การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน

นายพลวิชญ์ แม้นเหมือน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS CATALYZED BY METAL-AMINE COMPLEXES AND TERTIARY AMINES

Mr. Ponwit Manmuean

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2014
Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน
โดย	นายพลวิชญ์ แม้นเหมือน
สาขาวิชา	ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรินทร ชวศิริ)

....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงหทัย เพ็ญตระกูล)

....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร. ดวงฤทัย ศรีแดง)

พลวิชญ์ แม้นเหมือน : การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน (PREPARATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS CATALYZED BY METAL-AMINE COMPLEXES AND TERTIARY AMINES) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. นวลพรรณ จันทรศิริ, 114 หน้า.

งานวิจัยนี้สนใจการพัฒนาระบบตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนผสมกับเทอร์เทียรีแอมีนที่ใช้ทางการค้าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนที่ใช้ คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2$(trien), $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ $Zn(OAc)_2$(trien) เทอร์เทียรีแอมีนทางการค้าที่ใช้ คือ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (TEDA) ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะใช้ปฏิกิริยาระหว่างพอลิเมอริก 4,4′ ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนตและพอลิอีเทอร์พอลิออลโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ศึกษาความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้เทคนิคเอทีอาร์-อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีด้วยการติดตามค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต จากผลการทดลองพบว่า [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด และเกิดการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] เนื่องจาก [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียว คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$ หรือ DMCHA อย่างไรก็ตามช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจลของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] สั้นเกินไป ทำให้เกิดปัญหาการขึ้นรูปในแม่พิมพ์ ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยใช้ระบบดีเลย์แอคชันคะตะลิสต์โดยการเติมกรดซาลิไซลิกในสารผสมของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และพบว่า [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีและช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจลเพิ่มขึ้น

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต ....

ปีการศึกษา 2557 ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก ....

5572058123 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEYWORDS: Metal-Amine Complexes/ Rigid Polyurethane Foam/ Catalyst

PONWIT MANMUEAN: PREPARATION OF RIGID POLYURETHANE FOAMS CATALYZED BY METAL-AMINE COMPLEXES AND TERTIARY AMINES. ADVISOR: ASSOC. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D., 114 pp.

This work is interested in the development of catalyst in the preparation of rigid polyurethane foams. The mixture of metal-amine complexes and commercial tertiary amines were used as catalysts. Metal-amine complexes employed were $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2$(trien), $Zn(OAc)_2(en)_2$ and $Zn(OAc)_2$(trien). Commercial tertiary amines employed were N,N-dimethylcyclohexylamine (DMCHA) and triethylenediamine (TEDA). Rigid polyurethane foams were prepared from the reaction between polymeric 4,4′ methane diphenyl diisocyanate and polyether polyol. The mixture of catalysts employed were [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] and [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA]. The reaction times of polymerization to obtain rigid polyurethane foams were studied. The completeness of polymerization reaction was studied using ATR-IR spectroscopy by following isocyanate conversion. The experimental results showed that [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] showed the best catalytic activity. The synergistic effect of [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] was observed since [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] showed faster catalytic activity than a single catalyst, namely $Cu(OAc)_2(en)_2$ or DMCHA. However, the gel time of [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] was too short which caused problem in the foam molding step. This problem was solved by use of delayed action catalyst system by addition of salicylic acid into the mixture of [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]. It was found that [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] showed good catalytic activity with longer gel time.

Field of Study: Petrochemistry and Polymer Science	Student's Signature ....
Academic Year: 2014	Advisor's Signature ....

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.นวลพรรณ จันทรศิริ ที่ท่านได้ให้คำปรึกษา ความรู้และคำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำวิทยานิพนธ์นี้ ทำให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่วางไว้

ขอขอบคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรินทร ชวศิริ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดวงหทัย เพ็ญตระกูล และอาจารย์ ดร.ดวงฤทัย ศรีแดง ที่ยินดีสละเวลาในการตรวจทานแก้ไขและให้เกียรติเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณ บริษัท ฮันทส์แมน (ประเทศไทย) จำกัด สำหรับสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมโฟม ขอขอบคุณหลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้โอกาสผู้วิจัยได้ศึกษาและวิจัยวิทยานิพนธ์นี้ให้สำเร็จตามที่คาดหวังไว้

ขอขอบคุณ ดร.ปรีชา เทียมปัญญา ที่ให้ความช่วยเหลือในการพิสูจน์เอกลักษณ์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีนด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรเมตรี ขอขอบคุณกลุ่มวิจัยเคมีซูปราโมเลคิวลาร์

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณอาจารย์ทุกท่านที่ให้ความรู้และกำลังใจในการทำงาน ขอขอบคุณเพื่อนๆสาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์สำหรับแรงกายและแรงใจในงานวิจัยครั้งนี้ ที่สำคัญขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่ให้การสนับสนุนในทุกสิ่งและอยู่เคียงข้างกันเสมอมา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..ง
กิตติกรรมประกาศ.. ฉ
สารบัญ.. ช
สารบัญตาราง...ฎ
สารบัญรูปภาพ...ฑ
สารบัญแผนภาพ .... ถ
บทที่ 1 1
บทที่ 2 3
2.1 ปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction) 3
2.2 สารตั้งต้น (raw materials)... 4
2.2.1 ไอโซไซยาเนต (isocyanate) 4
2.2.1.1 โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) 4
2.2.1.2 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI).. 4
2.2.2 พอลิออล (polyol).. 5
2.2.2.1 พอลิอีเทอร์พอลิออล 6
2.2.2.2 พอลิเอสเทอร์พอลิออล.. 6
2.2.3 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)... 6
2.2.4 สารฟู (blowing agent)... 7
2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) 8
2.2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีน (amines catalyst)..10
2.2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบออกาโนเมทัลลิก (organometallic compounds catalyst)..11

หน้า

2.2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของโลหะและแอมีน (organometallic compounds and amines catalyst) 12
2.2.5.4 Delayed action catalyst 13
2.3 ปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน 13
2.3.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต 14
2.3.1.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออล 14
2.3.1.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ 14
2.3.1.3 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับแอมีน 15
2.3.2 ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนต 15
2.3.2.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูเรีย 15
2.3.2.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูรีเทน 16
2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดไตรเมอร์ 16
2.5 สมบัติเชิงกล 18
2.5.1 สมบัติการต้านทานแรงกด 18
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 20
บทที่ 3 24
3.1 สารเคมี 24
3.1.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 24
3.1.2 สารตั้งต้นสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 24
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์ 24
3.2.1 การสังเคราะห์ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 25
3.2.1.1 การสังเคราะห์ [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 25

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

หน้า

3.2.1.1.1 การสังเคราะห์ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA], [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] จากคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรต 26
3.2.1.2 การสังเคราะห์ [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 27
3.2.1.2.1 การสังเคราะห์ [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] จากซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรต 27
3.2.2 การสังเคราะห์ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ในเอทิลีนไกลคอล 29
3.3 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 30
3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 33
3.4.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปี 33
3.4.2 แมสสเปกโทรเมตรี (MS) 33
3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 33
3.5.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี 33
3.5.2 อุณหภูมิการเกิดโฟม 34
3.5.3 จลนพลศาสตร์การเกิดโฟม 34
3.5.4 ความหนาแน่น 34
3.5.5 การทดสอบความต้านทานแรงกด 34
บทที่ 4 35
4.1 การเตรียมสารผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (M = Cu และ Zn) 35
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] 36
4.2.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] 36

หน้า

4.2.2 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] 37

4.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] และ [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] 38

4.3.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] 38

4.3.2 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] 39

4.4 แมสสเปกโทรเมตรี (MS) ของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] 40

4.5 แมสสเปกโทรเมตรี (MS) ของ Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ 42

4.6 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 43

4.6.1 ผลอัตราส่วนการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน 43

4.6.1.1 ผลอัตราส่วนการผสมของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ต่อเวลาที่ใช้ใน 43

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 43

4.6.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน 45

4.6.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 45

4.6.4 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนที่แตกต่างกัน 51

4.6.5 เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับ [DBTDL + 3°amine] 53

4.6.6 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยเทอร์เทียรีแอมีนที่แตกต่างกัน 55

4.6.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน 57

4.6.8 ผลของปริมาณสารฟูต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน 58

4.6.9 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ถุงและแม่พิมพ์พลาสติก 60

4.6.10 ลักษณะการฟูของโฟม (Rise Profile) 64

4.6.11 อุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile) 67

หน้า

4.6.12 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 69
4.6.13 การปรับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) 73
4.6.14 ลักษณะการฟูตัวของโฟม (rise profile) 75
4.6.15 อุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile) 77
4.6.16 การทดสอบสมบัติความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 79
4.6.17 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้ 80
บทที่ 5 91
5.1 สรุปผลการวิจัย 91
5.2 ข้อเสนอแนะ 92
รายการอ้างอิง 93
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 114

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีนและใช้ในเชิงการค้า 9
ตารางที่ 2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง HDI และ DEG* [11]........ 22
ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 25
ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 27
ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล........ 28
ตารางที่ 3.4 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 29
ตารางที่ 3.5 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมล เท่ากับ 1:1:0.5, 1:1:0.25 และ 1:1:0.125 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 30
ตารางที่ 3.6 สูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100)....... 31
ตารางที่ 3.7 ส่วนประกอบของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งในแก้วกระดาษ 31
ตารางที่ 4.1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ........ 44
ตารางที่ 4.2 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย M(OAc)$_2$(amine) และ 3°amine ที่ NCO index = 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw........ 46
ตารางที่ 4.3 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 47
ตารางที่ 4.4 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 48
ตารางที่ 4.5 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA]........ 54
ตารางที่ 4.6 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 และปริมาณสารฟูเท่ากับ 3 และ 4 pbw ตามลำดับ........ 59

ตารางที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 และปริมาณสารฟูเท่ากับ 3 และ 4 pbw ตามลำดับ 60
ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย 3°amine, M(OAc)$_2$(amine) และ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO Index เท่ากับ 100 69
ตารางที่ 4.9 ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ 70
ตารางที่ 4.10 สูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนที่เหมาะสม 72
ตารางที่ 4.11 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆและสังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 74
ตารางที่ 4.12 ค่าความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] 79

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 2.1 โครงสร้างไอโซเมอร์ของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) [11] 4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ MDI isomers และ polymeric MDI [11] 5
รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิอีเทอร์พอลิออล 6
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคน [16] 7
รูปที่ 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าสำหรับการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน 9
รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนรูปของเซลล์เปิด [13] 18
รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนรูปของเซลล์ปิด [13] 19
รูปที่ 2.8 ตัวอย่าง compressive stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง [15] 19
รูปที่ 4.1 ยูวีสเปกตราของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] 37
รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตราของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] 38
รูปที่ 4.3 ยูวีสเปกตราของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] 39
รูปที่ 4.4 ยูวีสเปกตราของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] 40
รูปที่ 4.5 แมสสเปกตรัมของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] 41
รูปที่ 4.6 แมสสเปกตรัมของ Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ 42
รูปที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง โดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ 44
รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 49
รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 50
รูปที่ 4.10 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA และใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (ดัชนีไอโซไซยาเนต = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw) 52
รูปที่ 4.11 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA และใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (ดัชนีไอโซไซยาเนต = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw 56

รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 pbw 57

รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 58

รูปที่ 4.14 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนก่อน (before aging) และหลังทิ้งไว้ (after aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วันซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (b) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA], (d) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA], (e) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (f) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (g) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (h) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] 62

รูปที่ 4.15 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนที่ขึ้นรูปในแม่พิมพ์และเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (b) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]; (d) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA], (e) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (f) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (g) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (h) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] 63

รูปที่ 4.16 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) Cu(OAc)$_2$(en)$_2$; (c) Cu(OAc)$_2$(trien) ; (d) Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ และ (e) Zn(OAc)$_2$(trien) ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw 64

รูปที่ 4.17 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw 65

รูปที่ 4.18 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw 66

รูปที่ 4.19 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$; (c) $Cu(OAc)_2$(trien) ; (d) $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ (e) $Zn(OAc)_2$(trien) 67

รูปที่ 4.20 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (c) [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (d) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และ (e) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] 68

รูปที่ 4.21 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA; (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]; (c) [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]; (d) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (e) [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] 68

รูปที่ 4.22 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) DMCHA; (c) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (d) [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (e) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และ (f) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] 71

รูปที่ 4.23 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) TEDA ; (c) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]; (d) [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]; (e) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (f) [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] 71

รูปที่ 4.24 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 1:1; (c) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 0.75:0.25; (d) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 0.25:0.75 และ (e) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] mole ratio 1:1:0.25 72

รูปที่ 4.25 โครงสร้างของเกลือแอมีนที่เกิดขึ้น 73

รูปที่ 4.26 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่ NCO Index เท่ากับ 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 pbw 75

รูปที่ 4.27 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) DBTDL; (c) [DBTDL + DMCHA] และ (d) [DBTDL + TEDA] ที่ NCO Index เท่ากับ 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw 76

รูปที่ 4.28 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA และ (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] 77

รูปที่ 4.29 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) DBTDL; (c) [DBTDL + DMCHA] และ (d) [DBTDL + TEDA] 78

รูปที่ 4.30 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 81

รูปที่ 4.31 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 81

รูปที่ 4.32 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 82

รูปที่ 4.33 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 82

รูปที่ 4.34 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 83

รูปที่ 4.35 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 83

รูปที่ 4.36 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 84

รูปที่ 4.37 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw........ 84

รูปที่ 4.38 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw........ 85

รูปที่ 4.39 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw........ 85

รูปที่ 4.40 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw 86

รูปที่ 4.41 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw........ 86

รูปที่ 4.42 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (b) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (c) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (d) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 2 pbw 87

รูปที่ 4.43 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ (a) 1:1, (b) 0.25:0.75 และ (c) 0.75:0.25 88

รูปที่ 4.44 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ (a) 1:1:0.5, (b) 1:1:0.25 และ (c) 1:1:0.125 89

รูปที่ 4.45 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DBTDL; (b) [DBTDL + DMCHA] และ (c) [DBTDL + TEDA] 90

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

สารบัญแผนภาพ

แผนภาพที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Baker [12] 10
แผนภาพที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Farka [12] 11
แผนภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Tin (IV) [12] 12
แผนภาพที่ 2.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้สารประกอบออกาโนทินและเทอร์เทียรีแอมีนในการเตรียมพอลิยูรีเทน [12] 13
แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน 26
แผนภาพที่ 3.2 กระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง 32
แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน 38
แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเกิดสายโซ่ยูรีเทนโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 51
แผนภาพที่ 4.3 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน เมื่อใช้สารประกอบดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 54
แผนภาพที่ 4.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน เมื่อใช้เทอร์เทียรีแอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 55

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

รายชื่ออักษรย่อ

3°amine	tertiary amine
%	percentage
CCl_3F	trichloromonofluromethane
CFCs	chlorofluorocarbon
cm	centimeter
cm^{-1}	unit of wavenumber
^{o}C	degree Celsius (centrigrade)
DBTDL	dibutyltin dilaurate
DMCHA	dimethylcyclohexylamine
DMEA	dimethylethanolamine
en	ethylenediamine
g	gram
HCFCs	hydrochlorofluorocarbon
HFCs	hydroflurocarbon
kg	kilogram
KOH	potassium hydroxide
m^3	cubic meter
MDI	4,4'-methane diphenyl diisocyanate
mg	milligram

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

min	minute
mm	millimeter
N	newton unit
NCO	isocyanate
nm	nanometer
OAc	Acetate
OHV	hydroxyl value
pbw	part by weight
PMDI	polymeric 4,4'-methane diphenyl diisocyanate
RPUR	rigid polyurethane
sec	second
TDI	toluene diisocyanate
TEDA	triethylenediamine
trien	triethylenetetramine
VOC	volatile organic compound

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 1
บทนำ

พอลิยูรีเทน (polyurethane) เป็นวัสดุที่ใช้งานได้อย่างกว้างขวาง พอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้ตามระดับความแข็งตั้งแต่แบบยืดหยุ่นไปจนถึงแบบแข็ง และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น กาว ผลิตภัณฑ์คอมโพสิตไม้ สารเคลือบสี วัสดุยาแนวรอยต่อ และอิลาสโตเมอร์ เนื่องจากมีสมบัติที่สำคัญ คือ มีน้ำหนักเบา ความหนาแน่นสูง นำความร้อนได้ต่ำ และมีสมบัติเชิงกลที่ดี [1] นอกจากนี้โฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่นสามารถออกแบบให้มีรูปร่างที่หลายหลายและมีความคงทน [2]

โฟมพอลิยูรีเทน (polyurethane foam) เป็นโฟมที่สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย สามารถผลิตโฟมทั้งอ่อนนุ่ม โฟมยืดหยุ่น และโฟมชนิดแข็ง โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเป็นวัสดุที่มีสมบัติในการเป็นฉนวนความร้อนดีเยี่ยม มีน้ำหนักเบา ทนต่อน้ำมัน ปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว และมีสมบัติเชิงกลที่ดี ทำให้ปัจจุบันถูกนำมาใช้งานในด้านต่างๆมากมาย เช่น ใช้เป็นฉนวนกันความร้อนในอาคาร บ้านเรือน หรือใช้เป็นส่วนประกอบภายในอุปกรณ์ต่างๆ เช่น ตู้เย็น เครื่องทำความเย็น วัสดุมุงหลังคา เป็นต้น นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงความยาวของสายโซ่ จำนวนกิ่งหรือพันธะเชื่อมขวางจะเป็นตัวกำหนดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิยูรีเทน โดยโครงสร้างของเซลล์โฟมจะขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะใช้การผสมแบบขั้นตอนเดียวหรือสองขั้นตอน [3]

การผลิตโฟมพอลิยูรีเทนได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไดไอโซไซยาเนต (diisocyanate) หรือพอลิไอโซไซยาเนต (polyisocyanate) กับหมู่ไดไฮดรอกซิล (dihydroxyl) หรือพอลิไฮดรอกซิล (polyhydroxyl) ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งอื่นๆด้วย [4]

สารตั้งต้นที่มีจำนวนฟังก์ชันนัลลิตีสูงจะใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (rigid polyurethane foam, RPUR foam) ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีพันธะเชื่อมขวางและความแข็งแรงสูง โดยความหนาแน่นจะเป็นตัวกำหนดความแข็งแรงเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง นอกจากนี้ความหนาแน่นสามารถปรับเปลี่ยนได้ขึ้นกับปริมาณสารฟูที่มีอยู่ในระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกสิ่งสำคัญในการผลิตพอลิยูรีเทนซึ่งจะรักษาความสมดุลระหว่างปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) และปฏิกิริยาการฟู (blowing reaction) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับพอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้ 2 ประเภท คือ แอมีน (amines) และสารประกอบออกาโนเมทัลลิก (organometallic compounds) ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะเป็นตัวกำหนดความสมดุลและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟม ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเทอร์เทียรีแอมีน (tertiary amine) สามารถแบ่งออกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาการฟู (blowing catalysts) อาทิเช่น ไตรเอทิลีนไดแอ

มีน (triethylenediamine, TEDA), ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) และไดเมทิลเอทาโนลามีน (dimethylethanolamine, DMEA) สำหรับสารประกอบออกาโนเมทัลลิกที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาที่ดี อย่างไรก็ตามพบว่าสารประกอบออกาโนทิน (organotin compound) มีความเป็นพิษ [5]

วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน [$M(OAc)_2$(amine)] ผสมกับเทอร์เทียรีแอมีนที่ใช้ทางการค้า ในการสังเคราะห์ $M(OAc)_2$(amine) ใช้ปฏิกิริยาระหว่างโลหะแอซิเทตและแอมีน โดยโลหะแอซิเทตที่ใช้ คือ $Cu(OAc)_2$ และ $Zn(OAc)_2$ แอมีนที่ใช้ คือ เอทิลีนไดแอมีน (ethylenediamine, en) และไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine, trien) สำหรับเทอร์เทียรีแอมีนทางการค้าที่ผสมกับ $M(OAc)_2$(amine) คือ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (triethylenediamine, TEDA) ตัวแปรที่สนใจศึกษา คือ ชนิดและสัดส่วนของ $M(OAc)_2$(amine) และเทอร์เทียรีแอมีน ศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้

ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะแบ่งขั้นตอนออกเป็น 2 ส่วน ในส่วนแรกจะเป็นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน [$M(OAc)_2$(amine)] และเทอร์เทียรีแอมีน (3°amine) ซึ่งจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา 8 ชนิด คือ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล พิสูจน์เอกลักษณ์ [$Cu(OAc)_2$(amine) + 3°amine] โดยใช้ยูวี-วิซิเบิลสเปกโทรสโกปีและแมสสเปกโทรเมตรี

ในส่วนที่ 2 เป็นขั้นตอนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] ที่สังเคราะห์ได้ ศึกษาเวลาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน ความหนาแน่นและความทนทานต่อแรงกดอัด (compressive strength) จากนั้นจะนำข้อมูลมาเปรียบเทียบสมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้อ้างอิง คือ DMCHA

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเป็นโฟมที่มีสัดส่วนโครงสร้างแบบเซลล์ปิดสูงและมีคุณสมบัติที่สำคัญหลายประการ คือ สามารถเตรียมโฟมได้โดยไม่ใช้ความร้อนในการทำให้เกิดปฏิกิริยา โฟมพอลิยูรีเทนยังมีสมบัติยึดติดกับวัสดุได้หลากหลายชนิด เช่น โลหะ ไม้ เทอร์โมเซต เรซินและเส้นใย นอกจากนี้ความหนาแน่นของโฟมยังสามารถปรับเปลี่ยนได้ในช่วงกว้าง และมีความต้านทานต่อปิโตรเลียม น้ำมัน ตัวทำละลายไม่มีขั้วอื่นๆ ตลอดจนมีสมบัติในการเป็นฉนวนกันความร้อนที่ดีอีกด้วย [6]

โฟมพอลิยูรีเทนมีปริมาณการใช้สูงที่สุดในกลุ่มโฟมพอลิเมอร์ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย อาทิ ฉนวนกันความร้อน เครื่องกันกระแทก ทุ่นลอยน้ำ บรรจุภัณฑ์ที่ใช้ดูดซับพลังงาน ฯลฯ ด้วยคุณสมบัติของโฟมที่มีความหนาแน่นที่ต่ำจึงสามารถออกแบบให้เบา เพื่อมาประกอบกับชิ้นส่วนที่แข็งแรง เช่น ปีกเสริมที่ขนานไปกับลำตัวเครื่องบิน [7]

2.1 ปฏิกิริยาเคมี (chemical reaction)

พอลิยูรีเทนสามารถจำแนกได้ตามลักษณะทางกายภาพของโฟม ซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ใช้ เช่น โฟมชนิดยืดหยุ่น โฟมชนิดแข็ง ปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนเป็นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ไดไอโซไซยาเนตหรือพอลิไอโซไซยาเนต กับหมู่ไดไฮดรอกซิลหรือพอลิไฮดรอกซิล ซึ่งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งอื่นๆด้วย เช่น สารลดแรงตึงผิว สารฟู โดยตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาใช้เพื่อปรับความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและควบคุมสมบัติของโฟม นอกจากนี้จำนวนฟังก์ชันนัลลิตีและองค์ประกอบของสารตั้งต้นยังส่งผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา

โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นที่มีฟังก์ชันนัลลิตีสูงๆ ส่งผลให้เกิดพันธะเชื่อมขวางและความแข็งแรงที่สูง ความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนจะเป็นตัวกำหนดสมบัติเชิงกลของโฟม และสามารถปรับเปลี่ยนได้ด้วยปริมาณของสารฟูหรือน้ำที่เพิ่มมากขึ้นในระบบ [6]

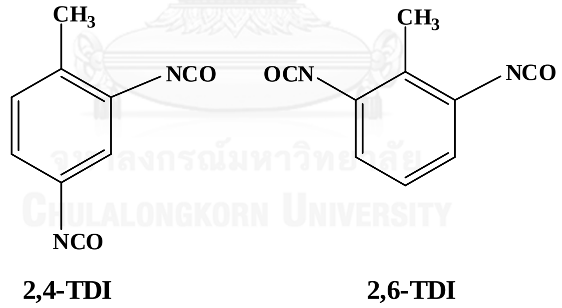
2.2 สารตั้งต้น (raw materials)

2.2.1 ไอโซไซยาเนต (isocyanate)

ไอโซไซยาเนตเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน โดยแอโรมาติกไดไอโซไซยาเนตที่มีความสำคัญมากที่สุด คือ โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) และ 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI) [8] ซึ่งแต่ละโมเลกุลจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน เช่น รูปร่างโมเลกุล จำนวนหมู่ไอโซไซยาเนตต่อโมเลกุล (functionality) สี และความว่องไวของโมเลกุล

2.2.1.1 โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI)

โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) (รูปที่ 2.1) สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างก๊าซฟอสจีน (phosgene) กับไดอะมิโนโทลูอีน (diaminotoluene) จากกระบวนการรีดักชันของไนโตรโทลูอีน ซึ่งจะได้สารผสมระหว่าง 2,4- และ 2,6-ไอโซเมอร์และมีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 80:20 หรือ 65:35 [9] โทลูอีนไดไอโซไซยาเนตอาจส่งผลให้เกิดการระคายเคืองต่อเนื้อเยื่อตา ระบบกระเพาะอาหารและลำไส้ เมื่อสูดดมเข้าไป นอกจากนี้หากสัมผัสผิวหนังโดยตรงจะก่อให้เกิดการอักเสบอีกด้วย [10] ปัจจุบัน 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนตถูกนำมาใช้แทนโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต เนื่องจากปล่อยไอระเหย (volatile) ที่ต่ำกว่าโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต



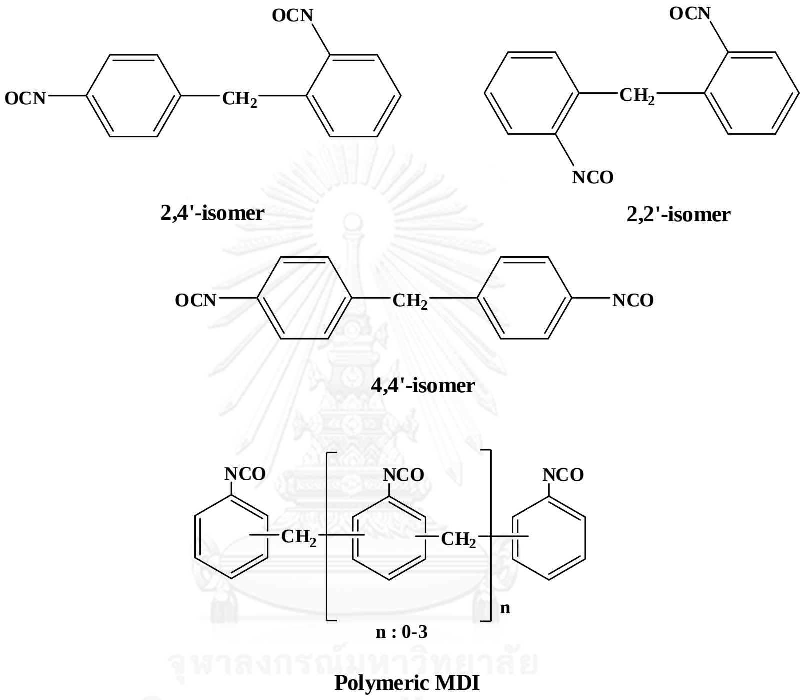
รูปที่ 2.1 โครงสร้างไอโซเมอร์ของโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (TDI) [11]

2.2.1.2 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI)

4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (MDI) มีลักษณะเป็นผลึกของแข็งไม่มีสีที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งยากต่อการใช้งานจึงได้มีการปรับเปลี่ยน MDI มาเป็นพอลิเมอริกเอ็มดีไอ (polymeric MDI, PMDI) และสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง MDI กับอะลิฟาติกไดออล (aliphatic diol) [12]

Polymeric MDI (PMDI) (รูปที่ 2.2) จะมีจำนวนฟังก์ชันนัลลิตีมากกว่า 2 มีความหนืดต่ำ ลักษณะเป็นสีน้ำตาลดำ และเป็นพอลิไอโซไซยาเนตที่มีความสำคัญมากที่สุดในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ส่วน 2,4'–MDI นิยมนำไปใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น

ในกระบวนการผลิตไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้ส่วนใหญ่จะเป็นของผสมระหว่าง 2,4-TDI และ 2,6-TDI หรืออาจใช้ของผสมไอโซเมอร์ระหว่าง TDI และ MDI บริสุทธิ์ ด้วยเหตุผลนี้ไอโซไซยาเนตจึงถูกนำไปใช้งานได้หลากหลายในการเตรียมพอลิยูรีเทน [13]



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

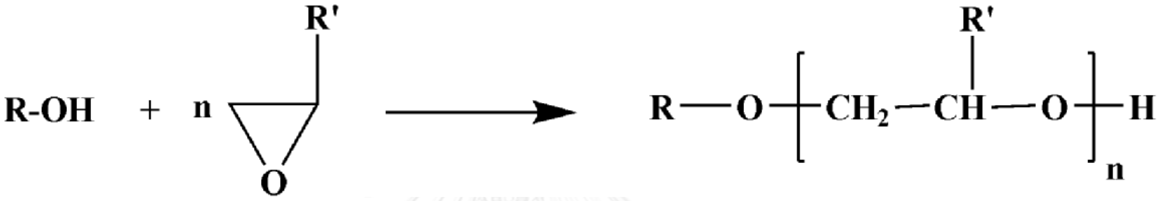
รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ MDI isomers และ polymeric MDI [11]

2.2.2 พอลิออล (polyol)

พอลิออลที่นิยมใช้สำหรับทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต เพื่อเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน โดยทั่วไปมี 2 ชนิด คือ พอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyols) และพอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyols) โดยค่าที่ใช้วัดความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตต่อหน่วยน้ำหนักของพอลิออล เรียกว่า ค่าไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกซิลนัมเบอร์ มีหน่วยเป็น mgKOH/g พอลิออลมีความเป็นพิษต่ำกว่าไอโซไซยาเนต ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งส่วนใหญ่จะใช้พอลิเอสเทอร์พอลิออล เนื่องจากจะทำให้ได้โฟมที่มีสมบัติเชิงกลดีกว่าแต่จะไม่ทนต่อการไฮโดรไลซิส ในขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออลจะทนต่อการไฮโดรไลซิสแต่จะว่องไวต่อการเกิดออกซิเดชัน [14]

2.2.2.1 พอลิอีเทอร์พอลิออล

พอลิอีเทอร์พอลิออลเป็นสารตั้งต้นสำคัญในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน [15] ความยาวของสายโซ่พอลิอีเทอร์พอลิออลจะสามารถปรับเปลี่ยนได้ในช่วงกว้างซึ่งขึ้นกับจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลต่อโมเลกุล (อยู่ในช่วง 2-8) สำหรับการผลิตพอลิอีเทอร์พอลิออลจะใช้ปฏิกิริยาอัลคาไลน์-คะตาไลซ์พอลิเมอไรเซชัน (alkali-catalyzed polymerization) ระหว่างอัลคิลลีนออกไซด์ (alkylene oxide) เช่น โพรพิลีนออกไซด์ หรือเอทิลีน-โพรพิลีนออกไซด์โคพอลิเมอร์กับตัวริเริ่ม (initiator) เช่น พอลิฟังก์ชันนอลแอลกอฮอล์ เพื่อเกิดเป็นสายโซ่ของพอลิอีเทอร์พอลิออล (รูปที่ 2.3)



รูปที่ 2.3 การสังเคราะห์พอลิอีเทอร์พอลิออล

2.2.2.2 พอลิเอสเทอร์พอลิออล

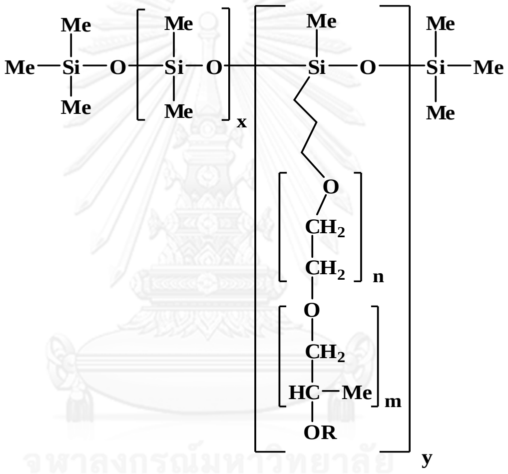
พอลิเอสเทอร์พอลิออลที่เตรียมพอลิยูรีเทนจะมีทั้งชนิดแอโรมาติกและอะลิฟาติกพอลิเอสเทอร์ พอลิเอสเทอร์พอลิออลสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation reaction) ระหว่างไดคาร์บอกซิลิกแอซิด (di-carboxylic acid) กับไกลคอล (glycol) พอลิเอสเทอร์พอลิออลว่องไวต่อการไฮโดรไลซิส ทนต่อการเกิดโฟโตออกซิเดชัน (photo-oxidation) แต่ราคาแพงและมีความหนืดที่สูงกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล ทำให้ยากต่อการนำไปใช้ อย่างไรก็ตามพอลิเอสเทอร์พอลิออลจะนิยมใช้ทำโฟมที่มีความแข็งแรงมากกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล

เมื่อเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียระหว่างพอลิอีเทอร์พอลิออลและพอลิเอสเทอร์พอลิออลพบว่า พอลิอีเทอร์พอลิออลจะมีจำนวนฟังก์ชันนัลลิตีของพอลิออลอยู่ในช่วง 2-8 และกรัมสมมูลซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนได้ พอลิเอสเทอร์พอลิออลจะมีความหนืดและราคาสูงกว่า

2.2.3 สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคนนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมโฟมพอลิยูรีเทน สารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคนจะมีอิทธิพลต่อการเกิดโฟม เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวสามารถที่จะควบคุมฟองก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และขนาดของเซลล์โฟมระหว่างเกิดนิวคลีเอชัน โดยทำให้เกิด

เสถียรภาพของฟองก๊าซ [16] สารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคนสามารถจำแนกได้ 2 ชนิด ซึ่งแต่ละชนิดจะขึ้นกับพันธะระหว่างไซลอกเซนและพอลิอีเทอร์ ถ้าพันธะระหว่างซิลิโคนอะตอมบนสายโซ่หลักและคาร์บอนอะตอมของพอลิอีเทอร์ คือ Si-C จะเรียก สารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบนอนไฮโดรไลซ์ (non hydrolyze) แต่ถ้าพันธะเป็นออกซิเจนอะตอมและซิลิโคนอะตอมบนพอลิอีเทอร์ คือ Si-O-C จะเรียก สารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์แบบไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) ซึ่งจะว่องไวในการทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบส ในการผลิตสารลดแรงตึงผิวทางการค้าส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของนอนไฮโดรไลซ์ [17] โครงสร้างโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวที่เป็นโคพอลิเมอร์จะแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของสารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคน [16]

2.2.4 สารฟู (blowing agent)

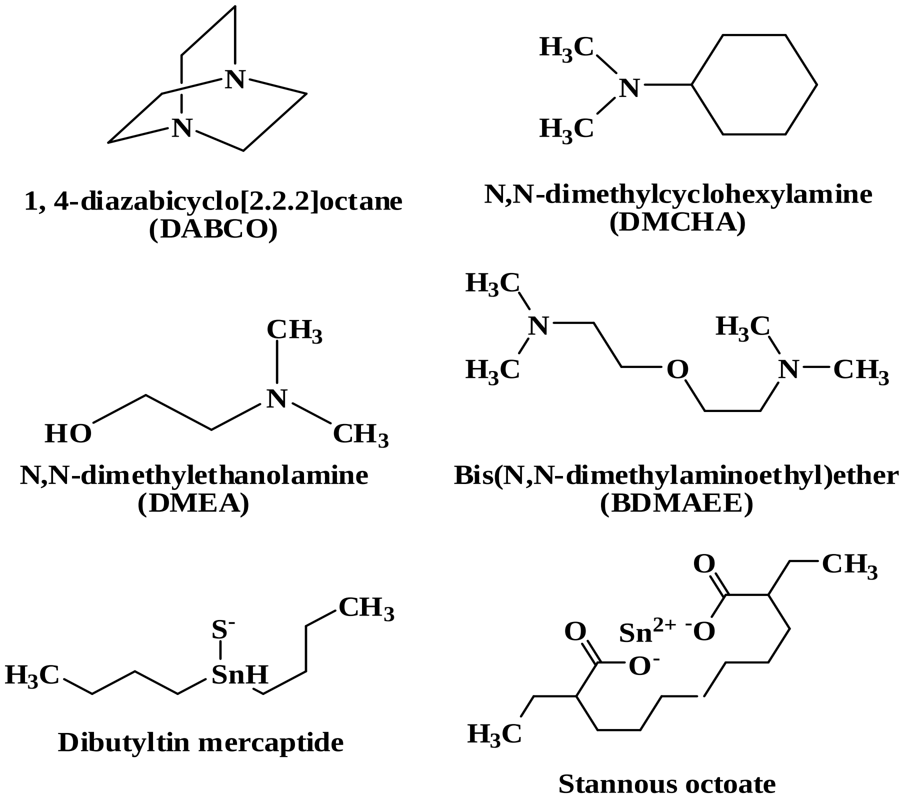
การเกิดฟองก๊าซเป็นกระบวนการที่สำคัญในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ในการเกิดโฟมจะมีการใช้สารฟูผสมลงไปด้วย คือ สารฟูชนิดเคมี เช่น น้ำ หรือสารฟูชนิดกายภาพ เช่น คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFCs) ซึ่งปริมาณสารฟูที่ใช้จะส่งผลต่อสมบัติเชิงกล เช่น ความหนาแน่น ความต้านทานต่อแรงกด

ในกระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและยืดหยุ่น สารฟูชนิดเคมีที่นิยมใช้ คือ น้ำ โดยน้ำจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้เป็นยูเรียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาซึ่งเรียกว่าปฏิกิริยาการฟู [18]

สำหรับสารฟูชนิดกายภาพต้องมีคุณสมบัติที่สำคัญ คือ เป็นของเหลวเฉื่อยที่มีจุดเดือดต่ำ ซึ่งจะระเหยกลายเป็นไอได้โดยอาศัยความร้อนจากกระบวนการการเกิดโฟม คลอโรฟลูออโรคาร์บอนเป็นสารฟูชนิดกายภาพที่นิยมใช้ในกระบวนการเตรียมโฟม นอกจากนี้ยังพบว่าในอุตสาหกรรมโฟมแบบแข็งและยืดหยุ่นจะใช้ไตรคลอโรโมโนฟลูโรมีเทน (CCl_3F) เป็นสารฟูอีกด้วย สำหรับข้อดีของสารฟูชนิดกายภาพ คือ ไม่ติดไฟ ไม่เป็นพิษ มีความเข้ากันได้กับสารตั้งต้นในการเตรียมโฟมที่ดี มีน้ำหนักโมเลกุลและจุดเดือดต่ำ ในปัจจุบันพบว่าคลอโรฟลูออโรคาร์บอนและไฮโดรคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (HCFCs) จะเข้าไปทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศและก่อให้เกิดปรากฏการณ์ภาวะเรือนกระจก จึงได้เปลี่ยนมาใช้สารฟูที่ไม่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น ไฮโดรฟลูโรคาร์บอน (HFCs) ซึ่งสารประกอบชนิดนี้จะไม่ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน [19] จากเหตุผลข้างต้น งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้สารฟูชนิดเคมี

2.2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถรักษาสมดุลของปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออลและปฏิกิริยาระหว่างสารฟูกับไอโซไซยาเนต ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถควบคุมสมบัติของโฟม รักษาสมดุลและประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาของพอลิยูรีเทน สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ แอมีน และสารประกอบออกาโนเมทัลลิก โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีน เช่น ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน ไตรเอทิลีนไดแอมีน และไดเมทิลเอทานอลามีน ซึ่งความเกะกะ ความเป็นเบสของไนโตรเจนอะตอมในหมู่อะมิโนจะส่งผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ สำหรับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีนพิจารณาได้จากความเป็นพิษ การละลาย กลิ่น ฯลฯ ความสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดเจลและการฟูขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และเป็นตัวกำหนดสัณฐานวิทยา สมบัติของโฟม นอกจากนี้การเตรียมโฟมที่มีลักษณะเป็นเซลล์ปิดจะขึ้นกับสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดโฟมที่เหมาะสมอีกด้วย รูปที่ 2.5 และตารางที่ 2.1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าสำหรับการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน



รูปที่ 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าสำหรับการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

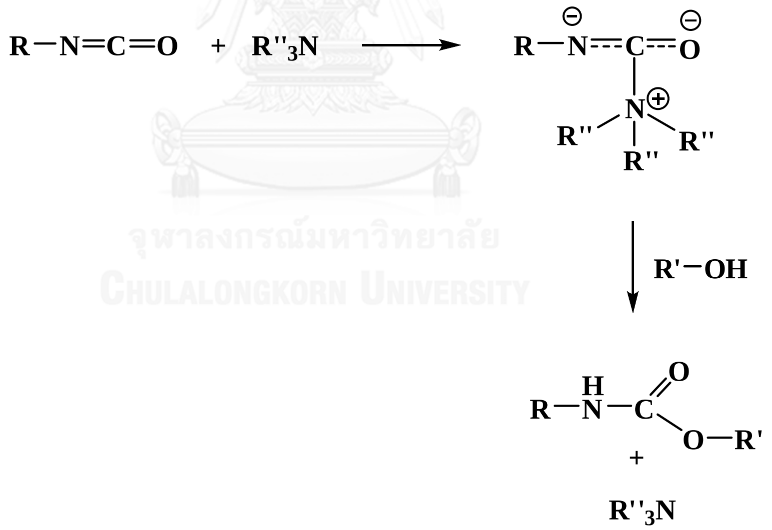
ตารางที่ 2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีนและใช้ในเชิงการค้า

ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมีน	**สมบัติ**
Triethylenediamine (TEDA)	ของแข็ง สามารถละลายในน้ำ ไกลคอลและพอลิอีเทอร์ นิยมใช้ในโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น
N,N-Dimethylcyclohexylamine (DMCHA)	ของเหลว มีกลิ่นเหม็นรุนแรง นิยมใช้ในโฟมแบบแข็งและกึ่งแข็ง
N,N-Dimethylcetylamine	ของเหลว ไม่มีกลิ่น นิยมใช้ในโฟมแบบยืดหยุ่น กึ่งแข็ง และพรีพอลิเมอร์

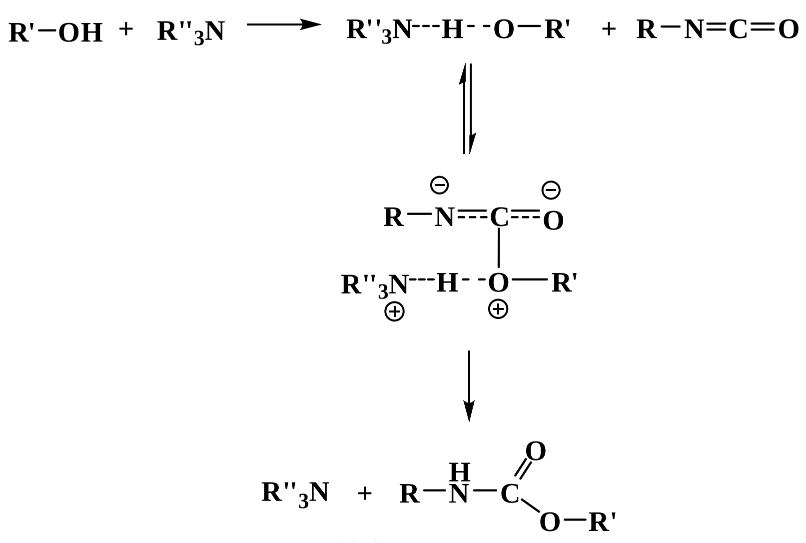
2.2.5.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีน (amines catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอมีนมีหลายชนิด เทอร์เทียรีแอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มแอมีนที่นิยมใช้ เทอร์เทียรีแอมีนที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามี 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจล เช่น เตตระเมทิลบิวเทนไดแอมีน (TMBDA) และตัวเร่งปฏิกิริยาการฟู เช่น บิส-(2-ไดเมทิลอะมิโนเอทิล) อีเทอร์ (bis-(2-dimethylaminoethyl) ether) เอ็น-เอทิลมอร์โฟลีน (*N*-ethylmorpholine)

เทอร์เทียรีแอมีนสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้มีกลไกที่เป็นไปได้ 2 แบบ คือ กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Baker แสดงในแผนภาพที่ 2.1 เริ่มจากไนโตรเจนของแอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวไปโคออร์ดิเนตกับคาร์บอนิลคาร์บอนของหมู่ไอโซไซยาเนต ก่อให้เกิดสารมัธยันตร์ หลังจากนั้นสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นจะเข้าชนกับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวจากหมู่ไฮดรอกซิล เพื่อสร้างสายโซ่ยูรีเทนขึ้น สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Farka แสดงในแผนภาพที่ 2.2 เริ่มจากไนโตรเจนอะตอมของแอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวไปดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออล ก่อให้เกิดสารมัธยันตร์ หลังจากนั้นสารมัธยันตร์ที่เกิดขึ้นจะเข้าชนหมู่ไอโซไซยาเนต เพื่อสร้างสายโซ่ยูรีเทน [12]



แผนภาพที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Baker [5]

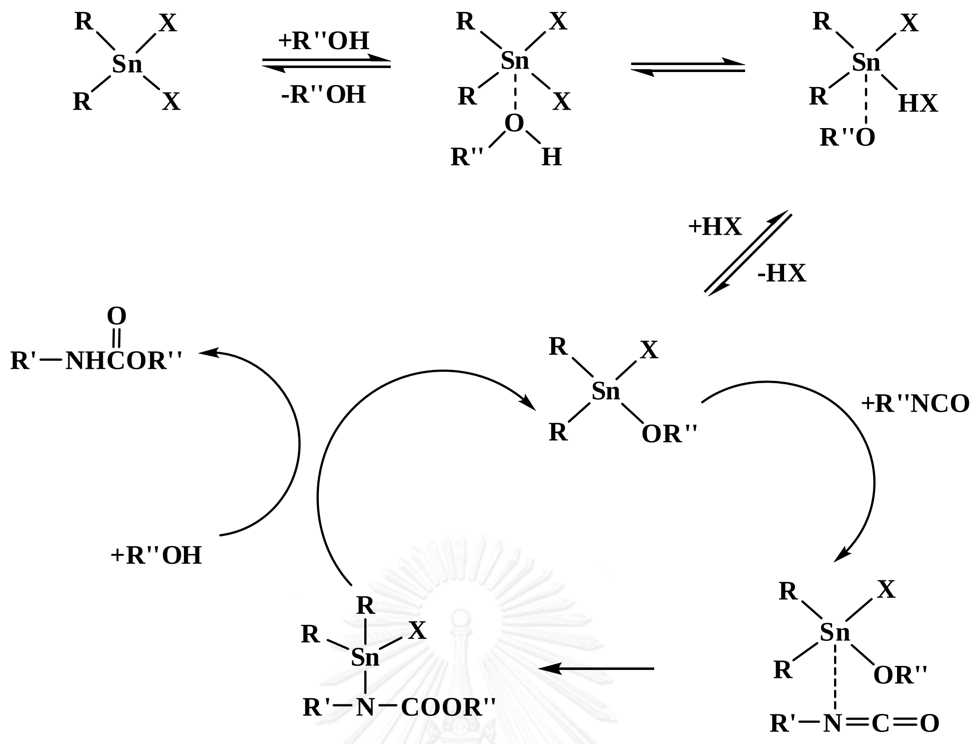


แผนภาพที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ Farka [5]

2.2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบออกาโนเมทัลลิก (organometallic compounds catalyst)

สารประกอบออกาโนเมทัลลิกสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ ไดบิวทิลทินไดลอเรทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั่วไปสำหรับผลิตภัณฑ์กาวและวัสดุยาแนวรอยต่อ ไดออกทิลทินเมอร์แคปไทด์ใช้ในผลิตภัณฑ์จำพวกอิลาสโตเมอร์ และไดบิวทิลทินออกไซด์ใช้ในผลิตภัณฑ์สีและสารเคลือบสี อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบดีบุกเหล่านี้พบว่า มีความเป็นพิษและก่อให้เกิดของเสียอันตราย จึงมีแนวความคิดที่จะหาสารประกอบอื่นมาใช้แทน

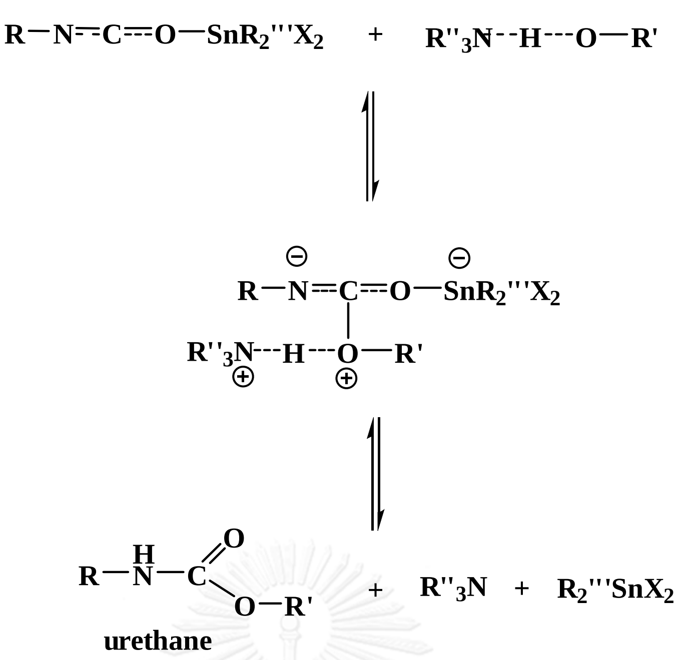
สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้สารประกอบของดีบุก ไดอัลคิลทินไดอัลคิลไทโอเลท และไดอัลคิลทินไดคาร์บอเนตแสดงดังแผนภาพที่ 2.3 โดยปฏิกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบดีบุกกับพอลิออลจะก่อให้เกิดทินอัลคอกไซด์ หลังจากนั้นทินอัลคอกไซด์จะโคออร์ดิเนตกับไอโซไซยาเนตได้เอ็น-สแตนนิลยูรีเทน ซึ่งเมื่อถูกแอลกอฮอไลซิสจะก่อให้เกิดพันธะยูรีเทนขึ้น และได้ทินอัลคอกไซด์ออกมาดังเดิม [12]



แผนภาพที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยา Tin (IV) [5]

2.2.5.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบของโลหะและแอมีน (organometallic compounds and amines catalyst)

การเสริมกันในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทนสามารถใช้เทอร์เทียรีแอมีนและสารประกอบออกาโนทินร่วมกันได้ โดยแผนภาพที่ 2.4 แสดงสารประกอบออกาโนทินและเทอร์เทียรีแอมีนซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกันในการเตรียมพอลิยูรีเทน โดยแอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากไนโตรเจนมาดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้ออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลขาดอิเล็กตรอน ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลมีความว่องไวและเข้าชนกับหมู่ไอโซไซยาเนตได้ง่ายและเร็วขึ้น ในส่วนของสารประกอบออกาโนทินจะโคออร์ดิเนตกับออกซิเจนอะตอมของหมู่ไอโซไซยาเนต และทำให้หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ไอโซไซยาเนตอยู่ใกล้กันหรือเพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยานั่นเอง



แผนภาพที่ 2.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาเมื่อใช้สารประกอบออกาโนทินและเทอร์เทียรีแอมีนในการเตรียมพอลิยูรีเทน [5]

2.2.5.4 Delayed action catalyst

Delayed action catalysts สามารถใช้ควบคุมความว่องไวของปฏิกิริยาการเกิดโฟมในขณะขึ้นรูปในแม่พิมพ์ delayed action catalysts บางครั้งเรียกว่า blocked amines สำหรับ delay action catalyst จะประกอบด้วยแอมีนและกรดคาร์บอกซิลิก (carboxylic acid) ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น กรดซาลิไซลิก (salicylic acid) และเมื่อแอมีนทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิก จะได้เกลือและแอมีนที่มากเกินพอ

2.3 ปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

การเตรียมโฟมจะใช้พอลิออลและไอโซไซยาเนตเป็นองค์ประกอบหลัก พอลิไอโซไซยาเนตจะเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไอโซไซยาเนตเท่ากับ 2 หรือมากกว่าและพอลิออลจะเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลเท่ากับ 2 หรือมากกว่า นอกจากนี้ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารเติมแต่งอื่นๆ ปฏิกิริยาที่สำคัญที่สุดในการเตรียมพอลิยูรีเทน คือ ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยาเนตหรือปฏิกิริยาการเกิดเจล ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและผันกลับได้

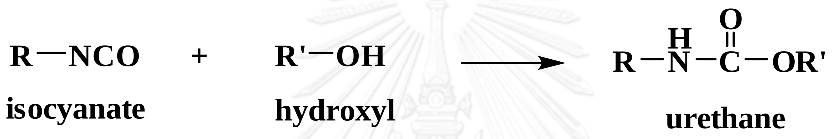
ปฏิกิริยาพื้นฐานในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนมี 3 ส่วนดังนี้

1. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต
2. ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนต
3. ปฏิกิริยาการเกิดไดเมอร์และไตรเมอร์ของไอโซไซยาเนต

2.3.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยาเนต

2.3.1.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับพอลิออล

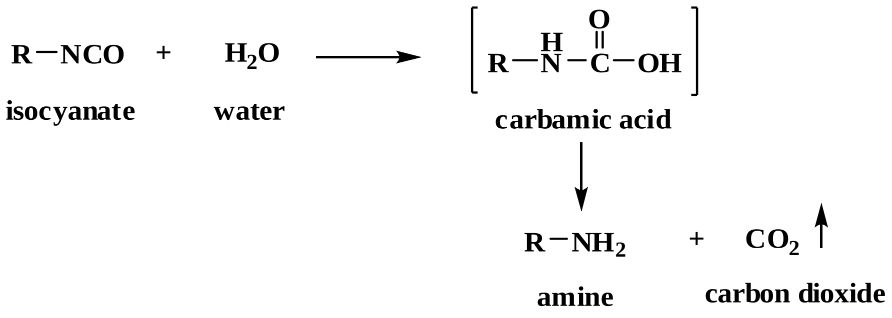
ปฏิกิริยาของหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิลเป็นปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักในการเกิดพอลิยูรีเทน



ปฏิกิริยาด้านบน เรียกว่า ปฏิกิริยาการเกิดเจล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ การใช้มอนอเมอร์แทนพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆจะทำให้ความร้อนที่คายออกมาน้อยลง นอกจากนี้การใช้ไอโซไซยาเนตพรีพอลิเมอร์แทนไอโซไซยาเนตทั่วไปจะทำให้ความว่องไวของปฏิกิริยาลดลง สำหรับอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นกับโครงสร้างของไอโซไซยาเนต พอลิออลและตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.1.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ

ปฏิกิริยาด้านล่างนี้ เรียกว่า ปฏิกิริยาการฟู โดยน้ำสามารถทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต ก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และจะเห็นได้ว่ากรดคาร์บามิกที่ได้เป็นสารมัธยันตร์ที่ไม่เสถียรจะแตกตัวให้แอมีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น เป็นผลให้พอลิยูรีเทนเกิดเป็นโฟม



2.3.1.3 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับแอมีน

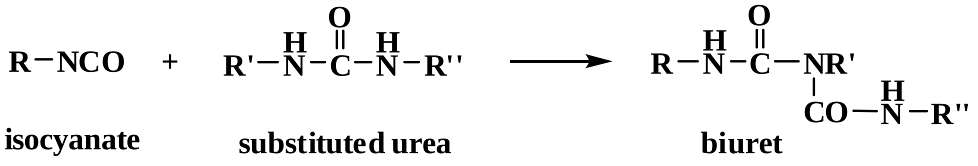
ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับแอมีนจะได้สายโซ่ยูเรีย ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับแอมีนจะเร็วกว่าปฏิกิริยาการเกิดเจล ประมาณ 100-1000 เท่า ดังนั้นแอมีนจึงนิยมใช้เป็นเชนเอกซ์เทนเดอร์ (chain extender) หรือสารเชื่อมขวาง (crosslink agent) ในการผลิตพอลิยูรีเทน

2.3.2 ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนต

ไอโซไซยาเนตสามารถทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวของยูรีเทนและยูเรียได้ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม และก่อให้เกิดสายโซ่ไบยูเรต (biuret linkage) และสายโซ่อัลโลฟาเนต (allophanate linkage) ขึ้นตามลำดับ ปฏิกิริยาทั้งสองนี้เป็นปฏิกิริยาการเชื่อมขวางโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูเรียจะเร็วกว่าและเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเมื่อเทียบกับยูรีเทน ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยาเนตจะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของโฟมซึ่งขึ้นกับความเกะกะของสารตั้งต้นและปฏิกิริยาการเชื่อมขวาง

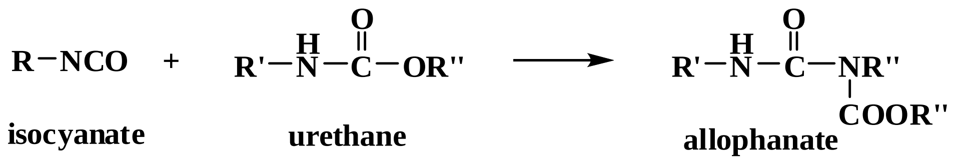
2.3.2.1 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูเรีย

ปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนตกับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวในยูเรียที่ถูกแทนที่ก่อให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งของไบยูเรต



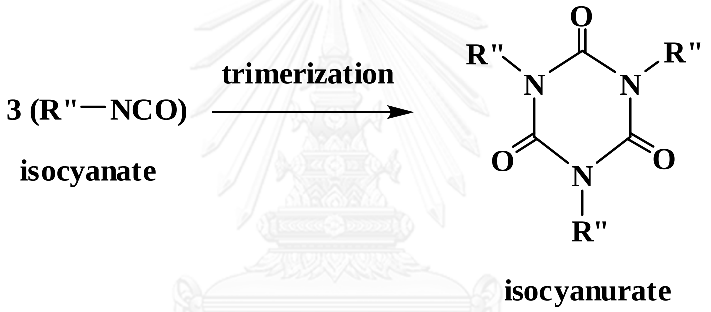
2.3.2.2 ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับยูรีเทน

ปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนตกับไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวของสายโซ่ยูรีเทน ก่อให้เกิดโครงสร้างแบบกิ่งของอัลโลฟาเนต



2.3.3 ปฏิกิริยาการเกิดไตรเมอร์

ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยาระหว่างกันได้เองเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะเกิดเป็นไตรเมอร์หรือไอโซไซยานูเรต



2.4 สูตรที่ใช้เตรียมโฟม (foam formulation) [7,13]

ปริมาณไอโซไซยาเนตที่ทำปฏิกิริยากับพอลิออลและองค์ประกอบอื่นๆสามารถคำนวณโดยใช้ปริมาณสารสัมพันธ์ โดยปริมาณไอโซไซยาเนตที่ใช้จากทฤษฎีสามารถปรับเปลี่ยนได้และขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ที่ต้องการ การปรับปริมาณไอโซไซยาเนตที่ใช้จะส่งผลต่อค่าดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index, NCO index)

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

ค่าไอโซไซยาเนต (หรือปริมาณไอโซไซยาเนต) คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของหมู่ไอโซไซยาเนตที่ว่องไว :

$$\text{Isocyanate value} = \text{\% NCO group} = \frac{42 \text{ x functionality}}{\text{molar mass}} \text{ x } 100$$

$$= \frac{4200}{\text{equivalent weight}}$$

ค่าไฮดรอกซิล (ไฮดรอกซิลนัมเบอร์ ; OHV)

ค่าไฮดรอกซิล (OHV) คือ ค่าที่ใช้วัดความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตต่อหน่วยน้ำหนักของพอลิออล ซึ่งมีหน่วยเป็น mg KOH/g

$$\text{Hydroxyl value} = \frac{56.1 \text{ x functionality}}{\text{molar mass}} \text{ x } 1000$$

$$= \frac{56.1}{\text{equivalent weight}} \text{ x } 1000$$

ปริมาณน้ำ ; น้ำ 1 โมเลกุลสามารถทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้ 2 หมู่ ดังนั้นกรัมสมมูล (equivalent weight) ของน้ำ คือ :

$$\text{Equivalent weight} = \frac{\text{molar mass}}{\text{functionality}} = \frac{18}{2}$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต (α), ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t ต่อ พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น ซึ่งแสดงดังสมการ:

$$\text{Isocyanate conversion (\%)} = \left[1 - \frac{NCO^{f}}{NCO^{i}}\right] \text{ x } 100$$

เมื่อ;

NCO^{f} = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t
(final isocyanate)

NCO^{i} = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น
(initial isocyanate)

2.5 สมบัติเชิงกล

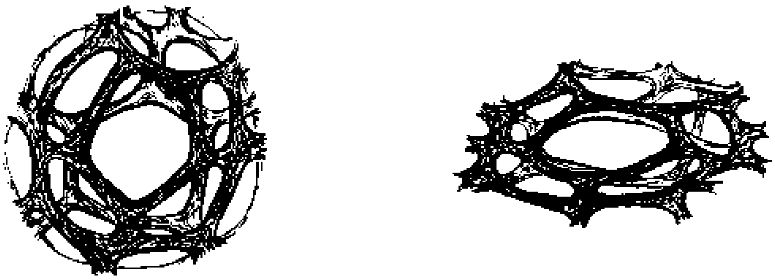
2.5.1 สมบัติการต้านทานแรงกด

สมบัติการต้านทานแรงกดแสดงถึงพฤติกรรมวิสโคอิลาสติก (viscoelastic behavior) ของวัสดุเมื่อรับแรงในการกดอัด โดยการให้แรงอย่างช้าๆ สามารถพิจารณาได้จากความเค้นสูงสุดที่วัสดุจะสามารถคงรูปอยู่ได้

สมบัติความต้านทานแรงกดเป็นสมบัติที่มีความสำคัญมากที่สุดสำหรับโฟมพอลิเมอร์ ปริมาณของพลังงานที่โฟมดูดซับและลักษณะการเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโฟมจะขึ้นกับความหนาแน่น ชนิดของพอลิเมอร์และลักษณะของเซลล์โฟม

โฟมเซลล์เปิดเมื่อรับการโค้งงอหรือกดอัดจะเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ ผนังเซลล์จะถูกบีบเมื่อได้รับแรงกดอัด ทำให้อากาศเกิดการแพร่ออกมาจากโฟมได้ยากขึ้น อากาศที่ติดค้างก็ไปขัดขวางการเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโฟมที่ขั้นตอนสุดท้ายของการกดอัด โดยกลไกการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโฟมเซลล์เปิดสามารถแสดงดังรูปที่ 2.6 แต่เมื่อโฟมมีโครงสร้างแบบเซลล์ปิดที่ไม่มีการไหลของอากาศเกิดขึ้น การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของเซลล์โฟมจะขึ้นกับปริมาณการกดอัดของก๊าซในเซลล์ การเกิดการโค้งงอและการเสียรูปของผนังเซลล์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผันกลับได้ การยืดออกของผนังเซลล์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ผันกลับไม่ได้ โดยแรงกดอัดที่รุนแรงอาจทำให้เซลล์เกิดการเสียรูปได้ โดยกลไกการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโฟมเซลล์ปิดแสดงดังรูปที่ 2.7

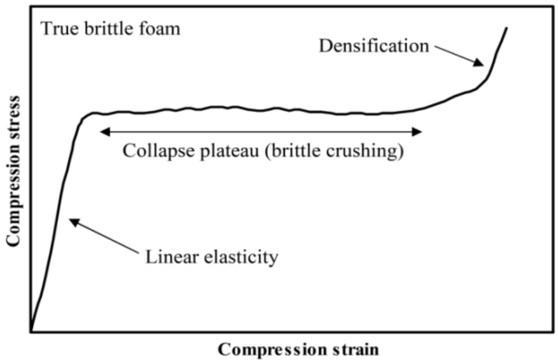
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



รูปที่ 2.6 การเปลี่ยนรูปของเซลล์เปิด [13]

รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนรูปของเซลล์ปิด [13]

โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่มีลักษณะเป็นเซลล์ปิด พอลิเมอร์จะมีค่า yielding ที่ต่ำ ทำให้การเปลี่ยนแปลงรูปร่างเชิงกล (mechanical deformation) ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะขึ้นกับปริมาณของการกดอัดของก๊าซและความแข็งแรงของพอลิเมอร์ หากโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งได้รับแรงกดอัดที่รุนแรง เซลล์จะเกิดการเสียรูปตั้งแต่ขั้นตอนการดูดซับพลังงาน โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเกิดขึ้นหรือเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น พลังงานที่โฟมดูดซับไปใช้ในการเปลี่ยนรูปนั้นสามารถแสดงได้ในรูปของ compression stress-strain curve ตามรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ตัวอย่าง compressive stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง [15]

สำหรับ compressive stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งแสดงดังรูปที่ 2.8 จะเห็นว่า ในช่วงแรกกราฟยังคงแสดงพฤติกรรม linear elasticity ของพอลิเมอร์อยู่ จากนั้นเส้นกราฟจะมีลักษณะที่ไม่คงที่ซึ่งแสดงลักษณะการแตกแบบเปราะซึ่งเกิดจากการแตกออกของผนังเซลล์ เมื่อเซลล์เกิดการแตกออกจนกระทั่งโฟมเกิดการยุบตัวจะทำให้ความหนาแน่นของโฟมเพิ่มมากขึ้น โฟมพอลิเมอร์จึงมีสมบัติเป็นของแข็งเพิ่มมากขึ้น

โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะสามารถรายงานค่าความแข็งแรงในการต้านทานแรงกดได้ที่การเกิด deformation ต่ำๆ (5-10%) เท่านั้น ค่ามอดูลัสในการต้านทานแรงกดจะคำนวณจากการ

extrapolate เส้นกราฟไปที่ 0% deformation โดยปัจจัยที่มีผลต่อค่าความแข็งแรงในการต้านทานแรงกดและค่ามอดูลัสในการต้านทานแรงกด ได้แก่ องค์ประกอบของพอลิเมอร์ ความหนาแน่น โครงสร้างของเซลล์และองค์ประกอบของก๊าซ เป็นต้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี ค.ศ.1998 Tarasov และคณะ [20] นำสารประกอบดีบุกมาผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน คือ ผสม tin tributylacetate เข้ากับ triethylenediamine และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดหมู่ยูรีเทนจากปฏิกิริยาระหว่าง *m*-Cl-phenylisocyanate กับ *n*-butanol โดยตั้งสมมติฐานเพื่ออธิบายแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (kinetic model) สำหรับการเกิดยูรีเทน และกำหนดตัวแปรที่เกิดขึ้นระหว่าง *n*-butanol (A) และ *m*-Cl-phenyl isocyanate (B) ซึ่งใช้ tin tributylacetate (Q) และ triethylenediamine (P) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การจำลองสถานการณ์ด้วยคอมพิวเตอร์ เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองจะอาศัยค่าคงที่สมดุล (equilibrium constants) ของการแตกตัวของหมู่ไฮดรอกซิลในระบบ

การเสริมกันในการเร่งปฏิกิริยาของการเกิดพอลิยูรีเทนจะใช้กลไกการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งกำหนด tin tributylacetate แทนด้วยตัวแปร Q และ triethylenediamine แทนด้วยตัวแปร P

$$Q + P \overset{K}{\rightleftharpoons} QP$$

$$A + QP \overset{K^m}{\rightleftharpoons} AQP \overset{k^m}{\longrightarrow} \text{Product} \qquad \text{productive pathway 1}$$

$$A_2 + QP \overset{K^d}{\rightleftharpoons} A_2QP \overset{k^d}{\longrightarrow} \text{Product} \qquad \text{productive pathway 2}$$

CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากสมการด้านบน จะเห็นได้ว่า เกิด donor-acceptor complex เมื่อนำ triethylenediamine (P) มาผสมกับ tin tributylacetate (Q) ซึ่งสารมัธยันตร์ตัวนี้จะทำปฏิกิริยากับ *n*-butanol (A) แล้วเกิดเป็นมอนอเมอร์และไดเมอร์ ตาม productive pathway 1 และ 2 ตามลำดับ

นอกจากนี้จากผลการศึกษายังพบว่า มีตัวแปรอื่นๆที่ส่งผลต่อค่าคงที่สมดุล (equilibrium constants) ตามสมการด้านบน กล่าวคือ ถ้านำ triethylenediamine (P) มาผสมกับ tin tributylacetate (Q) ในอัตราส่วนที่เท่ากัน จะส่งผลให้เกิดค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาการเกิด donor-acceptor complex ที่สูง นอกจากนี้ QP complex ที่เกิดขึ้นจะมีส่วนในการเร่งปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทน การเสริมกัน (synergism) ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดยืนยันสมมุติฐานว่า เกิด donor-acceptor complex ระหว่าง triethylenediamine (P) และ tin tributylacetate (Q)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมโฟมมีหลายชนิด ได้แก่ สารประกอบดีบุก เทอร์เทียรีแอมีน ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถเร่งการเกิดโฟมได้อย่างรวดเร็วแต่มีข้อเสียคือ จะปล่อยไอระเหยของสารประกอบอินทรีย์ (volatile organic compound; VOC) ซึ่งก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีงานวิจัยที่มุ่งเน้นเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใหม่เพื่อนำมาใช้ทดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยในปี ค.ศ.2001 Rothe และคณะ [21] ได้ศึกษาหาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ที่สามารถลดปริมาณการเกิดไอระเหยจากสารประกอบอินทรีย์ซึ่งเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยหมู่ที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเป็นองค์ประกอบ คือ สารประกอบในกลุ่มของแอลคานอลามีน และเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเทอร์เทียรีเอมีน ซึ่งนิยมใช้ในอุตสาหกรรม คือ triethylene diamine และ bis(2-(dimethylamino) ethyl) ether จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มใหม่สามารถลดกลิ่นเหม็นและความเป็นพิษที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนได้ นอกจากนี้ยังสามารถเร่งการเกิดโฟมได้ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม และโฟมที่เตรียมได้มีสมบัติเชิงกลที่ดี

โดยทั่วไปการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด เนื่องจากจะสามารถควบคุมสมดุลของปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูของการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนได้ดี การเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างการใช้ single catalyst กับ co-catalysts โดย ในปี ค.ศ.2008 Strachota และคณะ [22] นำสารประกอบดีบุกมาผสมกับเทอร์เทียรีแอมีนและศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น (flexible polyurethane foam) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษา คือ *N,N*-bis(2-dimethlaminoethyl)methylamine (DMAEMA), tin(II) octoate (SnOct), triethylenediamine (TEDA) และ dimethylcyclohexylamine (DMCHA) จากการทดลองพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง DMCHA-SnOct และ TEDA- -DMAEMA-SnOct ช่วยให้ปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนมีความว่องไวมากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดียว

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่า ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ระบบหนึ่ง คือ สารประกอบดีบุกผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน ระบบตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถเร่งการเกิดโฟมได้อย่างรวดเร็วแต่มีข้อเสีย คือ มีความเป็นพิษ และก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม โดยในปี ค.ศ.1999 Blank และคณะ [23] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ทดแทน dibutyltin dilaurate (DBTDL) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีส่วนประกอบของดีบุก ซึ่งมีความเป็นพิษสูง อีกทั้งยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนตกับหมู่ไฮดรอกซิล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับการเกิดสายโซ่ยูรีเทนหรือพอลิยูรีเทน จากการศึกษาพบว่า zirconium acetyl acetonate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่

สามารถใช้ทดแทน DBTDL ได้ โดยมีความเป็นพิษที่ต่ำกว่าอีกทั้งยังมีความจำเพาะในการเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญสำหรับการเกิดสายโซ่ยูรีเทนหรือพอลิยูรีเทน

ในปี ค.ศ.2002 Inoue และคณะ [24] ได้ศึกษาประสิทธิภาพของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาผสม คือ $M(acac)_n$-amine ซึ่งประกอบด้วย โลหะแอซิทิลแอซิโทเนต [$M(acac)_n$, เมื่อ M = Cu, Mn, Fe, Co and Ni] และเทอร์เทียรีแอมีน ได้แก่ triethylenediamine (TEDA), *N,N,N',N'',N'''*-pentamethyldiethylenetriamine (DT), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TE), bis(2-dimethylaminoethyl) ether (ETS) และ *N,N',N'*-trimethylaminoethylpiperazine (NP) โดย $M(acac)_n$-amine ใช้เร่งปฏิกิริยาระหว่าง hexamethylene diisocyanate (HDI) และ diethylene glycol (DEG) ซึ่งความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ DBTDL จากผลการศึกษาพบว่า เมื่อใช้ $M(acac)_n$ ที่ต่างกัน ลำดับความว่องไว คือ TEDA-$Mn(acac)_2$ > TEDA-$Fe(acac)_2$ > TEDA-$Co(acac)_2$ > TEDA-$Ni(acac)_2$ > TEDA-$Cu(acac)_2$ เมื่อใช้แอมีนที่ต่างกันพบว่า TEDA-$Mn(acac)_2$ สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า DT-$Mn(acac)_2$ และ TE-$Mn(acac)_2$ อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ามีการใช้สารประกอบเชิงซ้อนในการเตรียมพอลิยูรีเทน แต่ยังไม่มีการใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทน โดยตารางที่ 2.2 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง HDI และ DEG

ตารางที่ 2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่าง HDI และ DEG* [11]

catalyst	reaction rate *k*/L $mol^{-1}h^{-1}$	catalytic constant (*Kc*) *Kc* $\times 10^4/L^2eq^{-1}\ mol^{-1}h^{-1}$
None	0.2	-
DBTDL	139.6	3.8
$Mn(acac)_2$	52.3	1.4
TEDA-$Mn(acac)_2$	102.2	2.8

*[catalyst] = 0.0036 mol L^{-1}, [HDI] = [DEG] = 0.073 mol L^{-1}, temperature = 30 ^{o}C

ในปี ค.ศ.1998 Ligubue และคณะ [25] ได้ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของ metal acetylacetonate คือ $Fe(acac)_3$ และ $Cu(acac)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทน และเปรียบเทียบประสิทธิภาพกับ DBTDL ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า พบว่า นอกจาก $Fe(acac)_3$ จะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้เร็วเทียบเท่ากับ DBTDL แล้วยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี

ความจำเพาะในการเกิดปฏิกิริยา (selectivity) สูง โดยสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมขวางได้สูงถึง 90%

ในปี ค.ศ. 2009 Pengjam และคณะ [15] ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง โดยเตรียม $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ $Cu(OAc)_2(trien)$ จากปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์แอซิเทต [$Cu(OAc)_2$] กับแอมีน คือ ethylenediamine (en) และ triethylenetetramine (trien) จากการทดลองพบว่า สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนสามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมได้ใกล้เคียงกับ dimethylcyclohexylamine (DMCHA) ซึ่งเป็นเทอร์เทียรีแอมีนที่ใช้ทางการค้า อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวต้องใช้เวลานาน ใช้ตัวทำละลาย เช่น แอซิโตน (acetone) หรือเมทานอล (methanol) และต้องกำจัดตัวทำละลายออกก่อนนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้งาน อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงหรือของเหลวหนืดทำให้ไม่สะดวกในการชั่งเตรียม

ในปี ค.ศ.2012 Sukkaneewat [26] ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนให้อยู่ในรูปของสารละลายเพื่อให้สะดวกในการนำไปใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยสารละลายที่ได้ คือ สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนละลายอยู่ในเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ซึ่งอยู่ในรูปแบบของสารละลายที่มีความหนืดต่ำ และสามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนได้เป็นอย่างดี

ในปี ค.ศ.1984 Jachimowicz และคณะ [27] ได้ศึกษา delayed action catalyst สำหรับใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น โดย delayed action catalysts ประกอบด้วยแอมีน ได้แก่ dimethyl isoanylamine, dimethyl-*n*-amylamine, isoamyl pyrrolidine, *n*-amyl pyrrolidine และกรดคาร์บอกซิลิก ได้แก่ formic acid, adipic acid, 2-ethylhexanoic acid โดยศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันซึ่งเรียก gel test จากผลการศึกษาพบว่า ในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนการใช้ delayed action catalysts จะทำให้ gel time เพิ่มขึ้น

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้จะเห็นว่า ยังไม่มีงานวิจัยที่ใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนผสมกับเทอร์เทียรีแอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีแนวคิดนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนมาผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งคาดว่าจะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนหรือเทอร์เทียรีแอมีนเพียงอย่างเดียว

บทที่ 3
การทดลอง

3.1 สารเคมี

3.1.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

ในงานวิจัยนี้ใช้เอทิลีนไกลคอลจากบริษัท Carlo Erba, คอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรต [$Cu(OAc)_2.H_2O$] จากบริษัท TCI Tokyo Kasei, สารเคมีอื่นๆ เช่น ซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรต [$Zn(OAc)_2.2H_2O$], เอทิลีนไดแอมีน (en) และไตรเอทิลีนเตตระมีน (trien) จากบริษัท Fluka และ Aldrich นอกจากนี้ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (TEDA) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ฮันทส์แมน (ประเทศไทย) จำกัด

3.1.2 สารตั้งต้นสำหรับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

ซูโครส-เบสพอลิอีเทอร์พอลิออล [Daltolac® R180; functionality = 4.3 และ hydroxyl value (OHV) = 440 mgKOH/g], 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (Polymeric MDI; PMDI) [Suprasec® 5005; NCO content = 31.0 %w/w, average functionality = 2.7], สารลดแรงตึงผิวพอลิไซลอกเซน(Tegostab® B8460) และไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (DMCHA; ตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้อ้างอิง) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ฮันทส์แมน (ประเทศไทย) จำกัด, สารฟู คือ น้ำกลั่น และ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

งานวิจัยนี้แบ่งการศึกษาเป็น 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน ขั้นตอนที่ 2 เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรม

เอทิลีนไกลคอลใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการสังเคราะห์ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ซึ่งมีคุณสมบัติที่สำคัญ คือ มีความหนืดที่ต่ำและไม่มีกลิ่นเหม็น นอกจากนี้ข้อดีของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอล คือ ง่ายต่อการนำไปใช้งานและสามารถใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งได้โดยไม่ต้องแยกออก โดยขั้นตอนที่ใช้ดัดแปลงจากวิธีการสังเคราะห์ในงานวิจัย [15]

3.2.1 การสังเคราะห์ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

[M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่เตรียม คือ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA], [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA], [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA], [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ซึ่งแสดงในแผนภาพที่ 3.1

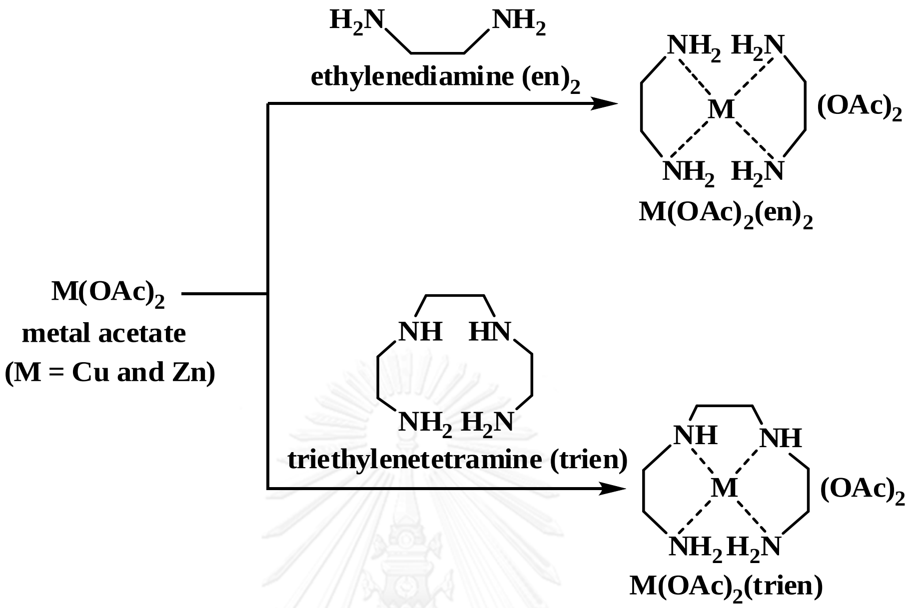
3.2.1.1 การสังเคราะห์ [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

สำหรับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] คือ 60 %wt ในเอทิลีนไกลคอล และองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

[Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]	น้ำหนักของ Cu(OAc)$_2$ (กรัม)	ปริมาตรของแอมีน (มิลลิลิตร)		น้ำหนักของเทอร์เทียรีแอมีน (กรัม)		ลักษณะทางกายภาพ
		en	trien	DMCHA	TEDA	
60 %wt of copper-amine complexes in EG						
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	0.624	0.42	-	1.000	-	สารละลายสีม่วง
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	0.624	0.42	-	-	3.030	สารละลายสีม่วง
[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]	0.577	-	0.43	1.000	-	สารละลายสีน้ำเงิน
[Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]	0.577	-	0.43	-	3.030	สารละลายสีน้ำเงิน

3.2.1.1.1 การสังเคราะห์ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] จากคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรต



แผนภาพที่ 3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน

การเตรียม [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] เริ่มต้นจากสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนจากสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ เอทิลีนไดแอมีน (ethylenediamine) ใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:2 ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ขั้นตอนการสังเคราะห์ [15] คือ ละลายเอทิลีนไดแอมีน 0.42 มิลลิลิตร ในเอทิลีนไกลคอล 0.6 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อให้เข้ากัน จากนั้นจึงค่อยๆเติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรต 0.624 กรัม กวนสารละลายต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากสีของสารละลายที่เปลี่ยนไป หลังจากนั้นเติมไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน 1.000 กรัม กวนต่อเป็นเวลา 10 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ในเอทิลีนไกลคอล ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำสีม่วง

การเตรียม [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] ใช้วิธีการทดลองเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] โดยใช้ปริมาณสารดังตารางที่ 3.1 แต่ในการเตรียม [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] จะใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลระหว่างสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรตกับแอมีนเท่ากับ 1:1

3.2.1.2 การสังเคราะห์ [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

สำหรับความเข้มข้นที่เหมาะสมสำหรับใช้เตรียม [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] คือ 60 % wt ในเอทิลีนไกลคอล และองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

[Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]	น้ำหนักของ Zn(OAc)$_2$ (กรัม)	ปริมาตรของแอมีน (มิลลิลิตร)		น้ำหนักของเทอร์เทียรีแอมีน (กรัม)		ลักษณะทางกายภาพ
		en	trien	DMCHA	TEDA	
60 %wt of zinc-amine complexes in EG						
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	0.646	0.39	-	1.000	-	สารละลายสีขาว
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	0.646	0.39	-	-	3.030	สารละลายสีขาว
[Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]	0.600	-	0.41	1.000	-	สารละลายสีเหลือง
[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]	0.600	-	0.41	-	3.030	สารละลายสีเหลือง

3.2.1.2.1 การสังเคราะห์ [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] จากซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรต

การเตรียม [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] เริ่มต้นจากสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์-แอมีนจากสารประกอบซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ เอทิลีนไดแอมีน ใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:2 ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ขั้นตอนการสังเคราะห์เช่นเดียวกับ [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] คือ ละลายเอทิลีนไดแอมีน 0.39 มิลลิลิตร ในเอทิลีนไกลคอล 0.6 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อให้เข้ากัน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากนั้นจึงค่อยๆเติมสารประกอบซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรต 0.646 กรัม กวนสารละลายต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากสีของสารละลายที่เปลี่ยนไป หลังจากนั้นเติมไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน 1.000 กรัม กวนต่อเป็นเวลา 10 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $[Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ในเอทิลีนไกลคอล ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำสีขาวขุ่น

การเตรียม $[Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], $[Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ $[Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] ใช้วิธีการทดลองเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ $[Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] โดยใช้ปริมาณสารดังตารางที่ 3.2 แต่ในการเตรียม $[Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] และ $[Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] จะใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลระหว่างสารประกอบซิงก์แอซิเทตไดไฮเดรตกับแอมีนเท่ากับ 1:1

นอกจากนี้การเตรียมสารประกอบอื่นๆผสมกับเทอร์เทียรีแอมีนสามารถอ้างอิงได้จากวิธีการเตรียมข้างต้น องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอลแสดงในตารางที่ 3.3 และองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 แสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.3 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม $[Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนักของ $Cu(OAc)_2(en)_2$: TEDA	**น้ำหนักของสารละลาย $Cu(OAc)_2(en)_2$ (กรัม)**	**น้ำหนักของ TEDA ใน EG (กรัม)**	**ลักษณะทางกายภาพ**
1:1	1.670	3.030	สารละลายสีม่วง
0.75:0.25	2.505	1.515	สารละลายสีม่วง
0.25:0.75	0.835	4.545	สารละลายสีม่วง

ตารางที่ 3.4 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**น้ำหนักของ DBTDL (กรัม)**	**น้ำหนักของเทอร์เทียรีแอมีน (กรัม)**		**ลักษณะทางกายภาพ**
		DMCHA	TEDA	
[DBTDL + DMCHA]	1.000	1.000	-	สารละลายสีเหลือง
[DBTDL + TEDA]	1.000	-	3.030	สารละลายสีเหลือง

3.2.2 การสังเคราะห์ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ในเอทิลีนไกลคอล

การเตรียม [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] เริ่มต้นจากสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนจากสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรตทำปฏิกิริยากับแอมีน คือ เอทิลีนไดแอมีน ซึ่งใช้อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:2 ทั้งนี้วิธีการสังเคราะห์จะใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย โดยละลายเอทิลีนไดแอมีน 0.42 มิลลิลิตร ในเอทิลีนไกลคอล 0.6 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง กวนเป็นเวลา 10 นาทีเพื่อให้เข้ากัน จากนั้นจึงค่อยๆเติมสารประกอบคอปเปอร์ (II) แอซิเทตโมโนไฮเดรต 0.624 กรัม กวนสารละลายต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา โดยสังเกตได้จากสีของสารละลายที่เปลี่ยนไป หลังจากนั้นชั่งสารละลาย $Cu(OAc)_2(en)_2$, DMCHA และ salicylic acid โดยกำหนดอัตราส่วนการผสมโดยโมลของ $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA : salicylic acid เท่ากับ 1:1:0.5, 1:1:0.25 และ 1:1:0.125 ตามลำดับ ซึ่งแสดงน้ำหนักที่ต้องชั่งในตารางที่ 3.5 สุดท้ายผสม $Cu(OAc)_2(en)_2$, DMCHA และ salicylic acid เข้าด้วยกันและกวนสารละลายต่ออีกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ในเอทิลีนไกลคอล ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำสีม่วงในทุกอัตราส่วนการผสม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย CHULALONGKORN UNIVERSITY

ตารางที่ 3.5 องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับใช้เตรียม [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมล เท่ากับ 1:1:0.5, 1:1:0.25 และ 1:1:0.125 ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

อัตราส่วนการผสมโดยโมลของ $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA : salicylic acid	น้ำหนักของสารละลาย $Cu(OAc)_2(en)_2$ (กรัม)	น้ำหนักของ DMCHA (กรัม)	น้ำหนักของ salicylic acid (กรัม)	ลักษณะทางกายภาพ
60 %wt of [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] in EG				
1:1:0.5	0.333	0.080	0.043	สารละลายสีม่วง
1:1:0.25	0.333	0.080	0.022	สารละลายสีม่วง
1:1:0.125	0.333	0.080	0.011	สารละลายสีม่วง

3.3 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังแผนภาพที่ 3.2 จะเตรียมโดยการผสม 2 ขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนแรกจะเป็นการผสมระหว่าง polyol (Daltolac® R 180) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ สารลดแรงตึงผิว (surfactant) และน้ำ (blowing agent) จากนั้นในขั้นตอนที่ 2 จะนำของผสมที่ได้จากขั้นตอนแรกมาผสมกับ polymeric MDI (Suprasec® 5005) โดยใช้เครื่องกวนแบบกล (mechanical stirrer) กวนที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที ประมาณ 20 วินาทีให้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยสูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งแสดงดังตารางที่ 3.6 และ 3.7 เมื่อสารผสมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วจึงเทลงแก้วกระดาษ จากนั้นจับเวลาในการเกิดโฟม 4 ช่วงเวลา คือ ช่วงเวลาที่สารผสมเริ่มเกิดปฏิกิริยา (cream time), ช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจล (gel time), ช่วงเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) และช่วงเวลาที่ผิวโฟมไม่ติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) หลังขึ้นรูปโฟมแล้ววางโฟมทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน เพื่อให้โฟมเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ แล้วจึงนำโฟมที่ได้มาตัดเพื่อคำนวณความหนาแน่นตาม ASTM D1622-09 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของโฟมที่เตรียมได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้า คือ DMCHA

ตารางที่ 3.6 สูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง (ดัชนีไอโซไซยาเนต** เท่ากับ 100)

สารตั้งต้น	**Parts by weight (pbw*)**
Polyol (Daltolac® R 180)	100
Catalysts (metal complexes + tertiary amines)	1.0
Surfactant (Tegostab® B8460)	2.5
Blowing agent (H_2O)	3.0
Polymeric MDI (Suprasec® 5005)	154.3

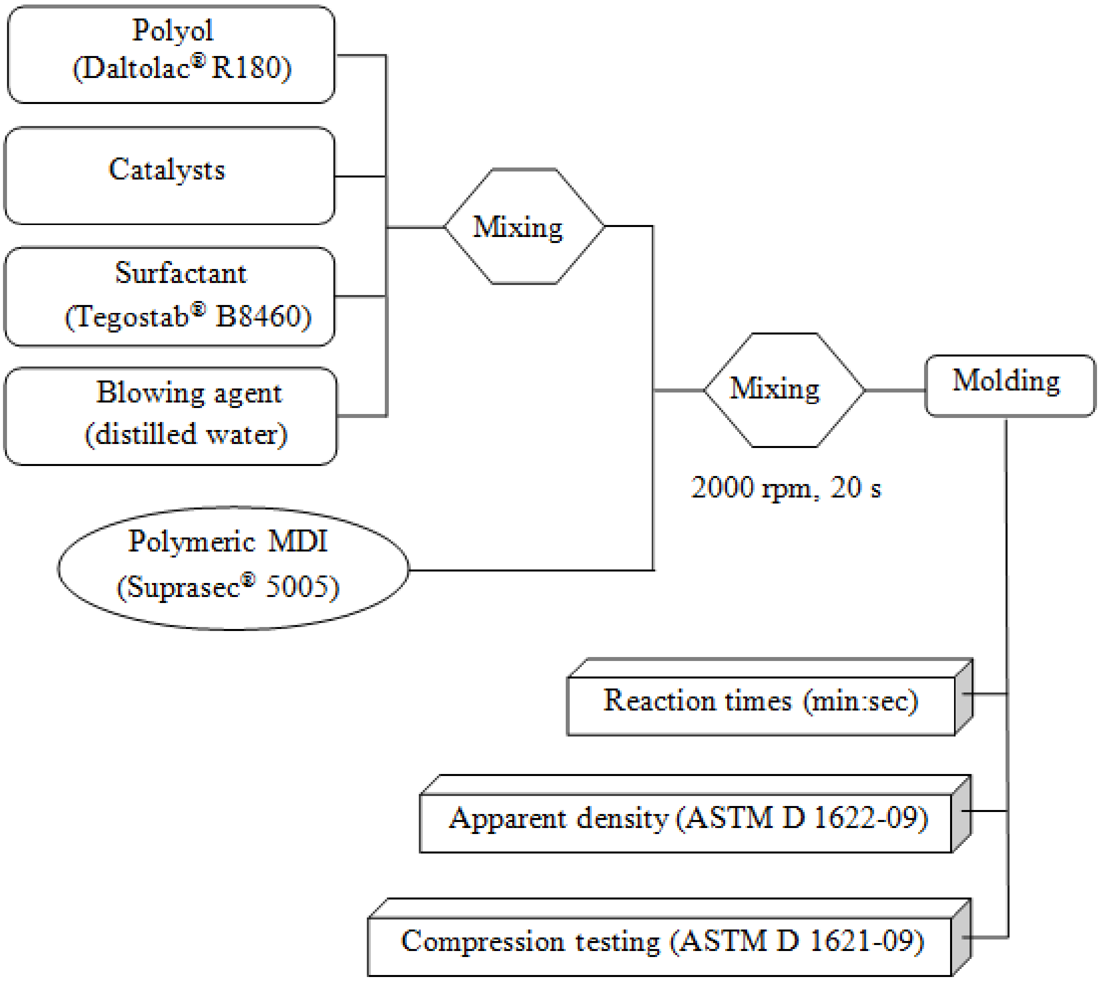
*pbw: parts by weight or 1 gram in 100 grams of polyol

ตารางที่ 3.7 ส่วนประกอบของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งในแก้วกระดาษ

สารตั้งต้น	**น้ำหนัก (กรัม)**
Polyol (Daltolac® R 180)	10.0
Catalysts (metal complexes + tertiary amines)	0.1
Surfactant (Tegostab® B8460)	0.25
Blowing agent (H_2O)	0.30
Polymeric MDI (Suprasec® 5005)	15.43

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

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



แผนภาพที่ 3.2 กระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

3.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

3.4.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปี

ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่วัดการเปลี่ยนแปลงของระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน เมื่อมีการดูดกลืนรังสีในช่วงใกล้ยูวี คือ 200-400 นาโนเมตร โดย [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่เกิดขึ้นจะมีสีเข้มมากพอที่จะนำมาวัดการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปี ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งเป็นสารประกอบทางเคมีที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ และความเข้มข้นของสารตัวอย่างจะถูกทำให้เจือจางด้วยตัวทำละลายเมทานอล ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้ยูวี-วิสสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ รุ่น Varian Cary 50 ของบริษัท Varian Inc.

3.4.2 แมสสเปกโทรเมตรี (MS)

การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคแมสสเปกโทรเมตรี อิเล็กโตรสเปรย์ไอออไนเซชันแมสสเปกโทรเมตรีเป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์สเปกตราของมวลอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง เทคนิคนี้จะวิเคราะห์ผลการวัดสัดส่วนมวลต่อประจุ (mass-to-charge ratio) ของอนุภาคที่มีประจุเพื่อระบุมวลของอนุภาค ส่วนประกอบของธาตุในสารตัวอย่าง และการทดสอบสารตัวอย่างจะใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้แมสสเปกโทรมิเตอร์ รุ่น Bruker Bifex ของบริษัท Bruker Daltonics

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

3.5 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

3.5.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

เอทีอาร์-ไออาร์เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับการศึกษาพื้นผิวและหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ สามารถใช้ได้ดีกับสารตัวอย่างที่มีลักษณะทึบแสงหรือมีความหนามากเกินกว่าที่จะวิเคราะห์ด้วยวิธี Transmission ได้ ไออาร์-สเปกโทรสโกปีสามารถศึกษาความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งได้ด้วยการติดตามค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต เทคนิคเอทีอาร์เป็นเทคนิคการสะท้อนของลำแสงไออาร์ในช่วงความยาวคลื่น 500-4000 cm^{-1} ผ่านเข้ามายังสารตัวอย่างแล้วเกิดการหักเหขึ้นภายในระหว่างสารตัวอย่างกับ crystal ที่มีดัชนีการหักเหของแสง (refractive index) สูงกว่าสารตัวอย่าง เนื่องจากให้ค่ามุมตกกระทบมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับมุมวิกฤต เพื่อให้เกิดการสะท้อนกลับหมดของไออาร์บีม (IR beam) สำหรับเอทีอาร์-ไออาร์สเปกโทรมิเตอร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ รุ่น Nicolet 6700 ของบริษัท Thermo Scientific

3.5.2 อุณหภูมิการเกิดโฟม

Dual thermocouple, Digicon DP-71 ใช้ในการศึกษาอุณหภูมิของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

3.5.3 จลนพลศาสตร์การเกิดโฟม

การจับเวลาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนมีเวลาที่สนใจศึกษา 4 ช่วง คือ ช่วงเวลาที่สารผสมเป็นครีม (cream time), ช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจลหรือเริ่มฟู (gel time), ช่วงเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) และช่วงเวลาที่ผิวโฟมไม่เกาะติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) โดยใช้นาฬิกาจับเวลา เพื่อศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟม

3.5.4 ความหนาแน่น

การทดสอบความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งใช้มาตรฐาน ASTM D 1622-09 และขนาดของโฟมตัวอย่าง เท่ากับ 3.0 x 3.0 x 3.0 เซนติเมตร (ความหนา × ความยาว × ความกว้าง) และรายงานเป็นค่าเฉลี่ย

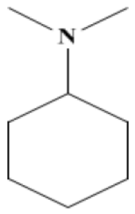
3.5.5 การทดสอบความต้านทานแรงกด

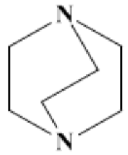
การทดสอบความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งในแนวขนานและตั้งฉากกับทิศทางการฟูตัวของโฟมใช้เครื่อง universal testing machine (Lloyd/LRX) และมาตรฐาน ASTM D 1621-09, ขนาดของโฟมตัวอย่างเท่ากับ 30 x 30 x 30 มิลลิเมตร (ความหนา × ความยาว × ความกว้าง), ความเร็วของหัวกด (speed of crosshead movement) เท่ากับ 2.54 มิลลิเมตร/นาที และ preload cell เท่ากับ 0.100 นิวตัน

บทที่ 4
ผลการวิจัย

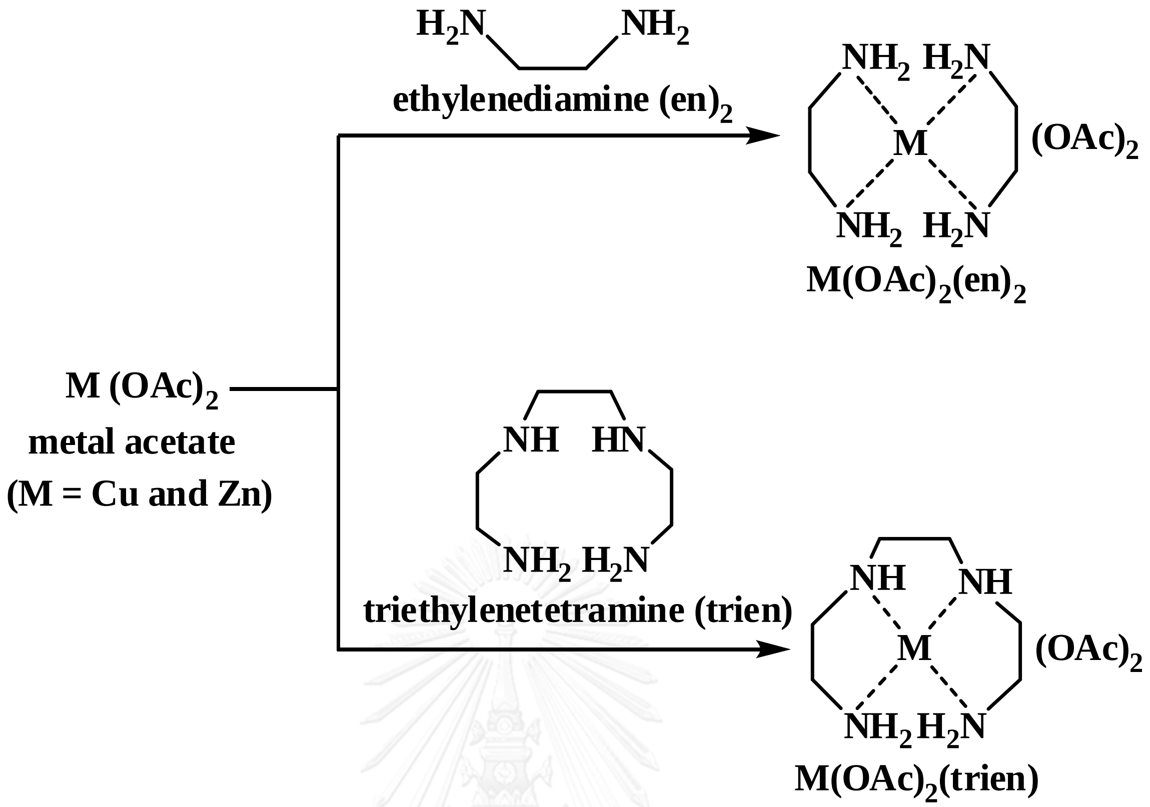
4.1 การเตรียมสารผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (M = Cu และ Zn)

การเตรียมสารผสมระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนในรูปของสารละลาย คือ สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนละลายอยู่ในเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ทำตามวิธีการในเอกสารอ้างอิง [15] สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนที่เตรียม คือ Cu(OAc)$_2$(en)$_2$, Zn(OAc)$_2$(en)$_2$, Cu(OAc)$_2$(trien) และ Zn(OAc)$_2$(trien) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่างโลหะแอซิเทตกับแอมีน ซึ่งแสดงในแผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน หลังจากนั้นนำสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนที่สังเคราะห์ได้มาผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน คือ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีน (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) และไตรเอทิลีนไดแอมีน (triethylenediamine, TEDA) อัตราส่วนโดยน้ำหนักของสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน : เทอร์เทียรีแอมีนที่จะศึกษา คือ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ


dimethylcyclohexylamine (DMCHA)


triethylenediamine (TEDA)

สำหรับเทอร์เทียรีแอมีนทางการค้าที่ใช้ คือ ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีนและไตรเอทิลีนไดแอมีน พบว่า เทอร์เทียรีแอมีนทั้งสองชนิดนี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลที่ดี ไม่เป็นพิษ [28] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของเทอร์เทียรีแอมีนทั้งสองชนิดนี้พบว่า ไตรเอทิลีนไดแอมีนมีความเป็นเบสมากกว่า เนื่องจากอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนดึงโปรตอนได้ดีกว่าอันเป็นผลจากความเกะกะที่น้อยกว่า อย่างไรก็ตามไตรเอทิลีนไดแอมีนจะไม่มีกลิ่นที่เหม็นแต่มีราคาแพงต่างจากไดเมทิลไซโคลเฮกซิลแอมีนที่มีกลิ่นเหม็นรุนแรงแต่มีราคาที่ถูกกว่า

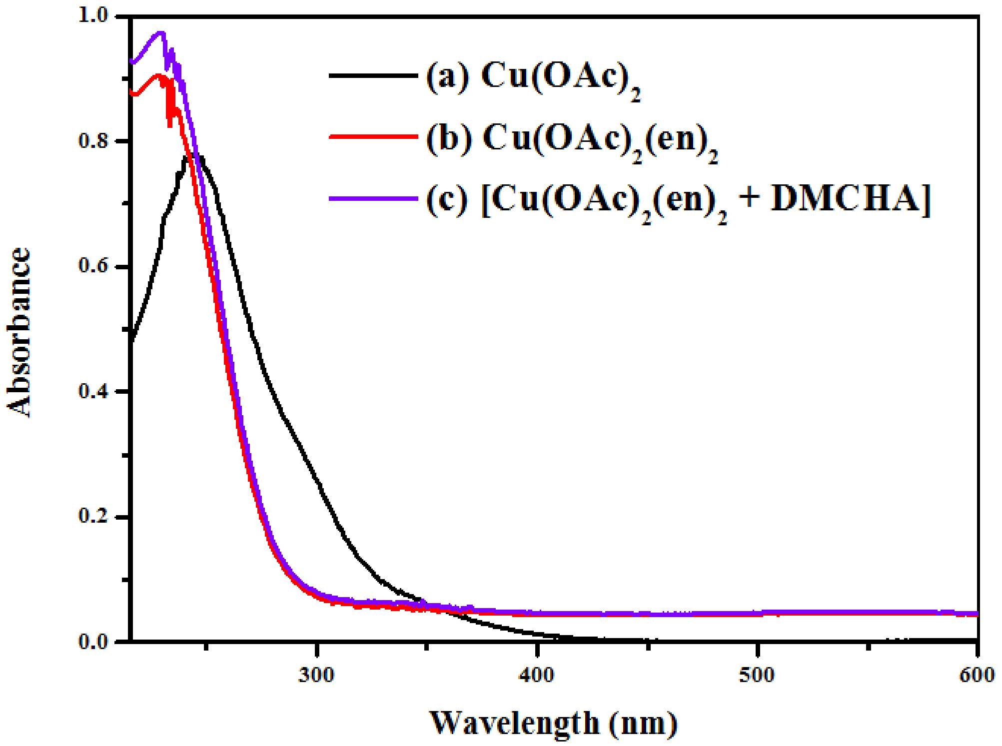


แผนภาพที่ 4.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] **และ** [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]

4.2.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]

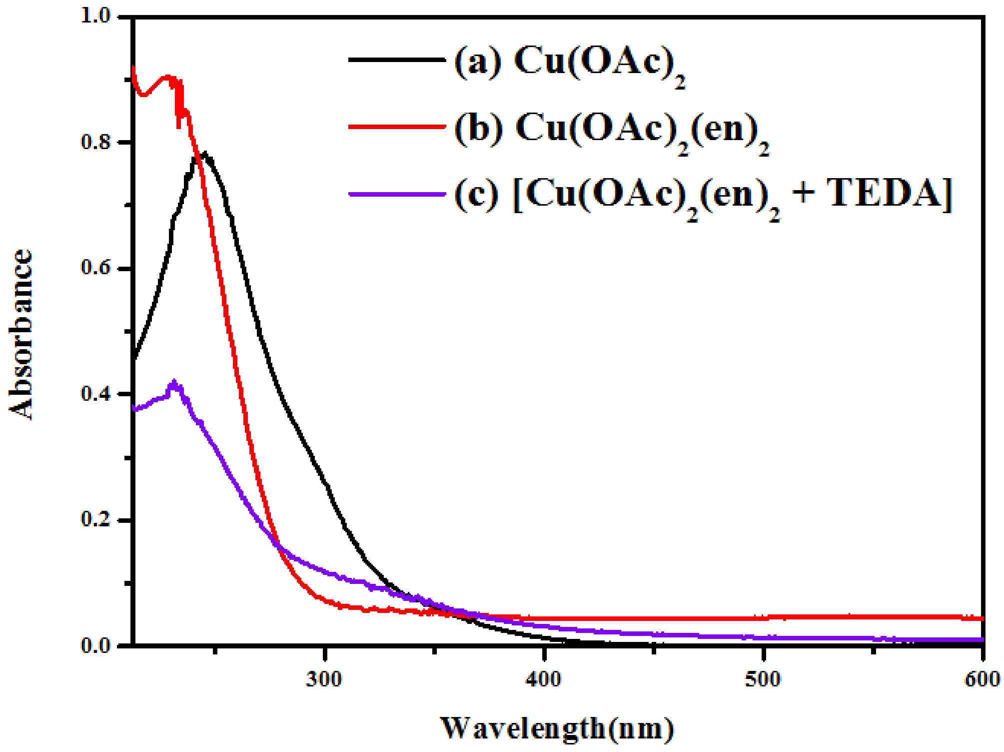
ยูวีสเปกตราของ Cu(OAc)$_2$, Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ และ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] (รูปที่ 4.1) แสดงความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ และ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] ที่ 227 และ 229 nm ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ได้จะเปลี่ยน (shift) ไปจากความยาวคลื่นของ Cu(OAc)$_2$ ซึ่งปรากฏที่ 245 nm แสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น



รูปที่ 4.1 ยูวีสเปกตราของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]

4.2.2 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]

ยูวีสเปกตราของ $Cu(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] (รูปที่ 4.2) แสดงความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่ 227 และ 230 nm ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ได้จะเปลี่ยน (shift) ไปจากความยาวคลื่นของ $Cu(OAc)_2$ ซึ่งปรากฏที่ 245 nm แสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น

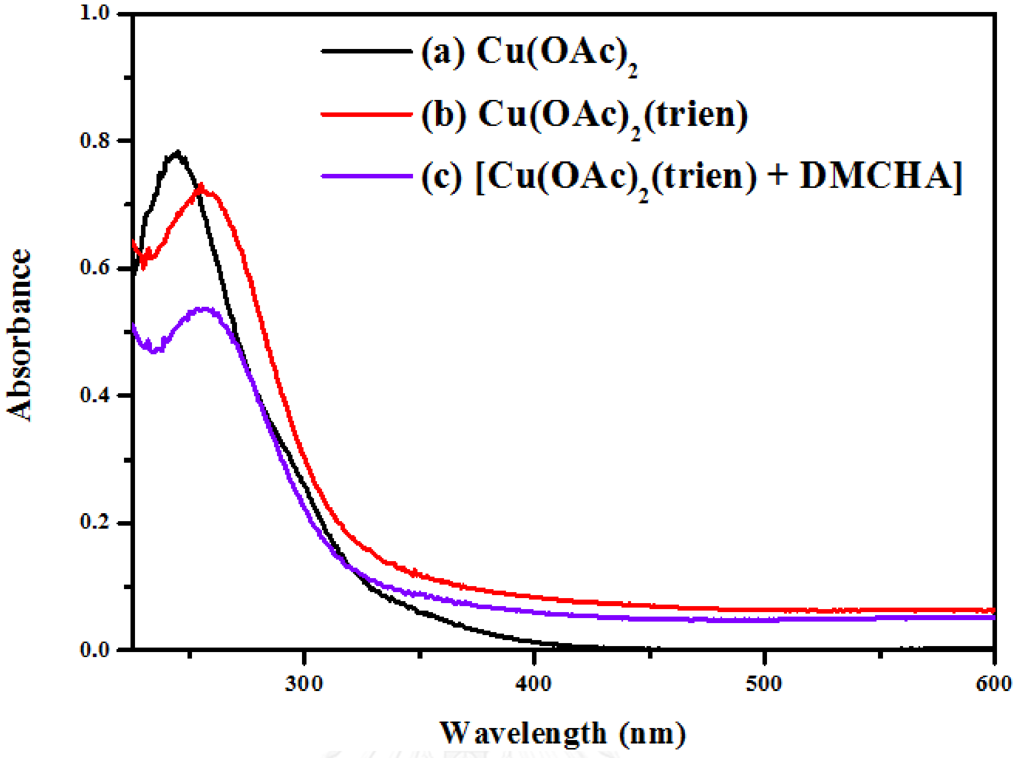


รูปที่ 4.2 ยูวีสเปกตราของ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]

4.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] และ [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]

4.3.1 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]

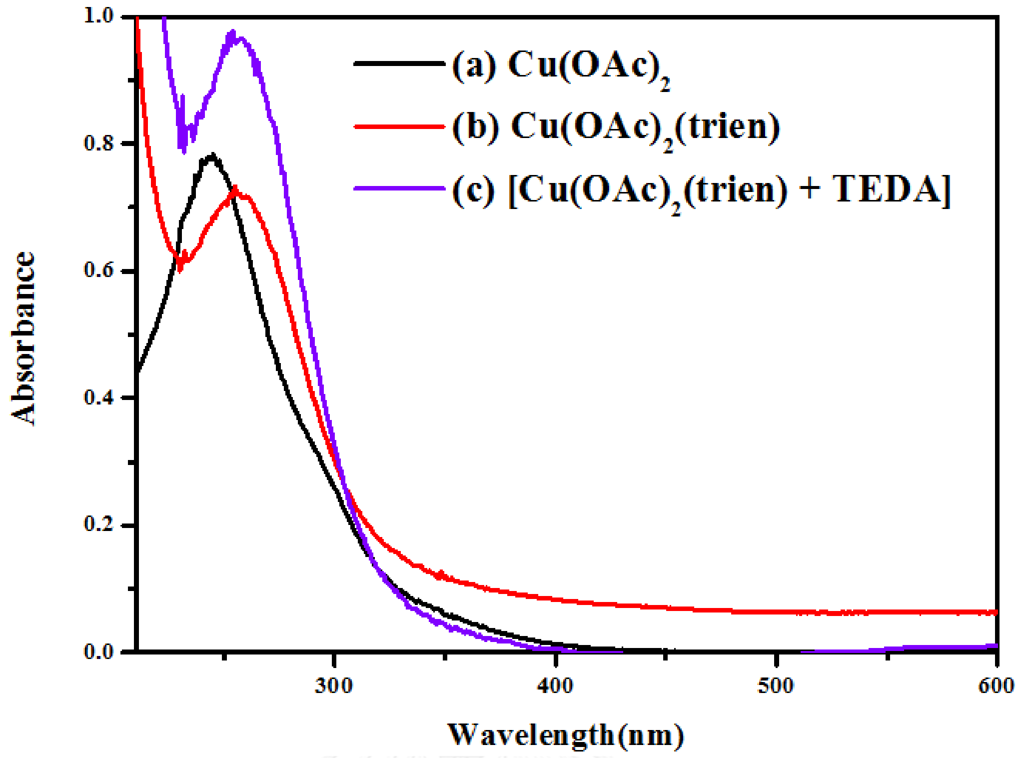
ยูวีสเปกตราของ Cu(OAc)$_2$, Cu(OAc)$_2$(trien) และ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] (รูปที่ 4.3) แสดงความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ Cu(OAc)$_2$(trien) และ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ที่ 254 และ 256 nm ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ได้จะเปลี่ยน (shift) ไปจากความยาวคลื่นของ Cu(OAc)$_2$ ซึ่งปรากฏที่ 245 nm แสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น



รูปที่ 4.3 ยูวีสเปกตราของ [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]

4.3.2 ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีของ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]

ยูวีสเปกตราของ $Cu(OAc)_2$, $Cu(OAc)_2$(trien) และ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] (รูปที่ 4.4) แสดงความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ $Cu(OAc)_2$(trien) และ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA] ที่ 254 และ 253 nm ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่าความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดที่ได้จะเปลี่ยน (shift) ไปจากความยาวคลื่นของ $Cu(OAc)_2$ ซึ่งปรากฏที่ 245 nm แสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น

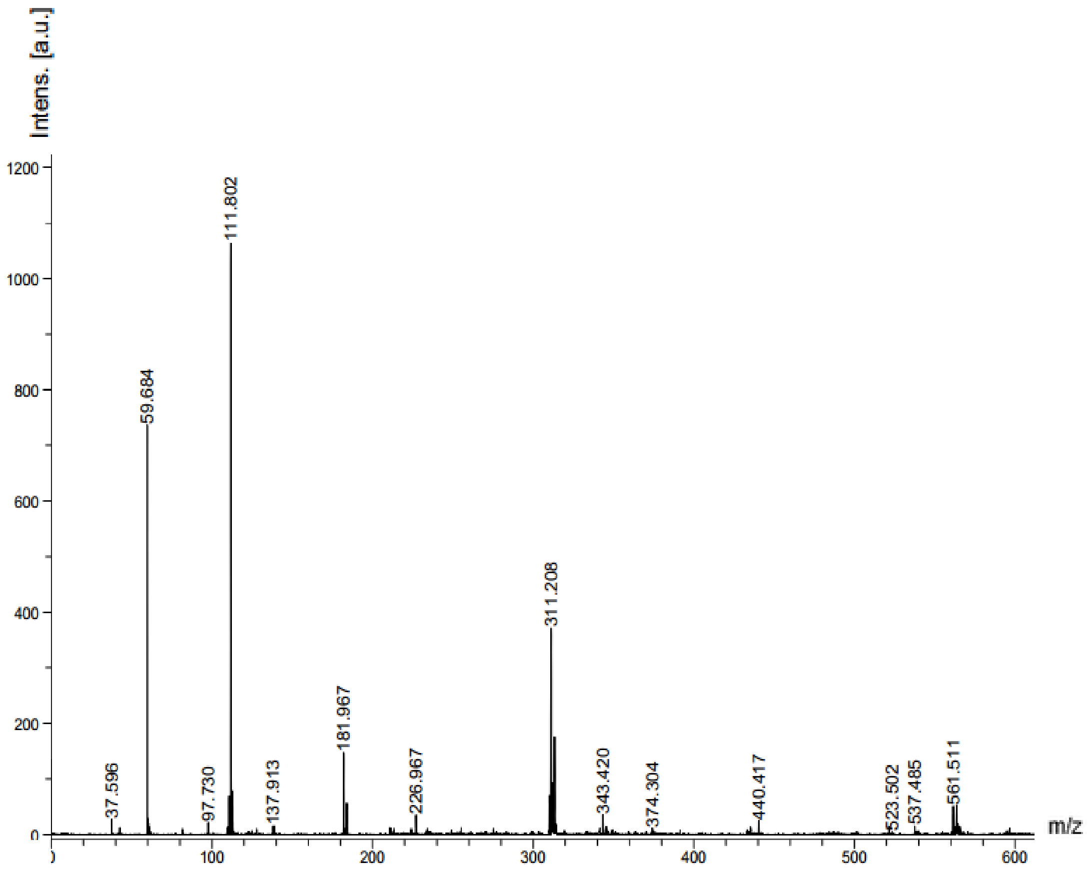


รูปที่ 4.4 ยูวีสเปกตราของ [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]

จากงานวิจัยของ Tarasov ซึ่งสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง *m*-Cl-phenylisocyanate กับ *n*-butanol ซึ่ง tin tributylacetate และ triethylenediamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า น่าจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ เกิด donor-acceptor complex [20] เพื่อยืนยันว่า $Cu(OAc)_2$(amine) และ 3°amine เกิดอันตรกิริยากันหรือไม่ เราจึงตั้งสมมุติฐานว่า จะเกิดอันตรกิริยาของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ DMCHA, $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ TEDA, $Cu(OAc)_2$(trien) กับ DMCHA และ $Cu(OAc)_2$(trien) กับ TEDA ตามลำดับ ซึ่งยืนยันผลด้วยยูวี โดยถ้าเกิดตามสมมุติฐานจะเห็นพีคของยูวีเปลี่ยนไปจากความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ หรือ $Cu(OAc)_2$(trien) โดยจากผลการทดลองพบว่า ความยาวคลื่นที่ดูดกลืนแสงสูงสุดของ [$Cu(OAc)_2$(amine) + 3°amine] กับ $Cu(OAc)_2$(amine) ใกล้เคียงกัน แสดงว่าไม่เกิดอันตรกิริยาระหว่าง $Cu(OAc)_2$(amine) กับ 3°amine

4.4 แมสสเปกโทรเมตรี (MS) ของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]

โมเลคิวลาร์ไอออนพีคของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่ m/z 455.170 ซึ่งไม่แสดงโมเลคิวลาร์ไอออนพีคใดๆที่ปรากฏในมัลดิ-ทอฟแมสสเปกตรัม (รูปที่ 4.5)

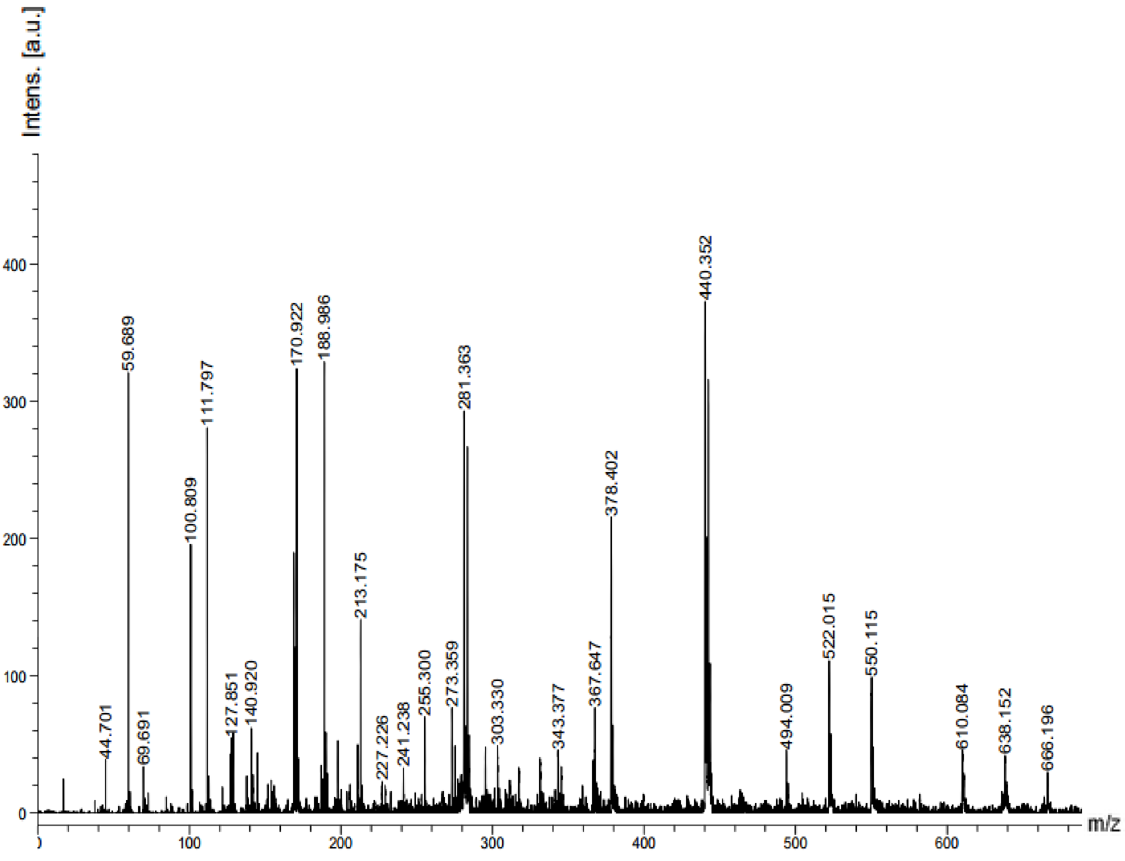


รูปที่ 4.5 แมสสเปกตรัมของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]

จากงานวิจัยของ Tarasov ซึ่งสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ปฏิกิริยาระหว่าง *m*-Cl-phenylisocyanate กับ *n*-butanol ใช้ tin tributylacetate และ triethylenediamine เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า น่าจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ เกิด donor-acceptor complex [20] เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น จึงตั้งสมมุติฐานว่า จะเกิดอันตรกิริยาของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ TEDA และยืนยันผลด้วยแมสสเปกโทรเมตรีซึ่งถ้าเกิดตามสมมุติฐาน จะเห็นพีคของ MS ที่ m/z เท่ากับ 455.170 จากผลการทดลองพบว่า ไม่เห็นพีคของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] แสดงว่า ไม่สามารถตรวจจับอันตรกิริยาระหว่าง $Cu(OAc)_2(en)_2$ กับ TEDA ซึ่งผลแมสสเปกโทรเมตรีสามารถยืนยันผลยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปี

4.5 แมสสเปกโทรเมตรี (MS) ของ $Cu(OAc)_2(en)_2$

โมเลคิวลาร์ไอออนพีคของ $Cu(OAc)_2(en)_2$ ที่ m/z 343.000 สอดคล้องกับ $[Cu(OAc)_2(en)_2 + Na]^+$; m/z 343.377 ซึ่งปรากฏในมัลดิ-ทอฟแมสสเปกตรัม (รูปที่ 4.6) แสดงว่าสามารถตรวจจับ $Cu(OAc)_2(en)_2$ ได้ ซึ่งผลการทดลองนี้ใช้เป็นโมเลคิวลาร์ไอออนพีคอ้างอิงของ $[Cu(OAc)_2(en)_2 + TEDA]$



รูปที่ 4.6 แมสสเปกตรัมของ $Cu(OAc)_2(en)_2$

4.6 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

4.6.1 ผลอัตราส่วนการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

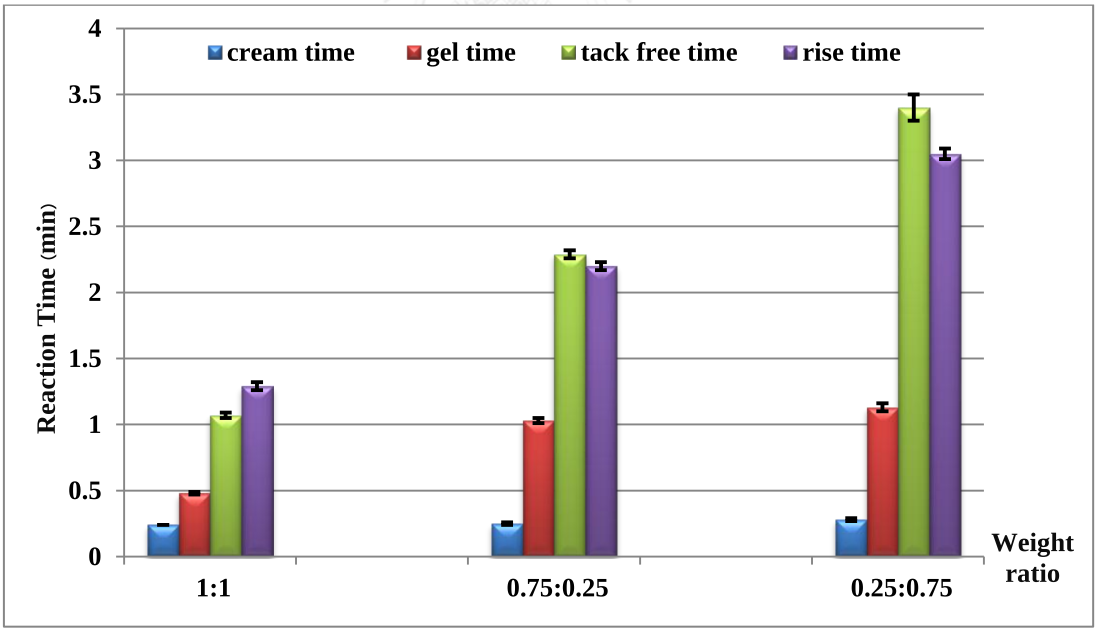
ในการศึกษาผลอัตราส่วนการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน กำหนดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและสารฟู เท่ากับ 1 pbw และ 3 pbw ตามลำดับ และใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนการผสมของตัวเร่งปฏิกิริยาใช้สัดส่วนต่างกันดังนี้ คือ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ

4.6.1.1 ผลอัตราส่วนการผสมของ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

จากรูปที่ 4.7 และตารางที่ 4.1 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 จากผลการทดลองพบว่า [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:1 สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนได้เร็วที่สุด เนื่องจากอัตราส่วนการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด คือ ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีนที่เท่ากัน จะมีค่าคงที่สมดุลในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดยูรีเทนสูงที่สุด [20] เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจะทำหน้าที่ดึงหมู่ไฮดรอกซิลหรือหมู่ไอโซไซยาเนตให้เข้ามาอยู่ใกล้กัน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดในปริมาณที่เท่ากัน จะทำให้มีสัดส่วนในการเข้าชนของหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ไอโซไซยาเนตได้บ่อยและมากที่สุด หรือมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด เป็นผลให้เกิดสารมัธยันตร์และพันธะยูรีเทนมากที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนักอื่นๆ และเป็นเหตุผลที่เลือกใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:1 นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนการผสมนี้โฟมจะเกิดการฟูตัวที่มากที่สุด เนื่องจากความหนาแน่นของโฟมที่ได้ต่ำที่สุดอีกด้วย

ตารางที่ 4.1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ $[Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ

Catalyst / weight ratio	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
$[Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]						
weight ratio 1:1	0:24	0:48	1:07	1:29	41.3	13.9
weight ratio 0.75:0.25	0:25	1:03	2:29	2:20	42.7	14.1
weight ratio 0.25:0.75	0:28	1:23	3:40	3:05	43.2	13.7



รูปที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง โดยใช้ $[Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.75:0.25 และ 0.25:0.75 ตามลำดับ

4.6.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถควบคุมและรักษาสมดุลปฏิกิริยาในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน คือ ปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟู การปรับปริมาณหรือความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน สมบัติทางกายภาพและความหนาแน่นของโฟม นอกจากนี้คุณภาพของโฟมที่ดีจะขึ้นกับปริมาณหรือความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมอีกด้วย

4.6.3 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

ตารางที่ 4.2-4.4 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ความหนาแน่นและความสูงของ โฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 จากผลการทดลองพบว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ 2 pbw มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมที่เร็วกว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 และ 0.5 pbw เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมลดลง โดยเร่งปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟู เป็นผลให้เวลาที่ใช้ในการทำให้โฟมฟูตัวเต็มที่ลดลง อย่างไรก็ตามเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 pbw ทุกตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดปัญหาการขึ้นรูปในแม่พิมพ์ เนื่องจาก gel time สั้นเกินไปและเป็นผลให้การฉีดสารตั้งต้นเข้าสู่แม่พิมพ์ได้ไม่เต็ม สำหรับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.5 pbw พบว่า tack free time ในการเตรียมโฟมนานเกินไป จากเหตุผลข้างต้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเตรียมโฟมคือ 1.0 pbw นอกจากนี้เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] พบว่า rise time จะมากกว่า tack free time เนื่องจากปฏิกิริยาในการเกิดสายโซ่พอลิยูรีเทนดำเนินไปเสร็จสิ้นแล้ว แต่การสร้างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับไอโซไซยาเนตหรือปฏิกิริยาการฟูยังคงดำเนินต่อไป

ตารางที่ 4.2 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $M(OAc)_2$(amine) และ 3°amine ที่ NCO index = 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

Catalysts	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
DMCHA	0:26	0:44	3:03	2:05	37.1	14.0
TEDA	0:24	1:03	3:03	2:22	42.1	13.5
$Cu(OAc)_2(en)_2$	0:34	0:52	1:21	1:48	39.3	13.7
$Cu(OAc)_2$(trien)	0:37	1:13	1:49	2:00	39.6	14.1
$Zn(OAc)_2(en)_2$	1:05	1:35	4:08	3:59	40.2	12.6
$Zn(OAc)_2$(trien)	1:11	1:41	3:57	3:46	39.7	13.9

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

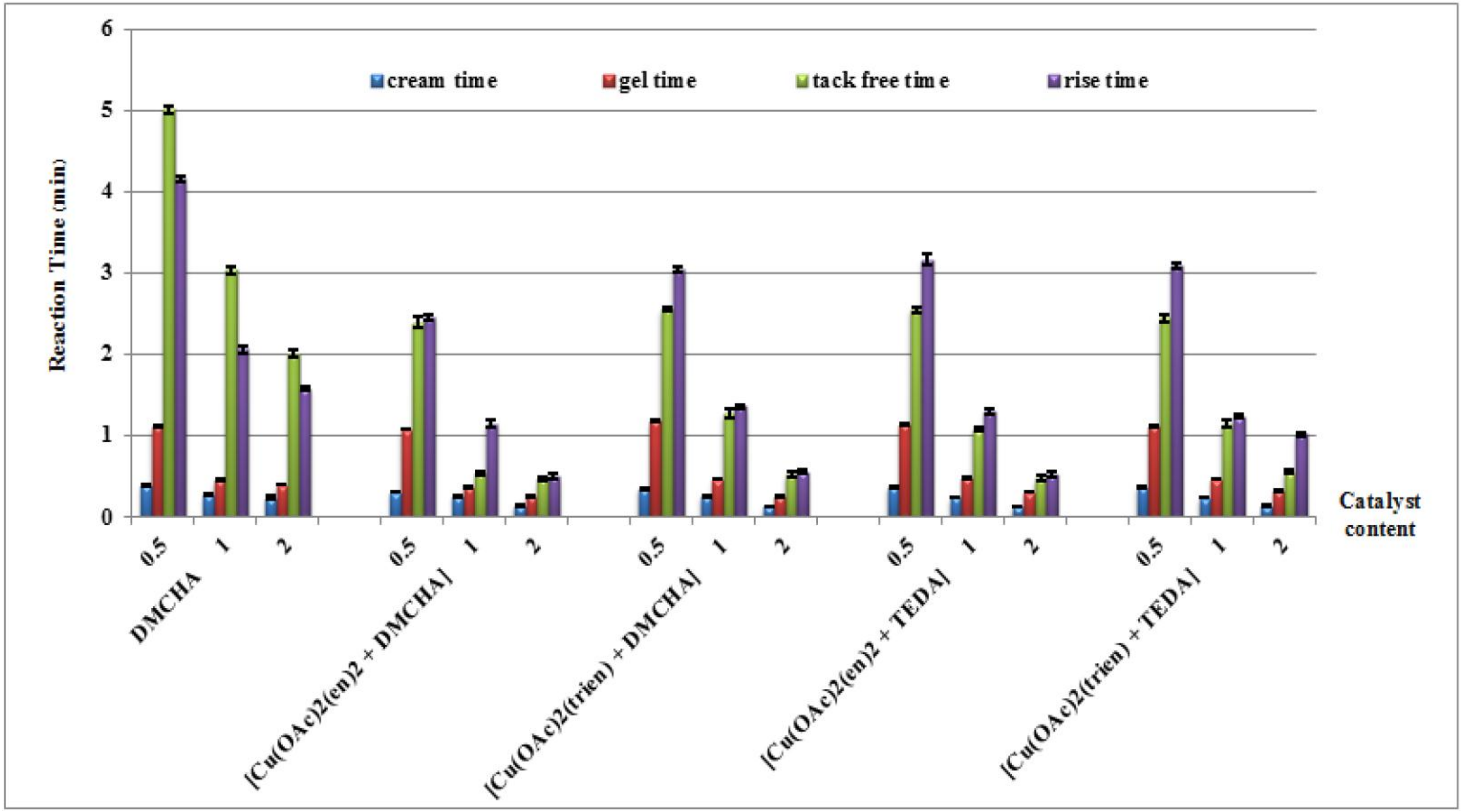
ตารางที่ 4.3 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]						
0.5	0:30	1:07	2:39	2:45	42.6	13.9
1.0	0:25	0:36	0:53	1:14	41.2	14.7
2.0	0:13	0:25	0:46	0:49	38.4	15.7
[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]						
0.5	0:34	1:17	2:55	3:04	41.5	13.0
1.0	0:25	0:45	1:26	1:35	39.7	14.2
2.0	0:12	0:25	0:51	0:55	37.8	15.9
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]						
0.5	0:36	1:13	2:54	3:16	43.7	12.4
1.0	0:24	0:48	1:07	1:29	41.3	13.9
2.0	0:12	0:30	0:47	0:51	35.6	15.1
[Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]						
0.5	0:36	1:10	2:44	3:08	43.4	12.8
1.0	0:23	0:45	1:14	1:23	40.5	13.5
2.0	0:12	0:31	0:55	1:01	34.9	15.3

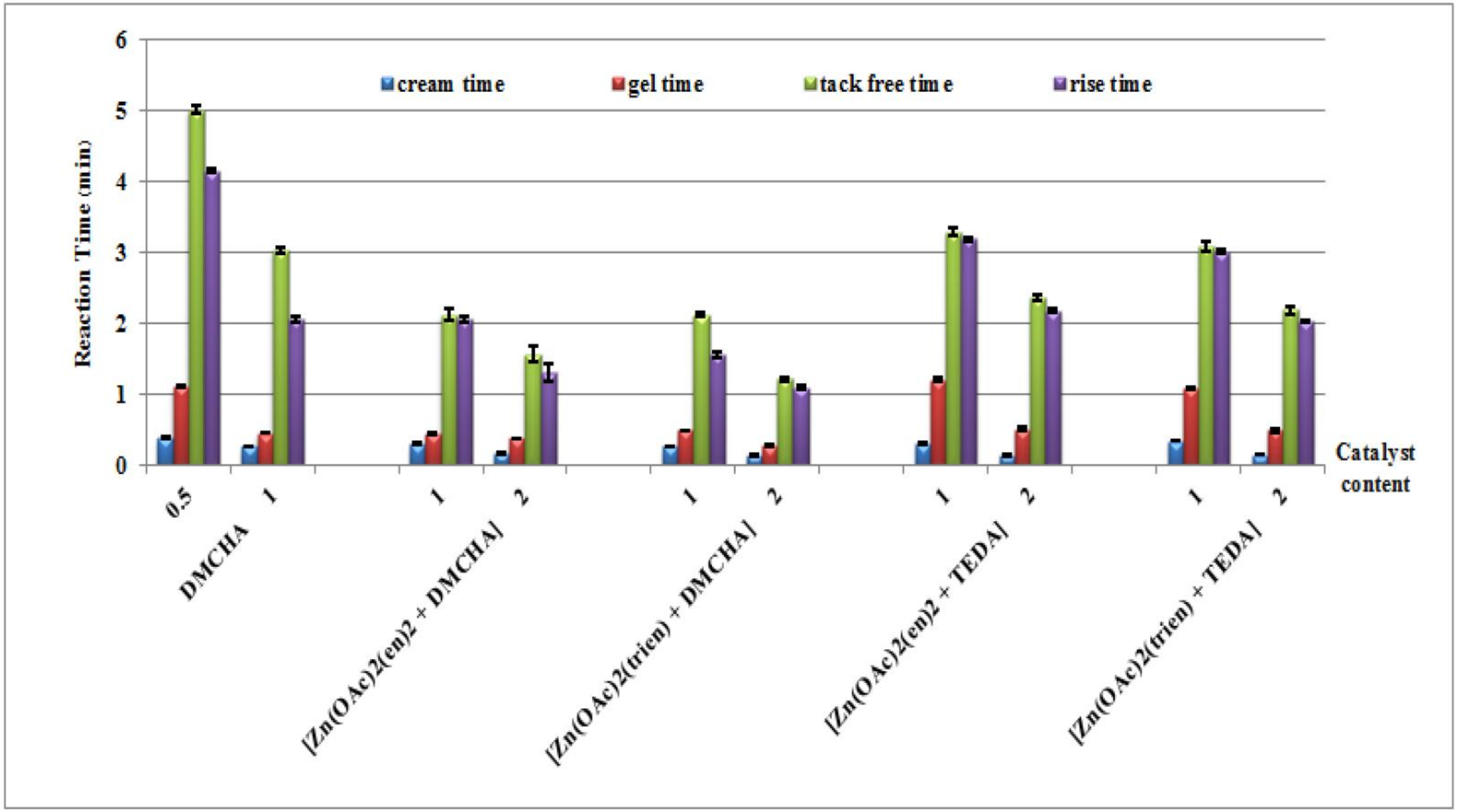
ตารางที่ 4.4 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]						
1.0	0:29	0:44	2:12	2:05	41.5	13.0
2.0	0:17	0:37	1:56	1:30	37.8	13.9
[Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]						
1.0	0:26	0:49	2:11	1:55	39.5	13.4
2.0	0:14	0:27	1:21	1:09	37.5	14.1
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]						
1.0	0:30	1:20	3:28	3:18	39.3	14.0
2.0	0:13	0:50	2:35	2:17	35.5	15.5
[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]						
1.0	0:34	1:08	3:08	3:01	39.4	14.2
2.0	0:14	0:49	2:18	2:02	34.7	15.8

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.8 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100

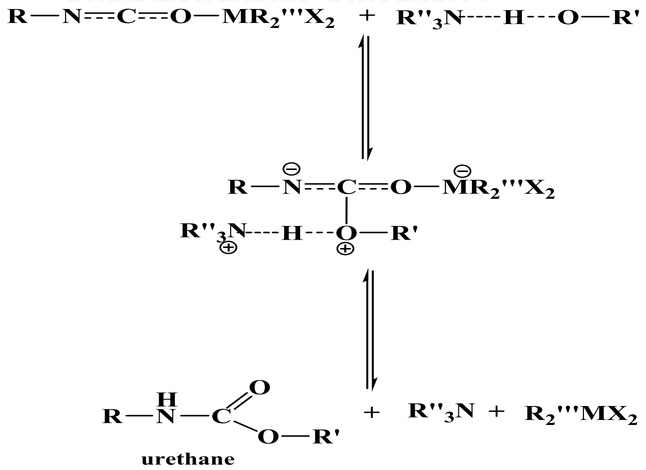


รูปที่ 4.9 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $[Zn(OAc)_2(amine) + 3°amine]$ ที่ NCO index = 100

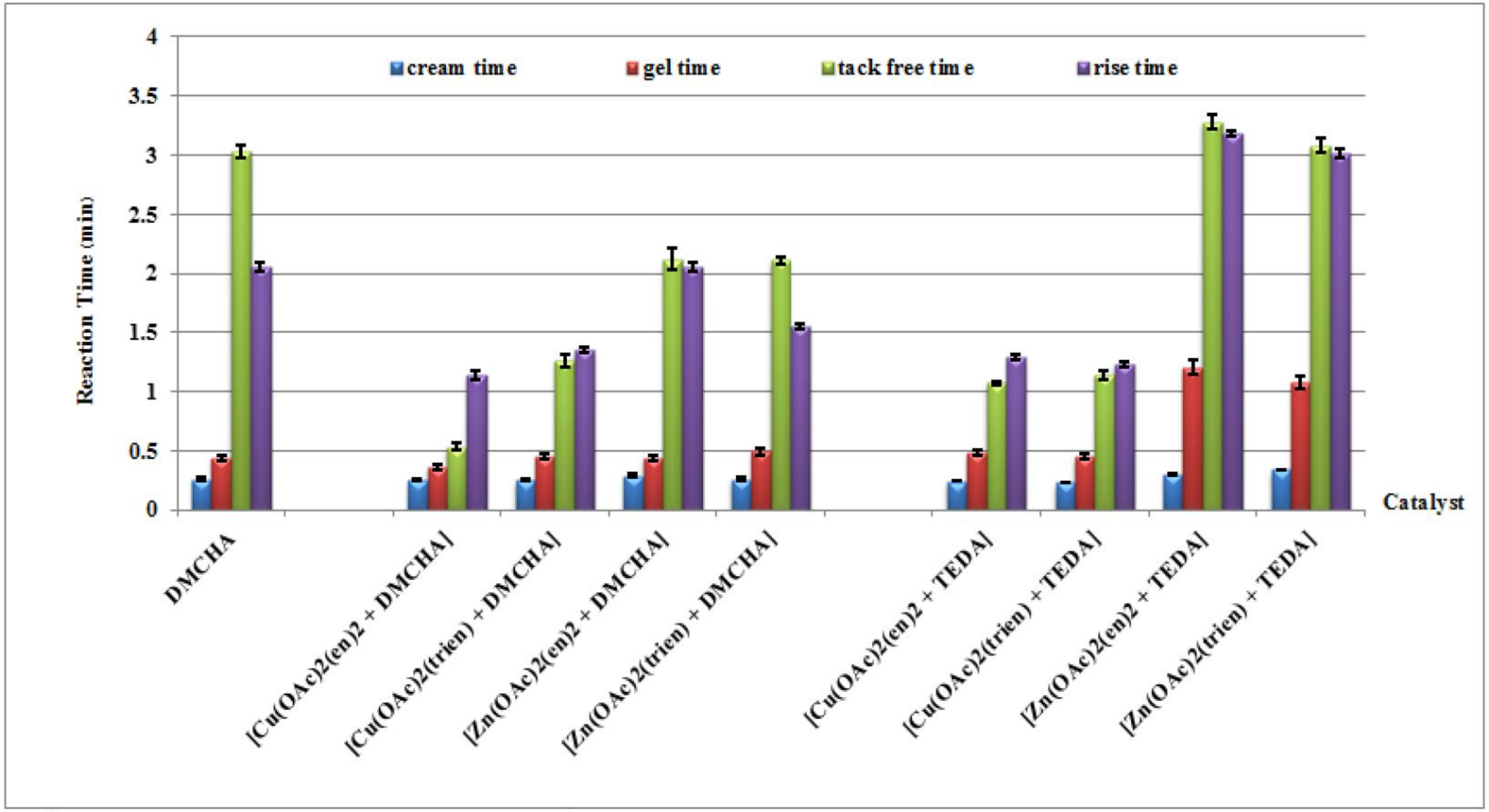
4.6.4 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนที่แตกต่างกัน

ในการทดลองนี้ต้องการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทน เมื่อใช้เทอร์เทียรีแอมีนชนิดเดียวกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้รายงานข้อมูลไว้แล้วในตารางที่ 4.3-4.4

รูปที่ 4.10 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] ที่แตกต่างกัน ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 จากผลการทดลองพบว่า [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด เนื่องจากมีช่วงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันน้อยที่สุด และจะเห็นได้ว่าจะเกิดการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง $M(OAc)_2$(amine) กับ 3°amine เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียว คือ สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนหรือเทอร์เทียรีแอมีนเพียงอย่างเดียว แผนภาพที่ 4.2 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับโฟมพอลิยูรีเทน เมื่อใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากไนโตรเจนมาดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้ออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลขาดอิเล็กตรอน ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลมีความว่องไวและเข้าชนกับหมู่ไอโซไซยาเนตได้ง่ายและเร็วขึ้น ในส่วนสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจะโคออร์ดิเนตกับออกซิเจนอะตอมของหมู่ไอโซไซยาเนต และทำให้หมู่ไฮดรอกซิลและหมู่ไอโซไซยาเนตอยู่ใกล้กันหรือเพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยานั่นเอง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่า [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] จะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุดแต่กลับพบว่า มีปัญหาการขึ้นรูปในแม่พิมพ์ เนื่องจากมี gel time น้อยเกินไป



แผนภาพที่ 4.2 กลไกการเกิดสายโซ่ยูรีเทนโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA และใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (ดัชนีไอโซไซยาเนต = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw)

4.6.5 เปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับ [DBTDL + 3°amine]

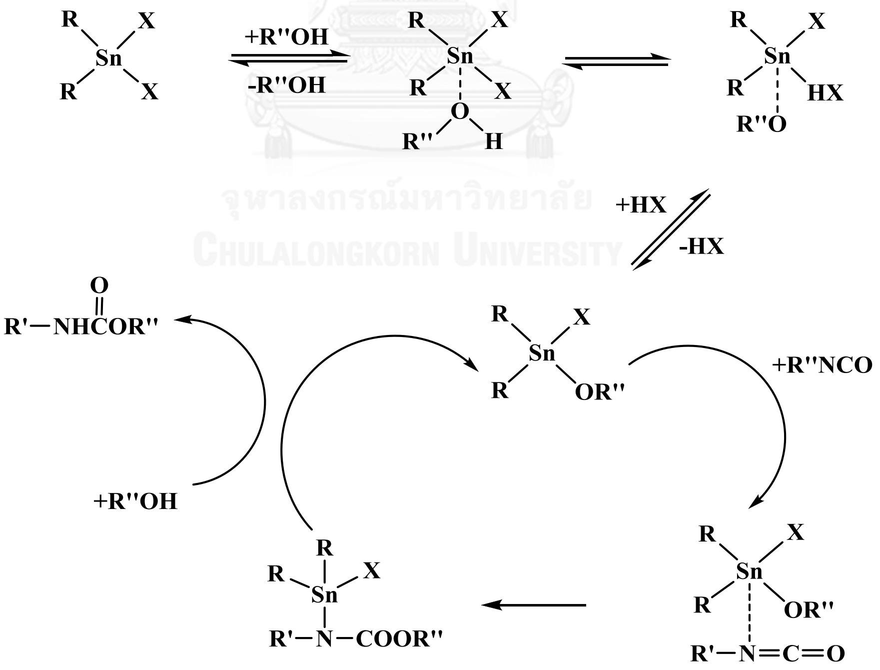
การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้กับไดบิวทิลทินไดลอเรท (DBTDL) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจาก DBTDL เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลที่ดีแต่มีความเป็นพิษและมีกลิ่นเหม็น ในการทดลองนี้จะศึกษา rise profile และ temperature profile เพื่อศึกษาการคายพลังงานความร้อนจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [DBTDL+ 3°amine] เทียบกัน โดยกำหนดปริมาณสารฟูและตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 3 pbw, 1 pbw ตามลำดับ และดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 และผลที่ได้เปรียบเทียบกับโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้อ้างอิง

ตารางที่ 4.5 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้สารประกอบของดีบุก คือ [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] จะเห็นได้ว่า cream time และ gel time ของโฟมมีค่าน้อย นอกจากนี้ยังพบว่า โฟมที่ได้มีรูพรุนขนาดใหญ่ที่อยู่บริเวณก้นแก้วกระดาษ แสดงว่าเกิดความไม่สมดุลระหว่างปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟู เนื่องจาก DBTDL เร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลระหว่างพอลิออลกับไอโซไซยาเนตได้ดี เพราะว่า DBTDL เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลที่ดี สำหรับกลไกการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบของดีบุกผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน คือ เมื่อใช้สารประกอบของดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบดีบุกจะช่วยดึงหมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยาเนตให้อยู่ใกล้กัน จึงเพิ่มโอกาสให้หมู่ไฮดรอกซิลกับหมู่ไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากันได้ง่ายขึ้น ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพที่ 4.3 ในส่วนของเทอร์เทียรีแอมีน แอมีนจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากไนโตรเจนมาดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิล ทำให้ออกซิเจนของหมู่ไฮดรอกซิลขาดอิเล็กตรอน ส่งผลให้หมู่ไฮดรอกซิลเข้าชนกับหมู่ไอโซไซยาเนตได้ง่ายขึ้น และแสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนดังแผนภาพที่ 4.4

อย่างไรก็ตามพบว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ DBTDL ใกล้เคียงกับ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ที่เร่งปฏิกิริยาได้เร็วที่สุดในกลุ่ม [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] และข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่ม [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] คือ ไม่เป็นพิษ

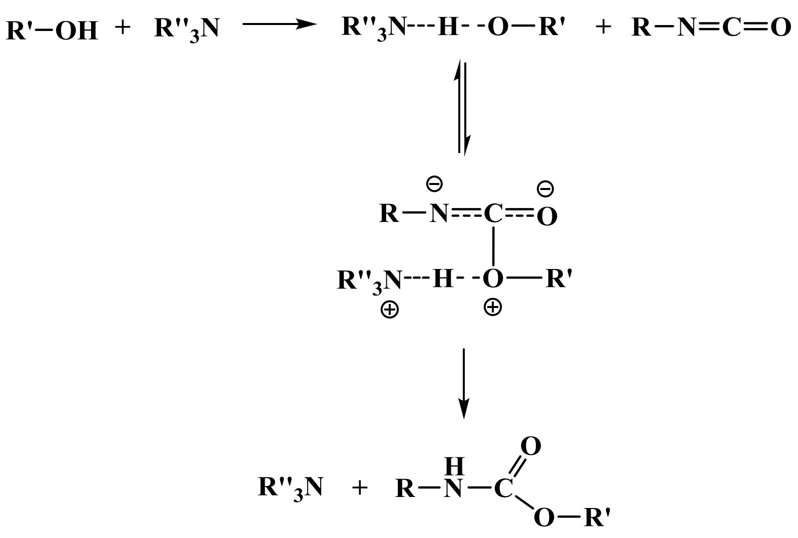
ตารางที่ 4.5 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA]

Catalysts	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
DBTDL	0:29	0:44	1:02	1:05	39.6	13.7
[DBTDL + DMCHA] weight ratio 1:1	0:24	0:33	0:44	0:47	40.5	13.9
[DBTDL + TEDA] weight ratio 1:1	0:25	0:37	0:55	0:59	40.8	14.4



แผนภาพที่ 4.3 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน เมื่อใช้สารประกอบดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

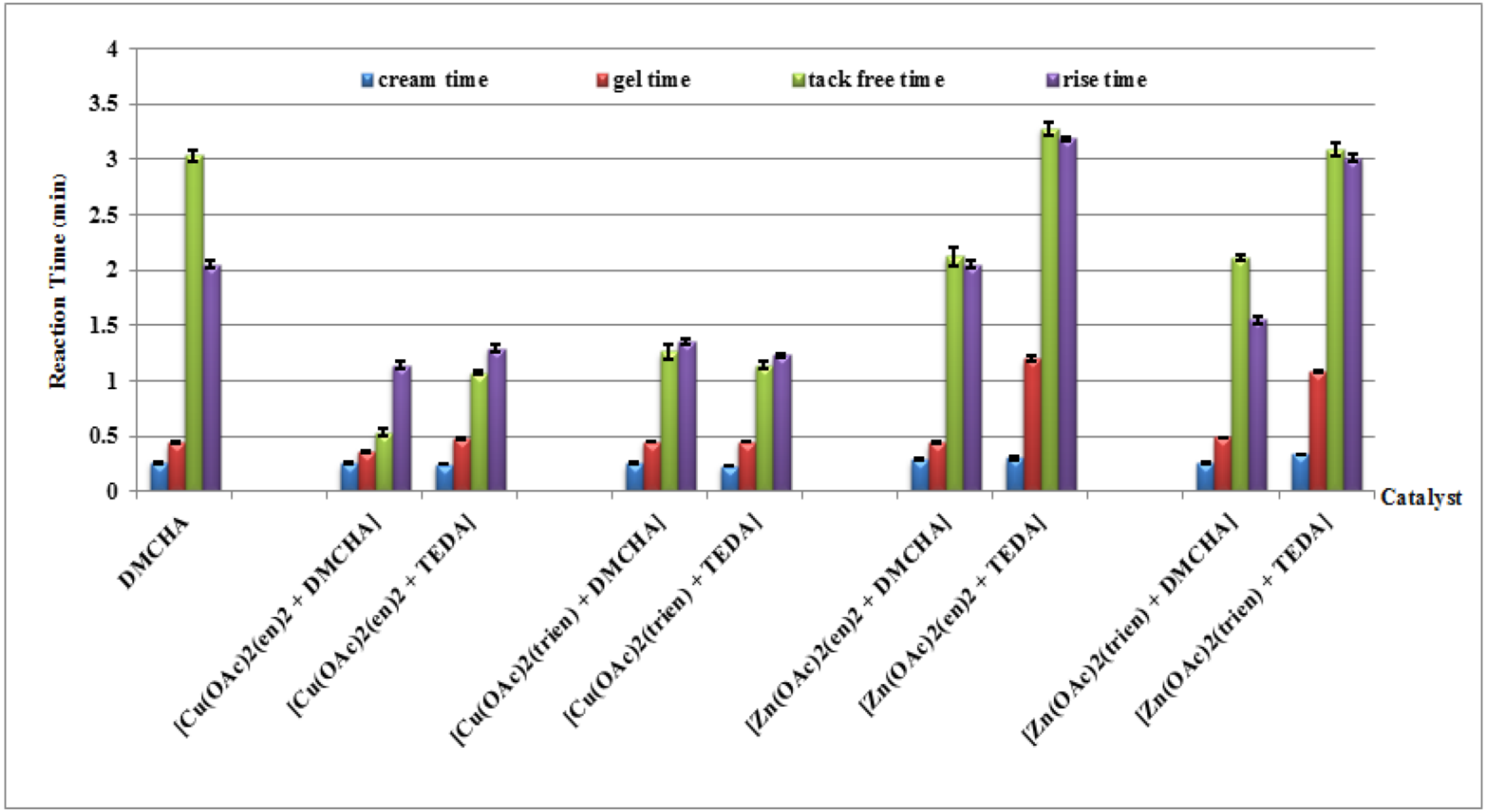


แผนภาพที่ 4.4 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน เมื่อใช้เทอร์เทียรีแอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

4.6.6 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยเทอร์เทียรีแอมีนที่แตกต่างกัน

ในการทดลองนี้ต้องการเปรียบเทียบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทน เมื่อใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนชนิดเดียวกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้รายงานข้อมูลไว้แล้วในตารางที่ 4.1-4.2

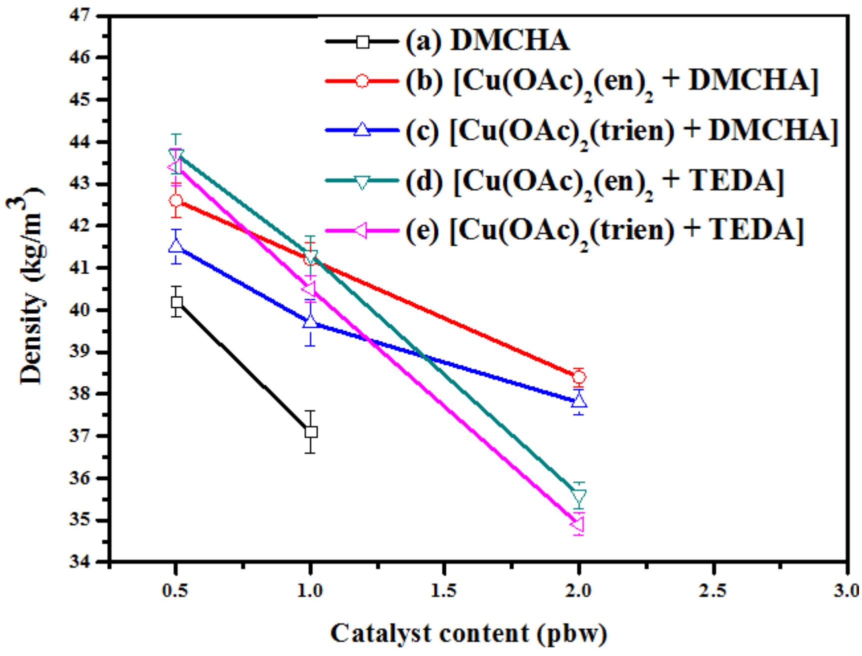
รูปที่ 4.11 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทอร์เทียรีแอมีนที่แตกต่างกัน ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 DMCHA และ TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลที่ดีทั้งคู่ [28] จากผลการทดลองพบว่า DMCHA มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่า TEDA เนื่องจากมีช่วงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมน้อยกว่า เมื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน เนื่องจาก DHCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีและคงที่แต่ TEDA สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในช่วงท้าย นอกจากนี้ยังพบว่า TEDA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบยืดหยุ่น ซึ่งใช้พอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีฟังก์ชันนัลลิตีที่ต่ำ แต่เมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งใช้พอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีฟังก์ชันนัลลิตีที่สูง จะส่งผลให้อัตราการเกิดโครงร่างตาข่าย (network formation) ช้าลง [29] ดังนั้นเมื่อนำ DMCHA มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมกับ $M(OAc)_2$(amine) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมจึงน้อยกว่า



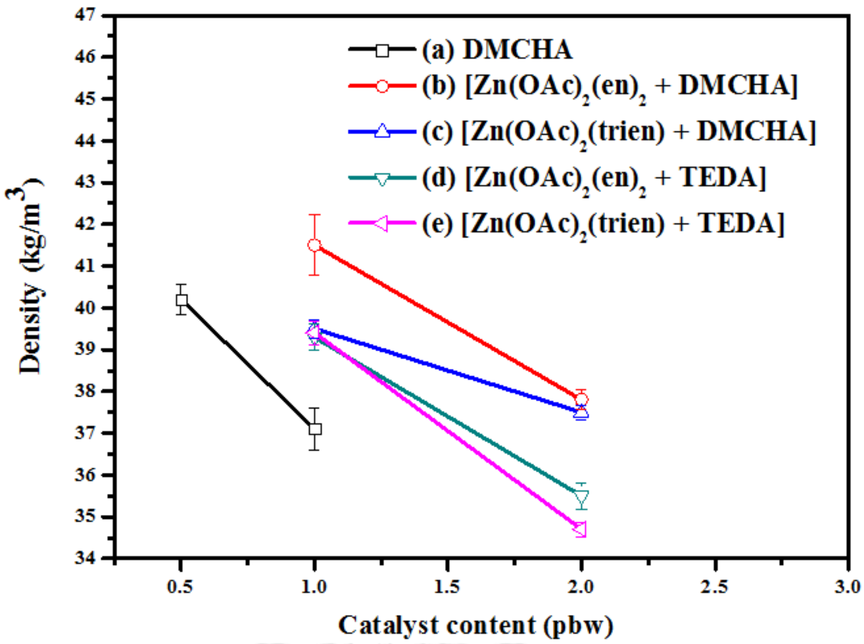
รูปที่ 4.11 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA และใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] (ดัชนีไอโซไซยาเนต = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

4.6.7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน

รูปที่ 4.12-4.13 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน จากผลการทดลองพบว่า ความหนาแน่นของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] มีค่าลดลงเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น สังเกตจากกราฟพบว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.5 pbw มีความหนาแน่นที่สูงกว่าที่ 1.0 pbw และ 2.0 pbw ตามลำดับ เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูมากขึ้น ทำให้โฟมเกิดการฟูตัวมากขึ้น ปริมาตรของโฟมจึงสูงขึ้น ดังนั้นความหนาแน่นของโฟมจึงลดลง



รูปที่ 4.12 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 pbw



รูปที่ 4.13 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งและเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

4.6.8 ผลของปริมาณสารฟูต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทน

การศึกษาผลของปริมาณสารฟูในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน กำหนดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 pbw, ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 และสารฟู (น้ำ) ใช้ปริมาณต่างกันดังนี้ คือ 3 และ 4 pbw

ตารางที่ 4.6-4.7 แสดงผลของปริมาณสารฟูที่มีต่อความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่แตกต่างกัน จากผลการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณสารฟู (น้ำ) เพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของโฟมจะลดลง และมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เนื่องจากน้ำหรือสารฟูสามารถทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนต ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาการฟูก่อให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และอุณหภูมิของโฟมที่สูงขึ้น เมื่อใช้น้ำหรือสารฟูมากขึ้นส่งผลให้โฟมฟูตัวได้เพิ่มมากขึ้น และทำให้ได้โฟมที่มีความหนาแน่นลดลงหรือมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำลง อย่างไรก็ตามปริมาณสารฟูที่เหมาะสมในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนที่มีค่าความหนาแน่นในช่วง 39 - 42 kg/m^3 คือ 3 pbw

ตารางที่ 4.6 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 และปริมาณสารฟูเท่ากับ 3 และ 4 pbw ตามลำดับ

Catalyst / Blowing agent content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]						
3.0	0:29	0:44	2:12	2:05	41.5	13.0
4.0	0:21	0:39	1:23	1:29	37.1	14.5
[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]						
3.0	0:26	0:49	2:11	1:55	39.5	13.4
4.0	0:23	0:42	1:36	1:28	36.1	14.6
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]						
3.0	0:30	1:20	3:28	3:18	39.3	14.0
4.0	0:23	0:45	1:51	1:45	34.1	14.4
[Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]						
3.0	0:34	1:08	3:08	3:01	39.4	14.2
4.0	0:24	0:45	1:50	1:32	34.5	14.9

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ 4.7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO index = 100 และปริมาณสารฟูเท่ากับ 3 และ 4 pbw ตามลำดับ

Catalyst / Blowing agent content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]						
3.0	0:29	0:44	2:12	2:05	41.5	13.0
4.0	0:25	0:58	3:13	2:09	33.7	15.7
[Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]						
3.0	0:26	0:49	2:11	1:55	39.5	13.4
4.0	0:24	0:50	2:28	1:58	34.4	15.8
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]						
3.0	0:30	1:20	3:28	3:18	39.3	14.0
4.0	0:25	1:15	4:08	3:52	33.8	14.4
[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]						
3.0	0:34	1:08	3:08	3:01	39.4	14.2
4.0	0:28	1:09	3:08	2:44	33.1	14.5

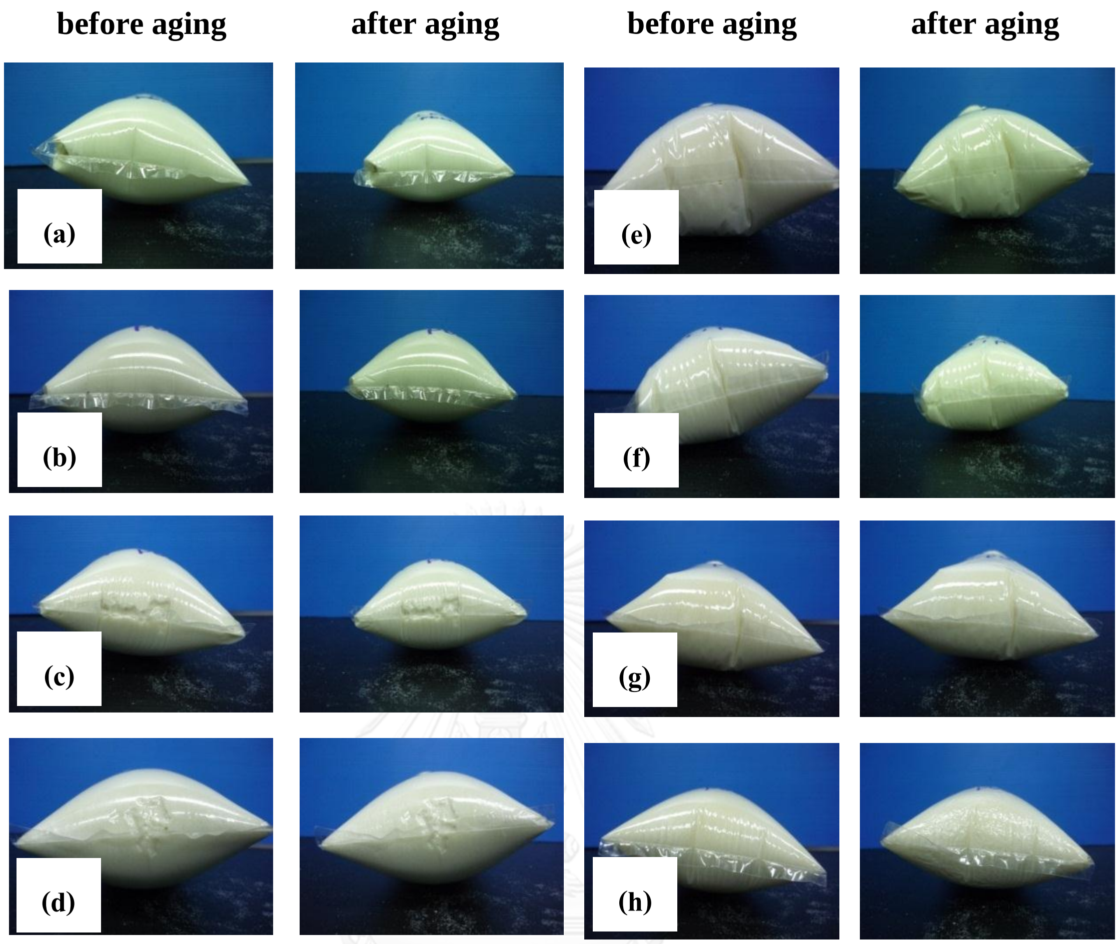
4.6.9 การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้ถุงและแม่พิมพ์พลาสติก

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาลักษณะภายนอกหรือลักษณะทางกายภาพเบื้องต้นของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.14 ซึ่งในการเตรียมโฟม ขั้นแรกจะทำการผสมสารตั้งต้นทั้งหมดโดยใช้เครื่องกวนแบบกล (mechanical stirrer) ที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาทีในแก้วกระดาษ จากนั้นจึงเทลงในถุงพลาสติกขนาดเล็ก หลังขึ้นรูปโฟมแล้ววางโฟมทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วัน เพื่อให้โฟมเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ เปรียบเทียบภาพโฟมก่อนและหลังทิ้งไว้ จากผลการทดลองพบว่า รูปโฟม (a-h) ทั้ง

ก่อน (before aging) และหลังทิ้งไว้ (after aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วันไม่แตกต่างกันหรือโฟมไม่เกิดการยุบตัวหลังจากขึ้นรูปทิ้งไว้ ซึ่งในการทดลองนี้สำคัญและสามารถยืนยันว่า โฟมจะไม่เกิดการยุบตัวหลังจากขึ้นรูปในแม่พิมพ์

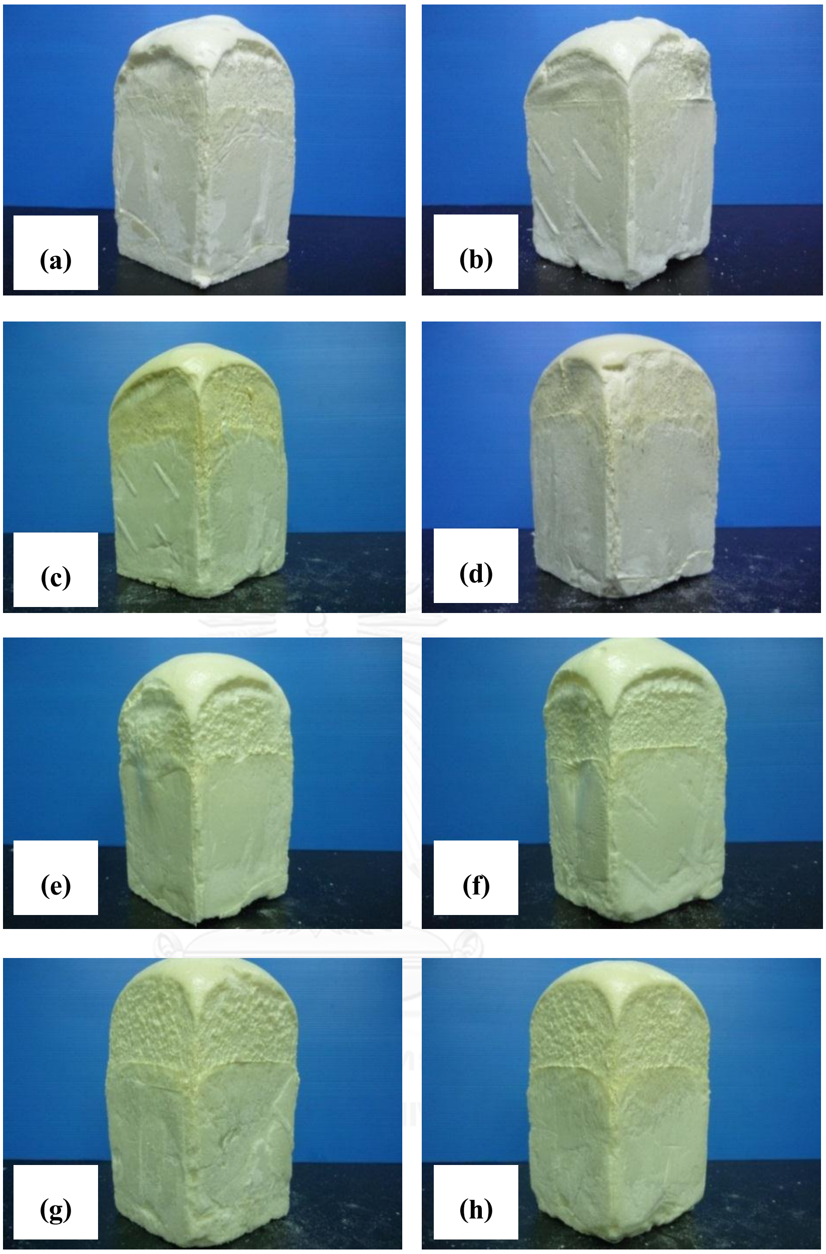
ความสามารถในการขึ้นรูปของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งสามารถศึกษาโดยใช้แม่พิมพ์พลาสติกแสดงดังรูปที่ 4.15 ในการทดลองจะใช้โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่แตกต่างกัน สำหรับแม่พิมพ์พลาสติกที่ใช้มีขนาด 10 x 10 x 10 cm และในขั้นตอนการเตรียมโฟมใช้ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 เริ่มต้นจากวางแผ่นพลาสติกใสบนแม่พิมพ์พลาสติกให้ครบทุกด้าน และทำการเตรียมโฟมโดยผสมสารตั้งต้นทั้งหมดโดยใช้เครื่องกวนแบบกลที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาทีในแก้วกระดาษ จากนั้นจึงเทลงในแม่พิมพ์พลาสติกที่เตรียมไว้ จากผลการทดลองพบว่า การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] สามารถเตรียมในแม่พิมพ์พลาสติกได้ และจะเห็นได้ว่าลักษณะทางกายภาพของโฟมที่เตรียมโดยใช้แก้วกระดาษและแม่พิมพ์ไม่แตกต่างกัน แสดงว่าโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้มีความสามารถในการขึ้นรูป โดยลักษณะทางกายภาพของโฟมที่เตรียมในแม่พิมพ์พลาสติกแสดงในรูป

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University



รูปที่ 4.14 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนก่อน (before aging) และหลังทิ้งไว้ (after aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 วันซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (b) [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (c) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], (d) [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], (e) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (f) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (g) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (h) [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

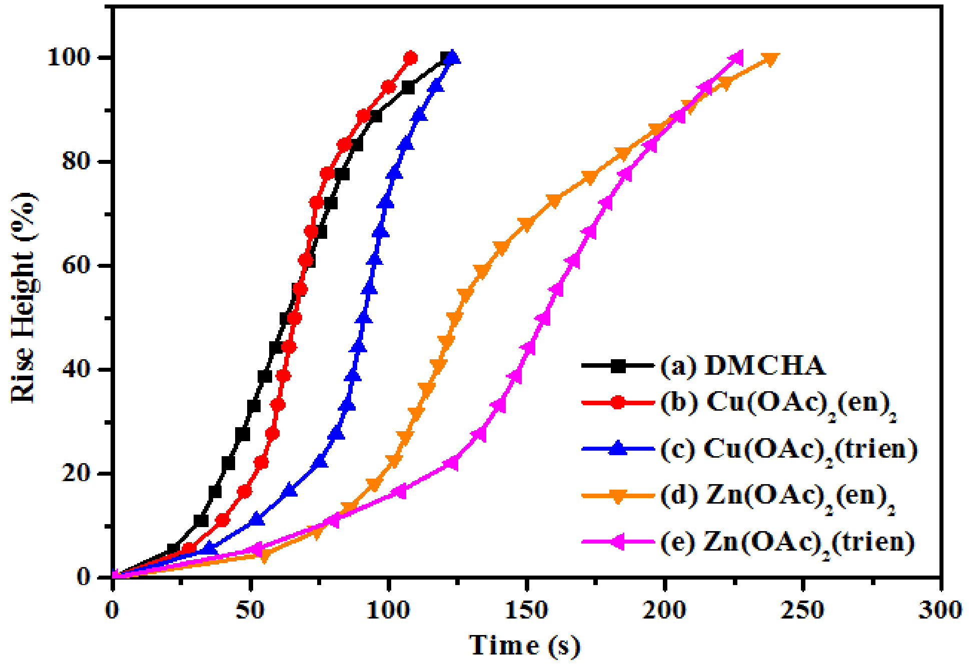


รูปที่ 4.15 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนที่ขึ้นรูปในแม่พิมพ์และเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (b) [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (c) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]; (d) [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], (e) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (f) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (g) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (h) [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA]

จากการทดลองข้างต้นผู้วิจัยจึงนำโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] มาศึกษาลักษณะการฟูของโฟม (Rise Profile)

4.6.10 ลักษณะการฟูของโฟม (Rise Profile)

รูปที่ 4.16 แสดง rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีน พบว่า rise profile ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA มี cream time และ gel time น้อยที่สุด เนื่องจาก DMCHA เป็นเทอร์เทียรีแอมีนที่มีความเป็นเบสสูงและสามารถเร่งทั้งปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูได้ดี รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2(trien)$, $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ $Zn(OAc)_2(trien)$ ตามลำดับและ rise time ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$ ใช้เวลาน้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, $Cu(OAc)_2(trien)$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(en)_2$ ตามลำดับ และจะเห็นได้ว่า กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$ มีความชันมากที่สุด แสดงว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ $Cu(OAc)_2(en)_2$ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด



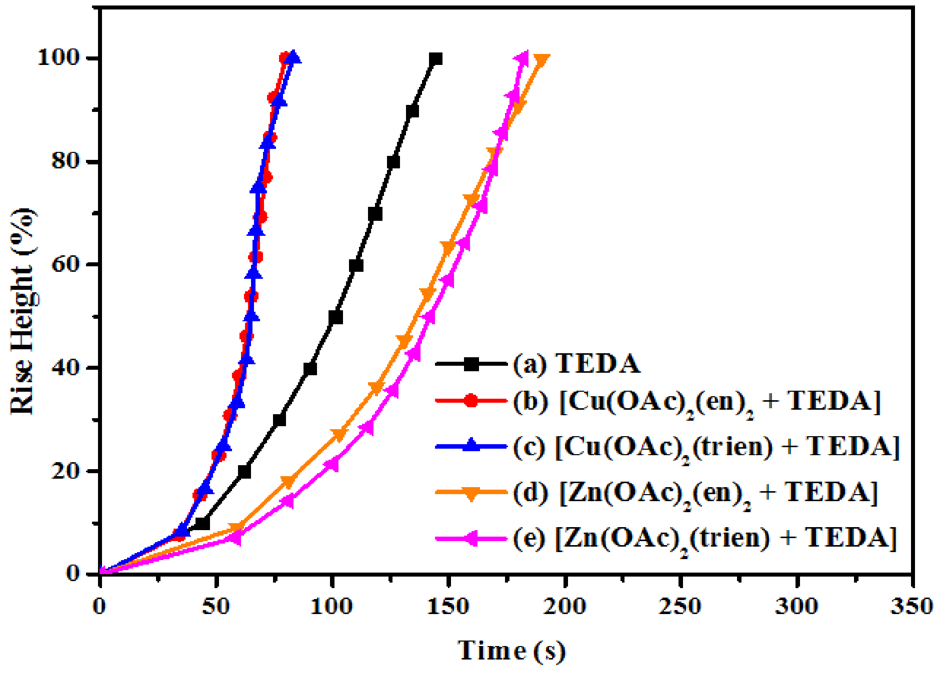
รูปที่ 4.16 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$; (c) $Cu(OAc)_2(trien)$; (d) $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ (e) $Zn(OAc)_2(trien)$ ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

รูปที่ 4.17 แสดง rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$M(OAc)_2(amine)$ + TEDA] พบว่า rise profile ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] มี cream time และ gel time น้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(trien)$ + TEDA], TEDA, [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ [$Zn(OAc)_2(trien)$ + TEDA] ตามลำดับ และ rise time ตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ใช้เวลาน้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(trien)$

+ TEDA], TEDA, [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] และ [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ตามลำดับ และจะเห็นได้ว่ากราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] มีความชันมากที่สุด แสดงว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด และสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้

[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] > [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] > TEDA > [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] > [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]

จะเห็นได้ว่า ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะแอซิเทตและแอมีนที่ใช้ โดยลำดับความว่องไว คือ [Cu(OAc)$_2$(Y)$_2$ + TEDA] > [Zn(OAc)$_2$(Y)$_2$ + TEDA] เมื่อ Y = en, trien และสำหรับกรณีที่ใช้โลหะแอซิเทตชนิดเดียวกัน ลำดับความว่องไว คือ [M(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] > [M(OAc)$_2$(trien) + TEDA] เมื่อ M = Cu และ Zn เนื่องจากผลของความเกะกะของแอมีน



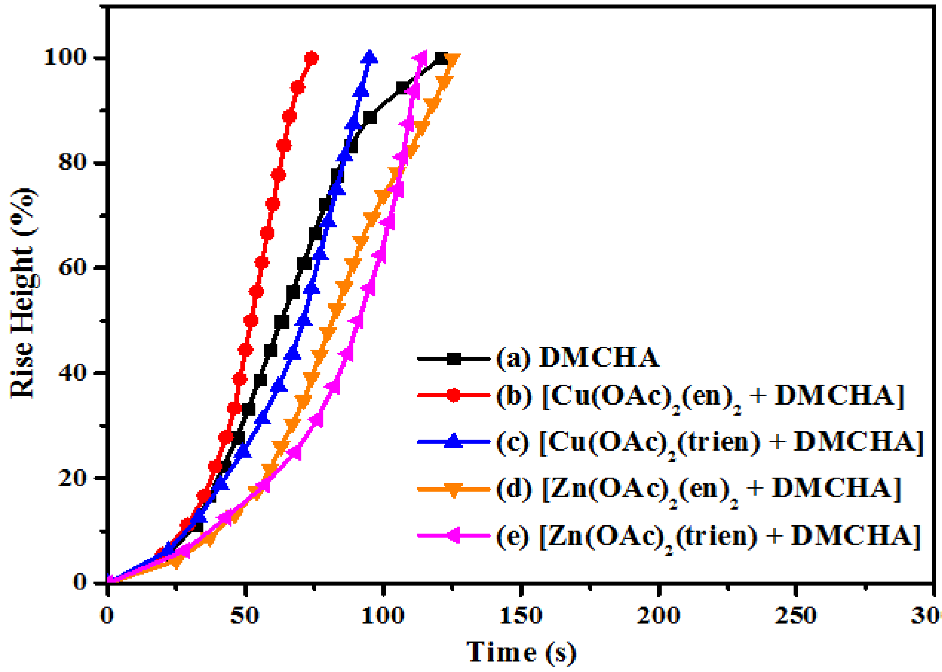
รูปที่ 4.17 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

รูปที่ 4.18 แสดง rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + DMCHA] พบว่า rise profile ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] มี cream time และ gel time น้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA, [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA], [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ตามลำดับ และ rise

time ตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ใช้เวลาน้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA], DMCHA และ [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ตามลำดับ และจะเห็นได้ว่ากราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] มีความชันมากที่สุด แสดงว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด และสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้

[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] > DMCHA > [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA] > [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] > [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]

จะเห็นได้ว่า ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับชนิดของโลหะแอซิเทตและแอมีนที่ใช้ โดยลำดับความว่องไว คือ [$Cu(OAc)_2(Y)_2$ + DMCHA] > [$Zn(OAc)_2(Y)_2$ + DMCHA] เมื่อ Y = en, trien และสำหรับกรณีที่ใช้โลหะแอซิเทตชนิดเดียวกัน ลำดับความว่องไว คือ [$M(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] > [$M(OAc)_2$(trien) + DMCHA] เมื่อ M = Cu และ Zn เนื่องจากผลของความเกะกะของแอมีน

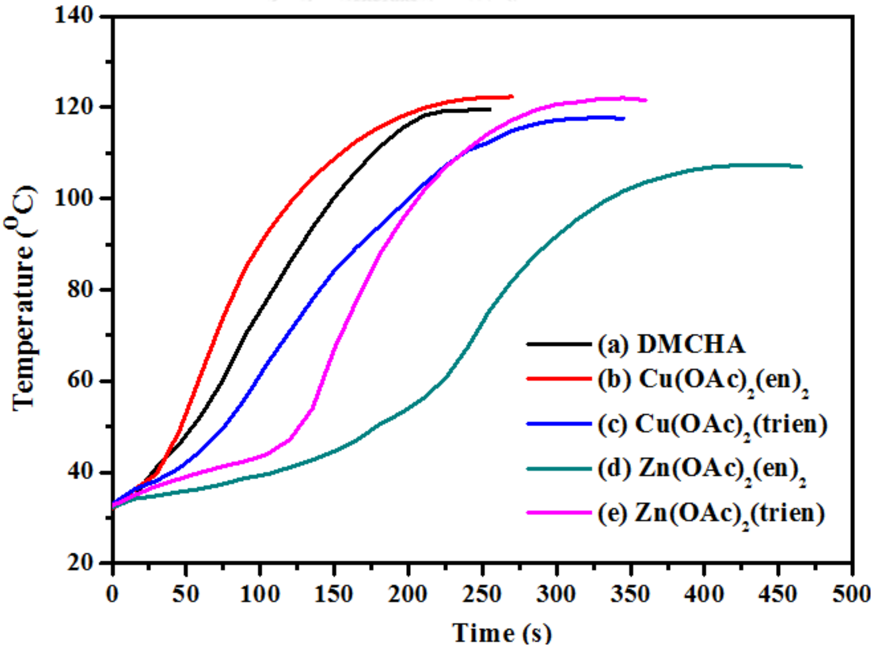


รูปที่ 4.18 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (c) [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (d) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] และ (e) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA] ที่ NCO Index = 100 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

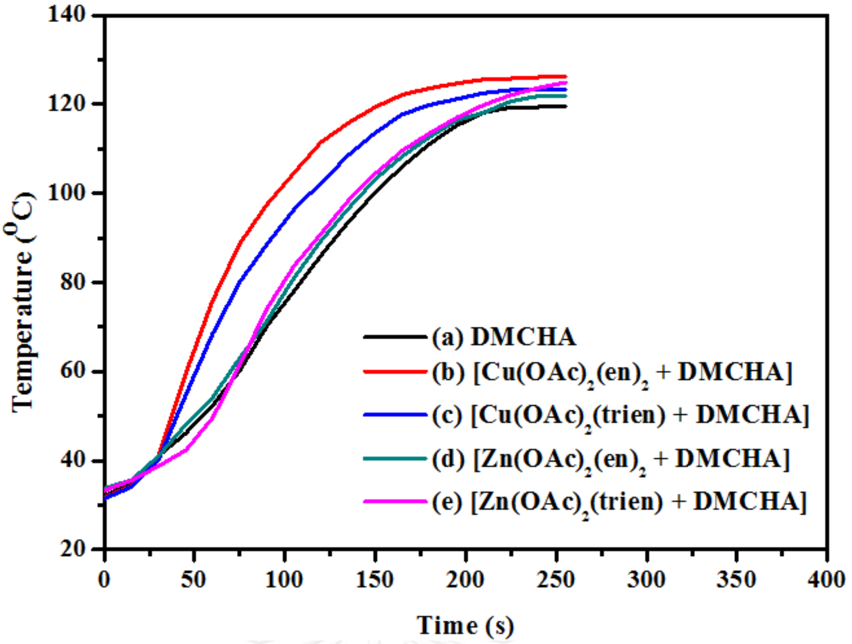
4.6.11 อุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile)

รูปที่ 4.19-4.21 แสดง temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ $M(OAc)_2$(amine) และ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] จากผลการทดลองพบว่า การเกิดโฟมพอลิยูรีเทนเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และจะเห็นได้ว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA, $M(OAc)_2$(amine) และ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่คล้ายกัน นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟม (ตารางที่ 4.8) ซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA, $M(OAc)_2$(amine) และ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เป็น 119.5 °C, 107-123 °C และ 101-127 °C ตามลำดับ อย่างไรก็ตามช่วงอุณหภูมิที่ได้เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟม เนื่องจากโฟมไม่เกิดการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

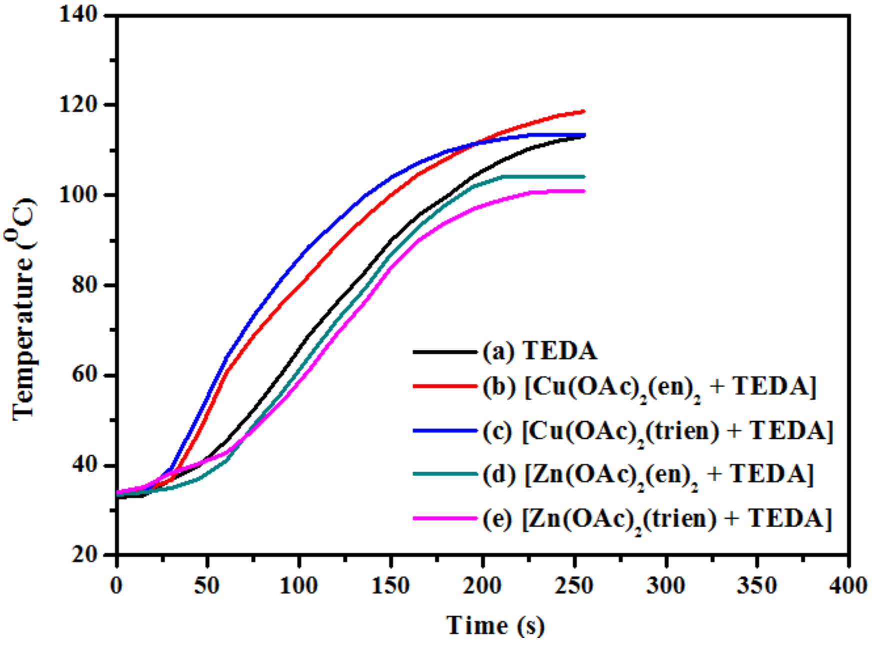
จากผลการทดลองพบว่า temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ $Zn(OAc)_2$(trien) ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.19 มีเวลาเริ่มต้นที่นานกว่า DMCHA อย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ $Zn(OAc)_2$(trien) มี cream time และ gel time ที่มากกว่า DMCHA



รูปที่ 4.19 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$; (c) $Cu(OAc)_2$(trien) ; (d) $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ (e) $Zn(OAc)_2$(trien)



รูปที่ 4.20 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]



รูปที่ 4.21 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) TEDA; (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]; (c) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]; (d) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (e) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]

ตารางที่ 4.8 อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย 3°amine, $M(OAc)_2$(amine) และ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] ที่ NCO Index เท่ากับ 100

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (องศาเซลเซียส)	เวลาที่ใช้ที่อุณหภูมิสูงสุด (วินาที)
DMCHA	119.5	255
$Cu(OAc)_2(en)_2$	122.3	270
$Cu(OAc)_2$(trien)	117.8	330
$Zn(OAc)_2(en)_2$	107.4	435
$Zn(OAc)_2$(trien)	122.0	345
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]	126.3	270
[$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]	123.3	240
[$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]	122.7	285
[$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]	125.8	300
TEDA	113.5	270
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]	119.9	300
[$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]	113.5	240
[$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]	104.2	225
[$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA]	100.9	240

4.6.12 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

ในการทดลองนี้เป็นการศึกษาความสมบูรณ์ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้เทคนิคเอทีอาร์-อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีด้วยการติดตามค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้ในอุตสาหกรรม คือ DMCHA และ TEDA ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100

จากรูปที่ 4.22-4.24 เทคนิคเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปีถูกนำมาใช้ศึกษาปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น Polymeric MDI (Suprasec® 5005) และโฟมที่เร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ซึ่งจะเห็นว่าเกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ 2277 cm^{-1} ซึ่งแสดงหมู่ไอโซไซยาเนต และค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตคำนวณออกมาโดยใช้เทคนิคเอทีอาร์-เอฟทีไออาร์สเปกโทรสโกปี (ตารางที่ 4.9)

ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t ต่อพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น ซึ่งแสดงดังสมการ

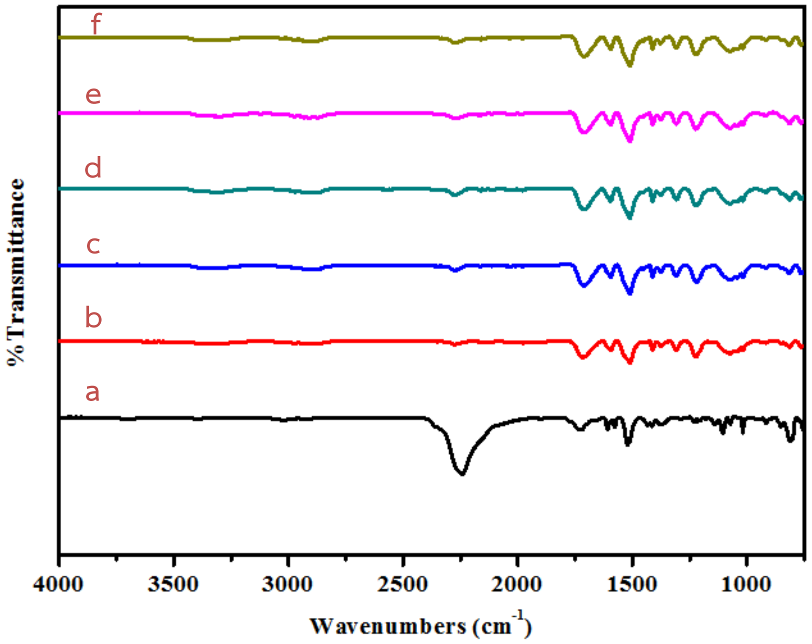
$$\%\ \text{conversion of isocyanate} = \left[1-\frac{\text{NCO(f)}}{\text{NCO(i)}}\right]x100$$

เมื่อ NCO(f) คือ พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t, NCO(i) คือ พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น, ปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระพิจารณาได้จากหมู่วงแหวนแอโรมาติกซึ่งเกิดการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ 1595 cm^{-1} และอัตราส่วนของพอลิไอโซไซยาเนต : พอลิยูรีเทน (PIR/PUR) คำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของไอโซไซยาเนตและยูรีเทนที่ 1415 และ 1220 cm^{-1}

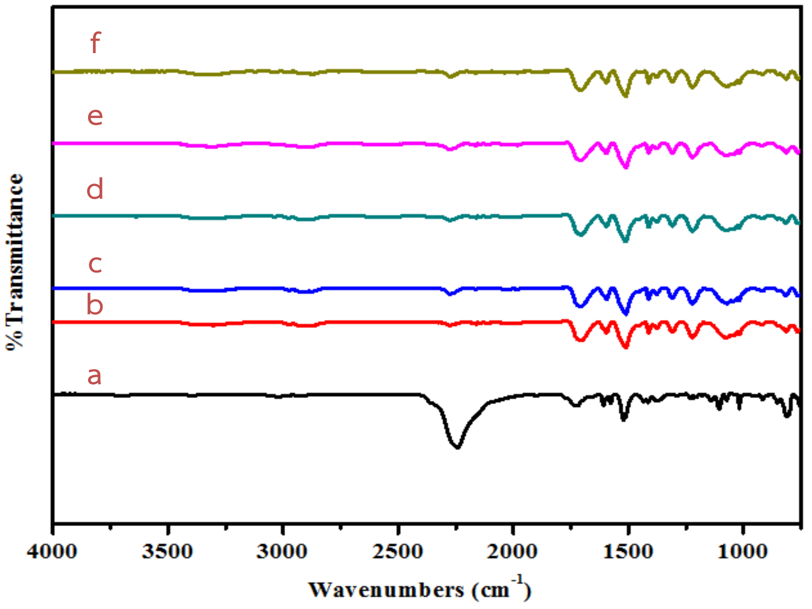
ตารางที่ 4.9 ค่าความยาวคลื่นของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ

หมู่ฟังก์ชัน	เลขคลื่น (cm^{-1})	โครงสร้าง
ไอโซไซยาเนต	2277	N=C=O
ฟีนิล	1595	Ar-H
ไอโซไซยานูเรต	1415	PIR
ยูรีเทน	1220	-C-O-

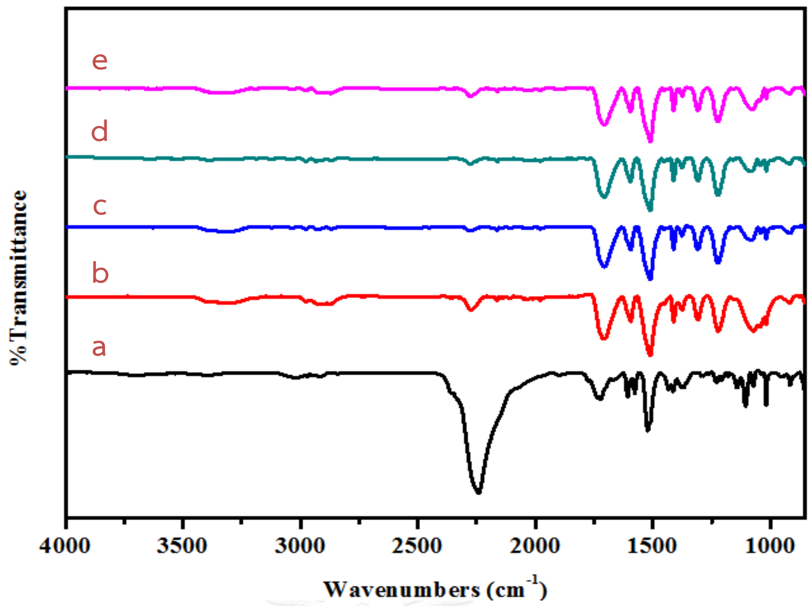
รูปที่ 4.22-4.24 แสดงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] จากผลการทดลองพบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตมีค่าประมาณ 99% ซึ่งมีค่าสูง ทำให้สามารถสรุปได้ว่า [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการเกิดพอลิยูรีเทน



รูปที่ 4.22 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) DMCHA; (c) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]; (d) [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]; (e) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ (f) [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]



รูปที่ 4.23 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) TEDA ; (c) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]; (d) [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]; (e) [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (f) [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]



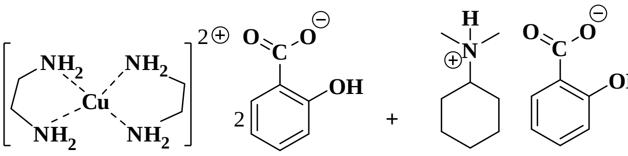
รูปที่ 4.24 ไออาร์สเปกตราของสารตั้งต้น (a) PMDI และโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (b) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] weight ratio 1:1; (c) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] weight ratio 0.75:0.25; (d) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] weight ratio 0.25:0.75 และ (e) [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] mole ratio 1:1:0.25

จากผลการทดลองข้างต้นสามารถสรุปสูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เหมาะสม (ตารางที่ 4.10) ดังนี้

ตารางที่ 4.10 สูตรที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนที่เหมาะสม

สารตั้งต้น	Parts by weight (pbw)
Polyol (Daltolac® R 180)	100
Catalysts (metal complexes + tertiary amines)	1.0
Surfactant (Tegostab® B8460)	2.5
Blowing agent (H_2O)	3.0
Polymeric MDI (Suprasec® 5005)	154.3

4.6.13 การปรับความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรดซาลิไซลิก (salicylic acid)



รูปที่ 4.25 โครงสร้างของเกลือแอมีนที่เกิดขึ้น

ความสามารถในการไหลของโฟมพอลิยูรีเทนเป็นตัวแปรที่มีความสำคัญและส่งผลต่อความสามารถในการขึ้นรูปในแม่พิมพ์ที่มีขนาดใหญ่หรือมีความซับซ้อน การพัฒนา delayed action catalyst [28] ในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนจึงเป็นเรื่องที่น่าสนใจ เนื่องจาก delayed action catalyst จะสามารถชะลอความหนืดของสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาการเกิดโฟมที่รวดเร็ว นั่นคือ gel time จะนานขึ้นและสามารถขึ้นรูปในแม่พิมพ์ได้ง่ายขึ้น delayed action catalyst จะประกอบด้วยแอมีนและกรดคาร์บอกซิลิกที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น กรดซาลิไซลิก และเมื่อแอมีนทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกจะได้เกลือและส่วนของแอมีนที่มากเกินพอ โดยเกลือจะยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมส่วนหนึ่งไว้ เนื่องจากไนโตรเจนอะตอมในไอออนของเกลือไม่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวสำหรับดึงโปรตอนจากหมู่ไฮดรอกซิล จึงไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนได้ แต่เมื่อปฏิกิริยาการเกิดโฟมซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนดำเนินไประยะหนึ่ง ความร้อนที่ออกมาจะส่งผลให้เกลือเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือแตกตัวได้แอมีนและกรดเช่นเดิม ซึ่งตอนนี้การเร่งปฏิกิริยาของแอมีนจะไม่ถูกยับยั้งอีกต่อไป

จากการทดลองก่อนหน้านี้พบว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมได้เร็วที่สุดแต่มี gel time สั้นที่สุด ผู้วิจัยจึงมีแนวความคิดที่จะปรับความว่องไวในการเกิดโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] โดยใช้กรดซาลิไซลิกและคาดว่า gel time จะเพิ่มขึ้นและสามารถขึ้นรูปในแม่พิมพ์ได้ง่ายขึ้น

rise profile และ temperature profile ถูกนำมาใช้ศึกษาพฤติกรรมการฟูตัวและทางความร้อนของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลที่เหมาะสม กำหนดปริมาณสารฟู เท่ากับ 3 pbw และดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 สำหรับผลที่ได้เปรียบเทียบกับโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางการค้าที่ใช้อ้างอิง

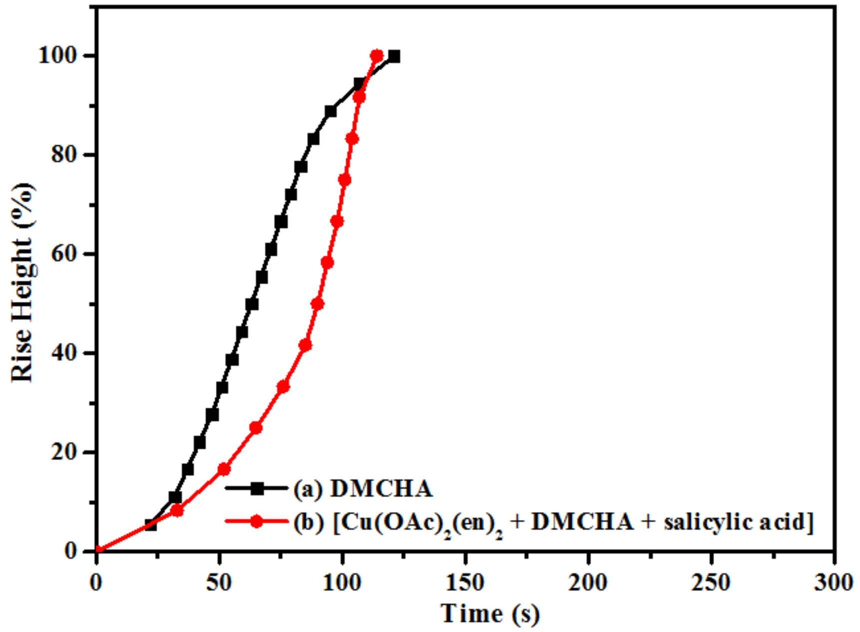
ตารางที่ 4.11 แสดงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลของ Cu(OAc)$_2$(en)$_2$: DMCHA : Salicylic Acid เท่ากับ 1:1:0.5, 1:1:0.25 และ 1:1:0.125 จากผลการทดลองพบว่า gel time, rise time และ tack free time ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + Salicylic Acid] มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับการใช้ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] เนื่องจากเมื่อ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] ทำปฏิกิริยากับกรดซาลิไซลิก จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปของเกลือบางส่วนและ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] ที่มากเกินพอ นั่นคือ เกลือที่เกิดขึ้น (รูปที่ 4.25) จะยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งไว้ในช่วงแรกของการเกิดโฟม อย่างไรก็ตาม [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] ที่มากเกินพอยังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ตามปกติ นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลเป็น 1:1:0.25 เป็นสภาวะการเตรียมโฟมที่เหมาะสม เนื่องจากมี gel time เพิ่มขึ้น คือ อยู่ในช่วงประมาณ 1 นาที ซึ่งสามารถขึ้นรูปในแม่พิมพ์ได้ง่ายขึ้น

ตารางที่ 4.11 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและสมบัติทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมต่างๆและสังเคราะห์ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล

Catalysts / mole ratio	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)	Foam Height (cm)
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	0:25	0:36	0:53	1:14	41.2	14.7
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid]						
mole ratio 1:1:0.5	0:25	1:04	2:09	2:06	38.6	13.9
mole ratio 1:1:0.25	0:25	1:00	1:58	1:54	38.2	13.7
mole ratio 1:1:0.125	0:25	0:57	1:51	1:45	38.1	14.0

4.6.14 ลักษณะการฟูตัวของโฟม (rise profile)

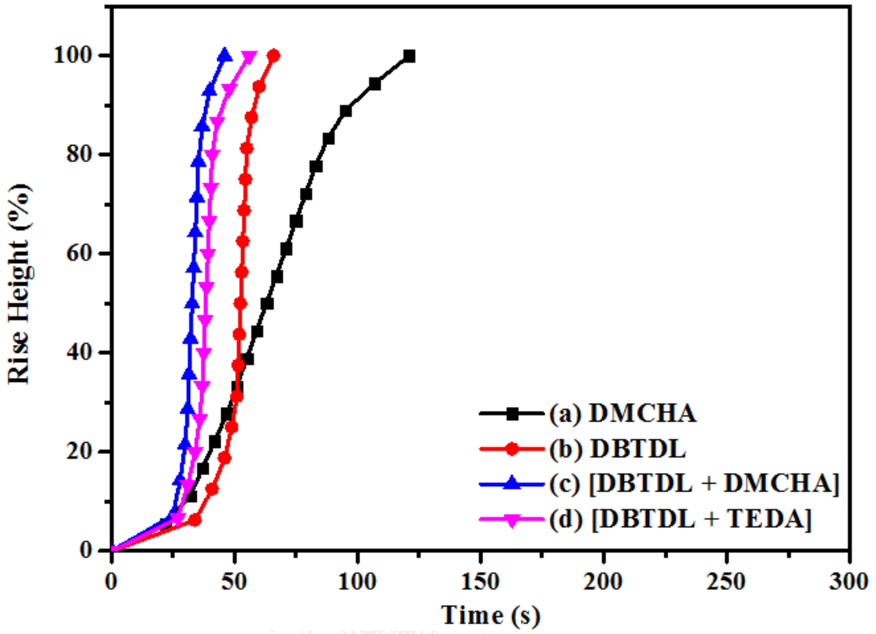
รูปที่ 4.26 แสดง rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] พบว่า rise profile ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] มี cream time และ gel time ที่ช้ากว่า DMCHA แต่มี rise time เร็วกว่าและจะเห็นได้ว่า กราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] มีความชันมากกว่ากราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา DMCHA ในช่วงกลางจนสิ้นสุดปฏิกิริยา แสดงว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า เนื่องจากในช่วงแรกของการเกิดโฟมมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดเป็นเกลือ ซึ่งจะยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งไว้ แต่อย่างไรก็ตาม [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ที่มากเกินพอยังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ตามปกติ



รูปที่ 4.26 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่ NCO Index เท่ากับ 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 pbw

รูปที่ 4.27 แสดง rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [DBTDL + 3°amine] พบว่า rise profile ของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [DBTDL + DMCHA] มี cream time และ gel time น้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา [DBTDL + TEDA], DMCHA และ DBTDL ตามลำดับ และ rise time ตัวเร่งปฏิกิริยา [DBTDL + DMCHA] ใช้เวลาน้อยที่สุด รองลงมาคือตัวเร่งปฏิกิริยา [DBTDL + TEDA], DBTDL และ DMCHA ตามลำดับ จะเห็นได้ว่ากราฟของตัวเร่งปฏิกิริยา

[DBTDL + DMCHA] มีความชันมากที่สุด แสดงว่าโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [DBTDL + DMCHA] มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงที่สุด เนื่องจากเกิดการเสริมกันของ [DBTDL + DMCHA] เพราะว่า DBTDL สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดเจลได้ดี ในขณะที่ DMCHA สามารถเร่งปฏิกิริยาการฟูได้ดี



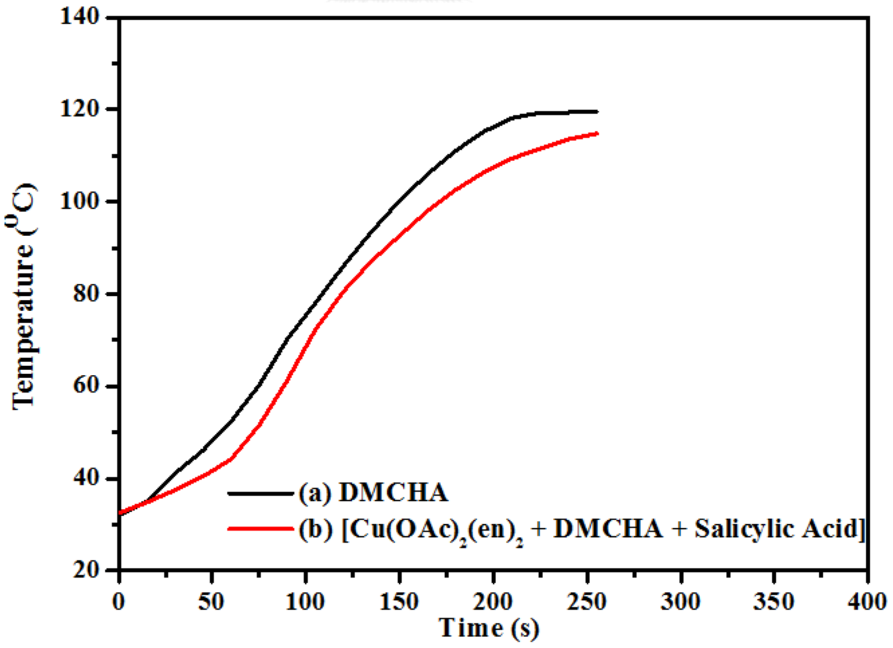
รูปที่ 4.27 Rise profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) DBTDL; (c) [DBTDL + DMCHA] และ (d) [DBTDL + TEDA] ที่ NCO Index เท่ากับ 100 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา = 1 pbw

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

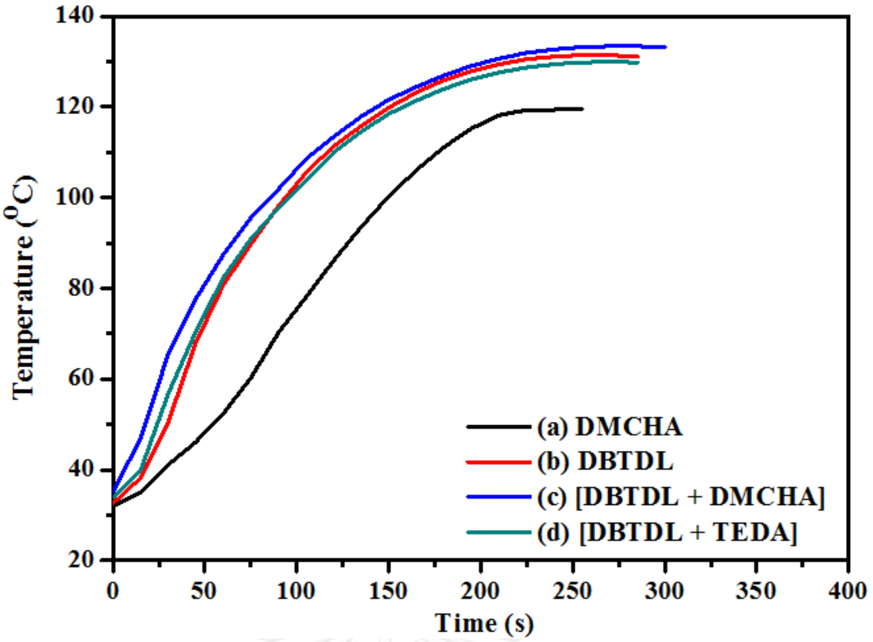
4.6.15 อุณหภูมิการเกิดโฟม (temperature profile)

Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid], DBTDL, [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] แสดงในรูปที่ 4.28-4.29 จากผลการทดลองพบว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่คล้ายกัน นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] เท่ากับ 119.5 $^{\circ}$C และ 116.2 $^{\circ}$C ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA และกลุ่มของ DBTDL เป็น 119.5 $^{\circ}$C และ 130-133 $^{\circ}$C ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DMCHA มีอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของ DBTDL นอกจากนี้จะเห็นได้ว่า โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ DBTDL, [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] มีเวลาเริ่มต้นที่เร็วกว่าหรือมี cream time และ gel time ที่สั้นกว่า DMCHA แสดงว่าในช่วงต้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมซึ่งใช้สารประกอบของดีบุกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและคายความร้อนที่สะสมออกมาอย่างมาก และสอดคล้องกับอุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ได้



รูปที่ 4.28 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA และ (b) [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid]



รูปที่ 4.29 Temperature profile ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DMCHA; (b) DBTDL; (c) [DBTDL + DMCHA] และ (d) [DBTDL + TEDA]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

4.6.16 การทดสอบสมบัติความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง

กราฟ compression stress-strain ของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ในแนวขนาน (parallel) และตั้งฉาก (perpendicular) กับทิศทางการฟูตัวของโฟมแสดงดังรูปที่ 4.30-4.37 และตารางที่ 4.12 ค่าความต้านทานแรงกดของโฟมคำนวณจากจุดตัดระหว่างช่วง linear elasticity และ collapse plateau ของ stress-strain curve จากผลการทดลองพบว่า ค่าความต้านทานแรงกดของโฟมที่เตรียมได้จากการทดลองแต่ละครั้งมีค่าแตกต่างกัน ทำให้ได้ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานสูง เนื่องจากเมื่อทำการทดลองซ้ำแล้วเนื้อโฟมที่ได้จากการทดลองในแต่ละครั้งมีลักษณะแตกต่างกัน ส่งผลให้โฟมที่ได้มีความต้านทานแรงกดที่ต่างกันด้วย

ตารางที่ 4.12 ค่าความต้านทานแรงกดของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**ความต้านทานแรงกด**	
	แนวขนาน (กิโลปาสกาล)	**แนวตั้งฉาก (กิโลปาสกาล)**
DMCHA	306.3 $\pm$ 107.71	135.7 $\pm$ 50.93
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	273.3 $\pm$ 131.02	222.3 $\pm$ 23.18
[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]	421.7 $\pm$ 13.65	261.7 $\pm$ 11.59
DBTDL	288.3 $\pm$ 102.85	156.7 $\pm$ 54.65

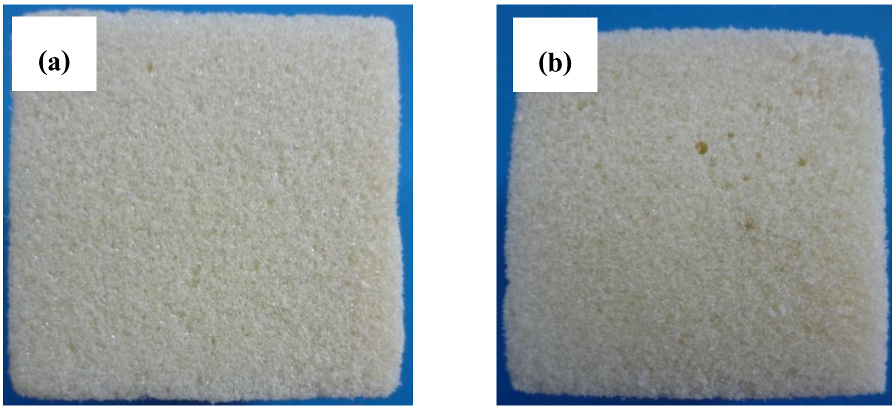
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.6.17 ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เตรียมได้

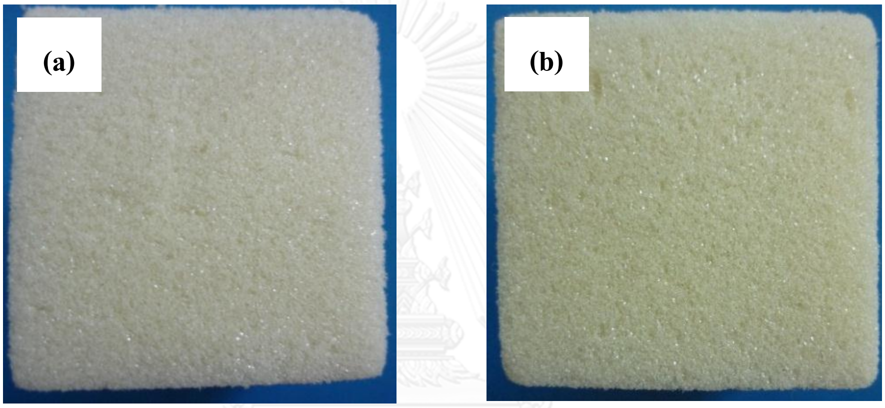
ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] และใช้น้ำ เท่ากับ 3 และ 4 pbw ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1 pbw แสดงในรูปที่ 4.30-4.37 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ปริมาณสารฟูหรือน้ำเท่ากับ 4 pbw พบว่ามีจำนวนรูพรุนในเนื้อโฟมมากกว่าเมื่อเทียบกับการใช้น้ำ เท่ากับ 3 pbw เนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณสารฟูหรือน้ำมากขึ้น จะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการฟู (ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ) เพิ่มขึ้นในขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน ส่งผลให้โฟมพอลิยูรีเทนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวแข็งตัวอย่างรวดเร็วและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มมากขึ้นไม่สามารถกระจายตัวในเนื้อโฟมได้อย่างทั่วถึง

ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 0.5 pbw และ 2 pbw แสดงในรูปที่ 4.38-4.41 จากผลการทดลองพบว่า เนื้อโฟมที่ได้หยาบและโฟมพอลิยูรีเทนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.5 pbw มีจำนวนรูพรุนมากกว่า เนื่องจากเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูน้อยลง ทำให้โฟมเกิดการฟูตัวได้น้อยกว่าในขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โฟมพอลิยูรีเทนที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะแข็งตัวอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการฟูกระจายตัวเข้าไปในเนื้อโฟมได้ในสัดส่วนที่มากกว่าและกระจายตัวได้น้อยกว่าเมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 pbw ซึ่งโฟมจะฟูตัวมากกว่า

Chulalongkorn University

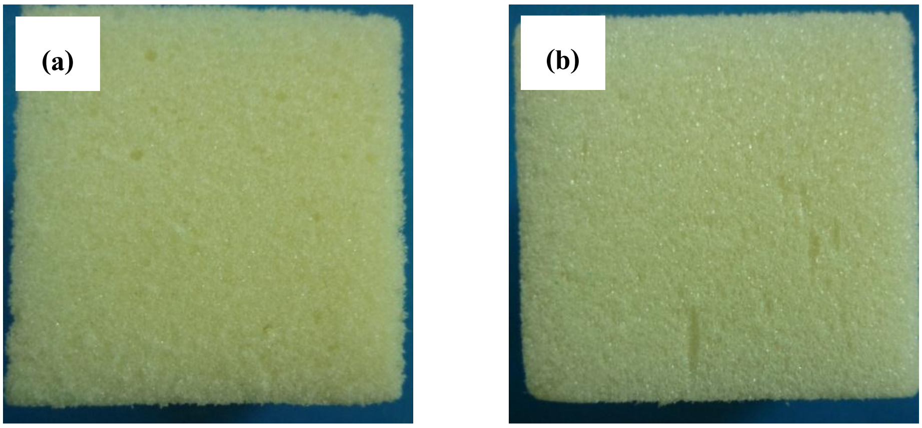


รูปที่ 4.30 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw

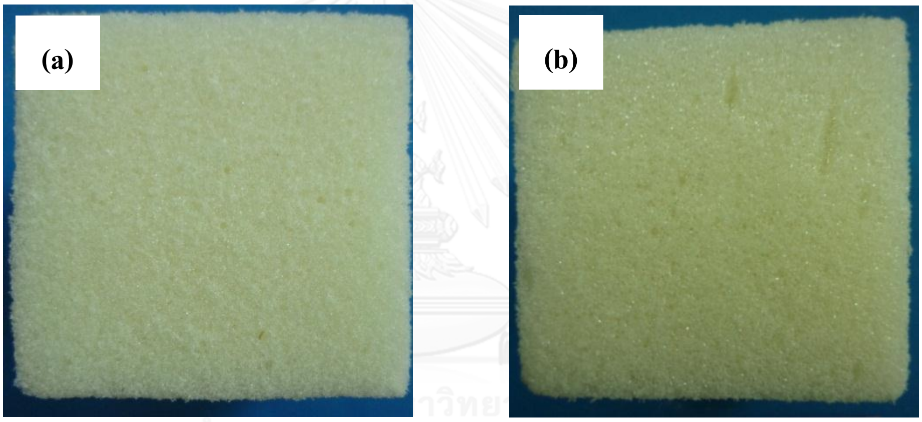


รูปที่ 4.31 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

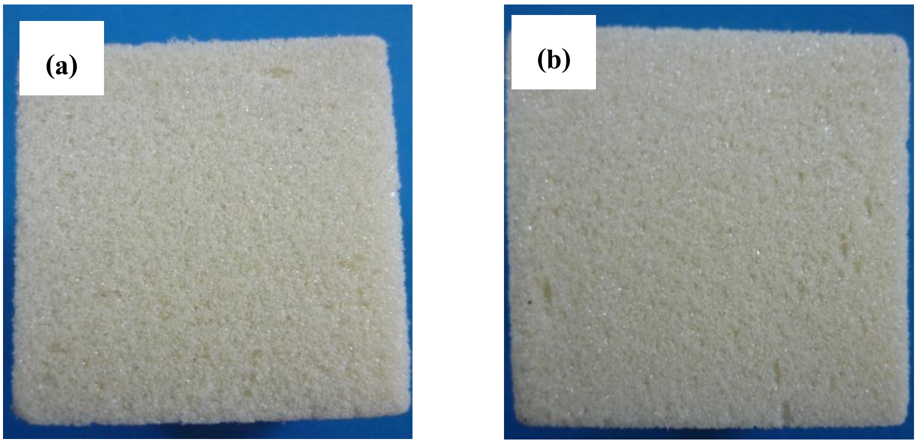


รูปที่ 4.32 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw

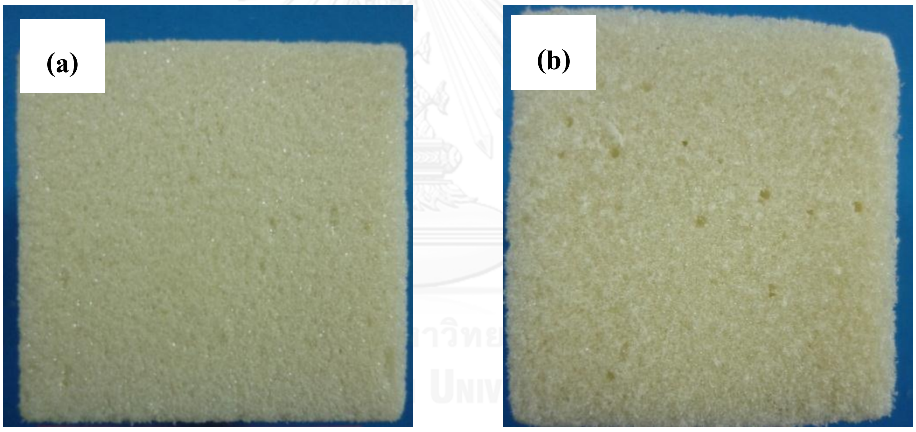


CHULALONGKORN UNIVERSITY

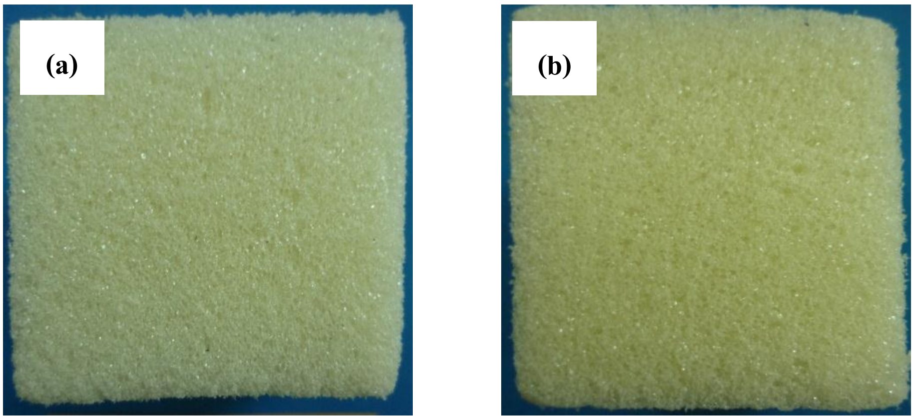
รูปที่ 4.33 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw



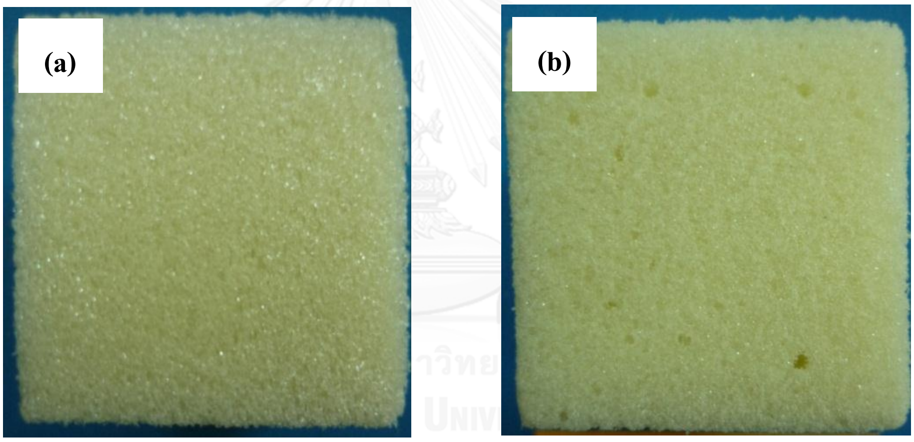
รูปที่ 4.34 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw



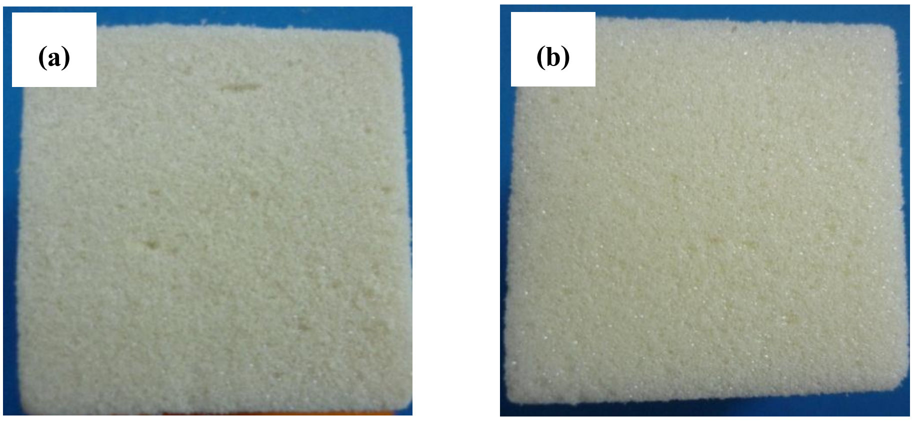
รูปที่ 4.35 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw



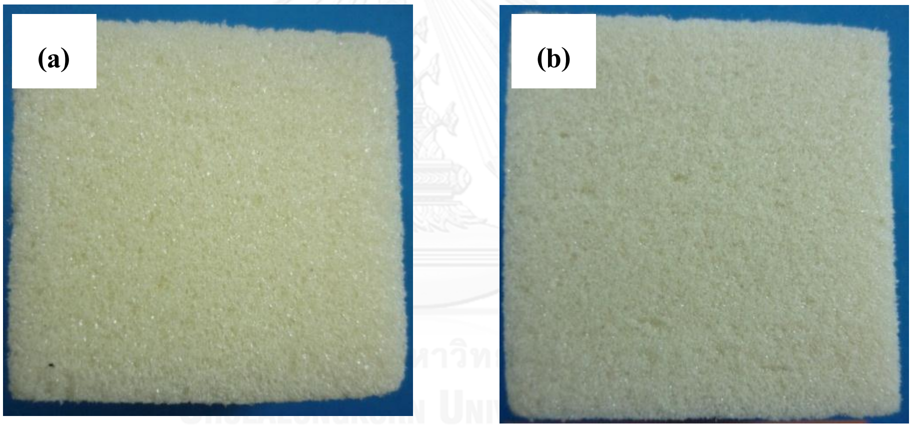
รูปที่ 4.36 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw



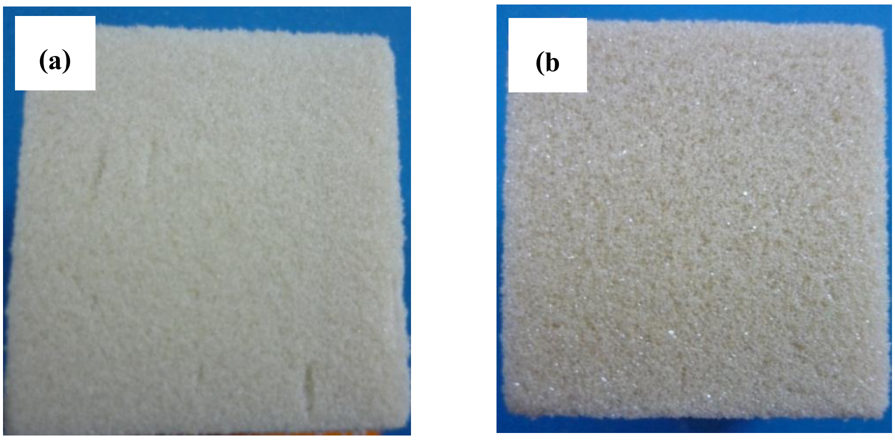
รูปที่ 4.37 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA] และ (a) น้ำ เท่ากับ 3 pbw (b) น้ำ เท่ากับ 4 pbw



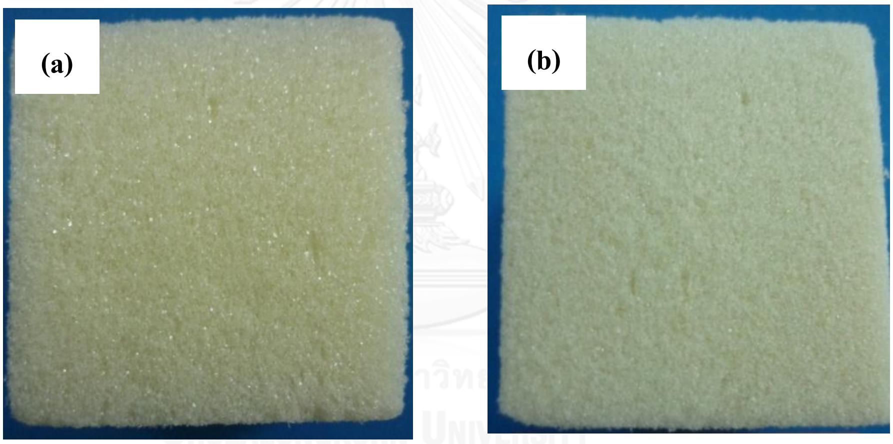
รูปที่ 4.38 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw



รูปที่ 4.39 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw

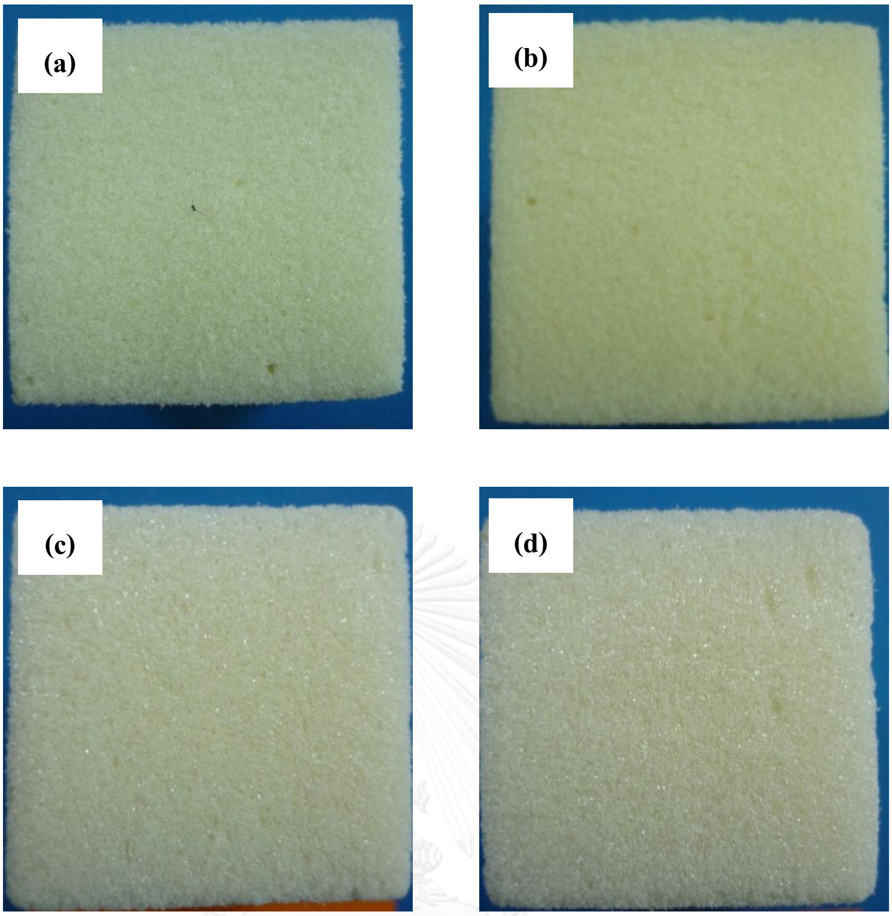


รูปที่ 4.40 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw



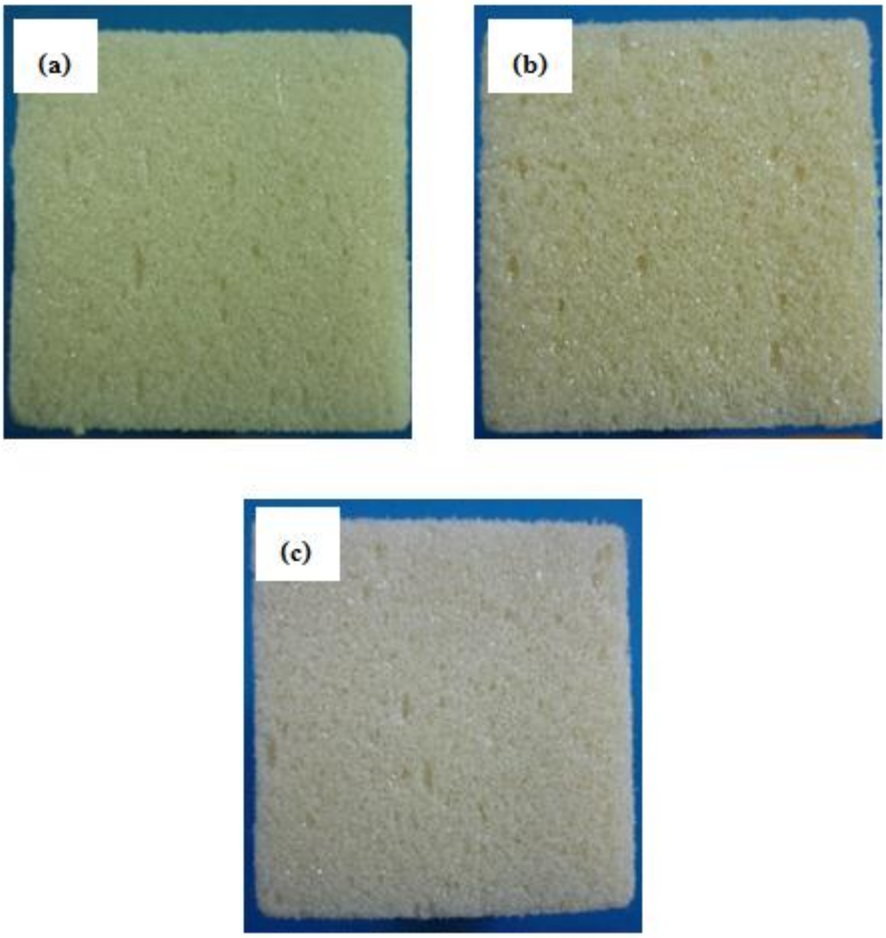
รูปที่ 4.41 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ (a) 0.5 pbw และ (b) 2 pbw

ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของซิงก์-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีนและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 2 pbw แสดงในรูปที่ 4.42 จากผลการทดลองพบว่า เนื้อโฟมที่ได้ละเอียด มีรูพรุน และโพรงอากาศเล็กน้อย สีเนื้อโฟมดีกว่า ต่างจากโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนของคอปเปอร์-แอมีนผสมกับเทอร์เทียรีแอมีน



รูปที่ 4.42 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]; (b) [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]; (c) [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ (d) [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 2 pbw

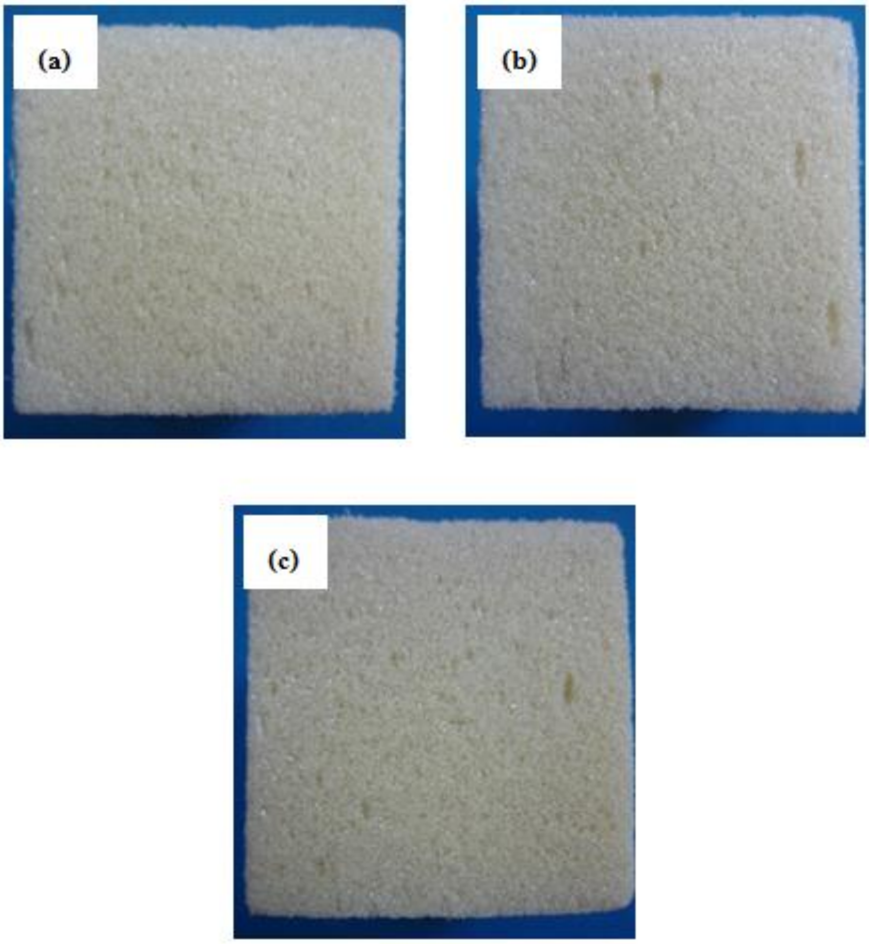
จากลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1, 0.25:0.75 และ 0.75:0.25 แสดงในรูปที่ 4.43 จากผลการทดลองพบว่า เนื้อโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 1:1 ดีที่สุด เนื่องจากเมื่อใช้อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ 0.25:0.75 และ 0.75:0.25 พบว่ามีโพรงอากาศในเนื้อโฟมมากกว่า เพราะว่าโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] มีเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันน้อยและฟูตัวอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการฟู (ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ) กระจายตัวในเนื้อโฟมได้ไม่ดี



รูปที่ 4.43 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนัก เท่ากับ (a) 1:1, (b) 0.25:0.75 และ (c) 0.75:0.25

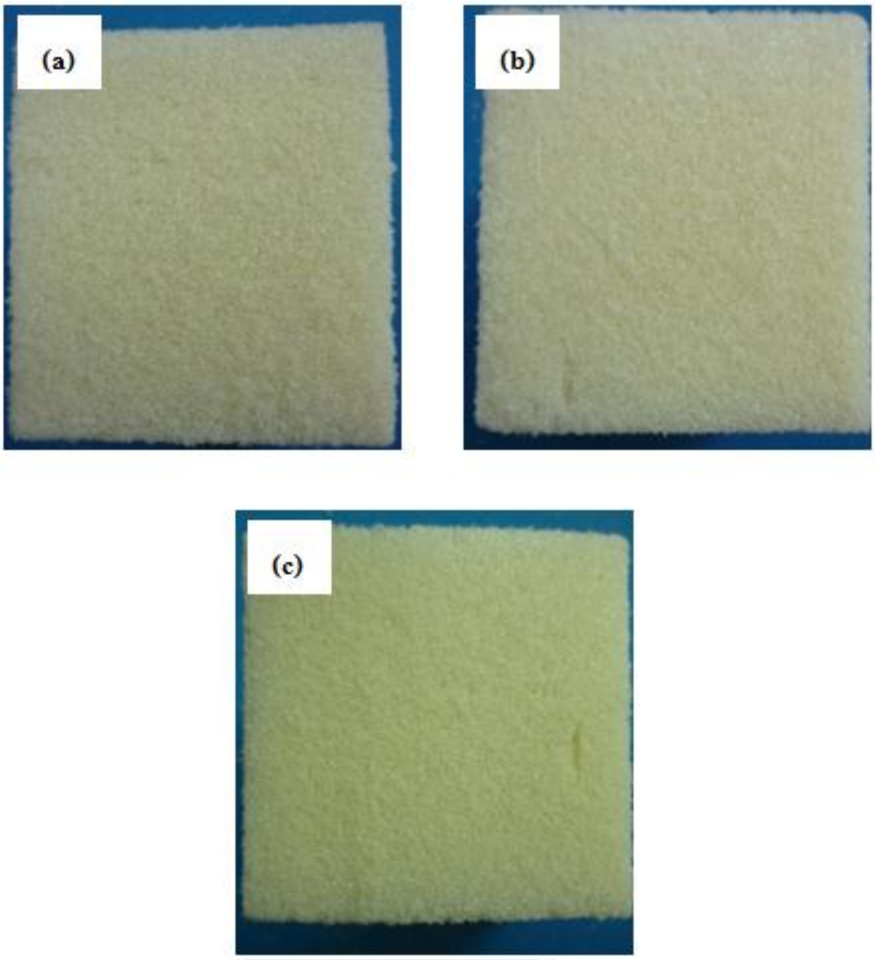
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

จากลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ 1:1:0.5, 1:1:0.25 และ 1:1:0.125 แสดงในรูปที่ 4.44 จากผลการทดลองพบว่า โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA + salicylic acid] ทุกอัตราส่วนการผสมมีโพรงอากาศขนาดใหญ่ในเนื้อโฟม เนื่องจากโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยานี้ฟูตัวอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการฟู (ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ) ไม่สามารถกระจายตัวในเนื้อโฟมได้อย่างทั่วถึง



รูปที่ 4.44 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลเท่ากับ (a) 1:1:0.5, (b) 1:1:0.25 และ (c) 1:1:0.125

ลักษณะทางกายภาพของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย DBTDL, [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] แสดงในรูปที่ 4.45 จากผลการทดลองพบว่า โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] มีโพรงอากาศเล็กน้อยเมื่อเทียบกับโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย DBTDL เนื่องจากโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา [DBTDL + DMCHA] และ [DBTDL + TEDA] มี cream time และ gel time น้อยมาก แสดงว่าปฏิกิริยาการเกิดเจลและปฏิกิริยาการฟูเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเร็วกว่าโฟมที่เตรียมจาก DBTDL ส่งผลให้การกระจายตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการฟู (ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ) ไม่สามารถกระจายตัวในเนื้อโฟมได้อย่างทั่วถึง



รูปที่ 4.45 โฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาด้วย (a) DBTDL; (b) [DBTDL + DMCHA] และ (c) [DBTDL + TEDA]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA], [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA], [$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA], [$Zn(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ [$Zn(OAc)_2$(trien) + TEDA] ในตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล ซึ่งใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนได้เป็นอย่างดีและสามารถลดกลิ่นและไอระเหยของสารอินทรีย์ ยูวี-วิซิเบิล สเปกโทรสโกปีและแมสสเปกโทรเมตรีสามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ของ [$Cu(OAc)_2$(amine) + 3°amine] และยืนยันว่า ไม่เกิดสารประกอบเชิงซ้อนระหว่าง $Cu(OAc)_2$(amine) กับ 3°amine

ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็ง ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำหน้าที่เร่งการเกิดปฏิกิริยาและควบคุมสมบัติของโฟม การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผสมและปริมาณสารฟูที่มีต่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสามารถนำมาใช้ในการกำหนดสูตรการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เหมาะสม ลักษณะการฟูตัวของโฟมถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ในการศึกษาอุณหภูมิการเกิดโฟมและการติดตามค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตสามารถยืนยันว่า ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในการเตรียมโฟมเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนและเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้การเตรียมโฟมโดยใช้ถุงและแม่พิมพ์พลาสติกบ่งชี้ว่า โฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไม่เกิดการยุบตัวและมีความสามารถในการขึ้นรูปที่ดี

จากผลการวิจัย เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและความหนาแน่นของโฟมจะลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อใช้ปริมาณสารฟูเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของโฟมจะลดลงเช่นกัน สำหรับตัวแปรที่ใช้กำหนดความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา คือ tack free time ของโฟมที่เตรียมได้ ดังนั้นอัตราส่วนการผสมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยน้ำหนักระหว่าง $M(OAc)_2$(amine) และ 3°amine ที่เหมาะสม คือ 1:1 โดย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมได้เร็วที่สุด และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง $M(OAc)_2$(amine) มาผสมกับ

3°amine จะเกิดการเสริมกันของตัวเร่งปฏิกิริยา [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] เนื่องจาก [$M(OAc)_2$(amine) + 3°amine] สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตัวเดียว คือ $M(OAc)_2$(amine) หรือ 3°amine อย่างไรก็ตามพบว่า โฟมที่เตรียมโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] จะประสบปัญหาการขึ้นรูปในแม่พิมพ์ เนื่องจากมี gel time น้อยเกินไป

การปรับความว่องไวในการเกิดโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] โดยใช้ salicylic acid ซึ่งเรียกระบบตัวเร่งปฏิกิริยานี้ว่า delayed action catalyst สามารถยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาการเกิดโฟมส่วนหนึ่งไว้ในช่วงแรก โดยพบว่า gel time จะมีค่าเพิ่มขึ้น เป็นผลให้สามารถชะลอความหนืดของสารตั้งต้นที่เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาการเกิดโฟมที่รวดเร็วได้ ทำให้โฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] สามารถขึ้นรูปในแม่พิมพ์ได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า $Cu(OAc)_2(en)_2$: DMCHA : Salicylic Acid ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลเป็น 1:1:0.25 เป็นสภาวะการเตรียมโฟมที่เหมาะสมที่สุด

Rise profile ของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + Salicylic Acid] สามารถยืนยันว่า ลักษณะการฟูตัวของโฟมที่เตรียมได้มีช่วงเวลาที่สารผสมเป็นเจลนานขึ้น กล่าวคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะต่ำลงในช่วงแรกของการเกิดโฟม นอกจากนี้ยังพบว่า อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + Salicylic Acid] และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] มีค่าใกล้เคียงกัน และเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟม เนื่องจากโฟมไม่เกิดการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงสุดในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมที่เตรียมโดยใช้ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + Salicylic Acid] มีค่าประมาณ 99%

5.2 ข้อเสนอแนะ

สำหรับข้อเสนอแนะงานวิจัยต่อไป คือ การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ-แอมีนผสมกับกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รายการอ้างอิง

1. Lim, H., Kim, S.H., and Kim, B.K., *Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams.* Adv. Technol., 2008. **19**: p. 1729-1738.
2. Hapburn, C., *Handbook of Polyurethane Elastomers*. 1991, Oxford: Elsevier.
3. Schaumstoff, P., *Polyurethane rigid foam, a proven thermal insulating material for applications between +130°C and -196°C.* Cryogenics, 1998. **38**: p. 113-117.
4. Casati, F.M., et al., *Elimination of amine emissions from polyurethane foams: challenges and opportunities*. 2001: The API 2001 Proceedings with permission from the Alliance for the Polyurethanes Industry.
5. Randall, D. and Lee, S., *The polyurethane book*. 2002, London: Jonh Wiley & Sons.
6. Efstathiou, K., *Synthesis and characterization of a polyurethane prepolymer for the development of a novel acrylate-based polymer foam*, in *Science Program in Plastics and Rubber Technology*. 2008, Budapest University of Technology and Economics.
7. Lukasz, P., et al., *Preparation and characterization of rigid polyurethane–polyglycerol nanocomposite foams.* Eur. Polym J., 2012. **48**: p. 1726–1733.
8. Maris, R.V., et al., *Polyurethane catalysis by tertiary amines.* J. Cell. Plast. , 2005. **41**: p. 305-322.
9. Saengpakdee, T., *Preparation of rigid polyurethane foam from palm oil*, in *Science Program in Applied Polymer Science and Textile*. 2004, Chulalongkorn University.
10. Isocyanates, C.f.D.C.a.P.; Available from: http://www.cdc.gov/niosh/topics/isocyanates/.
11. Wood, G., *The ICI polyurethane book*, ed. n. Edition. 1990, London: Jonh Wiley & Sons.
12. Ashida, K., *Handbook of Polyurethane and Related Foams*. 2007, New York: Taylor & Francis Group.

13. Andrea, K., Richard, J., and Evelyn, J., *MDI-based polyurethane prepolymer with low monomeric MDI content*. 2005.
14. Landrock, H., *Handbook of plastic foams*. 1995, USA: Noyes Publications.
15. Pengjam, W., et al., *Copper-amine complexes as new catalysts for rigid polyurethane foam preparations.* J. Appl. Polym. Sci., 2012. **123**: p. 3520-3526.
16. Lee, S.T. and Ramesh, N.S., *Polymeric foams*. 2004, New York: CRC Press.
17. Jobst, G., Mark, E., and Krunoslav, M., *Silicone surfactants for pentane blown rigid foam*. 2000, Germany: Robert Koch Strabe.
18. Kim, S.H., Lim, H., and Song, J.C., *Effect of blowing agent type in rigid polyurethane foam.* J. Macromol. Sci., 2008. **45**: p. 323-327.
19. Thirumal, M. and Kim, B., *Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foams.* J. Appl. Polym. Sci., 2008. **108**: p. 1810-1817.
20. Tasasov, D., et al., *Molecular organization of reactants in the kinetics and catalysis of liquid phase reactions: X. Synergism in the combined catalysis of urethane formation by organotin compounds and tertiary amines.* J.Kinet. Catal., 2000. **41**: p. 355-358.
21. Rothe, J., Cordelair, H., and Wehman, C., *New catalysts for low VOC in flexible slabstock foam.* J. Cell. Plast., 2001. **37**: p. 2007-2022.
22. Strachota, A., Strachotova, B., and Spirkova, M., *Comparison of environmentally friendly, selective polyurethane catalysts.* Mater. Manuf. Process, 2008. **23**: p. 566-570.
23. Blank, W., He, Z., and Hessell, E., *Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts.* Progress in Organic Coatings, 1999. **19-29**.
24. Inoue, S.I., Nagai, Y., and Okamoto, H., *Amine-manganese complexes as a efficient catalyst for polyurethane syntheses.* Polym. J., 2002. **34**: p. 298-301.
25. Ligabue, R., et al., *Catalytic properties of Fe(acac)3 and Cu(acac)2 in the formation of urethane from a diisocyanate derivative and EtOH.* J. Mol. Catal., 1998. **130**: p. 101-105.

26. Sukkaneewat, B., *Preparation of rigid polyurethane foams catalyzed by copper-amine complexes in ethylene glycol*, in *Science Program in Petrochemistry and Polymer Science*. 2012, Chulalongkorn University.

27. jachimowicz, F., *Novel polyurethane catalysts in polyurethane foam process*. 1984.

28. Qian, L., Feng, F., and Tang, S., *Bi-phase flame-retardant effect of hexa-phenoxy-cyclotriphosphazene on rigid polyurethane foams containing expandable graphite.* Polym J., 2014. **55**: p. 95-101.

29. Lim, H., Kim, S., and Kim, B., *Effect of the functionality of polyol in rigid polyurethane foams.* J. Appl. Polym. Sci. , 2008. **110**: p. 49-54.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ก

การคำนวณ NCO index และ NCO conversion

<u>การคำนวณ NCO index</u>

#ตัวอย่าง คำนวณ parts by weight (pbw) ของ PMDI (Suprasec® 5005), molar mass = 365.8, ฟังก์ชันนัลลิตี = 2.7 ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 และมีสูตรที่ใช้ในการผสมดังตาราง :

สารตั้งต้น	Parts by weight (pbw)
Daltolac® R180 (OHV = 440 mgKOH/g, functionality = 4.3)	100.0
Catalysts (metal-amine complex + tertiary amines)	1.0
Surfactant	2.5
Blowing agent (water, Mw = 18 g/mole, functionality = 2)	3.0
PMDI (Suprasec® 5005), NCO indexes at 100	?

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

กรัมสมมูลของ Daltolac®R180 $= \frac{56.1}{440} \times 1000 = 127.5$

กรัมสมมูลของน้ำ $= \frac{18}{2} = 9.0$

กรัมสมมูลของเอทิลีนไกลคอล $= \frac{62}{2} = 31.0$

Note: สารลดแรงตึงผิวและตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ใช้ในการคำนวณปริมาณสารสัมพันธ์ เนื่องจากสารตั้งต้นเหล่านี้จะไม่ทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต

$$\text{Number of equivalent in formulation} = \frac{\text{parts by weight (pbw)}}{\text{equivalent weight}}$$

จากสูตร Equivalent ด้านบน:

$$\text{Polyol (Daltolac® R180)} = \frac{100}{127.5} = 0.784$$

$$\text{Water (blowing agent)} = \frac{3.0}{9.0} = 0.333$$

$$\text{Ethylene glycol (solvent)} = \frac{0.67}{31.0} = 0.022$$

Total equivalent weight = 1.139

สำหรับ stoichiometric equivalence, PMDI pbw คือ total equivalent x equivalent weight เนื่องจาก PMDI จะทำปฏิกิริยากับ polyol, water และ ethylene glycol

ดังนั้น:

$$\text{PMDI (pbw)} = 1.139 \times \frac{\text{PMDI molar mass}}{\text{functionality}} = 1.139 \times \frac{365.8}{2.7} = 154.3$$

Note: 154.3 defines the isocyanate quantity at 100 index

จากสูตร;

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

ดังนั้น:# Isocyanate index = 100 ;

$$\text{Isocyanate actual} = \frac{154.3}{100} \times 100 = 154.3 \text{ pbw}$$

ตารางที่ ก1 ปริมาณไอโซไซยาเนตที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100 ในสูตรด้านบน

สารตั้งต้น	Parts by weight (pbw)
Polyol (Daltolac® R 180)	100
Catalysts (metal complexes + tertiary amines)	1.0
Surfactant (Tegostab® B8460)	2.5
Blowing agent (H_2O)	3.0
Polymeric MDI (Suprasec® 5005)	154.3

การคำนวณ NCO conversion

ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต (α), ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t ต่อ พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น ซึ่งแสดงดังสมการ:

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

เมื่อ;

NCO^f = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลา t (final isocyanate)

NCO^i = พื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตที่เวลาเริ่มต้น (initial isocyanate)

ตารางที่ ก2 Free NCO absorbance peak area ใน PMDI (Suprasec® 5005) จาก IR-ATR

PMDI (MR-200) สเปกตรา	NCO Absorbance peak area Normalized @ 1.0 Ar-H peak area
1	98.127
2	97.925
3	97.948
Average (NCOi); ATR-IR	98.0

 # ตัวอย่าง คำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต (α) ของโฟมพอลิยูรีเทนซึ่งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100

<u>ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนต (%)</u>

ข้อมูลจาก**ตารางที่ ก2**

Absorbance peak area ของ initial NCO = 98.0 = NCO^i

ข้อมูลจาก**ตารางที่ ก3** ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100, พื้นที่ใต้พีคของหมู่ไอโซไซยาเนตอิสระ คือ จำนวนวงแหวนอะโรมาติก :

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

Absorbance peak area ของ final NCO = 0.7885 = NCO^f

$$\text{Thus, conversion of isocyanate (\%)} = \left[1 - \frac{NCO^f}{NCO^i}\right] \times 100$$

$$= \left[1 - \frac{0.7885}{98.0}\right] \times 100$$

% NCO conversion = 99.2

ตารางที่ ก3 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA และ [$M(OAc)_2$(amine) + DMCHA] ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่พีค					ค่าการเปลี่ยนแปลงหมู่ NCO (%)
	NCO 2277 cm^{-1}	Ar-H 1595 cm^{-1}	PIR 1415 cm^{-1}	PUR 1220 cm^{-1}	NCO^f AR-H=1	
DMCHA	0.915	1.732	0.742	4.288	0.528291	99.81
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]	1.518	2.246	0.848	5.045	0.675868	99.31
[$Cu(OAc)_2$(trien) + DMCHA]	1.696	2.151	0.784	5.075	0.788470	99.20
[$Zn(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA]	1.334	2.107	0.821	4.398	0.633128	99.35
[$Zn(OAc)_2$(trien) + DMCHA]	1.434	2.007	0.771	5.062	0.714499	99.27

ตารางที่ ก4 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย TEDA และ [M(OAc)$_2$(amine) + TEDA] ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**พื้นที่พีค**					**ค่าการเปลี่ยนแปลงหมู่ NCO (%)**
	NCO 2277 cm^{-1}	**Ar-H 1595 cm^{-1}**	**PIR 1415 cm^{-1}**	**PUR 1220 cm^{-1}**	**NCO^f AR-H=1**	
TEDA	0.952	1.874	0.777	4.380	0.508004	99.48
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	1.971	2.089	0.816	4.305	0.943514	99.04
[Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]	1.122	1.891	0.730	4.058	0.593337	99.39
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	1.627	1.661	0.715	4.021	0.979530	99.00
[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]	1.558	2.049	0.809	4.373	0.760371	99.22

ตารางที่ ก5 ค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณหมู่ไอโซไซยาเนตของโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] และ [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนต่างๆและดัชนีไอโซไซยาเนต เท่ากับ 100

ตัวเร่งปฏิกิริยา	**พื้นที่พีค**					**ค่าการเปลี่ยนแปลงหมู่ NCO (%)**
	NCO 2277 cm^{-1}	**Ar-H 1595 cm^{-1}**	**PIR 1415 cm^{-1}**	**PUR 1220 cm^{-1}**	**NCO^f AR-H=1**	
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 1:1	1.971	2.089	0.816	4.305	0.943514	99.04
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 0.75:0.25	0.466	1.915	0.821	4.997	0.243342	99.75
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA] weight ratio 0.25:0.75	0.689	1.956	0.863	4.983	0.352249	99.64
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid]	1.087	2.014	0.886	4.432	0.539722	99.45

ภาคผนวก ข

ตารางที่ ข1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]					
0.5	0:30 + 0:01	1:07 ± 0	2:39 ± 0:06	2:45 ± 0:04	42.6 ± 0.41
1.0	0:25 ± 0:01	0:36 ± 0:01	0:53 ± 0:03	1:14 ± 0:04	41.2 ± 0.39
2.0	0:13 ± 0:01	0:25 ± 0:01	0:46 ± 0:02	0:49 ± 0:03	38.4 ± 0.22

ตารางที่ ข2 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]					
0.5	0:34 ± 0:01	1:17 ± 0:01	2:55 ± 0:03	3:04 ± 0:04	41.5 ± 0.41
1.0	0:25 ± 0:01	0:45 ± 0	1:26 ± 0:06	1:35 ± 0:02	39.7 ± 0.55
2.0	0:12 ± 0	0:25 + 0:01	0:51 ± 0:03	0:55 ± 0:03	37.8 ± 0.30

ตารางที่ ข3 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[$Cu(OAc)_2(en)_2$ + TEDA]					
0.5	0:36 ± 0:01	1:13 ± 0:01	2:54 ± 0:03	3:16 ± 0:06	43.7 ± 0.47
1.0	0:24 ± 0	0:48 ± 0:01	1:07 ± 0:02	1:29 ± 0:03	41.3 ± 0.47
2.0	0:12 ± 0	0:30 ± 0:01	0:47 ± 0:03	0:51 ± 0:03	35.6 ± 0.32

ตารางที่ ข4 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[$Cu(OAc)_2$(trien) + TEDA]					
0.5	0:36 ± 0:01	1:10 ± 0:01	2:44 ± 0:04	3:08 ± 0:03	43.4 ± 0.44
1.0	0:23 ± 0	0:45 ± 0	1:14 ± 0:04	1:23 ± 0:02	40.5 ± 0.33
2.0	0:12 ± 0:01	0:31 ± 0:01	0:55 ± 0:03	1:01 ± 0:02	34.9 ± 0.26

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ข5 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]					
1.0	0:29 ± 0:01	0:44 ± 0:01	2.12 ± 0:09	2.05 ± 0:04	41.5 ± 0.72
2.0	0:17 ± 0:01	0:37 ± 0:01	1:56 ± 0:12	1:30 ± 0:13	37.8 ± 0.24

ตารางที่ ข6 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]					
1.0	0:26 ± 0:01	0:49 ± 0	2.11 ± 0:03	1.55 ± 0:03	39.5 ± 0.22
2.0	0:14 ± 0:01	0:27 ± 0:01	1:21 ± 0:03	1:09 ± 0:02	37.5 ± 0.17

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ข7 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]					
1.0	0:30 + 0:01	1:20 ± 0:02	3:28 ± 0:06	3:18 ± 0:02	39.3 ± 0.31
2.0	0:13 ± 0:01	0:50 ± 0:03	2:35 ± 0:04	2:17 ± 0:03	35.5 ± 0.31

ตารางที่ ข8 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]

Catalyst / catalyst content (pbw)	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]					
1.0	0:34 ± 0	1:08 ± 0:01	3:08 ± 0:06	3:01 ± 0:04	39.4 ± 0.28
2.0	0:14 ± 0	0:49 ± 0:03	2:18 ± 0:05	2:02 ± 0:02	34.7 ± 0.17

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

ตารางที่ ข9 ความหนาแน่นของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [M(OAc)$_2$(amine) + 3°amine] ที่สารฟู 3 และ 4 pbw

Blowing agent content (pbw)	Density (kg/m^3) of RPUR foam catalyzed by			
	[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	[Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]	[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + DMCHA]	[Zn(OAc)$_2$(trien) + DMCHA]
3	41.2 $\pm$ 0.39	39.7 $\pm$ 0.55	41.5 $\pm$ 0.72	39.5 $\pm$ 0.22
4	37.1 $\pm$ 0.26	36.1 $\pm$ 0.30	33.7 $\pm$ 0.40	34.4 $\pm$ 0.36
Blowing agent content (pbw)	Density (kg/m^3) of RPUR foam catalyzed by			
	[Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	[Cu(OAc)$_2$(trien) + TEDA]	[Zn(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	[Zn(OAc)$_2$(trien) + TEDA]
3	41.3 $\pm$ 0.47	40.5 $\pm$ 0.33	39.3 $\pm$ 0.31	39.4 $\pm$ 0.28
4	34.1 $\pm$ 0.42	34.5 $\pm$ 0.37	33.8 $\pm$ 0.29	33.1 $\pm$ 0.33

ตารางที่ ข10 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA] ที่อัตราส่วนการผสมโดยน้ำหนักต่างกัน

Weight ratio of [Cu(OAc)$_2$(en)$_2$ + TEDA]	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
1:1	0:24 $\pm$ 0	0:48 $\pm$ 0:01	1:07 $\pm$ 0:02	1:29 $\pm$ 0:03	41.3 $\pm$ 0.47
0.75:0.25	0:25 $\pm$ 0:01	1:03 $\pm$ 0:02	2:29 $\pm$ 0:03	2:20 $\pm$ 0:03	42.7 $\pm$ 0.31
0.25:0.75	0:28 $\pm$ 0:01	1:23 $\pm$ 0:03	3:40 $\pm$ 0:10	3:05 $\pm$ 0:04	43.2 $\pm$ 0.30

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University

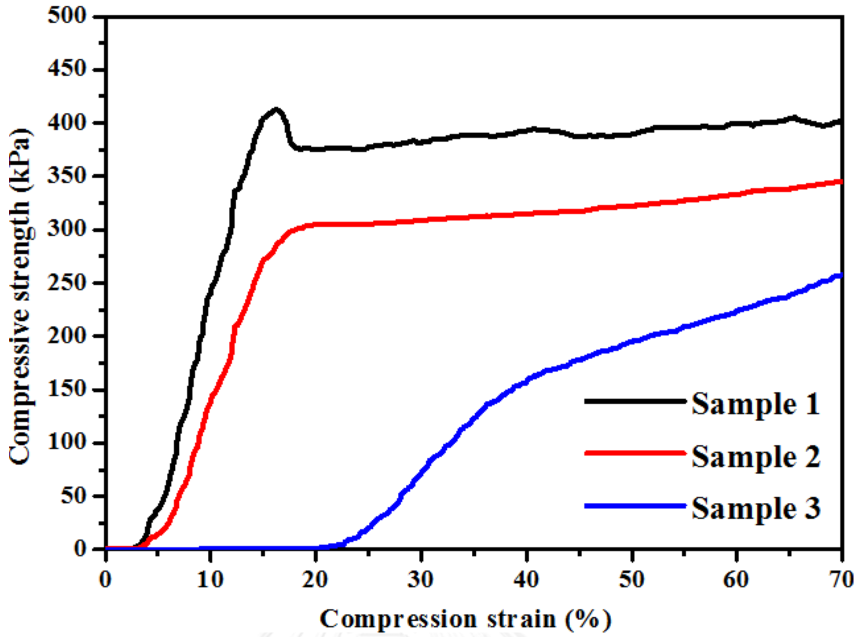
ตารางที่ ข11 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid] ที่อัตราส่วนการผสมโดยโมลต่างกัน

Mole ratio of [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA + salicylic acid]	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
1:1:0.5	0:25 ± 0:01	1:04 ± 0:02	2:09 ± 0:04	2:06 ± 0:05	38.6 ± 0.46
1:1:0.25	0:25 ± 0:01	1:00 ± 0:02	1:58 ± 0:02	1:54 ± 0:03	38.2 ± 0.39
1:1:0.125	0:25 ± 0	0:57 ± 0:01	1:51 ± 0:02	1:45 ± 0:02	38.1 ± 0.36

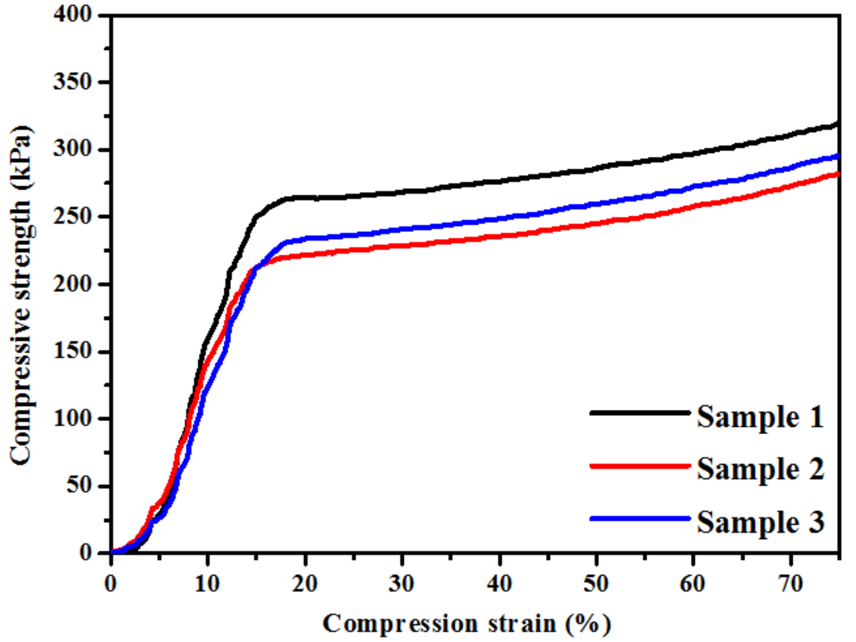
ตารางที่ ข12 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DBTDL และ [DBTDL + 3°amine]

Catalysts	Cream Time (min:sec)	Gel Time (min:sec)	Tack free Time (min:sec)	Rise Time (min:sec)	Density (kg/m^3)
DBTDL	0:29 ± 0	0:44 ± 0:01	1:02 ± 0:02	1:05 ± 0:02	39.6 ± 0.44
[DBTDL + DMCHA]	0:24 ± 0	0:33 ± 0:01	0:44 ± 0:01	0:47 ± 0:01	40.5 ± 0.46
[DBTDL + TEDA]	0:25 ± 0:01	0:37 ± 0	0:55 ± 0:03	0:59 ± 0:02	40.8 ± 0.40

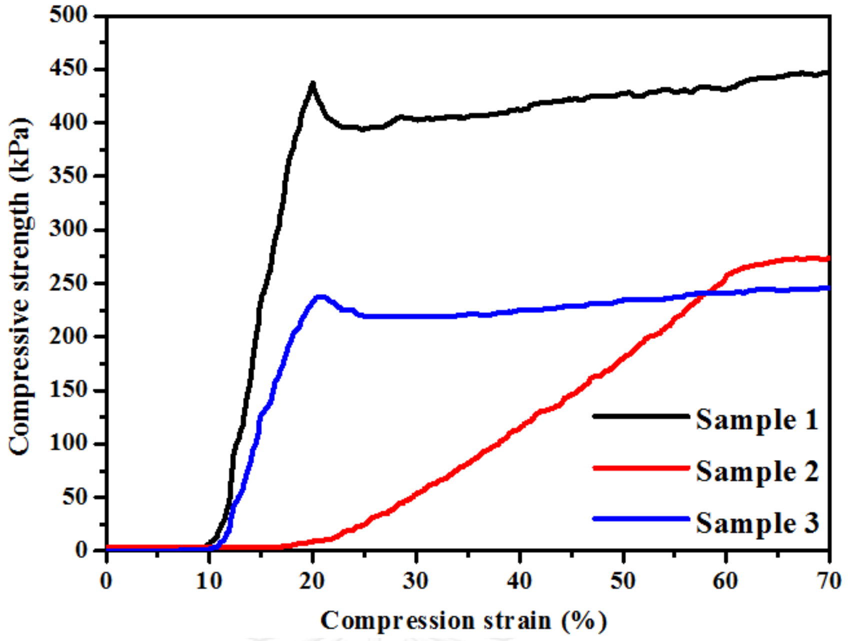
ภาคผนวก ค



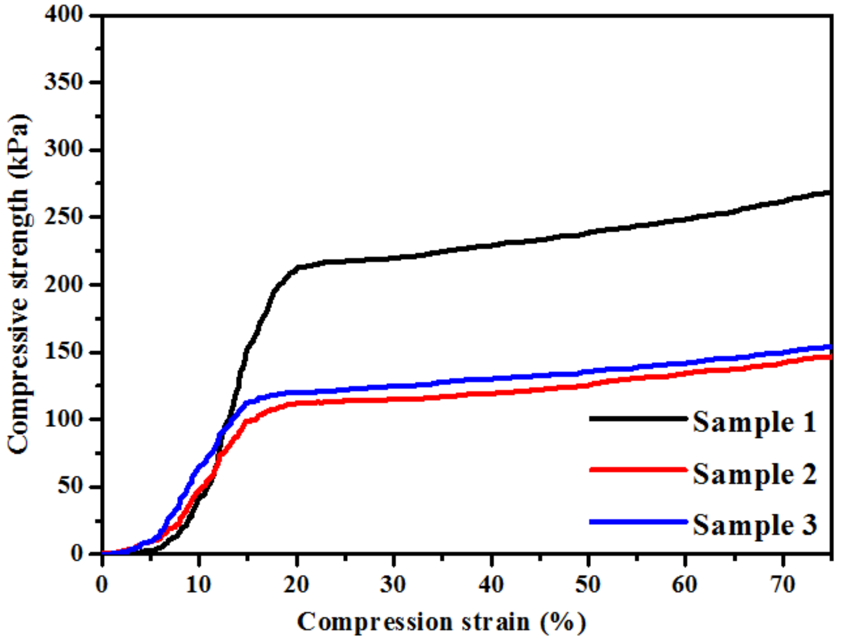
รูปที่ ค1 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ในแนวขนาน (parallel) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



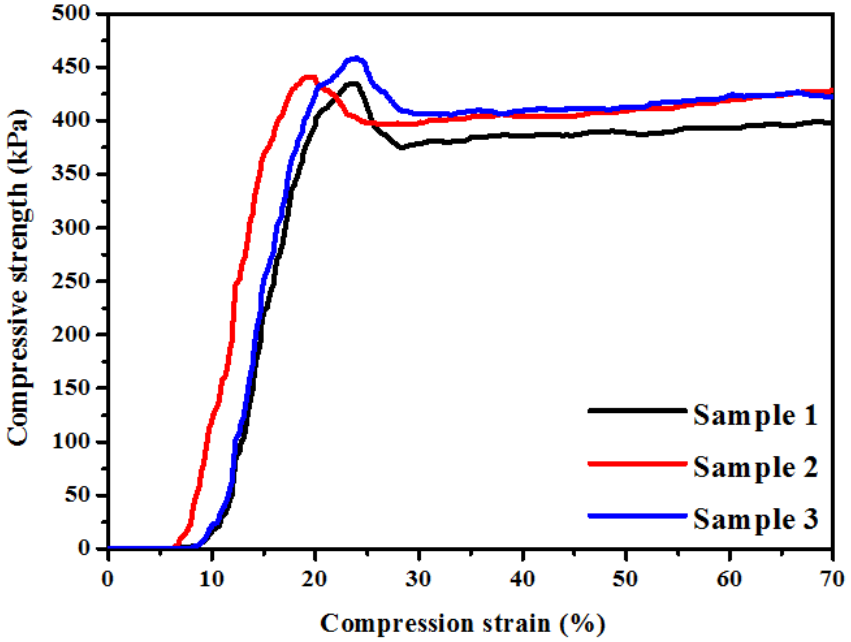
รูปที่ ค2 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [$Cu(OAc)_2(en)_2$ + DMCHA] ในแนวตั้งฉาก (perpendicular) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



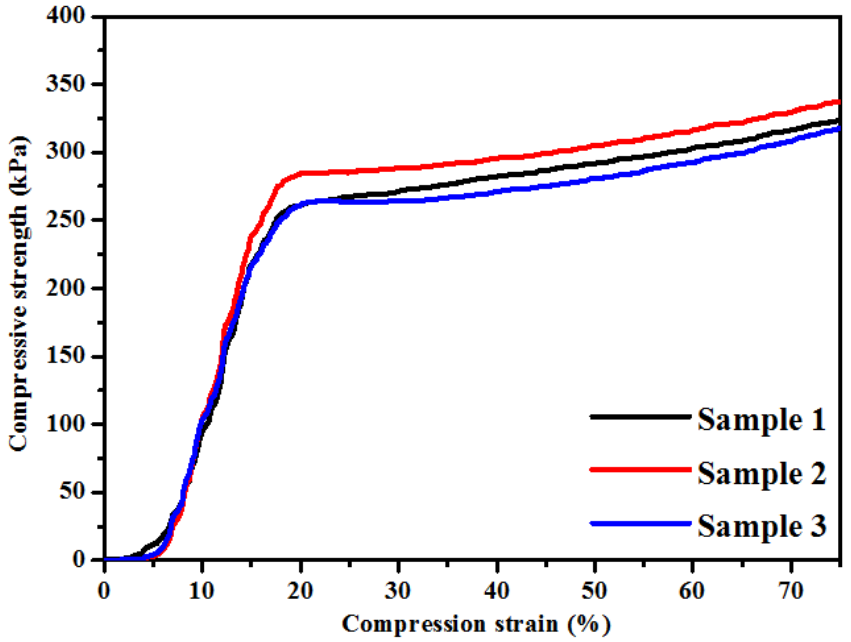
รูปที่ ค3 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA ในแนวขนาน (parallel) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



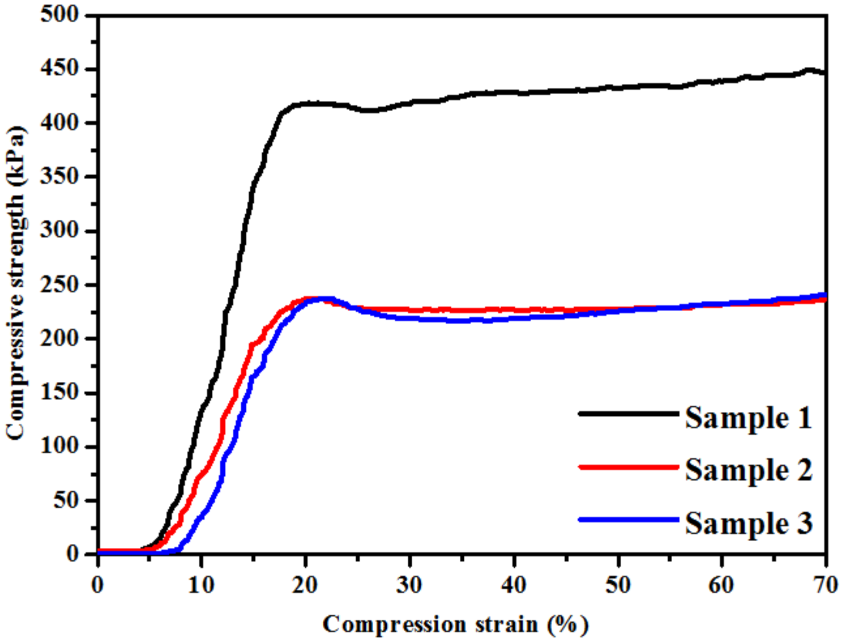
รูปที่ ค4 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DMCHA ในแนวตั้งฉาก (perpendicular) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



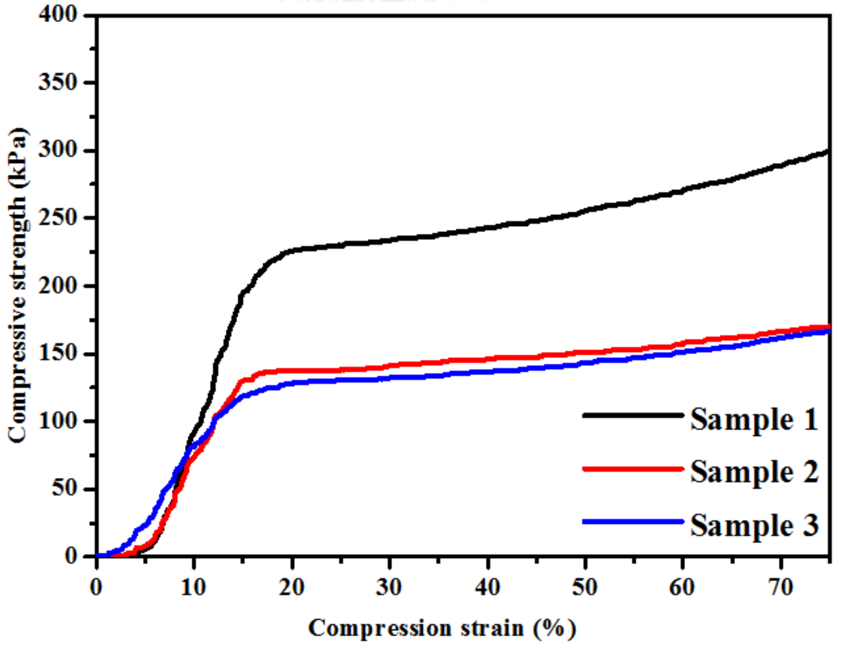
รูปที่ ค5 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ในแนวขนาน (parallel) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



รูปที่ ค6 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย [Cu(OAc)$_2$(trien) + DMCHA] ในแนวตั้งฉาก (perpendicular) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



รูปที่ ค7 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DBTDL ในแนวขนาน (parallel) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม



รูปที่ ค8 Compression stress-strain curve ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เร่งปฏิกิริยาด้วย DBTDL ในแนวตั้งฉาก (perpendicular) กับทิศทางการฟูตัวของโฟม

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพลวิชญ์ แม้นเหมือน เกิดเมื่อวันที่ 18 มิถุนายน พ.ศ.2530 ที่จังหวัดนครนายก สำเร็จการศึกษาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปี พ.ศ.2552 และได้เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปี พ.ศ.2555

นำเสนอผลงานวิจัยแบบโปสเตอร์ หัวข้อ “การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาโดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนและเทอร์เทียรีแอมีน" จัดขึ้นโดย Academic Science and Technology Conference 2014 ครั้งที่ 2 (ASTC 2014) วันที่ 21 มีนาคม พ.ศ. 2557 ที่โรงแรมมิราเคิลแกรนด์ กรุงเทพ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
Chulalongkorn University