

การสังเคราะห์อะคริลิกโพลีออลและการศึกษาสมบัติด้านฟิล์มของ
เอ็นบีดีไอไอโซไซยานูเรตในระบบสารเคลือบผิวโพลียูรีเทนสองส่วนประกอบ



นาย ชัยรัตน์ มนูญการ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-332-989-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

22 ธ.ค. 2546

I 18933246

SYNTHESIS OF NEW ACRYLIC POLYOLS AND STUDY OF
THE FILM PROPERTIES OF NBDI ISOCYANURATE ON
THE TWO-PACKAGE POLYURETHANE COATING SYSTEM



Mr. Chairat Manuyakorn

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Acedemic Year 1999

ISBN 974-332-989-7

Thesis Title Synthesis of new acrylic polyols and study of the film
 properties of NBDI isocyanurate on the two-package
 polyurethane coating system

By Mr. Chairat Manuyakorn

Department Chemcial Engineering

Thesis Advisor Supakanok Thongyai, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

Suchada Kiranandana
.....Dean of Graduate School
(Associate Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)

Thesis Committee

Wiwut Tanthapanichakoon
.....Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

M.L. Supakanok
.....Thesis Advisor
(Assistant Professor M.L. Supakanok Thongyai, Ph.D.)

Siripom Damrongsakul
.....Member
(Siripom Damrongsakul, Ph.D.)

ชัยรัตน์ มนูญการ : การสังเคราะห์อะคริลิกโพลีออลและการศึกษาสมบัติด้านฟิล์มของเอ็นบีดีไอไอโซไซยา
นูเรตในระบบสารเคลือบผิวโพลียูรีเทนสองส่วนประกอบ (SYNTHESIS OF NEW ACRYLIC
POLYOLS AND STUDY OF THE FILM PROPERTIES OF NBDI ISOCYANURATE ON THE
TWO-PACKAGE POLYURETHANE COATING SYSTEM)

อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ศุภกนก ทองใหญ่, 190 หน้า. ISBN 974-332-989-7.

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์อะคริลิกโพลีออลชนิดต่าง ๆ เพื่อศึกษาผลของปัจจัย 3 ประการในขั้นตอน
การสังเคราะห์โพลีออลซึ่งประกอบด้วยค่าไฮดรอกซิล น้ำหนักโมเลกุล และค่ากรด และศึกษาอิทธิพลของสารช่วยแข็ง 2
ชนิดคือ เอ็นดีบีไอ (NBDI) และไอพีดีไอ (IPDI) ชนิดไอโซไซยานูเรต (Isocyanurate) ดังนั้นจะมีการนำฟิล์มโพลียูรีเทน
ซึ่งเตรียมจากอะคริลิกโพลีออล และสารช่วยแข็งมาทำการวิเคราะห์คุณสมบัติด้านกายภาพของฟิล์มดังต่อไปนี้ ความแข็ง
การตัดโค้ง การกระแทกแบบดูปองท์ ความต้านทานต่อสารเคมี ระยะการแห้งตัว ระยะการกลายเป็นเจล ความทนทาน
การสึกกร่อน ความแข็งแรงต่อแรงดึง โดยผลการทดลองเหล่านี้จะนำไปหาความสัมพันธ์กับผลจากการวิเคราะห์แบบได
นามิค เมคคานิคอล จากการทดลองพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของฟิล์มมากที่สุดคือ ค่าไฮดรอกซิล ฟิล์มที่มีค่าการ
กระแทกแบบดูปองท์สูงจะมีความต้านทานต่อสารเคมีต่ำ นอกจากนี้ฟิล์มที่ได้จากเอ็นดีบีไอจะมีค่าการกระแทกแบบด
ูปองท์ที่สูงกว่า แต่จะมีความต้านทานต่อสารเคมีต่ำกว่าเมื่อเทียบกับฟิล์มของไอพีดีไอ และจากการทดสอบวัดอัตราการ
แห้งตัว และอัตราการกลายเป็นเจลของตัวอย่างพบว่า เอ็นบีดีไอจะมีความรวดเร็วในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่าไอพีดีไอ
ขณะที่ผลของค่าความเงาและค่าความเหลืองจากการทดสอบการสึกกร่อน ปรากฏว่าความแตกต่างระหว่างเอ็นบีดีไอกับ
ไอพีดีไอมีไม่มากนัก และความแข็งแรงต่อแรงดึงของเอ็นบีดีไอน้อยกว่าแต่ระยะการยึดตัวของฟิล์มมากกว่าไอพีดีไอ
ประมาณ 8 เท่า นอกจากนี้จากผลการวิเคราะห์แบบไดนามิค เมคคานิคอล พบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Tg)
ของเอ็นบีดีไอฟิล์มมีค่าต่ำกว่าของไอพีดีไอ และความหนาแน่นของโครงสร้างตาข่าย (XLD) ก็มีค่าต่ำกว่าเช่นกัน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2542

ลายมือชื่อนิสิต..... ปิยนันท์ มนูญการ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... Dr. Nong
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

** 4070249621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLYURETHANE / POLYURETHANE COATINGS / DIISOCYANATE / ISOCYANURATE / SYNTHESIS / ACRYLIC POLYOL / FILM PROPERTIES / TWO PACKAGE
CHAIRAT MANUYAKORN : SYNTHESIS OF NEW ACRYLIC POLYOLS AND STUDY OF THE FILM PROPERTIES OF NBDI ISOCYANURATE ON THE TWO-PACKAGE POLYURETHANE COATING SYSTEM
THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SUPAKANOK THONGYAI, Ph.D.
190 pp. ISBN 974-332-989-7.

A variety of acrylic polyols were synthesized in order to study the effects of three variables, hydroxyl value (OHV), molecular weight (MW) and acid value (AV), The influence of hardeners, NBDI and IPDI isocyanate were also analyzed. As a result, the polyurethane films prepared from acrylic polyols with hardeners were analyzed the physical properties of the film as follows, pencil hardness, bending, dupont impact, chemical resistance, drying time, gel time, weathering and tensile strength. These results were discussed in relation to dynamic mechanical analysis (DMA). The most significant factor that influence on film properties is OHV. The films that posses high dupont impact has low chemical resistance. The NBDI's films give higher dupont impact but lower chemical resistance than IPDI's. The reactivity of NBDI is higher than that of IPDI as seen evidently in drying time and gel time results. The gloss retention and yellowness test of film in the exposure and QUV test between two hardeners was not so different. The tensile strength of NBDI's film was less than that of IPDI's whereas the elongation of NBDI's film was much higher than that of IPDI's (about 8 times). In DMA results, the NBDI's films give the lower glass transition temperature (T_g) and the lower crosslinking density (XLD) which result in the higher toughness and the lower chemical resistance of films, respectively.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2542

ลายมือชื่อนิสิต..... ชัยสิทธิ์ มหรรษา

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Ami Pook*

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his gratitude to Assistant Professor Dr. M.L. Supakanok Thogyai, his advisor, for valuable supervision and helpful instruction. In addition, he is grateful to Professor Dr. Wiwat Tanthapanichakoon and Dr. Siriporn Damrongsakkul as chairman and member of thesis committee, respectively, whose comments are very fruitful. He also appreciates sincerely many suggestions from Mr. Kawamoto, Mr. Miyajima and Thai Mitsui Specialty chemicals company's staffs and admission of this thesis from Mr. Kano and Mr. Ueda. He also thanks to member of polymer engineering laboratory for collaboration.

He thanks honestly for the financial support from Mitsui Chemical, Inc. (MCI) in research expenses and National Science and Technology Development Agency (NSTDA) for his scholarship.

Finally, the author would like to devote this thesis to his parents and everyone in his family who generously supported and encouraged him throughout the studying time.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACHNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xv
 CHAPTER	
I. INTRODUCTION.....	1
1. The objectives of the present study.....	4
2. The scope of the present study.....	4
II. LITERATURE REVIEW.....	5
III. THEORY.....	11
1. Introduction to polyurethane.....	11
1.1 Types of polyurethane.....	11
1.2 Definitions.....	13
1.3 Reaction of Isocyanate.....	14
1.4 Secondary reactions of Isocyanate.....	15
1.5 Isocyanate polymerization reaction.....	17
2. Polyurethane coating.....	17
2.1 Diisocyanate.....	17

CONTENTS (continued)

CHAPTER	PAGE
2.2 Polyol.....	21
3. Synthesis acrylic polyol.....	23
3.1 Hydroxyl monomer.....	24
3.2 Mechanism of polymerization.....	24
3.3 Solution of polymerization.....	25
4. Types of polyurethane coatings.....	29
4.1 One-package polyurethane coatings.....	29
4.2 Two-package polyurethane coatings.....	32
5. Tensile Properties.....	37
6. Viscoelasticity.....	48
7. Experimental Design.....	52
7.1 Experimental design procedure.....	52
7.2 Full factorial design.....	54
IV EXPERIMENTAL WORK.....	60
1. Synthesis acrylic polyol.....	60
2. Determine properties of the polyol.....	64
2.1 Non volatile matter.....	64
2.2 Viscosity by gardner.....	65
2.3 Acid value (AV).....	65
2.4 Gel Permeation Chromatography (GPC).....	66
3. Film preparation.....	68

CONTENTS (continued)

CHAPTER	PAGE
3.1 Condition of film preparation.....	69
3.2 Bar coater coating.....	69
4. Film properties test.....	71
4.1 Pencil hardness test.....	71
4.2 Bending test.....	72
4.3 Dupont impact test.....	73
4.4 Acid-Base resistance test	74
4.5 Drying time test.....	75
4.6 Gel time test.....	76
4.7 Weathering test.....	77
4.7.1 Exposure test.....	77
4.7.2 QUV test.....	78
4.8 Tensile test.....	79
V RESULT AND DISCUSSION.....	81
1. Pencil hardness test.....	81
2. Bending test.....	82
3. Dupont impact test.....	83
4. Chemical resistance test.....	93
5. Drying time test and Gel time test.....	107
6. Weathering test.....	112
7. Tensile property test.....	116

CONTENTS (continued)

CHAPTER	PAGE
8. Dynamic Mechanical Analysis test.....	125
VI CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	127
REFERENCES.....	134
APPENDICES.....	138
A Specification of chemicals.....	139
B Abbreviation name of chemicals.....	141
C Example of calculation.....	142
D Experimental result.....	147
Dynamic Mechanical Analysis (DMA) result.....	177
VITA.....	190



 สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 List of all possible effects for a full factorial design for 3 factors (A, B and C) each at 2 levels (-1 and +1).....	54
3.2 Coded design matrix for a full factorial of 3 factors (A, B and C) each at 2 level (-1 and +1).....	55
3.3 Experimental results.....	57
4.1 Comparison of acrylic polol.....	61
4.2 Eight polyols with three effects.....	62
4.3 The notation of sample.....	68
5.1 Pencil hardness.....	81
5.2 Bending Test.....	82
5.3 The importance of effects in dupont impact of IPDI (at 1/2" diameter, 500g).....	92
5.4 The importance of effects in dupont impact of NBDI (at 3/8" diameter, 1 kg).....	92
5.5 The importance of effects in acid resistance of IPDI.....	106
5.6 The importance of effects in acid resistance of NBDI.....	106
5.7 The importance of effects in base resistance of IPDI.....	106
5.8 The importance of effects in base resistance of NBDI.....	106
5.9 Drying time test.....	111
5.10 Gel time test.....	111
5.11 The importance of effects in yield strength of IPDI.....	123

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
5.12 The importance of effects in yield strength of NBDI.....	123
5.13 The importance of effects in elongation at break of IPDI.....	124
5.14 The importance of effects in elongation at break of NBDI.....	124
5.15 Glass transition temperature (T _g) of film.....	126
5.16 The importance of effect in T _g	126
6.1 Dupont impact rank of NBDI sample.....	128
6.2 Chemical resistance rank of NBDI sample.....	128
A.1 Specification of acrylic polyol.....	139
A.2 Molecular weight and molecular weight distribution of acrylic polyol.....	139
A.3 Specification of hardener.....	140
A.4 The quantity of hardener used with eight	140
B.1 Name of catalyst.....	141
B.2 Name of monomer.....	141
C.1 T _g of monomer.....	142
D.1 Dupont impact of IPDI at 1/2" diameter, 500g.....	147
D.2 Dupont impact of NBDI at 1/2" diameter, 500g.....	147
D.3 Dupont impact of NBDI at 3/8" diameter, 1kg.....	148
D.4 Average dupont impact of sixteen samples at 1/2"diameter, 500g..	148
D.5 Average dupont impact of NBDI at 3/8"diameter, 1 kg.....	149
D.6 Dupont impact of IPDI after dipping in acid at 1/2" diameter, 500g.....	149

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
D.7 Dupont impact of IPDI after dipping in base at 1/2" diameter, 500g.....	150
D.8 Dupont impact of NBDI after dipping in acid at 1/2" diameter, 500g.....	150
D.9 Dupont impact of NBDI after dipping in acid at 3/8" diameter, 1 kg.....	151
D.10 Dupont impact of NBDI after dipping in base at 1/2" diameter, 500g.....	151
D.11 Dupont impact of NBDI after dipping in base at 3/8" diameter, 1 kg.....	152
D.12 Difference in dupont impact of IPDI at 1/2" diameter, 500g.....	152
D.13 Difference in dupont impact of NBDI at 1/2" diameter, 500g.....	153
D.14 Difference in dupont impact of NBDI at 3/8" diameter, 1kg.....	153
D.15 Drying time.....	154
D.16 Gloss (60°) at 0 week.....	154
D.17 Gloss (60°) at 2 week.....	155
D.18 Gloss (60°) at 4 week.....	156
D.19 Gloss (60°) at 6 week.....	157
D.20 Gloss (60°) at 8 week.....	158
D.21 Gloss (60°) at 10 week.....	159
D.22 Gloss (60°) at 12 week.....	160

LIST OF TABLES (continued)

TABLE	PAGE
D.23 Gloss (60°) at 14 week.....	161
D.24 Gloss (60°) at 16 week.....	162
D.25 Gloss (60°) at 18 week.....	163
D.26 Gloss (60°) at 20 week.....	164
D.27 Gloss (60°) at 22 week.....	165
D.28 Gloss (60°) at 24 week.....	166
D.29 Conclusion of Gloss (60°)of exposure test.....	167
D.30 Conclusion of Gloss retention of exposure test.....	168
D.31 Gloss 60° of QUV test.....	169
D.32 Gloss retention 60° of QUV test.....	170
D.33 Yellowness (ΔE) of QUV test.....	171
D.34 Tensile property of sample 5I.....	172
D.35 Tensile property of sample 6I.....	172
D.36 Tensile property of sample 9I.....	173
D.37 Tensile property of sample 10I.....	173
D.38 Tensile property of sample 5N.....	174
D.39 Tensile property of sample 6N.....	174
D.40 Tensile property of sample 9N.....	174
D.41 Tensile property of sample 10N.....	175
D.42 Conclusion of average tensile property.....	175
D.43 Dynamic mechanical analysis (DMA) results.....	176

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
3.1 Polyurethane structure.....	13
3.2 Polyurethane reaction.....	13
3.3 Reaction of isocyanate.....	14
3.4 Secondary reaction of isocyanate.....	15
3.5 Uretdinedione formation.....	16
3.6 Isocyanurate formation.....	16
3.7 Structure of HDI.....	17
3.8 HDI-Biuret and HDI-Isocyanurate.....	18
3.9 Structure of IPDI.....	19
3.10 Structure of NBDI.....	20
3.11 Acrylic monomer.....	23
3.12 Hydroxyl acrylic monomer.....	24
3.13 Unblocked reaction.....	31
3.14 (a) Load-elongation curve from a tensile test and (b) Corresponding engineering stress-strain curve [Han, 1992].....	38
3.15 Tensile designations according to ASTM D638.....	38
3.16 An example of the modulus of elasticity determined on the initial straight portion of the stress-strain diagram. [Rosato, 1991].....	43
3.17 Tensile stress-strain curves for different plastics that relate the area under the curve to their toughness or physical properties [Rosato, 1991].....	43

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
3.18 Example of the influence of different test rates and temperatures on basic stress-strain behaviours of plastics: (a) different testing rates as shown for polycarbonate, (b) effects of tensile speeds on the shapes of stress-strain diagrams, (c) a simplified version of ht effects on curves of changes in test rates and temperatures [Rosato, 1991].....	45
3.19 Dependence of modulus on temperature.....	47
3.20 Viscoelastic material have properties somewhere on a continuum..	48
3.21 Sinusoidal strain and stress curve.....	50
3.22 Dynamic properties vs temperature for a crosslinked acrylic film....	51
3.23 Experimental design concept.....	52
4.1 Synthesis polyol diagram.....	63
4.2 Bar coater.....	70
4.3 Pencil Hardness Test.....	72
4.4 Bending Tester.....	73
4.5 Dupont impact equipment.....	74
4.7 Ford cup no. 4	76
4.8 QUV machine.....	78
4.9 The Gloss meter.....	79
4.9 Tensile test piece.....	80
5.1 Dupont impact of sixteen samples.....	86
5.2 Dupont impact of two hardners.....	86

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
5.3 Dupont impact of NBDI.....	87
5.4 Dupont impact vs hydroxyl value of IPDI.....	88
5.5 Dupont impact vs hydroxyl value of NBDI.....	88
5.6 Dupont impact vs Catalyst of IPDI.....	89
5.7 Dupont impact vs Catalyst of NBDI.....	89
5.8 Dupont impact vs acid value of IPDI.....	90
5.9 Dupont impact vs acid value of NBDI.....	90
5.10 The importance of effects in dupont impact of IPDI.....	91
5.11 The importance of effects in dupont impact of NBDI.....	91
5.12 Acid resistance of sixteen samples.....	96
5.13 Base resistance of sixteen samples.....	96
5.14 Acid-Base resistance of two hardeners.....	97
5.15 Acid resistance vs Hydroxyl value of IPDI.....	98
5.16 Acid resistance vs Hydroxyl value of NBDI.....	98
5.17 Acid resistance vs Catalyst of IPDI.....	99
5.18 Acid resistance vs Catalyst of NBDI.....	99
5.19 Acid resistance vs acid value of IPDI.....	100
5.20 Acid resistance vs acid value of NBDI.....	100
5.21 Base resistance vs Hydroxyl value of IPDI.....	101
5.22 Base resistance vs Hydroxyl value of NBDI.....	101
5.23 Base resistance vs Catalyst of IPDI.....	102

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
5.24 Base resistance vs Catalyst of NBDI.....	102
5.25 Base resistance vs acid value of IPDI.....	103
5.26 Base resistance vs acid value of NBDI.....	103
5.27 The importance of effects in acid resistance of IPDI.....	104
5.28 The importance of effects in acid resistance of NBDI.....	104
5.29 The importance of effects in base resistance of IPDI.....	105
5.30 The importance of effects in base resistance of NBDI.....	105
5.31 Dry hard time (t_d).....	109
5.32 Gel time of NBDI sample.....	110
5.33 Gel time comparison between of NBDI and IPDI.....	110
5.34 Exposure test of two hardeners.....	114
5.35 Gloss retention of QUV test.....	115
5.36 Yellowness of QUV test.....	115
5.37 Tensile strength at yield.....	118
5.38 Elongation at break.....	118
5.39 Tensile strength at yield vs hydroxyl value.....	119
5.40 Elongation at break vs hydroxyl value.....	119
5.41 Tensile strength at yield vs acid value.....	120
5.42 Elongation at break vs acid value.....	120
5.43 The importance of effects in yield strength of IPDI.....	121
5.44 The importance of effects in yield strength of NBDI.....	121
5.45 The importance of effects in elongation at break of IPDI.....	122

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURES	PAGE
5.46 The importance of effects in elongation at break of NBDI.....	122
5.47 Stress-strain curve of 5N and 5I.....	124



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย