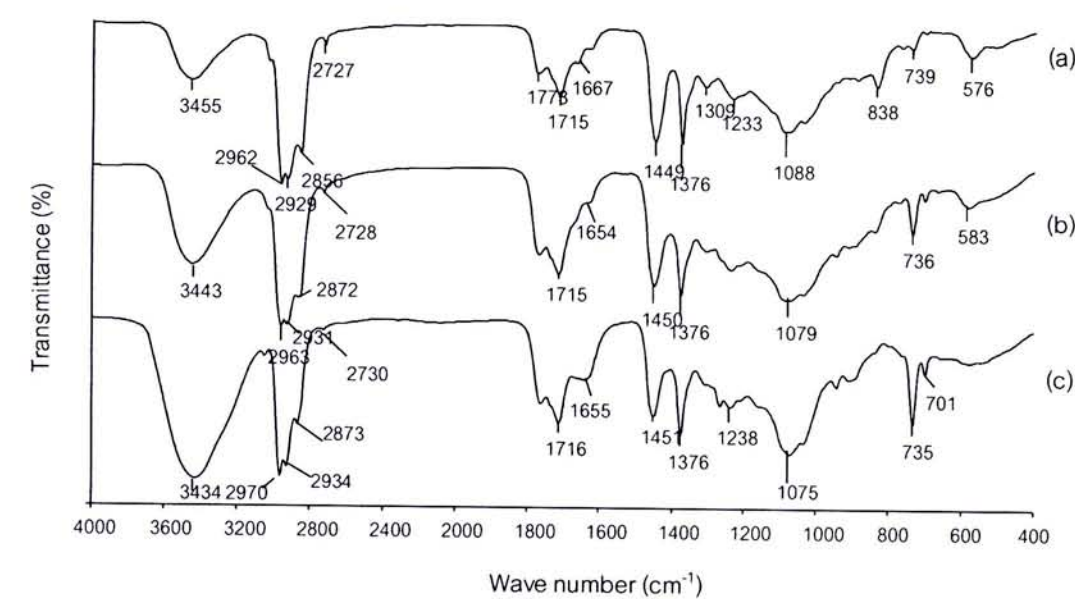
ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ได้จากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติเหลวออกซิไดซ์ (LENR) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้เป็นยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล โดยในงานวิจัยนี้ต้องการเตรียม HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างกัน 3 ชนิด คือ 35%, 50% และ 80% OH ได้เป็น HLNR 35, HLNR 50 และ HLNR 80 ตามลำดับ จากผลการวัดค่า Intrinsic viscosity ($[\eta]$) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด ($\bar{M}_v$) ของ HLNR ทั้ง 3 ชนิด พบว่าค่า $[\eta]$ ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรนมีค่าลดลงตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าเท่ากับ 3.89, 3.75 และ 3.59 g/mol ตามลำดับ และเมื่อทำการวัดค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด ($\bar{M}_v$) ในตัวทำละลายโทลูอีน พบว่า HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35% และ 50% OH มีค่า $\bar{M}_v$ เท่ากับ 19,400 และ 19,200 g/dl ตามลำดับ ในขณะที่ HLNR 80 ไม่สามารถละลายในสารละลายโทลูอีนได้ (ตาราง 6)

ภาพ 14 แสดง IR สเปกตรัมของ HLNR ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% พบการปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่เพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นที่ตำแหน่ง $3434\text{--}3455\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิล (OH stretching) นอกจากนี้ยังพบการปรากฏสัญญาณการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง $1715\text{--}1716\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นสัญญาณของ $\text{C}=\text{O}$ stretching ของหมู่กรดคาร์บอกซิลิก โดยสัญญาณที่เกิดขึ้นยืนยันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางธรรมชาติเหลวออกซิไดซ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [18] ผลการวิเคราะห์สัญญาณตำแหน่งอื่นด้วย FT-IR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 7

ตาราง 6 ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ค่า Intrinsic viscosity ($[\eta]$) และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด ($\bar{M}_v$) ของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR)

Sample	ปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล ^a (%)	$[\eta]^b$ (dl g ⁻¹)	$\bar{M}_v^c$ (g/mol)
HLNR 35	35	3.89	19,400
HLNR 50	50	3.75	19,200
HLNR 80	80	3.59	-

- หมายเหตุ
- ^a วิเคราะห์โดยเทคนิค ¹H NMR สเปกโทรสโกปี
 - ^b วิเคราะห์โดยเทคนิค Viscometry ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน ที่อุณหภูมิ 30°C
 - ^c วิเคราะห์โดยเทคนิค Viscometry ในตัวทำละลายโทลูอีน ที่อุณหภูมิ 30°C

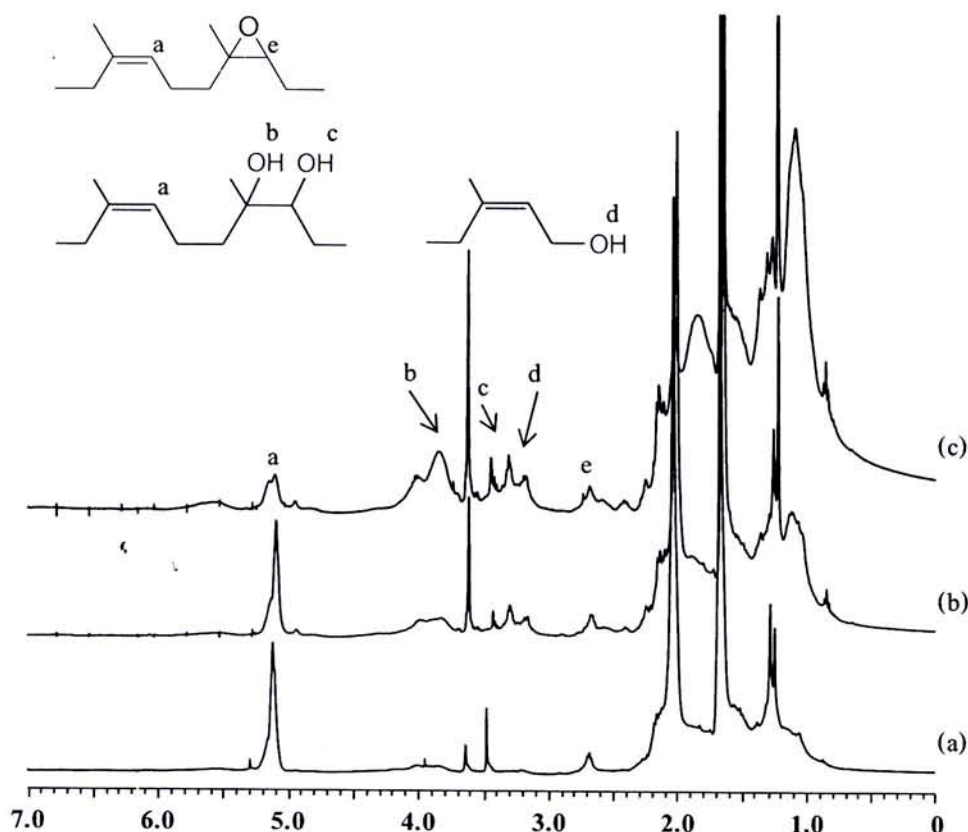


ภาพ 14 IR spectra ของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล เมื่อ (a) HLNR 35, (b) HLNR 50 และ (c) HLNR 80

ตาราง 7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของยางธรรมชาติเหลวตัดแปร (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80%

Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)		
	HLNR 35	HLNR 50	HLNR 80
O-H stretching	3455	3443	3434
C-H stretching			
CH ₃	2962	2963	2970
CH ₂	2929, 2856	2931, 2872	2934, 2873
C=O'stretching	1715	1715	1716
C=C stretching	1667	1654	1655
C-H bending			
CH ₃	1376	1376	1376
CH ₂	1449	1450	1451
C-H wagging	739	736	735

ภาพ 15 แสดง ¹H MNR สเปกตราของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% โดยพบการปรากฏสัญญาณของโปรตอนที่ติดกับพันธะคู่ในหน่วยของไอโซพรีน ที่ตำแหน่ง 5.1 ppm (a) สัญญาณของโปรตอนตำแหน่งที่ติดกับวงอิพอกไซด์ที่ตำแหน่ง 2.7 ppm (e) และพบสัญญาณลักษณะกว้าง (Board) ที่ตำแหน่งประมาณ 3.2, 3.4 และ 4.0 ppm (d, c และ b) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้ระบุว่าเป็นสัญญาณของโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลชนิด 1°, 2° และ 3° อัลกอฮอล์ ตามลำดับ [15] นอกจากนี้ยังพบสัญญาณโปรตอนลักษณะพีคแหลมที่เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 3.5 ppm ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ methylene (-CH₂-) ที่ติดอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (1° OH) [15]

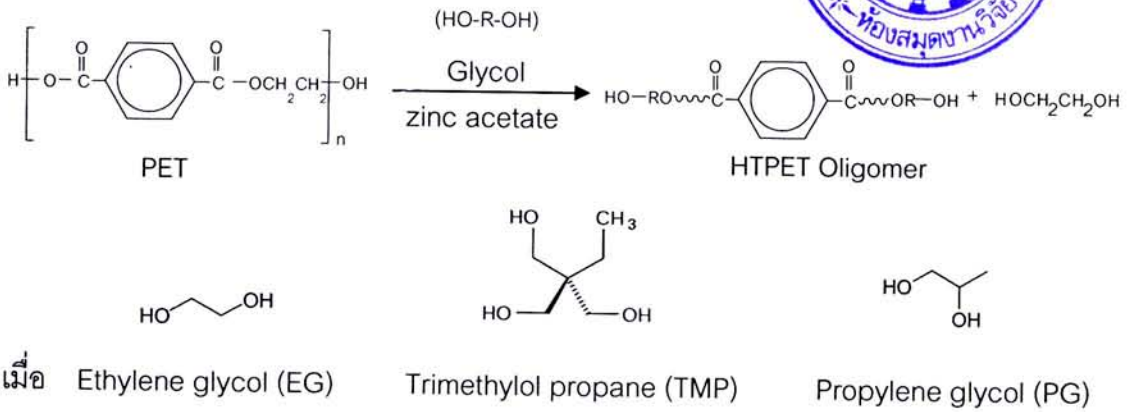


ภาพ 15 ^1H MNR spectra ของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล เมื่อ (a) 35%, (b) 50% และ (c) 80%

การเตรียมเพ็ตดัดแปร

1. การเตรียมเพ็ตให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated PET, HTPET)

การสังเคราะห์เพ็ตให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated PET, HTPET) สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของเพ็ตกับไกลคอล 4 ชนิด คือ เอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol, EG) ไตรเมทิลอล โปรเพน (Trimethylol propane, TMP) ไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีน ไกลคอล (Ethylene glycol, EG) และ ไตรเมทิลอล โปรเพน (Trimethylol propane, TMP) และโพรพิลีน ไกลคอล (Propylene glycol, PG) โดยใช้ซิงค์อะซีเตต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180-200°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้สารผลิตภัณฑ์เพ็ตที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ในสายโซ่โมเลกุล (Hydroxyl terminated PET, HTPET) การเกิดปฏิกิริยาไกลโคไลซิสระหว่างเพ็ต และไกลคอล ดังแสดงในภาพ



ภาพ 16 การทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสระหว่างพีอีและไกลคอล

จากการศึกษาการย่อยพีอีให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายโดยใช้ไกลคอลที่ต่างชนิดกัน พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของ PET : EG (P-E) เป็น 1 : 2 ผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรที่ได้รับมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ PET : EG จาก 1 : 2 เป็น 1 : 4 โดยโมล ผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรที่ได้รับยังคงแสดงสถานะเป็นของแข็ง หรืออาจกล่าวได้ว่าการย่อยพีอีด้วยเอทิลีน ไกลคอล (EG) ไม่สามารถให้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืด จึงไม่สามารถจะนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนในขั้นต่อไปได้ ในขณะที่เมื่อทำการย่อยพีอีด้วยไตรเมทิลอล โปรเพน (TMP) พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วน PET : TMP (P-T) ที่เพิ่มขึ้น คือ 1 : 2 เป็น 1 : 4 โดยโมล ผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรที่ได้รับจากทั้ง 2 อัตราส่วนยังคงเป็นของเหลวหนืด ดังนั้นอัตราส่วนที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเป็นสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนในขั้นตอนต่อไป จะใช้อัตราส่วน 1 : 2 โดยโมล เนื่องจากการใช้สารพอลิแอลกอฮอล์ที่น้อย ซึ่งจะเป็นการลดต้นทุนในการผลิตและเป็นการใช้สารเคมีในปริมาณน้อย

นอกจากนี้เมื่อทำการย่อยพีอีด้วยไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีน ไกลคอล (EG) และ ไตรเมทิลอล โปรเพน (TMP) อัตราส่วน PET : EG : TMP (P-ET) เท่ากับ 1 : 1 : 0.5 และ 1 : 1 : 1 โดยโมล พบว่าผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรที่ได้จากการย่อยด้วยไกลคอลผสม อัตราส่วน 1 : 1 : 0.5 โดยโมล ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดสูงมากไม่สามารถไหลตัวได้ ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ TMP เป็น 1 โมล พบว่าได้ผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรเป็นของเหลวหนืด สามารถไหลตัวได้ ดังนั้นในการย่อยด้วยไกลคอลผสมจึงใช้อัตราส่วนโดยโมลของ PET : EG : TMP เท่ากับ 1 : 1 : 1 ในการเตรียม HTPET สำหรับประยุกต์ใช้ในขั้นตอนต่อไป

ในขณะที่การย่อยพีอีด้วยโพรพิลีน ไกลคอล (PG) โดยใช้อัตราส่วน PET : PG (P-P) เท่ากับ 1 : 2 และ 1 : 3 โดยโมล พบว่าผลิตภัณฑ์พีอีตัดแปรที่ได้จากการย่อยด้วยโพรพิลีน

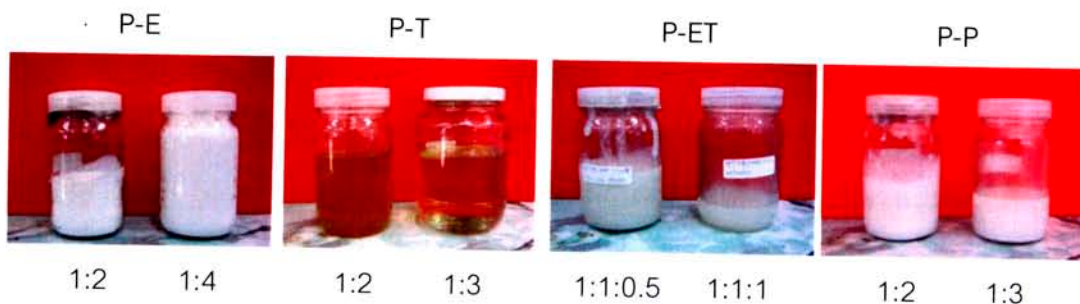
ไกลคอล อัตราส่วน 1 : 2 โดยโมล ได้ผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถไหลตัวได้เช่นกัน และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ PG เป็น 3 โมล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นเป็นของเหลวหนืด สามารถไหลตัวได้ ในขั้นตอนต่อไปจึงใช้อัตราส่วนของ PET : PG เท่ากับ 1 : 3 โดยโมล ในการเตรียมเพ็ดดัดแปรเพื่อการประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนต่อไป

ลักษณะทางกายภาพของเพ็ดดัดแปรที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสกับไกลคอลชนิดต่างๆ ดังแสดงในตาราง 8 และภาพ 17 นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของไกลคอลที่เพิ่มขึ้น ค่าความหนืด $[\eta]$ ของเพ็ดดัดแปรที่ได้รับพบว่ามีค่าลดลง (ตาราง 8)

ตาราง 8 ลักษณะทางกายภาพ และค่า Intrinsic viscosity $[\eta]$ ของเพ็ดดัดแปรที่ย่อยด้วยไกลคอลในอัตราส่วนต่างๆ

Sample	อัตราส่วนโดยโมล PET : Glycol/Triol	ลักษณะทางกายภาพ	$[\eta]^a$ (dl g ⁻¹)
P-E	1 : 2	ของแข็ง รวมตัวเป็นก้อน สีขาวขุ่น	ไม่ละลาย
	1 : 4	ของแข็ง เป็นผงละเอียด สีขาวขุ่น	0.052
P:T	1 : 2	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีเหลืองใส	0.041
	1 : 3	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีเหลืองใส	0.028
P-ET	1 : 1 : 0.5	ของเหลวหนืด ไม่ไหลตัว สีขาวขุ่น	0.061
	1 : 1 : 1	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีขาวขุ่น	0.042
P-P	1 : 2	ของเหลวหนืด ไม่ไหลตัว สีขาวขุ่น	0.070
	1 : 3	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีขาวขุ่น	0.041

หมายเหตุ P-E = PET ที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสร่วมกับ EG
 P-T = PET ที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสร่วมกับ TMP
 P-ET = PET ที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสร่วมกับ EG และ TMP
 P-P = PET ที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสร่วมกับ PG
 a = วิเคราะห์โดยเทคนิค Viscometry ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน ที่อุณหภูมิ 30°C



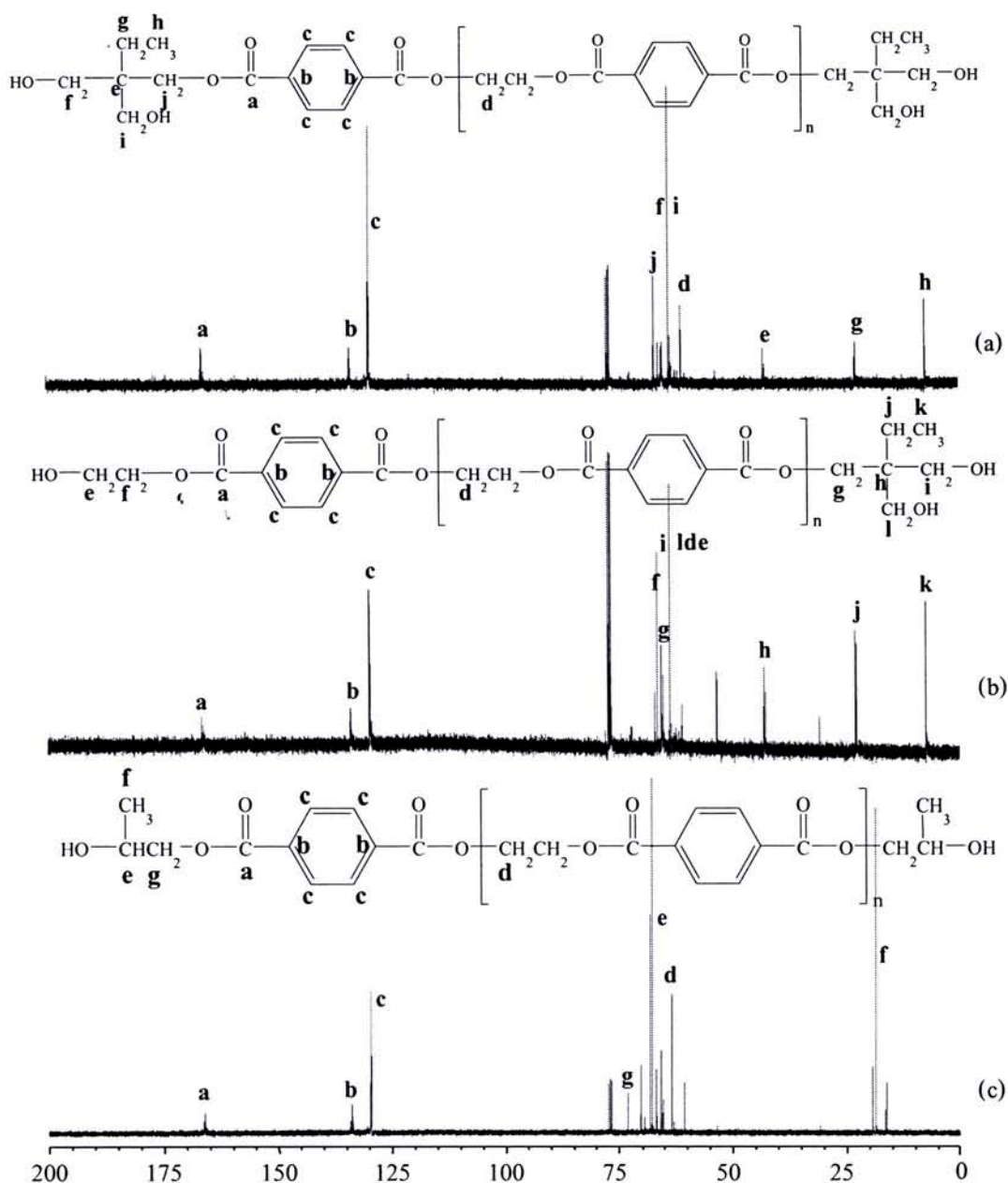
ภาพ 17 ผลิตภัณฑ์เพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย

1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (Hydroxyl terminated PET, HTPET)

การสังเคราะห์เพ็ดดัดแปรให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPET) ต้องการผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวหนืด สามารถไหลตัวได้ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมสารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนต่อไป จากการทดลองพบว่าเมื่อย่อยเพ็ดด้วยไกลคอลที่แตกต่างกัน 4 ชนิด ในอัตราส่วนต่างๆ ตามที่กำหนด (ตาราง 8) จะมีเพียงไกลคอล 3 ชนิดที่สามารถย่อยเพ็ดแล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็นของเหลวหนืด สามารถไหลตัวได้ ซึ่งชนิดและอัตราส่วนที่เลือกได้แก่ PET : TMP (P-T) เท่ากับ 1 : 2 โดยโมล PET : EG : TMP (P-ET) เท่ากับ 1 : 1 : 1 โดยโมล และ PET : PG (P-P) เท่ากับ 1 : 3 โดยโมล ตามลำดับ ทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพ็ดดัดแปรที่เตรียมได้โดยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี

ภาพ 18 แสดง ^{13}C NMR สเปกตรัมของเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย โดยเพ็ดดัดแปรทั้ง 3 ชนิด พบการปรากฏสัญญาณของคาร์บอนที่ติดกับวงอะโรมาติกในส่วนหนึ่งของเทรพธาลิทของโครงสร้างเดิมของเพ็ดที่ตำแหน่ง 165.9 ppm (a) และสัญญาณคาร์บอนของวงอะโรมาติกที่ติดกับหมู่คาร์บอนิลและเป็นคาร์บอนตำแหน่งพารา ที่ 133.6-133.9 ppm (b) และตำแหน่งออโร/เมต้า ที่ 129.5-129.7 ppm (c) ตามลำดับ และสัญญาณของ Secondary carbon ของเอทิลีน ไกลคอล (EG) ที่ติดกับหมู่เอสเทอร์ของวงอะโรมาติกของเพ็ด ที่ตำแหน่ง 63.6-63.8 ppm (d) นอกจากนี้ในการย่อยเพ็ดด้วยไตรเมทิลอล โพรเพน (TMP) (ภาพ 18 (a)) พบการปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง Tertiary carbon ของ TMP ที่ตำแหน่ง 43.1 ppm (e) สัญญาณของ Secondary carbon ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของ TMP ที่ตำแหน่ง 66.2 ppm (j) สัญญาณตำแหน่งอื่นๆ ของ TMP ที่ติดอยู่ที่ตำแหน่งปลายสายโซ่โมเลกุลที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{13}C NMR สเปกโทรสโกปี ของ P-T ดังแสดงในตาราง 9 ในขณะที่การย่อยเพ็ดด้วยไกลคอลผสม

ระหว่าง TMP และ EG (ภาพ 18 (b)) พบการปรากฏสัญญาณของทั้ง TMP และ EG ที่ตำแหน่งปลายโดยพบสัญญาณของ Tertiary carbon ของ TMP ที่ตำแหน่ง 43.2 ppm (h) สัญญาณของ Secondary carbon ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายของ TMP ที่ตำแหน่ง 66.6 ppm (g) และสัญญาณของ Secondary carbon ของ TMP ที่ติดกับหมู่เอสเตอร์ของส่วนของเทรฟเทเลต ที่ตำแหน่ง 63.8 ppm (g) นอกจากนี้ยังพบการปรากฏสัญญาณของคาร์บอนของเมทิลของ EG ที่ติดกับหมู่เอสเตอร์ของส่วนของเทรฟเทเลต ที่ตำแหน่ง 67.1 (f) และ 61.1 ppm (e) ตามลำดับ และเมื่อทำการย่อยเปิดด้วยโพรพิลีน ไกลคอล (PG) (ภาพ 18 (c)) พบการปรากฏสัญญาณของคาร์บอนในตำแหน่งที่ต่างออกไป โดยพบสัญญาณของคาร์บอนของ PG ในตำแหน่ง Secondary carbon ที่ติดกับหมู่เอสเตอร์ของส่วนของเทรฟเทเลต ที่ตำแหน่ง 73.2 ppm (g) สัญญาณของ Tertiary carbon ของ PG ที่ติดกับหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายสายโซ่โมเลกุลที่ตำแหน่ง 67.9 ppm (e) และ Primary carbon ของ PG ที่ตำแหน่ง 18.7 ppm (f) ตามลำดับ (ภาพ 18 และตาราง 9)



ภาพ 18 ^{13}C NMR spectra ของผลิตภัณฑ์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสร่วมกับไกลคอลชนิดต่างๆ เมื่อ (a) PET-TMP (P-T), (b) PET-EG-TMP (P-ET) และ (c) PET-PG (P-P)

ตาราง 9 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ¹³C NMR spectroscopy ของ P-T, P-ET และ P-P

P-T											
Carbons		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
δ (ppm) (Calculated)	ε	165.9	133.6	129.5	62.1	43.5	63.8	22.6	7.5	63.8	64.6
δ (ppm) (Observed)		165.9	133.6	129.7	63.8	43.1	65.4	22.7	7.5	65.2	66.2

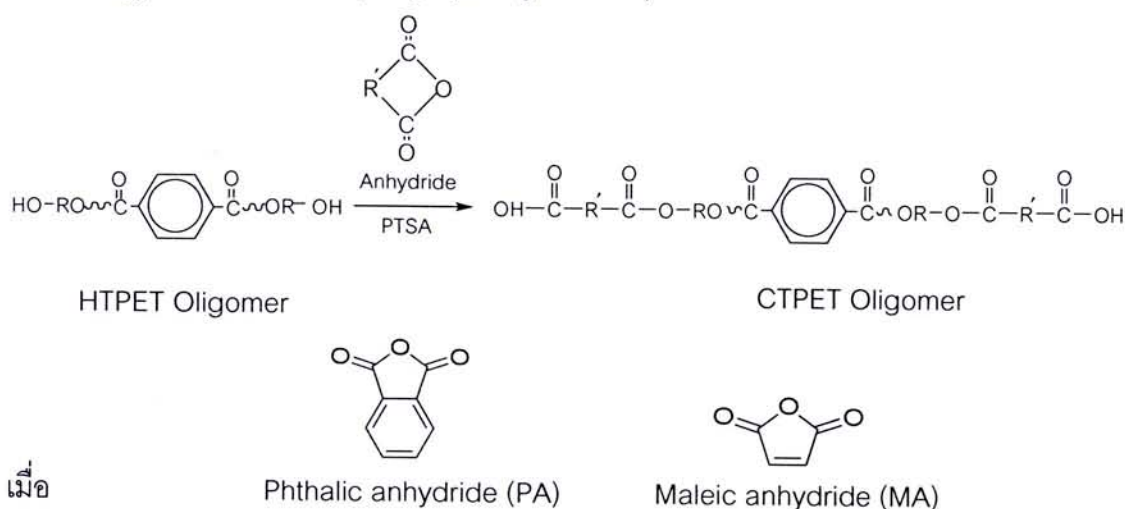
P-ET													
Carbons		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
δ (ppm) (Calculated)		165.9	133.6	129.5	62.1	60.6	66.6	64.6	43.5	63.8	22.6	7.5	63.8
δ (ppm) (Observed)		165.8	133.8	129.6	63.8	61.1	67.1	66.6	43.2	65.6	22.8	7.5	65.2

P-P								
Carbons		a	b	c	d	e	f	g
δ (ppm) (Calculated)		167.7	133.6	129.5	62.1	67.7	20.5	76.6
δ (ppm) (Observed)		165.9	133.9	129.7	63.6	67.9	18.7	73.2

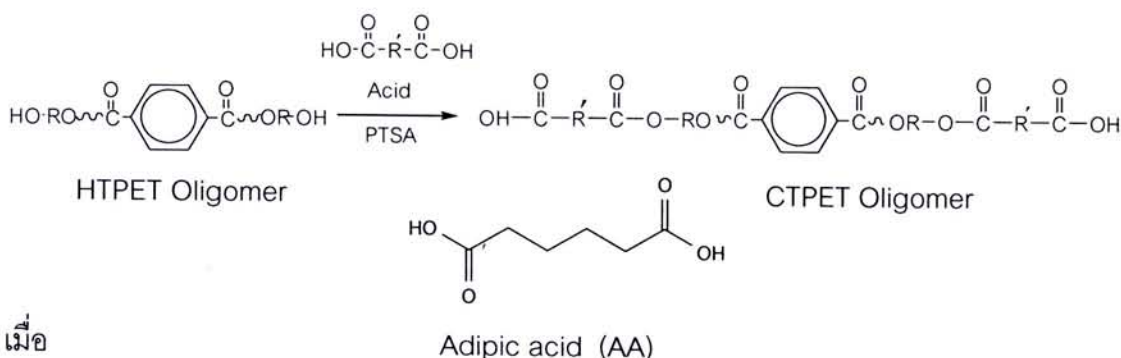
2. การเตรียมเพ็ดให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid terminated PET, CTPET)

การสังเคราะห์เพ็ดให้มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid terminated PET, CTPET) สามารถเตรียมได้จากการนำ HTPET มาทำปฏิกิริยาการเปิดวงกับ พาทาริก แอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride, PA) หรือมาลิก แอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride : MA) หรือทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดอะดิปิก (Adipic acid, AA) โดยทั้งสองปฏิกิริยามีการใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (*p*-Toluenesulfonic acid, PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการเตรียมที่อุณหภูมิ 145-150°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน หลังสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ปลายเป็นหมู่กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid terminated PET, CTPET) (ภาพ 19)

ปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring opening reaction)



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction)



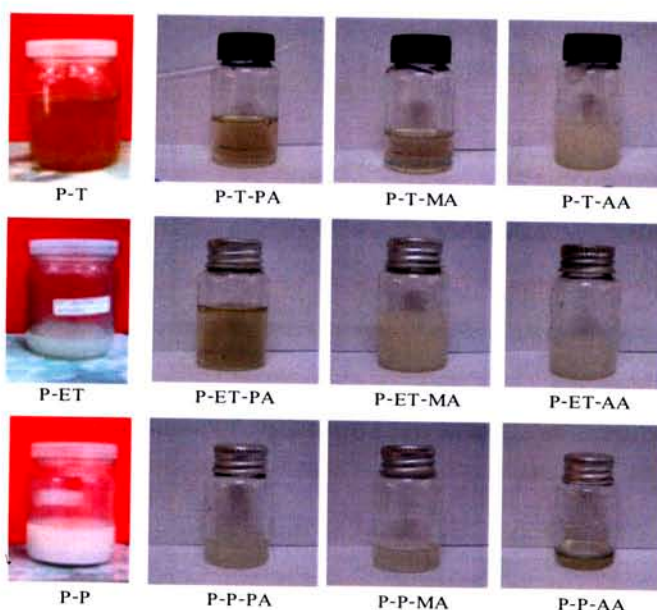
ภาพ 19 การทำปฏิกิริยาการเปิดวง และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่าง HTPET กับ MA, PA และ AA

จากการทดลองพบว่า CTPET ที่ได้รับหลังการทำปฏิกิริยาร่วมกับแอนไฮไดรด์/กรด มีความหนืดเพิ่มขึ้น และมีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปขึ้นกับชนิดของ HTPET และสารที่เข้าทำปฏิกิริยา โดย CTPET ที่เตรียมในขั้นตอนนี้ จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 4 ชั่วโมง ยกเว้นการทำปฏิกิริยาของ HTPET ชนิด P-T ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ AA ซึ่งจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 2 ชั่วโมง เพราะหากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น พบว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดสูงมาก และไม่สามารถละลายในตัวทำละลายที่เลือกใช้ได้ ลักษณะทางกายภาพของ CTPET ค่า Intrinsic viscosity ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน และภาพถ่ายผลิตภัณฑ์ CTPET ดังแสดงในตาราง 10 และภาพ 20

ตาราง 10 ลักษณะทางกายภาพและค่า Intrinsic viscosity ($[\eta]$) ของเพ็ตดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย

Sample	ลักษณะทางกายภาพ	$[\eta]^a$ (dl g ⁻¹)
P-T-PA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีส้ม ใส	0.102
P-T-MA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีเหลืองอ่อนใส	0.094
P-T-AA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีเหลืองอ่อน ขุ่น	0.076
P-ET-PA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีเหลืองอ่อน ใส	0.098
P-ET-MA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีเหลืองอ่อน ขุ่น	0.096
P-ET-AA	ของแข็งหนืด ไม่ไหลตัว สีเหลืองอ่อน ขุ่น	0.087
P-P-PA	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีเหลืองอ่อน ขุ่น	0.055
P-P-MA	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีเหลืองอ่อน ใส	0.075
P-P-AA	ของเหลวหนืด ไหลตัวได้ สีเหลืองอ่อน ใส	0.057

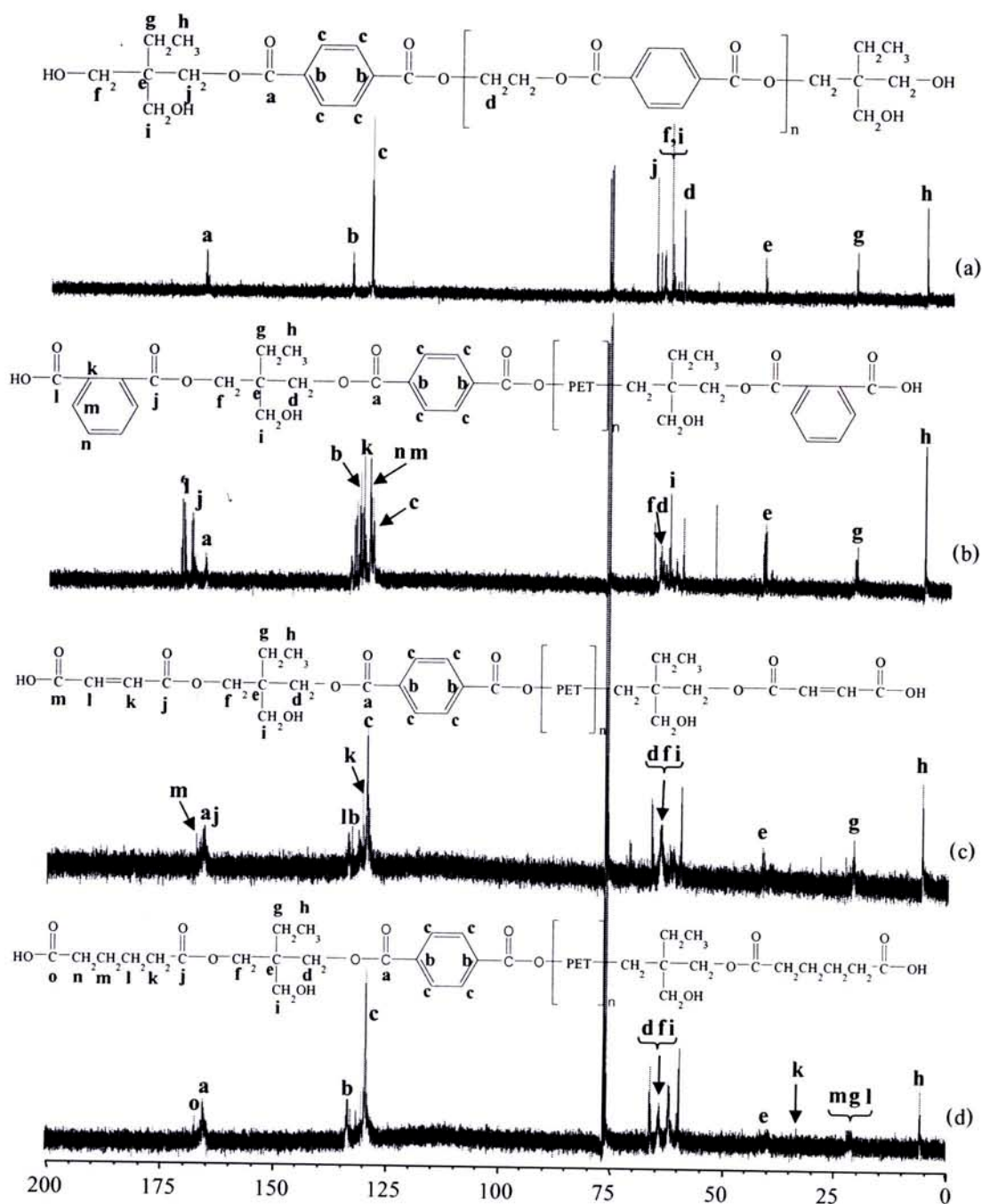
หมายเหตุ P-(T)(ET)(P)-PA = เพ็ตดัดแปรไฮดรอกซิลที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับพาทาริก แอนไฮไดรด์
P-(T)(ET)(P)-MA = เพ็ตดัดแปรไฮดรอกซิลที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับมาลิก แอนไฮไดรด์
P-(T)(ET)(P)-AA = เพ็ตดัดแปรไฮดรอกซิลที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับกรดอะดีปิก
a = วิเคราะห์โดยเทคนิค Viscometry ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน ที่อุณหภูมิ 30°C



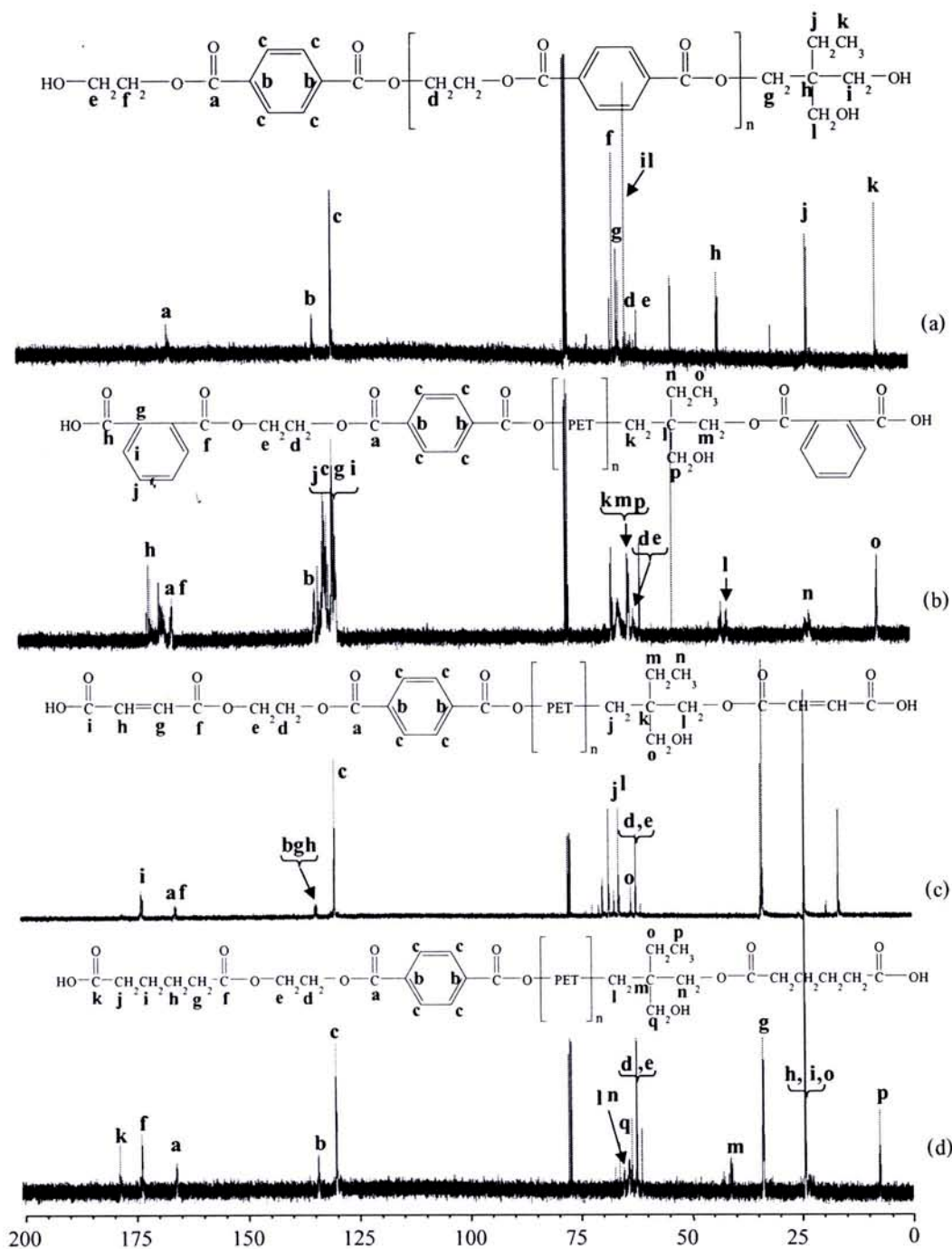
ภาพ 20 ผลิตภัณฑ์เพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย

2.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย (Carboxylic acid terminated PET, CTPET)

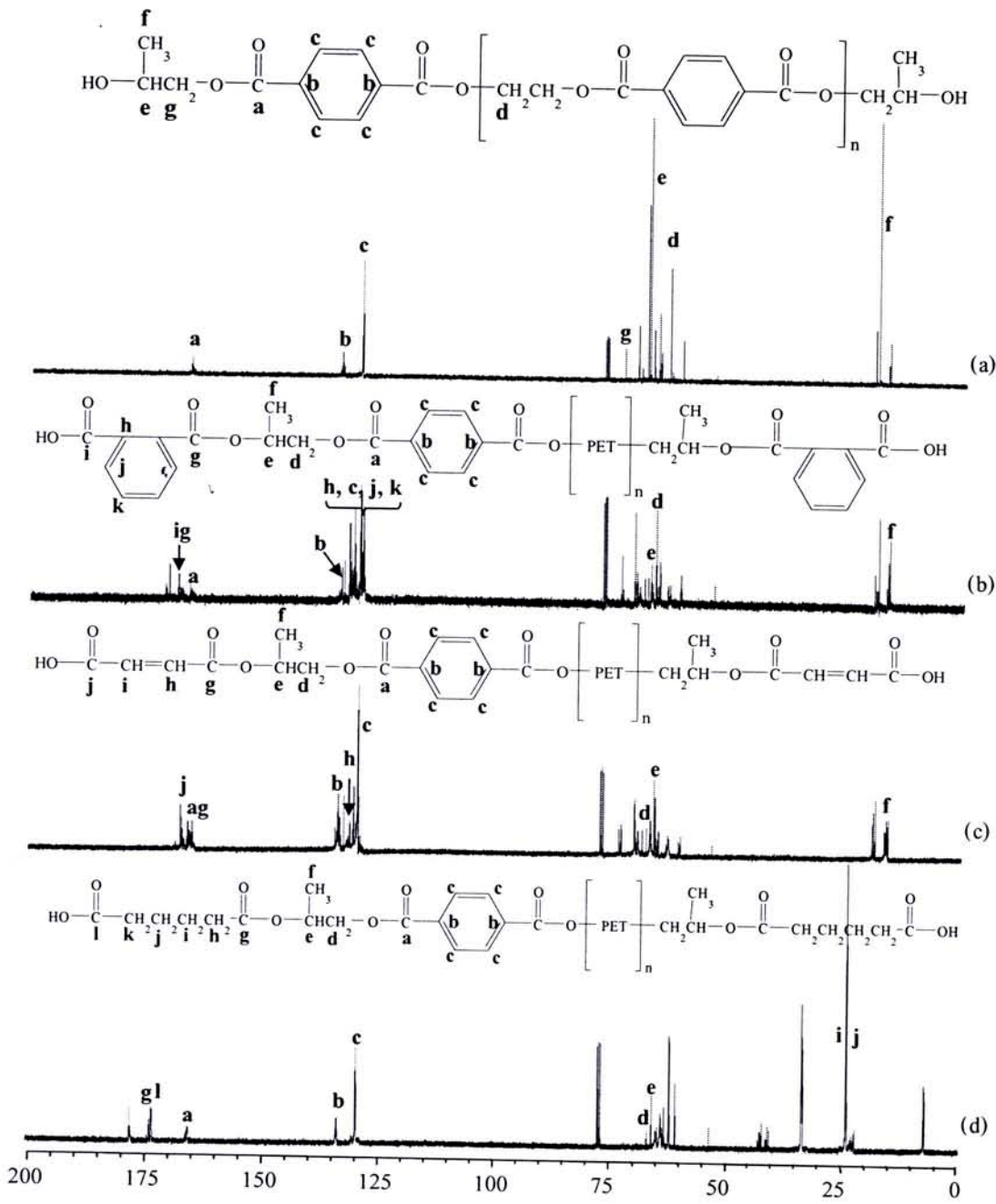
^{13}C NMR สเปกตรัมของ CTPET ที่เตรียมจาก HTPET ที่แตกต่างกัน 3 ชนิด คือ P-T, P-ET และ P-P พบว่าคล้ายกัน โดยเมื่อนำ HTPET ทั้ง 3 ชนิด มาทำปฏิกิริยาเปิดวงกับพาทาริก แอนไฮไดรด์ (PA) (ภาพ 21 (b), 22 (b) และ 23 (b)) จะพบการปรากฏสัญญาณของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ติดกับวงอะโรมาติกที่ตำแหน่งปลายที่ตำแหน่งประมาณ 169.7-171.0 ppm (l, h และ i) และสัญญาณตำแหน่งของออโร เมต้า และพารา ของวงอะโรมาติกของ PA ที่ติดกับหมู่เอสเทอร์ของ TMP ที่ตำแหน่งประมาณ 129.6-131.0 ppm (k, m, n, g, i, j และ h, j, k) ในขณะที่การทำปฏิกิริยาระหว่าง HTPET กับมาลิกแอนไฮไดรด์ (MA) (ภาพ 21 (c), 22 (c) และ 23 (c)) พบสัญญาณของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ติดกับพันธะคู่ของ MA ที่ตำแหน่งประมาณ 162.7-173.0 ppm (m, l และ j) และเมื่อนำ HTPET มาทำปฏิกิริยากับกรดอะดิปิก (AA) (ภาพ 22 (d) และ 23 (d)) จะพบสัญญาณของหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ติดกับอะลิฟาติกคาร์บอนที่ตำแหน่งปลายประมาณ 177.8-178.1 ppm (k และ l) และคาร์บอนิลของหมู่เอสเทอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของ AA กับ HTPET ที่ตำแหน่งประมาณ 173.1-173.2 ppm (f และ g) ยกเว้นเพียงเพ็ดดัดแปร P-T-AA ที่ไม่ปรากฏสัญญาณดังกล่าว จึงอาจกล่าวได้ว่า P-T เกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับ AA ได้ไม่ดีขึ้น สเปกตรัมและการวิเคราะห์โครงสร้างของ CTPET ทั้งหมดดังแสดงในภาพ 21-23 และตาราง 11-



ภาพ 21 ^{13}C NMR spectra เมื่อ (a) ผลิตภัณฑ์ P-T ที่ทำปฏิกิริยาการเปิดวง/ปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับ (b) PA (P-T-PA) (c) MA (P-T-MA) และ (d) AA (P-T-AA)



ภาพ 22 ^{13}C NMR spectra เมื่อ (a) ผลิตภัณฑ์ P-ET ที่ทำปฏิกิริยาการเปิดวง/ปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับ (b) PA (P-ET-PA) (c) MA (P-ET-MA) และ (d) AA (P-ET-AA)



ภาพ 23 ^{13}C NMR spectra เมื่อ (a) ผลิตภัณฑ์ P-P ที่ทำปฏิกิริยาการเปิดวง/ปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับ (b) PA (P-P-PA) (c) MA (P-P-MA) และ (d) AA (P-P-AA)

สารเคลือบผิวและสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

พอลิยูรีเทนเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น (Stepwise polymerization) ผ่านกลไกการเติมที่ตำแหน่งพันธะคู่ (Addition polymerization reaction) ระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ของสารพอลิออลกับหมู่ไอโซไซยาเนต (-NCO) เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่เรียกว่าพอลิยูรีเทน หรือในกรณีของการทำปฏิกิริยาระหว่างหมู่คาร์บอกซิลิก (-COOH) กับหมู่ไอโซไซยาเนต (-NCO) จะเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่เรียกว่าพอลิเอไมด์ (Polyamide)

1. สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

งานวิจัยส่วนนี้สนใจพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออล 3 ชนิด คือ ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% สารพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B (Polyol B) และเพ็ดดัดแปรชนิดที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPET) 2 ชนิด คือ P-T และ P-ET นอกจากนี้ยังสนใจเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย (CTPET) อีก 2 ชนิด คือ P-T-PA และ P-ET-PA

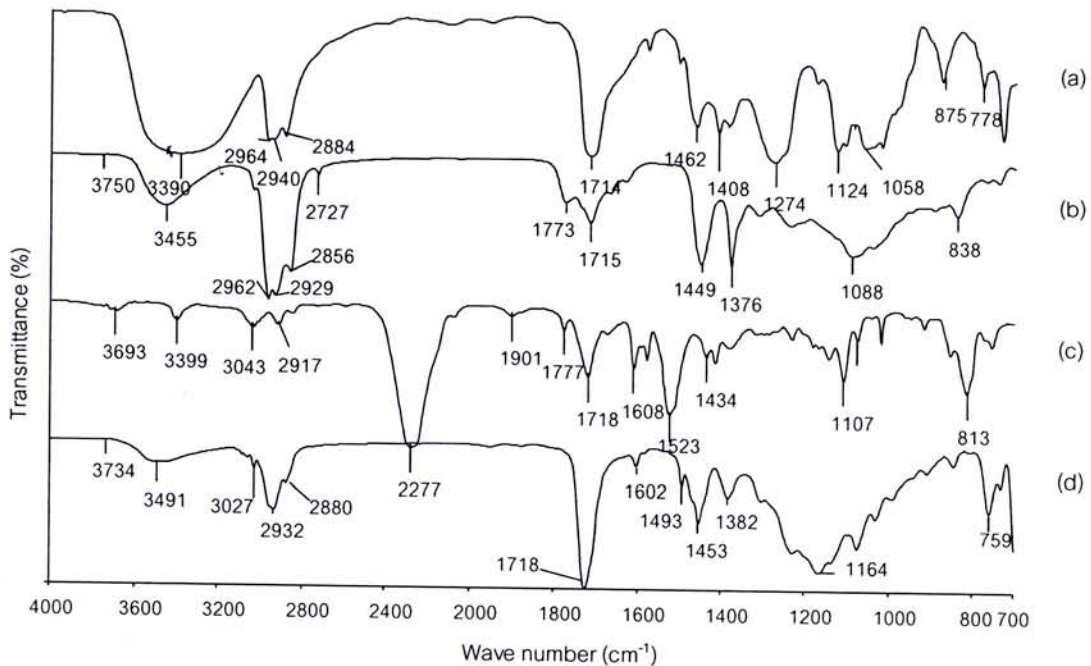
เนื่องจากการศึกษาในเบื้องต้น (ภาคผนวก ก) พบว่าเพ็ดที่ทำการย่อยด้วย PG ได้เป็น P-P และ HTPET ที่ทำปฏิกิริยากับ MA และ AA ให้ CTPET ที่มี MA และ AA ที่ตำแหน่งปลาย เมื่อนำไปใช้เป็นองค์ประกอบในการเตรียมสารเคลือบผิว พบว่าให้ฟิล์มสีที่เปราะ มีการยึดเกาะกับแผ่นโลหะต่ำ และฉีกขาดได้ง่าย ดังนั้นการศึกษาในส่วนนี้จึงสนใจ HTPET เพียง 2 ชนิด คือ P-T และ P-ET และ CTPET เพียง 2 ชนิด คือ P-T และ P-ET ที่ทำปฏิกิริยากับ PA ซึ่งได้แก่ P-T-PA และ P-ET-PA เท่านั้น

นอกจากนี้ในส่วนนี้ยังสนใจไดไอโซไซยาเนต 2 ชนิด คือ ไอโซไซยาเนตจากสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่ได้จากสีพอลิยูรีเทนทางการค้าชนิด 2 กระป๋อง (PU paint commercial (A)) โดยต้องการศึกษาผลของสารเติมแต่งในสี เช่น เม็ดสี และอื่นๆ ต่อความสามารถในการฟอร์มฟิล์มร่วมกับสารพอลิออล/พอลิเอไมด์ ที่เลือกใช้ และสมบัติเชิงกลของฟิล์มสีที่จะได้รับ และไดไอโซไซยาเนตชนิดอะโรมาติกเกรดทางการค้า (Millionate MR-200, MDI) ซึ่งเป็นไอโซไซยาเนตที่ไม่มีผลของสารเติมแต่ง ทั้งยังคาดหวังว่าโครงสร้างอะโรมาติกของ MDI จะช่วยให้ฟิล์มมีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

ภาพ 24 แสดง IR สเปกตรัมของสารตั้งต้นในการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ซึ่งได้แก่สารพอลิออล คือ เพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (P-T) และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35% และไอโซไซยาเนต คือ Millionate MR-200 และสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A จาก IR สเปกตรัมพบสัญญาณการดูดกลืนแสง

ของสารพอลิออลที่เลขคลื่น 3390 cm^{-1} และ 3455 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซิลของเพ็ตดัดแปร และ ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร และพบสัญญาณการดูดกลืนแสงของสารไอโซไซยานาตที่เลขคลื่น 2277 cm^{-1} และ 3399 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงสัญญาณของหมู่ไอโซไซยานาต ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretching และ $\text{N}-\text{H}$ stretching) ของ MDI โดยสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ไม่ปรากฏสัญญาณที่แสดงถึงกลุ่มของสารไอโซไซยานาตตามที่คาดหวังไว้เหมือนกับ MDI ผลการดูดกลืนแสงตำแหน่งอื่นๆ ด้วย IR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 14



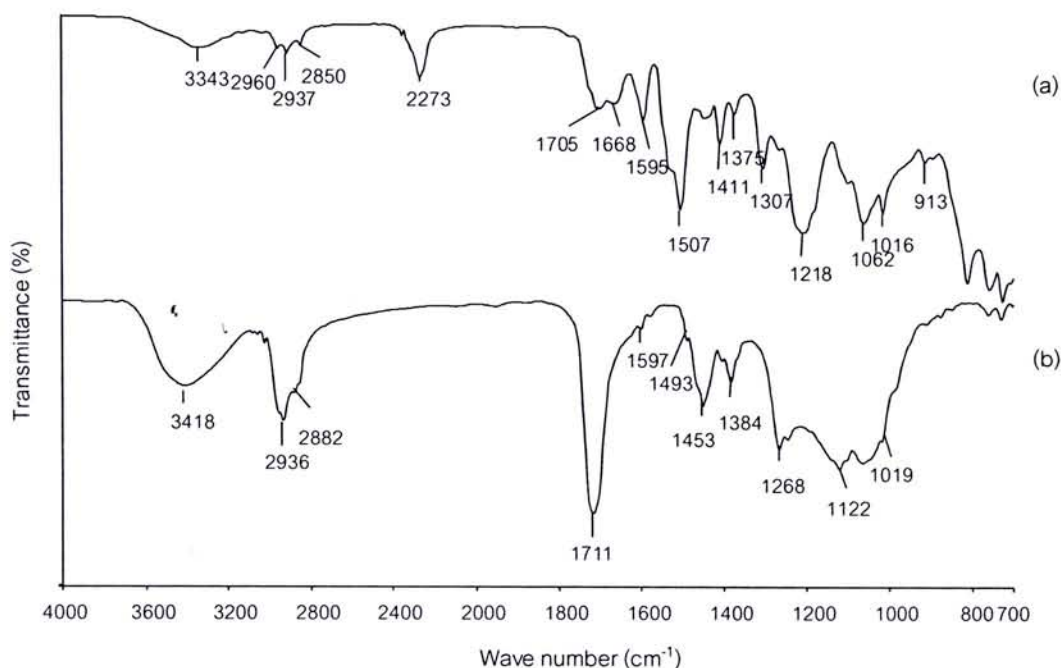
ภาพ 24 IR spectra ของสารตั้งต้น เมื่อ (a) เพ็ตดัดแปร (P-T) (b) ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร (HLNR 35), (c) Millionate MR-200 (MDI) และ (d) สีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A

ตาราง 14 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค FT-IR สเปกโทรสโกปี ของพีดีดัดแปร ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร (HLNR) ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35% Millionate MR-200 และ สีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A

Assignment	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	P-T	HLNR 35	MDI	PU paint commercial (A)
O-H stretching	3390	3445	-	3491
N-H stretching	-	-	3399	-
= C-H stretching	-	-	3043	3027
C-H stretching				
CH ₃	2964	2962	-	-
CH ₂	2940, 2884	2929, 2856	-	2932, 2880
N=C=O stretching	-	-	2277	-
C=O stretching of carbonyl	1714	1715	1718	1718
C-H bending				
CH ₃	1408	1376	-	1382
CH ₂	1462	1449	1434	1453
C-H wagging	-	838	813	-

ภาพ 25 แสดง IR สเปกตรัมของสารผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจากพีดีดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A และ Millionate MR-200 (MDI) จากผลการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจาก MDI พบการลดลงของหมู่ไอโซไซยานาต (N=C=O stretching) ที่ตำแหน่ง 2273 cm⁻¹ และพบสัญญาณใหม่ที่แสดงถึงการเชื่อมโยงแบบยูรีเทนที่ตำแหน่งประมาณ 1595-1597 cm⁻¹ (N-H bending in plane of amine) ตำแหน่ง 1218-1225 cm⁻¹ (C-N stretching, N-H bending of amine) และตำแหน่ง 1705-1711 cm⁻¹ (C=O stretching, hydrogen bonded urethane) ตามลำดับ ในขณะที่สูตรการเตรียมสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่มีการใช้สีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A เป็นส่วนประกอบ (ภาพ 25 (b)) ไม่ปรากฏสัญญาณที่แสดงถึงการเชื่อมโยงแบบพอลิยูรีเทนตามที่คาดหวังไว้เหมือนกับการใช้ MDI ผลการดูดกลืนแสงตำแหน่งอื่นๆ ด้วยเทคนิค ATR-IR สเปกโทรสโกปี ดังแสดงในตาราง 15 นอกจากนี้ยังพบว่าพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจาก HTPET ผสมร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และ MDI พบว่าให้

IR spectrum ที่ไม่ต่างจากพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจาก CTPET ผสมร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และ MDI ซึ่งมีทั้งพันธะยูรีเทน และพันธะเอไมด์ IR สเปกตรัมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ ดังแสดงในภาคผนวก ข



ภาพ 25 IR spectra ของสารผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ เมื่อ (a) P-T : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก และ (b) P-T : HLNR 35 : PU paint commercial (A) อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 โดยน้ำหนัก



ตาราง 15 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิค ATR-IR สเปกโทรสโกปี ของผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (P-T : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก) และ (P-T : HLNR 35 : PU paint commercial (A) อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 โดยน้ำหนัก)

Assignment	Wave number (cm ⁻¹)	
	P-T : HLNR 35 : PU paint commercial	P-T : HLNR 35 : MDI
O-H stretching	-	3445
N-H stretching	3343	-
C-H stretching		
CH ₃	2960	-
CH ₂	2937, 2850	2936, 2882
N=C=O stretching	2273	-
C=O stretching of carbonyl	-	1711
C=O stretching, hydrogen bonded urethane	1705	-
N-H bending in plane of amine	1595	1597
C-H bending		
CH ₃	1375	1384
CH ₂	-	1453
C-N stretching, N-H bending of amine	1218	-

1.2 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจากสียพอลิยูรีเทนทางการค้า กระจกป้องกัน A

1.2.1 ผลของอัตราส่วนของสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระจกป้องกัน A ต่อเพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร

ศึกษาสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากเพ็ดดัดแปร 2 ชนิด คือ เพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย ซึ่งได้แก่ P-T และเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย ซึ่งได้แก่ P-T-PA ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 50% และสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระจกป้องกัน A ในอัตราส่วนโดย

น้ำหนักของเพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ต่อสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่แตกต่างกัน เทียบกับสียพอลิยูรีเทนทางการค้าที่ได้จากการผสมสีกระป๋อง A และ Polyol B ในอัตราส่วน 10 : 2 ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวเทียบกับเกณฑ์ค่ามาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ ดังแสดงในตาราง 16 และ 17

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้เพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ในอัตราส่วนเท่ากับ 2 โดยน้ำหนักต่อการใช้สียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่เพิ่มขึ้น คือ 7.5, 10 และ 12 โดยน้ำหนัก พบว่าให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่ไม่ต่างกันมากนัก แต่เวลาในการฟอร์มฟิล์มพบว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่เพิ่มขึ้น การทดลองในส่วนต่อไปจึงเลือกใช้สียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A เท่ากับ 7.5 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามสูตรทั้งหมดที่เตรียมในส่วนนี้ยังคงให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลที่ต่ำกว่าสียพอลิยูรีเทนทางการค้า (PU-A 1) โดยเฉพาะสมบัติด้านความแข็งแรงและการทนต่อแรงกระแทกของฟิล์ม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า Polyol B อาจโดนขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจากสารเติมแต่งต่างๆ ที่มีในสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ทำให้ฟิล์มที่ได้รับมีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดีนัก (ตาราง 16)

ตาราง 17 ศึกษาการเปลี่ยนแปลงชนิดของเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (P-T) เป็นเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย (P-T-PA) ในอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปร ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และสียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ที่เท่ากัน พบว่าฟิล์มที่ได้จากการใช้ P-T-PA ทุกอัตราส่วนให้ฟิล์มที่ค่อนข้างแข็งเปราะ จึกขาดง่าย ทำให้มีค่าการดัดโค้งต่ำ ทั้งยังมีการยึดติดกับชั้นทดสอบโลหะต่ำมาก ทั้งนี้อาจกล่าวได้ว่าจากโครงสร้างของ P-T-PA ที่มีส่วนอะโรมาติกที่เพิ่มขึ้น ทั้งยังมีน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น และยังมีการฟอร์มพันธะผสมระหว่างพอลิยูรีเทนของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล กับไอโซไซยาเนต และพอลิเอไมด์จาก P-T-PA กับไอโซไซยาเนต ทำให้ฟิล์มมีการยึดเหนี่ยวระหว่างกันมากกว่าการเกิดแรงยึดเหนี่ยวร่วมกับพื้นผิวของชั้นงาน ทำให้ชั้นงานมีการยึดเกาะกับชั้นงานโลหะได้ไม่ดีนัก

ตาราง 16 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (50%) เพ็ตดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (P-T) และอีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample			
			PU-A 1	PU-A 2	PU-A 3	PU-A 4
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	28, 34,	14, 12,	22, 19,	67, 77,
			34	14	19	77
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	75/88	74/74	68/68	88/88
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	F-H	<6B	<6B-6B	<6B-4B
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	O-Θ	Θ	Θ	O
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	5cm	5cm	10cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)

หมายเหตุ: PU-A 1 = Polyol B : PU paint commercial (A)
อัตราส่วน 2 : 10 by weight
PU-A 2 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 3 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 10 by weight
PU-A 4 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 12.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 17 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (50%) เพื่อดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย (P-T-PA) และสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A ในอัตราส่วนผสมต่างๆ กัน

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample			
			PU-A 5	PU-A 6	PU-A 7	PU-A 8
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	19, 17, 26	27, 30, 35	36, 49, 32	86, 87, 98
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	69/69	71/72	72/73	87/86
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	5B-B	2B-HB	B-HB	5B-B
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	25/100	5/100	0/100	45/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	x-Δ	O-⊖	xx-x
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	<5cm	5cm	5cm	15cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	∅.....mm	2 mm	∅10mm(X)	∅10mm(X)	∅10mm(X)	∅10mm(X)

หมายเหตุ: PU-A 5 = P-T-PA : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 5 by weight
PU-A 6 = P-T-PA : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 7 = P-T-PA : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 10 by weight
PU-A 8 = P-T-PA : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 12.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
⊖ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor xx = verypoor

1.2.2 ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวดัดแปร

ศึกษาสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่แตกต่างกัน 3 ค่า คือ 35% (HLNR 35) , 50% (HLNR 50) และ 80% (HLNR 80) ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับเพ็ดดัดแปร (P-T) และสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A โดยใช้อัตราส่วนที่เท่ากัน คือ P-T : HLNR : PU paint commercial (A) เท่ากับ 1 : 1 : 7.5 โดยน้ำหนัก

จากการทดลองพบว่าสารเคลือบผิวหรือสีพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากเพ็ดดัดแปร (P-T) ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A ให้ฟิล์มสีที่มีความยืดหยุ่นดี และมีค่าการยืดเกาะเพิ่มขึ้นตามหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น (จาก 35% เป็น 80%) โดยพบว่าฟิล์มมีการยืดตัวออกได้มากขึ้น สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่ได้ ซึ่งพบว่าการใช้ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ทั้ง 3 ชนิด ให้ชิ้นงานมีสมบัติด้านความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์มทั้งแบบ Erichsen และ Bending ผ่านตามมาตรฐานสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ที่กำหนด นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น คือ 50% และ 80% OH จะช่วยให้การยืดเกาะของฟิล์มสีกับชิ้นโลหะได้ดีขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นทำให้โอกาสการเกิดอันตรกิริยากับไอโซไซยาเนตในสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A ดีขึ้น เกิดโครงข่าย 3 มิติ ที่มีความหนาแน่น และแข็งแรง อย่างไรก็ตามแม้ว่าสมบัติเชิงกลที่ได้รับจากการใช้ HLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 50% และ 80% จะใกล้เคียงกัน แต่ฟิล์มที่ได้จากการใช้ HLNR 80% มีความยืดหยุ่นน้อยกว่า เนื่องจาก HLNR 80 มีค่าอุณหภูมิคล้ายแก้ว (T_g) ที่สูงกว่า ทั้งยังมีจำนวนไฮดรอกซิลที่มากกว่า HLNR 50% ซึ่งน่าจะก่อให้เกิดการเชื่อมขวางที่หนาแน่นเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ชิ้นงานมีการเกาะกับชิ้นโลหะได้ลดลง (ตาราง 18) อย่างไรก็ตามพบว่าอัตราส่วนของพอลิออลต่อไอโซไซยาเนตที่เลือกใช้อาจยังไม่เหมาะสม เพราะสมบัติเชิงกลด้านอื่นๆ พบว่ายังไม่ผ่านค่ามาตรฐานที่กำหนดไม่ว่าจะเป็นความแข็ง หรือความทนต่อแรงกระแทกของฟิล์มสี

ตาราง 18 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (P-T) สีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80%

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample		
			PU-A9	PU-A2	PU-A10
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	38, 35, 32	14, 12, 14	50, 44, 44
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	74/74	74/74	69/71
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	>6B	<6B	<6B
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	97/100	100/100	100/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	10cm	5cm	15cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	∅.....mm	2 mm	∅2mm(⊖)	∅2mm(⊖)	∅2mm(⊖)

หมายเหตุ: PU-A 9 = P-T : HLNR 35 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 2 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 10 = P-T : HLNR 80 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

1.2.3 ผลของอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปร ต่อยางเหลวดัดแปร

เนื่องจากเพ็ดดัดแปรมีส่วนของหมู่อะโรมาติกจำนวนมากในโครงสร้างจึงน่าจะเป็นส่วนสำคัญในการช่วยเรื่องความแข็งแรงหรือความเปราะของฟิล์มสี ในขณะที่ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิลซึ่งมีสมบัติเด่นเรื่องความยืดหยุ่น ทั้งยังมีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมากน่าจะมีส่วน

ช่วยในเรื่องความยืดหยุ่น และการยึดเกาะของฟิล์มสีกับชิ้นงาน ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงสนใจศึกษาอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเพ็ดดัดแปรและยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ต่อสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A โดยมีการปรับอัตราส่วนระหว่างเพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% และสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A เท่ากับ 0.5 : 1.5 : 7.5, 1 : 1 : 7.5 และ 1.5 : 0.5 : 7.5 โดยน้ำหนัก ผลการทดสอบสมบัติเชิงกล ดังแสดงในตาราง 19-22

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้เพ็ดดัดแปร คือ P-T ร่วมกับ HLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35% ในอัตราส่วน P-T : HLNR 35 : PU paint commercial (A) เท่ากับ 1.5 : 0.5 : 7.5 โดยน้ำหนัก (ตาราง 19 (PU-A 12)) จะให้สมบัติของฟิล์มสีที่ดีที่สุด ในขณะที่การใช้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 50% และ 80% ในทุกอัตราส่วน (ตาราง 20 และ 21) ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลไม่ต่างกันมากนัก โดยอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปร ต่อยางเหลวดัดแปรทั้งยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 50% และ 80% ต่อสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A เท่ากับ 1 : 1 : 7.5 ให้สมบัติของฟิล์มสีที่ดีที่สุด อย่างไรก็ตามพบว่าการใช้อัตราส่วนของเพ็ดดัดแปรที่เพิ่มขึ้น (1 เป็น 1.5 โดยน้ำหนัก) พบว่าฟิล์มสีที่ได้มีสมบัติด้านความแข็งแรง (Harness) ที่สูงขึ้น แต่มีการยึดเกาะชิ้นงานลดลง และเมื่อเปลี่ยนชนิดของเพ็ดดัดแปรจาก HTPET (P-T) เป็น CTPET (P-T-PA) พบว่าสมบัติเชิงกลโดยรวมของฟิล์มสีที่ได้จากการใช้ P-T-PA ต่ำกว่าการใช้ P-T เป็นองค์ประกอบในการเตรียมสารเคลือบผิว โดยเฉพาะด้านการยึดเกาะ (ตาราง 22) และอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปรที่เพิ่มขึ้น (0.5 เป็น 1.5 โดยน้ำหนัก) พบว่าชิ้นงานทนต่อแรงกระแทกได้เพิ่มขึ้น ซึ่งจากการสังเกตลักษณะทางกายภาพพบว่าสอดคล้องกับผลที่ได้รับคือฟิล์มสีที่เตรียมจากการใช้ P-T-PA เป็นองค์ประกอบให้ฟิล์มที่มีลักษณะแข็งแต่เปราะ ในขณะที่ฟิล์มสีที่เตรียมจาก P-T ให้ฟิล์มที่มีลักษณะยืดหยุ่นมากกว่า

จากการทดลองในส่วนนี้ซึ่งได้แก่การศึกษาสารเคลือบผิวจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล เพ็ดดัดแปร ทั้ง HTPET และ CTPET ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับสีพอลิยูรีเทนทางการค้าประเภท A พบว่าการใช้ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 50% ให้ผลการทดสอบสมบัติเชิงกลดีกว่ายางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35% และ 80% ในขณะที่การใช้เพ็ดดัดแปร P-T พบว่าให้ฟิล์มสีที่มีความยืดหยุ่นและสมบัติดีกว่าการใช้ P-T-PA แต่อย่างไรก็ตามพบว่ายางไม่มีสูตรใดที่ให้สมบัติเชิงกลของฟิล์มที่ดีผ่านตามาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ทุกข้อ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากทั้งยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และเพ็ดดัดแปรมีสายโซ่โมเลกุลที่ค่อนข้างยาว ทำให้การเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตในสีถูก

ขัดขวางเนื่องจากสารตัวเติมต่างๆ ที่ผสมอยู่ ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลของฟิล์มที่พบว่าต่ำกว่าสปีพอลิยูรีเทนทางการค้า และต่ำกว่ามาตรฐานสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ที่กำหนด

ตาราง 19 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (35% OH) และเพ็คตัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (P-T) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ต่อไอโซไซยาเนตจากสีทางการค้ากระป๋อง A

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample		
			PU-A 11	PU-A 9	PU-A 12
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	52, 49, 49	38, 35, 32	31, 33, 32
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	69/69	74/74	75/74
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	>6B/6B	>6B	>6B
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	90/100	97/100	100/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	O	O	Θ
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	5cm	10cm	15cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)

หมายเหตุ: PU-A 11 = P-T : HLNr 35 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 0.5 : 1.5 : 7.5 by weight
PU-A 9 = P-T : HLNr 35 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 12 = P-T : HLNr 35 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1.5 : 0.5 : 7.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 20 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (50% OH) และเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (P-T) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ต่อสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample		
			PU-A 13	PU-A 2	PU-A 14
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	26, 28, 25	14, 12, 14	18, 15, 14
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	65/65	74/74	69/72
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	<6B-6B	<6B	2B-HB
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	95/100	100/100	85/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	Θ	Θ	Θ
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	5cm	5cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)

หมายเหตุ: PU-A 13 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 0.5 : 1.5 : 7.5 by weight
PU-A 2 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 14 = P-T : HLNR 50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1.5 : 0.5 : 7.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 21 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (80% OH) และพีดีดีแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (P-T) ในอัตราส่วน ต่างๆ กัน ต่อสปีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			PU-A 15	PU-A 9	PU-A 16
Film- thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	50, 49, 49	50, 44, 44	44, 46, 45
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	72/70	69/71	71/72
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	<6B	<6B	<6B
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	90/100	100/100	75/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	O	Θ	O
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	5cm	15cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)	Ø2mm(Θ)

หมายเหตุ: PU-A 15 = P-T : HLNR 80 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 0.5 : 1.5 : 7.5 by weight
PU-A 9 = P-T : HLNR 80 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight
PU-A 16 = P-T : HLNR 80 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1.5 : 0.5 : 7.5 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 22 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (50% OH) และพีดีดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย (P-T-PA) ในอัตราส่วนต่างๆ กัน ต่อสีพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง A

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample		
			PU-A 17	PU-A 6	PU-A 18
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	22, 25, 23	26, 30, 35	54, 50, 47
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	83/80	71/72	68/67
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB-F	2B-HB	B/HB
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	15/100	5/100	20/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	Θ	X-Δ	X
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	<5cm	5cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	10mm(x)	Ø10mm(X)	Ø10mm(X)

หมายเหตุ: PU-A 17 = P-T-PA : HLN50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 0.5 : 1.5 : 7.5 by weight

PU-A 6 = P-T-PA : HLN50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1 : 1 : 7.5 by weight

PU-A 18 = P-T-PA : HLN50 : PU Paint commercial (A)
อัตราส่วน 1.5 : 0.5 : 7.5 by weight

Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B

Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

1.3 สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า Millionate MR-200 (MDI)

งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการศึกษาสารเคลือบผิวที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้าที่ทราบชนิดของไอโซไซยาเนต และไม่มีผลรบกวนจากสารตัวเติมดังเช่นหัวข้อที่ผ่านมา และเป็นไอโซไซยาเนตชนิดที่มีหมู่อะโรมาติกในโครงสร้าง โดยคาดหวังว่าหมู่อะโรมาติกจะช่วยเพิ่มสมบัติด้านความแข็งแรงให้กับฟิล์มทดสอบ ดังนั้นจึงเลือกใช้ Millionate MR-200 (MDI) ซึ่งเป็นไอโซไซยาเนตทางการค้าที่มี 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต 40 wt% และ พอลิเมทิลีน พอลิฟีนิล พอลิไอโซไซยาเนต 60 wt% เป็นองค์ประกอบ ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับสารพอลิออล 3 ชนิด คือ สียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B (Polyol B) เพื่อศึกษาผลของพอลิออลทางการค้าที่มีขายในท้องตลาด อย่างเหลวตัดแปรรูปไฮดรอกซิลที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% ซึ่งจะเป็นส่วนช่วยด้านความยืดหยุ่น และความหนาแน่นของโครงข่าย 3 มิติ ของฟิล์มสี และเพ็ดตัดแปรรูป HTPET และ CTPET ซึ่งน่าจะเป็นตัวช่วยด้านความแข็งแรง และการทนต่อแรงกระแทกของฟิล์มสี เนื่องจากการมีหมู่อะโรมาติกในโครงสร้างของเพ็ดตัดแปรรูป

1.3.1 ผลของปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวตัดแปรรูป

ศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาระหว่าง Millionate MR-200 หรือ MDI กับ สียพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B หรือ Polyol B และผลของการเติมยางเหลวตัดแปรรูปเป็นส่วนผสมจากผลการทดลองพบว่าการผสมร่วมกันเฉพาะ MDI กับ Polyol B (PU-M 1) จะให้ฟิล์มสีที่เปราะ ไม่สามารถยึดเกาะกับชิ้นทดสอบได้ แต่เมื่อผสมร่วมกับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล โดยเฉพาะยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35% ในอัตราส่วน Polyol B : HLNR 35 : MDI เท่ากับ 0.25 : 0.75 : 0.75 โดยน้ำหนัก (PU-M 2) พบว่าฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้มีการยึดเกาะกับชิ้นทดสอบดีขึ้น มีค่าการทนต่อการดัดโค้ง และความทนต่อแรงกระแทกของฟิล์มผ่านตามาตรฐานสารเคลือบผิวสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ที่กำหนด แต่อย่างไรก็ตามการใช้ยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นคือ 50% และ 80% (PU-M 3 และ 4) พบว่าไม่ช่วยเรื่องสมบัติการยึดเกาะ และความทนต่อแรงกระแทกของฟิล์มสารเคลือบที่เตรียมได้ ยกเว้นสมบัติความแข็งแรงของฟิล์มที่ผ่านมาตรฐานที่กำหนด หรืออาจคาดเดาได้ว่าในสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้มีการทำปฏิกิริยาทางกายภาพกับชิ้นทดสอบเท่านั้น ดังนั้นการใช้ยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้นน่าจะส่งผลให้เกิดการเชื่อมขวางที่หนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้ฟิล์มที่ได้มีอันตรกิริยาระหว่างกันมากกว่าการเกิดอันตรกิริยากับโลหะ อีกทั้งค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วของสารยังมีความเพิ่มขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่

เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ชิ้นงานมีการเกาะกับชิ้นโลหะได้ลดลง ทั้งยังพบว่าฟิล์มที่ได้มีความเปราะมากขึ้นตามปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น (ตาราง 23)

ตาราง 23 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากไอโซไซยาเนตทางการค้า (MDI) พอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B (Polyol B) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80%

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample			
			PU-M 1	PU-M 2	PU-M 3	PU-M 4
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	114, 90, 68	39, 52, 54	33, 28, 39	36, 40, 33
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	21/58	69/92	117/117	86/97
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-H	H-2H	2H-2H	2H-2H
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	0/100	100/100	0/100	0/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	Θ	XX	O	XX	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	40cm	>50 cm	10cm	5cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	0.7mm	4.2mm	2.7mm	5mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	8 mm(Θ)	2 mm(Θ)	2mm(Θ)	10 mm(Θ)
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ

หมายเหตุ: PU-M 1 = Polyol B : MDI อัตราส่วน 1 : 0.75 by weight
PU-M 2 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 0.75 : 0.75 by weight
PU-M 3 = Polyol B : HLNR 50 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 0.75 : 0.75 by weight
PU-M 4 = Polyol B : HLNR 80 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 0.75 : 0.75 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

1.3.2 ผลของอัตราส่วนของสารพอลิออล ต่อไดไอโซไซยานเนต

จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่า เมื่อใช้อัตราส่วนของสารพอลิออลต่อไอโซไซยานเนต เท่ากับ 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนของ Polyol B ต่อ HLNR 35 เท่ากับ 0.25 : 0.75 (PU-M 2) พบว่าสารเคลือบผิวที่ได้ยังคงมีค่าการยึดเกาะของฟิล์ม (แบบ Scratch-adhesion) และความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์ม (แบบ Erichsen) ไม่ผ่านมาตรฐาน และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของสารพอลิออลต่อไดไอโซไซยานเนตเพิ่มขึ้นเป็น 1.25 : 0.75 โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล ที่เพิ่มขึ้น คืออัตราส่วนของ Polyol B ต่อ HLNR 35 ต่อ MDI เท่ากับ 0.25 : 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก (PU-M 5) พบว่ายางที่เพิ่มขึ้นไม่ได้ช่วยเรื่องการยึดเกาะของฟิล์ม (แบบ Scratch-adhesion) และความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์ม (แบบ Erichsen) ให้ดีขึ้น ทั้งยังมีผลให้ชิ้นงานมีความแข็งแรงลดลง

ศึกษาการปรับอัตราส่วนของ Polyol B ต่อ HLNR 35 โดยใช้ Polyol B ที่เพิ่มขึ้น จาก 0.25 โดยน้ำหนัก (PU-M 2) เป็น 0.75 โดยน้ำหนัก (PU-M 7) พบว่าฟิล์มสารเคลือบผิวที่ได้มีค่าการยึดเกาะแบบ Cross-cut ลดลงตามปริมาณ Polyol B ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับผลการทดลองที่ผ่านมาว่าเมื่อใช้เฉพาะ Polyol B กับ MDI จะให้ฟิล์มสารเคลือบที่ไม่มีการยึดเกาะกับชิ้นงาน ในขณะที่ค่าความทนต่อการดัดโค้งของฟิล์มแบบ Erichsen พบว่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Polyol B ที่เพิ่มขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่า Polyol B ซึ่งเป็นสารโมเลกุลเล็กน่าจะเกิดปฏิกิริยากับ MDI ได้ดี ส่งผลให้สมบัติด้านความแข็งแรงและการดัดโค้งของชิ้นงานเพิ่มขึ้น ในขณะที่การผสมร่วมกับ HLNR 35 พบว่ามีส่วนช่วยเรื่องสมบัติการยึดเกาะของฟิล์ม และความทนทานต่อแรงกระแทกของฟิล์ม โดยอัตราส่วนที่ให้ผลการทดสอบดีที่สุดคือ เมื่อใช้ Polyol B ต่อ HLNR 35 ต่อ MDI เท่ากับ 0.5 : 0.75 : 0.75 โดยน้ำหนัก (PU-M 6) โดยให้ฟิล์มสารเคลือบผิวที่ผ่านมาตรฐานสารเคลือบสำหรับอุตสาหกรรมรถยนต์ทุกข้อ ยกเว้นค่าการยึดเกาะของฟิล์มที่ต่ำกว่ามาตรฐานเล็กน้อย คือ 93/100 หรือหมายถึงพบการหลุดลอกของฟิล์มประมาณ 7 ส่วน ใน 100 ส่วนของส่วนที่ทดสอบ (ตาราง 24)



ตาราง 24 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจาก ไอโซไซยานเนตทางการค้า (MDI) พอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B (Polyol B) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35%

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			PU-M 2	PU-M 5	PU-M 6	PU-M 7
Film-thickness	Micron on tin plate	$\leq 50 \mu\text{m}$	39, 52, 54	66, 66, 62	44, 43, 42	49, 47, 46
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	69/92	91/92	95/102	91/97
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	H-2H	2B-H	2H-2H	H-H
Adhesion	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	97/100	93/100	8/100
	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	○	X	⊖	XX
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	>50 cm	>50 cm	30cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	4.2mm	4.6mm	>7.0 mm	>7.0 mm
Bending	∅.....mm	2 mm	2 mm(⊖)	2 mm(⊖)	2 mm(⊖)	2 mm(⊖)
Chemical resistance	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
(Gloss/adhesion)	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ: PU-M 2 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 0.75 : 0.75 by weight
 PU-M 5 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
 PU-M 6 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.5 : 0.75 : 0.75 by weight
 PU-M 7 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.75 : 0.5 : 0.75 by weight
 Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
 ⊖ = Excellent ○ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

1.3.3 ผลของชนิดของสารพอลิออล

ศึกษาการเปลี่ยนชนิดของสารพอลิออลจาก Polyol B เป็น เพ็ตดัดแปร ในอัตราส่วนระหว่าง Polyol B หรือ เพ็ตดัดแปร : HLN 35 : MDI ที่เท่ากัน คือ 0.5 : 0.75 : 0.75 โดยน้ำหนัก พบว่า เพ็ตดัดแปร (P-ET-PA) ให้สมบัติเชิงกลด้อยกว่าการใช้ Polyol B ในทุกด้านของการทดสอบ ยกเว้นสมบัติด้านการยืดเกาะ (ตาราง 25 PU-M 8) ทั้งนี้อาจเนื่องจากเพ็ตดัดแปรมีหมู่อะโรมาติกจำนวนมากในโครงสร้าง เมื่อเตรียมเป็นสารเคลือบผิวจึงได้สารเคลือบผิวที่เปราะและแตกหักง่าย และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วน ระหว่าง P-ET-PA กับ HLN 35 ให้มีอัตราส่วนของ HLN 35 ที่เพิ่มขึ้น คือ P-ET-PA : HLN 35 : MDI เท่ากับ 0.25 : 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก (PU-M 9) พบว่าชิ้นงานมีสมบัติเชิงกลผ่านเกณฑ์มาตรฐานทุกข้อ ยกเว้นสมบัติด้านความแข็งแรงที่ต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานเล็กน้อย ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากการลดอัตราส่วนของเพ็ตดัดแปร ทำให้หมู่อะโรมาติกมีจำนวนลดลง ความเปราะของฟิล์มจึงมีค่าลดลง และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล จึงทำให้สารเคลือบผิวที่ได้มีความยืดหยุ่น และยึดเกาะกับชิ้นงานได้มากขึ้น อย่างไรก็ตามการมีหมู่อะโรมาติกดังกล่าวพบว่าช่วยให้สารเคลือบผิวที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีเทียบเท่า/มากกว่าการใช้ Polyol B ซึ่งเป็นสารพอลิออลที่มีขายในท้องตลาด

1.3.4 ผลของชนิดของเพ็ตดัดแปร

ศึกษาการเปลี่ยนชนิดของ เพ็ตดัดแปร จาก P-ET-PA เป็น P-T-PA, P-T และ P-ET โดยใช้อัตราส่วนที่เท่ากัน คือ เพ็ตดัดแปร : HLN 35 : MDI เท่ากับ 0.25 : 1 : 0.75 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่า เพ็ตดัดแปรทุกชนิดให้สมบัติเชิงกลผ่านเกณฑ์มาตรฐานทุกข้อ ยกเว้นสมบัติด้านความแข็งแรงที่ต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานเพียงเล็กน้อย (ตาราง 26 PU-M 10, PU-M 11 และ PU-M 12) จึงอาจกล่าวได้ว่าการใช้เพ็ตดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย ที่ให้ผลิตภัณฑ์ที่มีเฉพาะพันธะยูรีเทน ให้สมบัติเชิงกลไม่ต่างจากการใช้เพ็ตดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย ที่ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีพันธะผสมระหว่างยูรีเทน และเอไมด์มากนัก

ตาราง 25 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล (35% OH) และพอลิยูรีเทนทางการค้ากระป๋อง B (Polyol B) หรือเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกตำแหน่งปลาย (P-ET-PA) ต่อ Millionate MR-200 (MDI)

Checking item		เกณฑ์ค่ามาตรฐานอุตสาหกรรม	Sample		
			PU-M 6	PU-M 8	PU-M 9
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	44, 43, 42	20, 28, 21	15, 13, 11
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	95/102	72/90	104/103
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	2H-2H	F-H	HB-2H
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	93/100	100/100	100/100
Adhesion	Scratch-adhesion (1 kg)	⊖	⊖	⊖	⊖
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50 cm	25cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7.0 mm	4.5 mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	2 mm(⊖)	XX	2mm(⊖)
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	⊖/⊖	⊖/⊖	⊖/⊖

หมายเหตุ: PU-M 6 = Polyol B : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.5 : 0.75 : 0.75 by weight
PU-M 8 = P-ET-PA : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.5 : 0.75 : 0.75 by weight
PU-M 9 = P-ET-PA : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
⊖ = Excellent ⊖ = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

ตาราง 26 สมบัติเชิงกลของสารเคลือบผิวที่เตรียมจากพีทีดีดัดแปร (HTPET และ CTPET) และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35% ต่ Millionate MR-200 (MDI)

Checking item		เกณฑ์ค่า มาตรฐาน อุตสาหกรรม	Sample			
			PU-M 9	PU-M 10	PU-M 11	PU-M 12
Film-thickness	Micron on tin plate	≤ 50 μm	15, 13,	28, 28,	20, 22,	25, 30,
			11	30	22	34
Gloss	At 60°C (on tin panel)	-	104/100	105/107	103/101	107/105
Hardness	Pencil (2 kg, Marked-broken)	>2H	HB-2H	HB-2H	HB-H	HB-2H
	Cross-cut (1x1 mm ²)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Adhesion	Scratch-adhesion(1kg)	Θ	Θ	Θ	Θ	Θ
Impact	cm (1/2", 500 g)	>50 cm	>50cm	>50cm	>50cm	>50cm
Erichsen	mm	>7.0 mm	>7mm	>7mm	>7mm	>7mm
Bending	Ø.....mm	2 mm	2mm(Θ)	2mm(Θ)	2mm(Θ)	2mm(Θ)
Chemical resistance (Gloss/adhesion)	5% NaOH	Spot test (RT x 48 hr)	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ
	5% H ₂ SO ₄	Spot test (RT x 48 hr)	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ	Θ/Θ

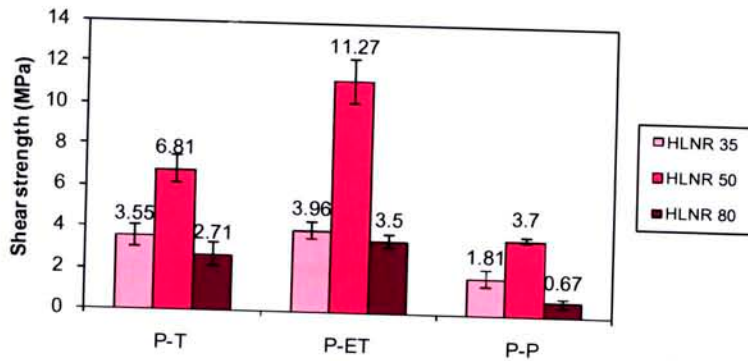
หมายเหตุ: PU-M 9 = P-ET-PA : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
PU-M 10 = P-T-PA : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
PU-M 11 = P-T : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
PU-M 12 = P-ET : HLNR 35 : MDI อัตราส่วน 0.25 : 1 : 0.75 by weight
Hardness: 6H>5H>4H>3H>2H>H>F>HB>B>2B>3B>4B>5B>6B
Θ = Excellent O = Good Δ = Fair X = Poor XX = very poor

2. สารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

สารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง HTPET, CTPET, HLNR และ diisocyanate โดยสนใจ HTPET 3 ชนิด คือ P-T, P-ET และ P-P และสนใจ CTPET 6 ชนิด คือ P-T-PA, P-T-MA, P-ET-PA, P-ET-MA, P-P-PA และ P-P-MA ผสมร่วมกับ HLNR ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80% ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับไดไอโซไซยานาตชนิดอะโรมาติกเกรดทางการค้า (Millionate MR-200, MDI)

2.1 ผลของชนิดของเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPET) และยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างๆ กัน ต่อสมบัติการยึดติดระหว่างชิ้นงานไม้

ศึกษาผลของชนิดของเพ็ดดัดแปร HTPET 3 ชนิด คือ P-T, P-ET และ P-P ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติเหลวดัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างๆ กัน ได้แก่ 35%, 50% และ 80% ต่อ MDI โดยใช้อัตราส่วน HTPET : HLNR : MDI เท่ากับ 0.35 : 0.65 : 0.75 โดยโมล โดยคาดหวังว่าปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น น่าจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางที่มากขึ้นส่งผลต่อค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่เพิ่มขึ้น จากการทดลองพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มจาก 35% เป็น 50% โดยพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของ P-T มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 3.55 MPa เป็น 6.81 MPa และ P-ET จาก 3.96 MPa เป็น 11.27 MPa และ P-P จาก 1.81 MPa เป็น 3.7 MPa ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มหมู่ไฮดรอกซิลเป็น 80% กลับพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนมีค่าลดลงในทุกสูตร จากการทดลองที่ได้ อาจกล่าวได้ว่าการประยุกต์ใช้สารยึดติดพอลิยูรีเทนในการยึดติดชิ้นไม้ นั้น ไม้ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเซลลูโลสที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจำนวนมาก ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิลดังกล่าวสามารถมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเป็นพันธะยูรีเทนร่วมกับไดไอโซไซยานาตได้ ดังนั้นเมื่อสารยึดติดมีการแทรกซึมลงไปในเนื้อไม้ และเกิดปฏิกิริยาร่วมกับไอโซไซยานาตก็จะเกิดโครงข่าย 3 มิติ ร่วมกันระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลของเซลลูโลสของไม้ หมู่ไฮดรอกซิลของยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และเพ็ดดัดแปร กับ MDI ดังนั้นการใช้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น (35% OH เป็น 50% OH) ก็น่าจะทำให้โครงข่ายร่างแห 3 มิติ ที่มีความหนาแน่นมากขึ้น ส่งผลให้ได้ชิ้นงานที่มีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้ยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่มากเกินไป (80% OH) พบว่าชิ้นงานมีความเปราะมากขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วที่เพิ่มขึ้น ทำให้ชิ้นงานลดความยืดหยุ่นและเปราะมากขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนลดลง (ภาพ 26)

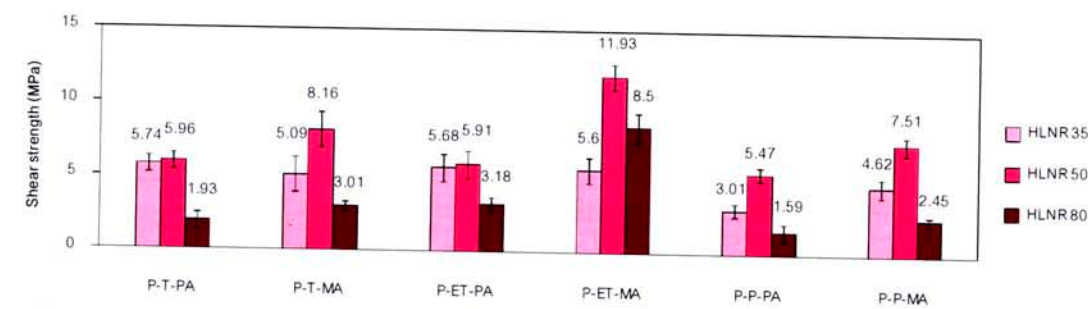


ภาพ 26 ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจากเพ็ตตัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย และยางธรรมชาติเหลวตัดแปร ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80%

2.2 ผลของชนิดของเพ็ตตัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย (CTPET) และยางธรรมชาติเหลวตัดแปรที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลต่างๆ กัน ต่อสมบัติการยึดติดระหว่างชิ้นงานไม้

ศึกษาผลของชนิดของเพ็ตตัดแปร CTPET 6 ชนิด คือ P-T-PA, P-T-MA, P-ET-PA, P-ET-MA, P-P-PA และ P-P-MA ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ HLNLR 35, 50 และ 80 และ MDI โดยใช้อัตราส่วน CTPET : HLNLR : MDI เท่ากับ 0.35 : 0.65 : 0.75 โดยโมล โดยคาดหวังว่าเมื่อเปลี่ยนชนิดของ PET ตัดแปร จาก HTPET เป็น CTPET น่าจะส่งผลต่อความต้านทานต่อแรงเฉือนที่เพิ่มขึ้น จากการทดลองพบว่าเพ็ตตัดแปรชนิด CTPET มีแนวโน้มให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่สูงกว่า HTPET เนื่องจากเพ็ตตัดแปรชนิด CTPET มีสายโซ่โมเลกุลที่ยาว เมื่อทำปฏิกิริยากับยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และไอโซไซยาเนต จึงส่งผลต่อสมบัติเชิงกลที่เพิ่มสูงขึ้นโดยเฉพาะ HTPET ที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับ MA จะให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่สูงกว่า PA เนื่องจาก MA มีสายโซ่โมเลกุลที่เป็นโซ่ตรง จึงอาจมีการแทรกซึมเข้าไปในเนื้อไม้ได้ดีกว่า PA ซึ่งมีโครงสร้างเป็นอะโรมาติก ส่งผลให้สารยึดติดที่เตรียมจาก HTPET ที่ทำปฏิกิริยากับ PA มีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ยังพบว่า HTPET ที่ทำปฏิกิริยาร่วมกับ MA และ HLNLR 50 มีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนเพิ่มสูงขึ้นกว่าการทำปฏิกิริยาร่วมกับ HLNLR 35 เนื่องจากการใช้ยางที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น (35% OH เป็น 50% OH) ก็น่าจะทำให้โครงสร้างร่างแห 3 มิติ ที่มีความหนาแน่นมากขึ้น ส่งผลให้ได้ชิ้นงานที่มีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนเพิ่มมากขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้ยางที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิลที่เพิ่มขึ้น (80% OH) พบว่าชิ้นงานมีความเปราะเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากค่าอุณหภูมิคล้ายแก้วที่เพิ่มขึ้น ทำให้ชิ้นงานลดความยืดหยุ่นและเปราะมากขึ้น ส่งผล

ให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนลดลง (ดังแสดงในภาพ 27) ซึ่งผลการทดลองที่ได้รับสอดคล้องกับผลการทดลองของการใช้เพ็ดดัดแปรที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายดังที่ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา



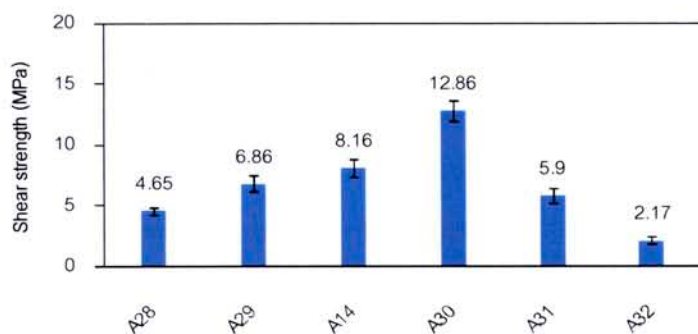
ภาพ 27 ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของสารยึติดิโพลียูรีเทนอีลาสโตเมอร์ ที่เตรียมจากเพ็ดดัดแปรที่มีหมู่กรดคาร์บอกซิลิกที่ตำแหน่งปลาย และยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 35%, 50% และ 80%

2.3 ผลของอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปร และยางธรรมชาติเหลวดัดแปรต่อ MDI

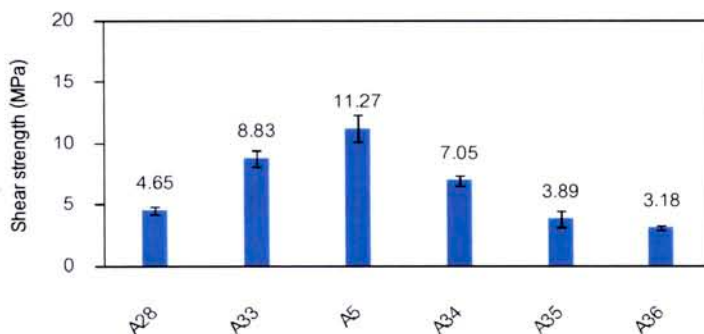
ศึกษาอัตราส่วนของสารยึติดิโพลียูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากการทำปฏิกิริยาระหว่างเพ็ดดัดแปร ทั้ง HTPET และ CTPET ที่ให้ผลการทดลองค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนในหัวข้อที่ผ่านมาสูง ซึ่งได้แก่ P-ET, P-ET-MA และ P-T-MA ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับยางธรรมชาติเหลวดัดแปร ที่มีปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล 50% และ Millionate MR-200 (MDI) ผลการทดลองดังแสดงในภาพ 28

โดยในการศึกษาได้ทำการปรับอัตราส่วนระหว่างเพ็ดดัดแปร ต่อยางเหลวดัดแปรต่อไอโซไซยานตในอัตราส่วนต่างๆ กัน คือ 0 : 1 : 0.75, 0.25 : 0.75 : 0.75, 0.35 : 0.65 : 0.75, 0.45 : 0.55 : 0.75, 0.75 : 0.25 : 0.75 และ 1 : 0 : 0.75 โดยโมล จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของเพ็ดดัดแปรเพิ่มขึ้น (0-0.35 โดยโมล ในกรณีของ P-ET และ P-ET-MA และ 0-0.45 โดยโมล ของ P-T-MA) ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนมีค่าเพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้ปริมาณเพ็ดดัดแปรที่มากเกินไปพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนมีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากโครงสร้างที่เป็นอะโรมาติกของเพ็ดดัดแปร เมื่อมีปริมาณที่มากเกินไปอาจส่งผลให้สารยึติดิโพลียูรีเทนแทรกตัวเข้าไปในเนื้อไม้ได้น้อยลง ทำให้มีความเปราะเพิ่มมากขึ้น โดยการเตรียมสารยึติดิโพลียูรีเทนที่ทำจากเพ็ดดัดแปรสูตร P-ET : HLNDR 50 : MDI และ P-ET-MA : HLNDR 50 : MDI เท่ากับ 0.35 :

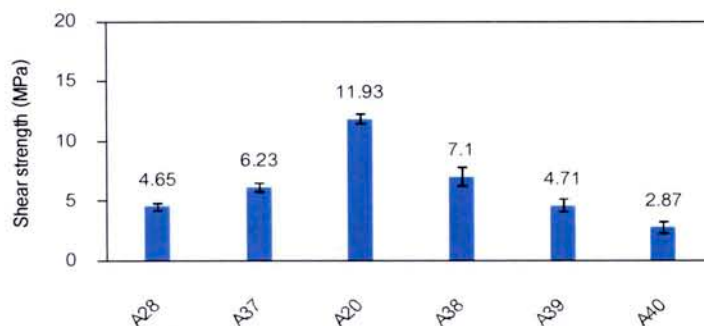
0.65 : 0.75 โดยโมล และ P-T-MA : HLNR 50 : MDI เท่ากับ 0.45 : 0.55 : 0.75 พบว่าให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนสูงที่สุด คือ 11.27, 11.93 และ 12.86 MPa ตามลำดับ



P-T-MA : HLNR50 : MDI
(0-1) : (1-0) : 0.75 by mol



P-ET : HLNR50 : MDI
(0-1) : (1-0) : 0.75 by mol



P-ET-MA : HLNR50 : MDI
(0-1) : (1-0) : 0.75 by mol

ภาพ 28 ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมจากเพ็ดดัดแปร ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล และ MDI ในอัตราส่วนต่างๆ กัน เมื่อเพ็ดดัดแปรมีอัตราส่วน 0, 0.25, 0.35, 0.45, 0.75 และ 1 โมล ยางธรรมชาติเหลวไฮดรอกซิล มีอัตราส่วน 1, 0.75, 0.55, 0.65 และ 0.25 โมล และ MDI มีอัตราส่วน 0.75 โมล

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนของเพ็ดดัดแปร ชนิด P-T-MA, P-ET และ P-ET-MA ในการทำปฏิกิริยาร่วมกับ HLNr 50 และ MDI โดยใช้อัตราส่วนต่างๆ กัน พบว่าเมื่อใช้ P-T-MA : HLNr 50 : MDI อัตราส่วนเท่ากับ 0.45 : 0.55 : 0.75 โดยโมล สามารถให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนสูงที่สุด คือ 12.86 ในขณะที่สารยึดติดสูตร P-ET : HLNr 50 : MDI และ P-ET-MA : HLNr 50 : MDI อัตราส่วนเท่ากับ 0.35 : 0.65 : 0.75 โดยโมล ให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนสูงที่สุด คือ 11.27 MPa และ 11.93 MPa ตามลำดับ ดังนั้นจึงนำสารยึดติดทั้ง 3 สูตรมาทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) และผลของเวลาต่อสมบัติการยึดติด (Green strength) ต่อไป

2.4 ความต้านทานต่อสารเคมี (Chemical resistance)

จากการทดลองที่ผ่านมาพบว่าสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่ได้จากการผสมระหว่างเพ็ดดัดแปร ยางธรรมชาติเหลวดัดแปร และ MDI นั้น มีอัตราส่วนที่ให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่ดีแตกต่างกันออกไป และการนำสารยึดติดพอลิยูรีเทนไปใช้ประโยชน์นั้น จะต้องสัมพันธ์กับสภาวะต่างๆ มากมาย การทดลองในส่วนนี้จึงได้ทำการทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (Chemical resistance) โดยเลือกทดสอบเฉพาะสารยึดติดเฉพาะสูตรที่สนใจ ที่ให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนสูงสุด

การใช้ประโยชน์ของสารยึดติดพอลิยูรีเทนสำหรับติดไม้ต้องคำนึงถึงความแข็งแรงของพันธะในสารยึดติดพอลิยูรีเทนในสภาวะแวดล้อมต่างๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาใน 4 สภาวะแวดล้อมที่ต่างกันคือ สภาวะน้ำเย็น (ที่อุณหภูมิ 30°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง) สภาวะน้ำร้อน (ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) สภาวะสารละลายกรด (pH เท่ากับ 2 ที่ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) และสภาวะสารละลายเบส (pH เท่ากับ 12 ที่ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง) จากการทดลองพบว่าสารยึดติดพอลิยูรีเทนทุกสูตรมีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนลดลงโดยเฉพาะในสารละลายกรด (pH 2) ที่แสดงให้เห็นว่ามีค่าความต้านทานต่อสารเคมีลดลงค่อนข้างมาก ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากน้ำ สารละลายกรด และเบส ไปเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสหมู่เอสเทอร์ของสารยึดติดพอลิยูรีเทน [35] จึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยที่สารยึดติดสูตรที่มี P-T-MA เป็นองค์ประกอบสามารถทนต่อสภาวะน้ำเย็น น้ำร้อน สารละลายกรด และเบสได้ดีที่สุด โดยมีค่าการยึดเกาะลดลงอยู่ในช่วง 8.27-10.90 MPa ในขณะที่สารยึดติดสูตรที่มี P-ET เป็นองค์ประกอบสามารถทนต่อสภาวะน้ำร้อน และสารละลายกรดได้ดีกว่าสารยึดติดสูตรที่มี P-ET-MA เป็นองค์ประกอบ โดยมีค่าการยึดติดลดลงอยู่ในช่วง 6.79-8.73 MPa แต่สารยึดติดสูตรที่มี P-ET-MA เป็นองค์ประกอบสามารถทนต่อสภาวะน้ำเย็นและสารละลายเบสได้ดีกว่าสารยึดติดสูตร

ที่มี P-ET. เป็นองค์ประกอบ โดยมีค่าการยึดติดลดลงอยู่ในช่วง 7.59-9.13 MPa จากผลที่ได้รับกล่าวโดยภาพรวมได้ว่า สารยึดติดที่มีพันธะผสมระหว่างพันธะพอลิยูรีเทน และพันธะเอไมด์ ที่เตรียมจาก CTPET HLNR และ MDI ให้ความต้านทานต่อสารเคมี และน้ำได้ดีกว่าสารยึดติดที่มีเฉพาะพันธะยูรีเทนที่เตรียมจาก HTPET HLNR และ MDI (ดังแสดงในภาพ 27)

ตาราง 27 ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนก่อน และหลังการทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี

สูตร/อัตราส่วน	Shear strength ก่อนทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (MPa)	Shear strength หลังทดสอบความต้านทานต่อสารเคมี (MPa)			
		น้ำเย็น (30°C)	น้ำร้อน (100°C)	กรด pH 2 (80°C)	เบส pH 12 (80°C)
P-ET : HLNR 50 : MDI (0.35 : 0.65 : 0.75)	11.27 ± 1.08	7.59 ± 0.04	9.13 ± 0.67	7.90 ± 0.73	7.81 ± 0.66
P-ET-MA : HLNR 50 : MDI (0.35 : 0.65 : 0.75)	11.93 ± 0.43	8.15 ± 0.29	8.11 ± 0.61	6.79 ± 0.18	8.73 ± 0.13
P-T-MA : HLNR 50 : MDI (0.45 : 0.55 : 0.75)	12.86 ± 0.82	10.54 ± 0.16	10.43 ± 0.26	8.27 ± 0.37	10.90 ± 0.27

2.5 ผลของเวลาต่อสมบัติการยึดติด (Green strength)

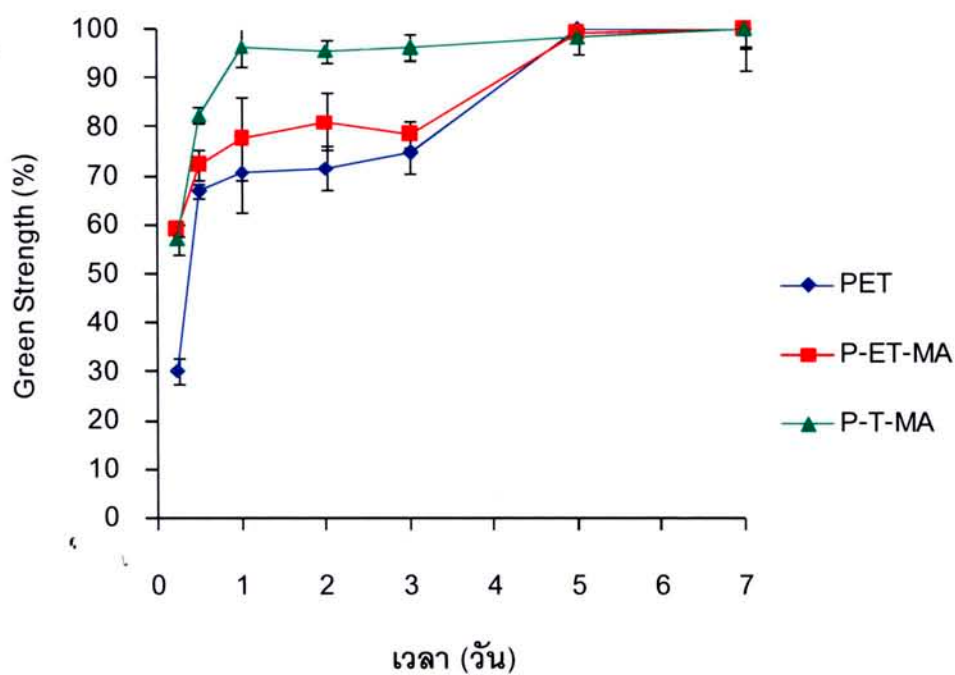
การใช้งานสารยึดติดแต่ละชนิดจะต้องมีระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกันของสารตั้งต้น และระหว่างสารยึดติดกับชิ้นงาน โดยจะเทียบค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของชิ้นทดสอบที่เวลาต่างๆ กัน กับค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่ระยะเวลา 7 วัน ตาม ASTM D-2339 เพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการนำไปใช้งานของสารยึดติดนั้นๆ เมื่อกำหนดให้ค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนที่ 7 วัน เท่ากับ 100 เปอร์เซ็นต์

ศึกษาผลของเวลาต่อสมบัติการยึดติด (Green strength) ของสารยึดติดพอลิยูรี-เทนอีลาสโตเมอร์ โดยการทาสารยึดติดลงบนชิ้นงานไม้ทดสอบ และเก็บไว้ที่ระยะเวลาต่างๆ กัน ได้แก่ 6 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 1 วัน 2 วัน 3 วัน 5 วัน และ 7 วัน จากนั้นจึงนำไปวัดค่าความต้านทานต่อแรงเฉือน จากผลการทดลองพบว่าค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนของสารยึดติดพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก P-T-MA เพิ่มขึ้น 82.5% เมื่อเวลาผ่านไปเพียง 12 ชั่วโมง และมีค่าเป็น 96.66%

เมื่อเวลาผ่านไป 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงมีค่าคงที่ และเพิ่มขึ้นเป็น 100% เมื่อเวลาผ่านไป 5 วัน หรืออาจกล่าวได้ว่าสารยึดติดที่มี P-T-MA เป็นองค์ประกอบใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นสารยึดติดระหว่างชิ้นไม้เส้นที่สุด ในขณะที่สารยึดติดสูตรที่เตรียมจาก P-ET-MA มีค่าความทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้น 72.49% เมื่อเวลาผ่านไป 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นก็มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และมีค่าความทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้นเป็น 99.33% เมื่อเวลาผ่านไป 5 วัน และสารเคลือบผิวที่เตรียมจาก P-ET มีค่าความทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้น 67.18% เมื่อเวลาผ่านไป 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นก็มีค่าไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และมีค่าความทนต่อแรงเฉือนเพิ่มขึ้น 98.6% เมื่อเวลาผ่านไป 5 วัน ทั้งนี้ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาของสารยึดติดพอลิยูรีเทนต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นโครงข่ายร่วมกับเซลล์ูโลสในเนื้อไม้ เมื่อเวลาผ่านไปสารยึดติดจะแทรกซึมเข้าไปในเนื้อไม้ได้มากขึ้น ส่งผลให้ชิ้นทดสอบมีค่าความต้านทานต่อแรงเฉือนเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าสารยึดติดพอลิยูรีเทนทั้ง 3 สูตรให้ค่าการยึดติดชิ้นไม้ที่สามารถนำไปใช้งานได้ภายในเวลา 5 วัน ซึ่งเร็วกว่าเวลามาตรฐานที่กำหนดไว้ คือ 7 วัน (ตาราง 28 และภาพ 29)

ตาราง 28 ความสามารถในการยึดติดชิ้นงานที่เวลาต่างๆ กัน (Green strength) ของสารยึดติดพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

สูตร/อัตราส่วน	Shear strength (MPa)						
	ระยะเวลา 6 ชั่วโมง	ระยะเวลา 12 ชั่วโมง	ระยะเวลา 1 วัน	ระยะเวลา 2 วัน	ระยะเวลา 3 วัน	ระยะเวลา 5 วัน	ระยะเวลา 7 วัน
P-ET:HLNR50:MDI (0.35:0.65:0.75)	3.55±0.27	7.84±0.14	8.98±0.81	8.38±0.46	8.73±0.43	11.67±0.39	11.67±0.39
P-ET-MA:HLNR50:MDI (0.35:0.65:0.75)	7.08±0.11	8.67±0.31	9.31±0.84	9.72±0.57	9.41±0.26	11.89±0.18	11.96±0.35
P-T-MA:HLNR50:MDI (0.45:0.55:0.75)	7.37±0.31	10.61±0.17	12.43±0.39	12.32±0.23	12.41±0.29	12.69±0.37	12.86±0.82



ภาพ 29 เปอร์เซ็นต์ความสามารถในการยึดติดชิ้นงานที่เวลาต่างๆ กัน (Green Strength)