

การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนจากขยะพืช

นางสาวศิริประภา เจริญภักดี

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2551

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE FROM PET WASTE

Miss Siraprapa Jarernpukdee

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

5072484323: MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEYWORD: POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE), GLYCOLYZED PRODUCTS,
THERMOPLASTIC POLYURETHANE, PEG

SIRAPRAPA JARERNPUKDEE: SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE
FROM PET WASTE.

THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF.PRANUT POTIYARAJ,PH.D., 101 pp.

The purposes of this research are to synthesize thermoplastic polyurethane (TPU) from glycolyzate obtained from glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste and to study the effects of types and amounts of chain extenders on physical properties of the synthesized TPU. Waste PET flake was glycolyzed in excess of propylene glycol (PG) at 62.5 wt% and zinc acetate at 0.5 wt% of PET as a catalyst. The glycolyzate and diphenylmethane diisocyanate (MDI) monomer were subsequently reacted in the presence of ethylene glycol (EG), propylene glycol (PG), diethylene glycol (DEG), polyethylene glycol (PEG) or polypropylene glycol (PPG) as a chain extender. TPU was synthesized via bulk polymerization and solution polymerization and subsequently. The mole ratio of MDI to glycolyzate (NCO/OH) as well as chain extender was varied. The obtained product was characterized by gel permeation chromatography (GPC), fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The bulk-polymerized and solution-polymerized products were processed into thin plastic sheets by using a compression molding machine or casting, respectively. The hardness of the specimens was then measured. In the case of bulk polymerization, the synthesized TPUs with 5%-8% PEG were successfully compressed into sheets. However, when the amount of PEG exceeds this range, it was not possible to process the obtained TPUs into sheets. The synthesized TPUs with 5% and 10% PPG was also not able to fabricate into sheets by compression molding. In case of solution polymerization, the synthesized TPUs with 0%, 2.5%, 5%, 6%, 7% and 8% PEG were also successfully casted into sheets. It was found that the amount of chain extender (PEG) and the synthesis technique slightly affected the decomposition temperature (T_d) but had a significant effect on the glass transition temperature (T_g), the melting temperature (T_m), processibility and hardness of the prepared TPUs. The first onset T_d of the synthesized TPUs with PEG with a chain extender was higher than that of the synthesized TPU without chain extender but were lower than those of commercial TPU and pure PEG.

Department: Materials Science

Student's signature.....

Field of study: Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature.....

Academic year: 2008

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้อย่างสมบูรณ์เป็นเพราะได้รับความร่วมมือจากบุคคลหลายท่าน ทั้งคำแนะนำทางวิชาการ ความเอื้อเฟื้อในด้านเครื่องมือ วัสดุดิบ และสถานที่ทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบคุณบุคคล และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้ คือ

1. รศ.ดร.ประณัฐ โพธิยะราช อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาแนะนำทางวิชาการในการทำวิจัยและวิทยานิพนธ์ กรรณาในการตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์ อีกทั้งช่วยแก้ไขปัญหาต่างๆ และสนับสนุนงานวิจัยเป็นอย่างดีมาโดยตลอด
2. กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาแนะนำทางวิชาการในการทำวิจัย
3. ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง ที่ให้ทุนสนับสนุนด้านการศึกษาและงานวิจัย
4. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์ต่างๆ
5. บริษัท สยามเคมีคอล อินดัสตรี จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์สารเคมี MDI มอนอเมอร์
6. เพื่อน รุ่นพี่ บุคลากรภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ให้การช่วยเหลือเอื้อเฟื้อต่างๆ เป็นอย่างดี

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงด้วยดี อีกทั้งอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทความรู้ให้แก่ข้าพเจ้าจนสามารถสร้างสรรควิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้สำเร็จ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพ็ต (poly(ethylene terephthalate), PET).....	3
2.2 การรีไซเคิลพลาสติก (plastic recycling).....	5
2.2.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ (physical recycling).....	5
2.2.2 การรีไซเคิลทางเคมี (chemical recycling).....	6
2.3 การรีไซเคิลเพ็ต.....	7
2.3.1 การรีไซเคิลเพ็ตด้วยกระบวนการทางกายภาพ.....	7
2.3.2 การรีไซเคิลเพ็ตด้วยกระบวนการทางเคมี.....	7
2.4 พอลิยูรีเทน (polyurethane, PU).....	9
2.4.1 องค์ประกอบในพอลิยูรีเทน.....	10
2.4.2 การนำไปใช้งานของพอลิยูรีเทน.....	12
2.5 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU).....	13
2.5.1 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	15
2.5.2 องค์ประกอบในเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	17
2.6 เทคนิคการสังเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย (polymerization technique).....	22
2.6.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	22
2.6.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	23

บทที่	หน้า
2.7 กระบวนการขึ้นรูปวัสดุพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	23
2.7.1 การอัดแบบ (compression molding).....	23
2.7.2 การหล่อแบบ (casting).....	25
2.8 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ.....	26
2.8.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	26
2.8.2 Gel Permeation Chromatography (GPC).....	28
2.8.3 Thermogravimetric analysis (TGA).....	31
2.8.4 Differential scanning calorimetry (DSC).....	32
2.8.5 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMA).....	35
2.8.6 การทดสอบความแข็ง.....	37
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	40
3. วิธีการทดลอง.....	44
3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานและแผนการดำเนินงานวิจัย.....	44
3.2 ขั้นตอนการทดลอง.....	45
3.3 การย่อยสลายขวดพีตด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส.....	46
3.3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	46
3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	46
3.3.3 วิธีการทดลอง.....	46
3.4 การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	47
3.4.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	47
3.4.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....	48
3.4.3 วิธีการทดลอง.....	48
3.4.4 การขึ้นรูปแผ่นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	52
3.5 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ.....	53
3.5.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).....	53
3.5.2 Gel Permeation Chromatography (GPC).....	54
3.5.3 Thermogravimetric analysis (TGA).....	55
3.5.4 Differential scanning calorimetry (DSC).....	55
3.5.5 Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMA).....	56
3.5.6 การทดสอบความแข็ง.....	57

บทที่	หน้า
4. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	59
4.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (glycolyzed product).....	59
4.1.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์.....	59
4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR.....	60
4.1.3 การวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนัก โมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC).....	61
4.2 พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้.....	62
4.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	62
4.2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	73
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	79
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	79
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	80
รายการอ้างอิง.....	81
ภาคผนวก.....	86
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	101

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	17
ตารางที่ 2.2 ไดไอโซไซยานาตทางการค้าที่นิยมใช้.....	18
ตารางที่ 2.3 มาโครไกลคอลทางการค้าที่นิยมใช้.....	20
ตารางที่ 2.4 เซนเอกซ์เทนเดอร์ทางการค้าที่นิยมใช้.....	21
ตารางที่ 3.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	44
ตารางที่ 3.2 สัดส่วนร้อยละโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ เซนเอกซ์เทนเดอร์ และ MDI ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์...	49
ตารางที่ 3.3 สัดส่วนร้อยละโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ เซนเอกซ์เทนเดอร์ และ MDI ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ สารละลาย.....	51
ตารางที่ 3.4 ภาวะในการขึ้นรูปแผ่นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วยการอัดแบบ (compression molding).....	53
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพิกัดสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์.....	60
ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์....	61
ตารางที่ 4.3 ปริมาณร้อยละโดยโมลและชนิดของเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลก์และลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้.....	63
ตารางที่ 4.4 คุณสมบัติในการสลายตัวของพอลิยูรีเทนบางสูตรที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลก์ TPU ทางการค้าและ PEG บริสุทธิ์.....	64
ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งของพิกัดสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้ของ TPU ที่มี PEG 5% ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	68
ตารางที่ 4.6 คุณสมบัติกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรต่างๆ ที่ เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทาง การค้า.....	70
ตารางที่ 4.7 ค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ บัลก์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	72
ตารางที่ 4.8 ปริมาณร้อยละโดยโมลของ PEG ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ สารละลายและลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้.....	73

ตารางที่ 4.9 คุณสมบัติกลาสทรานซิชันและคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	77
ตารางที่ 4.10 ค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	77
ภาคผนวก.....	86
ตารางที่ 1 ค่าความแข็งชนิดชอร์ เอ ของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์.....	100
ตารางที่ 2 ค่าความแข็งชนิดชอร์ เอ ของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	100

สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเรโซแนนซ์ของหมู่ไอโซไซยาเนต.....	10
รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของสายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	13
รูปที่ 2.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	14
รูปที่ 2.4 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกแบบสองชั้นตอนหรือฟรีพอลิเมอร์.....	16
รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาการเกิด allophanate.....	16
รูปที่ 2.6 โครงสร้างโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน	
(ก) soft segment.....	17
(ข) hard segment.....	17
รูปที่ 2.7 สายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	18
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไตรไอโซไซยาเนต.....	19
รูปที่ 2.9 ลักษณะของเครื่องอัดทั่วไป.....	24
รูปที่ 2.10 ลักษณะการขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบ.....	25
รูปที่ 2.11 แผนภูมิตะบบ The Michelson Interferometer.....	26
รูปที่ 2.12 อินฟราเรดสเปกตรัม (IR spectrum).....	27
รูปที่ 2.13 หลักการการทำงานและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC.....	28
รูปที่ 2.14 ปัจจัยทางโครงสร้างที่มีผลกระทบต่อ T_g	30
รูปที่ 2.15 เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ TGA.....	32
รูปที่ 2.16 เทอร์โมแกรมทั่วไปที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC.....	34
รูปที่ 2.17 รูปแบบการให้แรงกับชิ้นงานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA.....	35
รูปที่ 2.18 การสั่นนอกเฟสของวัสดุ viscoelastic.....	36
รูปที่ 2.19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA.....	37
รูปที่ 2.20 ลักษณะการทดสอบและชนิดหัวกด (indenter).....	39
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองการรีไซเคิลขวดเป็ตเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน.....	45
รูปที่ 3.2 อุปกรณ์การย่อยสลายขวดเป็ตด้วยการไกลโคลิซิส.....	47
รูปที่ 3.3 อุปกรณ์การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์	
(ก) เครื่องบดผสมพร้อมใบพัด.....	50
(ข) ใบพัด.....	50

รูปที่ 3.4 อุปกรณ์การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ สารละลาย.....	51
รูปที่ 3.5 เครื่องอัดแบบ (compression molding) รุ่น Scientific.....	52
รูปที่ 3.6 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Nicolet 6700.....	54
รูปที่ 3.7 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น Waters 600.....	55
รูปที่ 3.8 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA851 ^e	56
รูปที่ 3.9 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น METTLER TOLEDO DSC822 ^e	56
รูปที่ 3.10 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA861 ^e	57
รูปที่ 3.11 เครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) ชนิดชอร์ เอ (shore A).....	58
รูปที่ 4.1 ผลิตรัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอล...	59
รูปที่ 4.2 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบผลิตรัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้.....	59
รูปที่ 4.3 FT-IR สเปกตรัมของผลิตรัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิส....	60
รูปที่ 4.4 GPC โครมาโทแกรมของผลิตรัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยา ไกลโคไลซิส.....	61
รูปที่ 4.5 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบพอลิยูรีเทนบางสูตรที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลค์ TPU ทางการค้า และ PEG บริสุทธิ์.....	64
รูปที่ 4.6 ชิ้นงานพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปด้วยการ อัดแบบ.....	67
รูปที่ 4.7 FT-IR สเปกตรัมของชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้ของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 5% ที่เตรียมจาก การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์.....	67
รูปที่ 4.8 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ TPU ทางการค้าและ PEG บริสุทธิ์.....	69
รูปที่ 4.9 DSC เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	70
รูปที่ 4.10 DMA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	71

ที่ 4.11 กราฟแสดงค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	72
รูปที่ 4.12 ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	74
รูปที่ 4.13 ชิ้นงาน TPU ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูป ด้วยการหล่อแบบ	74
รูปที่ 4.14 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ PEG บริสุทธิ์.....	75
รูปที่ 4.15 DSC เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	76
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า.....	78
ภาคผนวก.....	86
รูปที่ 1 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC.....	87
รูปที่ 2 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC.....	87
รูปที่ 3 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC.....	88
รูปที่ 4 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC.....	88
รูปที่ 5 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 2.5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC	89
รูปที่ 6 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC	89
รูปที่ 7 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC	90
รูปที่ 8 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC	90
รูปที่ 9 คุณสมบัติกลาสแทรนซิชัน และคุณสมบัติหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC	91

รูปที่ 10	อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU ทางการค้า จากการวิเคราะห์ด้วย DSC.....	91
รูปที่ 11	TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์ และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	92
รูปที่ 12	TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	92
รูปที่ 13	TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 10% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	93
รูปที่ 14	TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 20% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	93
รูปที่ 15	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ทางการค้า.....	94
รูปที่ 16	TGA เทอร์โมแกรมของ PEG.....	94
รูปที่ 17	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	95
รูปที่ 18	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	95
รูปที่ 19	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	96
รูปที่ 20	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์.....	96
รูปที่ 21	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์ และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	97
รูปที่ 22	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 2.5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	97
รูปที่ 23	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	98
รูปที่ 24	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	98
รูปที่ 25	TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	99

รูปที่ 26 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์ พอลิเมอร์แบบสารละลาย.....	99
--	----

บทที่ 1

บทนำ

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพ็ต (poly(ethylene terephthalate), PET) เป็นพลาสติกชนิดเทอร์โมพลาสติก (thermoplastics) ที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย มีปริมาณการใช้งานในภาคครัวเรือนและภาคอุตสาหกรรมในระดับต้นๆ ก่อให้เกิดปัญหาขยะพลาสติกอย่างหลีกเลี่ยงไม่ได้ จึงมีความพยายามในการค้นคว้าวิจัยเพื่อนำเพ็ตที่ใช้แล้วเหล่านี้มารีไซเคิล การรีไซเคิลเพ็ตอาจใช้วิธีทางกายภาพ (physical recycling) ซึ่งเป็นการนำมาหลอมขึ้นรูปใหม่ แต่วิธีการดังกล่าวอาจทำให้สมบัติทางกายภาพบางประการของพลาสติกนั้นด้อยลง ส่วนอีกวิธีการหนึ่งคือการรีไซเคิลทางเคมี (chemical recycling) ทำให้ได้มอนอเมอร์และสารเคมีพื้นฐานต่างๆ เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุชนิดใหม่ๆ วิธีการรีไซเคิลทางเคมีที่ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางคือการไกลโคลิซิส (glycolysis) เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ไม่มีสารที่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนในระบบ การไกลโคลิซิสนั้นทำได้โดยใช้ไกลคอลในปริมาณมากเกินพอเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลของเพ็ต ในภาวะอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสม

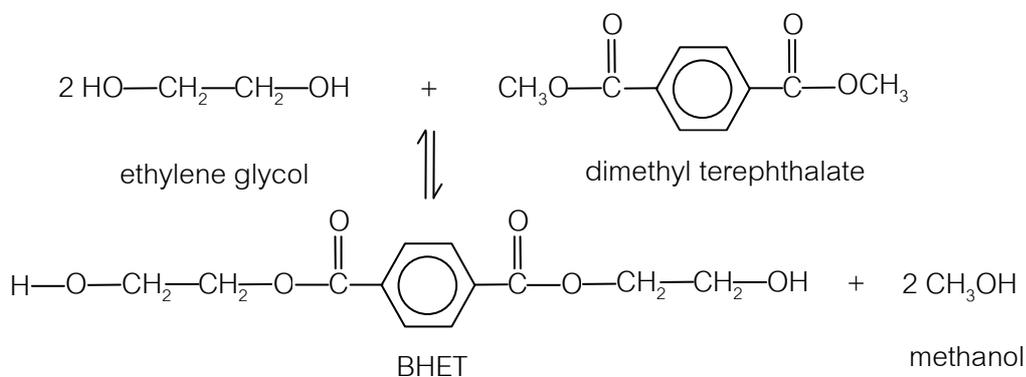
พอลิยูรีเทนเป็นวัสดุพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน สามารถเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับพอลิออล อาจใช้สารประเภทเชนเอ็กซ์เทนเดอร์ (chain extender) ร่วมด้วย สามารถนำไปทำเป็นวัสดุได้หลากหลายสภาพ เช่น โฟมชนิดแข็ง โฟมชนิดยืดหยุ่น อีลาสโตเมอร์ กาว สารเคลือบผิว เป็นต้น ดังนั้นจึงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในงานหลายๆ ด้าน เช่น อุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ อุตสาหกรรมรถยนต์ ฉนวนกันความร้อน ไม้เทียม เป็นต้น

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์เป็นพอลิยูรีเทนประเภทหนึ่ง ที่แสดงลักษณะเป็นอีลาสโตเมอร์ที่อุณหภูมิห้องและสามารถหลอมเหลวขึ้นรูปใหม่ได้หลายครั้ง อีกทั้งสามารถสังเคราะห์ให้มีสมบัติแข็งหรือยืดหยุ่นได้หลากหลายตามต้องการ โดยการเลือกใช้สารเคมีที่มีโครงสร้างต่างๆ ที่เหมาะสมเป็นสารตั้งต้น วิธีการในการสังเคราะห์ เป็นต้น โดยทั่วไปนั้นสมบัติของเทอร์โมพลาสติกดังกล่าวนี้ เกิดจากการใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่ฟังก์ชันไม่เกินสองหมู่ จึงได้พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นสายโซ่ตรงยาว ไม่ทำให้เกิดการเชื่อมขวางทางเคมี (chemical crosslinks) แต่สามารถเกิดการเชื่อมขวางทางกายภาพ (physical crosslinks) ได้ เนื่องจากความมีขั้วที่ต่างกันภายในสายโซ่ ทำให้มีการแยกเฟสกันอยู่แบบ microphase ในระดับที่เหมาะสม โดยเมื่อได้รับความร้อนในระดับที่เหมาะสม การเชื่อมขวางทางกายภาพก็จะเสื่อมสภาพไปขณะหนึ่ง ทำให้สายโซ่

เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ แต่เมื่อกลับสู่ภาวะอุณหภูมิปกติสายโซ่ดังกล่าวก็จะเกิดการเชื่อมขวางทางกายภาพได้ตามเดิม

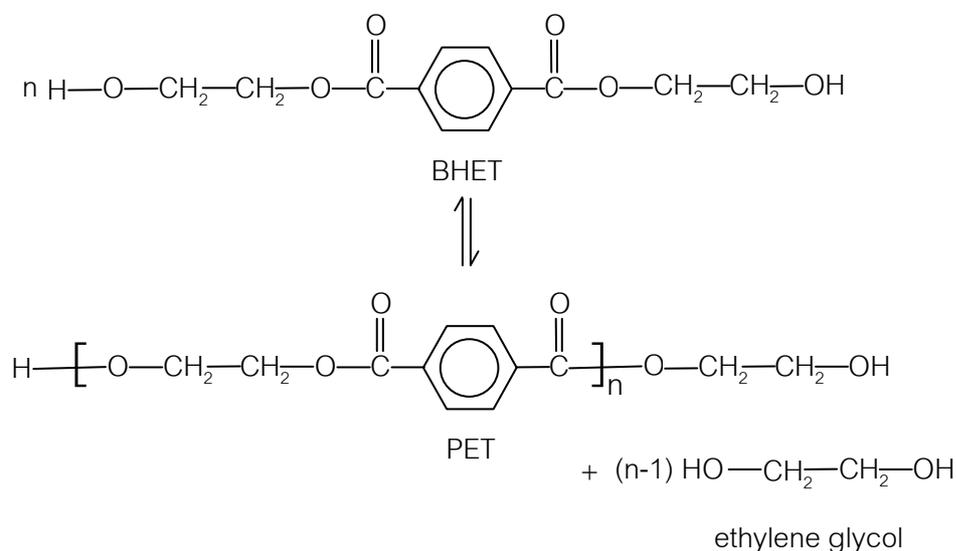
งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีของขวด PET ที่ใช้แล้วโดยใช้ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส มาใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน ร่วมกับสารตั้งต้นประเภทไอโซไซยาเนตคือ ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI) ในระบบที่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์ร่วมอยู่ด้วย อีกทั้งศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณเซนเอกซ์เทนเดอร์ต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้น พอลิเมอร์ที่จะสังเคราะห์ขึ้นนั้นนอกจากจะตอบสนองต่อการใช้งานที่เพิ่มมากขึ้นแล้ว ยังเป็นการลดปริมาณขยะพลาสติกที่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันอีกด้วย

หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล จะได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด ในขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย (solution polymerization)

ขั้นที่สอง : ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรก ที่อุณหภูมิ 270-285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยาคือพิตาน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป ในขั้นตอนนี้เป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบหลอมเหลว (melt polymerization)

เพ็ตที่ใช้ทำขวดมักเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer) ซึ่งผลิตจากไกลคอลมากกว่าหนึ่งชนิด และ/หรือ กรดไดเบสิกมากกว่าหนึ่งชนิด ที่เรียกว่า “PETG” เช่นการใช้ isophthalic acid (IPA) เป็นโคมอนอเมอร์ร่วมกับ TPA และใช้ cyclohexanedimethanol (CHDH)/diethylene glycol (DEG) ร่วมกับเอทิลีนไกลคอล เป็นต้น มีผลทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างลดลง และมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) มากขึ้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะใสและขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น

2.2 การรีไซเคิลพลาสติก (plastic recycling) [1]

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 เป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้ว มาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำเป็นผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท ดังนี้

1. การรีไซเคิลระดับที่หนึ่ง (primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิม หรือใกล้เคียง
2. การรีไซเคิลระดับที่สอง (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่า มีพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก
3. การรีไซเคิลระดับที่สาม (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชน หรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น ปฏิกิริยาไพโรไลซิส (pyrolysis) และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis)
4. การรีไซเคิลระดับที่สี่ (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

2.2.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ (physical recycling)

การรีไซเคิลทางกายภาพ เป็นการรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ กล่าวคือ เป็นการนำขยะพลาสติก ทั้งที่เป็นขยะจากกระบวนการผลิตและจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่อีกครั้ง โดยอาจนำไปผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิม หรือเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งถือเป็นการรีไซเคิลระดับที่หนึ่ง และระดับที่สองตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี การรีไซเคิลทางกายภาพสามารถแบ่งได้เป็น

2 วิธีการ วิธีการแรกเรียกว่า กระบวนการรีเคลมเมชัน (reclamation process) มีการแยกขยะพลาสติกตามชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบ แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือเป็นเม็ดพลาสติกกรีซเคิล เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ต่อไป อีกวิธีการเป็นการนำขยะพลาสติกซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นขยะผสมไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาเลย เรียกวิธีการนี้ว่า กระบวนการจัดการขยะพลาสติกแบบคอมมิงเกิลด์ (commingled plastics waste process)

2.2.2 การรีไซเคิลทางเคมี (chemical recycling)

จัดเป็นการรีไซเคิลระดับที่สาม ตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 โดยทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมีเพื่อให้ได้มอนอเมอร์หรือสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์และสารเคมีชนิดอื่นๆ ต่อไป หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง นั่นคือ พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีกลายเป็นสารโมเลกุลเล็กๆ ทั้งนี้ การทำให้เกิดการสลายตัวทางเคมีดังกล่าวสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กระบวนการใหญ่ๆ คือ กระบวนการแบบเปียก (wet process) และกระบวนการแบบแห้ง (dry process) ซึ่งในที่นี้จะกล่าวถึงแต่กระบวนการแรก

กระบวนการแบบเปียก

เป็นกระบวนการที่ทำให้ขยะพลาสติกเกิดการสลายตัวทางเคมีด้วยการทำปฏิกิริยากับสารเคมีซึ่งทำหน้าที่เป็นสารย่อยสลาย (degrading agent) ทั้งนี้ปฏิกิริยาเคมีจะเป็นแบบใดก็ขึ้นกับชนิดของสารย่อยสลาย เช่น น้ำ เมทานอล หรือ ไกลคอล เป็นต้น โดยขยะพลาสติกที่สามารถย่อยสลายได้ต้องประกอบด้วยพอลิเมอร์ซึ่งมีพันธะที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับสารย่อยสลายเหล่านั้นได้ ซึ่งมักได้แก่ พอลิเมอร์ที่มีหมู่ยูรีเทน เอสเทอร์ อีเทอร์ และเอไมด์ นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังมีความเฉพาะเจาะจงอีกด้วย กล่าวคือ แม้เป็นสารย่อยสลายชนิดเดียวกัน แต่เมื่อใช้ย่อยสลายพอลิเมอร์ต่างชนิดกัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็必将มีความแตกต่างออกไปด้วย

ข้อดีที่สำคัญของการรีไซเคิลทางเคมี คือ ได้มอนอเมอร์และสารเคมีพื้นฐานต่างๆ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์และสารเคมีอื่นๆ ต่อไป หรือนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งนอกจากจะเป็นการลดปริมาณขยะพลาสติกแล้ว ยังเป็นการลดปริมาณการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอีกด้วย อีกทั้งยังเหมาะสำหรับการรีไซเคิลขยะพลาสติกที่ไม่สามารถหลอมได้ เช่น พลาสติกพวกเทอร์โมเซต

2.3 การรีไซเคิลเพ็ด [1]

จากการที่บรรจุก๊าซจากเพ็ดได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็ว และมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จึงส่งผลให้ในปัจจุบันเกิดขยะซึ่งมีองค์ประกอบเพ็ดเพิ่มขึ้นอย่างมาก ไม่ว่าจะเป็นขยะจากการบริโภคหรือเศษที่เหลือจากกระบวนการผลิต ดังนั้น จึงได้มีการพัฒนาวิธีการรีไซเคิลเพ็ดทั้งการรีไซเคิลทางกายภาพ โดยอาศัยสมบัติความเป็นเทอร์โมพลาสติกของเพ็ด และการรีไซเคิลทางเคมี โดยอาศัยความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารต่างๆ

2.3.1 การรีไซเคิลเพ็ดด้วยกระบวนการทางกายภาพ

ในการรีไซเคิลเพ็ดด้วยกระบวนการทางกายภาพนั้น สามารถทำได้หลายวิธี เช่น

1. นำขยะเพ็ดมาหลอม แล้วนำไปขึ้นรูปและตัดให้เป็นเม็ดใหม่ เพื่อนำเม็ดเพ็ดรีไซเคิลนี้ไปใช้ร่วมกับเม็ดพลาสติกบริสุทธิ์
2. นำขยะเพ็ดมาหลอม แล้วฉีดเป็นเส้นใย เพื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์สิ่งทอต่อไป
3. นำขยะเพ็ดมาใช้เป็นสารตัวเติมในพลาสติกบางชนิด

ซึ่งต้องมีการนำขยะมาทำการแยกชนิดของขยะพลาสติกและแยกสิ่งเจือปนออกก่อน

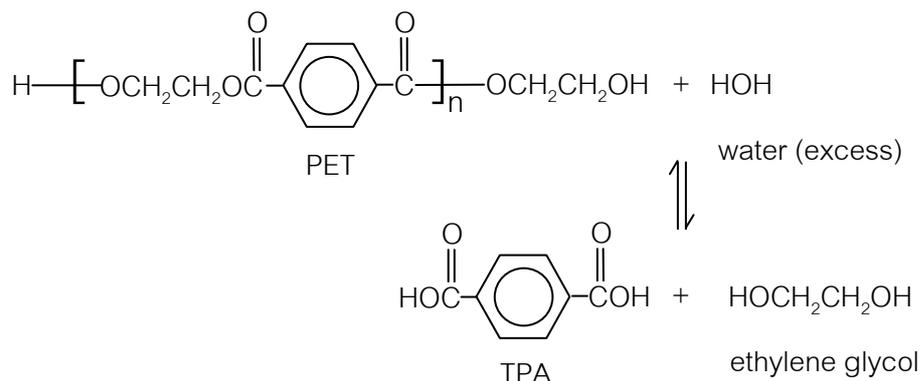
2.3.2 การรีไซเคิลเพ็ดด้วยกระบวนการทางเคมี

ในการรีไซเคิลเพ็ดด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น ในขั้นแรกต้องย่อยสลายเพ็ดด้วยกระบวนการทางเคมีก่อน จากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่น หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไป สำหรับการย่อยสลายเพ็ดสามารถทำได้หลายวิธี เช่น เมทาโนลิซิส (methanolysis) ไกลโคลิซิส (glycolysis) ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) อะมิโนลิซิส (aminolysis) แอมโมโนลิซิส (ammonolysis) และแอซิดลิซิส (acidolysis)

1. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดหรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยาคือ กรดเทรฟเทอริกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดที่ได้นี้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิสมีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะรุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอลเป็นต้น

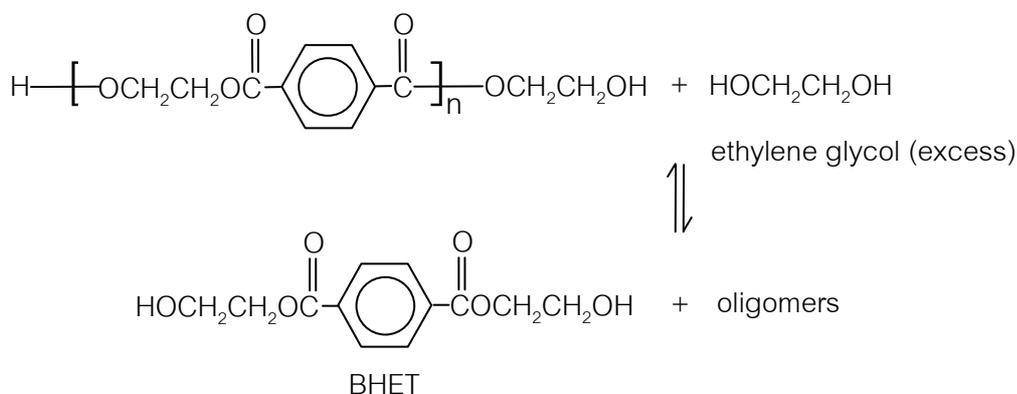
ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสแสดงดังสมการต่อไปนี้



2. ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (glycolysis reaction)

การย่อยสลายขวดพีตด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิส เป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลายที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ซิงก์อะซิเตต ผลที่ได้จากปฏิกิริยา เช่น BHET และโอลิโกเมอร์ (oligomers) ประมาณ 2-10 เมอร์

ปฏิกิริยาไกลโคลิซิสแสดงดังสมการต่อไปนี้



3. ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis reaction)

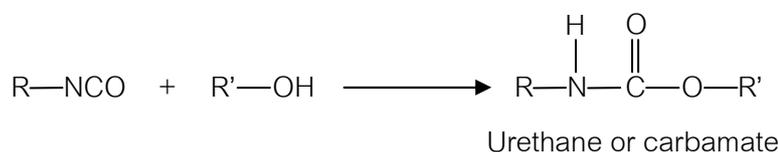
การย่อยสลายขวดพีตด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส เป็นการใช้อัลกอฮอล์บางชนิดเป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อนและความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่าเมทานอลิซิส และผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับบำบัดน้ำเสีย

(butanediol) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติเหมือนกับพอลิเอไมด์ (polyamide) ซึ่งสามารถใช้ทำเส้นใยเพื่อทำเป็นแบริ่งได้ ต่อมาในปี ค.ศ. 1950 เริ่มมีการผลิตมากขึ้นและนำไปใช้งานหลากหลาย โดยมีการเตรียมพอลิยูรีเทนจากโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate, TDI) และพอลิเอสเทอร์พอลิแอลกอฮอล์ (polyester polyol) ซึ่งนำมาทำโฟมชนิดยืดหยุ่น และต่อมามีการคิดค้นนำพอลิอีเทอร์พอลิแอลกอฮอล์ (polyether polyol) มาใช้แทนพอลิเอสเทอร์พอลิแอลกอฮอล์ ซึ่งการคิดค้นต่างๆ ทำให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีสมบัติที่หลากหลาย และถูกนำไปใช้งานกว้างขวางมากยิ่งขึ้น จากการพัฒนาดังกล่าวทำให้พอลิยูรีเทนจึงมีการใช้กันอย่างกว้างขวางจากยุโรปไปยังสหรัฐอเมริกาและญี่ปุ่น [2]

พอลิยูรีเทนมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า พอลิคาร์บาเมต (polycarbamate) เป็นอนุพันธ์เอสเทอร์แอมิดของกรดคาร์บาเมอิก ($R_2HNCOOH$) พอลิเมอร์ชนิดนี้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นสารเคลือบผิว อีลาสโตเมอร์ เส้นใย หรือโฟมชนิดแข็งและยืดหยุ่น เป็นต้น [1]

2.4.1 องค์ประกอบในพอลิยูรีเทน

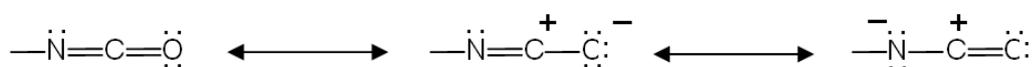
พอลิยูรีเทนมีหมู่เชื่อมโยงยูรีเทน (urethane linkage, $-NHCOO-$) อยู่ในสายโซ่โมเลกุล ซึ่งเกิดได้โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างไดไอโซไซยาเนตหรือพอลิไอโซไซยาเนต (polyisocyanate) กับไดแอลกอฮอล์หรือพอลิแอลกอฮอล์ (polyol) ดังสมการ



1. ไอโซไซยาเนต

ปฏิกิริยาพื้นฐานของไอโซไซยาเนต

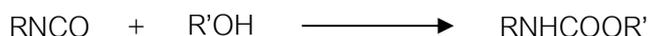
หมู่ไอโซไซยาเนตมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง เนื่องจากมีความเป็นขั้วและมีโครงสร้างเรโซแนนซ์ (resonance structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ทำให้ที่บริเวณออกซิเจนมีอิเล็กตรอนหนาแน่นมาก รองลงมาคือ ไนโตรเจนและคาร์บอนตามลำดับ



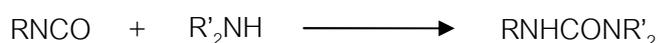
รูปที่ 2.1 โครงสร้างเรโซแนนซ์ของหมู่ไอโซไซยาเนต [2]

โดยทั่วไปไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยา (active hydrogen) ดังนี้

แอลกอฮอล์ : โดยทั่วไปพอลิไอโซไซยาเนตจะเกิดปฏิกิริยากับพอลิแอลกอฮอล์ ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน ดังสมการ



เอมีน : เมื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้อูเรีย ดังสมการ



น้ำ : ผลิตภัณฑ์เริ่มต้นจะได้กรดคาร์บาไมคซึ่งไม่เสถียรจะแตกตัวต่อได้เอมีนองศาที่หนึ่ง (primary amine) และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการ



2. พอลิแอลกอฮอล์

พอลิแอลกอฮอล์จำแนกได้เป็น พอลิเอสเทอร์พอลิแอลกอฮอล์และพอลิอีเทอร์พอลิแอลกอฮอล์

พอลิอีเทอร์พอลิแอลกอฮอล์เป็นพอลิแอลกอฮอล์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเปิดวง (ring-opening polymerization) ของแอลคิลีนออกไซด์

ในขณะที่พอลิเอสเทอร์พอลิแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้น จะใช้น้ำหนักประมาณ 1000-2000 และต้องให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุลเพื่อให้ทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิแอลกอฮอล์ลักษณะนี้สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของกรดไดเบสิก เช่น กรดอะดิพิก กรดเซบาสิก กับไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล หรือพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ เช่น กลีเซอรอล

พอลิยูรีเทนสามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลาย แต่โดยพื้นฐานพบว่าโครงสร้างของโมเลกุลนั้นประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน และประกอบไปด้วยหมู่เอสเทอร์ หรือหมู่อีเทอร์ ซึ่งได้มาจากส่วนของพอลิแอลกอฮอล์ โดยพบว่ากรณีที่ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เป็นอิลาสโตเมอร์นั้น ปริมาณของหมู่ยูรีเทนมีผลเล็กน้อยเมื่อเทียบกับหมู่อื่นในสายโซ่โมเลกุล เช่น หมู่เอสเทอร์ หรือหมู่อีเทอร์ แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ที่ได้ก็ยังคงประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน และการปรับเปลี่ยนโครงสร้างของพอลิยูรีเทนสามารถทำให้มีสมบัติหลากหลายด้วย ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนนั้น

จะมีการพิจารณาชนิดและการรวมตัวของไอโซไซยาเนตและพอลิออล เพื่อปรับให้ได้สมบัติตามต้องการ ดังนั้นจึงควรทราบถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างทางเคมีและคุณสมบัติต่างๆ ความยืดหยุ่น (flexibility) เป็นสมบัติหนึ่งของพอลิยูรีเทนที่สามารถปรับให้มีความยืดหยุ่นมากหรือน้อยได้ ซึ่งเป็นข้อดีเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ โดยสมบัติดังกล่าวสามารถปรับได้โดยอาศัยการเลือกชนิดโครงสร้างทางเคมีและการรวมตัวกันของสารตั้งต้นในการผลิตพอลิยูรีเทน และข้อดีอีกประการก็คือ ไอโซไซยาเนตมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาสูง สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นที่มีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันได้ ดังนั้นจึงสามารถทำปฏิกิริยาการสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำและใช้ระยะเวลาสั้น

2.4.2 การนำไปใช้งานของพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนสามารถผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย มีสมบัติแตกต่างกันไป โดยสามารถแบ่งลักษณะของวัสดุเป็น 4 ประเภทหลัก ดังนี้คือ

1. โฟมชนิดยืดหยุ่น (low density flexible foam)

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ ได้แก่ เฟอร์นิเจอร์ เบาะรองนั่งทั่วไป เก้าอี้นวม ที่นอน แผ่นรองใต้พรม ตัวดูดซับน้ำมันที่รั่วไหลในทะเล เป็นต้น

2. โฟมชนิดแข็ง (low density rigid foam)

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ ได้แก่ โครงสร้างของส่วนที่ต้องการน้ำหนักเบา เช่น ลำตัวเครื่องบิน และเรือ และวัสดุที่นำความร้อนต่ำ เช่น ฉนวนสำหรับอาคาร รถขนส่งผลิตภัณฑ์แช่เย็น ตู้เย็น ชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น

3. อีลาสโตเมอร์ (soft solid elastomers)

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเหมือนยางสังเคราะห์ทั่วไป ได้แก่ พื้นรองเท้า ลูกกอล์ฟ ปะเก็น สายพาน และอื่นๆ เช่น กาว สารเคลือบผิว เส้นใย เป็นต้น

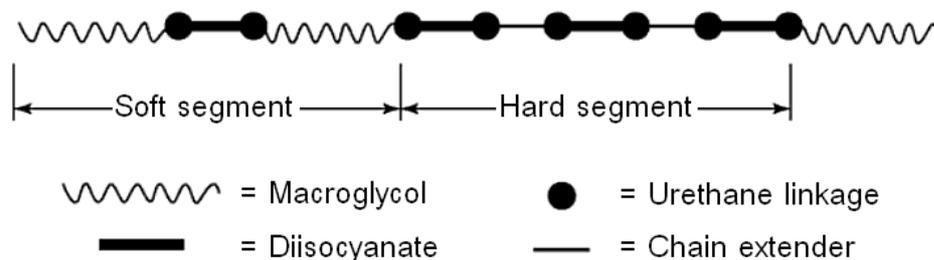
4. พลาสติก (hard solid plastics)

ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ ได้แก่ อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

2.5 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (thermoplastic polyurethane, TPU)

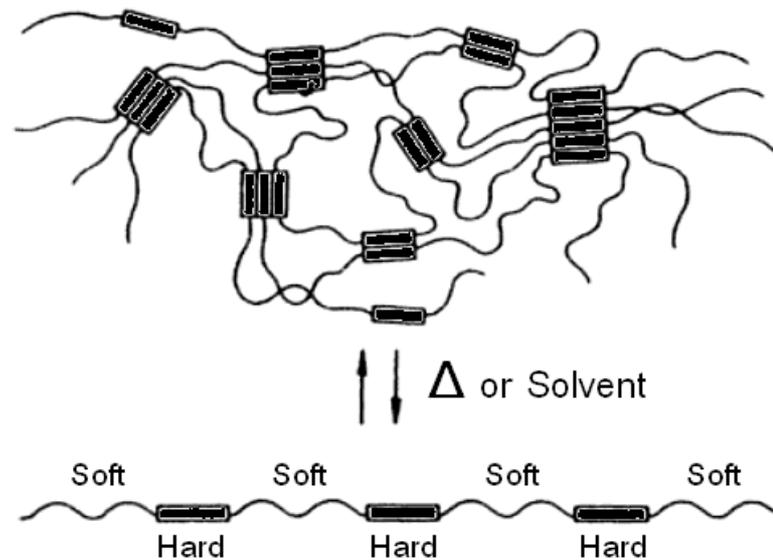
เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนเป็นพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (polyurethane elastomers) ชนิดหนึ่ง โดยเริ่มแรกมีการค้นพบพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์โดยการขึ้นรูปด้วยเทคนิคการหล่อแบบ (casting technique) และพบว่าโครงสร้างทางเคมีภายในนั้นเกิดการเชื่อมขวางทางเคมี ซึ่งมีสมบัติเป็นเทอร์โมเซต (thermoset) และต่อมาได้มีการค้นพบว่า พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์แบบสายโซ่ตรง (linear) ที่เตรียมได้จากไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI) นั้นมีสมบัติเหมือนเทอร์โมพลาสติก เนื่องจากโครงสร้างของมอนอเมอร์ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ ไม่สามารถเกิดการเชื่อมขวางทางเคมี หากแต่สามารถเกิดการเชื่อมขวางทางกายภาพ (physical crosslinks) ได้ และโดยทั่วไปแล้วการเกิดโครงสร้างทางเคมีจะเกิดกับการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่าสองหมู่ [1]

องค์ประกอบโดยทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนประกอบด้วย ไดไอโซไซยาเนต มาโครไกลคอล (macroglycols) หรือไดออลสายยาว (long-chain diols) และเซนเอ็กซ์เทนเดอร์ หรือไดออลสายสั้น (short-chain diols) โดยไดไอโซไซยาเนตกับไดออลสายสั้นจะแสดงลักษณะของ hard segment ส่วนไดออลสายยาวจะแสดงลักษณะของ soft segment ภายในสายโซ่ของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [2] ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างของสายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [5]

และจากโครงสร้างของสายโซ่ที่ประกอบด้วยส่วนของ hard segment และ soft segment ทำให้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีการจัดเรียงตัวของสายโซ่ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เนื่องจากส่วนดังกล่าวมีขั้วต่างกันเข้ากันไม่ได้ (incompatible) ทำให้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน มีลักษณะโครงสร้างสองเฟส โดย hard segment และ soft segment จะแยกกันอยู่เป็น domain ซึ่งแต่ละ hard segment จะมารวมตัวเกาะกันเป็น hard segment domain ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์และพันธะไฮโดรเจน และ hard segment domain จะกระจายตัวอยู่ใน soft segment matrix



รูปที่ 2.3 ลักษณะการจัดเรียงตัวของสายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [4]

แสดงลักษณะเป็นโครงสร้างเชื่อมขวางทางกายภาพ เมื่อได้รับความร้อนหรือถูกละลายด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสมจะทำให้การจัดเรียงตัวเป็นอิสระ แต่เมื่อเย็นตัวลงหรือกำจัดตัวทำละลายออกจะทำให้เกิดการจัดเรียงตัวสู่สภาพเดิม [3,4]

Hard segment ที่รวมตัวกันเป็น hard segment domain นั้นจะแสดงลักษณะเป็น semi-crystalline ช่วยเพิ่มความแข็ง และช่วยเสริมแรง (reinforcement) ให้กับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน และ soft segment domain จะแสดงพฤติกรรมเป็นอิลาสโตเมอร์ และมักจะอยู่ในรูปของ amorphous ที่มี glass transition temperature (T_g) ต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง [6]

โดยทั่วไปแล้วเชื่อว่าการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง hard segment ของหมู่ยูรีเทนนั้น เป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้เกิดการแยกเฟสแบบ microphase แต่พบว่ายังมีปัจจัยอื่นที่สำคัญอีก ได้แก่ [7]

1. โครงสร้างทางเคมี น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน และการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของ soft segment
2. โครงสร้างทางเคมี และความสมมาตรของไดไอโซไซยานต
3. โครงสร้างทางเคมีของเซนเอกซ์เทนเดอร์ ความยาวเฉลี่ยของสายโซ่ และการกระจายตัวของความยาวของ hard segment
4. สัดส่วนของ hard segment และ soft segment ในโคพอลิเมอร์
5. ความสามารถในการเกิดผลึกของ hard segment และ soft segment

6. ปริมาณการแข่งขันการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง hard-hard segment กับ hard-soft segment
7. ความสามารถในการละลายของ hard segment และ soft segment
8. วิธีการหรือเทคนิคในการสังเคราะห์ซึ่งได้แก่ one-step และ two-step
9. บริเวณผิวสัมผัสระหว่าง soft segment matrix กับ hard segment domain

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้ตามชนิดของพอลิเอสเทอร์หรือพอลิอีเทอร์ที่ใช้ โดยพบว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จากพอลิเอสเทอร์มีสมบัติทางกายภาพ ความเสถียรทางความร้อน และความต้านทานน้ำมันที่ดีกว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์ และเมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็ง (hardness) เท่ากัน พบว่า เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จากพอลิอีเทอร์สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ต้านทานการไฮโดรลิซิสและจุลินทรีย์ได้ดีกว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากพอลิเอสเทอร์ และพบว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีรูปร่างเป็นเม็ดกลม หรือเม็ดเล็กๆ สามารถนำไปขึ้นรูปต่อได้ง่ายด้วยกระบวนการต่างๆ เช่น การอัดรีด (extrusion) การฉีดเข้าแบบ (injection molding) และการบดรีด (calendering) เป็นต้น และขึ้นงานที่ได้มีความแข็งอยู่ในช่วง 70 ชอร์ เอ (shore A) ถึง 80 ชอร์ ดี (shore D) [3]

2.5.1 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [2]

การเตรียมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน มี 2 วิธีการดังนี้คือ

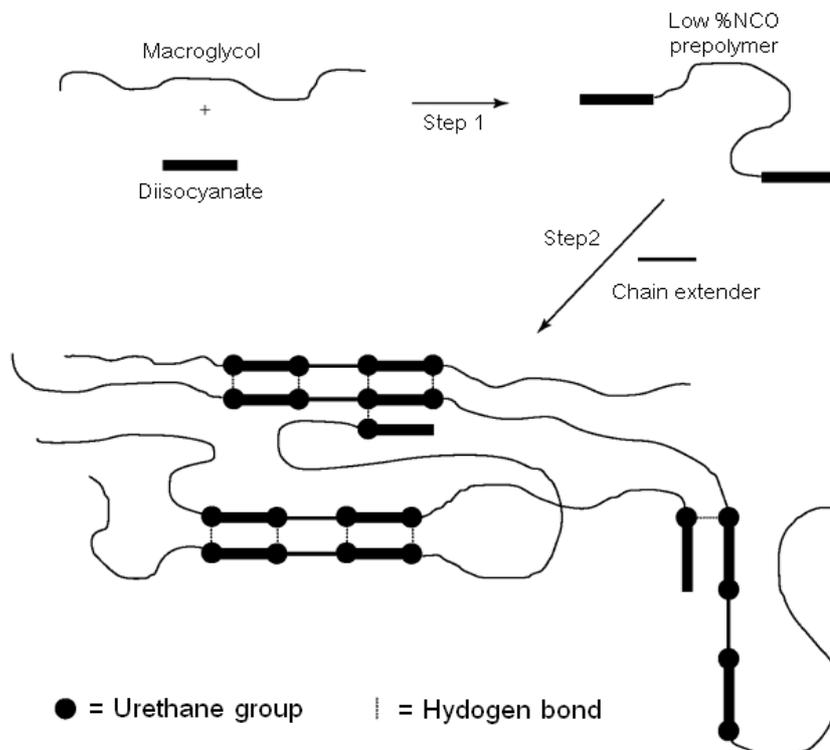
1. แบบขั้นตอนเดียว (one-step or one-shot process)

วิธีการนี้มีการผสมไดไอโซไซยาเนต มาโครไกลคอล และเซนเอกซ์เทนเดอร์ให้ทำปฏิกิริยากันในขั้นตอนเดียว ได้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนสายโซ่ตรงซึ่งมีการจัดโครงสร้างเป็นแบบสุ่ม (random copolymers) ของ hard segment และ soft segment วิธีการนี้ไม่สามารถควบคุมการจัดเรียงขององค์ประกอบได้ โดยการจัดเรียงดังกล่าวจะขึ้นกับความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของไดออลที่มีต่อไดไอโซไซยาเนต

2. แบบสองขั้นตอนหรือพรีพอลิเมอร์ (two-step or prepolymer process)

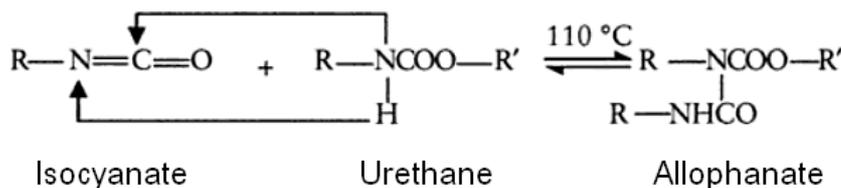
วิธีการแสดงในรูปที่ 2.4 โดยผสมไดไอโซไซยาเนตที่มากเกินไปกับมาโครไกลคอลให้ทำปฏิกิริยากันก่อนในขั้นตอนแรก ได้พรีพอลิเมอร์ที่มีหมู่ยูรีเทนอยู่ในและหมู่ปลายเป็นไอโซไซยาเนต พบว่าพรีพอลิเมอร์ที่ได้มีโครงสร้างแบบสายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ต่อมาขั้นตอนที่สองเติมเซนเอกซ์เทนเดอร์เพื่อทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตที่ปลายสายโซ่ของพรีพอลิเมอร์ดังกล่าว ทำ

ให้มีหมู่ยูรีเทนเพิ่มขึ้น ได้สายโซ่ตรงที่ยาวขึ้นและมีน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น โดยในสายโซ่ตรงจะมีการจัดโครงสร้างเป็นแบบบล็อกโคพอลิเมอร์ (block copolymers) ของ hard segment และ soft segment วิธีการนี้สามารถควบคุมการจัดเรียงขององค์ประกอบได้



รูปที่ 2.4 การเตรียมเทอร์โมพลาสติกแบบสองชั้นตอนหรือพรีพอลิเมอร์ [5]

ปริมาณสัดส่วนโดยโมลของหมู่ไอโซไซยาเนตต่อหมู่ไฮดรอกซิล (NCO/OH) มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน โดยกรณีที่มีสัดส่วนโดยโมลดังกล่าวน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 ($NCO/OH \leq 1$) จะได้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง แต่หากมีหมู่ไอโซไซยาเนตเหลืออยู่หรือในกรณีที่สัดส่วนโดยโมลดังกล่าวมากกว่า 1 ($NCO/OH > 1$) ก็อาจเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่ยูรีเทนในสายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน เกิดเป็นโครงสร้าง allophanate ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งทำให้สายโซ่ตรงของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีกิ่ง (branch) หรืออาจเกิดการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่ตรงของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ทำให้เกิดการเชื่อมขวางทางเคมี



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาการเกิด allophanate [8]

นอกจากนั้นยังพบว่า เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของไดไอโซไซยาเนตต่อมาโครไกลคอลในสัดส่วนมากกว่า 2 ($NCO/OH > 2$) และใช้สัดส่วนโดยโมลของเซนเอกซ์เทนเดอร์เท่ากับปริมาณโมลของหมู่ไอโซไซยาเนตของพรีพอลิเมอร์ หรือที่เหลืออยู่ในระบบ จะได้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่มีลักษณะแข็งขึ้นและมีมอดูลัสเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากมีส่วนของ hard segment เพิ่มขึ้น

2.5.2 องค์ประกอบในเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [2,4]

องค์ประกอบทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน แสดงในตารางที่ 2.1

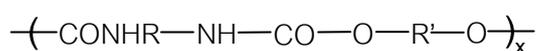
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทั่วไปของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

องค์ประกอบ	โครงสร้างทั่วไป
ไดไอโซไซยาเนต	$OCN—R—NCO$
มาโครไกลคอล	$HO—R'—OH$
เซนเอกซ์เทนเดอร์	$HO—R''—OH$

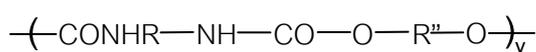
1. ไดไอโซไซยาเนต

ไดไอโซไซยาเนตที่ใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 150-250 ทำหน้าที่สองลักษณะ ได้แก่

ประการแรกคือ เป็นตัวเชื่อมโยง (coupling agent) กับไดออล พบว่าเมื่อไดไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับมาโครไกลคอลจะได้หมู่ยูรีเทนที่กระจายตัวกันอยู่ในลักษณะของ soft segment และเมื่อทำปฏิกิริยากับเซนเอกซ์เทนเดอร์จะได้หมู่ยูรีเทนที่อยู่ใกล้เคียงกันอยู่ในลักษณะของ hard segment ดังแสดงในรูปที่ 2.6



(ก) TPU soft segment

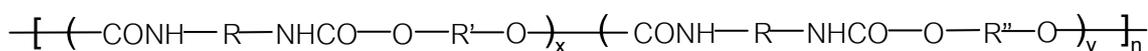


(ข) TPU hard segment

รูปที่ 2.6 โครงสร้างโมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

(ก) soft segment (ข) hard segment [4]

และเมื่อส่วนของ soft segments และ hard segment มาเชื่อมต่อกันจะได้เป็นสายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



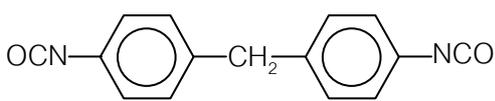
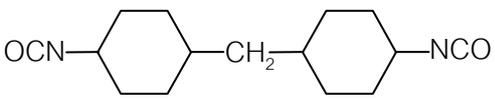
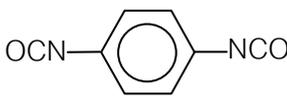
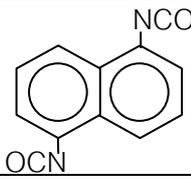
รูปที่ 2.7 สายโซ่โมเลกุลของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน [4]

ประการที่สองคือ โครงสร้างทางเคมีของไดไอโซไซยาเนตมีผลต่อสมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน และมีผลต่อ hard segments มากที่สุด

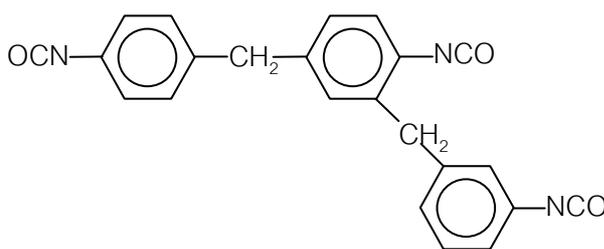
ในทางทฤษฎีพบว่า ไอโซไซเนตแบบอะโรมาติกมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยามากกว่าไอโซไซยาเนตแบบอะลิฟาติก เนื่องจากเรดิคัล (radical) ของหมู่ไอโซไซยาเนตมีความไม่เสถียรกว่า ซึ่งเป็นผลมาจากเรดิคัลในวงเบนซีนที่ไม่เสถียร ไดไอโซไซยาเนตทางการค้าที่นิยมใช้แสดงในตารางที่ 2.2

Pure MDI หรือ monomeric MDI (ซึ่งประกอบด้วย 4,4'-MDI 98% กับ 2,4'-MDI และ 2,2'-MDI 2%) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวใสที่อุณหภูมิห้อง เก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำประมาณ 2-4 องศาเซลเซียส มีอุณหภูมิลอมเหลวที่ 39.5 องศาเซลเซียส เมื่อหลอมเหลวแล้วจะเหลวใส และมีความหนาแน่น 1.18 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นไดไอโซไซยาเนตที่นิยมนำมาทำเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

ตารางที่ 2.2 ไดไอโซไซยาเนตทางการค้าที่นิยมใช้

ไดไอโซไซยาเนต	โครงสร้างทางเคมี
Methylene diphenyl diisocyanate [4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI]	
Methylene dicyclohexyl diisocyanate (H ₁₂ MDI)	
p-Phenylene diisocyanate (PPDI)	
1,5-Naphthylene diisocyanate (NDI)	
p-Xylylene diisocyanate (pXDI)	

ในกระบวนการผลิต pure MDI นั้น จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสม ไอโซเมอร์อื่น ไตรเมอร์ และไอโซไซยาเนตอื่นๆ ที่มี degree polymerization ที่สูงกว่า โดยของผสมดังกล่าวมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มที่อุณหภูมิห้อง เรียกว่า crude MDI หรือ polymeric MDI (โดยลักษณะแล้วไม่ได้เป็นพอลิเมอร์ แต่เป็นเพียงของผสมของไอโซเมอร์ monomeric MDI กับ oligoisocyanate) ซึ่งจะมีองค์ประกอบหลักเป็นไตรไอโซไซยาเนต มีโครงสร้างทางเคมีดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยนิยมนำมาทำโฟมชนิดแข็งหรือโฟมชนิดยืดหยุ่นบ้างเล็กน้อย



รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของไตรไอโซไซยาเนต

และ PPDI เป็นไอโซไซยาเนตที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง สามารถนำมาทำเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่มีสมบัติดีเยี่ยม แต่มีราคาแพง

ไอโซไซยาเนตแบบอะโรมาติกดังกล่าวนี้ มีข้อจำกัดในการนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องพบกับรังสี และการใช้งานภายนอกที่ได้รับแสง เช่น พวกสารเคลือบผิวต่างๆ เพราะสามารถเกิดการขึ้นเหลือง (yellowing) คือผลิตภัณฑ์สามารถเปลี่ยนสีเป็นสีเหลืองเข้มขึ้น เนื่องจากภายในโครงสร้างของไอโซไซยาเนตแบบอะโรมาติกนี้มีพันธะคู่ของวงเบนซีนที่สามารถดูดกลืนรังสีหรือแสงได้ ข้อจำกัดนี้แก้ไขได้โดยใช้ไอโซไซยาเนตแบบอะลิฟาติก หรือไซโคลอะลิฟาติก (cycloaliphatic) แต่ผลิตภัณฑ์จะมีความยืดหยุ่นมากขึ้น

2. มาโครไกลคอล (macroglycol)

มาโครไกลคอลทางการค้าที่นิยมใช้แสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 มาโครไกลคอลทางการค้าที่นิยมใช้

มาโครไกลคอล	โครงสร้างทางเคมี
Polypropylene glycol [poly(propylene oxide), PPG or PPO]	$\text{HO}-[\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{OH}$
Polyethylene glycol [poly(ethylene oxide), PEO]	$\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$
Poly (oxytetramethylene) glycol (PTMO)	$\text{HO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{H}$
Poly (ϵ -caprolactone) glycol (PCL)	$\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_x-\text{ORO}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_y-\text{H}$
Poly (hexamethylenecarbonate) glycol (PHC)	$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_6\text{OCOO}]_n-(\text{CH}_2)_6\text{OH}$

มาโครไกลคอลหรือไดออลสายยาวเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยทั่วไปจะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 500-4000 และการที่มีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ดังกล่าวทำให้สายโซ่เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่ได้นั้นเป็นสายโซ่ยาวและแข็งแรง จำแนกได้เป็นพอลิเอสเทอร์พอลิออลและพอลิอีเทอร์พอลิออล มีการจัดเรียงตัวกันแบบ amorphous หรือในลักษณะของ soft segment domain ในเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน โครงสร้างของมาโครไกลคอลนั้นมีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วยเช่นกัน โดยมาโครไกลคอลที่มีลักษณะเดียวกัน มีกึ่งน้อยและสามารถจัดเรียงตัวของสายโซ่หรือรวมตัวกันได้ดีนั้น จะทำให้สมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนดีขึ้น เมื่อเทียบกับมาโครไกลคอลที่มีโครงสร้างหลากหลายไม่เป็นระเบียบและมีกิ่งมาก

3. เซนเอกซ์เทนเดอร์

เซนเอกซ์เทนเดอร์ทางการค้าที่นิยมใช้แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 เซนเอกซ์เทนเดอร์ทางการค้าที่นิยมใช้

เซนเอกซ์เทนเดอร์	โครงสร้างทางเคมี
1,2-Ethandiol (ethylene glycol)	HO-CH ₂ CH ₂ -OH
1,2-Propanediol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{CH-OH} \end{array}$
1,4-Butanediol	HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
1,6-Hexanediol	HO-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -OH
Diethylene glycol	HO-CH ₂ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₂ -OH
1,4-Cyclohexanedimethanol	
p-Xylylene glycol	
1,4-Bis(2-hydroxyethoxy) benzene	

เซนเอกซ์เทนเดอร์หรือไดฮอลสายสั้น เป็นสารชนิดเดียวกับมาโครไกลคอลแต่โมเลกุลมีขนาดเล็กกว่า น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 100-350 ใกล้เคียงกับไดไฮโซไซยานเนต ในการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนนั้น เซนเอกซ์เทนเดอร์กับไดไฮโซไซยานเนตจะทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นหมู่ยูรีเทนเช่นกันกับมาโครไกลคอล แต่จะจัดเรียงตัวกันเป็นลักษณะผลึก (crystalline) หรือในลักษณะของ hard segment domain ในเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ซึ่งในลักษณะดังกล่าวนี้ จะมีการเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในหรือระหว่างสายโซ่ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.4 ที่ได้กล่าวมาแล้ว และทำให้มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน โดยผลจากความเป็ผลึกดังกล่าว ทำให้เกิดการเสริมแรง เนื่องจากผลึกนั้นแสดงลักษณะเหมือนโครงสร้างเชื่อมขวาง แต่เป็นเพียง

การเชื่อมขวางทางกายภาพเท่านั้น และยังมีผลต่อความต้านทานความร้อนของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วย

โครงสร้างของเซนเอกซ์เทนเดอรันั้น มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วยเช่นกัน โดยเซนเอกซ์เทนเดอรัที่มีลักษณะสมมาตรหรือสามารถจัดเรียงตัวกันได้ดีนั้น จะสามารถทำให้เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีความแข็งและโมดูลัสเพิ่มมากขึ้น เมื่อเทียบกับเซนเอกซ์เทนเดอรัที่มีลักษณะสายโซ่สั้นและมีกิ่ง ซึ่งทำให้เกิดการขัดขวางในการจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลได้

2.6 เทคนิคการสังเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัย (polymerization technique)

โดยทั่วไปแล้วพบว่าปฏิกิริยาในการสังเคราะห์พอลิเมอร์นั้น ประกอบด้วย การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในลักษณะแบบเติม (addition polymerization) และแบบควบแน่น (condensation polymerization) แต่สำหรับพอลิยูรีเทน พบว่าแม้ว่าจะไม่มีสารโมเลกุลเล็กเป็นผลพลอยได้ (by product) แต่เมื่อพิจารณาจากมอนอเมอร์แล้ว พบว่าสามารถเกิดการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่นได้ ทั้งนี้ยังพบอีกว่ามีกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบขั้น (step-growth polymerization) เหมือนกับมอนอเมอร์ทั่วไปที่สังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น [9]

เทคนิคที่สนใจคือการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ (bulk polymerization) และแบบสารละลาย (solution polymerization) ซึ่งการสังเคราะห์ทั้งสองชนิดนี้ มีลักษณะเป็นระบบแบบเนื้อเดียว (homogenous system)

2.6.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

เป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุดทั้งหลักการและเครื่องมือ แต่การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาค่อนข้างทำได้ยาก เนื่องจากระหว่างการเกิดปฏิกิริยามีการคายความร้อนมาก ช่วงที่มอนอเมอร์ทำปฏิกิริยาได้พอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ น้ำหนักโมเลกุลสูง ความหนืดของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้เกิดปัญหาเรื่องการถ่ายเทความร้อนขึ้น สารตั้งต้นในระบบนี้มีแค่มอนอเมอร์ไม่มีการใช้ตัวทำละลาย ข้อดีของเทคนิคนี้ก็คือ ค่าใช้จ่ายสำหรับวัตถุดิบในการผลิตค่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น และระบบมีความบริสุทธิ์ที่ไม่มีสารอื่นเจือปน

2.6.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

เป็นกระบวนการที่มีการใช้ตัวทำละลายเพื่อช่วยในการถ่ายเทความร้อน แก้ไขปัญหาของเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ แต่มีข้อเสียคืออุณหภูมิของปฏิกิริยาต้องถูกจำกัดให้ต่ำกว่าจุดเดือดของตัวทำละลาย ซึ่งการจำกัดอุณหภูมิจึงส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ นอกจากนี้การกำจัดตัวทำละลายให้หมดจากพอลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้นก็เป็นเรื่องที่ยุ่งยาก ทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการผลิตเพิ่มขึ้น และสุดท้ายการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมไม่มีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาเลยนั้นทำได้ยาก

2.7 กระบวนการขึ้นรูปวัสดุพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิจัย

2.7.1 การอัดแบบ (compression molding) [10]

มีหลักการทั่วไปคือ สารผสมของพอลิเมอร์ (compound) ซึ่งมักจะมีลักษณะเป็นผง เม็ด หรือก้อน วางในแม่พิมพ์ (mold) ที่ร้อนในปริมาณที่พอเหมาะ จากนั้นจะถูกกดอัดด้วยแรงดัน ส่วนประกอบของเครื่องอัด คือ แผ่นเหล็กอัด (platens) จำนวนสองชุด ซึ่งแผ่นหนึ่งสามารถเคลื่อนที่ขึ้นลงได้ อีกแผ่นหนึ่งจะถูกยึดติดกับที่ ส่วนประกอบอื่นๆ คืออุปกรณ์ให้ความร้อน ระบบไฮดรอลิก และอาจมีอุปกรณ์หล่อเย็น ลักษณะเครื่องอัดโดยทั่วไปดังแสดงในรูปที่ 2.9 ซึ่งมีอุปกรณ์ประกอบชนิดต่างๆ ดังนี้

1. ระบบขับเคลื่อนในการอัด

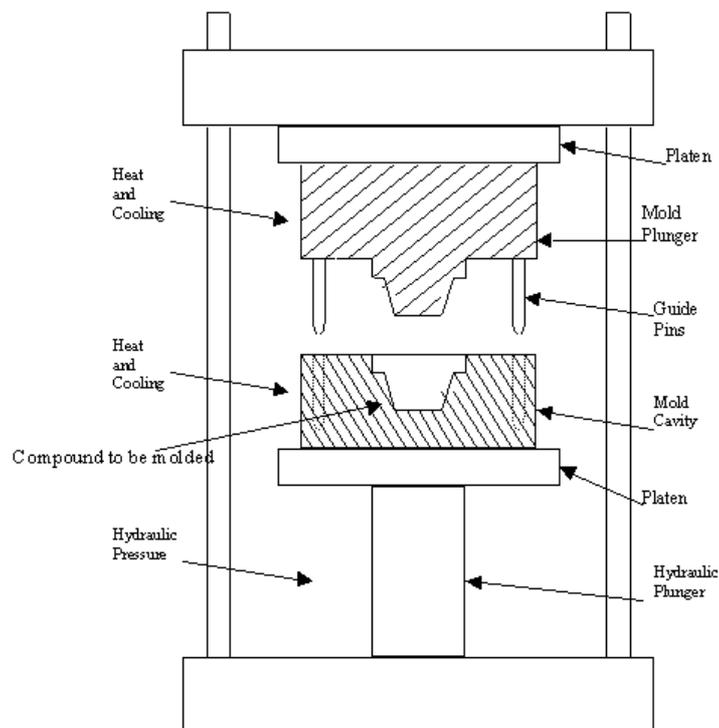
เครื่องอัดส่วนใหญ่จะเคลื่อนที่แผ่นเหล็กอัดขึ้นลงโดยใช้แรงขับจากไฮดรอลิก แต่มีเครื่องอัดบางชนิดที่เคลื่อนที่โดยใช้แรงลม (pneumatically operation) นอกจากทำหน้าที่ให้ผ่านเหล็กอัดเคลื่อนที่ขึ้นลงแล้ว ระบบขับเคลื่อนจะทำหน้าที่ในการให้แรงดันในการอัด ซึ่งเครื่องขนาดเล็กที่ใช้ในห้องปฏิบัติการจะให้แรงดันอยู่ในช่วง 5 ถึง 100 ตัน ส่วนเครื่องที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมจะให้แรงดันอยู่ในช่วง 10 ถึง 400 ตัน

2. ระบบให้ความร้อนและหล่อเย็น

การให้ความร้อนแก่สารผสมของพอลิเมอร์ (compound) แบ่งออกเป็น 2 วิธีการ

วิธีการแรกคือ การให้ความร้อนแก่สารผสมของพอลิเมอร์ก่อนอัด เป็นการลดระยะเวลาในการอัด เหมาะสมกับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต เนื่องจากนำความร้อนได้ไม่ดี ทำให้ใช้เวลา

มากในการทำให้อุณหภูมิสูงถึงภาวะที่จะเกิดการเชื่อมขวางได้ และวิธีการที่สองคือ การให้ความร้อนแก่แม่พิมพ์โดยตรงขณะอัดสารผสมของพอลิเมอร์



รูปที่ 2.9 ลักษณะของเครื่องอัดทั่วไป [11]

แหล่งความร้อนที่ให้กับแม่พิมพ์โดยตรงขณะทำการอัดนั้นมีหลายชนิด ได้แก่

ระบบไฟฟ้า : นิยมใช้กันมากเนื่องจากออกแบบและติดตั้งได้ง่าย และมีความสะดวกในการซ่อมบำรุง

ระบบไอน้ำ : ไอน้ำ มีข้อดีคือ ให้ความร้อนที่สม่ำเสมอมาก แต่ไม่สามารถให้ความร้อนเกิน 180 องศาเซลเซียส

ระบบน้ำร้อนไหลเวียน : เป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับคามนิยมมากในปัจจุบัน ทำโดยการใช้การเผาที่น้ำด้วยของเหลวจากก๊าซหุงต้ม แล้วให้น้ำไหลเวียนเพื่อให้ความร้อนแก่แม่พิมพ์

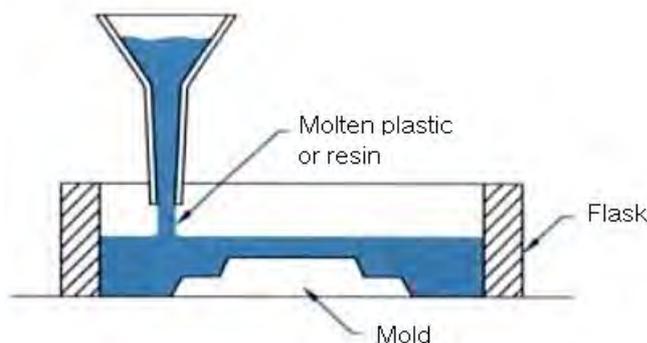
การให้ความร้อนแก่สารผสมของพอลิเมอร์ก่อนอัดมีหลายวิธี เช่น การใช้แผ่นโลหะร้อน การใช้รังสีอินฟราเรด การใช้ตู้อบชนิดความถี่สูง และการให้ความร้อนในเบ้าร้อน เป็นต้น

สำหรับระบบหล่อเย็นนั้น น้ำจะไหลหมุนเวียนเข้าสู่ระบบท่อใกล้ช่องว่างของแม่พิมพ์ หรืออาจจะใช้ระบบน้ำร้อนที่สามารถสลับจากการให้ความร้อนเป็นการหล่อเย็นก็ได้

สารผสมของพอลิเมอร์จะต้องได้รับความร้อนจนหลอมอยู่ในรูปของเหลวไหล จากนั้นจึงทำการกดอัดด้วยความดันในระยะเวลาที่เหมาะสม แล้วจึงนำชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ได้ สำหรับพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกหลังจากกดอัดแล้วชิ้นงานจะยังไม่แข็งตัว ต้องใช้ระบบหล่อเย็นเพื่อให้แข็งตัวก่อนที่จะนำออกจากแม่พิมพ์ หรืออาจจะปล่อยให้เย็นตัวลง แต่สำหรับกรณีของพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตนั้นเมื่อกดอัดแล้วจะแข็งตัวสามารถนำออกจากแม่พิมพ์ได้เลย

2.7.2 การหล่อแบบ (casting) [12]

มีหลักการทั่วไปคือ สารผสมของพอลิเมอร์หรือพอลิเมอร์จะอยู่ในรูปของเหลว หรือเตรียมให้อยู่ในรูปของเหลว จากนั้นจะเทลงในแม่พิมพ์ซึ่งมีรูปแบบตามต้องการ แม่พิมพ์นิยมทำจากวัสดุที่ยืดหยุ่นได้เช่น ยาง และยางซิลิโคน เป็นต้น หรือทำจากวัสดุไม่ยืดหยุ่นเช่นปูนพลาสติกและโลหะ เป็นต้น จากนั้นนำไปอบเพื่อให้เกิดการเชื่อมขวาง พอลิเมอร์ที่นิยมขึ้นรูปด้วยวิธีการนี้ได้แก่ อีพอกซี ฟีนอลิก และพอลิเอสเตอร์ เป็นต้น



รูปที่ 2.10 ลักษณะการขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบ [13]

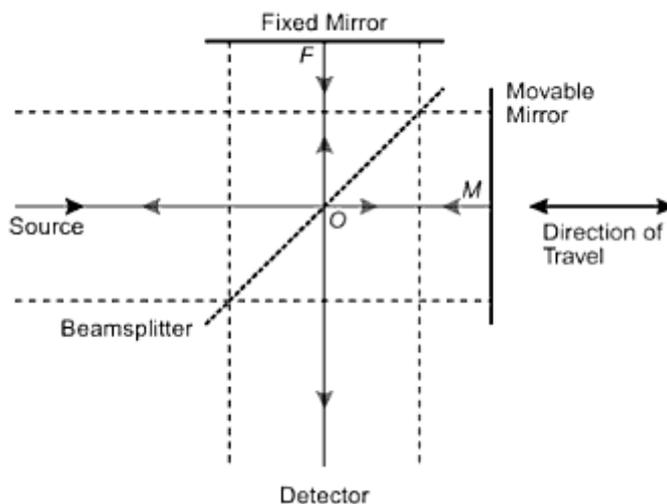
สำหรับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนสามารถขึ้นรูปได้หลากหลายกระบวนการ ทั้งกระบวนการขึ้นรูปของยาง หรือกระบวนการขึ้นรูปของเทอร์โมพลาสติก อันเนื่องมาจากความสามารถในการเลือกชนิดของมอนอเมอร์ที่ทำให้ได้สมบัติที่หลากหลาย

กระบวนการขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบสามารถนำไปใช้กับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมแบบชั้นตอนเดียว และแบบสองชั้นตอน โดยทำการผสมองค์ประกอบต่างๆ แล้วนำไปเทลงในแม่พิมพ์

2.8 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ

2.8.1 การวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR) [14]

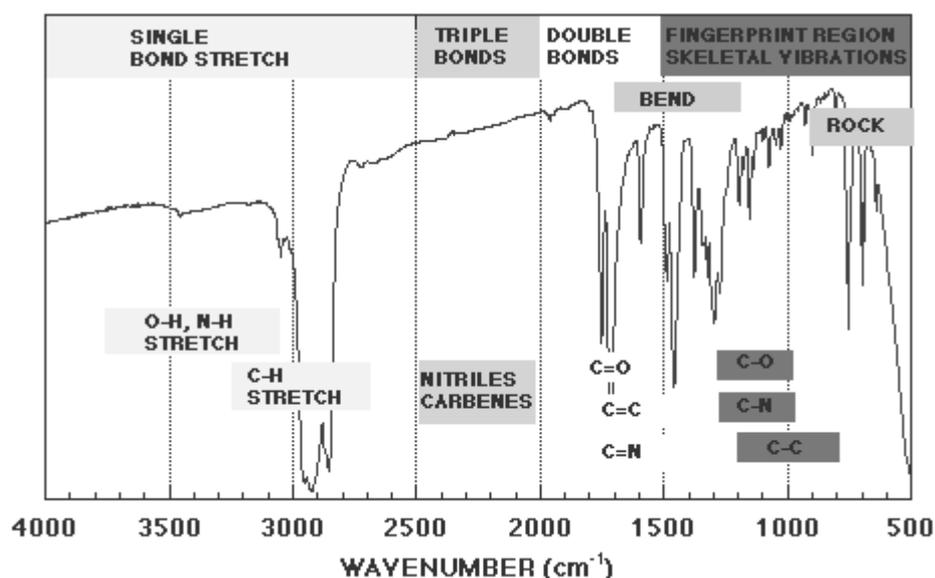
เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูงที่พัฒนามาจาก เครื่อง IR spectrometer เพื่อให้สามารถทำงานได้รวดเร็วขึ้น มีความสามารถในการแยกสูง และความไวสูง สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีในปริมาณน้อยๆ ได้ โดยแหล่งกำเนิดคลื่นอินฟราเรดของเครื่อง FT-IR spectrometer เป็นแท่งเซรามิกส์ที่เผาด้วยขดลวดความร้อน ทำให้เกิดรังสีอินฟราเรดสู่กระจกเงาที่ทำด้วยโลหะขัดมัน สะท้อนคลื่นแสงสู่ส่วนสำคัญคือ ตัวแยกแสง (beam splitter) เพื่อแยกคลื่นแสงออกเป็นสองส่วนเท่าๆ กัน ส่วนหนึ่งจะผ่านทะลุออกไป อีกส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับสู่กระจกเงาที่เคลื่อนที่ได้ โดยมีแสงเลเซอร์ปรับระยะการเคลื่อนที่ของกระจก ให้มีระยะและทิศทางที่คลื่นแสงทั้งสองส่วนมารวมกันเป็นลำแสงเดี่ยวผ่านไปยังสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกระบบนี้ว่า The Michelson Interferometer ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer [15]

คลื่นรังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ อยู่ระหว่างย่านที่มองเห็น (visible region) กับย่านไมโครเวฟ ความยาวของคลื่นอินฟราเรดแบ่งเป็นช่วงๆ คือ ช่วงเลขคลื่น 4,000-12,800 cm^{-1} (2.5-0.78 ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดใกล้ (near infrared region) ช่วงเลขคลื่น 200-4,000 cm^{-1} (50-2.5 ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดกลาง (middle infrared region) ช่วงเลขคลื่น 10-200 cm^{-1} (1,000-50 ไมโครเมตร)

เป็นย่านอินฟราเรดไกล (far infrared region) นักเคมีวิเคราะห์จะให้ความสนใจ และใช้ประโยชน์ คลื่นรังสีอินฟราเรดช่วงกลาง (middle IR.) มากกว่าช่วงอื่น คลื่นอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น 4,000-400 cm^{-1} ซึ่งจัดเป็นแสงอินฟราเรดช่วงกลาง มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโคเวเลนต์ ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนของพันธะของโมเลกุล ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสง แล้ววัดแสงที่ส่งผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือเลขคลื่น กับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่า อินฟราเรดสเปกตรัม (infrared spectrum หรือ IR spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 อินฟราเรดสเปกตรัม (IR spectrum) [16]

อินฟราเรดสเปกตรัมเป็นข้อมูลเฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ซึ่งแตกต่างจากสารชนิดอื่น โมเลกุลที่มีพันธะต่างชนิดกันจะมีความถี่ของการดูดกลืนคลื่นต่างกัน ทำให้ทราบข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลของสารนั้นๆ ว่ามีหมู่ฟังก์ชันอะไรบ้าง ในตำแหน่งไหน เช่น สารกลุ่มแอลกอฮอล์ จะมีพีคของพันธะ O-H อยู่ที่ประมาณ 3,300-3,600 cm^{-1} หมู่เอมีน มีพีคพันธะ N-H อยู่ที่ 3,500 cm^{-1} สารเอสเทอร์ มีพีคของหมู่ C-O อยู่ที่ประมาณ 1,000-1,300 cm^{-1} เป็นต้น

เมื่อพิจารณาในรายละเอียดที่ปรากฏใน IR spectrum พีคในช่วง 1,350-4,000 cm^{-1} จะเป็นช่วงความถี่ของแถบการดูดกลืนคลื่นแสงของพันธะในของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ค่อนข้างคงที่ ซึ่งกำหนดเป็นย่านความถี่ของหมู่ฟังก์ชัน (group functional region) และในช่วงประมาณ 910-

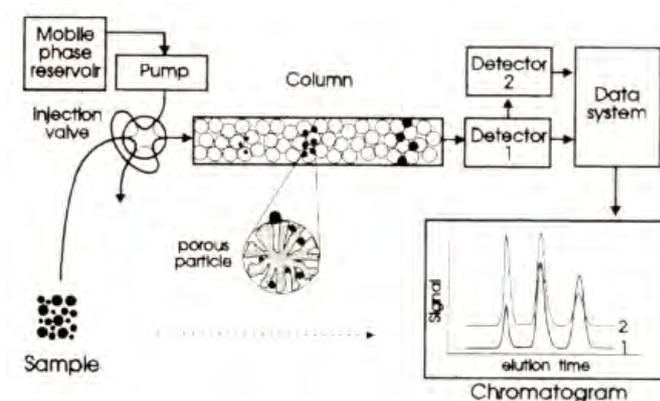
$1,350 \text{ cm}^{-1}$ จะได้แถบการดูดกลืนคลื่นแสง ที่มีลักษณะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว เรียกว่าย่านรอยพิมพ์นิ้วมือ (finger print region)

การใช้เครื่อง FT-IR spectrometer วิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาไม่นานมากและไม่สิ้นเปลืองสารเคมี จึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านการวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อการยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณาเปรียบเทียบจากอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับตัวอย่างที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน เมื่อนำมาเปรียบเทียบกัน พืดต่อพืด ถ้าตรงกันเหมือนกันย่อมแสดงว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน เช่นการวิเคราะห์ชนิดหมึกพิมพ์บนแผ่นกระดาษ ชนิดเส้นใยของสิ่งทอ สารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างเช่น โพลีเมอร์ แผ่นพลาสติก เป็นต้น

2.8.2 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค เจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC) [17]

เป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อศึกษาการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ หรืออาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า size exclusion chromatography เป็นวิธีการแยกโดยอาศัยขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยการแยกเกิดขึ้นในคอลัมน์โครมาโทกราฟีที่บรรจุเม็ด (bead) ของแข็งซึ่งมีรูพรุนหรือเจล (gel) โดยทั่วไปมักใช้เม็ดพอลิสไตรีนที่ผ่านการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลและมีรูพรุน หรือแก้วที่เป็นรูพรุน

ตัวอย่างของสารละลายพอลิเมอร์เจือจางจะถูกใส่ลงไปในคอลัมน์ และชะด้วยกระแสของตัวทำละลาย โมเลกุลพอลิเมอร์จะผ่านเม็ดรูพรุนและสามารถแพร่เข้าไปในรูพรุน ซึ่งลักษณะการแพร่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์และขนาดของรูพรุน โมเลกุลขนาดต่างๆ จะถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับขนาด โมเลกุลขนาดใหญ่ที่ไม่สามารถแพร่เข้าไปในรูพรุนได้จะผ่านคอลัมน์ออกมาก่อนเป็นอันดับแรก ส่วนโมเลกุลขนาดเล็กจะติดอยู่ในรูพรุนของเจลและใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นานกว่าและถูกชะออกมาภายหลัง ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 หลักการการทำงานและข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC [18]

การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติทางความร้อน

คุณสมบัติหลักของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีพฤติกรรมที่แสดงออกมาเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเกิดขึ้น พฤติกรรมดังกล่าวใช้ในการเลือกชนิดและภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิตและการขึ้นรูปของพอลิเมอร์ นอกจากนี้ยังมีผลโดยตรงต่อการตรวจสอบสมบัติของพอลิเมอร์ทางกายภาพและทางเชิงกล ตลอดจนมีผลต่อการพิจารณาความเหมาะสมในการเลือกใช้งานของผู้บริโภค สมบัติซึ่งเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของพอลิเมอร์นี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงหนึ่งในสองจุดหลักที่ภาวะทรานสิชัน สำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึก จุดเปลี่ยนแปลงที่สำคัญที่สุดในภาวะทรานสิชันคือ อุณหภูมิหลอมเหลวของโครงสร้างผลึก (melting temperature; T_m) แต่สำหรับพอลิเมอร์ที่ไม่มีโครงสร้างผลึกหรือพอลิเมอร์อสัณฐาน (amorphous polymer) นั้น สมบัติของพอลิเมอร์จะเปลี่ยนแปลงตาม T_g

สมบัติทางความร้อนที่มีผลต่อพฤติกรรมของพอลิเมอร์

สมบัติหลักซึ่งใช้ในการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของพอลิเมอร์คือ T_g ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่พอลิเมอร์แสดงสมบัติคล้ายแก้ว (glassy) และสมบัติคล้ายยาง (rubbery) คำจำกัดความนี้ใช้ได้เฉพาะกับพอลิเมอร์ที่ไม่มีโครงสร้างผลึกเท่านั้น สำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึกอาจมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์เกิดขึ้นที่ภาวะคล้ายแก้วได้เช่นกัน แต่เพื่อให้เข้าใจง่ายขึ้นพฤติกรรมที่แสดงออกมาเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ภาวะคล้ายแก้ว หรือกล่าวได้ว่า พฤติกรรมที่แสดงออกมาเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความร้อนที่ภาวะคล้ายแก้วนั้นจะกล่าวถึงเฉพาะพอลิเมอร์อสัณฐานเท่านั้น

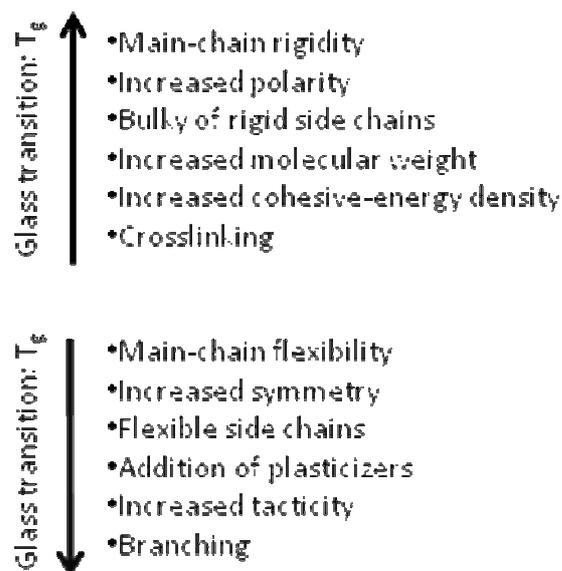
เมื่ออุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลง จะส่งผลการเคลื่อนไหวภายในโมเลกุลพอลิเมอร์ โดยอุณหภูมิภาวะคล้ายแก้วนี้เป็นอุณหภูมิที่สายโซ่พอลิเมอร์มีการเคลื่อนไหว เมื่ออุณหภูมิของระบบต่ำมาก (เข้าใกล้ศูนย์) สายโซ่พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวไปมาได้เพียงเล็กน้อยรอบตำแหน่งอยู่หนึ่งโดยการสั่นอะตอมขึ้นลงเท่านั้น เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นอะตอมแต่ละอะตอมภายในโมเลกุลมีการสั่นมากขึ้นทั้งในแนวนอนและแนวตั้งฉากกับสายโซ่โมเลกุล เมื่อถึงภาวะคล้ายแก้วการสั่นของโมเลกุลเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้อย่างอิสระนำไปสู่การแสดงคุณลักษณะคล้ายหนัง (leathery) หรือคล้ายยาง ที่อุณหภูมิเหนือ T_g เล็กน้อย สายโซ่ พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนไหวได้ทั้งจากการหมุน การสั่น และการแพร่ ขณะที่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า T_g มาก (เช่น อุณหภูมิมากกว่า T_g อยู่ 100 องศาเซลเซียส) พอลิเมอร์จะแสดงสมบัติเป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง

ผลของโครงสร้างโมเลกุลต่อ T_g พื้นฐานที่ใช้สำหรับการพิจารณาผลกระทบดังกล่าว ได้แก่ อุณหภูมิที่เข้าใกล้ T_g โมเลกุลพอลิเมอร์จะมีการเคลื่อนตัวของกลุ่มอะตอมซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า

มอนอเมอร์ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นการเคลื่อนที่ของกลุ่มอะตอมดังกล่าวเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งเหนืออุณหภูมิ T_g สายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งขดตัวอยู่จะประพฤติตัวเป็นหน่วยอีลาสติก (elastic unit) โดยแสดงความเป็นอีลาสติก (elasticity) คล้ายยาง นั่นหมายความว่าทุกๆ พารามิเตอร์ซึ่งมีผลกระทบต่อเคลื่อนที่ของสายโซ่ภายในโมเลกุลจะมีอิทธิพลต่ออุณหภูมิ T_g นั่นเอง ตัวอย่างของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ โครงสร้างจุลภาค (microstructure) ในสายโซ่โมเลกุล โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ ผลของการสังเคราะห์ร่วม (copolymerization) แพคทิสิตี (tacticity) ตลอดจนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อโครงสร้างโมเลกุล เช่น น้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล การมีกิ่ง การเชื่อมขวาง และการเติมสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำลงไปพอลิเมอร์ เช่น โอลิโกเมอร์ พลาสติไซเซอร์และสารทำให้เจือจาง (diluent) นอกจากนี้ยังมีพารามิเตอร์หลักอื่นที่มีผลต่อ T_g ด้วยคือ ความแข็งแรงของสายโซ่ (chain stiffness) ความพองตัว (bulkiness) ความสามารถในการละลาย (solubility) ความสามารถในการยืดหยุ่น (flexibility) ของสายโซ่ข้างเคียง และความมีขั้วของสายโซ่ ซึ่งพารามิเตอร์สุดท้ายจะแสดงอยู่ในเทอมของความหนาแน่นของพลังงานที่ใช้ในการดึงดูดสารชนิดเดียวกันเข้าหากัน (cohesive energy)

การมีกิ่งก้านสาขาของพอลิเมอร์มีแนวโน้มต่อการเพิ่มปริมาตรอิสระในการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์และทำให้ T_g ลดลง ขณะที่การเชื่อมขวางจะลดปริมาตรอิสระลงและทำให้ T_g เพิ่มขึ้น

ในพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึก ผลึกนี้ช่วยในการเสริมแรงหรือเพิ่มความแข็งแรงในโครงสร้าง การเพิ่มปริมาณความเป็นผลึก (crystallinity) เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ T_g ที่เพิ่มขึ้น ผลของตัวแปรทางโครงสร้างต่อการเพิ่มของ T_g สรุปได้ดังแสดงในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 ปัจจัยทางโครงสร้างที่มีผลกระทบต่อ T_g [19]

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างผลึก อุณหภูมิหลอมเหลวของผลึกใช้แสดงภาวะทรานสิชันทางความร้อนการเปลี่ยนแปลงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ T_m จะเกิดขึ้นอย่างเด่นชัดมากเมื่อเทียบกับที่ T_g โดยเฉพาะอย่างยิ่งในพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของความร้อนของการหลอมเหลว (heat of fusion) การเปลี่ยนแปลงค่าความจุความร้อน (heat capacity) การเปลี่ยนแปลงปริมาตร การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่น การเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเห (refractive index) การเปลี่ยนแปลงการหักเหสองแนว (birefringence) และความโปร่งแสง (transparency) สามารถใช้ในการตรวจวัด T_m ได้

โดยทั่วไปการหลอมเหลวของผลึกจะเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง เนื่องจากความแน่นอนของ T_m ของแต่ละบริเวณที่เป็นผลึกขึ้นอยู่กับขนาดและความสมบูรณ์ของผลึก พอลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างผลึกที่มีขนาดใหญ่กว่าและมีความสมบูรณ์ของผลึกมากกว่าจะมี T_m สูงกว่า และค่า T_m ส่วนใหญ่เป็นอุณหภูมิซึ่งผลึกมีการหลอมตัวสูงที่สุด [19]

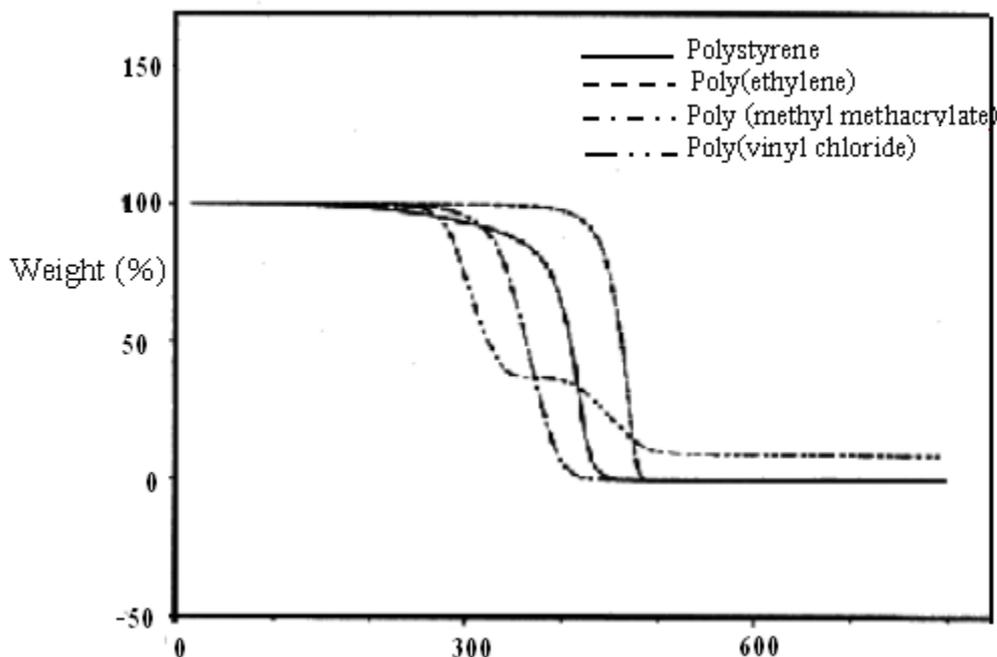
โดยเทคนิคการวิเคราะห์ความร้อนที่ใช้ในงานวิจัย ได้แก่ TGA, DSC, และ DMA

2.8.3 เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (Thermogravimetric analysis; TGA)

TGA เป็นการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงมวลของสารตัวอย่าง เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิใน scanning mode หรือกับเวลาใน isothermal mode เช่น ในการเกิด desorption, absorption, sublimation, vaporization, oxidation, และ decomposition เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามปรากฏการณ์ทางความร้อนที่เกิดขึ้นในบางกรณี อาจไม่มีส่วนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของมวลเสมอไป เช่น การหลอมเหลว (melting) การตกผลึก (crystallization) หรือ glass transition เป็นต้น โดยการใช้งานส่วนใหญ่มักใช้ในการวิเคราะห์ decomposition และ thermal stability ภายใต้ภาวะที่แตกต่างกัน [20]

TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติหรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างและอุณหภูมิ การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย [21]

การแสดงผลการวิเคราะห์ที่มักแสดงด้วยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงของมวล (mass change; m) ในหน่วยของร้อยละกับอุณหภูมิ (temperature; T) หรือเวลา (time; t) ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์ TGA [21]

2.8.4 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC)

เป็นการวัดความแตกต่างของพลังงาน (energy) หรือการไหลของความร้อน (heat flow) ระหว่างสารทดสอบและสารอ้างอิง เป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ โดยอุณหภูมิที่ให้แก่สารทั้งสอง ถูกกำหนดไว้ ณ บรรยากาศการทดสอบ กล่าวคือ DSC เป็นเทคนิคที่สามารถบอกขนาดและทิศทางของการเปลี่ยนแปลงของความร้อนในระบบที่สัมพันธ์กับปรากฏการณ์ต่างๆ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและ/หรือทางเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อวัสดุได้รับความร้อน หรือถูกทำให้เย็นตัวลง [20]

เครื่อง DSC เป็นเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง เช่น พอลิเมอร์ ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิในบรรยากาศที่ถูกควบคุม

พื้นฐานของ DSC คือ นำถาด 2 ถาด ถาดแรกเป็นถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample pan) ถาดที่สองเป็นถาดอ้างอิง (reference pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่า ไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน

(furnace) ชนิดเดียวกัน ซึ่งวางอยู่ข้างๆ กัน เมื่อเริ่มการทดลอง furnace จะเริ่มให้ความร้อนแก่ ภาชนะทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที) แต่ที่สำคัญที่สุดก็คือ เครื่อง DSC จะควบคุมให้ furnace ทั้งสอง (furnace ของ sample pan และของ reference pan) เพิ่มอุณหภูมิภาชนะทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง

สาเหตุที่ความร้อของภาชนะทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากันก็คือ ภาชนะทั้งสองมีความแตกต่างกัน นั่นคือ sample pan มีตัวอย่างพอลิเมอร์อยู่ข้างใน แต่ reference pan ไม่มี การมีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้ sample pan มีสารในปริมาณที่มากกว่า reference pan นั้นหมายความว่า furnace ต้องให้ความร้อน sample pan มากกว่าที่ให้ reference pan เพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้น furnace ที่อยู่ใต้ sample pan จะต้องทำงานหนักกว่า furnace ที่อยู่ใต้ reference pan คือต้องให้ความร้อนมากกว่า และการวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก furnace ทั้งสองนี้ ก็คือหน้าที่หลักของเครื่อง DSC และแสดงข้อมูลเป็นกราฟ โดยมีแกน X เป็นค่าของอุณหภูมิ และแกน Y เป็นค่าของความแตกต่างของปริมาณความร้อนของ furnace ทั้งสอง ณ อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง

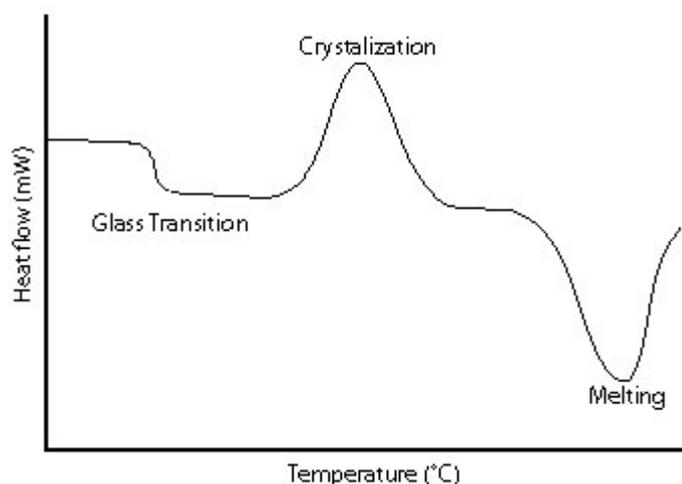
โดยปกติแล้ว การทดสอบสารตัวอย่างทำโดยการเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิสารตัวอย่างด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที โดยเริ่มต้นที่ 25 องศาเซลเซียส และสิ้นสุดการทดลองที่ 300 องศาเซลเซียส) หรือการรักษาอุณหภูมิสารตัวอย่างไว้คงที่ (isothermal) เป็นระยะเวลาหนึ่ง (เช่น 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง) และสำหรับการทดลองส่วนใหญ่แล้ว บรรยากาศก็มีบทบาทสำคัญต่อผลการทดลองเช่นเดียวกับอุณหภูมิและอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ โดยส่วนใหญ่แล้วบรรยากาศที่ใช้ในการทดลองมีสองแบบคือ บรรยากาศเฉื่อย (inert atmosphere เช่น แก๊สไนโตรเจน) และบรรยากาศที่มีแก๊สออกซิเจน (oxidizing atmosphere เช่น แก๊สออกซิเจน หรืออากาศ)

ความร้อนที่ให้สารตัวอย่าง (heat flow) มีค่าสอดคล้องกับพลังงานที่ให้สารตัวอย่าง และถูกวัดในหน่วยมิลลิวัตต์ (milliwatts, mW) เมื่อนำค่าพลังงานมาคูณด้วยเวลา ผลลัพธ์ที่ได้คือปริมาณพลังงานที่ถูกแสดงในหน่วยมิลลิวัตต์วินาที (mW.s) หรือมิลลิจูลล์ (mJ) พลังงานที่ให้สารตัวอย่างมีค่าสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (enthalpy) ของสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างดูดพลังงาน เรียกว่า enthalpy มีการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic และเมื่อสารตัวอย่างคายพลังงาน เราเรียกว่า enthalpy มีการเปลี่ยนแปลงแบบ exothermic

เมื่อสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ เช่น การหลอมเหลว furnace ต้องให้ความร้อน sample pan มากกว่าที่ให้ reference pan เพื่อที่จะควบคุมอุณหภูมิของ sample pan และ reference pan ให้เท่ากัน ความร้อนจะถูกส่งผ่านไปยัง sample pan มากกว่าหรือน้อยกว่าที่ถูกส่งผ่านไปยัง reference pan นั้น ขึ้นอยู่กับว่าความเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบ exothermic หรือแบบ endothermic

เครื่อง DSC นำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตั้งแต่ในอุตสาหกรรมเคมี พลาสติก อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ อากาศยาน ไปจนถึงอาหารและยา โดยถูกนำไปประยุกต์ใช้ ทั้งสำหรับการวิเคราะห์คุณภาพผลิตภัณฑ์ และสำหรับงานวิจัย ตัวอย่างของข้อมูลที่สามารถวัดได้จากการใช้เครื่อง DSC เช่น T_m T_g oxidation stability (ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน) reaction kinetics (จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา) และ purity (ความบริสุทธิ์) เป็นต้น

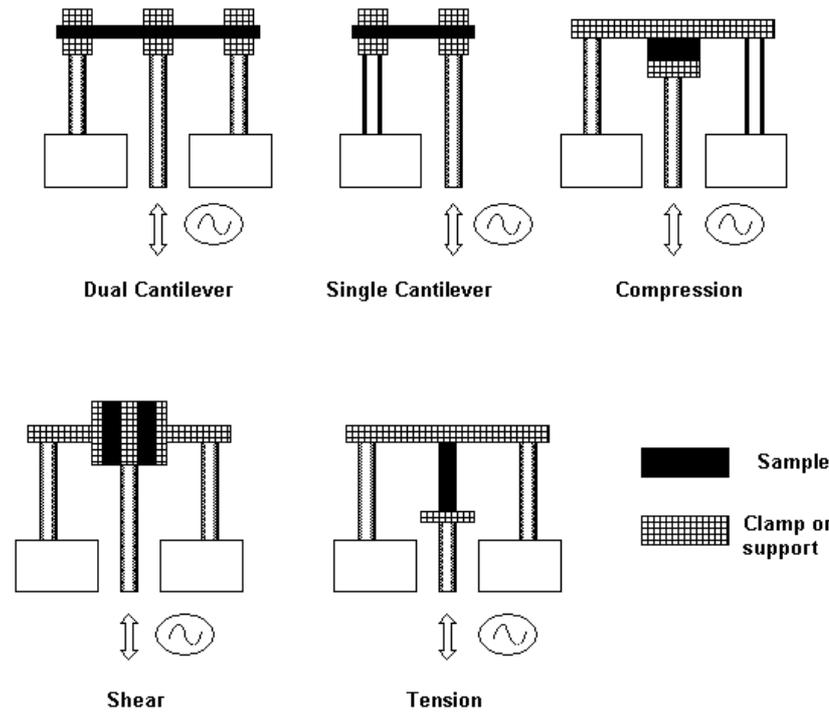
ซึ่งพอลิเมอร์แต่ละชนิด จะมีข้อมูลต่างๆ เหล่านี้เป็นค่าเฉพาะตัว เช่น low density polyethylene (LDPE) มี T_m อยู่ที่ประมาณ 110 องศาเซลเซียส และเกิด crystallization ที่ประมาณ 293 องศาเซลเซียส ในขณะที่พีดี มี T_g ที่ประมาณ 69 องศาเซลเซียส และมี T_m อยู่ที่ประมาณ 256 องศาเซลเซียส และเกิด crystallization ที่ประมาณ 140 องศาเซลเซียส รูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่าง DSC เทอร์โมแกรมโดยทั่วไปที่ได้จากการวิเคราะห์ ซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนถึง 3 ลักษณะ โดยที่ T_m และ T_g เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบ endothermic ในขณะที่การเกิด crystallization เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบ exothermic [22]



รูปที่ 2.16 เทอร์โมแกรมทั่วไปที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC [23]

2.8.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Thermal Analysis; DMA) [20]

การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัตเป็นเทคนิคการทำให้ตัวอย่างเสียรูปร่างภายใต้แรงดึงหรือบิดเป็นจังหวะกลับไปมาหรือวัฏจักร (oscillation) โดยแสดงความสัมพันธ์ในรูปกราฟความเค้น (stress) - ความเครียด (strain) ขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ข้อมูลที่ได้สามารถบ่งบอกพฤติกรรมของการผ่อนคลายของชิ้นงานนั้นๆ รูปแบบการให้แรงกับชิ้นงานดังแสดงดังรูปที่ 2.17

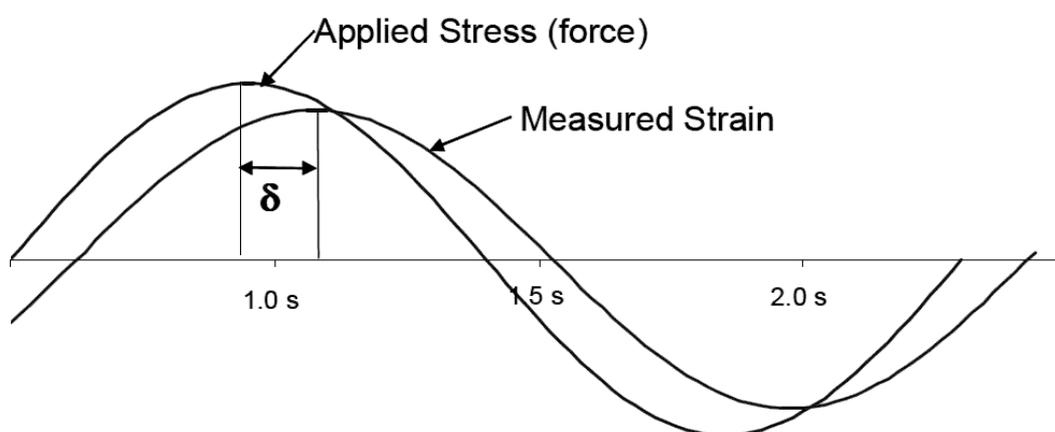


รูปที่ 2.17 รูปแบบการให้แรงกับชิ้นงานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA [24]

เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สมบัติเชิงกลของวัสดุได้และสามารถใช้ในการศึกษาวิทยาการกระแส (rheology) ของวัสดุ ซึ่งเป็นการศึกษาการเสียรูป (deformation) และการไหล (flow) เมื่อวัสดุได้รับแรงกระทำไม่ว่าจะเป็น constant stress, sinusoidal stress หรือ variable stress (steady shear) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับวัสดุที่เป็น viscoelastic เช่น พอลิเมอร์ ซึ่งมีพฤติกรรมที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เวลา และความถี่ของแรงที่กระทำ กล่าวคือเทคนิคนี้เป็นการวัด storage และ loss modulus ของชิ้นทดสอบภายใต้ oscillating load เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เวลา และความถี่ของ oscillation ในขณะที่ชิ้นทดสอบถูกควบคุมภายใต้ภาวะการทดสอบ การทดลองโดยส่วนมากมักเป็นไปในลักษณะที่กำหนดให้ dynamic strain คงที่มากกว่าให้ stress คงที่ ประโยชน์ที่ได้จากการศึกษา rheology ของวัสดุพอลิเมอร์คือ สามารถตรวจสอบสมบัติของวัสดุได้เพื่อทำนายการ

ขึ้นรูป (processibility) และสามารถตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ เพื่อทำนายการตอบสนองต่อการใช้งาน (end-use performance)

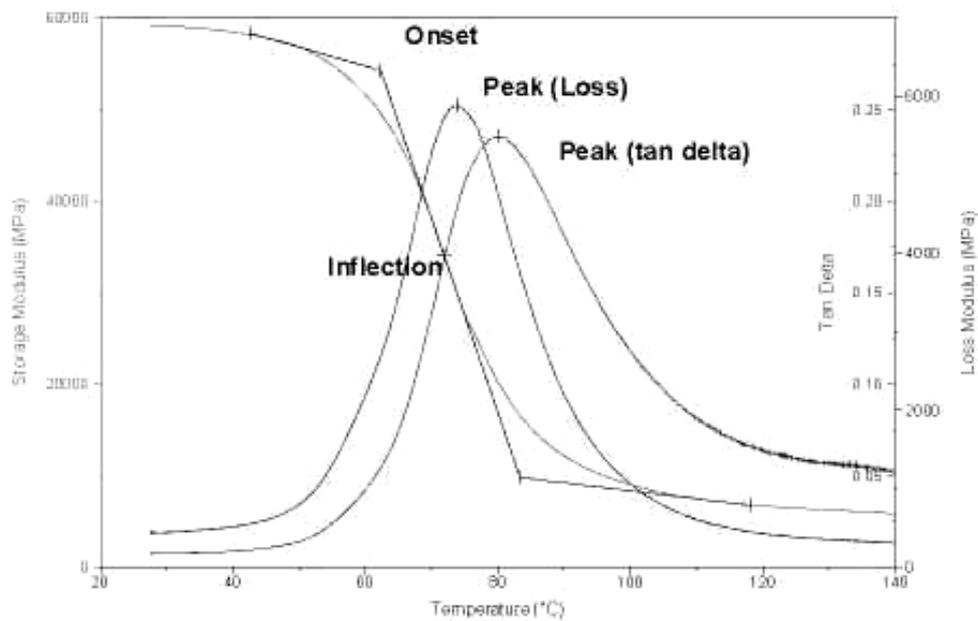
DMA เป็นการวัดการเคลื่อนไหวของวัสดุ โดยให้แรงกระทำแก่วัสดุในลักษณะเป็นคลื่นแบบ sin (sinusoidal) หากวัสดุมีลักษณะเป็น elastic อย่างสมบูรณ์จะพบว่า strain ที่ได้เกิดในเฟสที่ตรงกันกับ stress ที่ให้ (in-phase) แต่หากวัสดุมีพฤติกรรมแบบ newtonian liquid หรือ viscous อย่างสมบูรณ์ จะให้ strain ที่ต่างเฟสกับ stress ที่ให้ 90° (out-of-phase) ส่วนวัสดุ viscoelastic จะเกิด strain ที่ต่างเฟสกับแรงที่ให้ซึ่งอยู่ระหว่าง 0° - 90° ดังแสดงในรูปที่ 2.18 และความแตกต่างของ strain (ระยะยัดหรือความเครียด) เนื่องจาก stress เรียกว่า มุมเฟส (phase angle; δ)



รูปที่ 2.18 การสั่นนอกเฟสของวัสดุ viscoelastic [25]

Modulus จากส่วน in-phase และ out-of-phase ของวัสดุ viscoelastic นั้นสามารถแยกออกจากกันได้โดยเรียกว่า storage modulus และ loss modulus ตามลำดับ โดย storage modulus นั้นสัมพันธ์กับความสามารถในการเก็บพลังงานไว้เป็นพลังงานศักย์ซึ่งปล่อยออกมาในขณะที่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างแต่ละช่วง โดยมีลักษณะเป็นอีลาสติกมีการหดกลับได้ ส่วน loss modulus แสดงถึงแนวโน้มของวัสดุที่จะสูญเสียพลังงาน เช่น กลายเป็นความร้อนเนื่องจากแรงเสียดทานภายในขณะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป

Modulus มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิได้เนื่องจากการเคลื่อนไหวของโมเลกุลเปลี่ยนไป การเคลื่อนไหวของ main-chain หรือ side-chain ของพอลิเมอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง T_g จะส่งผลต่อ modulus และ $\tan \delta$ ได้อย่างชัดเจน ค่า $\tan \delta$ ในความหมายทางกายภาพคือ อัตราส่วนของพลังงานที่สูญเสียต่อพลังงานที่เก็บไว้ใน 1 รอบการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง



รูปที่ 2.19 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DMA [26]

2.8.6 การทดสอบความแข็ง

ค่าความแข็ง (hardness) ของวัสดุเป็นสมบัติของสารที่มีความสำคัญต่อการควบคุมคุณภาพของวัตถุดิบ กระบวนการผลิต ไปจนถึงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ รอยกดบนชิ้นงานที่ได้จากเครื่องทดสอบความแข็งนั้นจะเป็นตัวบ่งบอกความแข็งแรง ความยืดหยุ่น ลักษณะโครงสร้างหรือองค์ประกอบของวัตถุดิบหรือผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี

ความแข็ง เป็นปริมาณทางฟิสิกส์ที่แสดงถึงความสามารถในการคงรูปของวัสดุต่างๆ เมื่อมีแรงภายนอกหรือโหลดมากกระทำกับวัตถุนั้นๆ ความแข็งเป็นปริมาณสัมพัทธ์ที่มีความแตกต่างจากปริมาณทางฟิสิกส์อื่นๆ เช่น ระยะทาง เวลา ปริมาตร หรือกระแสไฟฟ้า เนื่องจากไม่มีจำนวนหรือมาตรฐานที่แน่นอน แต่จะขึ้นอยู่กับลักษณะเฉพาะทางกายภาพอย่างอื่น เช่น tensile strength, yield strength, ชีดจำกัดความยืดหยุ่น ความต้านทานการเกิดรอย เป็นต้น ความแข็งของวัสดุจึงกลายเป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เนื่องจากการคำนวณน้ำหนัก ความดัน หรืออุณหภูมิ เพื่อที่จะดูว่าวัสดุนั้นมีความสามารถในการยืดหยุ่นได้หรือไม่เป็นสิ่งที่ยุ่งยาก ดังนั้นการวัดค่าความแข็งจึงเป็นหนึ่งในวิธีการที่ง่ายและดีที่สุด เครื่องมือที่ใช้ในการวัดและทดสอบค่าความแข็งเรียกว่า hardness tester [27]

เทคนิคการทดสอบความแข็งแบ่งเป็น 3 ประเภทหลัก โดยแต่ละเทคนิคจะมีลักษณะเฉพาะตัวที่แตกต่างกันไป [28]

1. เทคนิคการกด (indentation technique)

เป็นการวัดความสามารถของวัสดุในการต้านทานต่อการเจาะทะลุจากแรงกดคงที่ ซึ่งส่งผ่านหัวกดลงบนเนื้อวัสดุ โดยจะมีหัวกดที่มีลักษณะแตกต่างกันไป ตัวอย่างของหน่วยการวัดความแข็งโดยใช้เทคนิคนี้ซึ่งนิยมใช้ได้แก่ บริเนลล์ นูฟ วิกเกอร์ส ร็อกเวลล์ และดูโรมิเตอร์ (durometer)

2. เทคนิคการวัดการกระดอนตัว (rebound efficiency technique)

เป็นการวัดความแข็งโดยวัดระดับการกระดอนตัวของหัวทดสอบมาตรฐานภายหลังจากปล่อยกระแทกขึ้นงานทดสอบ หากวัสดุมีความแข็งมากหัวทดสอบก็จะมีการกระดอนตัวกลับมาก ตรงกันข้ามกับวัสดุที่มีความแข็งน้อยจะทำให้หัวทดสอบมีการกระดอนตัวกลับน้อย ตัวอย่างของการวัดความแข็งโดยใช้เทคนิคนี้ได้แก่ การทดสอบแบบเชอร์โรสโคป (scleroscope)

3. เทคนิคการขีดหรือขูด (scratch or plowing technique)

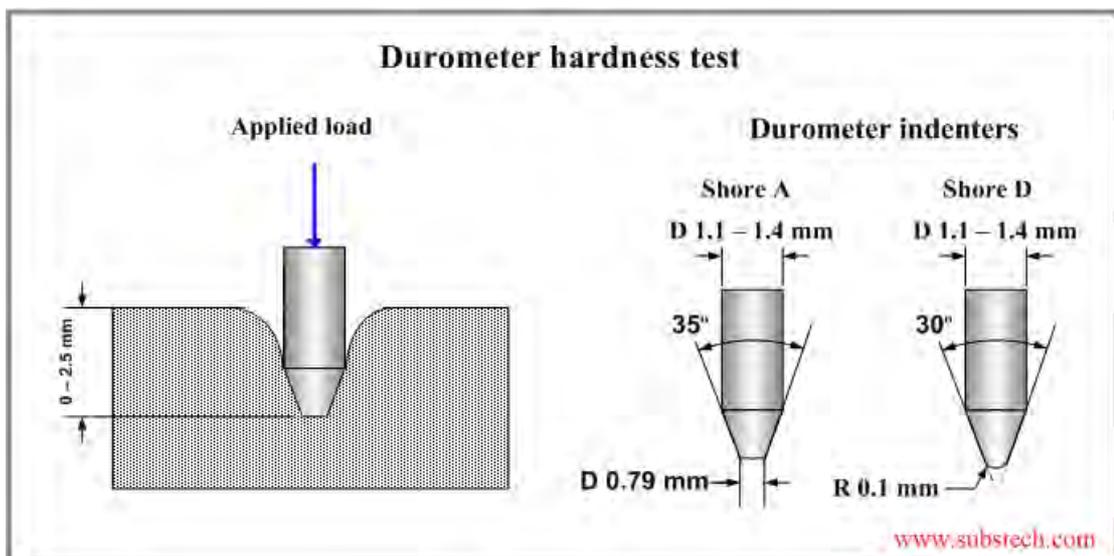
เป็นการวัดความทนทานขอวัสดุต่อการขีดด้วยวัสดุประเภทอื่น โดยมีหลักการคือ วัสดุที่มีความแข็งสูงกว่าจะสามารถขีดวัสดุที่อ่อนกว่าให้เกิดเป็นรอยได้ ตัวอย่างของการวัดความแข็งโดยใช้เทคนิคนี้ได้แก่ การทดสอบแบบโมส์ (mohs) การทดสอบแบบเบียร์บัม (bierbaum)

การทดสอบความแข็งพลาสติกอิลาสโตเมอร์ส่วนมาก วัดด้วยการทดสอบ shore durometer หรือการทดสอบความแข็งร็อกเวลล์ ทั้งสองวิธีวัดความต้านทานของพลาสติกต่อรอยกด ทั้งสองสเกลให้ค่าความแข็งตามหลักการไม่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติและคุณลักษณะพื้นฐาน ความแข็งชนิดชอร์ เอ (shore A) หรือชนิดชอร์ ดี (shore D) เป็นวิธีที่นิยมใช้ สำหรับอิลาสโตเมอร์ยาง และปกติใช้กับพลาสติกอ่อน เช่น พอลิโพลิฟิน ฟลูออโรพอลิเมอร์ และไวนิล ชอร์ เอ ใช้สำหรับยางอ่อน ในขณะที่ ชอร์ ดี ใช้สำหรับยางที่แข็งกว่า ความแข็งชนิดชอร์ เอ คือค่าความแข็งสัมพัทธ์ของวัสดุยืดหยุ่น เช่น ยาง หรือพลาสติกอ่อน สามารถที่จะหาได้ด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า shore A durometer เนื่องจากความยืดหยุ่นของยางและพลาสติก การอ่านค่าจะเปลี่ยนแปลงตามเวลาดังนั้นเวลาการกดบางครั้งจะถูกรายงานร่วมกับค่าความแข็ง [29]

ขึ้นทดสอบที่นำมาทดสอบควรมีผิวแบนเรียบทั้งด้านบนและด้านล่างและพื้นที่ทั้งสองต้องขนานกัน ค่าความแข็งที่อ่านได้จะขึ้นอยู่กับขนาดของขึ้นทดสอบโดยเฉพาะความหนา เพราะถ้าขึ้นทดสอบบางมากเกินไปก็จะทำให้ผลการวัดที่ได้มีความผิดพลาดสูง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อกดหัวกดลงบนขึ้นทดสอบ เนื้อวัสดุที่อยู่ในบริเวณรอบๆ จุดที่ถูกกดจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเพื่อตอบสนองต่อแรงกด (เป็นรัศมีรูปครึ่งวงกลม) หากขึ้นทดสอบบางมากเกินไป การตอบสนองต่อแรงกดก็จะได้เกิดขึ้นเฉพาะจากขึ้นทดสอบเท่านั้น แต่จะรวมการตอบสนองที่เกิดจากฐานกดซึ่ง

เป็นโลหะที่มีความแข็งมากๆ เข้าไปด้วย ทำให้มีความต้านทานต่อการทะลุทะลวงของหัวกดสูงกว่าปกติ ส่งผลให้ค่าความแข็งที่วัดได้มีค่าสูงกว่าความเป็นจริง ในทำนองกลับกัน การวัดค่าความแข็ง ณ บริเวณที่ขีดขอบของชิ้นทดสอบมากเกินไปก็จะส่งผลทำให้ความแข็งที่วัดได้มีค่าต่ำกว่าความเป็นจริง

สำหรับการวัดค่าความแข็งด้วยเครื่องดูโรมิเตอร์ (ในหน่วยชอร์) มาตรฐาน ASTM D 2240 ได้กำหนดไว้ว่าชิ้นทดสอบควรมีความหนาอย่างน้อย 6 มิลลิเมตร (ชิ้นทดสอบอาจเตรียมจากการนำแผ่นเรียบหลายๆ แผ่นมาวางซ้อนกันจนได้ความหนาตามต้องการ อย่างไรก็ตาม การเตรียมชิ้นทดสอบแบบนี้จะได้เฉพาะในกรณีที่แผ่นทั้งหมดสามารถแนบกันได้สนิทเท่านั้น) และชิ้นทดสอบควรมีขนาดทางด้านข้าง (lateral dimensions) ที่สูงเพียงพอที่ทำให้ผู้ทดสอบสามารถวัดความแข็งของยางในบริเวณห่างจากขอบอย่างน้อย 12 มิลลิเมตรได้ การกดหัวกดลงบนชิ้นทดสอบควรกระทำด้วยความรวดเร็วและต้องออกแรงกดให้มากพอที่จะทำให้ฐานของหัวกดแนบสนิทกับชิ้นทดสอบแล้วจึงอ่านค่าความแข็งภายใน 1 วินาที หรือ 15 วินาที โดยทั่วไปควรทำการวัดความแข็งอย่างน้อย 5 จุดบนชิ้นทดสอบและรายงานค่าเฉลี่ยที่วัดได้



รูปที่ 2.20 ลักษณะการทดสอบและชนิดหัวกด (indenter) [30]

อย่างไรก็ดีผลการทดสอบอาจมีความแปรปรวนได้เนื่องจากค่าความแข็งที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องมือชนิดนี้ขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายอย่าง เช่น ความเร็วของการกดหัวกดลงบนชิ้นทดสอบ ระยะเวลาที่อ่านค่าความแข็ง และแรงที่ใช้กดหัวกด เป็นต้น การเพิ่มความเร็วของการกดหัวกดจะทำให้ความแข็งที่วัดได้จากเครื่องมือมีค่าสูงขึ้น ส่วนระยะเวลาที่อ่านค่าความแข็งก็มีผลอย่างมากต่อค่าที่วัดได้เช่นกัน เพราะโดยทั่วไปแล้วการอ่านค่าทันทีหลังจากที่ฐานของหัวกดแนบสนิทกับชิ้น

ทดสอบก็อาจทำให้ค่าที่ได้สูงกว่าการอ่านค่าหลังจากนั้น 2-3 วินาที การลดลงของค่าความแข็งตามเวลาจะขึ้นได้เร็วหรือช้าเพียงใดนั้นก็ขึ้นอยู่กับสมบัติวิสโคอิลาสติกของชั้นทดสอบ สำหรับชั้นทดสอบที่มีความยืดหยุ่นสูง (มีองค์ประกอบส่วนที่เป็นของแข็งยืดหยุ่นสูง) ค่าความแข็งที่วัดได้ก็จะเปลี่ยนแปลงน้อยมากตามเวลาที่อ่านค่า แต่สำหรับชั้นทดสอบที่มีความยืดหยุ่นต่ำก็จะพบว่าค่าความแข็งที่วัดได้จะเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามเวลาที่อ่านค่า ส่วนปัจจัยตัวสุดท้ายที่มีผลกระทบต่อค่าความแข็งที่อ่านได้คือแรงที่ใช้ในการกดหัวกด ในเชิงทฤษฎีแล้วมาตรฐานได้ระบุว่าแรงที่ใช้ในการกดควรมีค่าสูงเพียงพอที่จะทำให้ฐานของหัวกดแนบกันสนิทกับชั้นทดสอบ แต่ในทางปฏิบัติแล้ว ผู้ทดสอบแต่ละคนก็จะออกแรงกดที่แตกต่างกันทำให้เกิดความแปรปรวนของค่าที่อ่านได้เพราะแรงกดที่สูงก็อาจทำให้ค่าที่อ่านได้สูงตามไปด้วย ดังนั้นมาตรฐาน ASTM จึงได้เสนอแนะให้นำน้ำหนักมาตรฐานไปวางไว้ที่ตรงกลางของแกนหัวกดเพื่อลดความแปรปรวนของผลการทดสอบที่อาจเกิดขึ้น ซึ่งน้ำหนักมาตรฐานที่แนะนำคือ 1 กิโลกรัมสำหรับการทดสอบในหน่วยชอร์ เอ และ 5 กิโลกรัมสำหรับการทดสอบในหน่วยชอร์ ดี [31,32]

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Vaidya และ Nadkarni [33-35] นับเป็นงานวิจัยแรกๆ ที่มีการใช้เคิลเพ็ดด้วยวิธีทางเคมี โดยได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขยะเพ็ด [33] โดยนำขยะเส้นใยเพ็ดมาไกลโคลิซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอลในปริมาณที่แตกต่างกัน ใช้สัดส่วนของเพ็ดต่อโพรพิลีนไกลคอล 37.5:62.5 50:50 และ 62.5:37.5 โดยน้ำหนัก และใช้ซิงก์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของเพ็ด ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและรีฟลักซ์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในขวดแก้วสี่คอ และกวนตลอดเวลา นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (glycolized product) ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ก่อนแล้วผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์ เพื่อทำเป็นพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว จากงานวิจัยนี้พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ ไตรเมอร์ และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง หรือเกิดการย่อยสลายมากขึ้นเมื่อปริมาณโพรพิลีนไกลคอลมากขึ้น

ต่อมาได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออลจากขยะเพ็ด เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการทำพอลิยูรีเทน [34] โดยใช้เอทิลีนไกลคอลในการไกลโคลิซิส ใช้สัดส่วนของเพ็ดต่อไกลคอลและซิงก์อะซิเตตที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในสัดส่วนและภาวะเดียวกันกับงานวิจัยก่อนหน้า แล้วนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ไปทำปฏิกิริยากับกรดแอดิฟิก สังเคราะห์เป็นพอลิเอสเทอร์พอลิออล โดยพบว่าที่สัดส่วน 37.5:62.5 โดยน้ำหนักนั้นได้พอลิเอสเทอร์พอลิออลเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง

สามารถรวมตัวผสมกับไอโซไซยาเนตได้ และพบอีกว่าพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ผสมกันอยู่จะทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้จากการแยกผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เป็นเอทิลีนไกลคอล และ BHET ต่างจากสัดส่วน 50:50 และ 62.5:37.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งได้พอลิเอสเทอร์พอลิออลมีลักษณะเป็นแผ่นไม่สามารถเกิดการไหลได้ และต่อมาได้ศึกษาอิทธิพลของชนิดของไกลคอลต่อพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่สังเคราะห์ได้ [35] โดยมีการใช้เอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอล และไดเอทิลีนไกลคอลในการไกลโคลิซิส เลือกใช้สัดส่วนของพีดีต่อไกลคอลคือ 37.5:62.5 โดยน้ำหนักและทำในภาวะเดิม พบว่าเอทิลีนไกลคอลย่อยสลายได้มากที่สุด และได้สารจำพวก BHET และเมื่อใช้โพรพิลีนไกลคอลและไดเอทิลีนไกลคอล พบว่าย่อยสลายได้สารที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง และมีการกระจายตัวของน้ำหนักมากกว่า และประกอบกับงานวิจัยของ Baliga และ Wong [36] ได้ศึกษาถึงตัวเร่งปฏิกิริยาในการย่อยสลายพีดี โดยใช้อะซิเตตของโลหะต่างๆ มาทำการทดสอบ ซึ่งพบว่าซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะทำให้เกิดผลมากที่สุด และยังพบอีกว่าผงสีที่มีการใส่เติมแต่งในขวดพีดีนั้นไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยวิธีไกลโคลิซิส

ต่อมาได้มีงานวิจัยต่างๆ ที่ประยุกต์นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มาสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆ เช่น พอลิยูรีเทน พอลิเอสเทอร์ต่างๆ เป็นต้น โดยอ้างอิงภาวการณ์ไกลโคลิซิสพีดีของ Vaidya และ Nadkarni พบได้จากงานวิจัยของ Lee และคณะ [37,38] ได้สังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จากพอลิเอสเทอร์พอลิออล ซึ่งอ้างอิงภาวะมาจากงานวิจัยของ Vaidya และ Nadkarni [35] แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับโพลูอินไดไอโซไซยาเนต (TDI) และ MDI ในสัดส่วนของไอโซไซยาเนตต่อไฮดรอกซิล 0.85-1.2 และใช้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์พอลิออลคือ 991 1220 1741 และ 2096 แล้วศึกษาสมบัติทางความร้อน และศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จาก MDI เพียงอย่างเดียว โดยพบว่าสมบัติทางความร้อนดังนี้คือ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลมากขึ้น ทั้งระบบที่เตรียมจาก TDI และ MDI พอลิยูรีเทนที่ได้มี T_g ลดลง และมีค่าอยู่ในช่วง -21.7-16.3 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงลักษณะของอีลาสโตเมอร์ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งมีอุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature; T_d) ค่อนข้างสูงมีค่าอยู่ในช่วง 352.1-365.9 องศาเซลเซียส ซึ่งทนความร้อนได้ดี และพบว่าสมบัติเชิงกลดังนี้คือ พอลิเอสเทอร์พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000 และมีสัดส่วนของไอโซไซยาเนตต่อไฮดรอกซิลที่มีค่ามาก จะแสดงลักษณะอีลาสโตเมอร์ได้ดีมาก

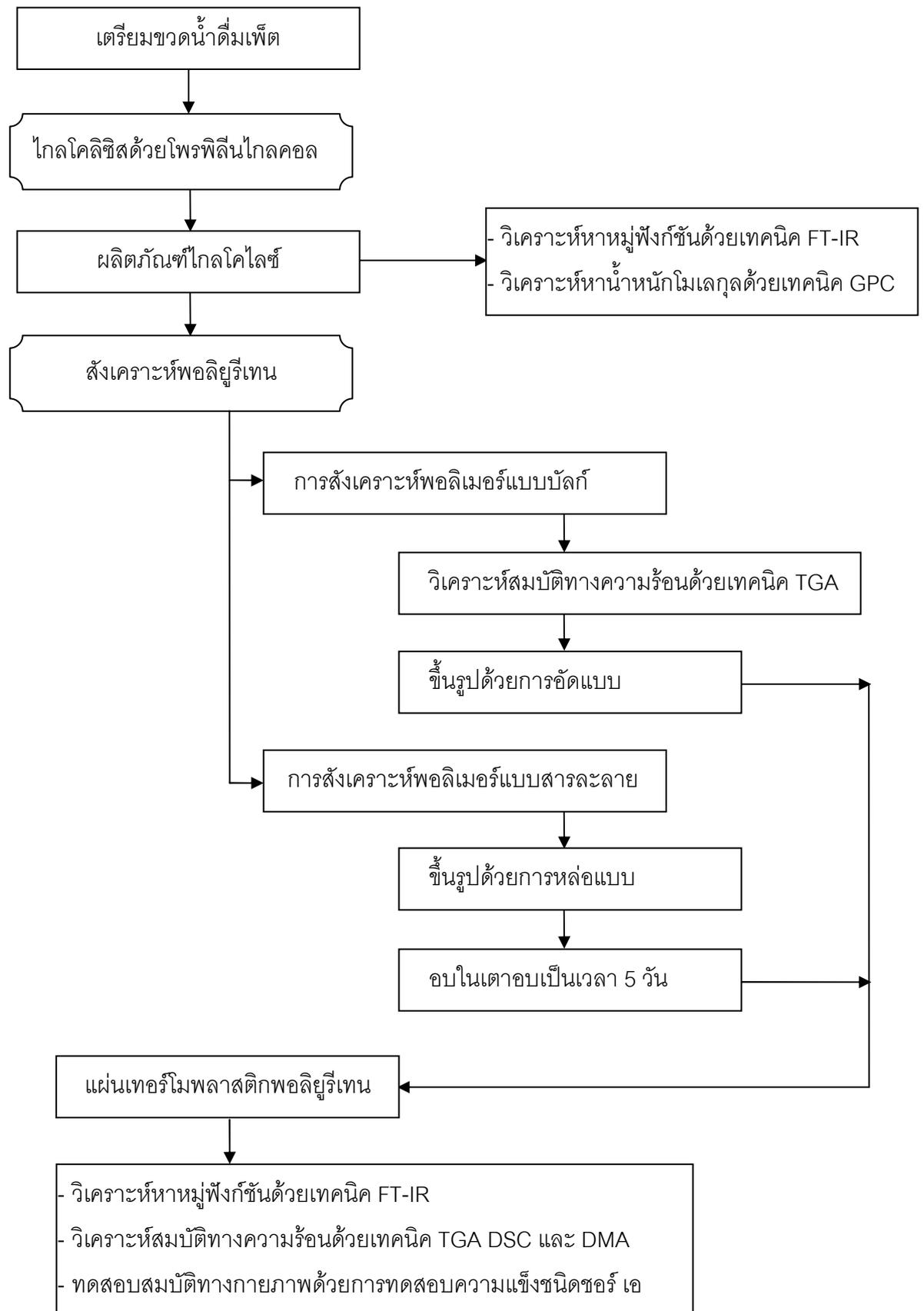
ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนนั้นมีปัจจัยหลากหลายดังกล่าวไว้แล้วในข้างต้น ซึ่งทำให้มีสมบัติที่หลากหลายเช่นกัน จึงมีงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยดังกล่าวอย่างมากมาย พบได้จากงานวิจัยของ Sanchez-Adsuar และคณะ [39-41] ซึ่งได้มีการศึกษาอิทธิพลของการเตรียมพรีพอลิเมอร์ที่มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ และพิจารณาสมบัติ

ของพรีพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ [39] โดยเตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างมาโครไกลคอล คือพอลิคาโพรแลคโตน (PCL) กับ MDI โดยใช้สัดส่วนของ NCO/OH มากกว่า 1 (1.2 1.6 2 และ 3) เพื่อให้เกิดไอโซไซยาเนตที่ปลายโมเลกุล ควบคุมอุณหภูมิไม่ให้เกิน 80 องศาเซลเซียส แล้วเติมอนินิลฟินอลลงไปเพื่อทำให้สัดส่วนของไอโซไซยาเนตต่อไฮดรอกซิลเป็น 1 นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส 12 ชั่วโมง แล้วผสม 2-บิวทานโนนลงป้อนละ 18 โดยน้ำหนักของพรีพอลิเมอร์ กวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงจนผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเตรียมเป็นฟิล์มในแม่พิมพ์เทฟลอนเพื่อนำไปทดสอบ พบว่าสมบัติของพรีพอลิเมอร์ขึ้นกับปริมาณของมาโครไกลคอลในพรีพอลิเมอร์ โดยสัดส่วนของ NCO/OH ยิ่งมาก จะทำให้มีสมบัติใกล้เคียงกับสมบัติของมาโครไกลคอล และสัดส่วนของ NCO/OH ยิ่งน้อย จะทำให้มีสมบัติที่เป็นแบบโมเลกุลขนาดใหญ่ซึ่งจะทำให้มีสมบัติในการยึดติดได้อย่างมีประสิทธิภาพ และได้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างพรีพอลิเมอร์กับสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ที่ได้ [40] โดยเตรียมพรีพอลิเมอร์ด้วยวิธีการเดียวกัน เติม 1,4-บิวเทนไดโอดเพื่อทำให้สัดส่วนของ NCO/OH เท่ากับ 1 และเป็นเซนเอกซ์เทนเดอร์ด้วย จากนั้นทดสอบเหมือนกันพบว่าสมบัติของพรีพอลิเมอร์มีผลต่อสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ โดยเมื่อสัดส่วนของไอโซไซยาเนตมีค่าน้อย และเมื่อสัดส่วนของไฮดรอกซิลมีค่ามากมีผลทำให้โครงสร้างและสมบัติของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์สามารถเกิดการยึดหดตัวได้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาลักษณะการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือการไหลได้ [41] โดยพิจารณาที่สัดส่วนของไฮดรอกซิลต่อไอโซไซยาเนต 0.8 0.65 และ 0.5 และใช้เซนเอกซ์เทนเดอร์ร่วมด้วย ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล 1,4-บิวเทนไดโอด และ 1,6-เฮกเซนไดโอด และพิจารณาที่น้ำหนักโมเลกุลของมาโครไกลคอล ได้แก่ พอลิแอติเพตจาก 1,4-บิวเทนไดโอด และพอลิคาโพรแลคโตน พบว่าสัดส่วน OH/NCO และน้ำหนักโมเลกุลของมาโครไกลคอลเมื่อมีค่ามากขึ้น มีผลต่อสมบัติในการเปลี่ยนแปลงรูปร่างหรือการไหลได้ที่ดีขึ้น เนื่องจากโครงสร้างของพอลิเมอร์สามารถต้านทานเชิงกลได้เพิ่มขึ้น และพบอีกว่าผลของความยาวของเซนเอกซ์เทนเดอร์นั้นมีผลน้อยมากต่อสมบัติดังกล่าว เนื่องจากว่ามีโครงสร้างขนาดเล็ก จากงานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่กล่าวมา พบว่ามีเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนนั้นสามารถสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายได้ด้วยพิจารณาจากงานวิจัยของ Isdender และคณะ [7] ซึ่งได้ศึกษาลักษณะโครงสร้างของไดไอโซไซยาเนตที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของพอลิยูรีเทน โดยพิจารณาจากเทคนิค FT-IR โดยใช้ PTMO (น้ำหนักโมเลกุล 1000) 10 มิลลิโมล ทำปฏิกิริยากับ PPDI 10 มิลลิโมล โดยมี T-12 100 ส่วนในล้านส่วน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) 10 กรัม (ประมาณ 10 มิลลิโมล) เป็นตัวทำละลายได้ ไม่มีการใช้เซนเอกซ์เทนเดอร์ และใช้สัดส่วน NCO/OH เท่ากับ 1 เริ่มแรกได้

เป็นสารละลายของเหลวใส ทำการกวนภายในขวดแก้วสามคอ ในภาวะไนโตรเจนและมีการกวน และรีฟลักซ์ตลอดเวลา ควบคุมที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และเมื่อมีความหนืดเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น จะเติม DMF ลงไปอีกประมาณ 15 กรัม เพื่อให้ละลายได้ดีขึ้น พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้นำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งพบว่า โครงสร้างทางเคมีและลักษณะที่สมมาตรของไดไอโซไซยาเนตนั้น มีผลต่ออัตราและกลไกการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่าง hard segment ของหมู่ยูรีเทที่ทำให้เกิด microphase ในระบบ อีกทั้งยังพบอีกว่าในระบบของพอลิยูรีเทนที่ไดไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยาหมด จะไม่พบเลขคลื่นที่ 2270 cm^{-1}

3.2 ขั้นตอนการทดลอง



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทดลองการรีไซเคิลขบวนการตีพิมพ์เป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

3.3 การย่อยสลายขวดพีตด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส

3.3.1 วัสดุดิบและสารเคมี

1. ขวดพีตที่ใช้แล้ว
2. โพรพิลีนไกลคอล (PG; $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$): UNILAB เกรดวิเคราะห์
3. ซิงค์อะซิเตต ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$): UNIVAR เกรดวิเคราะห์

3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. ขวดแก้วก้นกลมสี่คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เครื่องควบแน่น (condenser) แบบรีฟลักซ์
3. เทอร์โมมิเตอร์ (0-300 องศาเซลเซียส)
4. ท่อนำก๊าซไนโตรเจน
5. แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar)
6. เต้าหุให้ความร้อน (heating mantle)
7. เครื่องแก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

3.3.3 วิธีการทดลอง

1. นำขวดพีตที่ผ่านการใช้งานแล้วตัดให้มีขนาด 1x1 ตารางเซนติเมตร
2. นำขวดพีตที่ตัดเป็นขนาดเล็กแล้วและแท่งแม่เหล็ก บรรจุลงในขวดแก้วสี่คอ
3. เติมโพรพิลีนไกลคอล (ด้วยสัดส่วนพีตต่อโพรพิลีนไกลคอล 37.5:62.5 โดยน้ำหนัก) และซิงค์อะซิเตตร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของพีตที่ใช้ ตั้งบนเต้าหุให้ความร้อนพร้อมกับต่อเครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์ เทอร์โมมิเตอร์ และท่อนำก๊าซไนโตรเจนดังแสดงในรูปที่ 3.2
4. ดำเนินปฏิกิริยาการย่อยสลาย ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในช่วงอุณหภูมิ 186-190 องศาเซลเซียส (โดยเพิ่มอุณหภูมิให้ถึงอุณหภูมิดังกล่าวภายในเวลาครึ่งชั่วโมง) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง พร้อมทั้งมีการรีฟลักซ์และกวนตลอดการทำปฏิกิริยาย่อยสลาย
5. เมื่อครบระยะเวลาดำเนินปฏิกิริยา ปล่อยให้เย็นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์
6. นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และ GPC



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์การย่อยสลายขวดเพ็ดด้วยการไกลโคไลซิส

3.4 การสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

3.4.1 วัตถุดิบและสารเคมี

1. ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้จากการย่อยสลายขวดเพ็ด
2. ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI มอนอเมอร์; $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO})_2$): บริษัท สยามเคมีคอล อินดัสตรี จำกัด
3. โพรพิลีนไกลคอล (PG; $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$): UNILAB เกรดวิเคราะห์
4. เอทิลีนไกลคอล (EG; $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$): UNILAB เกรดวิเคราะห์
5. ไดเอทิลีนไกลคอล (DEG; $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$): Prosynth เกรดวิเคราะห์
6. พอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG; $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$): ได้รับบริจาค
7. พอลิโพรพิลีนไกลคอล (PPG; $\text{H}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n\text{OH}$): Fluka-ALDRICH เกรดวิเคราะห์
8. ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF; $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$): LAB-SCAN เกรดวิเคราะห์
9. เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนทางการค้า (TPU): บริษัท เอเบิลวัน เอ็นจิเนียริง จำกัด

3.4.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องบดผสมพร้อมใบพัด
2. เทอร์โมมิเตอร์แบบเลเซอร์
3. เครื่องขึ้นรูปแบบอัดแบบ รุ่น Scientific บริษัท แลปเท็ค เอ็นจิเนียริง จำกัด (สมุทรปราการ, ประเทศไทย)
4. ขวดแก้วก้นกลมสี่คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร
5. เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์
6. ข้อต่อรูปตัววาย (Y)
7. เทอร์โมมิเตอร์ (0-300 องศาเซลเซียส)
8. ท่อนำก๊าซไนโตรเจน
9. มอเตอร์ปั่นกวนชนิดปรับความเร็วรอบได้พร้อมใบพัด
10. เตาลูมิเนียมให้ความร้อน
11. เตาทน
12. ถาดพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน
13. เครื่องแก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ

3.4.3 วิธีการทดลอง

1. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์
 1. เตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ MDI มอนอเมอร์ และเซนเอกซ์เทนเดอร์ ในสัดส่วนต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.2
 2. หลอม MDI มอนอเมอร์และตั้งอุณหภูมิทิ้งไว้ให้คงที่ ในช่วง 40-60 องศาเซลเซียส
 3. ช้อนผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เพื่อไล่น้ำที่อุณหภูมิ 100-110 องศาเซลเซียส
 4. ผสมเซนเอกซ์เทนเดอร์ลงในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ไล่น้ำแล้ว สำหรับเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่เป็นผง ทำการหลอมโดยเทลงในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ไล่น้ำเสร็จจนระร้อน แล้วกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน
 5. ค่อยๆ หยด MDI มอนอเมอร์ที่หลอมแล้วอย่างสม่ำเสมอลงในของผสมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์และเซนเอกซ์เทนเดอร์ กวนตลอดเวลาด้วยเครื่องบดผสม ใช้เทอร์โมมิเตอร์แบบเลเซอร์วัดอุณหภูมิ และควบคุมอุณหภูมิของระบบให้ต่ำกว่า 80 องศาเซลเซียส
 6. เมื่อหยด MDI ทั้งหมดแล้ว รอให้ของผสมอุณหภูมิลดลงแล้วจึงหยุดกวน

7. นำสารที่ได้ไปทดสอบ TGA เพื่อหาอุณหภูมิในการสลายตัว

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนร้อยละโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ เซนเอกซ์เทนเดอร์ และ MDI ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

สูตร	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	เซนเอกซ์เทนเดอร์	MDI
1	100	-	100
2	100	EG 5	105
3	100	PG 5	105
4	100	PG 10	110
5	100	DEG 5	105
6	100	DEG 10	110
7	100	PEG 2.5	102.5
8	100	PEG 4	104
9	100	PEG 5	105
10	100	PEG 6	106
11	100	PEG 7	107
12	100	PEG 8	108
13	100	PEG 10	110
14	100	PEG 20	120
15	100	PPG 5	105
16	100	PPG 10	110

2. การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

- เตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ MDI มอนอเมอร์ และเซนเอกซ์เทนเดอร์ ในสัดส่วนต่างๆ แสดงในตารางที่ 3.3
- หลอม MDI มอนอเมอร์และตั้งอุณหภูมิทิ้งไว้ให้คงที่ ในช่วง 40-60 องศาเซลเซียส
- อุ่นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์เพื่อไล่น้ำที่อุณหภูมิ 100-110 องศาเซลเซียสภายในขวดแก้วสี่คอ

4. ผสมเซนเอกซ์เทนเดอร์ลงในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ใส่น้ำแล้ว สำหรับเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่เป็นผง ทำการหลอมโดยเทลงในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ใส่น้ำเสร็จขณะร้อน แล้วกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน
5. เติม DMF ในสัดส่วน 10 เท่าโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์
6. ค่อยๆ หยด MDI มอนอเมอร์ที่หลอมแล้วอย่างสม่ำเสมอลงในของเหลวผสมในขวดแก้วสี่คอ พร้อมกับกวนตลอดเวลาด้วยเครื่องกวนแบบปรับความเร็วรอบได้ พร้อมใบพัด ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยต่อขวดแก้วสี่คอ กับเทอร์โมมิเตอร์ ท่อนำก๊าซไนโตรเจน และข้อต่อตัววายเป็นเครื่องควบคุมแบบรีฟลักซ์โดยให้มีการรีฟลักซ์ตลอดเวลา ควบคุมอุณหภูมิของระบบให้อยู่ในช่วง 40-80 องศาเซลเซียส
7. เมื่อเติม MDI หมดแล้ว ทิ้งให้อุณหภูมิลดลง แล้วนำไปขึ้นรูปทันที



(ก)



(ข)

รูปที่ 3.3 อุปกรณ์การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

(ก) เครื่องบดผสมพร้อมใบพัด (ข) ใบพัด

ตารางที่ 3.3 สัดส่วนร้อยละโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ เซนเอกซ์เทนเดอร์ และ MDI ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

สูตร	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์	เซนเอกซ์เทนเดอร์	MDI
17	100	-	100
18	100	PEG 2.5	102.5
19	100	PEG 5	105
20	100	PEG 6	106
21	100	PEG 7	107
22	100	PEG 8	108



รูปที่ 3.4 อุปกรณ์การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

3.4.4 การขึ้นรูปแผ่นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน

1. การอัดแบบ

1. นำสารที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ มาอัดแบบด้วยความร้อนในแม่พิมพ์เหล็กแบบแผ่นที่มีช่องว่างสี่เหลี่ยมจัตุรัส ความหนาไม่เกิน 1 มิลลิเมตร โดยใช้สภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.4
2. นำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อน และสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ อุณหภูมิการละลายตัว (T_d) อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) อุณหภูมิการหลอมเหลว (T_m) และความแข็ง



รูปที่ 3.5 เครื่องอัดแบบ (compression molding) รุ่น Scientific

ตารางที่ 3.4 ภาวะในการขึ้นรูปแผ่นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนด้วยการอัดแบบ
(compression molding)

อุณหภูมิ	180 องศาเซลเซียส
เวลาให้ความร้อนช่วงแรก	500 วินาที
เวลาการกดอัด	30 วินาที
จำนวนครั้งการกดอัด	4-6 ครั้ง
เวลาการกดอัดครั้งสุดท้าย	20 วินาที
ความดันการกดอัด	50 บาร์
เวลาการหล่อเย็น	400 วินาที

2. การหล่อแบบ

- นำสารที่ได้การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายเทลงในแม่พิมพ์ถาดพลาสติกชนิดพอลิโพรพิลีน ควบคุมความหนาไม่เกิน 1 มิลลิเมตร
- นำไปอบในเตาอบอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 วัน โดยคอยกำจัดฟองอากาศออกจากชิ้นงานภายใน 1 ชั่วโมงแรก
- นำชิ้นงานที่ได้ไปทดสอบสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ อุณหภูมิการสลายตัว อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน อุณหภูมิการหลอมเหลว และความแข็ง

3.5 การวิเคราะห์และทดสอบสมบัติต่างๆ

3.5.1. การวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

นำผลิตภัณฑ์ที่โกลโคไลซ์ที่ได้จากการย่อยสลายขูดพืชด้วยการโกลโคไลซิสมานำมาวิเคราะห์เพื่อหาแถบดูดกลืนที่เกิดจากหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่สามารถบอกถึงโครงสร้างทางเคมีของสารได้ โดยใช้เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Nicolet 6700 (Waltham, MA) ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) รุ่น Nicolet 6700

3.5.2. การตรวจสอบน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิค เจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)

เทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟีเป็นเทคนิคโครมาโทกราฟีที่นิยมใช้มากที่สุดใน การตรวจวิเคราะห์พอลิเมอร์ เนื่องจากสามารถใช้วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำถึงสูงมาก ถึงหนึ่งล้านได้ ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อย ให้ข้อมูลหลายชนิด ทั้งน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_n , M_w , M_v และ M_z) และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

นำผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์ไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนัก โมเลกุล โดยใช้เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น Waters 600 (King of Prussia, PA) ดังแสดงในรูปที่ 3.7 โดยชั่งสารน้ำหนักประมาณ 15 มิลลิกรัม แล้วนำไปละลายใน เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran; THF) จากนั้นนำสารละลายที่ได้มารองเอาฝุ่นละอองออก โดยใช้กระดาษกรอง แล้วนำสารที่ได้ฉีดเข้าเครื่อง GPC ซึ่ง THF จะใช้เป็นเฟสเคลื่อนที่



รูปที่ 3.7 เครื่อง Gel Permeation Chromatography (GPC) รุ่น Waters 600

3.5.3 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลซิส (TGA)

เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของสารตัวอย่างเพื่อหาอุณหภูมิการสลายตัว โดยใช้เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA851° (Greifensee, Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 นำชิ้นงานที่สังเคราะห์หรือขึ้นรูปได้ไปทดสอบหาอุณหภูมิการสลายตัวโดยใช้น้ำหนักประมาณ 3-10 มิลลิกรัม ใส่ในภาตอะลูมินา (alumina crucible) ใช้สภาวะในการทดสอบเริ่มจาก 50 ถึง 100 องศาเซลเซียส และคงอุณหภูมิที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 10 นาที อัตราการเพิ่มความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที และทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน

3.5.4 การทดสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตริก (DSC)

เป็นการวิเคราะห์หาอุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิการหลอมเหลว โดยใช้เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น METTLER TOLEDO DSC822° (Greifensee, Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยได้นำชิ้นงานที่ขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ไปทดสอบหาอุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิการหลอมเหลว โดยใช้น้ำหนักประมาณ 3-10 มิลลิกรัม สภาวะในการทดสอบเริ่มจาก -100 ถึง 250 องศาเซลเซียส อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และทำการทดสอบภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน



รูปที่ 3.8 เครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA)
รุ่น METTLER TOLEDO TGA/SDTA851^o



รูปที่ 3.9 เครื่อง Differential Scanning Calorimeter (DSC) รุ่น METTLER TOLEDO DSC822^o

3.5.5 การวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (DMA)

เป็นการทดสอบสมบัติเชิงกลด้วยเครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA861^o (Greifensee, Switzerland) ดังแสดงในรูปที่ 3.10 โดยใช้ตัวจับแบบ shear เพื่อจับชิ้นงาน ซึ่งชิ้นงานมีขนาด 5x5 ตารางมิลลิเมตร และความหนาประมาณ

1 มิลลิเมตร ทำการทดสอบโดยใช้ช่วงความถี่ในการทดสอบระหว่าง -100 องศาเซลเซียส ถึง 150 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มความถี่ 3 องศาเซลเซียสต่อนาที ความถี่ 1 เฮิรท์ (Hz) และใช้แก๊สไนโตรเจนเหลวในการลดอุณหภูมิในการทดสอบ



รูปที่ 3.10 เครื่อง Dynamic Mechanical Analyzer (DMA)
รุ่น METTLER TOLEDO DMA/SDTA861°

3.5.6 การทดสอบความแข็ง [28]

เป็นการทดสอบที่นิยมสำหรับวัสดุที่มีความแข็งไม่สูงมาก เช่น ยางและพลาสติก การทดสอบนี้ทำได้ด้วยก้านหลายประเภท ซึ่งการเลือกใช้จะขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุที่จะนำมาทดสอบ แรงกด และลักษณะของหัวกด ในการทดสอบนั้นจะให้แรงกดผ่านอุปกรณ์ลงไปในงานทดสอบและใช้ความแข็งของสปริงกดเป็นส่วนที่ให้แรงแทนที่จะเป็นน้ำหนักกด แรงจากสปริงจะส่งไปยังหัวทดสอบ ความลึกที่หัวทดสอบเจาะลงไปในงานจะมีค่าแปรผกผันกับค่าความแข็งของวัสดุบนมาตรวัดโดยทั่วไปจะกำหนดให้อ่านค่าทดสอบที่ประมาณ 1 วินาทีหรือ 15 วินาทีหลังการกด นำชิ้นงานที่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นมาวิเคราะห์หาความแข็งของชิ้นงาน โดยใช้เครื่อง ดูโรมิเตอร์ (durometer) ชนิดชอร์ เอ (shore A) ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ตามมาตรฐาน ASTM D2240



รูปที่ 3.11 เครื่องดูโรมิเตอร์ (durometer) ชนิดชอร์ เอ (shore A)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ (glycolyzed product)

4.1.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์

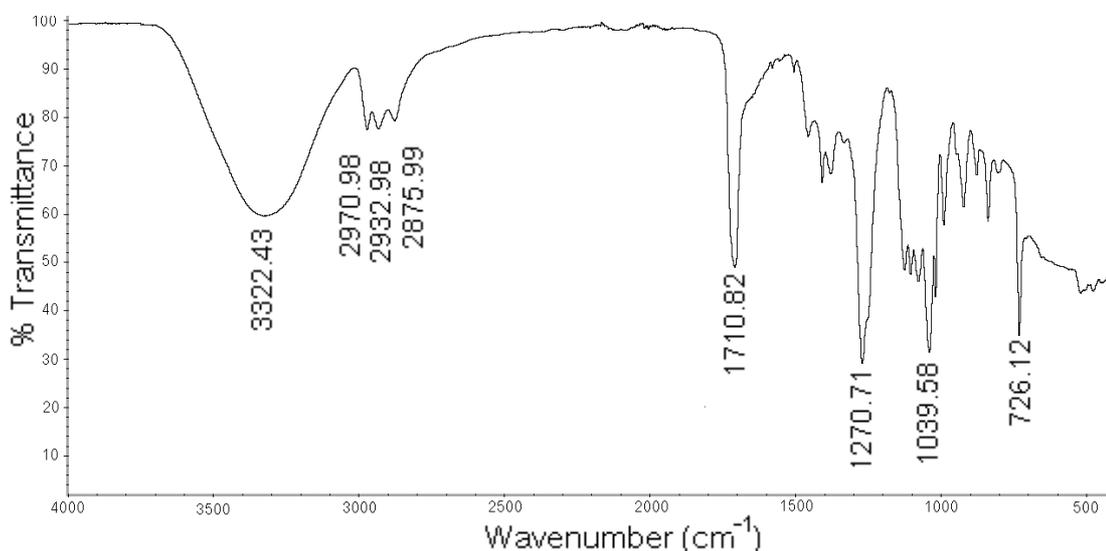
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ ที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีผ่านกระบวนการไกลโคไลซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินไป พบว่าเป็นของเหลวสีเขียวใส โปร่งแสง มีความหนืดเล็กน้อยและเป็นเนื้อเดียวกันไม่มีการแยกเฟส



รูปที่ 4.1 ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอล

4.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FT-IR

นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยปรากฏพีคที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.2 FT-IR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

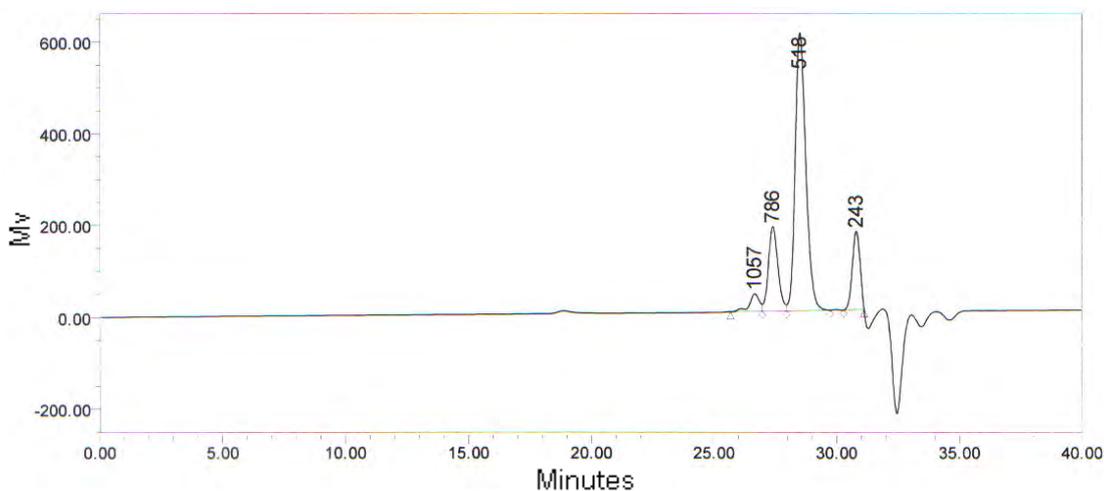
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งของพีคสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์

ช่วงเลขคลื่น (ซม ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3200-3600	-OH
2800-3000	-CH ₂ , CH ₃
1600-1800	-C=O
1200-1400	-C-O-C-
1000-1100	-C-OH
700-800	Aromatic

หมู่ฟังก์ชันที่พบดังรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.1 พบว่าเลขคลื่นที่ 3322 ซม⁻¹ ซึ่งเป็นพีคในสเปกตรัมช่วงกว้างของเลขคลื่นที่ 3200-3600 ซม⁻¹ และ 1039 ซม⁻¹ แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) อิสระ และพันธะของคาร์บอนกับหมู่ไฮดรอกซิล (-C-OH) ตามลำดับ คาดว่าพบจากส่วนของเพ็คที่ถูกไกลโคลิซิสแล้วได้โมเลกุลเล็กลง [42] และส่วนของโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินไปที่เหลือในระบบ เลขคลื่นที่ 2970 ซม⁻¹ 2932 ซม⁻¹ และ 2875 ซม⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ -CH ในโครงสร้างของ

$-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ที่คาดว่ามิอยู่ในโครงสร้างของพีตที่ถูกไกลโคลิซิส [43] และมีอยู่ในโครงสร้างของโพรพิลีนไกลคอล และส่วนของโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินพอที่เหลือในระบบด้วยเช่นกัน เลขคลื่นที่ 1710 cm^{-1} และ 1270 cm^{-1} แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิล ($-\text{C}=\text{O}$) อีเทอร์และ ether linkage ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) ตามลำดับ ซึ่งประกอบกันเป็น ester linkage [43,42] และเลขคลื่นที่ 726 cm^{-1} แสดงถึงวงอะโรมาติก ซึ่งคาดว่ามิอยู่ในพีตที่ถูกไกลโคลิซิส [42]

4.1.3 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโทกราฟี (GPC)



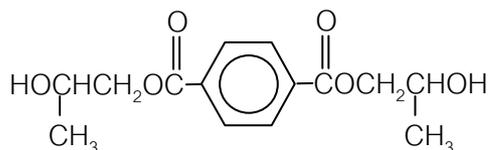
รูปที่ 4.3 GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

จาก GPC โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสดังแสดงในรูปที่ 4.3 แสดงพีคทั้งหมด 4 พีค ซึ่งแต่ละพีคบอกถึงค่าน้ำหนักโมเลกุลขององค์ประกอบที่แตกต่างกันไป และคำนวณได้ค่าน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

พีค	Mn	Mw	MP	Mz	PDI	% Area
1	1079	1090	1057	1102	1.009725	3.80
2	777	781	786	785	1.005293	17.72
3	507	510	518	513	1.006052	65.26
4	244	244	243	245	1.001603	13.23
เฉลี่ย	541.84	544.92	549.64	548.18	-	-

พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้นั้นมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งแสดงว่าเกิดจากโมเลกุลขนาดใหญ่ถูกย่อยสลายทางเคมีได้เป็นสารโมเลกุลเล็กลง โดยพิกที่หนึ่งและสองแสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 1079 และ 777 คาดว่าเป็นโพลิโเมอร์ พิกที่สามและสี่แสดงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนที่ 507 และ 244 คาดว่าเป็นไดเมอร์และมอนอเมอร์ของโครงสร้างตัวอย่างต่อไปนี้ [44]



เมื่อนำค่าน้ำหนักโมเลกุลมาหาค่าเฉลี่ยพบว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 542 และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักเท่ากับ 545

4.2 พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

เทคนิคในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่สนใจคือ การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ซึ่งสนใจศึกษาเป็นลำดับแรก และต่อมาจึงศึกษาการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย เพื่อปรับปรุงและหาวิธีการที่เหมาะสม

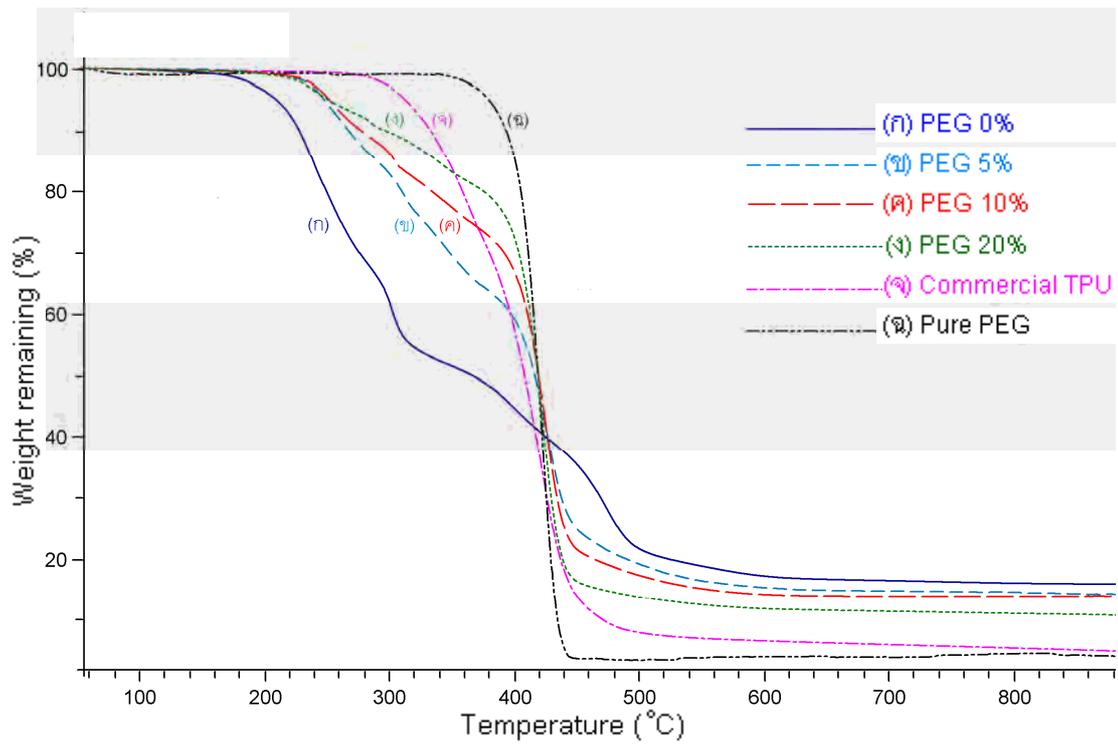
4.2.1 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มาทำปฏิกิริยากับ MDI และเซนเอกซ์เทนเดอร์ ซึ่งมีการศึกษาผลของปริมาณของเซนเอกซ์เทนเดอร์ โดยให้สัดส่วนโดยโมลของหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 1 ($\text{NCO/OH} = 1$) และศึกษาชนิดของเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่มีโครงสร้างและน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.3

นำพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มาทดสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA โดยเลือกสูตรที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์และสูตรที่มีปริมาณ PEG 5% 10% และ 20% โดยโมล เทียบกับ TPU ทางการค้าและ PEG บริสุทธิ์ ได้เทอร์โมแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.3 ปริมาณร้อยละโดยโมลและชนิดของเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์
พอลิเมอร์แบบบล็อกและลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้

สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้
1	-	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
2	EG 5	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
3	PG 5	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
4	PG 10	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
5	DEG 5	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
6	DEG 10	ของแข็ง สีขาว ผง ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน
7	PEG 2.5	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนแข็ง
8	PEG 4	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนแข็ง
9	PEG 5	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนเหนียว
10	PEG 6	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนเหนียว (เหนียวกว่าสูตร 5% PEG)
11	PEG 7	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนเหนียว (เหนียวกว่าสูตร 6% PEG)
12	PEG 8	ของแข็ง สีขาว มีผงและจับตัวเป็นก้อนเหนียว (เหนียวกว่าสูตร 7% PEG)
13	PEG 10	ของเหลว สีขาว เหนียว
14	PEG 20	ของเหลว สีขาว เหนียว (เหลวมากกว่าสูตร 10% PEG)
15	PPG 5	ของเหลว สีขาว เหนียว (ใสและเหลวมากกว่าสูตร 20% PEG)
16	PPG 10	ของเหลว สีขาว เหนียว (ใสและเหลวมากกว่าสูตร 5% PPG)



รูปที่ 4.4 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบพอลิยูรีเทนบางสูตรที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ TPU ทางการค้า และ PEG บริสุทธิ์

จาก TGA เทอร์โมแกรมพบว่าสารแต่ละชนิดมีการสลายตัวทางความร้อนต่างกัน สรุปได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 อุณหภูมิในการสลายตัวของพอลิยูรีเทนบางสูตรที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ TPU ทางการค้าและ PEG บริสุทธิ์

สูตร	อุณหภูมิสลายตัว (°C)		
	1 st	2 nd	3 rd
PEG 0%	180	300	380
PEG 5%	230	390	-
PEG 10%	230	390	-
PEG 20%	230	390	-
Commercial TPU	300	-	-
Pure PEG	360	-	-

โดยแบ่งเป็น 4 ชนิดคือ ชนิดแรกพอลิยูรีเทนที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์ มีอุณหภูมิในการสลายตัวทางความร้อน 3 ช่วง โดยช่วงแรกสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าสารชนิดอื่น ชนิดที่สองพอลิยูรีเทนที่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์สลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้น และมีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 2 ช่วงแม้ว่าจะมีปริมาณ PEG ต่างกัน และพบว่าปริมาณ PEG ยิ่งมากจะทนการสลายตัวทางความร้อนได้ดีขึ้น พิจารณาได้จากร้อยละน้ำหนักที่หายไป และชนิดที่สามและสี่คือ TPU ทางการค้า และ PEG ซึ่งพบว่ามีความสามารถในการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำตามลำดับ และมีช่วงการสลายตัวช่วงเดียว โดยรวมแล้วคาดว่าเมื่อพอลิยูรีเทนมีส่วนประกอบของ PEG จะทำให้มีการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าพอลิยูรีเทนที่ไม่มี PEG และเมื่อปริมาณ PEG เพิ่มขึ้นทำให้ทนการสลายตัวได้ดีขึ้น เนื่องจาก PEG มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าสารมอนอเมอร์ตัวอื่น ดังนั้นจึงต้องใช้พลังงานความร้อนในการสลายพันธะมากขึ้น

จากการข้อมูลอุณหภูมิการสลายตัว สามารถนำข้อมูลดังกล่าวไปวิเคราะห์เพื่อหาอุณหภูมิในการขึ้นรูปขึ้นงานได้

1. การขึ้นรูปด้วยการอัดแบบ

เมื่อนำพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้แต่ละสูตรมาขึ้นรูปเป็นแผ่นหนาไม่เกิน 1 มิลลิเมตร ใช้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส พบว่าสูตรที่มี PEG เป็นเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่ปริมาณ 5% 6% 7% และ 8% โดยโมล สามารถขึ้นรูปเป็นขึ้นงานได้ สำหรับสูตรที่มีปริมาณ PEG น้อยกว่า (2.5% และ 4% โดยโมล) หรือ EG หรือ PG หรือ DEG ปริมาณ 5% และ 10% โดยโมล ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ โดยขึ้นงานที่ได้มีลักษณะแข็งไม่ยืดหยุ่น เปราะแตกง่าย สีเหลืองใส สำหรับสูตรที่มีปริมาณ PEG มากกว่า (10% และ 20% โดยโมล) ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้เช่นกัน โดยขึ้นงานที่ได้ไม่แข็งตัว สีเหลืองขุ่น และสำหรับสูตรที่มีปริมาณ PPG 5% และ 10% โดยโมล สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ โดยมีลักษณะเป็นแผ่นสีขาวขุ่นปนเหลือง แต่ไม่สามารถคงสภาพไว้ได้เมื่อได้รับแรง โดยเมื่อได้รับแรงจะเกิดการหักแบบยืดหยุ่น (ductile) ไม่ได้หักแบบเปราะ (brittle) เหมือนกับกรณีที่ใช้ EG หรือ PG หรือ DEG

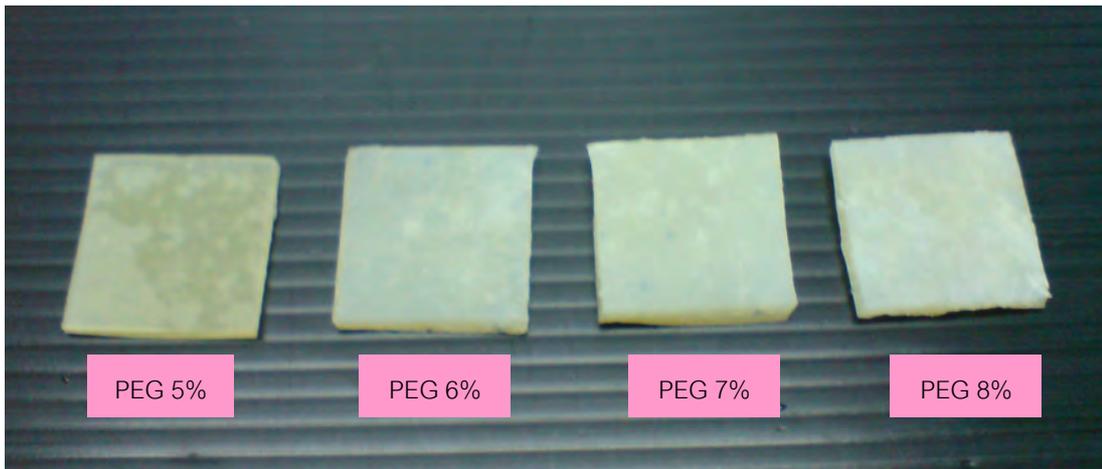
เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากไดโอดซึ่งได้จากผลิตภัณฑ์โกลโคไลซ์กับ MDI พบว่าภายในโครงสร้างของสายโซ่พอลิยูรีเทนจะประกอบไปด้วยโครงสร้างอะโรมาติกเป็นส่วนใหญ่ นั่นคือมีปริมาณ hard segment มากกว่า soft segment จึงทำให้ขึ้นงานที่ได้มีลักษณะแข็งเปราะแตกง่าย

เมื่อใช้เซนเอกซ์เทนเดอรร่วม ได้แก่ EG PG และ DEG ที่ปริมาณ 5% และ 10% โดยโมล พบว่า จากโครงสร้างไดออกสายนั่นแม้จะมีความเป็นอะลิฟาติก ซึ่งจะช่วยให้เพิ่มปริมาณ soft segment แต่ก็ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้ขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ คาดว่าปริมาณน้ำหนักโมเลกุลของเซนเอกซ์เทนเดอรรยังไม่เพียงพอ

โดยทั่วไปแล้วแล้วเซนเอกซ์เทนเดอรรวมมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีหน้าที่เป็น hard segment ในระบบ [3] แต่เนื่องจากพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ มีส่วนของ hard segment มากอยู่แล้ว และไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ อีกทั้งเมื่อใช้เซนเอกซ์เทนเดอรรที่มีลักษณะตามทฤษฎี [4] แล้วยังไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้เช่นกัน ด้วยเหตุผลดังกล่าว จึงเลือกใช้ไดออกสายนยาว เช่น PEG และ PPG ที่มีความเป็นอะลิฟาติกเช่นกันแต่น้ำหนักโมเลกุลมากกว่าไดออกสายนสั้นมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน เพื่อเพิ่มส่วนของ soft segment ในระบบ และยังคงศึกษาปริมาณร้อยละโดยโมลเท่ากับเซนเอกซ์เทนเดอรรชนิดอื่น ซึ่งพบว่าสูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% มีความเหมาะสม เนื่องจากสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้และมีความนิ่มเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PEG เพิ่มขึ้น โดยคาดว่าสูตรดังกล่าวมีส่วนของ soft segment เพิ่มขึ้นและมีปริมาณที่เหมาะสม แต่ในกรณีปริมาณ PEG มากขึ้น (10% และ 20% โดยโมล) คาดว่าส่วนของ soft segment มีมากเกินไปจนทำให้ชิ้นงานนิ่ม ไม่แข็งตัวเป็นแผ่น

และสำหรับ PPG ซึ่งใช้น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ PEG แต่โครงสร้างมีกิ่ง พบว่าที่ปริมาณ PPG 5% และ 10% โดยโมล สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ มีความยืดหยุ่นเล็กน้อย แต่ไม่คงสภาพเมื่อได้รับแรง คาดว่าแม้จะมีส่วนของ soft segment มากขึ้น แต่จากโครงสร้างที่เป็นสายโซ่มีกิ่งความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ (mobility) ต่ำกว่า PEG ซึ่งเป็นสายโซ่ไม่มีกิ่ง เนื่องจากมีการเกี่ยวพันกัน (entanglement) มากกว่า [45] จึงอาจไปขัดขวางส่วนของ hard segment ที่จะรวมตัวกันเป็น hard segment domain ได้ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วส่วนของ hard segment domain จะทำหน้าที่เป็นโครงสร้างร่างแหทางกายภาพ ช่วยให้วัสดุสามารถยึดหดกลับสู่สภาพเดิมได้ [46]

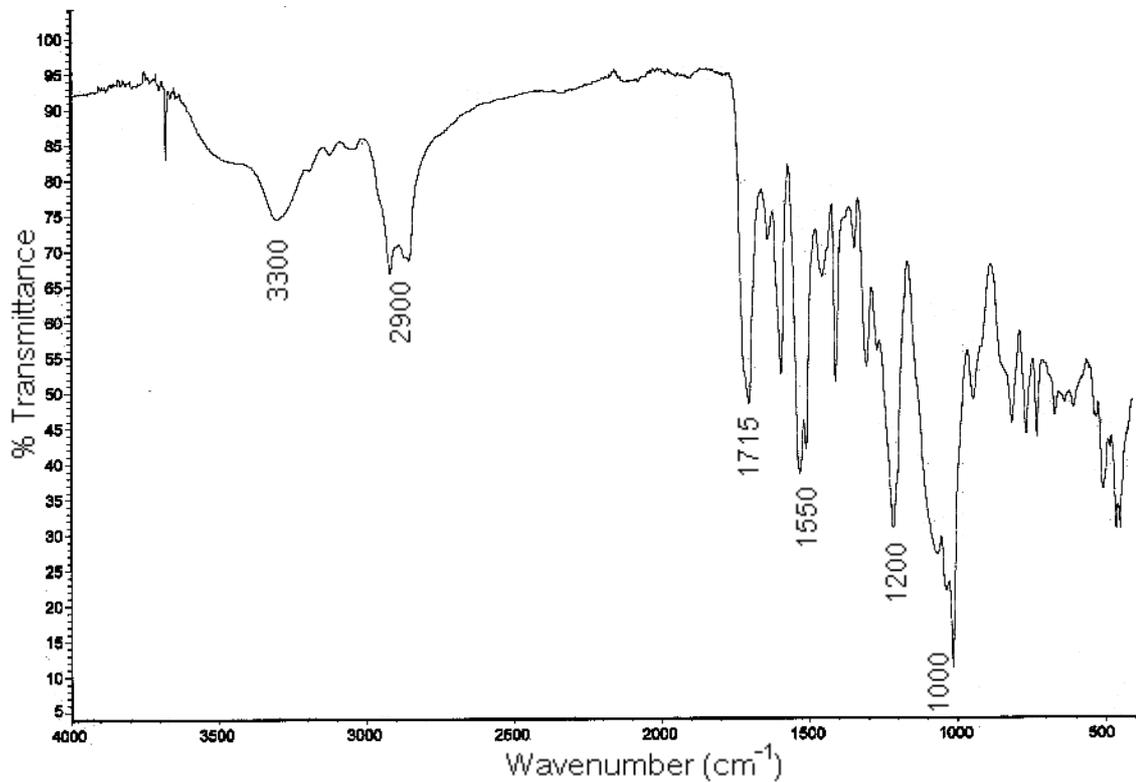
พอลิยูรีเทนที่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้แสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งพบว่าสูตรที่มีปริมาณ PEG 5% โดยโมล ชิ้นงานที่ได้มีลักษณะสีเหลืองใส และมีความยืดหยุ่นใกล้เคียงกับ TPU ทางการค้ามากกว่าสูตรอื่นๆ ซึ่งสูตรที่มีปริมาณ PEG 6% 7% และ 8% โดยโมล จะมีความใสลดลง นิ่ม และยืดหยุ่นมากขึ้น



รูปที่ 4.5 ชิ้นงาน TPU ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์และขึ้นรูปด้วยการอัดแบบ

2. การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ TPU ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ด้วยเทคนิค FT-IR

นำชิ้นงาน TPU ที่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยปรากฏพีคที่สำคัญดังแสดงในตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้ของ TPU ที่มี PEG 5% ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

ตารางที่ 4.5 ตำแหน่งของพีคสำคัญต่างๆ ที่พบในสเปกตรัมของชิ้นงานที่ขึ้นรูปได้ของ TPU ที่มี PEG 5% ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

ช่วงเลขคลื่น (cm ⁻¹)	หมู่ฟังก์ชัน
3200-3300	-NH- stretching
2800-3000	-CH ₂ , CH ₃
1600-1800	-C=O
1500-1600	-NH- bending
1200-1400	-C-O-C-
1150-1110	-C-N-
1000-1100	-C-OH

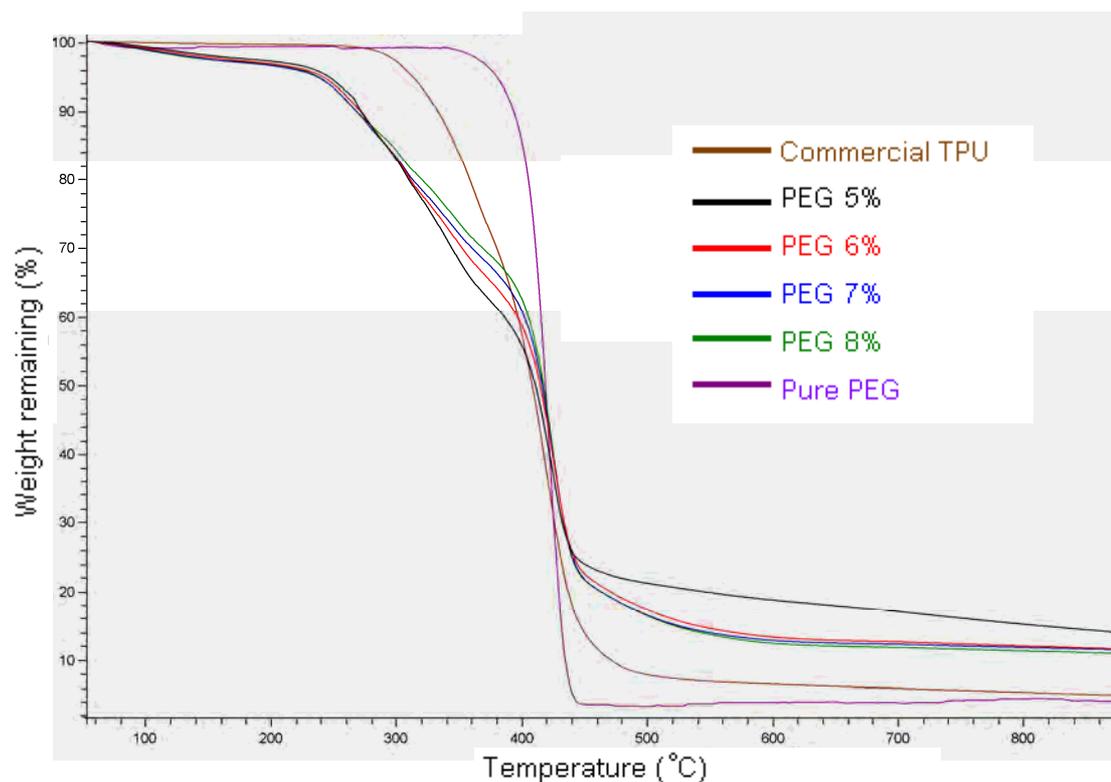
หมู่ฟังก์ชันที่พบดังรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.5 พบว่าเลขคลื่นในช่วง 3300 cm⁻¹ และ 1550 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ -NH- stretching และ -NH- bending ตามลำดับ และเลขคลื่นที่ 1715 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิล (-C=O) อีเทอร์ ซึ่งจากหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว คาดว่ามีอยู่ใน urethane linkage ที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ [47] เลขคลื่นในช่วง 2900 cm⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ -CH ในโครงสร้างของ -CH₂-CH₃ ที่คาดว่ามีอยู่ในโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โกลโคไลต์และของ PEG ที่เข้าทำปฏิกิริยากับเป็นพอลิยูรีเทน [43] เลขคลื่นที่ 1715 cm⁻¹ และ 1200 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่คาร์บอกซิล (-C=O) อีเทอร์และ ether linkage (-C-O-C-) ตามลำดับ ซึ่งอาจประกอบกันเป็น ester linkage [43,44] สามารถพบในโครงสร้างของผลิตภัณฑ์โกลโคไลต์ หรือเลขคลื่นที่ 1200 cm⁻¹ นั้นอาจแสดง ether linkage ที่มีอยู่ใน PEG และเลขคลื่นที่ประมาณ 1000 cm⁻¹ อาจแสดงถึงพันธะ -C-N- ที่มีอยู่ใน urethane linkage [47] หรืออาจแสดงถึงพันธะของคาร์บอนกับหมู่ไฮดรอกซิล (-C-OH) ซึ่งคาดว่าพบจากส่วนของผลิตภัณฑ์โกลโคไลต์ [42] และส่วนของ PEG ที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยา แต่พบว่าที่บริเวณเลขคลื่นที่ 2270 cm⁻¹ ไม่พบพีคใดเด่นชัด ซึ่งสามารถบอกได้ว่าหมู่ไอโซไซยาเนตเข้าทำปฏิกิริยาหมด [7]

3. การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ TPU ที่ขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิค TGA

จากรูปที่ 4.7 พบว่า TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% โดยโมล ซึ่งขึ้นรูปได้ มีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิเท่ากัน 2 ช่วงแม้ว่าจะมีปริมาณ PEG ต่างกัน ปริมาณ PEG ยิ่งมากจะทนการสลายตัวทางความร้อนได้ดีขึ้น ซึ่งพิจารณาจากร้อยละน้ำหนักที่หายไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และพบว่า PEG บริสุทธิ์สามารถทนการสลายตัวทางความร้อนได้ดี ดังนั้นจึงคาดว่าปริมาณ PEG ที่

มากขึ้นนี้ทำให้ทนการสลายตัวทางความร้อนได้มากขึ้น เนื่องจากว่าในระบบของ TPU มีสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพิ่มมากขึ้น จึงต้องใช้พลังงานความร้อนในการสลายตัวเพิ่มมากขึ้น

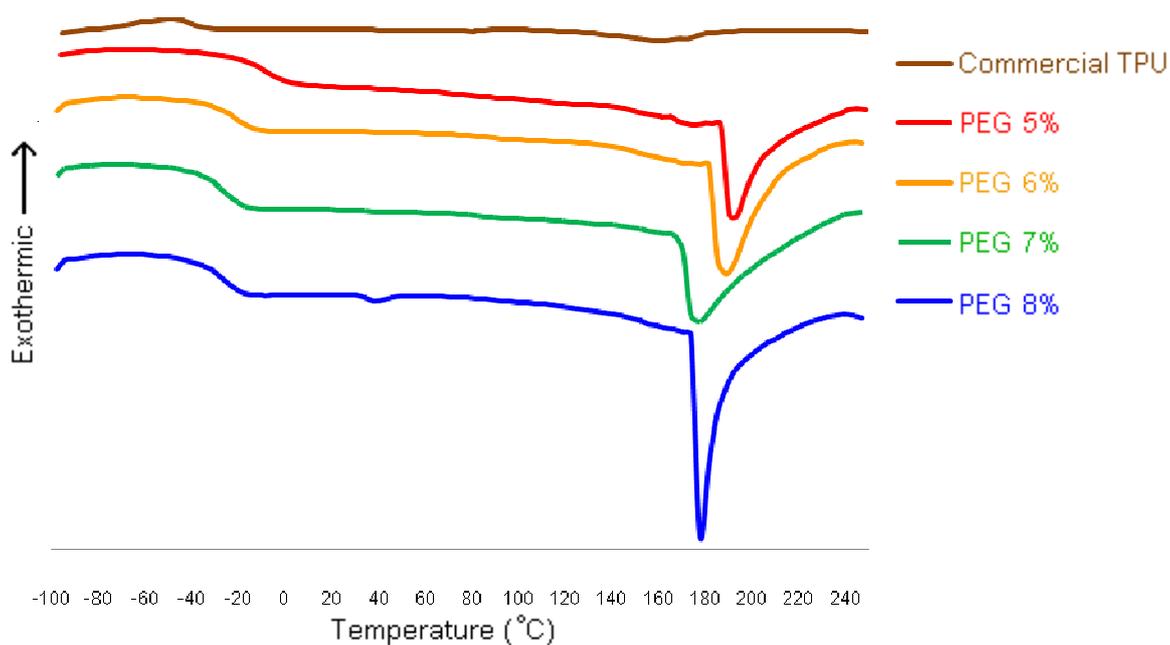
แต่อย่างไรก็ตาม TPU สูตรต่างๆ ที่ขึ้นรูปได้ก็มีการสลายตัวทางความร้อนต่ำกว่า TPU ทางการค้า



รูปที่ 4.7 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ TPU ทางการค้าและ PEG บริสุทธิ์

4. การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ TPU ที่ขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำ TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% โดยโมล ซึ่งขึ้นรูปได้ ไปทดสอบหาอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) พบว่าได้ DSC เทอร์โมแกรมและข้อมูลเปรียบเทียบแต่ละสูตรดังแสดงในรูปที่ 4.8 และตารางที่ 4.6 ตามลำดับ โดยพบว่าเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น แต่ค่า T_g และ T_m ของ TPU กลับมีแนวโน้มที่ลดลง คาดว่าเนื่องจากเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ PEG มากขึ้น จะทำให้สัดส่วนของ soft segment ต่อ hard segment ใน TPU มีมากขึ้น จึงทำให้ interaction ระหว่าง soft segment และ hard segment ลดลง [1] อีกทั้ง PEG มีลักษณะเป็นสายโซ่ไม่มีกิ่งจึงเคลื่อนไหวและเคลื่อนที่ได้ง่าย ดังนั้นจึงใช้ความร้อนน้อยลงในการให้พลังงานเพื่อทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนไหวและเคลื่อนที่ได้



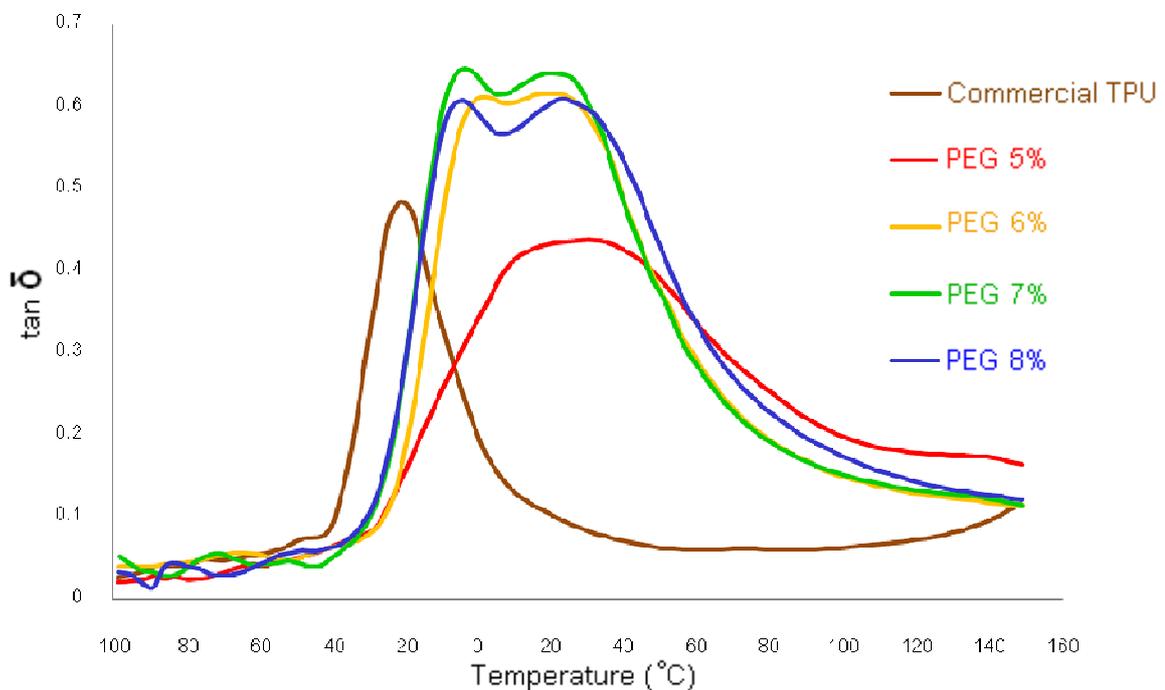
รูปที่ 4.8 DSC เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

ตารางที่ 4.6 อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	T_g (°C)	T_m (°C)
9	PEG 5	-10.59	191.11
10	PEG 6	-23.39	188.77
11	PEG 7	-27.98	175.83
12	PEG 8	-28.21	176.22
-	TPU ทางการค้า	-39.75	160.86

5. การทดสอบสมบัติเชิงกลพลวัตของ TPU ที่ขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิค DMA

จากรูปที่ 4.9 พบว่า $\tan \delta$ เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 5% แสดงพีคเดียวแต่ค่อนข้างกว้าง ต่างจาก TPU ทางการค้าที่มีพีคแคบ ซึ่งแสดงว่า TPU สูตรนี้มีความเข้ากันได้ดีในระดับหนึ่งแต่ไม่ดีเท่ากับ TPU ทางการค้า สำหรับ TPU ที่มี PEG 6%-8% นั้นแสดงสองพีคใกล้เคียงกัน แสดงว่า TPU สูตรดังกล่าวไม่สามารถเข้ากันได้ดี [2] และค่าของ $\tan \delta$ สามารถบอกได้ถึงปริมาณ amorphous หรือในกรณีของ TPU หมายถึงส่วนของ soft segment domain [48] จากรูปที่ 4.10 สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้ว่า TPU สูตรที่มี PEG 6%-8% มีปริมาณ soft segment domain ใกล้เคียงกันและมีปริมาณมากกว่า TPU สูตรที่มี PEG 5% อยู่มาก



รูปที่ 4.9 DMA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

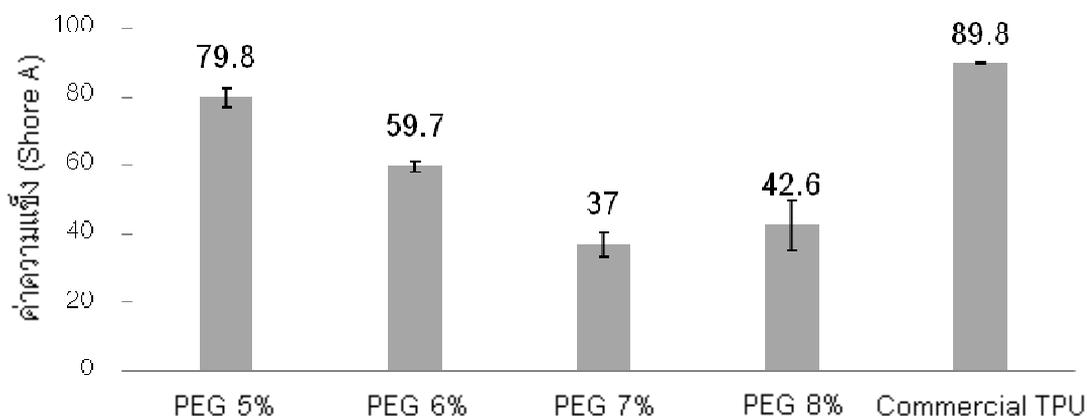
6. การทดสอบความแข็งของ TPU ที่ขึ้นรูปได้

เมื่อนำ TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% โดยโมล ซึ่งขึ้นรูปได้ ไปทดสอบความแข็งชนิดชอร์ เอ เทียบกับ TPU ทางการค้า ดังแสดงค่าความแข็งในตารางที่ 4.7 พบว่า เมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ค่าความแข็งมีแนวโน้มลดลง และ TPU ที่มีปริมาณ PEG 5% นั้นมีค่าความแข็งใกล้เคียงกับ TPU ทางการค้ามากกว่าสูตรอื่นๆ คาดว่าเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ส่วนของ soft segment ก็มากขึ้น จึงมีการกระจายแรงมากขึ้น เนื่องจากส่วนดังกล่าวเมื่อได้รับแรงแล้วจะมีการกระจายแรง ตรงข้ามกับส่วนของ hard segment ซึ่งจะทำหน้าที่คล้ายสารตัวเติม (fillers) หรือสาร

เสริมแรง (reinforcement) ซึ่งเมื่อรับแรงแล้วจะไม่กระจายแรงแต่จะส่งแรงกลับคืนในลักษณะของแรงต้าน และทำให้วัสดุสามารถคงรูปร่าง (dimensional stability) ไว้ได้ [3] ดังนั้นเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้นจึงทำให้ TPU มีการกระจายแรงมากขึ้น เกิดแรงต้านลดลงเมื่อได้รับแรง ส่งผลให้ค่าความแข็งที่วัดได้จากแรงต้านการกดนั้นลดลง

ตารางที่ 4.7 ค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	ค่าความแข็ง (แบบชอร์ เอ)
9	PEG 5	79.8
10	PEG 6	59.7
11	PEG 7	37.0
12	PEG 8	42.6
-	TPU ทางการค้า	89.8



รูปที่ 4.10 ความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ และขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

4.2.2 การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

จากการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบบัลค์ สำหรับสูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% โดยโมล พบว่าผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้นั้นมีบางส่วนที่ไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกัน คือ แม้จะมีลักษณะจับตัวเป็นก้อนแต่ก็มีผงเล็กๆ เคลือบอยู่บ้าง และเมื่อนำไปขึ้นรูปแล้วก็ยังมีลักษณะใสไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงสนใจศึกษาเทคนิคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย เพื่อเปรียบเทียบว่าเมื่อใช้ปริมาณร้อยละโดยโมลของ PEG เท่ากันแต่ใช้เทคนิคการสังเคราะห์ต่างกันจะมีผลต่อสมบัติต่างๆ อย่างไร

โดยนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มาทำปฏิกิริยากับ MDI และ PEG โดยให้สัดส่วนโดยโมลของ หมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 1 ($NCO/OH = 1$) และศึกษาผลของปริมาณ PEG ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ปริมาณร้อยละโดยโมลของ PEG ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย และลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้

สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้
17	-	ของเหลว เหนียว ใส (สีเหลืองเล็กน้อย) จะเหนียวมากขึ้นเมื่อ ปริมาณ PEG เพิ่มขึ้น และมีกลิ่นของสารละลาย (DMF) ด้วย
18	PEG 2.5	
19	PEG 5	
20	PEG 6	
21	PEG 7	
22	PEG 8	

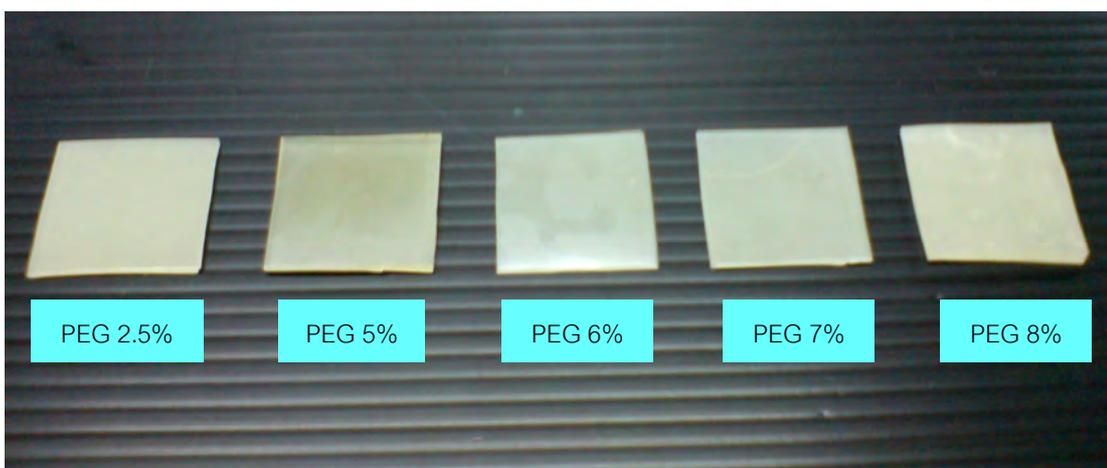
1. การขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทุกสูตรมีลักษณะเป็นของเหลว สามารถนำมาหล่อแบบได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

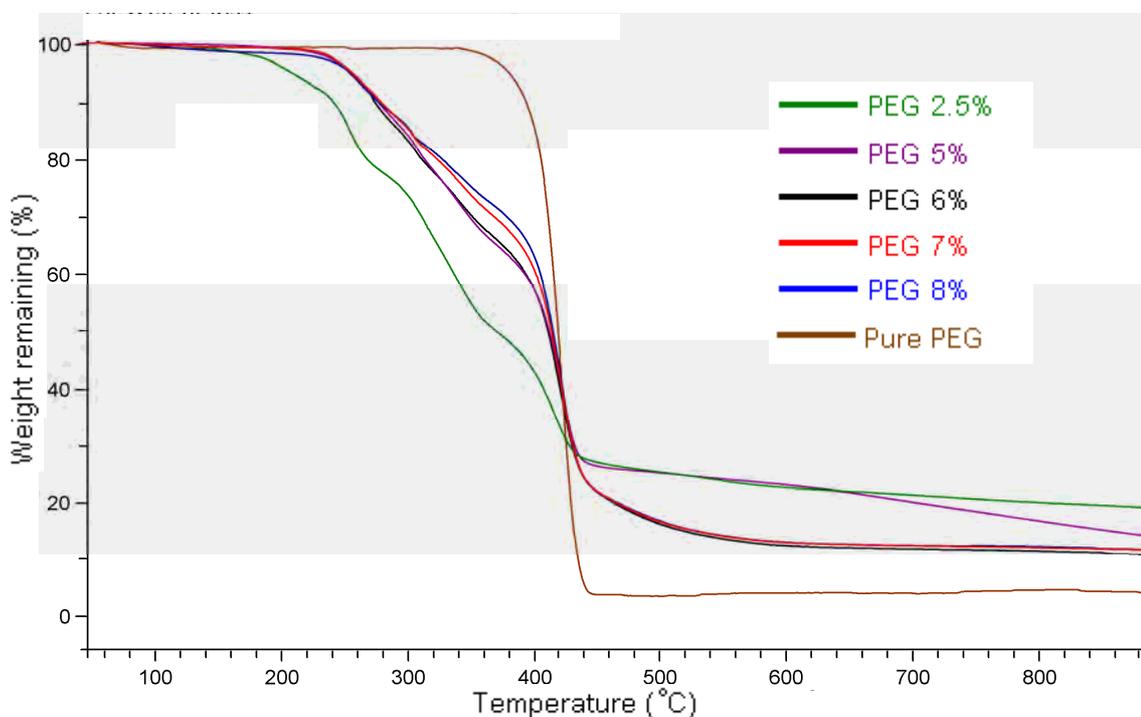
เมื่อนำผลิตภัณฑ์พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ไปอบทิ้งไว้จนแห้ง จะได้ชิ้นงานเป็นแผ่นตามแบบที่หล่อไว้และยังมีกลิ่นของ DMFหลงเหลืออยู่บ้าง ซึ่งพบว่าสูตรที่ไม่มีการเติม PEG จะใสเหลืองทั่วทั้งชิ้นงาน ซึ่งคาดว่าเป็นผลจากสารละลายที่ทำให้สารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยากันได้ดีขึ้นและมีการถ่ายเทความร้อนที่ดี แต่ชิ้นงานเปราะแตกง่าย ซึ่งคาดว่าเกิดจากเหตุผลเดียวกันกับการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนแบบบัลก์ คือในระบบมีส่วนของ hard segment มากกว่าส่วนของ soft segment สำหรับสูตรที่มีการเติม PEG แต่ละสูตร ดังแสดงตัวอย่างชิ้นงานในรูปที่ 4.12 พบว่าได้ชิ้นงานเป็นแผ่นใสเหลืองทั่วทั้งชิ้นงานเช่นกัน แต่ขุ่นกว่าสูตรที่ไม่มีการเติม PEG และพบว่าโดยรวมแล้วเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ความใสจะยิ่งลดลง โดยจะขาวขุ่นมากขึ้น อีกทั้งชิ้นงานไม่เปราะแตกแต่จะยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น คาดว่าเหตุผลทำนองเดียวกันกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ที่เมื่อปริมาณ soft segment มากขึ้นชิ้นงานจะนิ่มขึ้น



รูปที่ 4.12 ชิ้นงาน TPU ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปด้วยการหล่อแบบ

2. การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ TPU ที่ขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิค TGA

จากรูปที่ 4.13 พบว่า TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% โดยโมลซึ่ง มีช่วงการสลายตัวที่อุณหภูมิเท่ากัน 2 ช่วงแม้ว่าจะมีปริมาณ PEG ต่างกัน (คล้ายกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้ โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์; สูตร 9 10 11 และ 12) และโดยรวมพบว่าปริมาณ PEG ยิ่งมากจะทนการสลายตัวทางความร้อนได้ดีขึ้น ซึ่งพิจารณาจากร้อยละน้ำหนักที่หายไปเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังนั้นจึงคาดว่าปริมาณ PEG ที่มากขึ้นนี้ทำให้ทนการสลายตัวทางความร้อนได้ดีขึ้น เหตุผลทำนองเดียวกันกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ คือเนื่องจากว่าในระบบของ TPU มีสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพิ่มมากขึ้น จึงต้องใช้พลังงานความร้อนในการสลายตัวเพิ่มมากขึ้น

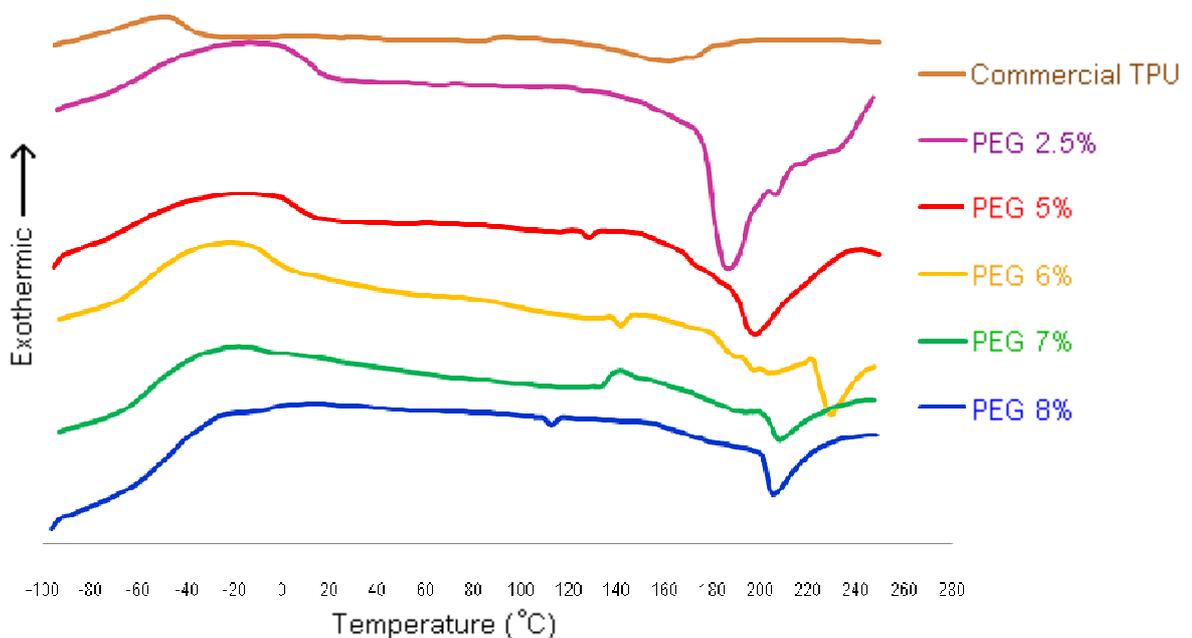


รูปที่ 4.13 TGA เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ PEG บริสุทธิ์

สำหรับ TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 2.5% โดยโมล แม้จะสามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้และมีลักษณะทางกายภาพเหมือนสูตรอื่นๆ แต่พบว่า มีช่วงการสลายตัวถึง 3 ช่วง และเริ่มเกิดการสลายตัวเร็วกว่าสูตรอื่น ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 องศาเซลเซียส (มีลักษณะคล้ายกับพอลิยูรีเทนสูตรที่ไม่มีเซนออกซ์เทนเดอร์ ที่ผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์และยังไม่ได้ขึ้นรูป; สูตร 1)

3. การทดสอบสมบัติทางความร้อนของ TPU ที่ขึ้นรูปได้ด้วยเทคนิค DSC

เมื่อนำ TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 2.5% และ 5%-8% โดยโมลซึ่งขึ้นรูปได้ ไปทดสอบหา T_g และ T_m พบว่าได้ DSC เทอร์โมแกรมและข้อมูลเปรียบเทียบแต่ละสูตรดังแสดงในรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น T_g มีแนวโน้มลดลง คาดว่าเหตุผลทำนองเดียวกันกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้ โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ คือเนื่องจากว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณ PEG มากขึ้น จะทำให้สัดส่วนของ soft segment ต่อ hard segment ใน TPU มีมากขึ้น จึงทำให้ interaction ระหว่าง soft segment และ hard segment ลดลง [1] อีกทั้ง PEG มีลักษณะเป็นสายโซ่ไม่มีกิ่งจึงเคลื่อนไหวได้ง่าย ดังนั้นจึงใช้ความร้อนน้อยลงในการให้พลังงานเพื่อทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนไหวได้ แต่ T_m มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น (ต่างกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้ โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์; สูตร 9 10 11 และ 12) คาดว่าจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย ซึ่งในระบบจะมี free volume และมีการถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่าการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ โดยพิจารณาได้จากระหว่างทำปฏิกิริยานั้นมีความร้อนเกิดขึ้นแต่อุณหภูมิไม่สูงมากสามารถควบคุมได้ดี อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีลักษณะเป็นของเหลวต่างจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ซึ่งเป็นของแข็งเหนียว ดังนั้นจึงทำให้สารต่างๆ เข้าทำปฏิกิริยากันได้ดีขึ้น จึงอาจทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์สายยาวซึ่งยาวกว่าพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ และจะยิ่งยาวมากขึ้นเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ด้วยเหตุนี้เองจึงอาจทำให้ต้องใช้พลังงานความร้อนที่สูงขึ้นเพื่อทำให้สายโซ่ยาวที่เกี่ยวข้องกันสามารถเคลื่อนที่ผ่านกันได้ [45]



รูปที่ 4.14 DSC เทอร์โมแกรมเปรียบเทียบ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมมาจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

ตารางที่ 4.9 อุณหภูมิกลาสทรานซิชันและอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

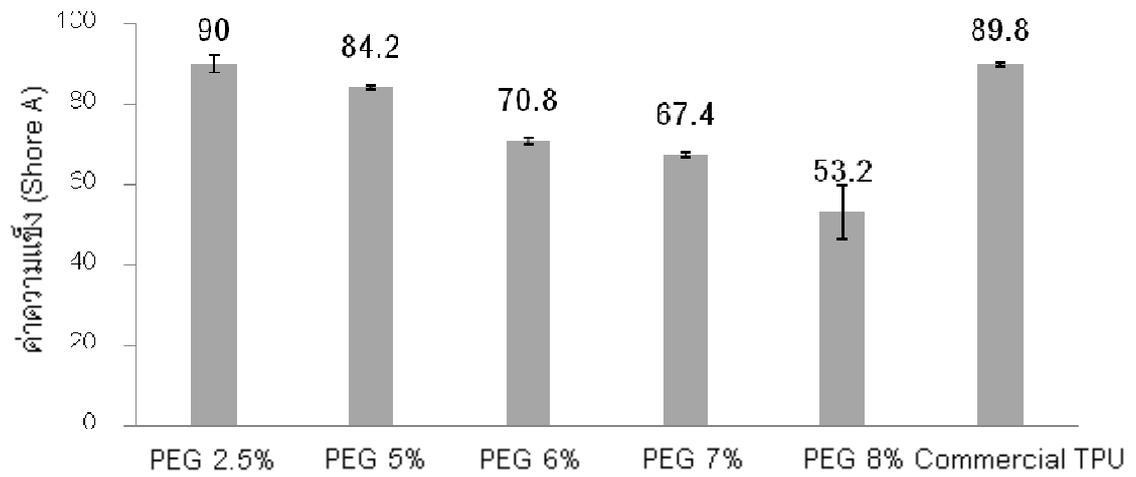
สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	T _g (°C)	T _m (°C)
18	PEG 2.5	10.69	186.37
19	PEG 5	5.94	197.47
20	PEG 6	-5.82	196.51
21	PEG 7	-9.91	207.24
22	PEG 8	ไม่พบ	204.93
-	TPU ทางการค้า	-39.75	160.86

4. การทดสอบความแข็งของ TPU ที่ขึ้นรูปได้

เมื่อนำ TPU สูตรที่มีปริมาณ PEG 2.5% และ 5%-8% โดยโมลซึ่งขึ้นรูปได้ ไปทดสอบความแข็งชนิดชอร์ เอ เทียบกับ TPU ทางการค้า โดยแสดงค่าความแข็งในตารางที่ 4.10 พบว่าเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ค่าความแข็งมีแนวโน้มลดลง (คล้ายกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้ โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์; สูตร 9 10 11 และ 12) และพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณ PEG 2.5% และ 5% นั้นมีค่าความแข็งใกล้เคียงกับ TPU ทางการค้ามากกว่าสูตรอื่นๆ คาดว่ามีเหตุผลทำนองเดียวกันกับ TPU สูตรที่ขึ้นรูปได้โดยผ่านการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ ที่ว่าเมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ทำให้ TPU มีการกระจายแรงมากขึ้น เกิดแรงต้านลดลงเมื่อได้รับแรง ส่งผลให้ค่าความแข็งที่วัดได้จากแรงต้านการกดนั้นลดลง

ตารางที่ 4.10 ค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

สูตร	ปริมาณร้อยละโดยโมลของ เซนเอกซ์เทนเดอร์	ค่าความแข็ง (แบบชอร์ เอ)
18	PEG 2.5	90.0
19	PEG 5	84.2
20	PEG 6	70.8
21	PEG 7	67.4
22	PEG 8	53.2
-	TPU ทางการค้า	89.8



รูปที่ 4.15 ค่าความแข็งของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบ สารละลายและขึ้นรูปได้ และ TPU ทางการค้า

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถย่อยสลายทางเคมีขูดพืดด้วยโพรพิลีนไกลคอลผ่านปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้อัตราส่วนพืดต่อโพรพิลีนไกลคอล 37.5:62.5 โดยน้ำหนัก ได้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนเท่ากับ 542 และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักเท่ากับ 545

5.1.2 ไม่สามารถนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มาเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับ MDI และเซนเอกซ์เทนเดอร์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ได้แก่ EG PG DEG หรือทำปฏิกิริยากับ MDI และ PPG ซึ่งใช้เป็นส่วน soft segment เพื่อผลิตเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนได้

5.1.3 สามารถนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์มาเป็นสารตั้งต้นผลิตเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนได้ โดยทำปฏิกิริยากับ MDI และ PEG ซึ่งใช้เป็นส่วน soft segment

5.1.4 กรณีการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์พบว่าสูตรที่มีปริมาณ PEG 5%-8% สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้โดยผ่านการอัดแบบ ส่วนการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายพบว่าสูตรที่มีปริมาณ PEG 2.5%-8% สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นได้โดยผ่านการหล่อแบบในถาด PP

5.1.5 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายขึ้นงานมีความโปร่งใส เรียบ และสวยงามกว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ และทั้งสองวิธีการนี้พบว่า เมื่อปริมาณ PEG มากขึ้น ขึ้นงานจะมีความขุ่นมากขึ้น

5.1.6 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีความทนทานต่อการสลายตัวทางความร้อนมากเมื่อมีปริมาณ PEG มากขึ้น และเมื่อปริมาณ PEG เท่ากันพบว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายมีความทนทานต่อการสลายตัวทางความร้อนมากกว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

5.1.7 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้มีค่าความแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ PEG ลดลง และเมื่อปริมาณ PEG เท่ากันพบว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์

พอลิเมอร์แบบสารละลายมีค่าความแข็งแรงมากกว่าเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมโดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

5.1.8 เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากสูตร PEG 5% โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์ และที่เตรียมจากสูตร PEG 2.5% และ PEG 5% โดยการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย มีค่าความแข็งแรงใกล้เคียงกับเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนทางการค้า

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษากลไกของการไกลโคไลซิสเพิ่มเติม เช่น ลดระยะเวลา เปลี่ยนชนิดของไกลคอลให้ได้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซ์ที่มีสายโซ่ยาวขึ้นและมีโครงสร้างที่เหมาะสม เพื่อสามารถนำไปเตรียมเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่สามารถใช้ร่วมกับเซนเอกซ์เทนเดอร์สายสั้นทั่วไปได้

5.2.2 ศึกษาการเตรียมเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน โดยเปลี่ยนชนิดของไดไอโซไซยานเนตจาก MDI เป็นชนิดอื่น

5.2.3 ทดลองเปลี่ยนแหล่งการให้พลังงานความร้อนในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสและการสังเคราะห์เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนจากการให้ความร้อนแบบธรรมดาเป็นการใช้พลังงานไมโครเวฟ

รายการอ้างอิง

- [1] วิมลวรรณ พิมพ์พันธ์. เอกสารประกอบการสอนวิชาการรีไซเคิลพลาสติก. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.
- [2] Petrovic, Z. S. Polyurethane. In H. R. Kricheldorf; O. Nuyken; and G. Swift (eds.), Handbook of Polymer Synthesis, pp. 503-539. London: CRC Press, 2004.
- [3] Ma, E. C. Thermoplastic Polyurethane Elastomers. In B. M. Walker; and C. P. Rader (eds.), Handbook of Thermoplastic Elastomers, pp. 224-255. New York: Van Nostrand Reinhold, 1988.
- [4] Schollenberger, C. S. Thermoplastic Polyurethane Elastomers. In A. K. Bhowmick; and H. L. Stephens (eds.), Handbook of Elastomers, pp. 387-416. London: CRC Press, 2000.
- [5] Dodge, J. Polyurethanes and Polyureas. In M. E. Rogers; and T. E. Long (eds.), Synthetic Methods in Step-growth Polymers, pp. 215-218. New Jersey: Wiley-IEEE, 2003.
- [6] Lamba, N. M. K.; Woodhouse, K. A.; Cooper, S. L.; and Lelah, M. D. Polyurethanes in biomedical applications. London: CRC Press, 1997.
- [7] Yilgor, I.; Yilgor, E.; Guler, I. G.; Ward, T. C.; and Wilkes, G. L. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. Polymer 47 (2006): 4105-4114.
- [8] Lonescu, M. Chemistry and technology of polyols for polyurethanes. Shropshire: iSmithers Rapra, 2005.
- [9] Szycher, M. Szycher's Handbook of Polyurethanes. Boca Raton, FL: CRC Press, 2003.
- [10] สรไกร ตันสิทธิ์พันธ์. เทคโนโลยีการขึ้นรูปวัสดุพอลิเมอร์ [Online]. แหล่งที่มา: <http://pirun.ku.ac.th/~b4755390/compression.html> [4 มีนาคม 2552]
- [11] Dooley, K. M. Polymer rheology-Basic equations and flow behavior [Online]. Available from: <http://www.che.lsu.edu/faculty/dooley/rheo1.htm> [2008, April 8]
- [12] Salvendy G. Handbook of Industrial Engineering: Technology and Operations Management. 3rd ed. San Francisco, CA: Wiley-IEEE, 2001.

- [13] Madsen, D. A. Print reading for engineering and manufacturing technology. 2nd ed. Independence, KY: Cengage Learning, 2004.
- [14] อรทัย ดีลาพจนานพร. Fourier Transform InfraRed Spectrometer [Online]. แหล่งที่มา: http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/lpd_10_2546_ft-ir.pdf
[9 เมษายน 2552]
- [15] Griffiths, P. R.; and De Haseths, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2nd ed. San Francisco, CA: Wiley-Interscience, 2007.
- [16] Ilwaine, P. M. Mass spectrometry and Infrared spectroscopy as instrumental methods of analysis [Online]. Available from: <http://www.lcc.ukf.net/Chem14/IR&MassSpec.html>[2008, April 9]
- [17] กฤษณา ปิวสาร, จุฑาทิพย์ นิลคูหา, เต็มสุข แดงหอม, ณรงค์ศักดิ์ เจริญศิริ, วงศ์วดี ทองดอนง้าว และ สิริรัตน์ พานิช. การวิเคราะห์พอลิเมอร์[Online]. แหล่งที่มา: http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/thanida/Polymer_Chemistry/image_files/chapter5_4.htm
[8 เมษายน 2552]
- [18] Trathnigg, B. Size exclusion chromatography. In H. Pasch; and B. Trathnigg (eds.), HPLC of polymers, p. 41. New York: Springer, 1999.
- [19] ปิ่นสุภา ปิติรักษสกุล. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2545.
- [20] รัชนา ศิริสุข. เอกสารประกอบการสอนวิชาการกระบวนการผลิตพอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
- [21] กฤษณา ปิวสาร, จุฑาทิพย์ นิลคูหา, เต็มสุข แดงหอม, ณรงค์ศักดิ์ เจริญศิริ, วงศ์วดี ทองดอนง้าว และ สิริรัตน์ พานิช. การวิเคราะห์พอลิเมอร์[Online]. แหล่งที่มา: http://www.sci.buu.ac.th/~chemistry/staff/thanida/Polymer_Chemistry/image_files/chapter5_2.htm
[8 เมษายน 2552]
- [22] เกศินี เหมวิเชียร และ พริยารุ สวรรณมาลา. การทดสอบสมบัติของพอลิเมอร์[Online]. แหล่งที่มา: <http://www.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5102/nkc5102t.html>[8 เมษายน 2552]
- [23] Fleming PTC. Differential Scanning Calorimetry & Thermo-Gravimetric Analysis[Online]. Available from: <http://www.flemingptc.co.uk/our-services/dsc-tga/>[2009, April 9]

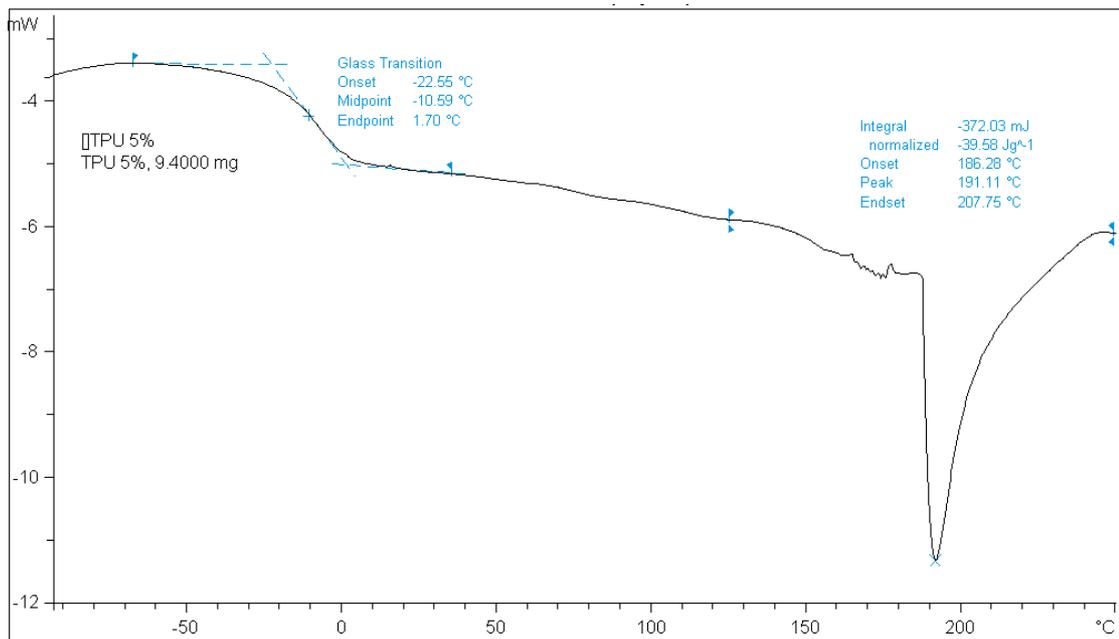
- [24] Anasys thermal methods consultancy. Introduction to Dynamic Mechanical Analysis (1)[Online]. Available from: <http://www.anasys.co.uk/library/dma1.htm> [2009, April 9]
- [25] Triton Technology Ltd. What is Dynamic Mechanical Analysis, DMA?[Online]. Available from: http://www.triton-technology.co.uk/pdf/TTInf_DMA.pdf [2009, April 9]
- [26] MaterialsSolutions. Thermal analysis[Online]. Available from: <http://materials.npl.co.uk/matsol/thermal.html>[2009, April 9]
- [27] พรรณทิพย์ ห่อศรีสัมพันธ์. การวัดค่าความแข็งของวัสดุ[Online]. แหล่งที่มา: http://www.thaiscience.com/lab_vol/p22/hardness.asp[9 เมษายน 2552]
- [28] จินตมัย สุวรรณประทีป. การทดสอบสมบัติทางกลของพลาสติก. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ: บริษัทพิมพ์ดีการพิมพ์ จำกัด, 2547.
- [29] วีระชัย ลามอ. ความแข็ง (Hardness)[Online]. แหล่งที่มา: http://www.dss.go.th/dssweb/st-articles/files/pep_5_2550_hardness.pdf[9 เมษายน 2552]
- [30] Kopeliovich, D. Shore (Durometer) hardness test[Online]. Available from: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=shore_durometer_hardness_test [2009, April 9]
- [31] พงษ์ธร แซ่ฮุย, และ ชาศริต สิริสิงห. ยาง กระบวนการผลิตและการทดสอบ. ปทุมธานี: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค), 2550.
- [32] ASTM Standard D 2240. Standard Test Method for Rubber Property-Durometer Hardness. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2005.
- [33] Vaidya, U.R.; and Nadkarni, V.M. Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization. Industrial & Engineering Chemistry Research 26 (1987): 194-198.
- [34] Vaidya, U.R.; and Nadkarni, V.M. Polyester Polyols for Polyurethanes from PET Waste: Kinetics of Polycondensation. Journal of Applied Polymer Science 35 (1988): 775-785.
- [35] Vaidya, U.R.; and Nadkarni, V.M. Polyester Polyols from Glycolized PET Waste: Effect of Glycol Type on Kinetics of Polyesterification. Journal of Applied Polymer Science 38 (1989): 1179-1190.

- [36] Baliga, S.; and Wong, T.W. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycling from Post-Consumer Soft-Drink Bottles. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 27 (1989): 2071-2082.
- [37] Lee, S.-C.; Sze, Y.-W.; and Lin, C.-C. Polyurethanes Synthesized from Polyester Polyols Derived from PET Waste. II. Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science 52 (1994): 869-873.
- [38] Lee, S.-C.; Sze, Y.-W.; and Lin, C.-C. Polyurethanes Synthesized from Polyester Polyols Derived from PET Waste. III. Mechanical Properties. Journal of Applied Polymer Science 55 (1995): 1271-1273.
- [39] Sanchez-Adsuar, M.S.; Papon, E.; and Villenave, J-J. Influence of the Prepolymerization on the Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. Part I. Prepolymer Characterization. Journal of Applied Polymer Science 76 (2000): 1596-1601.
- [40] Sanchez-Adsuar, M.S.; Papon, E.; and Villenave, J-J. Influence of the Prepolymerization on the Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers. Part II. Relationship between the Prepolymer and Polyurethane Properties. Journal of Applied Polymer Science 76 (2000): 1602-1607.
- [41] Sanchez-Adsuar, M.S.; Papon, E.; and Villenave, J-J. Rheological characterization of thermoplastic polyurethane elastomers. Polymer International 49 (2000): 591-598.
- [42] วิมลวรรณ พิมพ์พันธุ์. เอกสารประกอบการสอนวิชาการตรวจสอบและการวิเคราะห์พอลิเมอร์. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [43] Patel, M. R.; Patel, J. V.; and Sinha, V. K. Polymeric precursors from PET waste and their application in polyurethane coatings. Polymer Degradation and Stability 90 (2005): 111-115.
- [45] Pardal, F.; and Tersac, G. Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. Polymer Degradation and Stability 91 (2006): 2567-2578.
- [46] Young, R. J.; and Lovell, R. A. Introduction to Polymers. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1991.
- [47] Hepburn, C. Polyurethane Elastomers. 2nd ed. London: Elsevir Applied Science, 1991.

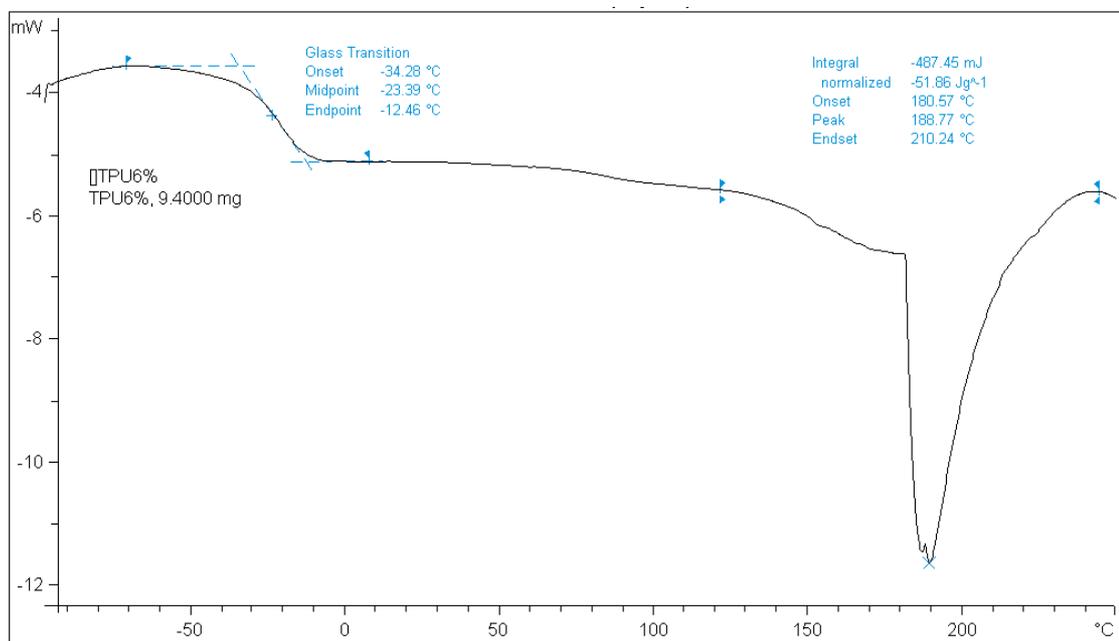
- [48] Chuayjuljit, S.; Pimpan, V.; Saebae, P.; Thitsatarn, R.; and Surachakasem, R. Synthesis of Waterborne Polyurethane Coatings Using A Surfactant Derived From Recycling of Waste PET Bottles. *Journal of Scientific Research Chulalongkorn University*. 28 (2003): 39-50.
- [49] Murayama, T. Dynamic Analysis of Polymeric Material. New York: Elsevier Scientific, 1978.

ภาคผนวก

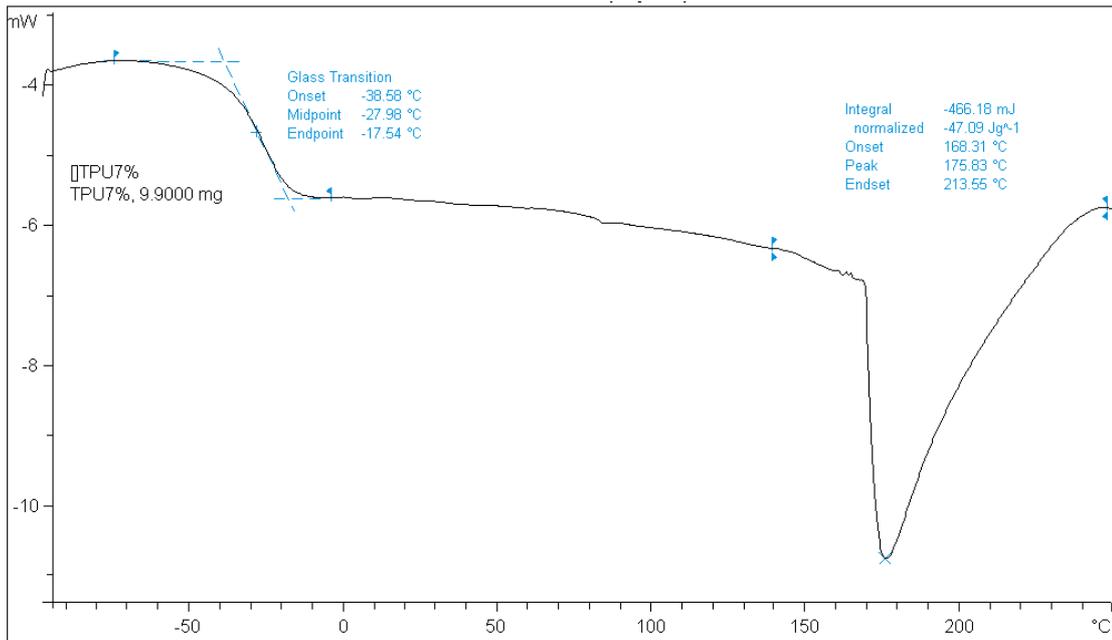
ภาคผนวก



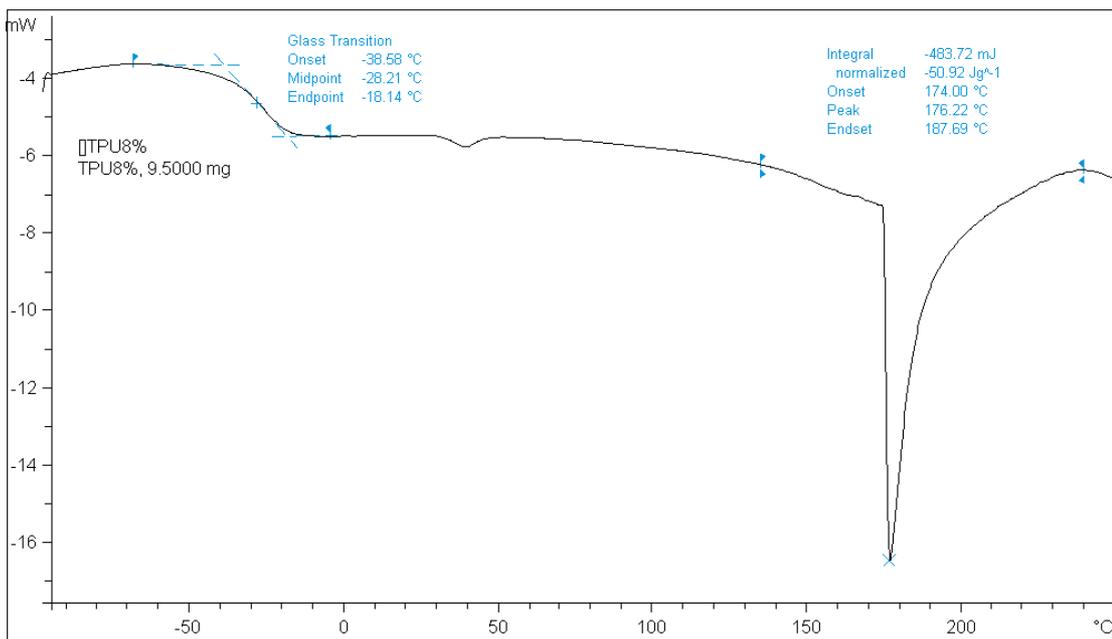
รูปที่ 1 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC



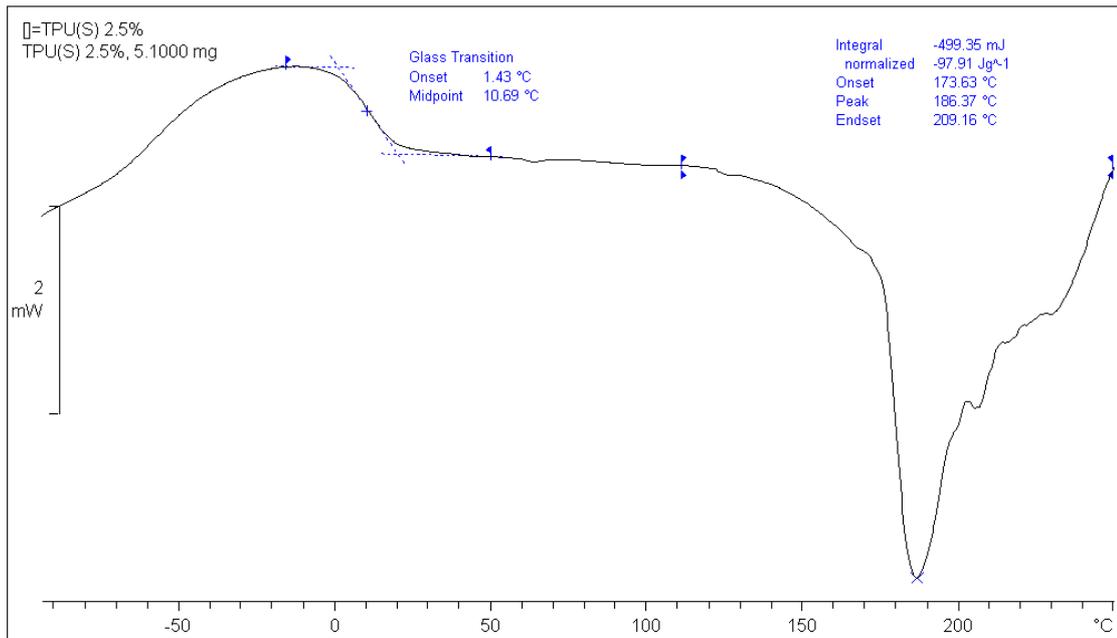
รูปที่ 2 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลค์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC



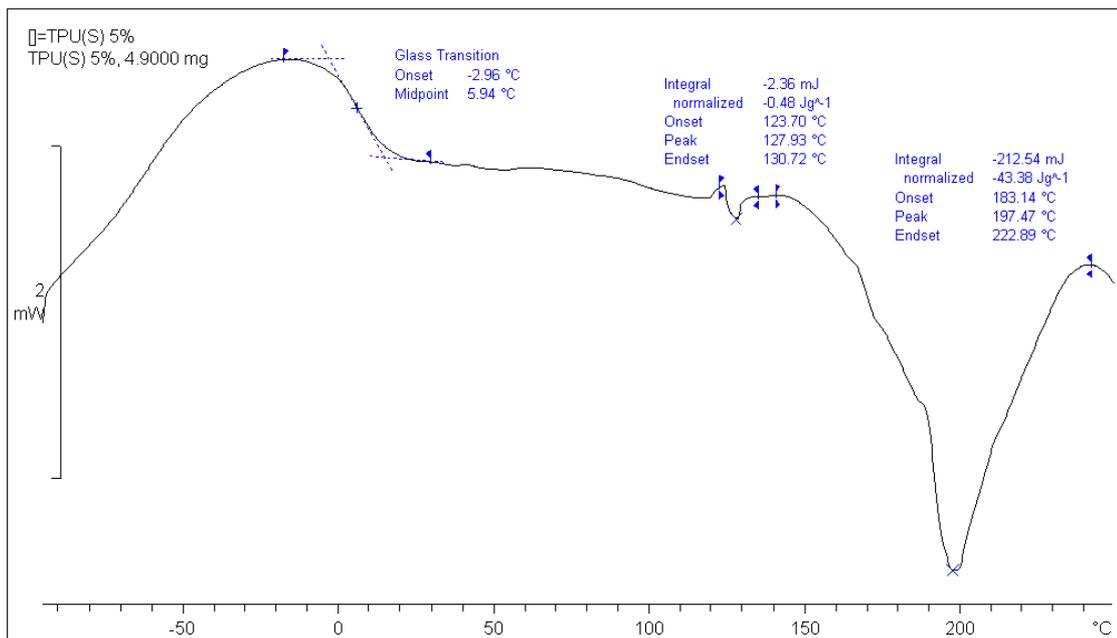
รูปที่ 3 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC



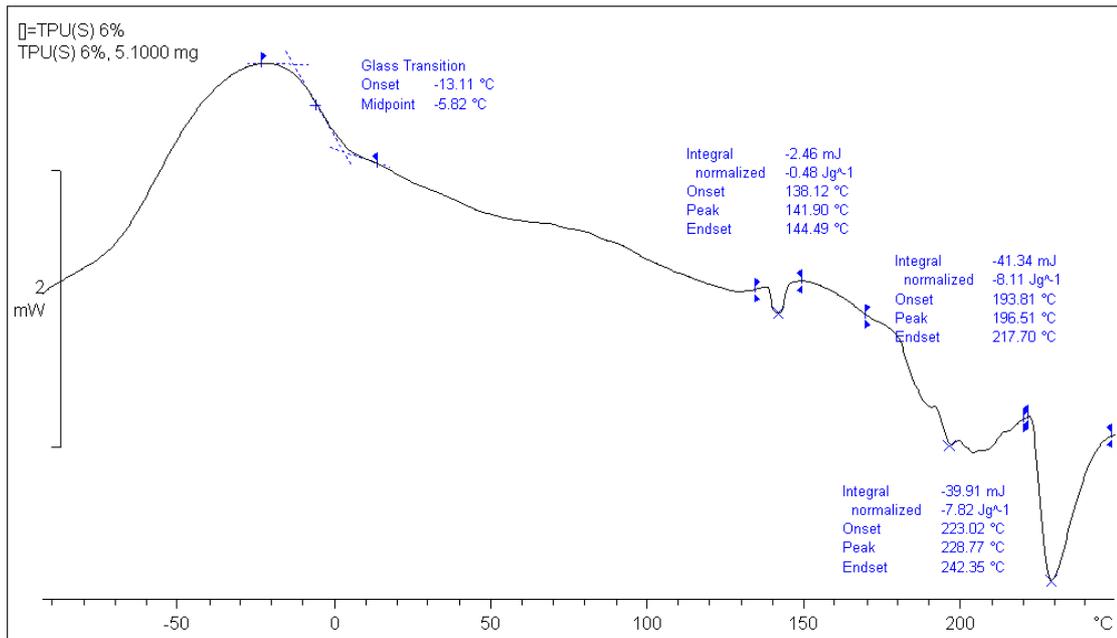
รูปที่ 4 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์จากการวิเคราะห์ด้วย DSC



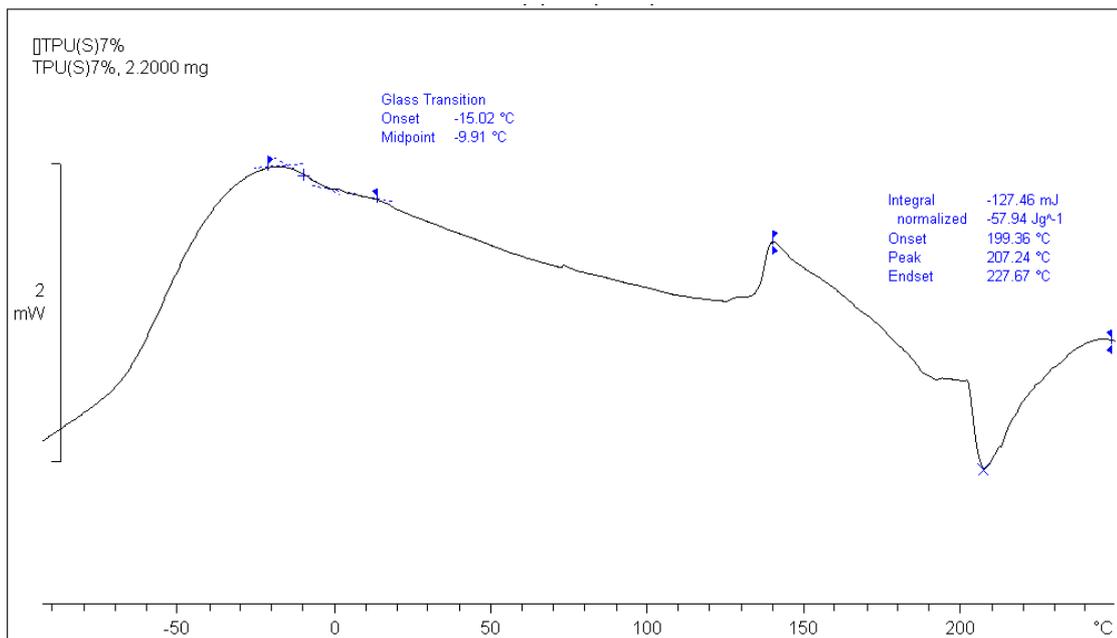
รูปที่ 5 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 2.5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC



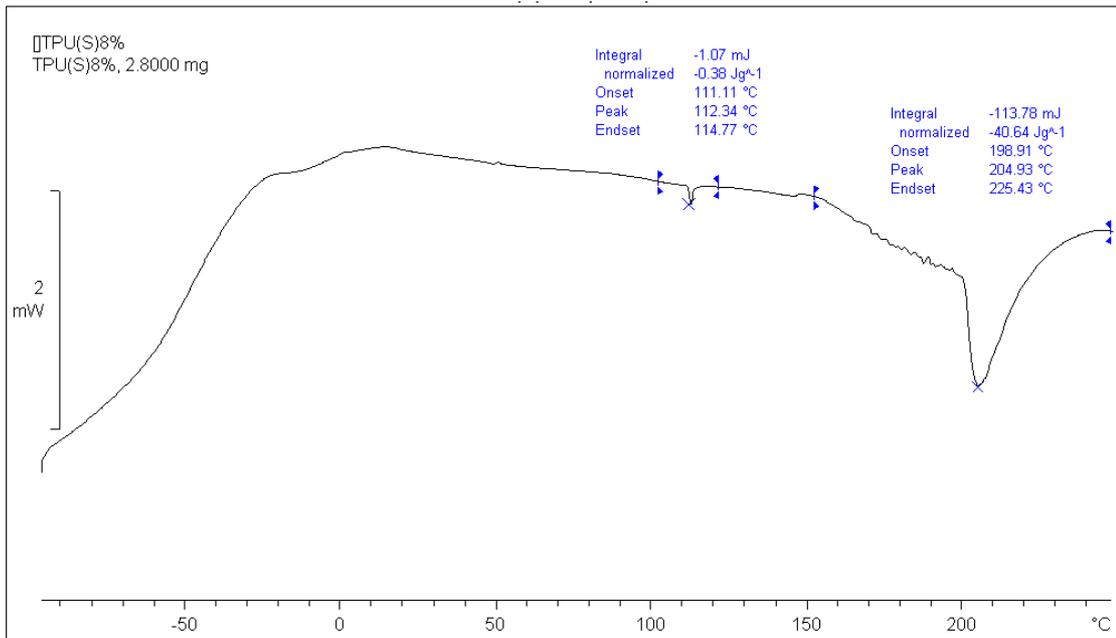
รูปที่ 6 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 5% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC



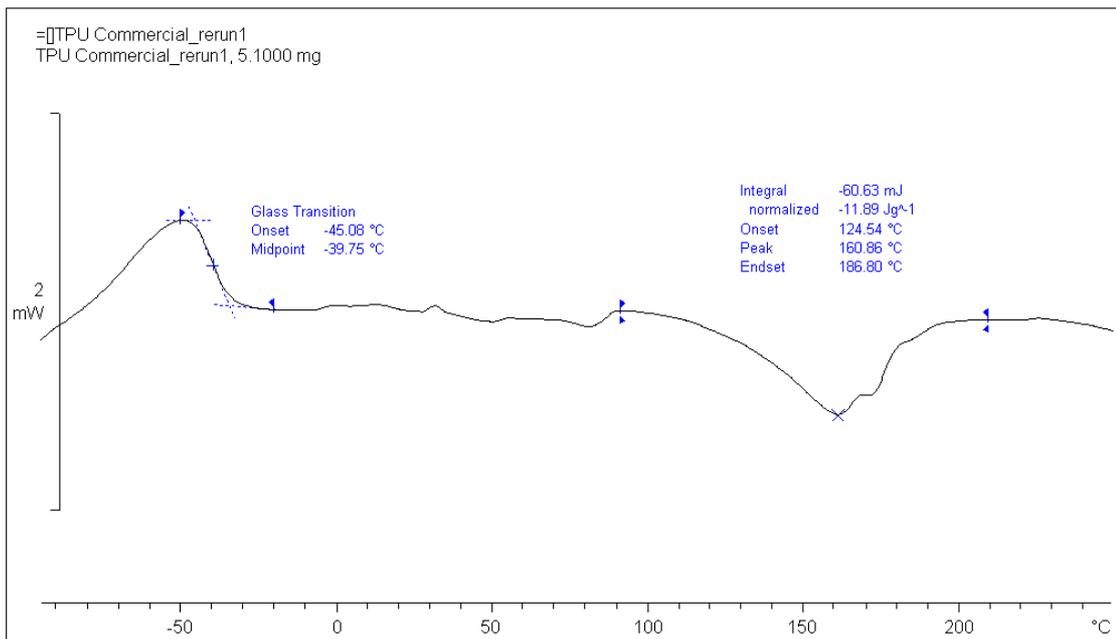
รูปที่ 7 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะและอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 6% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC



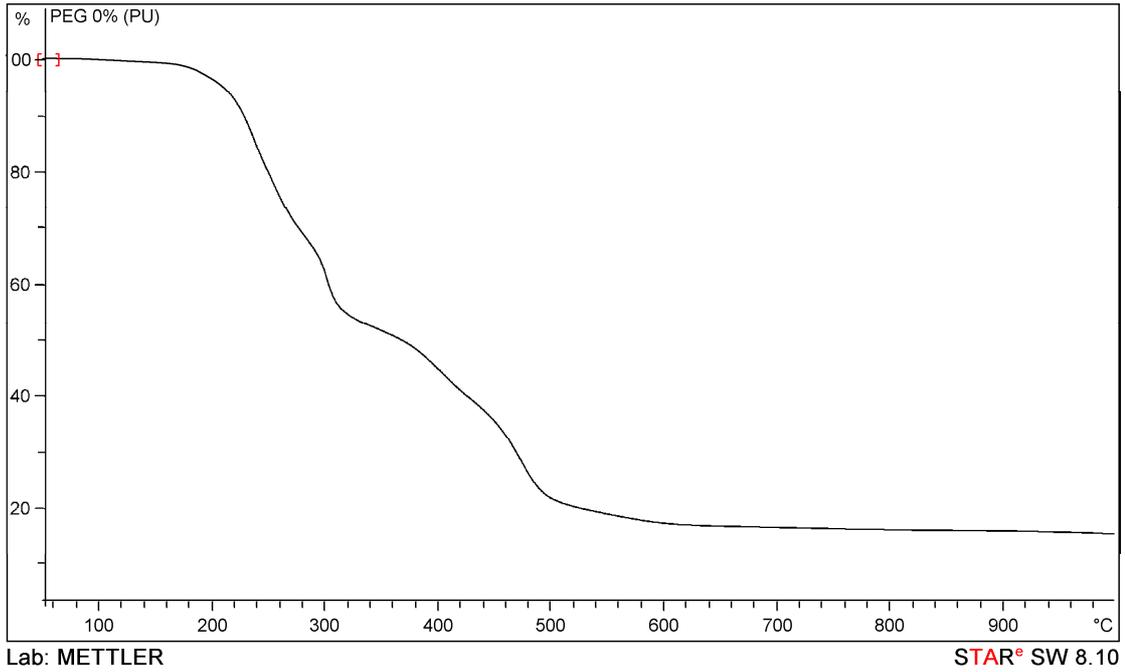
รูปที่ 8 อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะและอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 7% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC



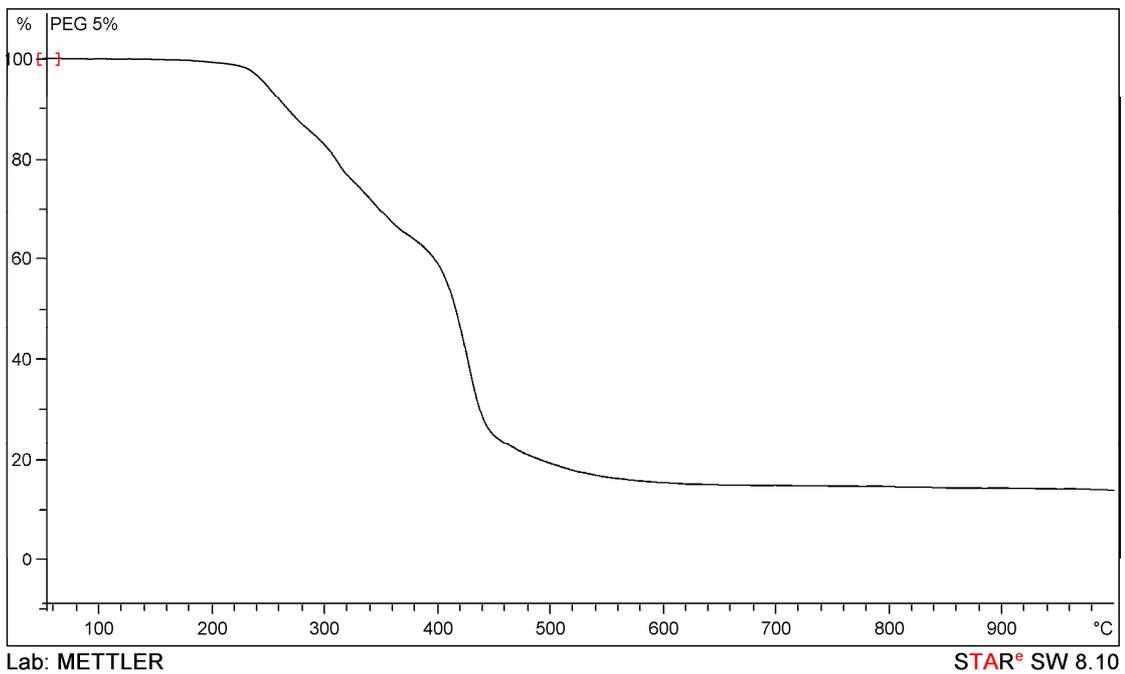
รูปที่ 9 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU สูตรที่มี PEG 8% และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลายจากการวิเคราะห์ด้วย DSC



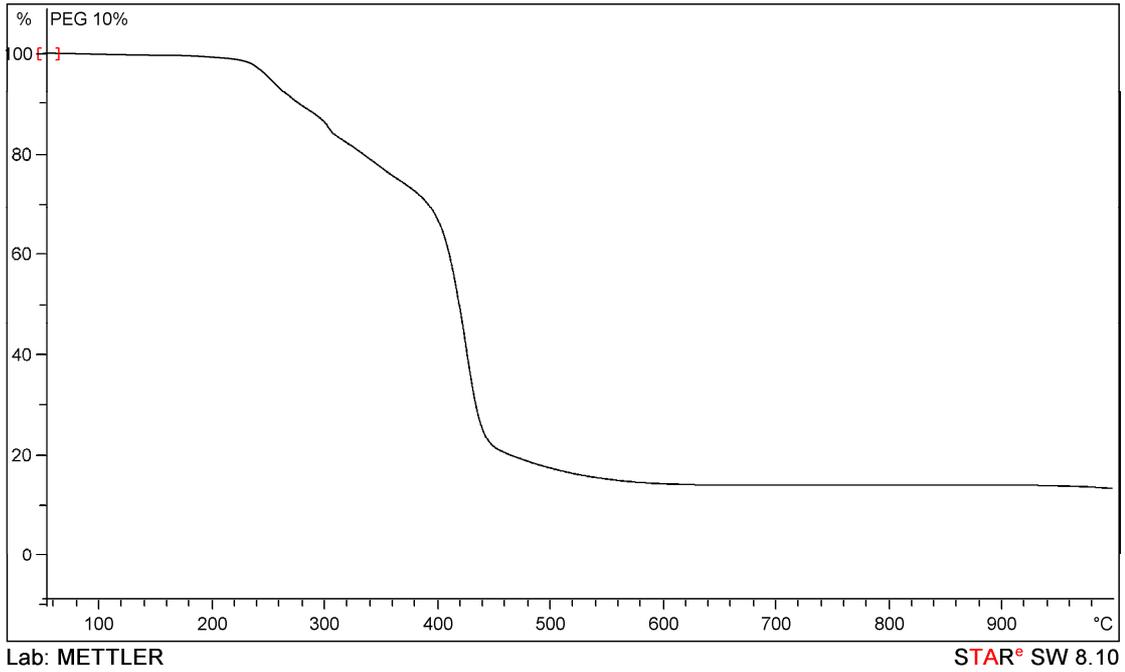
รูปที่ 10 อุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน และอุณหภูมิหลอมเหลวของ TPU ทางการค้า จากการวิเคราะห์ด้วย DSC



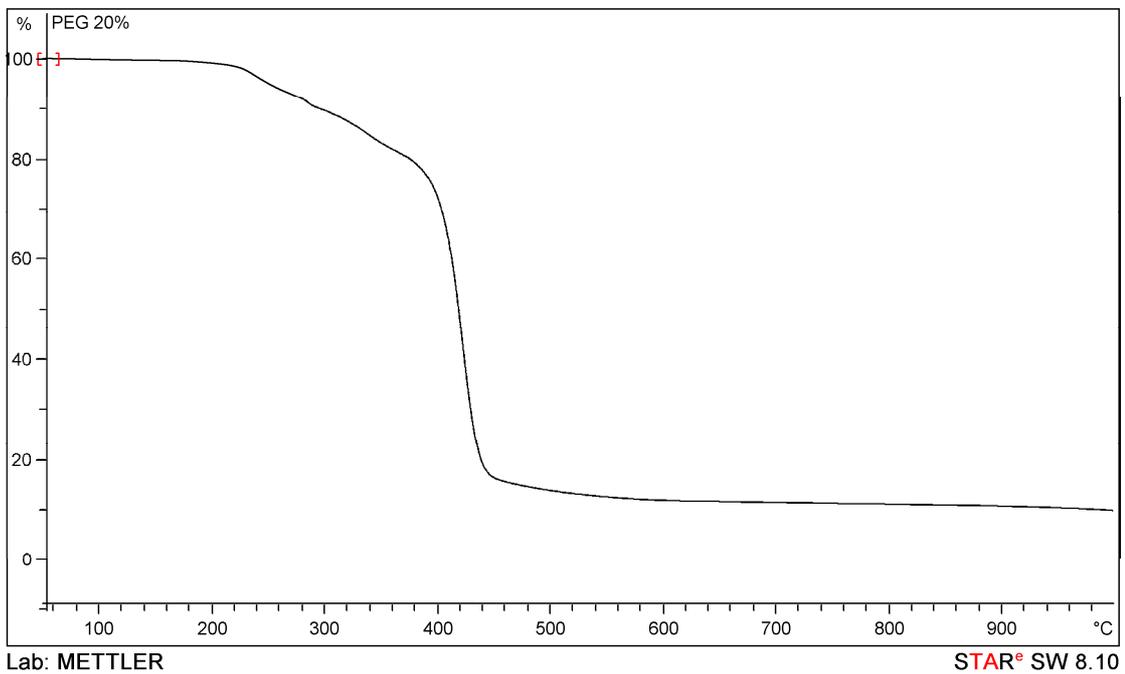
รูปที่ 11 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



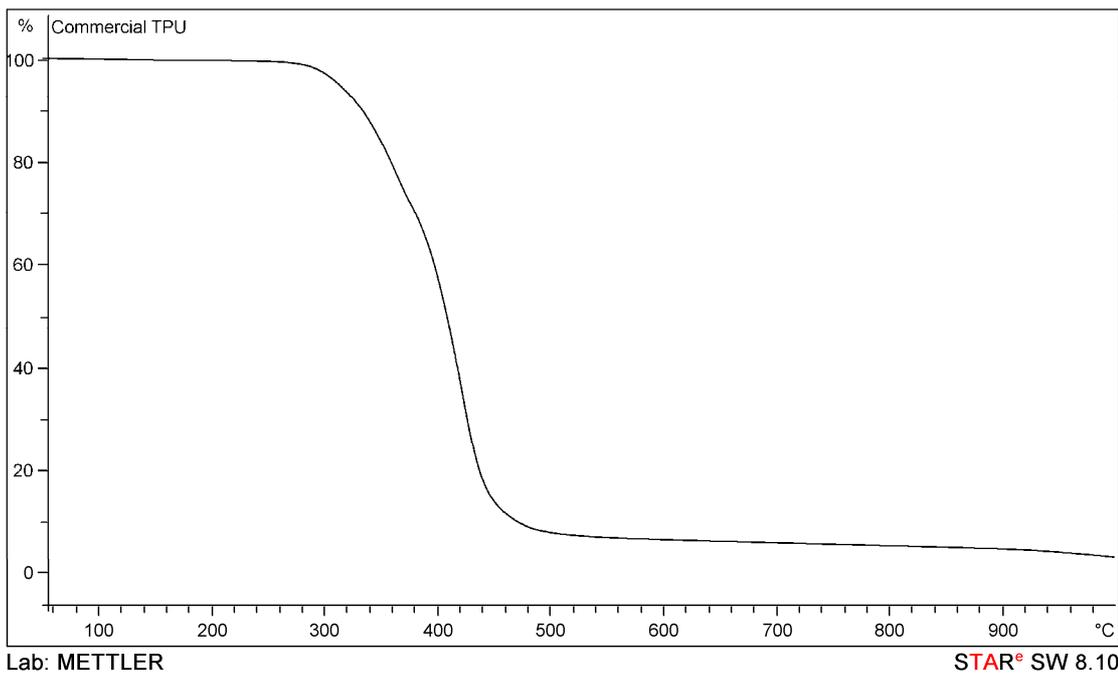
รูปที่ 12 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 5%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



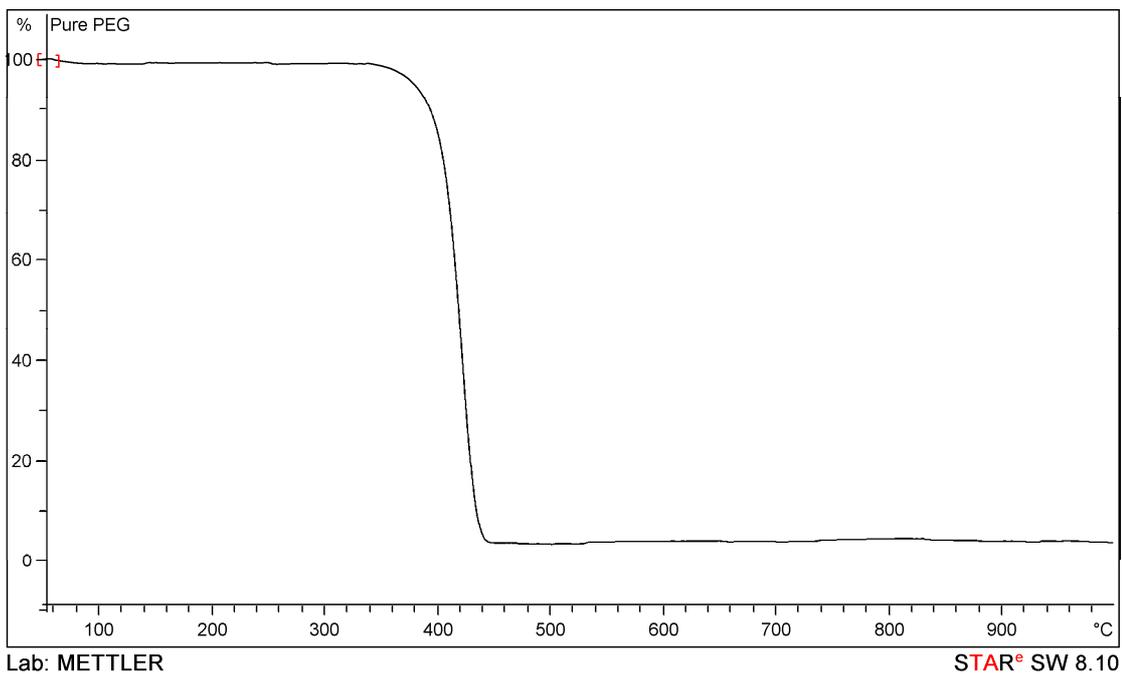
รูปที่ 13 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 10%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



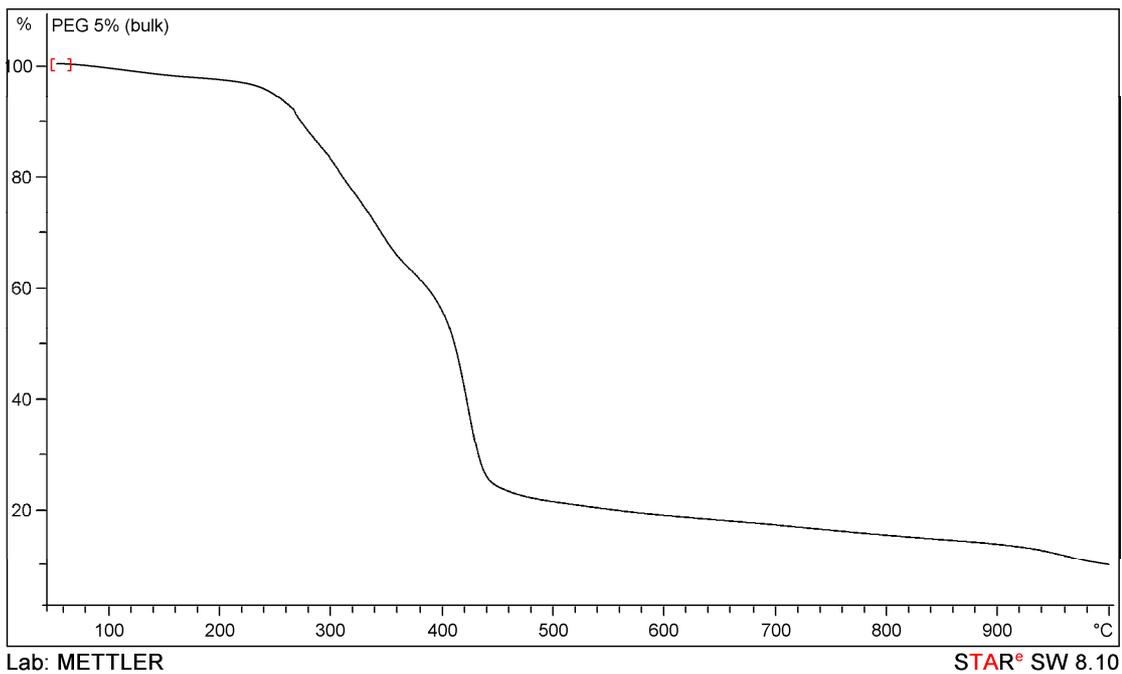
รูปที่ 14 TGA เทอร์โมแกรมของพอลิยูรีเทนที่มี PEG 20%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



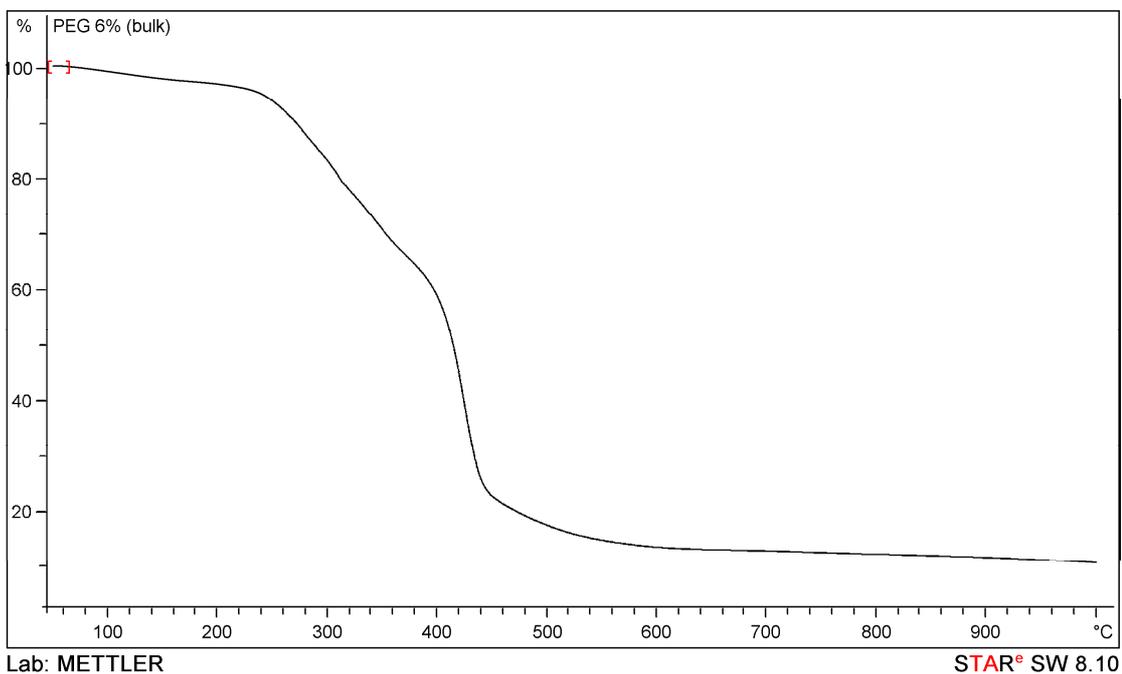
รูปที่ 15 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ทางการค้า



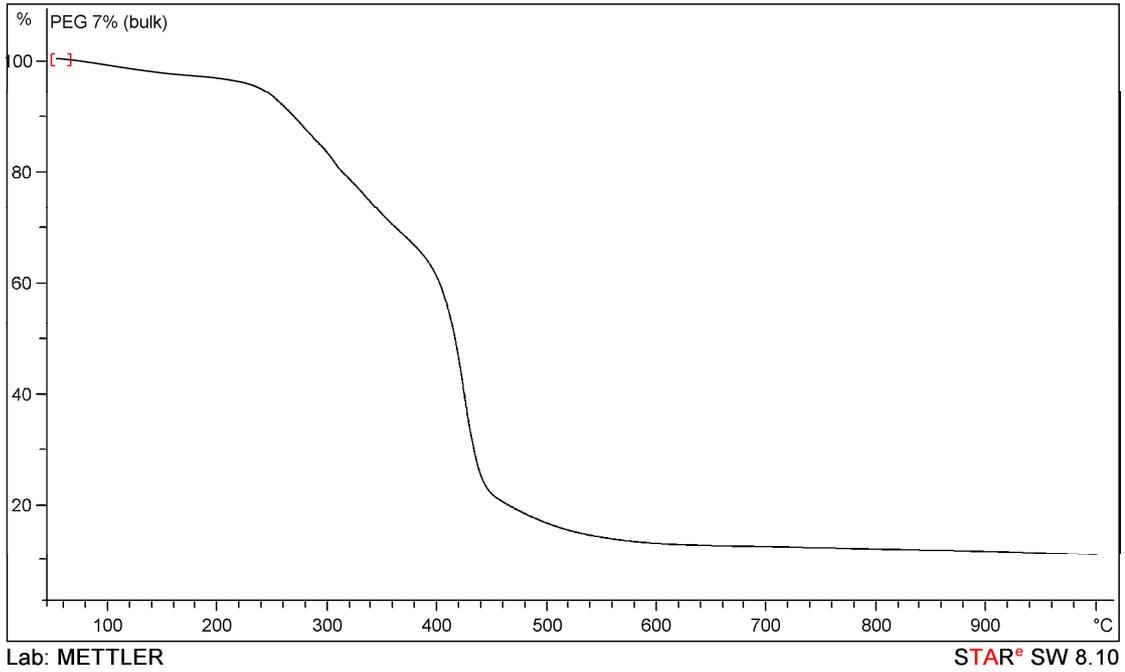
รูปที่ 16 TGA เทอร์โมแกรมของ PEG



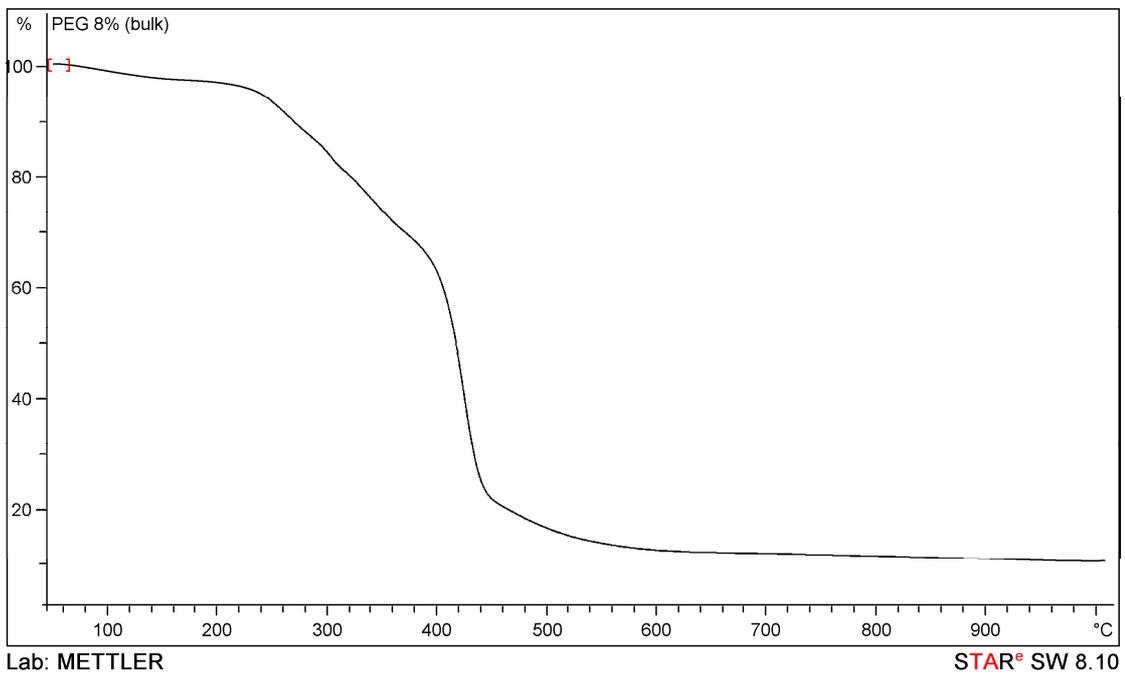
รูปที่ 17 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 5%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



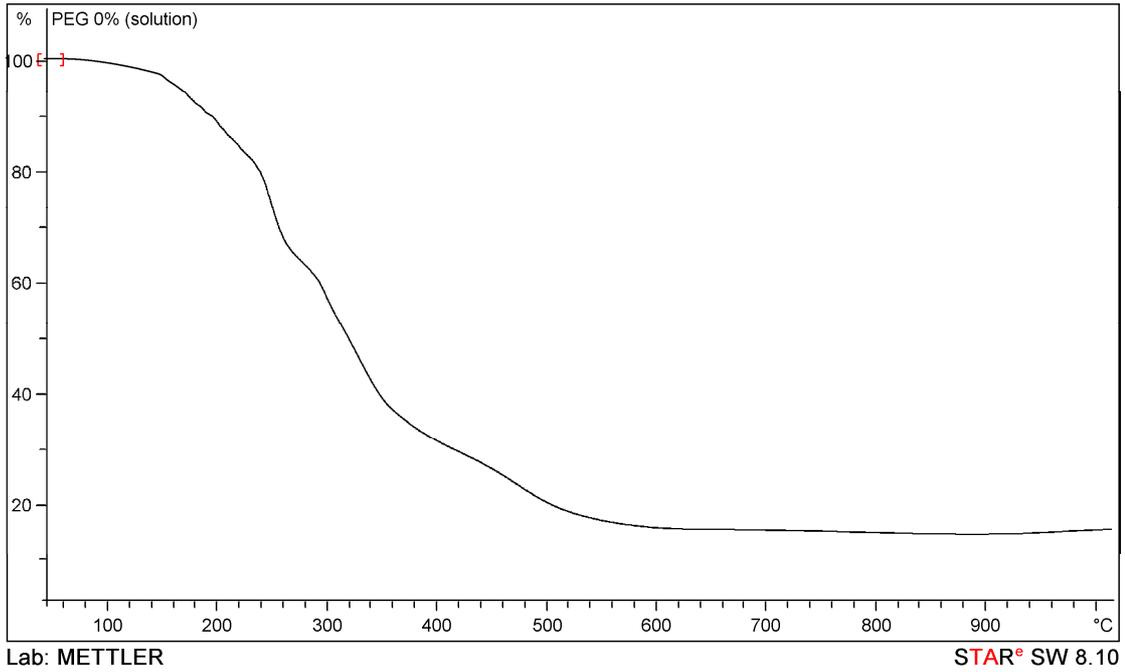
รูปที่ 18 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 6%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



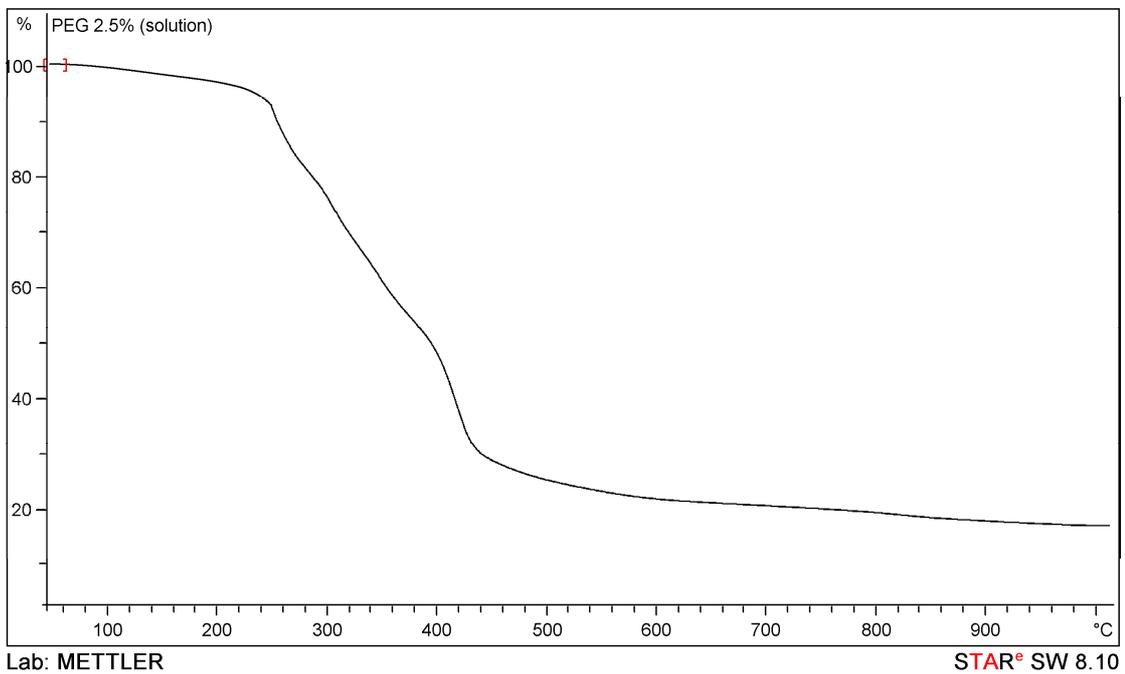
รูปที่ 19 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 7%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



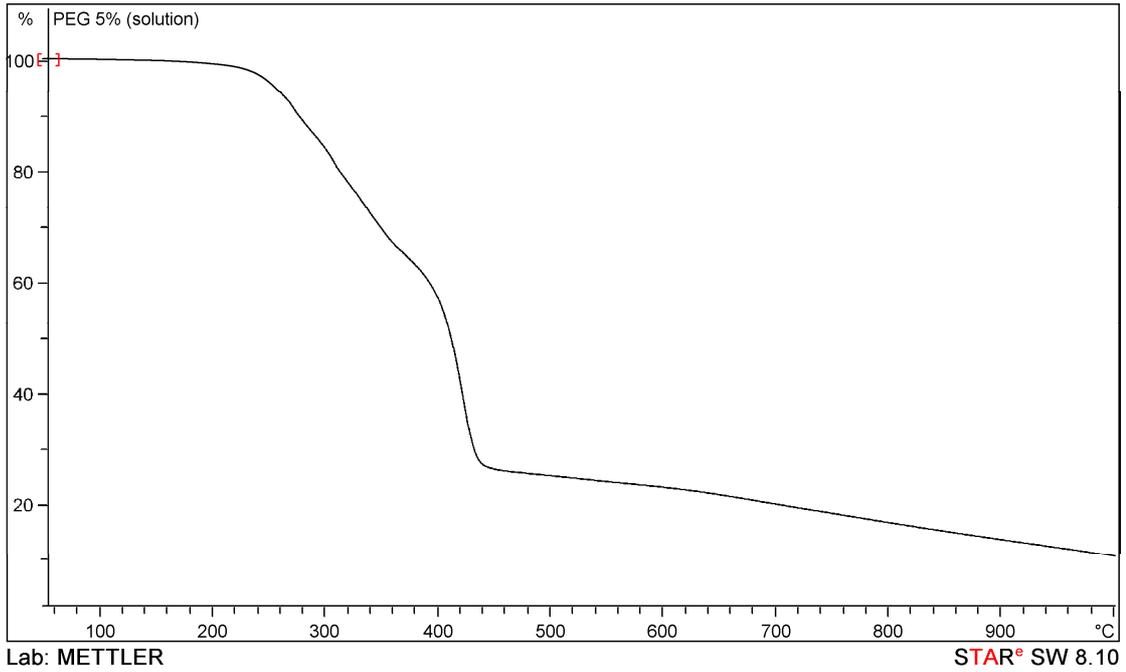
รูปที่ 20 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 8%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์



รูปที่ 21 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่ไม่มีเซนเอกซ์เทนเดอร์
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

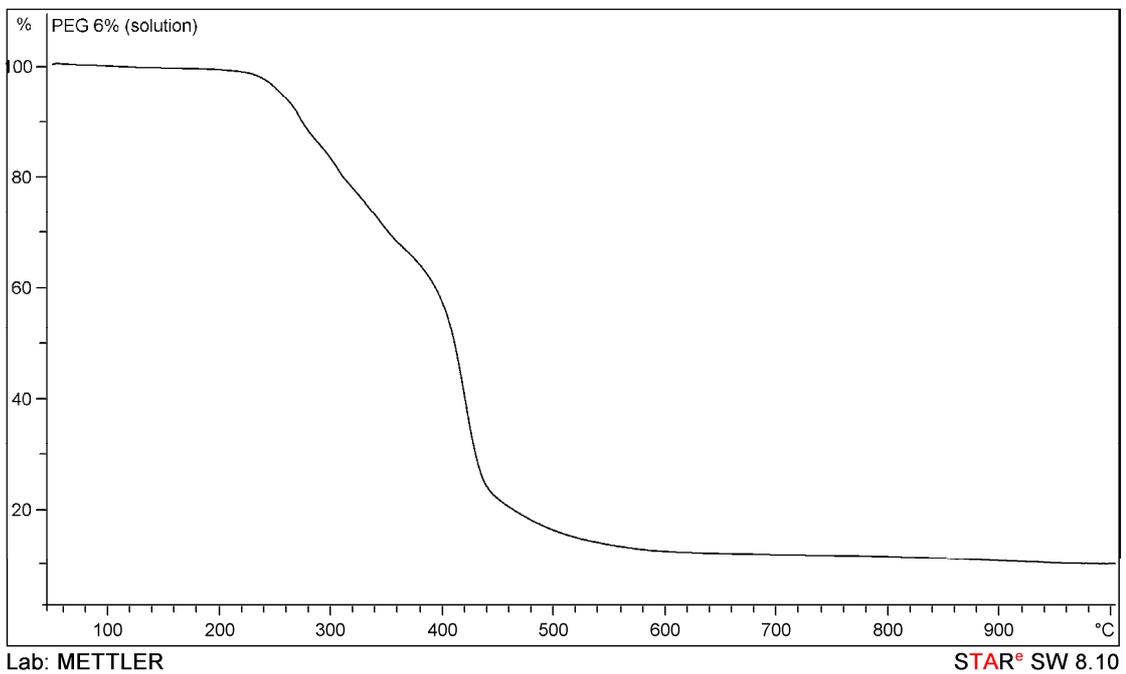


รูปที่ 22 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 2.5%
และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย



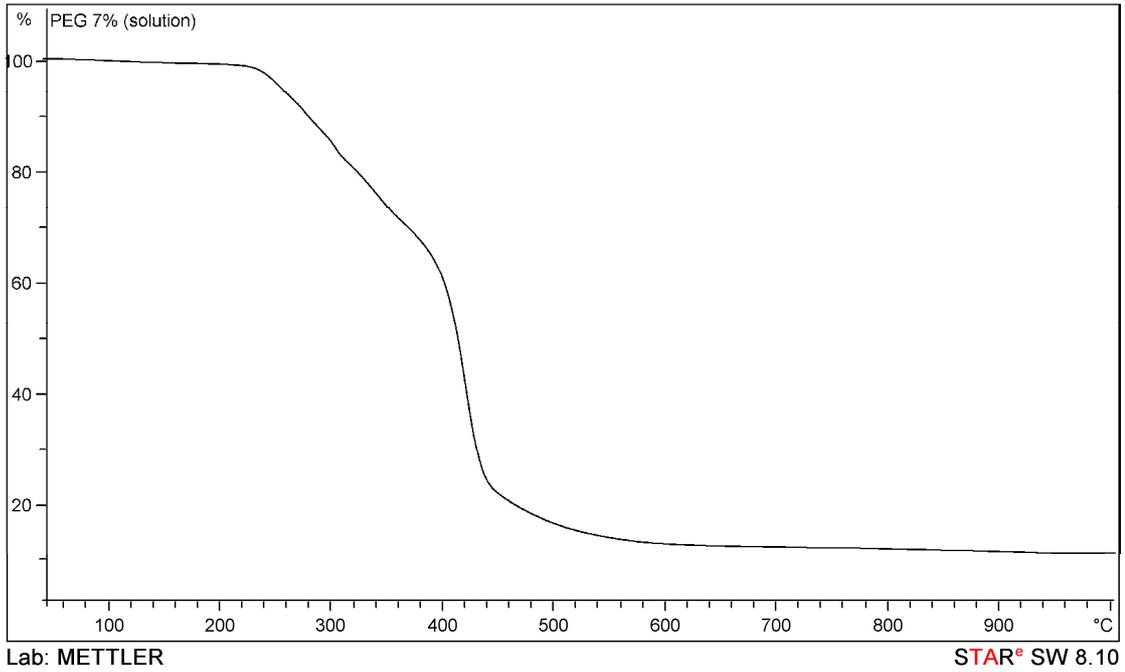
รูปที่ 23 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 5%

และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย



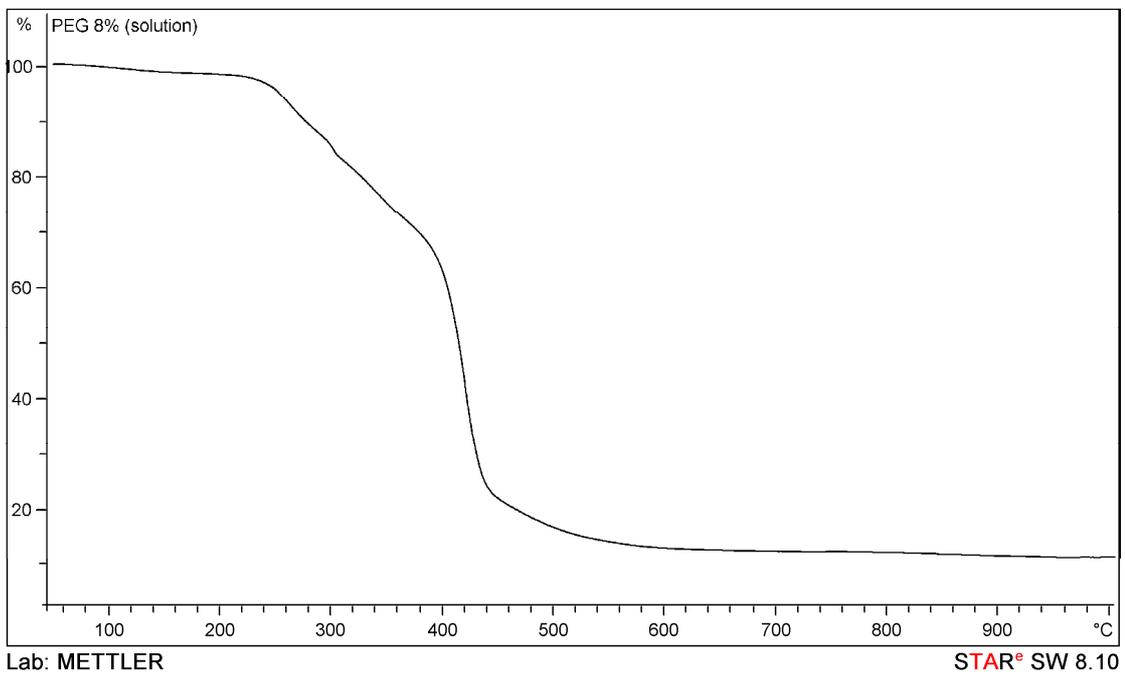
รูปที่ 24 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 6%

และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย



รูปที่ 25 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 7%

และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย



รูปที่ 26 TGA เทอร์โมแกรมของ TPU ที่มี PEG 8%

และเตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

ตารางที่ 1 ค่าความแข็งชนิดชอร์ เอ ของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบบัลก์

ค่าความแข็ง \ สูตร	5% PEG	6% PEG	7% PEG	8% PEG	Commercial TPU
1	77	60	35	35	90
2	80	59	35	51	90
3	84	59	34	40	90
4	75	60	38	34	89
5	79	63	38	40	90
6	82	58	33	40	90
7	82	59	40	58	-
8	82	60	39	43	-
9	77	61	44	45	-
10	80	58	34	40	-
ค่าเฉลี่ย	79.8	59.7	37.0	42.6	89.8
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	2.820559	1.494434	3.431877	7.244922	0.408248

ตารางที่ 2 ค่าความแข็งชนิดชอร์ เอ ของ TPU สูตรต่างๆ ที่เตรียมจากการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบสารละลาย

ค่าความแข็ง \ สูตร	2.5% PEG	5% PEG	6% PEG	7% PEG	8% PEG
1	84	85	71	67	50
2	86	84	70	67	52
3	89	84	70	68	49
4	89	84	72	68	50
5	87	84	71	68	65
6	87	84	71	67	53
ค่าเฉลี่ย	87	84.2	70.8	67.5	53.2
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)	1.897367	0.408248	0.752773	0.547723	5.980524

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศิริประภา เจริญภักดี เกิดวันที่ 17 ธันวาคม พ.ศ. 2526 ที่ จ. เชียงราย จบ การศึกษาระดับปริญญาตรี วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา พ.ศ. 2549 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษา ในภาคปลายปีการศึกษา 2551