

การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน
และซิงค์-แอมีนที่เตรียมในน้ำ

Preparation of rigid polyurethane foams catalyzed by copper-amine
and zinc-amine complexes prepared in water



โดย

นางสาวณภัคพร รุ่งเรืองประมง

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2557

เรื่อง การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งแรงปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนที่เตรียมในน้ำ

โดย นางสาวณภัคพร รุ่งเรืองประมง

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



ธวัชชัย สหกุลานี

.....ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ต้นทุลานี)

นवलพร อัมพรัตน์

.....อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรณ จันทร์ศิริ)

ชนิษฐา พุดหอม

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนิษฐา พุดหอม)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชา

.....

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ 22 เดือน พ.ค. พ.ศ. 2558

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ ดีมาก ดี พอใช้

ชื่อโครงการ การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งเร่งปฏิกิริยาด้วยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนที่เตรียมในน้ำ

ชื่อนิสิตในโครงการ นางสาวณภัคพร รุ่งเรืองประมง เลขประจำตัว 5433135323

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทศิริ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในรูปแบบสายละลายในน้ำ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง สายละลายน้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ เมื่อพิจารณาจากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของหมู่ไอโซไซยาเนต-หมู่ไฮดรอกซิลและความหนาแน่นของโฟม พบว่าสารละลาย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีความเหมาะสมในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมมากที่สุด

คำสำคัญ : พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง, สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน, ตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Title Preparation of rigid polyurethane foams catalyzed by copper-amine and zinc-amine complexes prepared in water

Student name Miss Napakkapond Rungruengpramong ID 5433135323

Advisor Associate Professor Dr.Nuanphun Chantarasiri

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic year 2014



Abstract

This research studied the synthesis of metal-amine complexes as solutions in water for using as catalysts in the preparation of rigid polyurethane foams. The aqueous solution of catalysts synthesized in this studied were $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ and $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$. When considered from polymerization reaction between isocyanate group-hydroxyl group and foam density, it was found that $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ and $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ solutions were the most suitable catalysts.

Keyword : rigid polyurethane foam, metal-amine complexes, catalyst

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จได้ โดยได้รับความกรุณาอย่างสูงจาก รองศาสตราจารย์ ดร.นवलพรรณ จันทร์ศิริ อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ให้ความรู้ คำแนะนำ ตลอดจนเสียสละเวลาช่วยเหลือต่องานวิจัยโดยตลอด และขอขอบคุณ ศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ต้นทุลानी ประธานกรรมการในการสอบ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนิษฐา พุดหอม กรรมการในการสอบ ที่ยินดีสละเวลาในการตรวจสอบแก้ไข และให้เกียรติในการสอบครั้งนี้

ขอขอบคุณนิสิตปริญญาโทในกลุ่มวิจัย Supramolecular Chemistry Research Unit ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความรู้และสอนเทคนิคการใช้เครื่องมือในห้องปฏิบัติการ อีกทั้งให้คำปรึกษาและให้ความช่วยเหลืออย่างดีมาโดยตลอด

ขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และโครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่มอบทุนสนับสนุนการดำเนินงานวิจัยนี้

ขอบคุณบริษัท Huntsman (Thailand) Limited สำหรับสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟม

สุดท้ายนี้ ขอขอบคุณกำลังใจและความช่วยเหลือจากทั้งคุณพ่อคุณแม่ ตลอดจนเพื่อน ๆ ภาควิชาเคมี ทุกคนที่เป็นกำลังใจและคอยสนับสนุนช่วยเหลือกันและกันเสมอมา

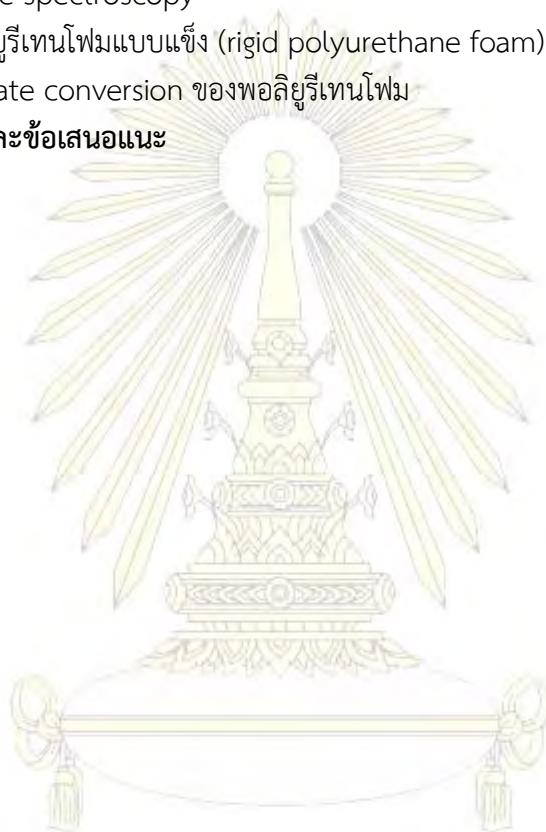
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

| | |
|--|----|
| บทคัดย่อภาษาไทย | ค |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ | ง |
| กิตติกรรมประกาศ | จ |
| สารบัญ | ฉ |
| สารบัญแผนภาพประกอบ | ช |
| สารบัญตารางประกอบ | ฌ |
| สารบัญรูปภาพประกอบ | ญ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการ | 7 |
| 1.2 ประโยชน์ที่ได้รับ | 7 |
| บทที่ 2 การทดลอง | 8 |
| 2.1 เครื่องมือ | 8 |
| 2.2 สารเคมี | 8 |
| 2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในรูปแบบของสารละลายในน้ำ | 9 |
| 2.4 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam) | 11 |
| 2.5 การคำนวณค่าดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index) ในสูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง | 13 |
| 2.6 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโฟมที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | 14 |

| | |
|--|----|
| บทที่ 3 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง | 15 |
| 3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน [Cu(OAc) ₂ (amine)] และ ซิงค์-แอมีน [Zn(OAc) ₂ (amine)] จากปฏิกิริยาระหว่าง metal acetate และแอมีน | 15 |
| 3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน Cu(OAc) ₂ (amine) ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy | 19 |
| 3.3 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam) | 20 |
| 3.4 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโฟม | 27 |
| บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ | 43 |
| 4.1 สรุปผลการทดลอง | 43 |
| 4.2 ข้อเสนอแนะ | 44 |
| เอกสารอ้างอิง | 45 |
| ภาคผนวก | 47 |
| ประวัติผู้วิจัย | 60 |



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญแผนภาพประกอบ

| แผนภาพที่ | | หน้า |
|-----------|---|------|
| 1.1 | กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน ด้วยของผสมระหว่าง 3° แอมีน และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ ในลักษณะ metal-amine synergism | 5 |
| 1.2 | กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน ด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | 6 |
| 3.1 | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ | 16 |
| 3.2 | ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ | 17 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตารางประกอบ

| ตารางที่ | หน้า |
|----------|------|
| 2.1 | 10 |
| 2.2 | 10 |
| 2.3 | 12 |
| 2.4 | 14 |
| 3.1 | 18 |
| 3.2 | 18 |
| 3.3 | 21 |
| 3.4 | 22 |
| 3.5 | 28 |
| 3.6 | 29 |
| 3.7 | 32 |

สารบัญรูปภาพประกอบ

| รูปที่ | หน้า |
|--|------|
| 1.1 โครงสร้างของ $M(en)_2(OAc)_2$ และ $M(trien)(OAc)_2$ | 2 |
| 3.1 UV-Visible spectra ของ $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2(trien)$, $Cu(OAc)_2(pentaen)$ ที่สังเคราะห์ในน้ำ | 19 |
| 3.2 rise profile ของพอลิยูรีเทนโพนัมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2(trien)$ และ $Cu(OAc)_2(pentaen)$ | 24 |
| 3.3 rise profile ของพอลิยูรีเทนโพนัมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (a) DMCHA, (b) $Cu(OAc)_2(en)_2$, (c) $Cu(OAc)_2(trien)$, (d) $Cu(OAc)_2(tetraen)$ และ (e) $Cu(OAc)_2(pentaen)$ | 25 |
| 3.4 rise profile ของพอลิยูรีเทนโพนัมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentaen)$ | 26 |
| 3.5 IR spectrum ของ (a) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2$ (b) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(trien)$ และ (c) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(pentaen)$ | 31 |
| 3.6 IR spectrum ของ (a) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(en)_2$ (b) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(trien)$ และ (c) โพนัมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(pentaen)$ | 34 |
| 3.7 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$ | 36 |
| 3.8 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(trien)$ | 37 |
| 3.9 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(pentaen)$ | 38 |
| 3.10 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$ | 39 |
| 3.11 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(trien)$ | 40 |
| 3.12 พอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(pentaen)$ | 41 |
| 3.13 ด้านล่างของพอลิยูรีเทนโพนัมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอล | 42 |

บทที่ 1

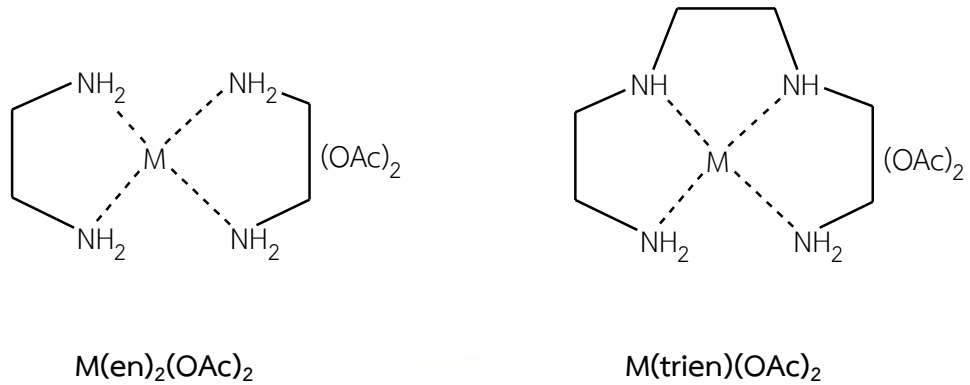
บทนำ

เนื่องด้วยพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติเด่น เช่น น้ำหนักเบา เป็นฉนวนความร้อน ทำให้พอลิยูรีเทนโฟมมีความสำคัญต่อภาคอุตสาหกรรมหลายด้าน ทั้งอุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมก่อสร้าง รวมถึงอุตสาหกรรมอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ อีกทั้งยังเป็นส่วนประกอบภายในอุปกรณ์ต่าง ๆ เช่น ตู้เย็น เครื่องทำความเย็น ตัวลำเครื่องบิน เป็นต้น ดังนั้นเพื่อรองรับปริมาณความต้องการในการใช้งานที่เพิ่มมากขึ้น การพัฒนาพอลิยูรีเทนโฟมให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น และสามารถผลิตได้มากเพียงพอต่อความต้องการจึงมีความสำคัญ ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนโฟม โดยใช้สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนและซิงค์-แอมีนที่เตรียมในน้ำ ซึ่งไม่มีกลิ่นเหม็นและไม่มีความเป็นพิษ แทนการใช้ dimethylaminocyclohexane (DMCHA) ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในภาคอุตสาหกรรม ซึ่งแม้ว่าช่วยทำให้โฟมขึ้นรูปได้เร็ว แต่ dimethylaminocyclohexane มีกลิ่นเหม็นและมีความเป็นพิษ[1]

งานวิจัยที่ผ่านมา มีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากเกลือของโลหะทรานซิชัน โดยพบว่าโลหะทรานซิชันที่สามารถนำมาใช้เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดีหลายชนิดคือ Zn, Sn, Mn และ Cu[2][3]

ในปี 2009 Sardon[4] และคณะ ได้สังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมจาก isophorone diisocyanate (IPDI) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากเกลือของโลหะทรานซิชัน คือ Zr และ Sn และ triethyl amine (TEA) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ zirconium acetyl acetonate และ dibutyltin diacetate พบว่า zirconium acetyl acetonate มีความเป็นพิษน้อยกว่า dibutyltin diacetate แต่ dibutyltin diacetate มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่า zirconium acetyl acetonate

ในปี 2012 Pengiam[5][6] และคณะ ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นใหม่เพื่อใช้แทน DMCHA ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์คือ $M(OAc)_2(en)_2$ และ $M(OAc)_2(trien)$ เมื่อ M คือ Cu และ Ni (รูปที่ 1.1) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีกลิ่น ผลงานวิจัยพบว่าตัวเร่งที่ $M = Cu$ จะมีความสามารถในการเร่งทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าตัวเร่งที่ $M = Ni$



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของ $M(en)_2(OAc)_2$ และ $M(trien)(OAc)_2$

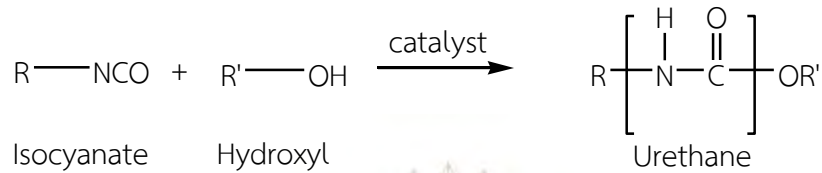
ในปี 2012 Sukkaneewat[7][8] และคณะ ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของสารละลายที่มีความหนืดต่ำ เพื่อความสะดวกในการใช้งานและผสมเข้ากับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนได้ง่าย โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย

ดังนั้น เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีกลิ่นเหม็นและไม่มีความเป็นพิษ สะดวกในการใช้งาน อีกทั้งลดขั้นตอนในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟม ในงานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ แอมีนที่ใช้คือ เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine), ไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine) และ เพนตะเอทิลีนเฮกซะมีน (pentaethylenehexamine) เนื่องจากน้ำนั้นมีสมบัติเป็นสารพวช่วยในการฟูของโฟม ทำให้สามารถลดขั้นตอนในการใส่น้ำลงในขั้นตอนการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมได้

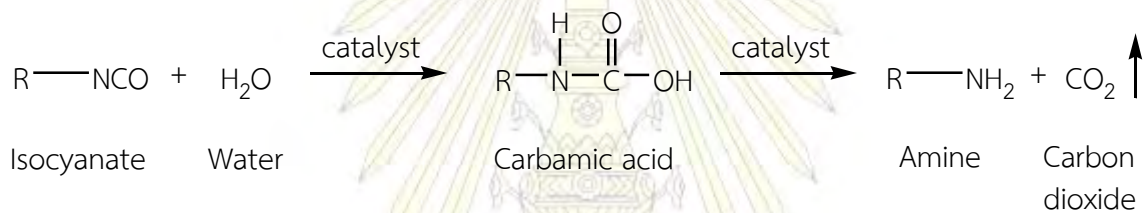
ในงานวิจัยนี้พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค IR spectroscopy และ UV-Visible spectroscopy เพื่อการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีน ที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง

พอลิยูรีเทนโฟมเกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ระหว่าง โมเลกุลที่มีหมู่ไอโซไซยาเนต (-NCO) และโมเลกุลที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) คือ พอลิโออล (polyol) จะได้สายโซ่พอลิยูรีเทน (-NH-COO-) สำหรับส่วนผสมอื่นที่สำคัญ คือ สารช่วยฟู (blowing agent) สารลดแรงตึงผิว (surfactant) และตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ซึ่งหากไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดได้ช้า โดยมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้[7][8]

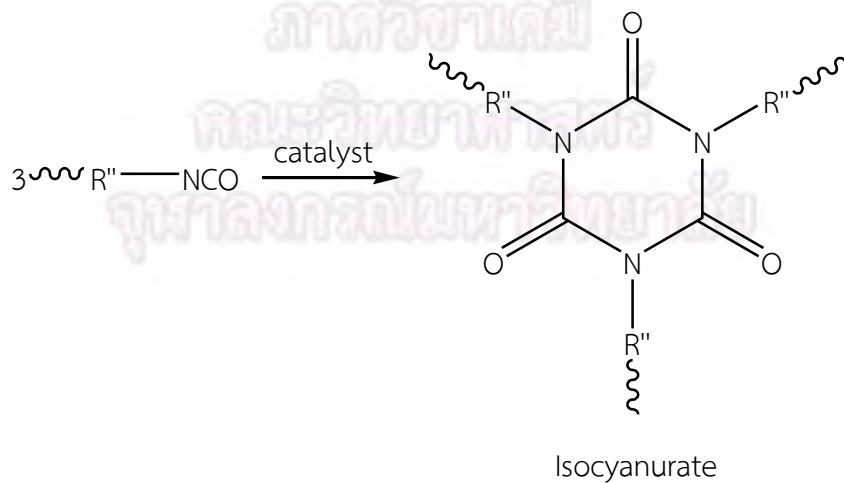
ปฏิกิริยาที่ 1 gellation reaction คือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับพอลิออล ได้หมู่ยูรีเทนในพอลิยูรีเทนโผล่มเป็นผลิตภัณฑ์



ปฏิกิริยาที่ 2 blowing reaction คือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอมีนและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารช่วยฟู



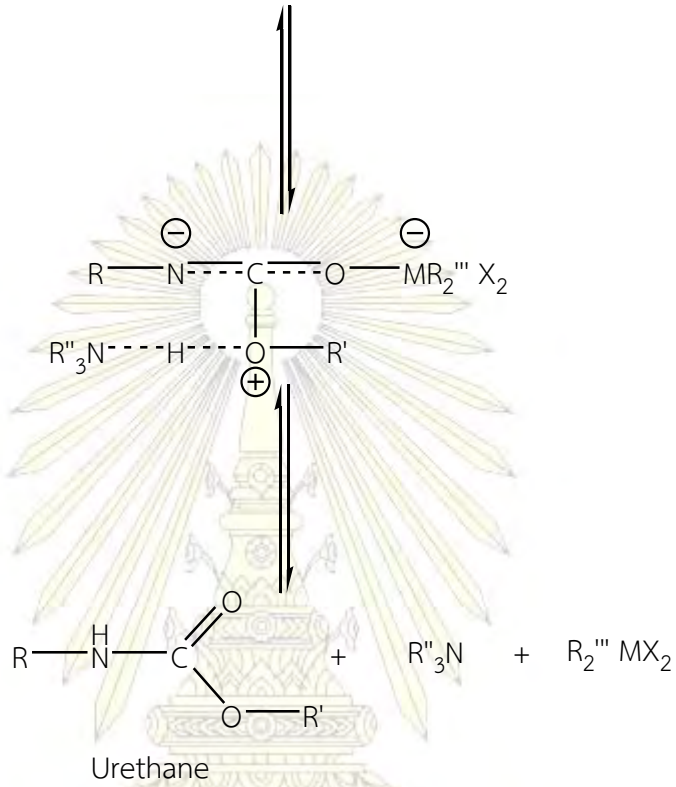
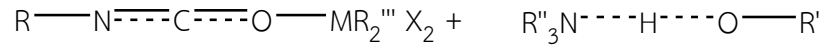
ปฏิกิริยาที่ 3 เกิดการทำปฏิกิริยาของไอโซไซยานเนตที่มีมากเกินไปในระบบ ผ่านปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชัน (trimerization) ได้หมู่ไอโซไซยานูเรต (isocyanurate) ซึ่งช่วยให้โผล่มแข็งตัวและเพิ่มระดับการเชื่อมขวางระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทน ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิยูรีเทนโผล่ม และมีเสถียรภาพทางความร้อนมากขึ้น



ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์เพื่อใช้เตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์แบบแข็งในงานวิจัยนี้ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ โดยเป็นการสังเคราะห์ในน้ำ ซึ่งน้ำทำหน้าที่เป็นสารช่วยฟูเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอมินและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้เกิดรูพรุนขึ้นในโครงสร้างของโพลีเมอร์ นอกจากนั้นจะเติมสารลดแรงตึงผิว เพื่อช่วยให้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ละลายเข้าด้วยกันได้ดียิ่งขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวนั้นประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่มีขั้วหรือส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และส่วนที่ไม่มีขั้วหรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้นั้นมีทั้งชนิดที่มีขั้วและไม่มีขั้ว จึงใช้สารลดแรงตึงผิวมาช่วยให้สารตั้งต้นผสมเข้ากันได้ดี โดยงานวิจัยนี้ใช้สารลดแรงตึงผิวเป็น silicone surfactant (Tegostab®B8460) หรือสารลดแรงตึงผิวที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบ

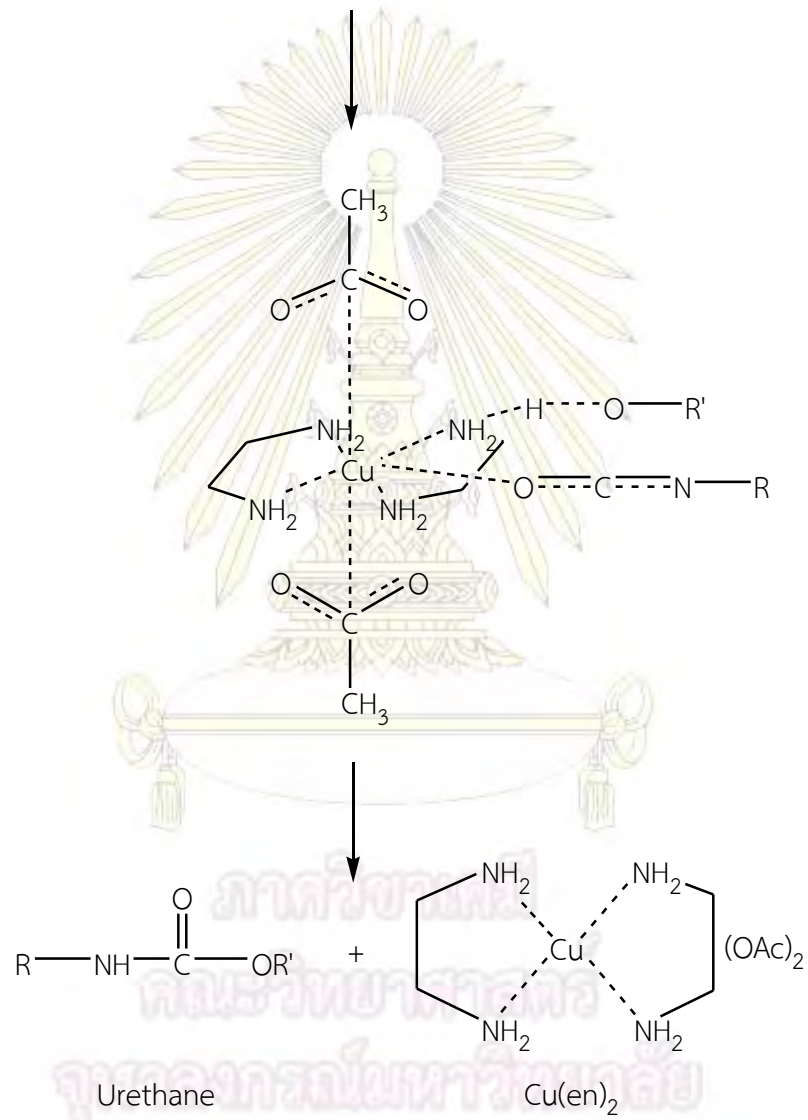
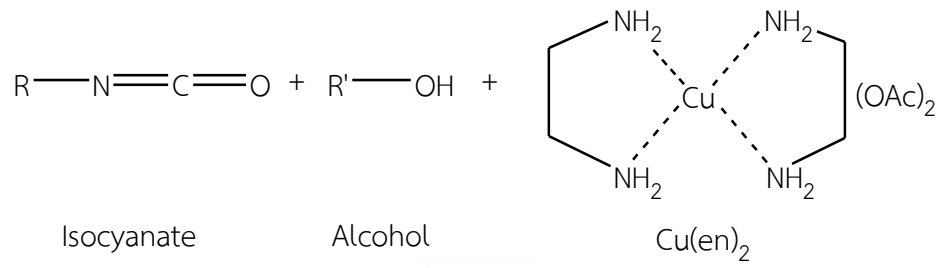
ปฏิกิริยาที่ 1 และปฏิกิริยาที่ 2 เกิดได้ช้า ต้องมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมินสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ได้เนื่องจากมีกลไกการเร่งปฏิกิริยาที่ส่งเสริมประสิทธิภาพซึ่งกันและกัน (metal-amine synergism)[9] ดังแสดงในแผนภาพที่ 1.1 ซึ่งแสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวของผลระหว่าง 3^o แอมิน และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ จะช่วยเร่งปฏิกิริยาได้โดยโลหะจะเกิดโคออร์ดิเนตกับอะตอมของออกซิเจน ส่งผลให้หมู่คาร์บอนิลในสารประกอบไอโซไซยาเนตมีความเป็นบวกมากขึ้น ในขณะที่แอมินจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนมาดึงโปรตรอนจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออล ทำให้โปรตรอนหลุดออกจากอะตอมออกซิเจนง่ายขึ้น พอลิออลจึงมีความว่องไวมากขึ้น และสามารถเข้าชนกับหมู่คาร์บอนิลของสารประกอบไอโซไซยาเนต และเกิดเป็นพอลิยูรีเทนได้รวดเร็วขึ้น แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทน ด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [5][6] มีกลไกคล้ายกับแผนภาพที่ 1.1 คือคอปเปอร์จะเกิดโคออร์ดิเนตกับอะตอมของออกซิเจน ในขณะที่พันธะระหว่างคอปเปอร์-แอมินแตกออก ส่งผลให้หมู่คาร์บอนิลในสารประกอบไอโซไซยาเนตมีความเป็นบวกมากขึ้น ในขณะที่เอทิลีนไดแอมินจะใช้อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของไนโตรเจนมาดึงโปรตรอนจากหมู่ไฮดรอกซิลของพอลิออล ทำให้โปรตรอนหลุดออกจากอะตอมออกซิเจนง่ายขึ้น พอลิออลมีความว่องไวมากขึ้น และสามารถเข้าชนกับหมู่คาร์บอนิลของสารประกอบไอโซไซยาเนต และเกิดเป็นพอลิยูรีเทนได้รวดเร็วขึ้น

แผนภาพที่ 1.1 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนด้วยของผลระหว่าง 3^o แอมิน และสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะในลักษณะ metal-amine synergism[9] แผนภาพที่ 1.2 แสดงกลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [5][6]



แผนภาพที่ 1.1 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนด้วยของผสมระหว่าง 3^o เอมีนและสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะในลักษณะ metal-amine synergism[9]

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



แผนภาพที่ 1.2 กลไกการเร่งปฏิกิริยาการเกิดพันธะยูรีเทนด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ [5][6]

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายน้ำ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์แบบแข็ง
2. ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโพลีเมอร์แบบแข็ง
3. พิสูจน์เอกลักษณ์ของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ด้วยเทคนิค IR spectroscopy และ UV-Visible spectroscopy

1.2 ประโยชน์ที่ได้รับ

ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายน้ำสำหรับเตรียมพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์แบบแข็ง



บทที่ 2

การทดลอง

2.1 เครื่องมือ

- 2.1.1 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Precisa XT920M)
- 2.1.2 เครื่องกวนแบบกล (IKA[®] RW 20 digital)
- 2.1.3 เครื่องตัดโฟม (TirawatigerTS-16)
- 2.1.4 UV-Visible spectrometer (Varian Cary 50)
- 2.1.5 FTIR spectrometer (Nicolet 6700)

2.2 สารเคมี

- 2.2.1 คอปเปอร์แอสซิเตท (copper acetate, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- 2.2.2 ซิงค์แอสซิเตท (zinc acetate, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- 2.2.3 น้ำ (H_2O)
- 2.2.4 เอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine, en)
- 2.2.5 ไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine, trien)
- 2.2.6 เพนตะเอทิลีนเฮกซะมีน (pentaethylenhexamine, pentaen)
- 2.2.7 พอลิอีเทอร์ พอลิโออล (polyether polyol; Daltolac[®] R 180; OH-number = 440 mg KOH/g; functionality = 4.3)
- 2.2.8 สารลดแรงตึงผิว (silicone surfactant; polysiloxane, Tegostab[®] B8460)
- 2.2.9 สารประกอบไอโซไซยาเนต (polymeric diphenylmethane diisocyanate; PMDI, Suprasec[®] 5005; %NCO = 31.0; functionality = 2.7)

2.3 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในรูปแบบของสารละลายในน้ำ

สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในรูปแบบของสารละลายในน้ำที่สังเคราะห์ คือ สารละลาย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$

การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จากปฏิกิริยาระหว่าง คอปเปอร์ แอซิเตท (copper acetate, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และเอทิลีนไดเอมีน (ethylenediamine, en) โดยใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายมีขั้นตอนดังนี้ เติมน้ำลงขวดก้นกลม จากนั้นเติม ethylenediamine และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ คนผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 10 ชั่วโมง จะได้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีลักษณะเป็นสารละลายสีน้ำเงิน พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ด้วย UV-Visible spectroscopy

สำหรับการสังเคราะห์สารละลาย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ทำเช่นเดียวกับขั้นตอนการสังเคราะห์ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ โดยสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ จะมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำเงิน และสารประกอบเชิงซ้อนซิงค์-แอมีน $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ จะมีลักษณะเป็นสารละลายสีขาวหรือสีเหลืองอ่อน พิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนด้วย UV-Visible spectroscopy ร้อยละโดยน้ำหนักของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะในน้ำ ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ คิดเป็น 26.24%, 19.57%, 15.62%, 27.34%, 20.68% และ 16.25% ตามลำดับ

ตารางที่ 2.1 แสดงน้ำหนักและปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน ตารางที่ 2.2 แสดงลักษณะทางกายภาพและ UV data ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนที่เตรียมในน้ำ

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 น้ำหนักและปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน

| สารประกอบเชิงซ้อน โลหะ-แอมีน | ปริมาณสารตั้งต้น (กรัม) | | | | | |
|------------------------------------|---|--|-------|-------|---------|----------------------|
| | $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | en | trien | pentaen | H_2O |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ | 3.845 | - | 1.155 | - | - | 14.655 |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ | 2.885 | - | - | 2.115 | - | 14.740 |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | 2.310 | - | - | - | 2.69 | 14.790 |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$ | - | 3.925 | 1.075 | - | - | 14.355 |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ | - | 3.000 | - | 2.000 | - | 14.505 |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | - | 2.430 | - | - | 2.57 | 14.950 |

ตารางที่ 2.2 ลักษณะทางกายภาพและ UV data ของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนที่เตรียมในน้ำ

| ชื่อสาร | ลักษณะทางกายภาพ | λ_{max} (nm) | ϵ ($\text{L/mol}\cdot\text{mm}$) |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|--|
| Cu(OAc)_2 | ผงสีเขียวเข้ม | 244 | 152.5 |
| Zn(OAc)_2 | ผงสีขาว | 204 | 6.9 |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ | สารละลายสีน้ำเงิน | 241 | 6,600 |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ | สารละลายสีน้ำเงิน | 259 | 12 |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | สารละลายสีน้ำเงิน | 266 | 12.6 |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$ | สารละลายขุ่นสีขาว | - | - |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ | สารละลายขุ่นสีขาว | - | - |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | สารละลายใสสีเหลืองอ่อน | - | - |

ตัวอย่างการคำนวณค่า molar absorbtivity (ϵ) ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$

$$\text{จากสมการ } A = \epsilon bC \quad \text{จะได้ว่า } \epsilon = \frac{A}{bC}$$

เมื่อ ϵ = Extinction Coefficient (l/mol.mm)

A = Absorbance = 0.66

b = Optical Path (mm.) = 10 mm.

C = Concentration (mol/l) = 1×10^{-5} mol/l

$$\text{แทนค่า } \epsilon = \frac{0.66}{(10 \text{ mm.})(1 \times 10^{-5} \text{ mol/l})} = 6,600 \text{ l/mol.mm.}$$

2.4 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam)

การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งมีขั้นตอนดังนี้ ผสมพอลิออล (polyol) และสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เข้าด้วยกันลงในแก้วกระดาษทรงสูงปริมาตร 750 ml ใช้แท่งแก้วคนให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 30 วินาที เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมินที่สังเคราะห์ได้ลงไป จากนั้นใช้แท่งแก้วคนให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 30 วินาที ใช้เครื่องกวนแบบกลผสมสารละลายทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกัน ใช้ความเร็ว 2000 รอบ/นาที (rpm) กวนเป็นเวลา 25 วินาที เติมสารประกอบไอโซไซยาเนต (PMDI) ลงในแก้ว จากนั้นผสมสารละลายทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยเครื่องกวนแบบกล ใช้ความเร็ว 2000 รอบ/นาที (rpm) กวนเป็นเวลา 30 วินาที

บันทึกเวลาการเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิยูรีเทนโฟมเป็น 4 ระยะ คือ เวลาที่สารผสมเป็นเนื้อครีม (cream time), เวลาที่สารผสมเป็นเนื้อเจลหรือเริ่มฟู (gel time), เวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) และเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) ศึกษาเอกลักษณ์สมบัติของพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งด้วย FTIR spectroscopy ศึกษาอัตราการฟูของพอลิยูรีเทนโฟมระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วย rise profile และศึกษาเปรียบเทียบความหนาแน่น[11]ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

ตารางที่ 2.3 แสดงสูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam formulation) ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index) = 100

ตารางที่ 2.3 สูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam formulation) ที่ดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index) = 100

| สารตั้งต้น | น้ำหนัก (กรัม) |
|---|----------------|
| polyether polyol (Daltolac® R180) | 10.0 |
| surfactant (Tegostab® B8460) | 0.25 |
| catalyst (สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ) | 0.40 |
| polymeric diphenylmethane diisocyanate (PMDI, Suprasec® 5005) | 15.18 |



2.5 การคำนวณค่าดัชนีไอโซไซยาเนต (isocyanate index) ในสูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง

สูตรคำนวณ isocyanate index

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

สูตรคำนวณ equivalent weight

$$\begin{aligned} \text{hydroxyl value} &= \frac{56.1 \times \text{functionality}}{\text{molar mass}} \times 1000 \\ &= \frac{56.1}{\text{equivalent Weight}} \times 1000 \end{aligned}$$

$$\text{ดังนั้น equivalent weight} = \frac{\text{molar mass}}{\text{functionality}}$$

วิธีคำนวณ equivalent weight ของ OH ในสูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง

$$\text{equivalent weight of polyol} = \frac{56.1 \times 1000}{440} = 127.5$$

$$\text{equivalent weight of H}_2\text{O} = \frac{\text{molar mass}}{\text{functionality}} = \frac{18}{2} = 9.0$$

$$\begin{aligned} \text{equivalent weight of polyol in foam formulation} &= \frac{\text{parts by weight of polyol}}{\text{equivalent weight of polyol}} \\ &= \frac{10}{127.5} = 0.078 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{equivalent weight of H}_2\text{O in foam formulation} &= \frac{\text{parts by weight of water}}{\text{equivalent weight of water}} \\ &= \frac{0.3}{9.0} = 0.33 \end{aligned}$$

$$\text{จะได้ total of equivalent weight} = 0.078 + 0.33 = 0.408$$

วิธีคำนวณ isocyanate index และปริมาณ PMDI (parts by weight) ในสูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทน

$$\text{isocyanate index 100} = \frac{\text{total of equivalent weight} \times \text{molar mass}}{\text{functionality}} = \frac{0.408 \times 365.8}{2.7} = 55.28$$

$$\text{ดังนั้น isocyanate index 100 ; (parts by weight)} = 55.28$$

2.6 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโพลีที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ [12]

การทำ % conversion of isocyanate (%NCO conversion) สามารถคำนวณได้จากกฎของ Lambert Beer's Law และอัตราส่วนระหว่าง PIR:PUR (polyisocyanurate:polyurethane) ในพอลิยูรีเทนโพลี สามารถศึกษาด้วย FTIR spectroscopy ดังนี้

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

เมื่อ NCO^f = final isocyanate peak area

NCO^o = initial isocyanate peak area

ในการคำนวณค่า % conversion of isocyanate (% α) จากพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตหลังทำปฏิกิริยาใน IR spectrum เทียบกับพื้นที่ใต้พีคของไอโซไซยาเนตก่อนทำปฏิกิริยาใน IR spectrum และเมื่อพิจารณา IR spectrum ของไอโซไซยาเนตก่อนและหลังทำปฏิกิริยา พบว่าปริมาณหมู่ฟีนิล (Ar-H) จะคงที่ จึงใช้พีคของหมู่ฟีนิลเป็นตัวเทียบปริมาณสารตั้งต้นให้มีปริมาณเท่ากัน ตารางที่ 2.4 แสดงค่า wavenumber ของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ

ตารางที่ 2.4 ค่า wavenumber ของหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการคำนวณ

| หมู่ฟังก์ชัน | wavenumber (cm^{-1}) | สูตรโครงสร้าง |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------|
| isocyanate (NCO) | 2277 | $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ |
| phenyl (Ar-H) | 1595 | Ar-H |
| isocyanurate (PIR) | 1415 | PIR |
| urethane (PUR) | 1220 | -C-O- |

บทที่ 3

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

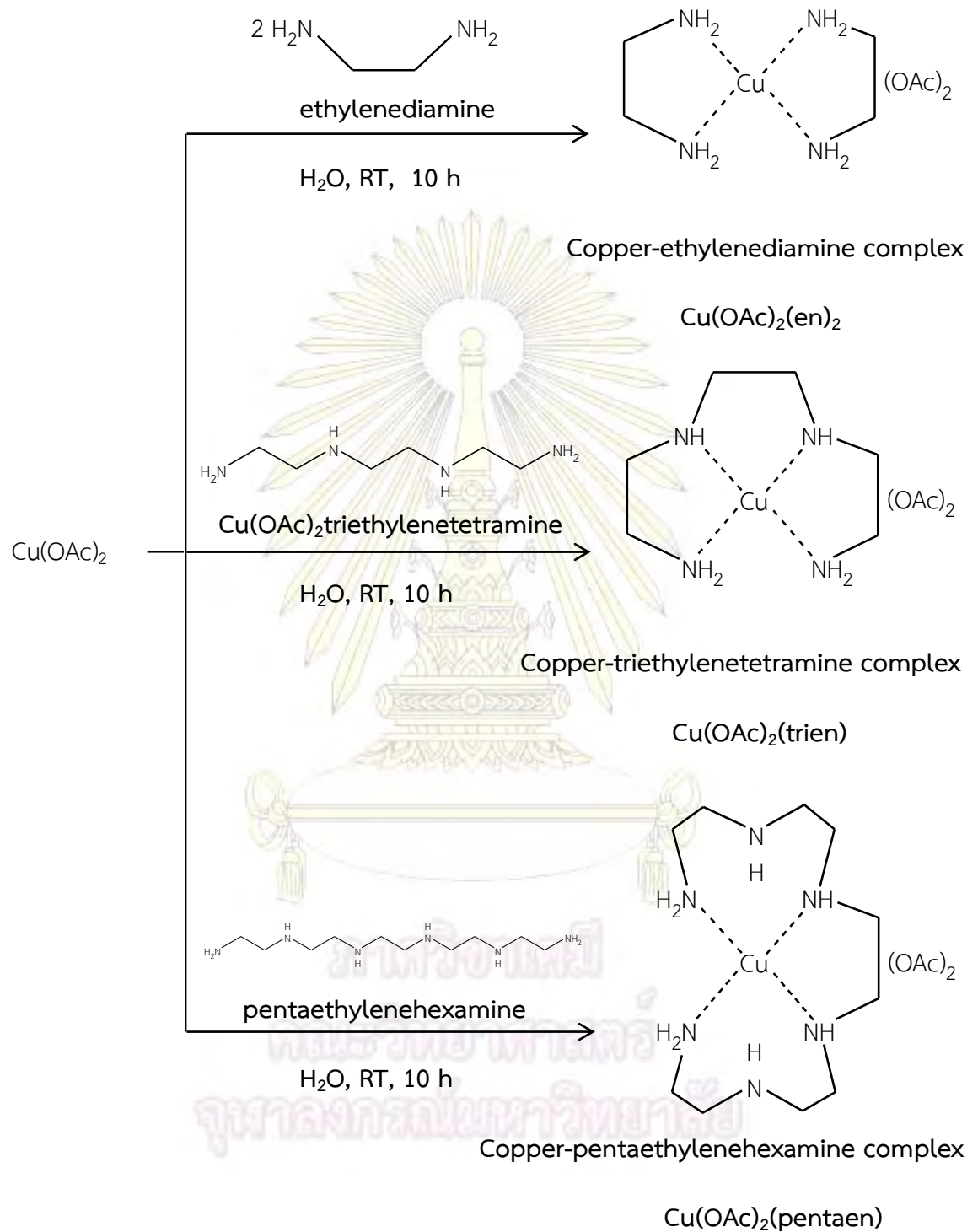
3.1 การสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน $[Cu(OAc)_2(amine)]$ และซิงค์-แอมีน $[Zn(OAc)_2(amine)]$ จากปฏิกิริยาระหว่าง metal acetate และแอมีน

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนและซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำเนื่องจากน้ำนั้นมีคุณสมบัติเป็นสารพุ่มช่วยในการพุ่มของโพลิเมอร์ทำให้สามารถลดขั้นตอนในการใส่น้ำลงในขั้นตอนการเตรียมพอลิยูรีเทนโพลิเมอร์ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ คือ $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2(trien)$, $Cu(OAc)_2(pentaen)$, $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentaen)$ ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปของสารละลายที่มีความหนืดต่ำ เพื่อความสะดวกในการใช้งานและผสมเข้ากับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมโพลิเมอร์ได้ง่าย โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และใช้เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นตัวทำละลาย

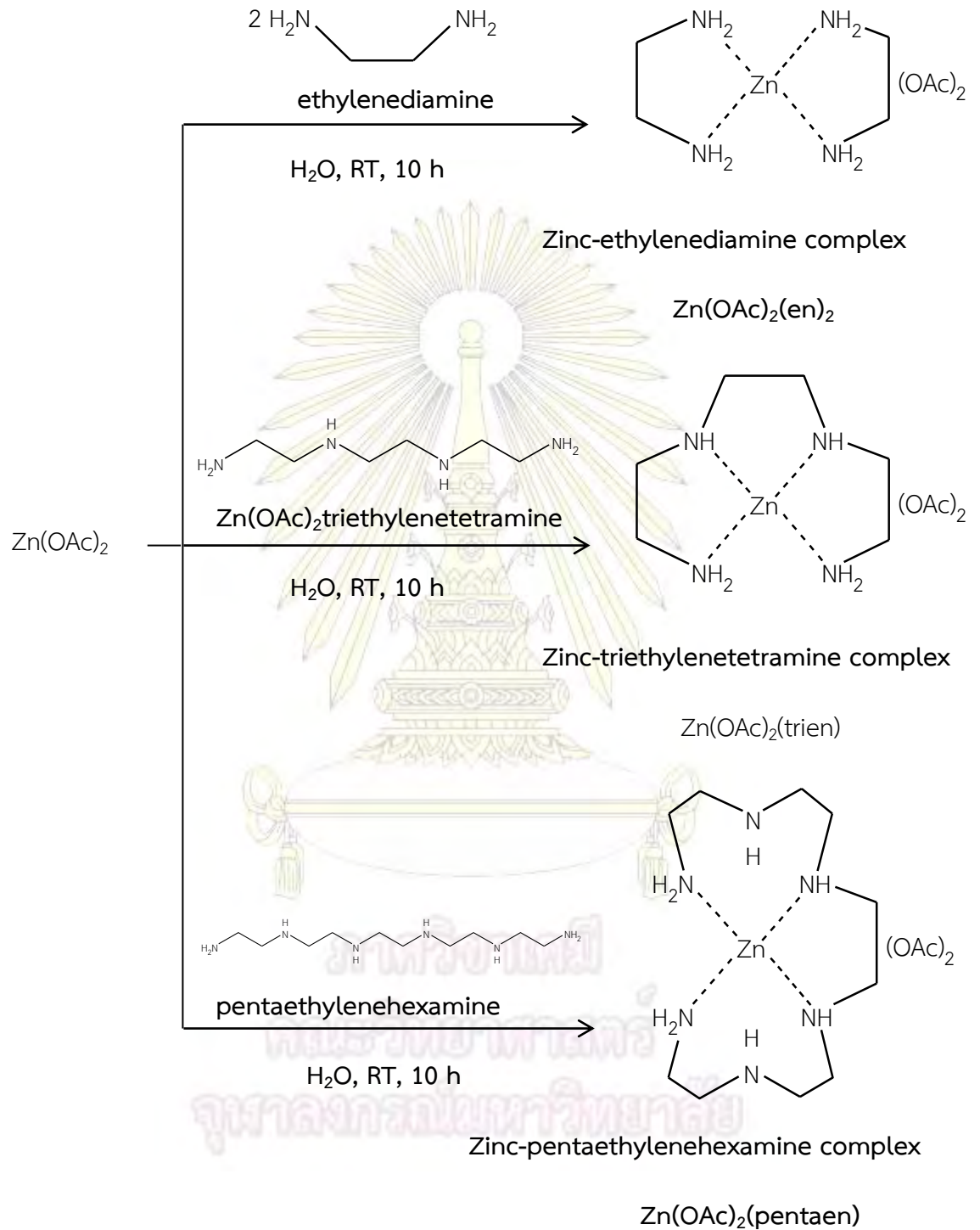
ในงานวิจัยนี้ สามารถพิสูจน์เอกลักษณ์ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนด้วย UV-Visible spectroscopy ศึกษาเอกลักษณ์สมบัติของพอลิยูรีเทนโพลิเมอร์แบบแข็งด้วย FTIR spectroscopy ศึกษาอัตราการพุ่มของพอลิยูรีเทนโพลิเมอร์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันด้วย rise profile และศึกษาเปรียบเทียบความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนโพลิเมอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

แผนภาพที่ 3.1 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีนและในรูปแบบสารละลายในน้ำ แผนภาพที่ 3.2 แสดงปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ

ตารางที่ 3.1 แสดงสีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ เปรียบเทียบกับสีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล ตารางที่ 3.2 แสดงค่า λ_{max} และ ϵ ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ เปรียบเทียบกับค่า λ_{max} และ ϵ ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล



แผนภาพที่ 3.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-เอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ



แผนภาพที่ 3.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ

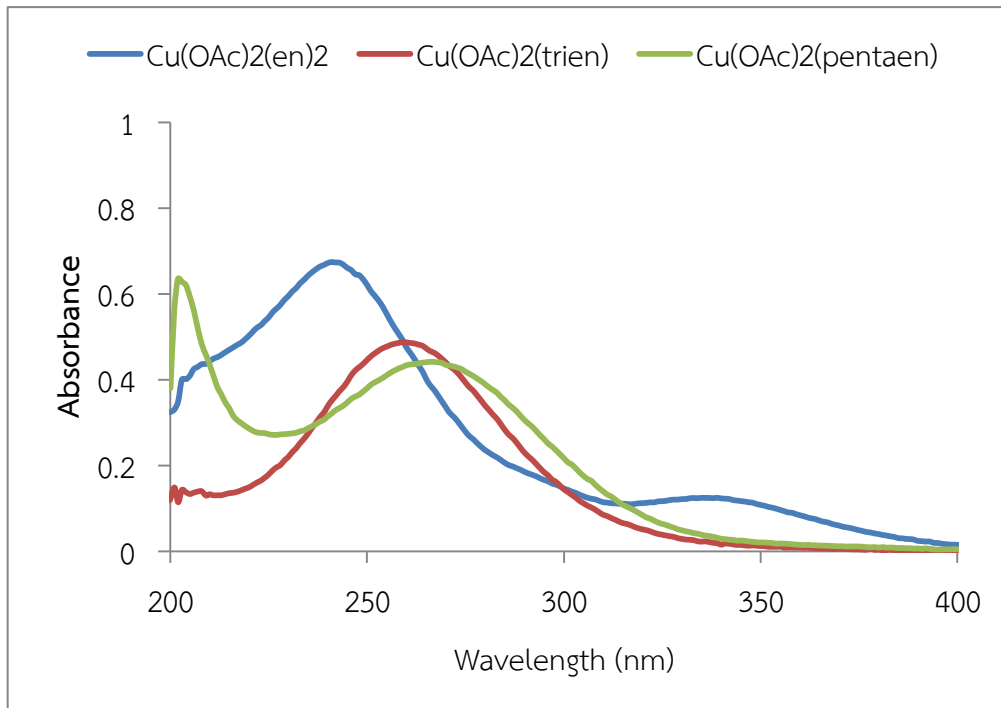
ตารางที่ 3.1 สีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ เปรียบเทียบกับสีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล[8]

| สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน | สีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ | สีของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล[8] |
|---|---|--|
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | สารละลายสีน้ำเงิน | สารละลายสีม่วง |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | สารละลายสีน้ำเงิน | สารละลายสีน้ำเงิน |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | สารละลายสีน้ำเงิน | สารละลายสีเขียว |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | สารละลายขุ่นสีขาว | - |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | สารละลายขุ่นสีขาว | - |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | สารละลายใสสีเหลืองอ่อน | - |

ตารางที่ 3.2 ค่า λ_{max} และ ϵ ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในน้ำ เปรียบเทียบกับค่า λ_{max} และ ϵ ของสารละลายสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีนในเอทิลีนไกลคอล[8]

| สารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน | λ_{max} (nm), ϵ (l/mol.cm) เมื่อเตรียมในน้ำ | λ_{max} (nm), ϵ (l/mol.cm) เมื่อเตรียมในเอทิลีนไกลคอล[8] |
|---|--|---|
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | 241, 6,600 | 232, 5,667 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | 259, 12 | 258, 4,322 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | 266, 12.6 | 265, 4,725 |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | - | - |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | - | - |
| $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | - | - |

3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{amine})$ ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy



รูปที่ 3.1 UV-Visible spectra ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ที่สังเคราะห์ในน้ำ

UV-Visible spectra ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ที่สังเคราะห์ในน้ำ (รูปที่ 3.1) แสดง λ_{max} ที่ 241, 259 และ 266 ตามลำดับ จากรูปจะเห็นว่า λ_{max} ของสารประกอบเชิงซ้อนจะเปลี่ยนไปจาก λ_{max} ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ซึ่งจะปรากฏที่ 244 nm แสดงว่ามีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น

ส่วนสารประกอบเชิงซ้อนซิงค์-แอมีนไม่สามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy ได้ เนื่องจากอะตอมของซิงค์ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้ เพราะมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $4s^2 3d^{10}$

3.3 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็ง (rigid polyurethane foam)

สังเคราะห์พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในรูปสารละลายน้ำ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ และทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติของโฟมที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ใช้สูตรผสมในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งดังตารางที่ 2.3 โดยขั้นตอนการเตรียมพอลิ-ยูรีเทนโฟมแบบแข็งมีดังนี้ ผสมพอลิออล(polyol) และสารช่วยฟู (surfactant) ให้เป็นเนื้อเดียวกันก่อน จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมไอโซไซยาเนต (PMDI) เป็นขั้นตอนสุดท้ายและทำการขึ้นรูปโฟม

ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน จะจับเวลาการเปลี่ยนแปลงของพอลิยูรีเทนโฟมเป็น 4 ระยะ คือ เวลาที่สารผสมเป็นเนื้อครีม (cream time), เวลาที่สารผสมเป็นเนื้อเจลหรือเริ่มฟู (gel time), เวลาที่โฟมไม่เกาะติดกับวัสดุสัมผัส (tack free time) และเวลาที่โฟมหยุดฟู (rise time) ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 แสดงผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ในน้ำ ตารางที่ 3.4 แสดงผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ในเอทิลีนไกลคอล[8]

ตารางที่ 3.3 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$, $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$, $\text{Cu(OAc)}_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$, $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentaen})$ ในน้ำ

| catalyst | cream time (sec) | gel time (sec) | rise time (sec) | tack free time (sec) | density (kg/m^3) | ลักษณะทางกายภาพ |
|------------------------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------------|-----------------------------|---|
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$ | 33±1 | 38±1 | 86±2 | 76±3 | 40±1 | เนื้อโฟมสีเหลืองผิวหยาบมีรูพรุน สูงเฉลี่ย 13.80 cm. |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$ | 40±0 | 53±2 | 140±3 | 113±1 | 41±2 | เนื้อโฟมสีเหลืองผิวหยาบมีรูพรุน สูงเฉลี่ย 13.24 cm. |
| $\text{Cu(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | 35±1 | 61±1 | 150±2 | 150±3 | 41±1 | เนื้อโฟมสีเหลืองผิวหยาบมีรูพรุน สูงเฉลี่ย 12.80 cm. |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$ | 34±1 | 80±2 | 246±3 | 261±2 | 43±1 | เนื้อโฟมสีเหลืองอ่อนผิวหยาบมีรูพรุนสูงเฉลี่ย 13.00 cm. |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ | 35±1 | 70±1 | 268±3 | 276±2 | 41±2 | เนื้อโฟมสีเหลืองอ่อนผิวหยาบมีรูพรุนสูงเฉลี่ย 13.28 cm. |
| $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentaen})$ | 36±1 | 55±1 | 251±2 | 260±2 | 41±1 | เนื้อโฟมสีเหลืองอ่อนผิวหยาบ มีรูพรุนสูงเฉลี่ย 13.30 cm. |

ตารางที่ 3.4 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ในเอทิลีนไกลคอล[8]

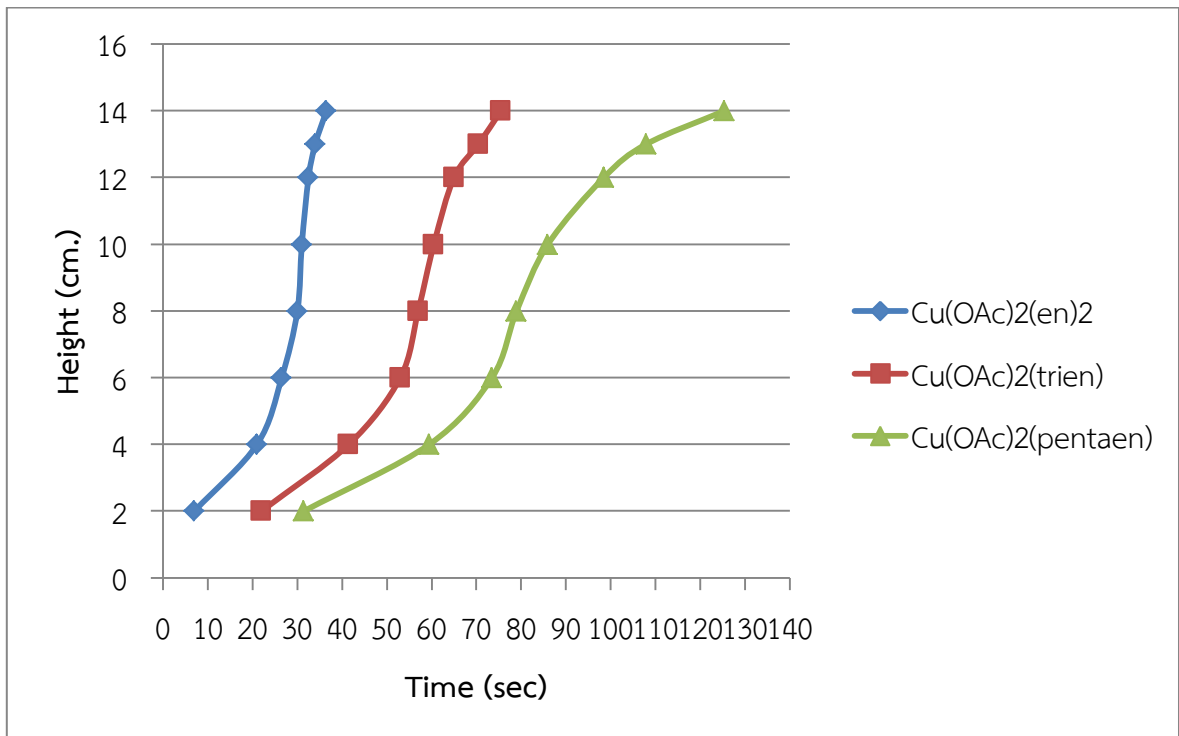
| catalyst concentration | cream Time (sec) | gel Time (sec) | tack free Time (sec) | rise time (sec) | density (kg/m^3) | height (cm.) |
|--|------------------|----------------|----------------------|-----------------|-----------------------------|--------------|
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ 30%wt in EG | 31 | 46 | 68 | 97 | 37.1 | 14.5 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ 30%wt in EG | 35 | 55 | 91 | 131 | 38.5 | 14.0 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ 30%wt in EG | 37 | 74 | 116 | 157 | 39.8 | 13.0 |

เมื่อเปรียบเทียบผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำ (ตารางที่ 3.3) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (ตารางที่ 3.4) พบว่าการเปลี่ยนแปลงของพอลิยูรีเทนโฟมทั้ง 4 ระยะ ได้แก่ cream time, gel time, tack free time และ rise time มีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่ค่าความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำ จะมีค่ามากกว่าความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอลเล็กน้อย และพบว่าความสูงของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำ มีค่าใกล้เคียงกับพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล

จากการขึ้นรูปโพลีเมอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในรูปสารละลายในน้ำ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ผู้วิจัยได้ศึกษาลักษณะการฟูของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน โดยศึกษาอัตราการฟู (rise profile) ของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

รูปที่ 3.2 แสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ รูปที่ 3.3 แสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (a) DMCHA, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, (d) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{tetraen})$ และ (e) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ รูปที่ 3.4 แสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโพลีเมอร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$

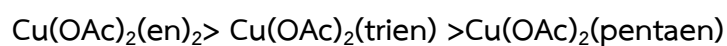
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



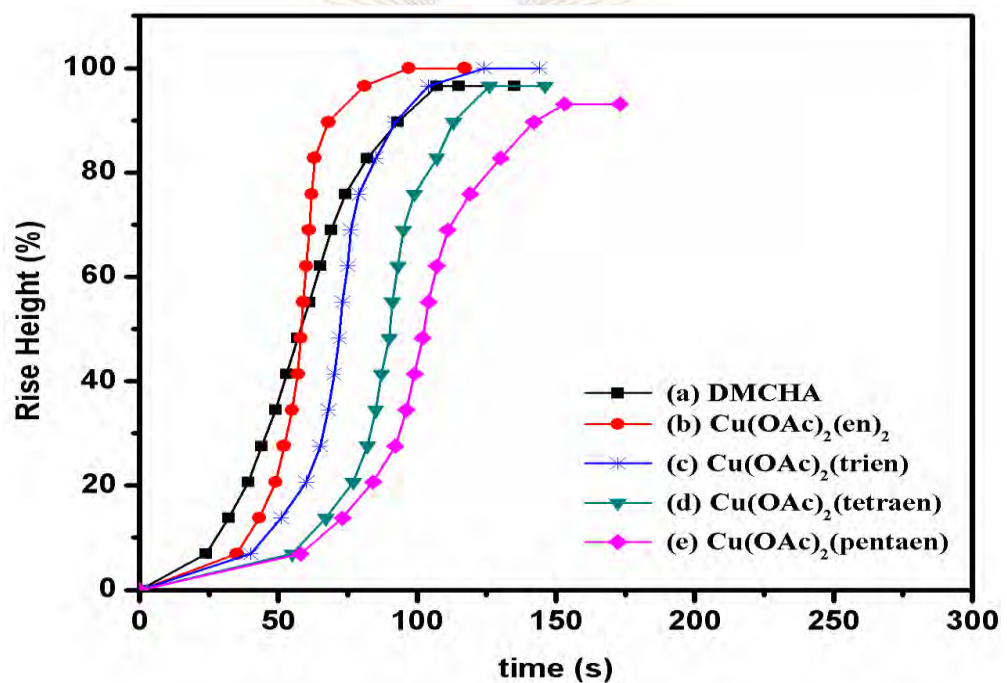
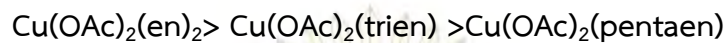
รูปที่ 3.2 rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$

จากตารางที่ 3.3 พบว่า ระยะเวลา cream time และระยะเวลา gel time ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะมีระยะเวลาน้อยที่สุด ตามมาด้วยพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่ง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาระยะเวลา rise time พบว่า พอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะหยุดฟูเร็วที่สุด ตามมาด้วยพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่ง $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ตามลำดับ

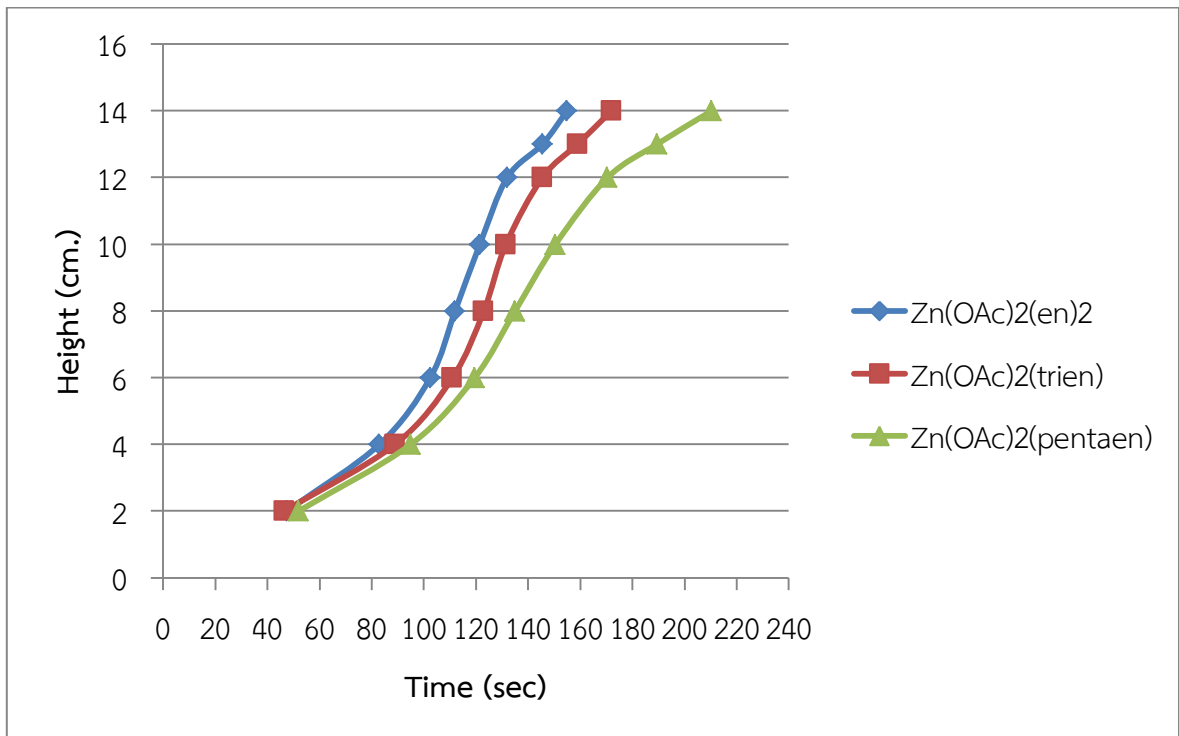
จากความชันของกราฟในรูปที่ 3.2 พบว่ากราฟของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีความชันมากที่สุด แสดงว่าพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอย่างสมบูรณ์ได้ดีและรวดเร็วที่สุด สามารถลำดับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่ใช้ตัวเร่งทั้งสามชนิดได้ดังนี้



เมื่อเปรียบเทียบ rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำ (รูปที่ 3.2) และ rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล[8](รูปที่ 3.3) พบว่าระยะเวลา cream time และระยะเวลา gel time ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำจะใช้เวลาน้อยกว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล และลำดับความสามารถในการช่วยให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดอย่างสมบูรณ์มีลำดับเหมือนกัน คือ



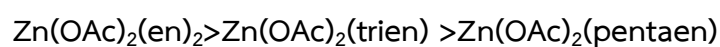
รูปที่ 3.3 rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล (a) DMCHA, (b) $\text{Cu(OAc)}_2(\text{en})_2$, (c) $\text{Cu(OAc)}_2(\text{trien})$, (d) $\text{Cu(OAc)}_2(\text{tetraen})$ และ (e) $\text{Cu(OAc)}_2(\text{pentaen})$ [8]



รูปที่ 3.4 rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentane)$

จากตารางที่ 3.3พบว่า ระยะเวลา cream time และระยะเวลา gel time ของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(trien)$ จะมีระยะเวลาน้อยที่สุด ตามมาด้วยพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่ง $Zn(OAc)_2(en)_2$ และ $Zn(OAc)_2(pentaen)$ ตามลำดับ เมื่อพิจารณาระยะเวลา rise time พบว่าพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$ จะหยุดฟูเร็วที่สุด ตามมาด้วยพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่ง $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentaen)$ ตามลำดับ

จากความชันของกราฟในรูปที่ 3.4 พบว่ากราฟของ $Zn(OAc)_2(en)_2$ มีความชันมากที่สุด แสดงว่าพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ $Zn(OAc)_2(en)_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันอย่างสมบูรณ์ได้ดีและรวดเร็วที่สุด สามารถลำดับความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโฟมที่ใช้ตัวเร่งทั้งสามชนิดได้ดังนี้



3.4 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโฟม

ในปี 2011 Modesti และคณะ ได้ศึกษา isocyanate conversion จากอัตราส่วนระหว่าง PIR (polyisocyanurate) : PUR (polyurethane) ใน polyurethane foam ด้วยเทคนิค FTIR spectroscopy [12]

การคำนวณ % conversion of isocyanate (% α) สามารถหาได้จากสมการที่ 2

$$\% \text{ conversion of isocyanate } (\% \alpha) = \left[1 - \frac{NCO^f}{NCO^o} \right] \times 100 \quad (2)$$

เมื่อ NCO^f = final isocyanate

NCO^o = initial isocyanate

งานวิจัยของ Modesti และคณะ ได้คำนวณ % conversion of isocyanate (% α) จากพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยานาเนตหลังทำปฏิกิริยาใน IR spectrum เทียบกับพื้นที่ใต้พีคของพีคไอโซไซยานาเนตก่อนทำปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณา IR spectrum ของพีคไอโซไซยานาเนตก่อนและหลังทำปฏิกิริยาพบว่าปริมาณหมู่ฟีนิล (Ar-H) จะคงที่ ดังนั้นจึงใช้พีคของหมู่ฟีนิลเป็นตัวเทียบปริมาณสารตั้งต้นให้มีปริมาณเท่ากัน

ตารางที่ 3.5 แสดงค่า wavenumber ของ polymeric diphenylmethanediisocyanate (PMDI) และ polyurethane (PUR) ตารางที่ 3.6 แสดงค่า NCO conversion ของพอลิยูรีเทนโฟมจากพื้นที่ใต้กราฟเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Cu(OAc)_2(en)_2$, $Cu(OAc)_2(trien)$ และ $Cu(OAc)_2(pentane)$ ตารางที่ 3.7 แสดงค่า NCO conversion ของพอลิยูรีเทนโฟมจากพื้นที่ใต้กราฟเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentane)$

รูปที่ 3.5 แสดง IR spectrum ของ (a) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(en)_2$ (b) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(trien)$ และ (c) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Cu(OAc)_2(pentane)$ รูปที่ 3.6 แสดง IR spectrum ของ (a) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(en)_2$ (b) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(trien)$ และ (c) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $Zn(OAc)_2(pentane)$

ตารางที่ 3.5 ค่า wavenumber ของ polymeric diphenylmethanediisocyanate (PMDI) และ polyurethane (PUR)

| Chemical Bond | Wavenumber (cm ⁻¹) | Chemical Structure |
|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| Isocyanate (NCO) | 2277 | N=C=O |
| Phenyl (Ar-H) | 1595 | Ar-H |
| Isocyanurate (PIR) | 1415 | PIR |
| Urethane (PUR) | 1220 | -C-O- |



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.1 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโพลิมที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$

ตารางที่ 3.6 ค่า NCO conversion ของพอลิยูรีเทนโพลิมจากพื้นที่ใต้กราฟเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentane})$

| catalyst | Peak Area | | | | | NCO conversion (%) | PIR/PUR |
|---|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|--------------------|---------|
| | NCO 2277 cm^{-1} | Ar-H 1595 cm^{-1} | PIR 1415 cm^{-1} | PUR 1220 cm^{-1} | NCO ^f Ar-H=1 | | |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | 0.667 | 1.982 | 1.010 | 5.448 | 0.337 | 99.6 | 0.19 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | 0.445 | 2.095 | 1.081 | 6.067 | 0.212 | 99.8 | 0.18 |
| $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentane})$ | 0.506 | 1.981 | 1.060 | 5.359 | 0.255 | 99.7 | 0.20 |

คำนวณ % conversion of isocyanate (% α) ของพอลิยูรีเทนโพลิม

จาก IR spectrum ของ PMDI

$$\% \text{ absorbance ของ NCO} = 98.0 = \text{NCO}^\circ$$

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.0 \text{ (absorbance อ้างอิงจาก Isocyanate)}$$

$$\text{ดังนั้น NCO Conversion ของ PMDI} = \frac{98.0}{1.0} = 98.0$$

จาก IR spectrum ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มี NCO ดังตารางที่ 3.6

$$\% \text{ absorbance ของ NCO} = 0.667$$

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.982$$

คำนวณปริมาณ NCO ที่เหลือจริงได้ดังนี้

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.982 \quad \text{มี NCO เหลือในระบบ} = 0.667$$

$$\text{ถ้า \% absorbance ของ Ar-H} = 1.0 \quad \text{จะมี NCO เหลือในระบบ} = \frac{0.667}{1.982} \times 1.0 = 0.337 = \text{NCO}^f$$

ดังนั้น % conversion of isocyanate (% α) = $\left[1 - \frac{NCO^f}{NCO^o}\right] \times 100$

$$= \left[1 - \frac{0.337}{98.00}\right] \times 100 = 99.6 \%$$

คำนวณอัตราส่วน $\frac{PIR}{PUR}$ จากตารางที่ 3.6

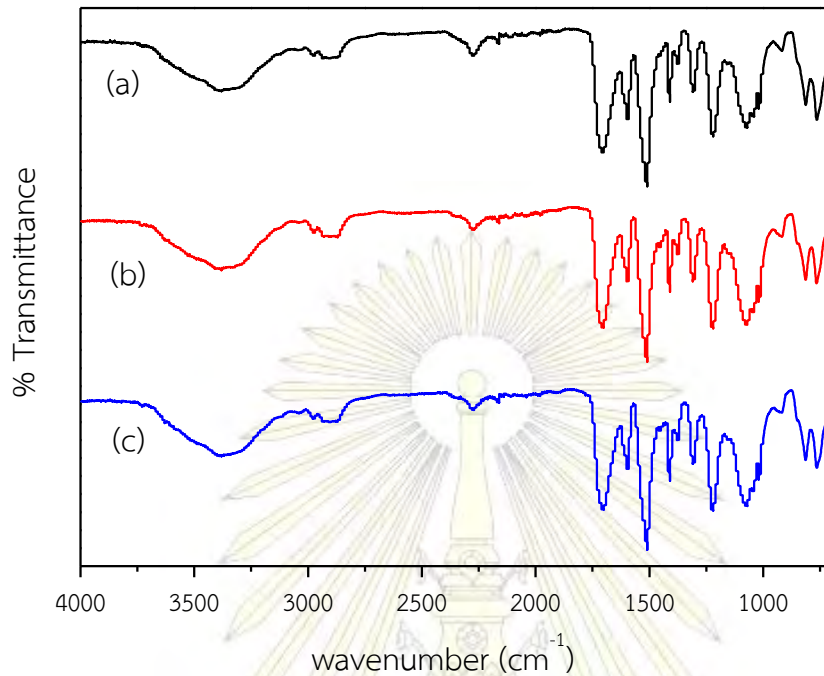
% absorbance ของ isocyanurate (PIR) = 1.010

% absorbance ของ urethane (PUR) = 5.448

ดังนั้น $\frac{PIR}{PUR} = \frac{1.010}{5.448} = 0.19$



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.5 IR spectrum ของ (a) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ (b) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ (c) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$

จาก IR spectrum ของโฟมที่ใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีพีคของพอลิยูรีเทนปรากฏที่ประมาณ 1220 cm^{-1} และสังเกตเห็นพีคของไอโซไซยานตที่ประมาณ 2272 cm^{-1} เพียงเล็กน้อย ซึ่งจากการคำนวณ % conversion of isocyanate พบว่ามีค่ามากกว่า 99 % แสดงว่าสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ และจากการคำนวณอัตราส่วน $\frac{\text{PIR}}{\text{PUR}}$ พบว่ามีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าไอโซไซยานตส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยากับพอลิออล และได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชันระหว่างไอโซไซยานต และได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซไซยานูเรต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.4.2 การศึกษา isocyanate conversion ของพอลิยูรีเทนโพลีที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentaen)$

ตารางที่ 3.7 ค่า NCO conversion ของพอลิยูรีเทนโพลีจากพื้นที่ใต้กราฟเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$, $Zn(OAc)_2(trien)$ และ $Zn(OAc)_2(pentane)$

| catalyst | Peak Area | | | | | NCO conversion (%) | PIR/PUR |
|----------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------|---------|
| | NCO 2277 cm^{-1} | Ar-H 1595 cm^{-1} | PIR 1415 cm^{-1} | PUR 1220 cm^{-1} | NCO ^f Ar-H=1 | | |
| $Zn(OAc)_2(en)_2$ | 0.825 | 1.882 | 1.028 | 5.062 | 0.438 | 99.6 | 0.2 |
| $Zn(OAc)_2(trien)$ | 1.725 | 2.107 | 1.090 | 5.105 | 0.819 | 99.2 | 0.2 |
| $Zn(OAc)_2(pentane)$ | 0.455 | 2.042 | 1.108 | 5.563 | 0.223 | 99.8 | 0.2 |

คำนวณ % conversion of isocyanate (% α) ของพอลิยูรีเทนโพลี
จาก IR spectrum ของ PMDI

$$\% \text{ absorbance ของ NCO} = 98.0 = NCO^{\circ}$$

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.0 \text{ (absorbance อ้างอิงจาก Isocyanate)}$$

$$\text{ดังนั้น } NCO \text{ conversion ของ PMDI} = \frac{98.0}{1.0} = 98.0$$

จาก IR spectrum ของ $Zn(OAc)_2(en)_2$ มี NCO ดังตารางที่ 3.7

$$\% \text{ absorbance ของ NCO} = 0.825$$

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.882$$

คำนวณปริมาณ NCO ที่เหลือจริงได้ดังนี้

$$\% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.882 \quad \text{มี NCO เหลือในระบบ} = 0.825$$

$$\text{ถ้า } \% \text{ absorbance ของ Ar-H} = 1.0 \quad \text{จะมี NCO เหลือในระบบ} = \frac{0.825}{1.882} \times 1.0 = 0.438 = NCO^f$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้น } \% \text{ conversion of isocyanate } (\% \alpha) &= \left[1 - \frac{NCO^f}{NCO^o} \right] \times 100 \\ &= \left[1 - \frac{0.438}{98.00} \right] \times 100 = 99.6 \% \end{aligned}$$

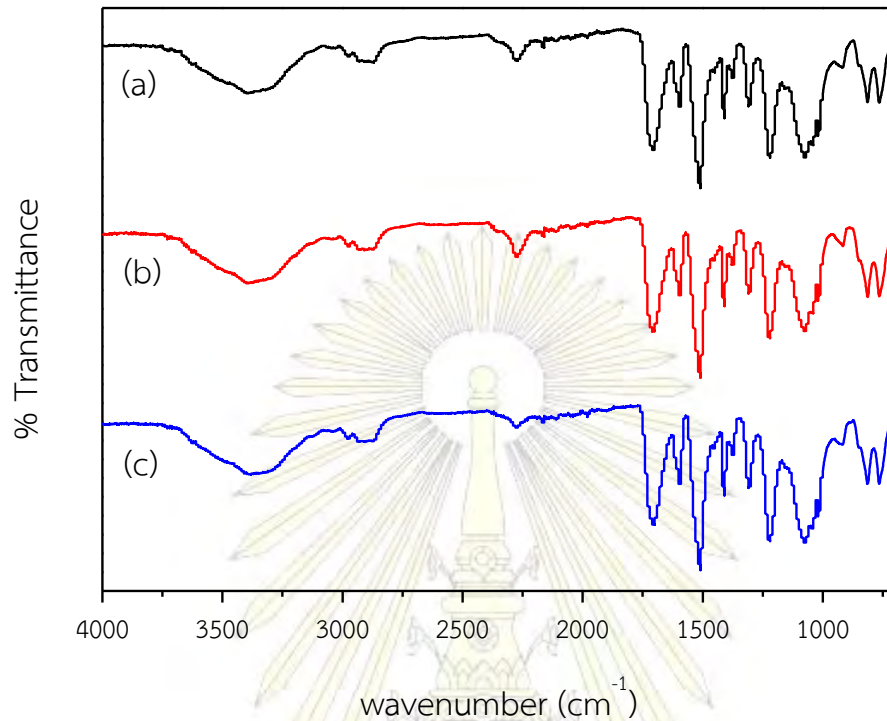
คำนวณอัตราส่วน $\frac{PIR}{PUR}$ จากตารางที่ 3.7

% absorbance ของ isocyanurate (PIR) = 1.028

% absorbance ของ urethane (PUR) = 5.062

$$\text{ดังนั้น } \frac{PIR}{PUR} = \frac{1.028}{5.062} = 0.2$$





รูปที่ 3.6 IR spectrum ของ (a) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$ (b) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ และ (c) โฟมที่เร่งปฏิกิริยาด้วย $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentaen})$

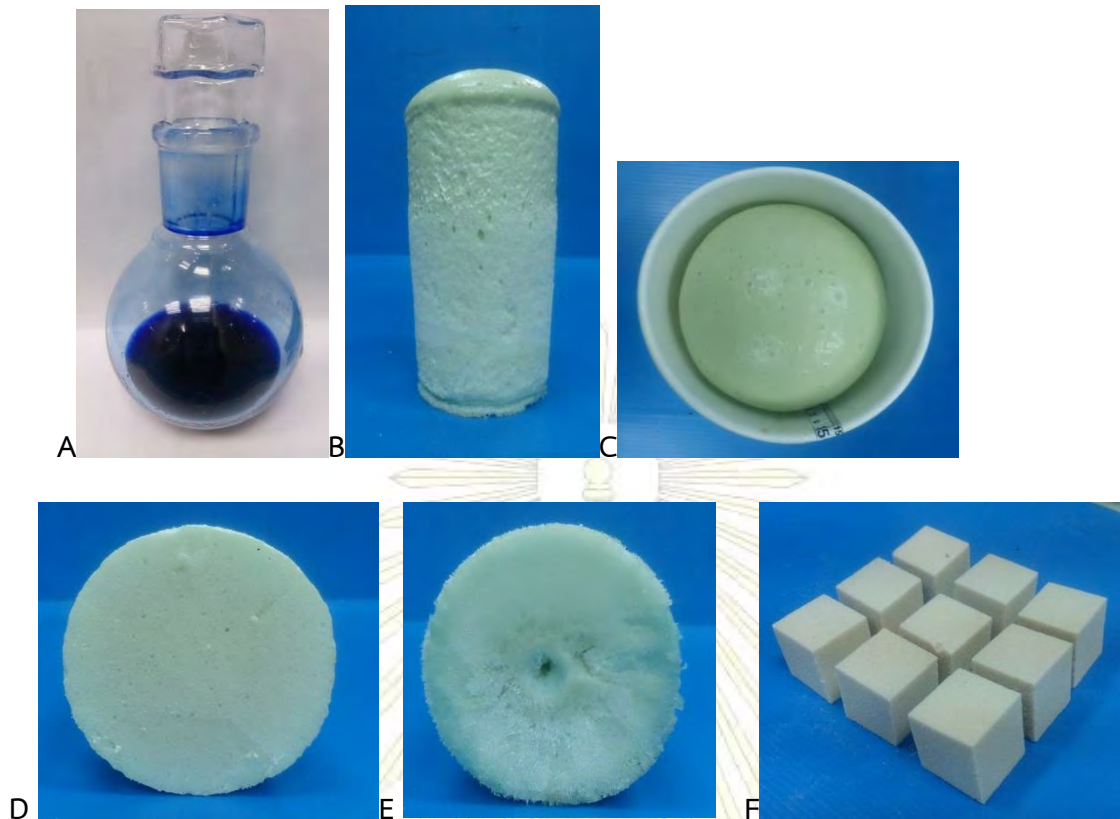
จาก IR spectrum ของโฟมที่ใช้ $\text{Zn(OAc)}_2(\text{en})_2$, $\text{Zn(OAc)}_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn(OAc)}_2(\text{pentane})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีพีคของพอลิยูรีเทนปรากฏที่ประมาณ 1220 cm^{-1} และสังเกตเห็นพีคของไอโซไซยานาตที่ประมาณ 2272 cm^{-1} เพียงเล็กน้อย ซึ่งจากการคำนวณ % conversion of isocyanate พบว่ามีค่ามากกว่า 99 % แสดงว่าสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ และจากการคำนวณอัตราส่วน $\frac{\text{PIR}}{\text{PUR}}$ พบว่ามีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าไอโซไซยานาตส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยากับพอลิออล และได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชันระหว่างไอโซไซยานาต และได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซไซยานูเรต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 3.7 - 3.12 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในรูปสารละลายน้ำ, ด้านข้างของโพลีที่เกาะออกมาจากแก้วกระดาษ, ด้านบนของโพลีในแก้วกระดาษ, ด้านบนของโพลีที่ถูกตัดตามแนวขวาง, ด้านล่างของโพลีที่เกาะออกมาจากแก้วกระดาษ, โพลีที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโพลีของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ตามลำดับ รูปที่ 3.13 แสดงด้านล่างของพอลิยูรีเทนโพลีแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอล (a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, (c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ [8]

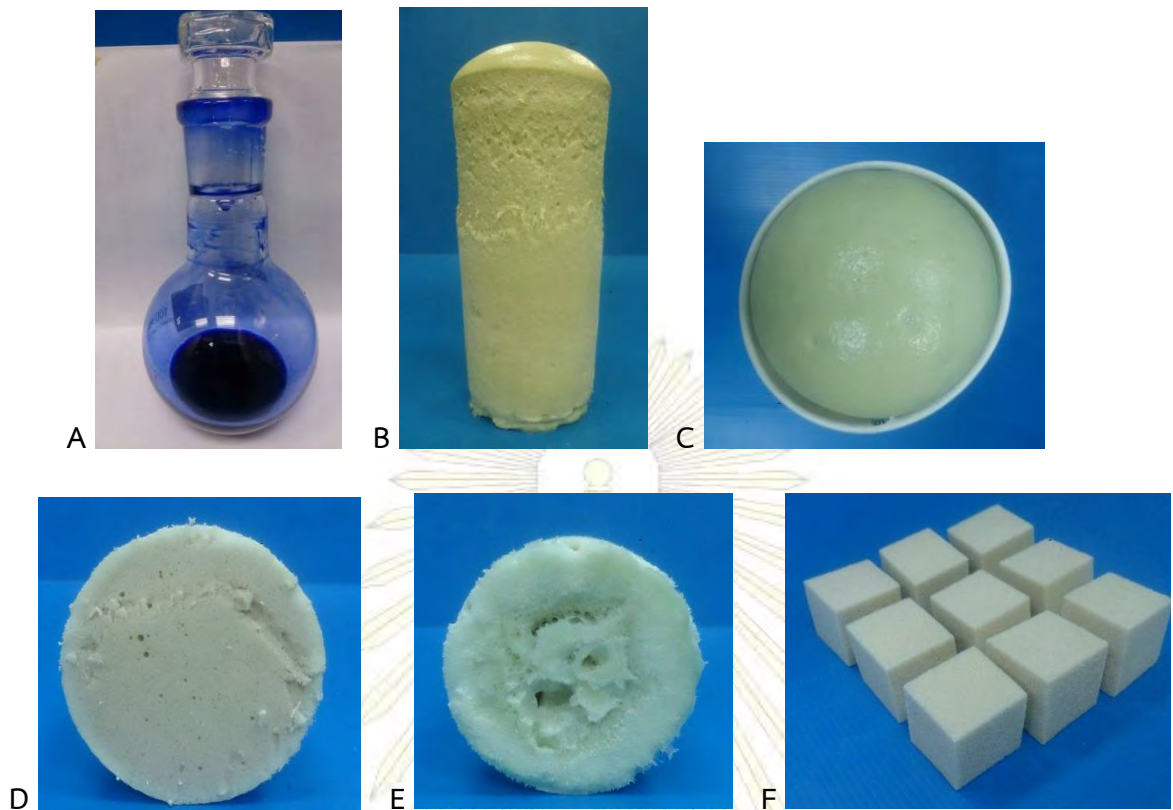


ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.7 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$

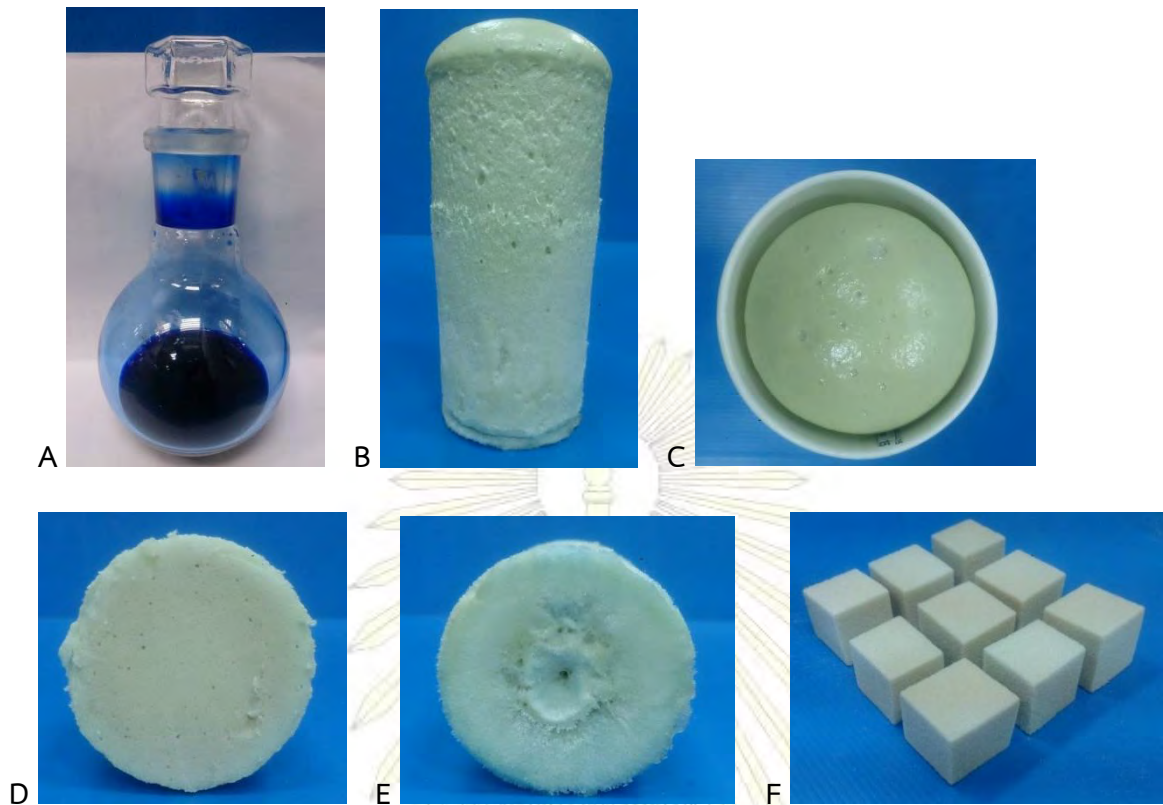
- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาศ
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม



รูปที่ 3.8 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$

- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่เกาะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาศ
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่เกาะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม

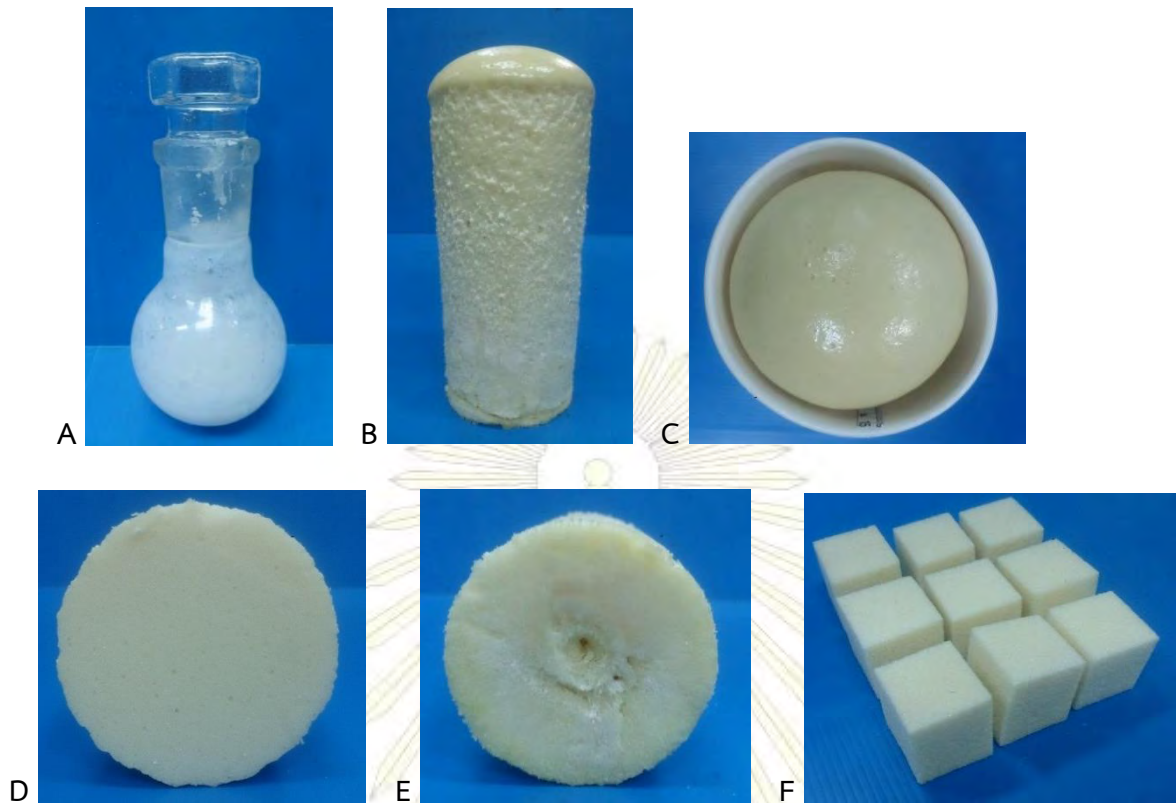
จากวิชาเคมี
 คณะวิทยาศาสตร์
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.9 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (pentaen)

- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (pentaen) ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาศ
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาศ
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.10 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$

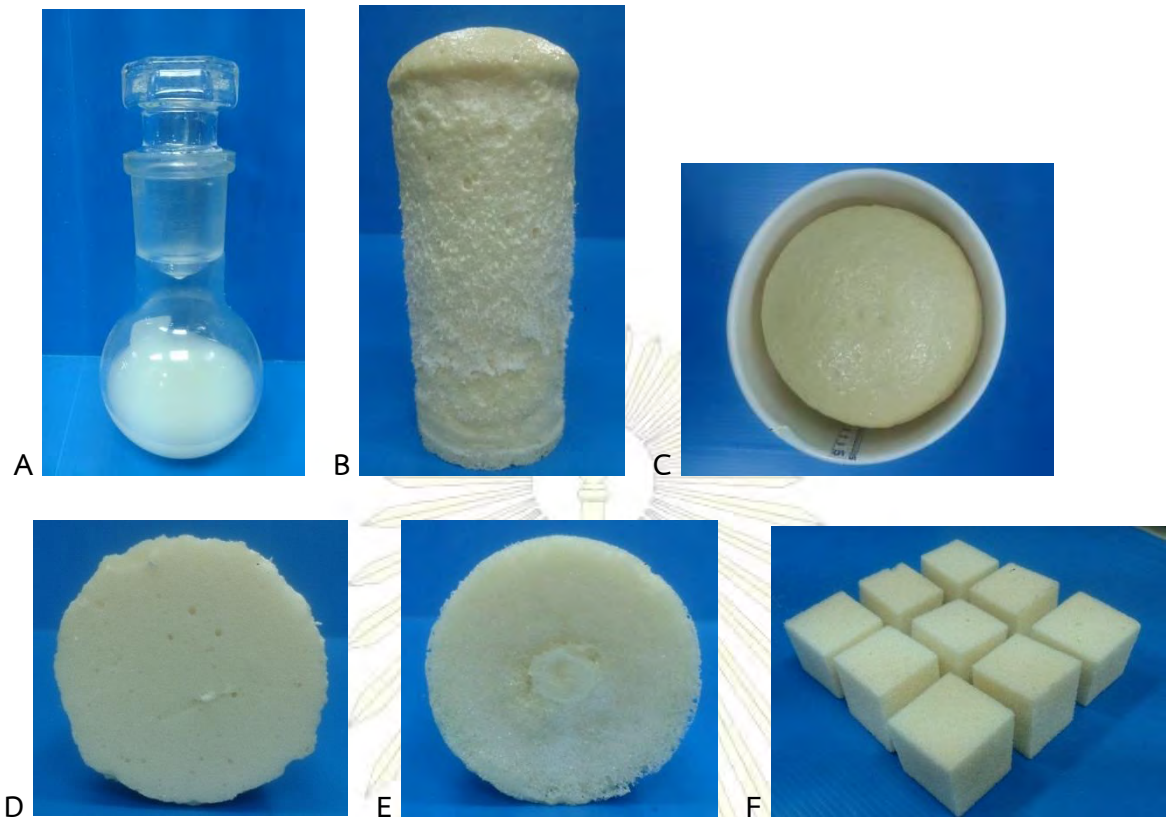
- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$ ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาษ
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาษ
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาษ
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.11 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(trien)$

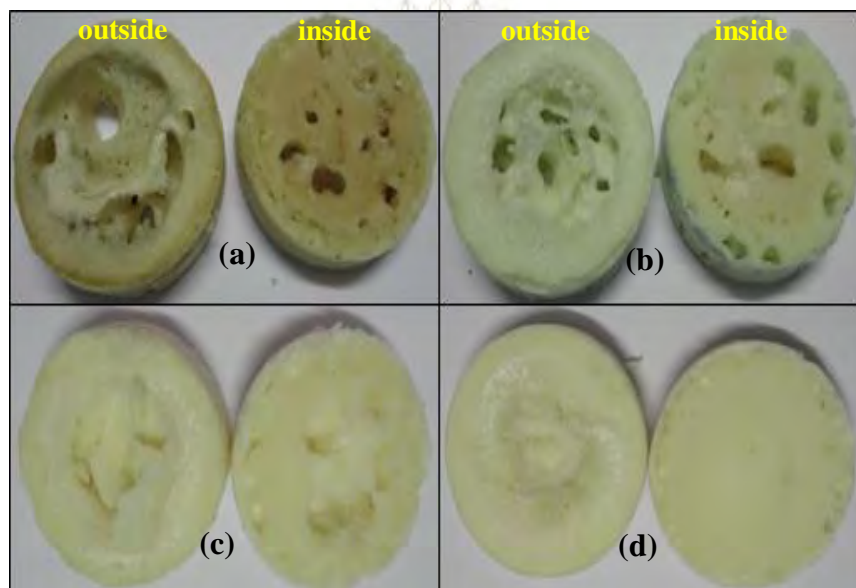
- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(trien)$ ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาษ
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาษ
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาษ
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม



รูปที่ 3.12 พอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2$ (pentaen)

- (A) ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2$ (pentaen) ในน้ำ
- (B) ด้านข้างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาด
- (C) ด้านบนของโฟมในแก้วกระดาด
- (D) ด้านบนของโฟมที่ถูกตัดตามแนวขวาง
- (E) ด้านล่างของโฟมที่แกะออกมาจากแก้วกระดาด
- (F) โฟมที่ตัดเป็นลูกบาศก์เพื่อนำไปคำนวณความหนาแน่นของโฟม

เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของโฟมที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำ และโฟมที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอล[8] พบว่าบริเวณก้นแก้วของโฟมที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในเอทิลีนไกลคอลจะมีโพรงอากาศมากในขณะที่โฟมที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ในน้ำจะมีโพรงอากาศน้อยกว่า



รูปที่ 3.13 ด้านล่างของพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอล(a) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (b) $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, (c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, (d) $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ [8]

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์-แอมีน และซิงค์-แอมีนในรูปแบบสารละลายในน้ำ คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟม จากปฏิกิริยาระหว่างเกลืออะซิเตตและแอมีน เกลืออะซิเตตที่ใช้คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ แอมีนที่ใช้คือ เอทิลีนไดแอมีน (ethylenediamine), ไตรเอทิลีนเตตระมีน (triethylenetetramine) และเพนตะเอทิลีนเฮกซะมีน (pentaethylenehexamine) โดยสังเคราะห์ในรูปแบบสารละลายน้ำ พิสูจน์เอกลักษณ์ของสารประกอบเชิงซ้อนด้วยเทคนิค UV-Visible spectroscopy พบว่า λ_{max} ของสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อนจะ shift ไปจาก λ_{max} ของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ แสดงถึงการมีสารประกอบเชิงซ้อนเกิดขึ้น

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมพอลิยูรีเทนโฟม และศึกษาคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมจากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ พบว่าความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะน้อยที่สุด และความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ จะเท่ากัน เมื่อพิจารณาลักษณะของเนื้อโฟมพบว่าโฟมมีสีเหลือง ผิวหยาบ และมีรูพรุน แต่พอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะมีความละเอียดมากที่สุด และมีรูพรุนน้อยที่สุด เมื่อศึกษาคุณสมบัติของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมจากตัวเร่ง $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ พบว่าความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะมากที่สุด และความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ จะเท่ากัน เมื่อพิจารณาลักษณะของเนื้อโฟมพบว่าโฟมมีสีเหลืองอ่อน ผิวหยาบ และมีรูพรุน แต่พอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ จะมีความละเอียดมากที่สุด และมีรูพรุนน้อยที่สุด

จากนั้นพิจารณาลักษณะการฟูของพอลิยูรีเทนโพลีระหว่างการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาพอลิเอไมโรเซชัน โดยศึกษา rise profile ของพอลิยูรีเทนโพลีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ พบว่ากราฟของ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีความชันมากที่สุด แสดงว่าพอลิยูรีเทนโพลีที่ใช้ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเอไมโรเซชันอย่างสมบูรณ์ได้ดีและรวดเร็วที่สุด ลำดับถัดมาเป็น $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ตามลำดับ เมื่อศึกษา rise profile ของพอลิยูรีเทนโพลีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ พบว่ากราฟของ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ มีความชันมากที่สุด แสดงว่าพอลิยูรีเทนโพลีที่ใช้ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเอไมโรเซชันอย่างสมบูรณ์ได้ดีและรวดเร็วที่สุด ลำดับถัดมาเป็น $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ตามลำดับ

เมื่อคำนวณค่า % conversion of isocyanate (% α) จากพื้นที่ใต้พีคไอโซไซยาเนตหลังทำปฏิกิริยาใน IR spectrum เทียบกับพื้นที่ใต้พีคของไอโซไซยาเนตก่อนทำปฏิกิริยาใน IR spectrum เพื่อหาปริมาณของหมู่ไอโซไซยาเนตที่เหลือจากการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโพลี ของพอลิยูรีเทนโพลีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ และ $\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ พบว่าค่า % conversion of isocyanate มีค่ามากกว่า 99 % แสดงว่าสารตั้งต้นเข้าทำปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ และเมื่อคำนวณอัตราส่วน $\frac{\text{PIR}}{\text{PUR}}$ พบว่ามีค่าน้อยกว่า 1 แสดงว่าไอโซไซยาเนตส่วนใหญ่เกิดปฏิกิริยากับพอลิออลและได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิยูรีเทน มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาไตรเอไมโรเซชันระหว่างไอโซไซยาเนตและได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซไซยานูเรต

4.2 ข้อเสนอแนะ

ทดลองสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบเชิงซ้อนโลหะ-แอมีน โดยใช้เกลือของโลหะธาตุทรานซิชันหรือแอมีนชนิดอื่น

คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Maris, R. V.; Tamano, Y.; Yoshimura, H.; Gay, K. M. Polyurethane catalysis by tertiary amines. *J. Cell. Plast.* 41 (2005): 305-322.
- [2] Inoue, S.; Nagai, Y.; Okamoto, H. Amine-manganese complexes as a efficient catalyst for polyurethane syntheses. *Polym. J.* 34 (2002): 298-301.
- [3] Inoue S, Nagai Y. Efficient cobalt complex on the reaction between isophorone diisocyanate and diethylene glycol. *Polym. J.* 37(2005):380-3.
- [4] Sardon, H.; Irusta L.; Fernández-Berridi M. J. Synthesis of isophorone diisocyanate (IPDI) based waterborne polyurethanes: Comparison between zirconium and tin catalysts in the polymerization process. *Prog. Org. Coat.* 66 (2009): 291-295.
- [5] Pengjam, W.; Saengfak, B.; Ekgasit, S. and Chantarasiri, N. Copper-amine complexes as new catalysts for rigid polyurethane foam preparations. *J. Appl. Polym. Sci.* 123 (2012): 3520-3526.
- [6] Sridaeng, D.; Limsirinawa, A.; Sirojpornphasut, P.; Chawiwannakorn, S.; Chantarasiri, N. Metal acetylacetonate-amine and metal nitrate-amine complexes as low-emission catalysts for rigid polyurethane foam preparation *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, DOI: 10.1002/app.42332.
- [7] Sridaeng, D.; Sukkaneewat, B.; Chueasakol, N.; Chantarasiri, N. Copper-amine complex solution as a low-emission catalyst for flexible polyurethane foam preparation. *e-Polymers* 15(2015): 119-126.
- [8] Sukkaneewat, B. Preparation of rigid polyurethane foams catalyze by copper-amine complexes in ethylene glycol. Master's Thesis, Science Program in Petrochemistry and Polymer Science. Faculty of science Chulalongkorn University, 2012.

[9] Randal D.; Lee S. Huntsman polyurethanes – The polyurethanes book. UK: Wiley; 2002.

[10] Woods G. The ICI polyurethanes book. The Netherlands: Wiley; 1990.

[11] ASTM Standard Worldwide Designation : D1622-09 Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, May 2008.

[12] Modesti, M.; Lorenzetti, A. An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams. Eur. Polym. J. 37 (2001): 949-954.





ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

ตารางบันทึกผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ในน้ำ

| Catalyst | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ | | | | | ค่าเฉลี่ย | SD |
|------------------------------------|--|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | | |
| Cream time (sec) | 34 | 32 | 33 | 34 | 34 | 33 | 1 |
| Gel time (sec) | 38 | 39 | 37 | 37 | 37 | 38 | 1 |
| Rise time (sec) | 86 | 86 | 83 | 86 | 87 | 86 | 2 |
| Tack free time (sec) | 80 | 80 | 74 | 74 | 73 | 76 | 3 |
| Density (kg/m^3) | 40.29 | 39.17 | 39.37 | 39.66 | 41.76 | 40 | 1 |

ตารางที่ ก.2 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำ

| Catalyst | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ | | | | | | SD |
|------------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | ค่าเฉลี่ย | |
| Cream time (sec) | 40 | 40 | 40 | 41 | 40 | 40 | 0 |
| Gel time (sec) | 54 | 53 | 51 | 55 | 52 | 53 | 2 |
| Rise time (sec) | 138 | 139 | 139 | 146 | 140 | 140 | 3 |
| Tack free time (sec) | 113 | 112 | 113 | 114 | 112 | 113 | 1 |
| Density (kg/m^3) | 43.84 | 40.67 | 38.98 | 42.04 | 40.22 | 41 | 2 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.3 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ในน้ำ

| Catalyst | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ | | | | | | |
|-----------------------------|---|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | ค่าเฉลี่ย | SD |
| Cream time (sec) | 35 | 34 | 36 | 35 | 36 | 35 | 1 |
| Gel time (sec) | 60 | 60 | 61 | 62 | 61 | 61 | 1 |
| Rise time (sec) | 142 | 140 | 142 | 138 | 137 | 140 | 2 |
| Tack free time (sec) | 152 | 149 | 153 | 147 | 147 | 150 | 3 |
| Density (kg/m^3) | 39.45 | 41.44 | 40.30 | 42.51 | 40.11 | 41 | 1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.4 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$ ในน้ำ

| Catalyst | $Zn(OAc)_2(en)_2$ | | | | | | |
|----------------------|-------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | ค่าเฉลี่ย | SD |
| Cream time (sec) | 34 | 34 | 34 | 35 | 35 | 34 | 1 |
| Gel time (sec) | 78 | 79 | 82 | 82 | 80 | 80 | 2 |
| Rise time (sec) | 243 | 245 | 245 | 250 | 249 | 246 | 3 |
| Tack free time (sec) | 263 | 261 | 260 | 263 | 260 | 261 | 2 |
| Density (kg/m^3) | 41.52 | 44.23 | 42.59 | 42.33 | 42.12 | 43 | 1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.5 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2$ (trien) ในน้ำ

| Catalyst | $Zn(OAc)_2$ (trien) | | | | | | |
|----------------------|---------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | ค่าเฉลี่ย | SD |
| Cream time (sec) | 34 | 36 | 36 | 35 | 34 | 35 | 1 |
| Gel time (sec) | 71 | 72 | 70 | 70 | 69 | 70 | 1 |
| Rise time (sec) | 266 | 265 | 267 | 270 | 273 | 268 | 3 |
| Tack free time (sec) | 273 | 275 | 278 | 276 | 279 | 276 | 2 |
| Density (kg/m^3) | 42.94 | 39.67 | 39.00 | 42.37 | 42.03 | 41 | 2 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.6 ผลการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา Zn(OAc)₂(pentaen) ในน้ำ

| Catalyst | Zn(OAc) ₂ (pentaen) | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|-----------|----|
| | ครั้งที่ 1 | ครั้งที่ 2 | ครั้งที่ 3 | ครั้งที่ 4 | ครั้งที่ 5 | ค่าเฉลี่ย | SD |
| Cream time (sec) | 35 | 36 | 37 | 36 | 36 | 36 | 1 |
| Gel time (sec) | 55 | 56 | 58 | 56 | 54 | 56 | 1 |
| Rise time (sec) | 255 | 250 | 252 | 250 | 249 | 251 | 2 |
| Tack free time (sec) | 263 | 259 | 260 | 260 | 259 | 260 | 2 |
| Density (kg/m ³) | 41.95 | 41.69 | 41.87 | 39.16 | 40.14 | 41 | 1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.7 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ (ครั้งที่ 1) (sec) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{en})_2$ (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|--|--|--------------------|-----|
| 2 | 7 | 7 | 7.0 | 0.0 |
| 4 | 21 | 21 | 21.0 | 0.0 |
| 6 | 26 | 27 | 26.5 | 0.7 |
| 8 | 29 | 31 | 30.0 | 1.4 |
| 10 | 30 | 32 | 31.0 | 1.4 |
| 12 | 32 | 33 | 32.5 | 0.7 |
| 13 | 33 | 35 | 34.0 | 1.4 |
| 14 | 35 | 38 | 36.5 | 2.1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.8 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (ครั้งที่ 1) (sec) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{trien})$ (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|---|---|--------------------|-----|
| 2 | 22 | 22 | 22.0 | 0.0 |
| 4 | 42 | 41 | 41.5 | 0.7 |
| 6 | 52 | 54 | 53.0 | 1.4 |
| 8 | 56 | 58 | 57.0 | 1.4 |
| 10 | 60 | 61 | 60.5 | 0.7 |
| 12 | 64 | 66 | 65.0 | 1.4 |
| 13 | 70 | 71 | 70.5 | 0.7 |
| 14 | 74 | 77 | 75.5 | 2.1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.9 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ (ครั้งที่ 1) (sec) | $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{pentaen})$ (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|---|---|--------------------|-----|
| 2 | 30 | 33 | 31.5 | 2.1 |
| 4 | 58 | 61 | 59.5 | 2.1 |
| 6 | 73 | 74 | 73.5 | 0.7 |
| 8 | 78 | 80 | 79.0 | 1.4 |
| 10 | 85 | 87 | 86.0 | 1.4 |
| 12 | 98 | 99 | 98.5 | 0.7 |
| 13 | 109 | 107 | 108.0 | 1.4 |
| 14 | 124 | 127 | 125.5 | 2.1 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.10 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(en)_2$ ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $Zn(OAc)_2(en)_2$ (ครั้งที่ 1) (sec) | $Zn(OAc)_2(en)_2$ (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|---|---|--------------------|-----|
| 2 | 49 | 46 | 47.5 | 2.1 |
| 4 | 84 | 82 | 83.0 | 1.4 |
| 6 | 103 | 102 | 102.5 | 0.7 |
| 8 | 112 | 112 | 112.0 | 0.0 |
| 10 | 123 | 120 | 121.5 | 2.1 |
| 12 | 133 | 131 | 132.0 | 1.4 |
| 13 | 145 | 146 | 145.5 | 0.7 |
| 14 | 155 | 155 | 155.0 | 0.0 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.11 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2(trien)$ ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $Zn(OAc)_2(trien)$ (ครั้งที่ 1) (sec) | $Zn(OAc)_2(trien)$ (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|--|--|--------------------|-----|
| 2 | 46 | 47 | 46.5 | 0.7 |
| 4 | 89 | 89 | 89.0 | 0.0 |
| 6 | 111 | 111 | 111.0 | 0.0 |
| 8 | 122 | 124 | 123.0 | 1.4 |
| 10 | 131 | 132 | 131.5 | 0.7 |
| 12 | 145 | 146 | 145.5 | 0.7 |
| 13 | 159 | 159 | 159.0 | 0.0 |
| 14 | 172 | 172 | 172.0 | 0.0 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก.12 ตารางแสดง rise profile ของพอลิยูรีเทนโฟมที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $Zn(OAc)_2$ (pentaen) ในน้ำ

| ความสูงของโฟม (cm.) | $Zn(OAc)_2$ (pentaen) (ครั้งที่ 1) (sec) | $Zn(OAc)_2$ (pentaen) (ครั้งที่ 2) (sec) | ค่าเฉลี่ย (sec) | SD |
|------------------------|---|---|--------------------|-----|
| 2 | 53 | 51 | 52.0 | 1.4 |
| 4 | 95 | 95 | 95.0 | 0.0 |
| 6 | 120 | 119 | 119.5 | 0.7 |
| 8 | 136 | 134 | 135.0 | 1.4 |
| 10 | 152 | 149 | 150.5 | 2.1 |
| 12 | 170 | 171 | 170.5 | 0.7 |
| 13 | 188 | 191 | 189.5 | 2.1 |
| 14 | 211 | 210 | 210.5 | 0.7 |

ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ประวัติผู้วิจัย

นางสาวณภัคพร รุ่งเรืองประมง เกิดเมื่อวันที่ 29 มิถุนายน 2535 ที่จังหวัดสมุทรปราการ สำเร็จการศึกษาชั้นมัธยมปลายจากโรงเรียนสตรีสมุทรปราการ จังหวัดสมุทรปราการ เมื่อปีการศึกษา 2553 เข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2554 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 41 หมู่ 3 ถ.ปู่เจ้าสมิงพราย ต.สำโรงใต้ อ.พระประแดง จ.สมุทรปราการ รหัสไปรษณีย์ 10130



ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย