



การเตรียมและสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ซ่อมแซมตัวเองผ่านการผันกลับได้
ของพันธะไดซัลไฟด์

Preparation and Properties of Reversible Disulfide Bond-Based
Self-Healing Polyurethane Elastomer

สุธาทิพย์ ศรีชุมพวง

Sutatip Srichumpuang

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยียาง

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for
the Degree of Master of Rubber Technology

Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์เชื่อมแซมตัวเอง ผ่านการผันกลับได้ของพันธะไฮโดรเจน
ผู้เขียน	นางสาวสุธาทิพย์ ศรีชุมพวง
สาขาวิชา	เทคโนโลยียาง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....ประธานกรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธุ์) (ดร.เอกสิทธิ์ อนันต์เจริญวงศ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธุ์)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ณัฐธิดา รักกะเปา)

.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประชิด สระโมเณี)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยมอบหมาย
การศึกษาตามหลักสูตรปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา เทคโนโลยียาง

.....
(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรง ฟ่างรุ่งแสง)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากผลงานวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีความช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ.....

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธุ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ.....

นางสาวสุธาทิพย์ ศรีชุมพวง

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ

(นางสาวสุรชาติพิทย์ ศรีชุมพวง)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การเตรียมและสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ซ่อมแซมตัวเองผ่านการผันกลับได้ของพันธะไดซัลไฟด์
ผู้เขียน	นางสาวสุธาทิพย์ ศรีชุมพวง
สาขาวิชา	เทคโนโลยียาง
ปีการศึกษา	2562

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในสายโซ่โมเลกุลหลัก โดยใช้ 4,4-เมทิลีนบิสไซโคลเฮกซิลไอโซไซยาเนต (4,4'-Methylene bis (cyclohexyl isocyanate), HMDI) เป็นสารตั้งต้นไอโซไซยาเนต ปัจจัยที่ศึกษาคือ (1) อิทธิพลของสัดส่วนพอลิออล พอลิเตตระไฮโดรฟูแรนไดออล (Polytetrahydrofuran, polyTHF) ต่อตัวขยายสายโซ่ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO) (2) อิทธิพลของสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO และไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ (Hydroxyethyl disulfide, HEDS) (3) อิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ 3 ชนิด คือ BDO, HEDS และ 3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์ (3,3'-Dihydroxydiphenyl disulfide, DPS) (4) อิทธิพลของชนิดพอลิออล 3 ชนิด คือ พอลิเตตระไฮโดรฟูแรน (Polytetrahydrofuran: polyTHF) พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol: PEG) และยางธรรมชาติไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated natural rubber: HTNR) ยืนยันโครงสร้างของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) และศึกษาโครงสร้างของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รามานสเปกตรัม (Raman spectra analysis, FT-Raman) ทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง สมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic mechanical analyzer, DMA) สมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิควิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis, TGA) และทดสอบประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเอง ผลการทดลองพบว่าปริมาณของพอลิออล (PolyTHF) ต่อตัวขยายสายโซ่ (BDO) เท่ากับ 1:1 โดยโมล จะให้สมบัติความต้านทานต่อแรงดึงที่ดีที่สุด และพบว่าการใช้ตัวขยายสายโซ่ HEDS และ DPS เกิดการซ่อมแซมตัวเองเกิดขึ้น โดยผลของประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองเกิดผ่านพันธะไดซัลไฟด์และผลจากการจำรูปร่าง

(6)

โดยพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ที่ใช้สารตั้งต้น HMDI:polyTHF:BDO:HEDS ในสัดส่วน 2.05:1:0.5:0.5 โดยโมล มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองเท่ากับ 90.64% ที่อุณหภูมิการซ่อมแซมตัวเอง 65 °C เป็นระยะเวลา 4 h

คำสำคัญ: พอลิยูรีเทน พันธะไดซัลไฟด์ วัสดุซ่อมแซมตัวเอง

Thesis Title	Preparation and properties of reversible disulfide bond-based self-healing polyurethane elastomer
Author Miss	Miss Sutatip Srichumpuang
Major Program	Rubber Technology
Academic	Year 2019

ABSTRACT

Preparation and properties of polyurethane elastomers containing disulfide bonds in the main chain were investigated. 4,4'-methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (HMDI) was used as initial isocyanate substance. The parameters including, (1) the influence of polytetrahydrofuran (polyTHF):1,4-butanediol(BDO) (THF:BDO) molar ratio, (2) the influence of 1,4-butanediol and hydroxyethyl disulfide (HEDS) (BDO:HEDS) molar ratio, (3) the influence of chain extender types (i.e., BDO; HEDS and 3,3'-dihydroxydiphenyl disulfide, DPS) and (4) the influence of polyol types (i.e., polytetrahydrofuran, polyTHF; polyethylene glycol, PEG; and hydroxyl terminated natural rubber, HTNR), on polyurethane properties were studied. The chemical structure of polyurethane was confirmed by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and Raman spectra analysis (FT-Raman). In addition, the mechanical, dynamic mechanical, thermal properties and self-healing efficiency of polyurethanes were evaluated. The results showed that molar ratio of polyTHF:BDO at 1:1 provided the highest tensile strength. Self-healing polyurethanes were successfully prepared by using HEDS and DPS as chain extender via the chain exchange reaction of disulfide bonds and shape memory effect. 90.64% self-healing efficiency of the polyurethane was obtained by using HMDI:polyTHF:BDO:DPS molar ratio of 2.05:1:0.5: 0.5 after healing at 65°C for 4 h.

Keywords: Polyurethane, Disulfide bond, Self-healing material

กิตติกรรมประกาศ

ผลงานวิจัย “การเตรียมและสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะโคvalent เป็นองค์ประกอบในสายโซ่โมเลกุลหลัก” สำเร็จสมบูรณ์ได้ด้วยการสนับสนุนจากทุนสนับสนุนโครงการวิจัย จากเงินกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี ประจำปี 2560 ผลงานวิจัยนี้ จะเสร็จสิ้นสมบูรณ์ไม่ได้เลย หากขาดความช่วยเหลือชั้นนำจาก ผศ.ดร.วรรณรัตน์ เชื้องชยะพันธุ์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาและผู้สนับสนุนในทุก ๆ ขั้นตอนกระทั่งโครงการวิจัยนี้ สำเร็จลุล่วงสมบูรณ์

กำลังใจ แรงสนับสนุนให้ก้าวผ่านอุปสรรคจะไม่เกิดขึ้นถ้าปราศจากครอบครัว พี่และเพื่อน สาขาเทคโนโลยียาง ภาควิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม

ผู้เขียนขอขอบคุณเจ้าของผลงานทุกท่านที่ถูกนำมาอ้างอิงไว้ในรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์นี้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่ารายงานวิจัยฉบับนี้ จะเป็นประโยชน์แก่ผู้สนใจ หากมีสิ่งใดที่เป็นข้อเสนอแนะ เพื่อการพัฒนาและปรับปรุง ผู้เขียนยินดีน้อมรับไว้ด้วยความขอบคุณยิ่ง และจะนำไปปรับปรุงเพื่อให้เกิดประโยชน์ต่อไป

สุธาทิพย์ ศรีชุมพวง

สารบัญ

บทคัดย่อ	(5)
ABSTRACT	(7)
กิตติกรรมประกาศ.....	(8)
รายการตาราง	(12)
รายการภาพประกอบ	(15)
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	3
บทที่ 2	5
ทฤษฎีและหลักการ	5
2.1 พอลิยูรีเทน (Polyurethane).....	5
2.1.1 ประวัติของพอลิยูรีเทน (Polyurethane History).....	5
2.1.2 สมบัติทั่วไปของพอลิยูรีเทน.....	6
2.1.3 การใช้งานพอลิยูรีเทน	16
2.2 วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ (Self- healing materials).....	18
2.3 การจำแนกประเภทของกลไกการซ่อมแซมในพอลิเมอร์.....	19
2.4 ปฏิกิริยาการซ่อมแซมแบบภายใน.....	21
2.5 กลไกการซ่อมแซมตัวเอง (Self-healing mechanisms)	23
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	25
บทที่ 3	29
วิธีการดำเนินการวิจัย	29
3.1 วัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในการทำการทดลอง (Materials and Tools).....	29
3.1.1 วัสดุดิบและสารเคมี.....	29
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ (Tools)	31

สารบัญ (ต่อ)

3.2	สังเคราะห์พอลิยูรีเทน	32
3.2.1	ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	33
3.2.2	การศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่ 3 ชนิดต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน ต่อสมบัติในการซ่อมแซมตัวเองได้	35
3.3	เครื่องมือและวิธีการใช้ในการทดสอบ	38
บทที่ 4	49
	ผลการวิจัยและอภิปรายผล	49
4.1	การศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่.....	49
4.1.1	การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของ พอลิออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค FTIR	50
4.1.2	การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิ-ออลและตัวขยายสายโซ่	56
4.1.3	การทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle) บนพื้นผิวของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่	59
4.1.4	การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA.....	60
4.2	การศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS.....	66
4.2.1	การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman.....	66
4.2.2	การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS.....	71
4.2.3	การทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle) บนพื้นผิวของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของ ตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS	73
4.2.4	การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA	74

สารบัญ (ต่อ)

4.2.5 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน.....	78
4.3 การศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	84
4.3.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman	85
4.3.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS	91
4.3.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA.....	93
4.3.4 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน.....	97
4.4 การศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิออล	103
4.4.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออล ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman.....	104
4.4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของ พอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR.....	110
4.4.3 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA.....	111
4.4.4 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน.....	115
บทที่ 5	119
สรุปผลการวิจัย	119
บรรณานุกรม.....	122
ภาคผนวก.....	131
ประวัติผู้เขียน.....	145

รายการตาราง

ตารางที่ 2.1	พอลิอีเทอร์ทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน.....	12
ตารางที่ 2.2	โครงสร้างตัวขยายสายโซ่ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน	14
ตารางที่ 3.1	ศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่	35
ตารางที่ 3.2	ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS	36
ตารางที่ 3.3	แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS	37
ตารางที่ 3.4	แปรชนิดของพอลิออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR	37
ตารางที่ 4.1	ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของ HMDI, polyTHF, BDO และพอลิยูรีเทน.....	52
ตารางที่ 4.2	ข้อมูลที่ได้จากการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของ พอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่าง polyTHF และ BDO	56
ตารางที่ 4.3	แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของสัดส่วนพอลิออลและตัวขยายสายโซ่.....	57
ตารางที่ 4.4	ความสูงของพีค $Tan\delta$ และค่า T_g ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค DMTA.....	62
ตารางที่ 4.5	อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA	64
ตารางที่ 4.6	ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR และ FT-Raman ของ HMDI, polyTHF, BDO และพอลิยูรีเทน	68
ตารางที่ 4.7	ข้อมูลที่ได้จากการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO และ HEDS	70
ตารางที่ 4.8	สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS	72
ตารางที่ 4.9	ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $Tan\delta$ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS	75
ตารางที่ 4.10	อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA....	77

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่ 4.11 ความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ และสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ที่ระยะเวลาซ่อมแซมต่าง ๆ	83
ตารางที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของ พอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	87
ตารางที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FT- Raman ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	88
ตารางที่ 4.14 ข้อมูลที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO, HEDS และ DPS	91
ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	92
ตารางที่ 4.16 ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $Tan\delta$ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS	94
ตารางที่ 4.17 อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA	97
ตารางที่ 4.18 ความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$, สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP$ และ $HM_{2.05}T_1B_1$ ที่ระยะเวลาซ่อมแซม 4 h.....	100
ตารางที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของ polyTHF, PEG, HTNR และพอลิยูรีเทน.....	106
ตารางที่ 4.20 ข้อมูลที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของ พอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR.....	108
ตารางที่ 4.21 แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของชนิดของพอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR.....	111
ตารางที่ 4.22 ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $Tan\delta$ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR	113

รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่ 4.23 แสดงอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA.....	115
ตารางที่ 4.24 แสดงความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร HM T B DP HM P B DP และ HM HT B DP ที่ระยะเวลาซ่อมแซม 4 h	117
2.05 1 05 0.5 2.05 1 05 0.5 2.05 1 05 0.5	

รายการภาพประกอบ

รูปที่ 2.1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน	6
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิยูรีเทน (a) ระหว่างไดไอโซไซยาเนตและน้ำและ (b) ระหว่างไดไอโซไซยาเนตและพอลิออล	7
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างโทลูอินไดไอโซไซยาเนต	8
รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้าง 4,4- ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต	9
รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างเนพทิลีนไดไอโซไซยาเนต	9
รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต.....	10
รูปที่ 2.7 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์และพอลิเอสเทอร์พอลิออล	11
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์พอลิออล	13
รูปที่ 2.9 รูปแบบของความเสียหายที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์และพอลิเมอร์คอมโพสิต	18
รูปที่ 2.10 ประเภทพอลิเมอร์ทั่วไปที่มีการซ่อมแซมตัวเอง	19
รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงแนวคิดในการซ่อมแซมตัวเองภายนอก โดยใช้แคปซูล (a) เส้นใย (b) และการซ่อมแซมภายในแบบการผันกลับทางเคมี (c).....	20
รูปที่ 2.12 แสดงรูปแบบวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้แบบแคปซูล (a) และรูปแบบวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองภายใน (b).....	21
รูปที่ 2.13 ความแตกต่างทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาควาเลนต์แบบไดนามิก	22
รูปที่ 2.14 กลไกการซ่อมแซมผ่านการแพร่ระดับโมเลกุล	23
รูปที่ 2.15 ความเสียหายและกลไกการซ่อมแซมในแง่ของขนาดความยาว	24
รูปที่ 2.16 ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองตัวเองของเมทริกซ์ PU หลังจากฝังไมโครแคปซูล	27
รูปที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน.....	34
รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์.....	38
รูปที่ 3.3 เครื่องรามานไมโครสโคปสเปกโตรมิเตอร์	38
รูปที่ 3.4 เครื่องไดนามิกแมคคานิคอลเทอร์มอลอะนาไลซิส.....	39
รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน.....	40
รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง.....	40

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความแข็งแบบ Durometer	42
รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ	42
รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์หามุมสัมผัส	43
รูปที่ 4.1 FTIR สเปกตรัมของ (a) สารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน และ (b) พอลิยูรีเทนที่แปร อัตราส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO.....	51
รูปที่ 4.2 แสดงแถบการดูดกลืนของหมู่ C=O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3525 cm^{-1} , N-H อิสระที่ตำแหน่ง เลขคลื่น 3445 cm^{-1} และ N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3325 cm^{-1} ของพอลิยูรี- เทนที่แปรอัตราส่วนระหว่าง polyTHF และ BDO.....	54
รูปที่ 4.3 โครงสร้างการเกิดพันธะไฮโดรเจนของส่วนแข็ง.....	55
รูปที่ 4.4 โครงสร้างของส่วนอ่อนและส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก HMDI, polyTHF และ BDO เป็นสารตั้งต้น.....	55
รูปที่ 4.5 ลักษณะของส่วนแข็ง (Hard segment) หรือพอลิยูรีเทนสูตร $\text{HM}_{1.05}\text{T}_0\text{B}_1$ ที่ไม่มีการเติม polyTHF เป็นส่วนอ่อน.....	57
รูปที่ 4.6 ความเค้น – ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนพอลิออลและตัวขยายสายโซ่	58
รูปที่ 4.7 มุมสัมผัสของพื้นผิวพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่	60
รูปที่ 4.8 (a) มอดุลัสสะสม และ (b) $\text{Tan } \delta$ ของการแปรอัตราส่วนพอลิออลในการสังเคราะห์เป็น พอลิยูรีเทน.....	61
รูปที่ 4.9 กราฟ TGA (a) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและ (b) พอลิยูรีเทนที่แปร อัตราส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO.....	63
รูปที่ 4.10 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค (a) FTIR และ (b) FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่ แปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS.....	67
รูปที่ 4.11 (a) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ (b) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO และ HEDS เป็น ตัวขยายสายโซ่และ (c) พอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่.....	69
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วน ตัวขยาย- สายโซ่ระหว่าง BDO และ HEDS.....	72

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่ 4.13	ศึกษาวิเคราะห์หุ้มสัมผัสของพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS	74
รูปที่ 4.14	กราฟ Tan δ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS .	75
รูปที่ 4.15	กราฟ TGA ของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS	76
รูปที่ 4.16	ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ 65 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแตอริโอ กำลังขยาย 40 X.....	78
รูปที่ 4.17	โครงสร้างพอลิยูรีเทนและแสดงกลไกการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน	80
รูปที่ 4.18	เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ และ (b) สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง (c) แปรระยะเวลาการซ่อมแซมตัวเองที่เวลา 2h, 4h และ 6 h ของตัวอย่างสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$	81
รูปที่ 4.19	แสดงโครงสร้างชนิดของตัวขยายสายโซ่	84
รูปที่ 4.20	แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค (a) FTIR และ (b) FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	86
รูปที่ 4.21	(a) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ (b) พอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่และ (c) พอลิยูรีเทนที่ใช้ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่.....	90
รูปที่ 4.22	ความเค้น – ความเครียด ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ DPS.....	93
รูปที่ 4.23	ผลของมอดุลัสสะสม และ Tan δ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	94
รูปที่ 4.24	กราฟ TGA ของ (a) สารตั้งต้นและ (b) พอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS.....	96
รูปที่ 4.25	ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ 65 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสแตอริโอ กำลังขยาย 40 X	98

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

รูปที่ 4.26	เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ (b) สูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง	99
รูปที่ 4.27	เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ และ (b) สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง.....	101
รูปที่ 4.28	ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_1DP_{0.5}$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ 65 °C ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ กำลังขยาย 40 X	102
รูปที่ 4.29	การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทน และการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดของพอลิออล.....	105
รูปที่ 4.30	พอลิยูรีเทนที่ใช้พอลิออล polyTHF (a), HTNR (b), PEG (c).....	109
รูปที่ 4.31	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดพอลิออล....	111
รูปที่ 4.32	ผลของ (a) มอดุลัสสะสม และ (b) $\tan \delta$ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิด.....	112
รูปที่ 4.33	(a) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น polyTHF PEG และ HTNR และรูปที่ 4.33 (b) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่างพอลิออล ตัวขยายสายโซ่.....	113
รูปที่ 4.34	เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1B_1DP_{0.5}$ (b) สูตร $HM_{2.05}P_1B_1DP_{0.5}$ และ (c) สูตร $HM_{2.05}HT_1B_1DP_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง.....	116

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

วัสดุอัจฉริยะ (Smart materials) เริ่มเข้ามามีบทบาทในการดำเนินชีวิตประจำวันของมนุษย์ในปัจจุบัน เช่น วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเอง (Self healing materials) วัสดุที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ (Self cleaning materials) โลหะผสมที่สามารถจำรูปร่างตัวเองได้ (Shape memory alloys materials) เซรามิกที่เป็นเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric ceramics) โดยในอนาคตข้างหน้าอันอาจจะมีการสร้างหรือผลิตวัสดุอัจฉริยะหลากหลายชนิด เพื่ออำนวยความสะดวกแก่มนุษย์ในการนำมาใช้งานหรือจำหน่ายในท้องตลาดกันอย่างแพร่หลายมากขึ้น เช่น การใช้วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ เมื่อเกิดรอยขีดข่วนหรือความเสียหายแก่ผลิตภัณฑ์ก็จะสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ ซึ่งจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาและเพิ่มระยะเวลาการใช้งาน การใช้วัสดุอัจฉริยะที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้ในการเคลือบกระจก ก็จะสามารถช่วยลดภาระหน้าที่ ความเสี่ยง และอันตรายที่จะเกิดขึ้นในขณะปีนขึ้นไปทำความสะอาดของกระจกใช้งานในอาคารสูงได้ เป็นต้น (Jesus และคณะ, 2015)

วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้จัดเป็นวัสดุอัจฉริยะที่มีกลไกการซ่อมแซมตัวเองเลียนแบบอวัยวะและเนื้อเยื่อของสิ่งมีชีวิต (Wan และ Chen, 2017) สมบัติการซ่อมแซมตัวเองได้มีปรากฏอยู่ในวัสดุหลากหลายชนิด เช่น โลหะ พอลิเมอร์ คอนกรีต เซรามิก และซีเมนต์ โดยพอลิเมอร์จะมีข้อดีกว่าวัสดุชนิดอื่น ๆ คือ วัสดุพอลิเมอร์สามารถสังเคราะห์และดัดแปรให้มีสมบัติตามที่ต้องการได้ และง่ายในการพัฒนาวัสดุเมื่อเทียบกับชนิดอื่น ๆ พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) เป็นพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางและแพร่หลายในรูปแบบต่าง ๆ ตั้งแต่โฟมที่มีความยืดหยุ่น (Flexible foam) โฟมชนิดแข็ง (Rigid foam) กาว สารเคลือบ ยางสังเคราะห์ หนังสั้งเคราะห์ รวมไปถึงจนกระทั่งเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนที่ใช้ในทางการแพทย์ (Zia และคณะ, 2007) เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิไอโซไซยาเนต (Polyisocyanates) และพอลิออล (Polyols) ทำให้สมบัติเชิงกลสมบัติทางความร้อน และสมบัติทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่ได้แตกต่างกัน ดังนั้นพอลิยูรีเทนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายรูปแบบ ซึ่งถ้าพอลิยูรีเทนมีสมบัติในการซ่อมแซมตัวเองได้จะเป็นผลดีต่อการนำไปใช้งาน เช่น วัสดุทางการแพทย์ที่อยู่ภายในร่างกาย ได้แก่ หลอดเลือดเทียม หรือ ท่อสายสวน ถ้าเกิดความเสียหายในระหว่างรักษาไม่จำเป็นต้องเอาหลอดเลือดเทียม หรือท่อสายสวนออกนอกร่างกาย ซึ่งเสี่ยงต่อการทำให้ผู้ป่วยติดเชื้อหรือต้องเสียเวลาในการนำหลอดเลือดเทียม

หรือท่อสายสวนออกมาเพื่อแก้ไขอีกข้อบกพร่องที่เกิดขึ้น (Wu และคณะ, 2018) นอกจากนี้ พอลิยูรีเทนยังมีสมบัติที่ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงต่อสภาพแวดล้อมได้ดี ให้สมบัติเชิงกลสูง ทนต่อการขูดถู ทนต่อสารเคมี มีความเหนียวและความแข็งแรงสูง จึงนิยมนำมาเคลือบผิวเครื่องบิน เคลือบโลหะ ไม้ และอิฐ (Alrashed, 2013) ดังนั้นหากพัฒนาหนังเทียม หน้าจอสมาร์ทโฟน และสารเคลือบต่าง ๆ ทำให้มีสมบัติในการซ่อมแซมตัวเองได้ เมื่อเกิดรอยแตกหรือความเสียหายเกิดขึ้นก็สามารถกลับมาสู่สภาพเดิมได้จะช่วยในเรื่องการอำนวยความสะดวกแก่ผู้ใช้โดยไม่ต้องนำไปซ่อมแซมให้เสียค่าบำรุงรักษาและยังทำให้วัสดุมีความสวยงามอยู่เสมอได้ โดยการพัฒนาวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้เมื่อวัสดุได้รับความเสียหายจะเป็นผลดีในการยืดระยะเวลาการใช้งานผลิตภัณฑ์ และลดค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษา กลไกการซ่อมแซมตัวเองได้ของวัสดุพอลิเมอร์นั้นมี 2 กลไกหลัก ๆ คือ (1) ปฏิกิริยาการห่อหุ้มในรูปของแคปซูล (Encapsulation) เป็นการเติมสารที่สามารถซ่อมแซมตัวเอง (Healing agent) ได้พร้อมกับตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) บรรจุลงในไมโครแคปซูล เมื่อวัสดุเกิดการฉีกขาดหรือได้รับความเสียหาย ไมโครแคปซูลที่กระจายตัวอยู่ทั่วไปในวัสดุก็จะแตกตัวและปล่อยสารที่ช่วยในการซ่อมแซม ซึ่งจะสามารถซ่อมแซมรอยแตกได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่มีข้อจำกัดคือไม่สามารถใช้ซ้ำได้อีก และ (2) การซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านทางกลไกการผันกลับได้ทางเคมี (Reversible chemistry) ของพันธะเคมีที่มีอยู่ภายในสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ (Wan และ Chen, 2017) วิธีการนี้จะเกิดการซ่อมแซมได้อย่างมีประสิทธิภาพดีเมื่อเกิดรอยแตกที่พื้นผิว โดยการซ่อมแซมตัวเองผ่านกลไกการผันกลับได้ทางเคมีนั้นมีข้อดีกว่าการเติมสารซ่อมแซมตัวเองในไมโครแคปซูลคือ การซ่อมแซมตัวเองผ่านกลไกการผันกลับได้ทางเคมีมีความสามารถจะซ่อมแซมตัวเองได้หลายครั้ง ผ่านการผันกลับได้ของโครงสร้างโมเลกุลโควาเลนต์และอันตรกิริยาระหว่างอะตอมของโมเลกุล สามารถกระตุ้นให้เกิดการซ่อมแซมได้โดยใช้พลังงานน้อย (Wan และ Chen, 2017) โดยมีรายงานการศึกษากลไกการซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านปฏิกิริยา Diels-Alder (DA) (Zhang และคณะ, 2016; Lakatos และคณะ, 2016; Ursache และคณะ, 2017) ผ่านพันธะ C-ON ในสารกลุ่มแอลคอกซีแอมไนด์ (Alkoxyamine) (Yuan และคณะ, 2014) ผ่านพันธะไทูรัมไดซัลไฟด์ (Thiuram disulfide) (Amamoto และคณะ, 2012) และผ่านพันธะไดซัลไฟด์ (Disulfide bonds) (Zhou และคณะ, 2017; Azcune และ Odriozola, 2016; Wan และ Chen, 2017; Xu และ Chen, 2016) เป็นต้น โดยกลไกซ่อมแซมตัวเองผ่านพันธะไดซัลไฟด์นั้นเป็นวิธีการที่ง่าย ไม่ยุ่งยากและซับซ้อน และเมื่อได้รับความร้อน แสงยูวีและสภาวะรีดอกซ์ สามารถกระตุ้นในการริเริ่มปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนสายโซ่ กระบวนการซ่อมแซมสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิปานกลางประมาณ 60 °C (Xu และ Chen, 2016) โดยกลุ่มของอะโรมาติกไดซัลไฟด์ สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ที่ อุณหภูมิห้อง เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้งานของปฏิกิริยา Diels – Alder และปฏิกิริยาการผันกลับทางเคมีแบบอื่นๆ ที่ใช้อุณหภูมิสูงและขั้นตอนการเตรียมมีความซับซ้อน (Canadell และคณะ, 2011) นอกจากนี้

รายงานการวิจัยการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่ซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านพันธะไดซัลไฟด์ยังไม่แพร่หลายมากนัก จากรายงานการศึกษาของ Zhou และคณะ (2014) ทำการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีการเปรียบเทียบตัวขยายสายโซ่ ได้แก่ ไตบิวทิลไดซัลไฟด์ ไตเอทิลไดซัลไฟด์ และไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ที่อุณหภูมิห้องและสามารถซ่อมแซมตัวเองคล้ายวัสดุเดิม Wan และ Chen (2017) ได้ทำการเตรียมพอลิยูรีเทนสูตรน้ำโดยใช้พอลิคาโปลาโตนไดออล ไอโซไซยาเนต ไดไอโซไซยาเนตและไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์เป็นตัวขยายสายโซ่ ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสามารถซ่อมแซมตัวเองได้ 90% ภายในระยะเวลา 10 นาที Xu และ Chen (2016) ได้ทำการเตรียมพอลิยูรีเทนที่มีการสังเคราะห์จากพอลิเตตระเมทิลีนอีเทอร์ไกลคอล เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต และเปรียบเทียบตัวขยายสายโซ่คือ 2 ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ (2-Hydroxyethyl disulfide) กับ 1,4-บิวทิลีนไกลคอลแต่อย่างไรก็ตามการใช้ 3,3'-ไดไฮดรอกซีฟีนิลไดซัลไฟด์ ในการเตรียมพอลิยูรีเทนยังไม่มีรายงานการศึกษา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะไดซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบโดยใช้ 4,4 เมทิลีนบิสฟีนิล ไอโซไซยาเนต (4,4' - Methylenebis (cyclohexyl isocyanate) สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านพันธะไดซัลไฟด์ โดยทำการศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ ชนิดตัวขยายสายโซ่ และชนิดของพอลิออล ที่มีผลต่อสมบัติกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติในการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาการเตรียมและสมบัติพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะไดซัลไฟด์เป็นส่วนประกอบ

1.2.2 เพื่อศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ ต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้

1.2.3 เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายต่อสมบัติพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้

1.2.4 เพื่อศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิออลต่อสมบัติพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่เตรียมได้

1.2.5 เพื่อศึกษาผลของเวลาต่อการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะไดซัลไฟด์เป็นส่วนประกอบได้

1.3.2 สร้างองค์ความรู้ใหม่ในการเตรียมพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีสมบัติซ่อมแซมตัวเองได้

1.3.3 สามารถนำไปแพร่ในงานประชุมวิชาการ หรือเผยแพร่ในวารสารวิชาการในฐาน ISI ได้

1.3.4 หน่วยงานที่จะได้รับประโยชน์จากผลการวิจัย คือ อุตสาหกรรมพอลิเมอร์ วัสดุ และ
ทางด้านวงการแพทย์

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พอลิยูรีเทน (Polyurethane)

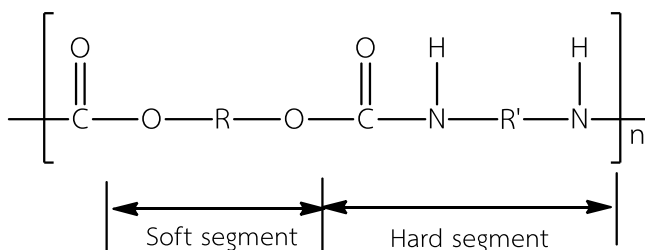
2.1.1 ประวัติของพอลิยูรีเทน (Polyurethane History)

ประวัติของพอลิยูรีเทนเริ่มขึ้นเมื่อ ค.ศ. 1930 ในประเทศเยอรมนี เมื่อ Otto Bayer มีความต้องการสังเคราะห์สารโมเลกุลใหญ่ (Macromolecules) จากไอโซไซยาเนต (Isocyanates) และพอลิโออล (polyols) โดยพอลิยูรีเทนทางการค้าที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ในยุคแรกเริ่มทำจาก เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate) และบิวเทนไดออล (Butanediol) มีสมบัติคล้ายกับพอลิเอไมด์ (Polyamides) ปัจจุบันยังคงใช้เป็นเส้นใยเพื่อใช้ทำแบริ่ง มีการผลิตและการประยุกต์ใช้งานพอลิยูรีเทนอย่างหลากหลายตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 เป็นต้นมา โดยการก้าวกระโดดที่แท้จริงของพอลิยูรีเทนมาจากการนำพอลิเอสเทอร์พอลิโออลมาประยุกต์ใช้ในสูตรการทำโฟม โดยใช้โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate; TDI) และพอลิเอสเทอร์พอลิโออล (Polyester polyol) จากพืชในการผลิตโฟมยืดหยุ่น (Flexible foams) ในประเทศเยอรมนี หลังจากนั้นการพัฒนาและการประยุกต์ใช้พอลิยูรีเทนจึงเปลี่ยนจากยุโรปไปเป็นอเมริกาและญี่ปุ่น ในปี ค.ศ. 1996 พอลิยูรีเทนกลายเป็นพอลิเมอร์ที่ติด 1 ใน 6 ที่มีการใช้งานกันมากที่สุดรองจากเทอร์โมพลาสติก โดยครองพื้นที่ประมาณ 6 เปอร์เซ็นต์ของตลาด ใช้กันมากในการทำเป็นโฟมยืดหยุ่น (Flexible foams) ประมาณ 44 เปอร์เซ็นต์ โฟมแข็ง (Rigid foams) ประมาณ 28 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่ใช้เป็นสารเคลือบ (Coatings) 13 เปอร์เซ็นต์ กาว (Adhesives) วัสดุยืดหยุ่น (Elastomers) ประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ และวัสดุอุดรอยรั่ว (Sealants) 6.9 เปอร์เซ็นต์ ข้อมูลดังกล่าวจะแตกต่างกันปีต่อปีในแต่ละพื้นที่ และกลุ่มที่นำไปใช้ โดยในกลุ่มของอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่นเฟอร์นิเจอร์ จะใช้ประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ของพอลิยูรีเทนทั้งหมด 16 เปอร์เซ็นต์ ใช้ในการขนส่ง 13 เปอร์เซ็นต์ ใช้เป็นโครงสร้าง 7 เปอร์เซ็นต์ ใช้ในเครื่องทำความเย็น 6 เปอร์เซ็นต์ ใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใย 4 เปอร์เซ็นต์ ใช้ในอุตสาหกรรมรองเท้า และอีก 8 เปอร์เซ็นต์ คือประยุกต์ใช้ในส่วนอื่น ๆ ซึ่งในปี 2015 ความต้องการใช้งานพอลิยูรีเทนของตลาดทั่วโลกเพิ่มขึ้น

2.1.2 สมบัติทั่วไปของพอลิยูรีเทน (ปีทมาพร และคณะ, 2014)

พอลิยูรีเทน (Polyurethane) เป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวที่สามารถเตรียมให้มี ลักษณะตั้งแต่ แข็งเหนียวจนกระทั่งนุ่มฟูแบบฟองน้ำ สามารถประยุกต์ใช้กับงานได้หลากหลาย เช่น เป็นเส้นใย ยาง เทียมจนกระทั่งกาว หรือสารเคลือบผิว จึงทำให้ปริมาณการใช้งานพอลิยูรีเทน มีแนวโน้มที่สูงขึ้น

โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน และความแตกต่างของชนิดพอลิยูรีเทนนั้นนอกจากจะขึ้นอยู่กับลักษณะของหมู่แอลคิล (R และ R') ดังแสดงในรูปที่ 2.1 แต่อาจจะขึ้นอยู่กับลักษณะหน่วยซ้ำพอลิยูรีเทนด้วย พันธะยูรีเทน (Urethane linkage) เกิดจากการทำปฏิกิริยาหมู่ไอโซไซยาเนต ($-N=C=O$) กับหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ ($-OH$) ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยต้องมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยามากกว่าหรือเท่ากับ 2 หมู่ ผลิตรวมที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาจะมีพันธะยูรีเทนอยู่ในสายโซ่ ($-RNHCOOR'$) นอกจากนี้ ไอโซไซยาเนตยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นพันธะยูเรียและ ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากลักษณะปฏิกิริยาการสังเคราะห์หากใช้เฉพาะไดไอโซไซยาเนต ทำปฏิกิริยากับไดออล จะได้พอลิยูรีเทนที่มีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติก โดยเทอร์โมเซตพอลิยูรีเทน จะสามารถเกิดขึ้นได้โดยการเติมสารเพิ่มเติมที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 2 หมู่ฟังก์ชันดังแสดงในรูป 2.2



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทั่วไปของพอลิยูรีเทน (Avar และคณะ, 2012)

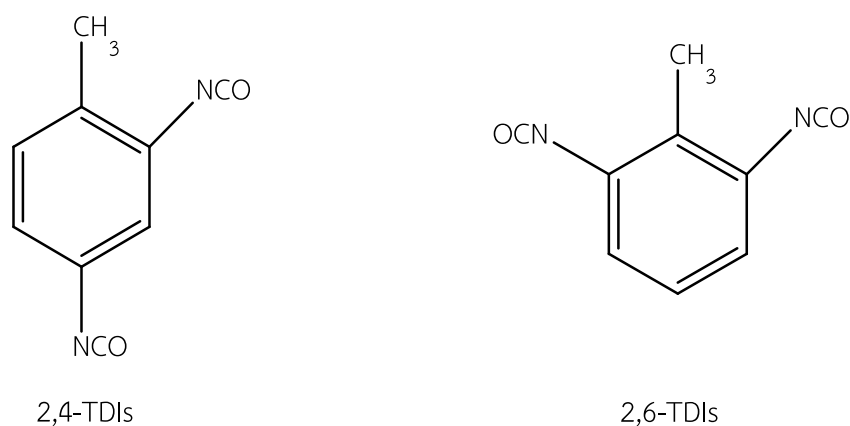
นอกจากหมู่แอลคิลเป็นหน่วยที่ทำให้เกิดความแตกต่างของพอลิยูรีเทนแต่ละชนิด ลักษณะโครงสร้างของหมู่แอลคิลยังสามารถใช้เป็นกลุ่มที่บ่งบอกแนวโน้มสมบัติของพอลิยูรีเทนได้จาก โครงสร้างพื้นฐานทั่วไปของหน่วยซ้ำจะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ส่วนคือ ส่วนอ่อนและส่วนแข็ง ส่วนอ่อน (Soft segment) จะเป็นกลุ่มในส่วนพอลิออล สำหรับส่วนแข็ง (Hard segment) จะเป็นส่วนที่อยู่ในกลุ่มไดไอโซไซยาเนต และตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) (Lopez-Fonseca และคณะ, 2010) การที่พอลิยูรีเทนสามารถแสดงลักษณะพฤติกรรมได้เช่นนี้เป็นเพราะ $-C-O-C-$ ที่อยู่ในส่วนพอลิออลมีความยืดหยุ่นได้ในขณะที่ $-NH-CO-$ ในไอโซไซยาเนตมีความแข็งแรงที่สูงและมีมุมพันธะที่มีความยืดหยุ่นต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม

2.1.1.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน

i สารไอโซไซยาเนต (Isocyanate) (ปัทมาพร และคณะ, 2014)

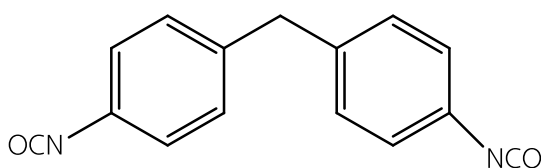
ไอโซไซยาเนตมี 3 ชนิด คือ อะโรมาติกไอโซไซยาเนต อะลิฟาติกไอโซไซยาเนตและไฮโคลอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต โดยอะโรมาติกไอโซไซยาเนต จะมีการใช้กันในปริมาณค่อนข้างสูง ส่วนอะลิฟาติกและไฮโคลอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต ก็มีความสำคัญสำหรับการทำพอลิยูรีเทนแต่ใช้ในปริมาณค่อนข้างน้อย เนื่องจากวงแหวนอะโรมาติกที่เชื่อมระหว่างหมู่ไอโซไซยาเนต มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่า และมีราคาสูงกว่าอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต โดยอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต ส่วนใหญ่จะใช้ในงานเคลือบ และใช้งานในที่ต้องการสีและความโปร่งแสง มีความเสถียรต่อความร้อนและแสง เนื่องจากพอลิยูรีเทนที่ทำจากอะโรมาติกไอโซไซยาเนต จะเกิดการทึบแสงได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับแสง อะลิฟาติกไอโซไซยาเนตยังมีลักษณะเด่นคือ มีความเป็นพิษต่ำ มีความสามารถในการย่อยสลาย จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีสมบัติเชิงกลที่สูง เช่น มีความต้านทานต่อการฉีกขาดสูง มีความแข็งแรงที่สูง ทนทานต่อสารเคมีและตัวทำละลาย เป็นต้น โดยไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้กันมากในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนมีอยู่ 3 ชนิดดังต่อไปนี้

- โทลูอีนไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate, TDIs) : ผลิตได้จากปฏิกิริยาของไดอะมีโนโทลูอีน (Diamino toluene) กับฟอสจีน (Phosgene) ไอโซเมอร์ที่พบได้บ่อยอีก 2 รูป คือ 2,4-TDIs และ 2,6-TDIs ส่วนใหญ่จะใช้สำหรับการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนยืดหยุ่นดังรูปที่ 2.3



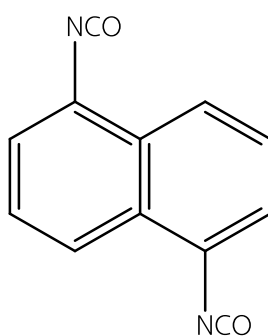
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างโทลูอีนไดไอโซไซยาเนต

- ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (4,4-Diphenylmethane diisocyanate, MDI) : ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างอะนิลีนและฟอร์มาลดีไฮด์ ได้เป็นไดฟีนิลมีเทนไดเอมีน แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับฟอสจีนก็จะได้ MDI ซึ่งไอโซเมอร์ที่พบบ่อยคือ 4,4-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต ดังรูปที่ 2.4 มีจุดหลอมตัวอยู่ในช่วง 38-39 °C ความสามารถในการระเหยเป็นไอต่ำ ทั้งนี้เพราะมีโครงสร้างแบบสมมาตร ซึ่งเป็นข้อดีในการนำไปผลิตโฟม และพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ ในขณะที่ Polymeric MDI ส่วนใหญ่สำหรับโฟมแข็งพอลิยูรีเทนเพราะได้สมบัติที่แข็งแรงกว่าการสังเคราะห์ด้วย TDI



รูปที่ 2.4 สูตรโครงสร้าง 4,4- ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต

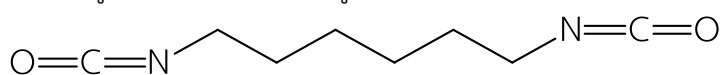
- แนพทิลีนไดไอโซไซยาเนต (1,5-Naphthylene diisocyanate, 1,5-NDI) : ให้พอลิยูรีเทนที่มีสมบัติแข็งแรงมาก (superior strength) โครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.5 แต่ไม่เหมาะสำหรับการใช้เทคนิคการฉีดเข้าเบ้าที่มีการเกิดปฏิกิริยา (Reaction injection moulding, RIM) เนื่องจากการผลิตนั้นจะกระทำได้ค่อนข้างยาก หรือถ้ามีความจำเป็นต้องใช้เทคนิคนี้ก็ควรใช้อุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของ NDI (127 °C)



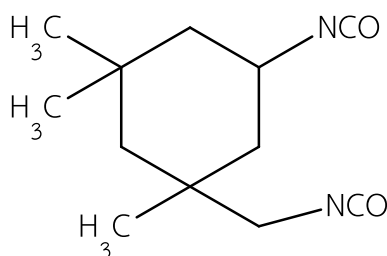
รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างแนพทิลีนไดไอโซไซยาเนต

อะลิฟาติกไอโซไซยาเนต (Aliphatic isocyanate)

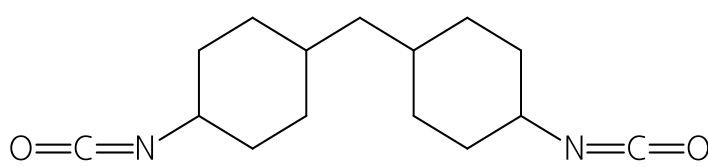
พอลิยูรีเทนที่ผลิตโดยใช้อะโรมาติกไอโซไซยาเนต (Aromatic isocyanate) เป็นสารตั้งต้น นั้นจะสามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ได้ง่ายในสภาวะที่มีออกซิเจนและแสงยูวีเป็นผลทำให้โฟมที่ได้มีสมบัติเปลี่ยนแปลงไป นิยมใช้ในงานเคลือบ สำหรับพอลิยูรีเทนโฟมที่ใช้สารตั้งต้นเป็นอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต เป็นสารตั้งต้นนั้นจะค่อนข้างเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน ตัวอย่างอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต อะลิฟาติกที่นิยมใช้กันมี 3 ชนิด คือ เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate, HDI), ไอโซโฟโรนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate, IPDI) และไฮโดรจีเนตของ MDI 4,4 เมทิลีนไดไซโคลเฮกซิลไดไอโซไซยาเนต (4,4' diisocyanatodicyclohexylmethane, HMDI) อะลิฟาติกไอโซไซยาเนตนิยมใช้เป็นสารเคลือบอีลาสโตเมอร์ในยานยนต์ ซึ่งมีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.6



เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต



ไอโซโฟโรนไดไอโซไซยาเนต

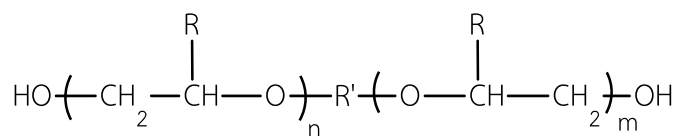


4,4 เมทิลีนไดไซโคลเฮกซิลไดไอโซไซยาเนต

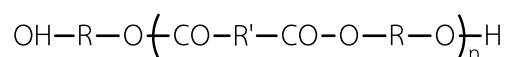
รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของอะลิฟาติกไอโซไซยาเนต

ii พอลิโออล (polyol) (ปัทมาพร และคณะ, 2014)

พอลิโออลเป็นส่วนประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบพอลิเมอ-ริกไฮดรอกซิล พอลิโออลจะประกอบด้วยพอลิอีเทอร์ และพอลิเอสเทอร์ แสดงให้เห็นดังรูปที่ 2.7



พอลิอีเทอร์พอลิโออล

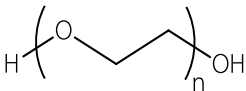
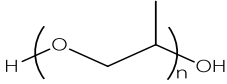
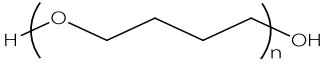
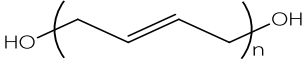
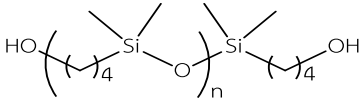
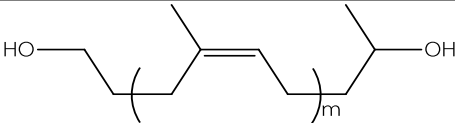


พอลิเอสเทอร์พอลิโออล

รูปที่ 2.7 สูตรโครงสร้างของพอลิอีเทอร์และพอลิเอสเทอร์พอลิโออล

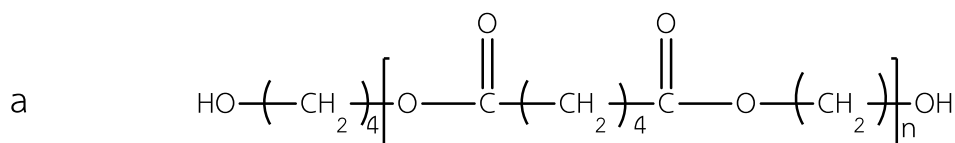
สำหรับพอลิยูรีเทน พอลิอีเทอร์มักได้รับการพิจารณาในการใช้งานด้านความยืดหยุ่นและความชอบน้ำ พอลิอีเทอร์มีความเสถียรต่อการย่อยสลายสูงกว่าพอลิเอสเทอร์ ซึ่งสามารถใช้ร่วมกันระหว่าง 2 ชนิดได้ เพื่อควบคุมอัตราการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน ปกติแล้วพอลิอีเทอร์จะมีค่าความแข็ง (Modulus) เริ่มต้นที่ต่ำกว่าพอลิเอสเทอร์ยูรีเทนและมีการใช้งานอย่างมากเมื่อต้องการความยืดหยุ่นสูงและการยึดได้ดี พอลิอีเทอร์โดยทั่วไปได้แก่ พอลิเตตระไฮโดรฟูราน (Poly tetrahydrofuran, PolyTHF) พอลิโพรพิลีนออกไซด์ (Polypropylene oxide, PPO) และพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide, PEO) เป็นต้น มีการนำพอลิเตตระไฮโดรฟูรานมาใช้งานอย่างกว้างขวาง จะใช้ในงานเคลือบ กาว โฟม เส้นใย และอิลาสโตเมอร์ อีกทั้งยังมีสมบัติเชิงกลสูง มีความต้านทานต่อการไฮโดรไลซิส (Yilgor และคณะ, 2009) และอีกทั้งยังเสถียรต่อการย่อยสลาย ในทางกลับกันพอลิเอทิลีนออกไซด์ได้รับความนิยมอย่างมากเป็นพอลิเมอร์ที่ไม่ชอบน้ำ ที่สามารถนำไปใช้ในงานเคลือบเพื่อป้องกันการเปื้อนของอุปกรณ์สำหรับการใช้งานทางชีวภาพและชีวการแพทย์ (Buxadera และคณะ, 2017) นอกจากนี้พอลิโออลชนิดใหม่ที่สามารถใช้เป็นแหล่งทดแทนได้ในอนาคต สามารถสังเคราะห์ได้จากยางธรรมชาติ ซึ่งมีหน่วยซ้ำเป็น 1,4 พอลิไอโซพรีน ได้จากแหล่งวัตถุดิบที่ใช้แล้วสามารถผลิตทดแทนขึ้นใหม่ได้ การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน สามารถทำได้โดยเตรียมเป็นยางไฮดรอกซิล (Hydroxytelechelic polyisoprene) (Anancharoenwong และคณะ 2011, Panwiriyarat และคณะ 2013) เพื่อใช้เป็นพอลิโออลในการเตรียมพอลิยูรีเทน พอลิโออลทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 พอลิเอเทอร์ทั่วไปที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

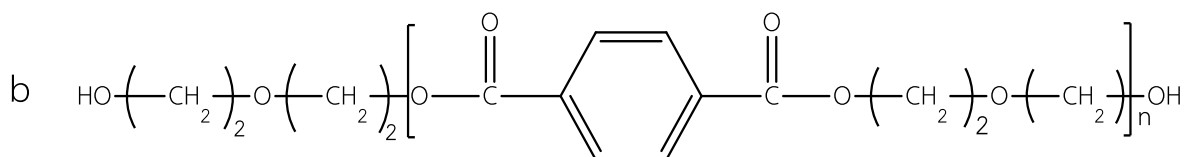
ชื่อ	โครงสร้าง
Poly (ethylene oxide) (PEO)	
Poly(propylene oxide) (PPO)	
Poly(tetrahydrofuran) (polyTHF) Poly(tetramethylene)oxide (PTMO)	
Hydroxy terminated 1,4-polybuta- diene	
Hydroxybutyl terminated polydimethyl siloxane (PDMS)	
Hydroxyl terminated natural rubber (HTNR)	

พอลิเอเทอร์เป็นพอลิยูรีเทนที่ทนทานต่อการย่อยสลายต่ำ และมีสมบัติเชิงกลที่ดีเมื่อเทียบกับพอลิเอเทอร์ทั่วไป อย่างไรก็ตามพอลิยูรีเทนที่ทำจากพอลิเอเทอร์เป็นพอลิเมอร์ที่ไม่มีความเสถียรทางชีวภาพสำหรับการประยุกต์ใช้งาน ส่วนใหญ่จะใช้เป็นตัวเลือกเพื่อทำเป็นพอลิเมอร์ที่ย่อยสลายได้ (Abouzahr และคณะ, 1984; Bakker และคณะ, 1990) พอลิเอเทอร์ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ พอลิคาโพรแลคโตน (Polycaprolactone; PCL) แต่ประสบปัญหาการย่อยสลายเอสเตอร์ของพอลิคาโพรแลคโตน ซึ่งมีความไม่ชอบน้ำสูง สามารถเกิดผลึกได้ดีทำให้อัตราปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิคาโพรแลคโตนต่ำกว่าพอลิเอเทอร์ตัวอื่น ๆ ขณะที่พอลิไกลโคลิด์ (Polyglycolide) มีอัตราการสลายตัวเร็วที่สุด และในขณะที่พอลิแลคไทด์ (Polylactide) มีค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูงที่สุด (Wang และคณะ, 2011) โดยเฉพาะที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ พอลิเอเทอร์พอลิเอทอลยังสามารถเกิดโครงสร้างแบบกึ่งผลึก (Semi crystalline) ในโครงสร้างของพอลิยูรีเทน ซึ่งอยู่ในส่วนอ่อนจึงส่งผลอย่างมากต่อสมบัติเชิงกล และอัตราการย่อยสลายของพอลิยูรีเทน พอลิเอเทอร์ว่องไวต่อการเสื่อมสลาย เนื่องจากมีหมู่เอสเตอร์อยู่จึงทำให้สมบัติเชิงกลลดลง พอลิเอเทอร์ที่มีการใช้กันอยู่ทั่วไปคือ

พอลิบิวเทนไดออลอะดิเพท (Polybutane diol Adipate) พอลิไดเอทิลีนไกลคอลเทรฟทาเลท (polydiethylene glycol terephthalate) พอลิเอสเทอร์ มีราคาแพงกว่าพอลิอีเทอร์



พอลิบิวเทนไดออลอะดิเพท



พอลิไดเอทิลีนไกลคอลเทรฟทาเลท

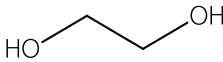
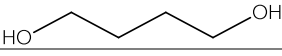
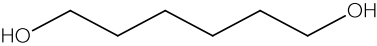
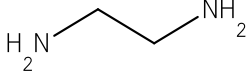
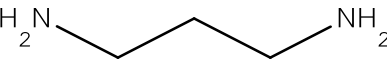
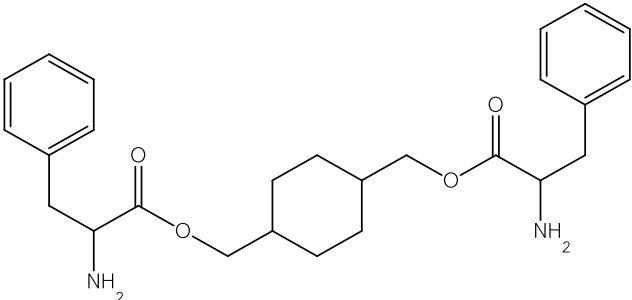
รูปที่ 2.8 ตัวอย่างของพอลิเอสเทอร์พอลิออล

iii ตัวขยายสายโซ่ (Chain Extenders)

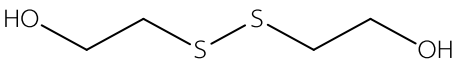
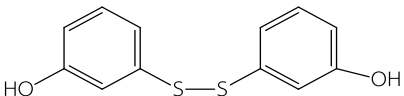
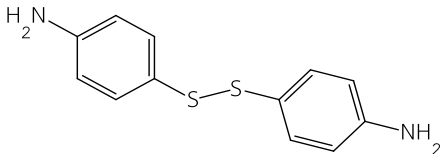
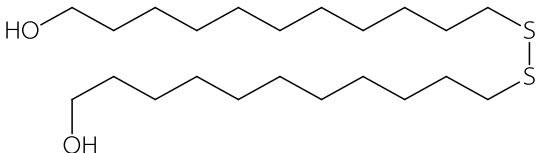
ตัวขยายสายโซ่เป็นพอลิออลหรือไดอะมีนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ (< 400 g/mol) โดยที่ปลายสายโซ่ของตัวขยายสายโซ่จะมีหมู่ไฮดรอกซี (—OH) หรือเอมีน (—NH₂) (Prisacariu, 2011) เกิดปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนต เพื่อเกิดเป็นพอลิยูรีเทนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเพื่อเพิ่มความยาวสายโซ่พอลิยูรีเทนในส่วนแข็ง ถึงแม้ว่าตัวขยายสายโซ่จะมีหมู่ —OH คล้ายพอลิออล อย่างไรก็ตามก็ตัวขยายสายโซ่จะพิจารณาให้เป็นส่วนแข็ง (Jeong jeon และคณะ, 2008) นอกจากนี้หากไม่มีการใช้ตัวขยายสายโซ่จะทำให้พอลิยูรีเทน ที่ได้มีสมบัติคล้ายยางดิบ คือสมบัติเชิงกลต่ำ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเติมตัวขยายสายโซ่เพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลให้สูงขึ้น ซึ่งมีทั้งตัวขยายสายโซ่ที่เป็นแบบอะโรมาติกและอะลิฟาติกดังแสดงในตารางที่ 2.2 ตัวขยายสายโซ่ที่ทำจากพอลิออล เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) บิวเทนไดออล (Butane diol) และ โพรพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) ซึ่งทำให้ได้พันธะในการเชื่อมโยงเป็นยูรีเทน (Zuidema และคณะ, 2009; Spaans และคณะ, 1998) การใช้ตัวขยายสายโซ่เป็นเอมีน จะทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่เชื่อมโยงกันด้วยพันธะยูเรีย ซึ่งมีไฮโดรเจนอะตอมที่ใช้เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ถึง 2 อะตอม ตัวขยายสายโซ่ชนิดไดอะมีนจะทำให้พอลิยูรีเทนมีค่าโมดูลัสที่สูงขึ้น ค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงขึ้นในขณะที่ค่าเปอร์เซ็นต์การยืดลดลงเมื่อเทียบกับตัวขยายสายโซ่ชนิดพอลิออล (Ramesh และคณะ, 1991) และยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตได้เร็วกว่าพอลิ-

อล ส่งผลให้ส่วนแข็งที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนนั้นมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมโยงทุติยภูมิที่สูงขึ้น มีส่วนอุณหภูมิกการเป็นสถานะคล้ายแก้วสูงขึ้น ส่งผลให้สมบัติเชิงความร้อนสูงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย (Vipin, 2009) นอกจากนี้ เอทิลีนไดเอมีน (Ethylene diamine) พิวตรีซีน (Putrescine) และ ไดอะมิโนโพรเพน (Diamino propane) นิยมนำมาใช้ในงานด้านการแพทย์ อีกวิธีการหนึ่งในการทำให้ส่วนแข็งเกิดการย่อยสลายได้คือการใช้ตัวขยายสายโซ่ที่สามารถย่อยสลายได้ ซึ่งต้องทำจากไดเอสเทอร์ (Diester) หรือกรดอะมิโน (Amino acid) ซึ่งสามารถเป็นได้ทั้งพอลิแอลกอฮอล์หรือไดอะมิโนที่ปลายสายโซ่ก็ได้ มีหลายกลุ่มวิจัยก่อนหน้านี้ที่ได้พัฒนาตัวขยายสายโซ่ที่ทำจากพอลิแอลกอฮอล์และไดอะมิโนจากกรดอะมิโน ซึ่งให้สมบัติเชิงกลที่ดีกว่าตัวขยายสายโซ่ดั้งเดิมขณะที่สามารถย่อยสลายได้เนื่องจากมีการเชื่อมโยงแบบพันธะเอสเทอร์ (Garrett และคณะ, 2003; Gisselält และคณะ, 2002)

ตารางที่ 2.2 โครงสร้างตัวขยายสายโซ่ที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

ชื่อ	โครงสร้าง
Ethylene glycol	
1,4 - butanediol	
1, 6- hexanediol	
Ethylene diamine (ED)	
Diaminopropane (DAP)	
Cyclohexane diphenylalanine	

พอลิเมอร์ที่มีไดซัลไฟด์ได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนไอออนของพันธะไดซัลไฟด์ซึ่งให้ความสามารถในการซ่อมแซมตัวเองในวัสดุ อย่างไรก็ตาม ผลของพันธะเชื่อมโยงทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์จะเพิ่มพันธะการเชื่อมโยงทางกายภาพที่สูงกว่าในอีลาสโตเมอร์ ตัวขยายสายโซ่ที่มีพันธะไดซัลไฟด์ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ชื่อ	โครงสร้าง
2-Hydroxyethyl disulfide	
3,3'-Dihydroxydiphenyl disulfide	
4-Aminophenyl disulfide	
Bis(11-hydroxyundecyl) disulfide	

สารตัวเร่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนมี 2 กลุ่มหลักๆ คือสารประกอบเอมีน (Amine compounds) และสารเชิงซ้อนออร์แกโนเมทัลลิก (Organometallic complexes) อย่างไรก็ตาม สารประกอบตะกั่วและปรอทยังเคยถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนต อีกด้วย เกลือโลหะแอลคาไล (Alkali metal salts) ของคาร์บอกซิลิก และฟีนอล รวมถึงอนุพันธ์ของ ความสมมาตรของไตรอะซีน (Symmetrical triazine) ก็ยังมีการนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์จาก ไอโซไซยาเนต ส่วนใหญ่เอมีนตติยภูมิ (Tertiary amines) จะนิยมใช้เป็นตัวเร่งในการสังเคราะห์โฟม พอลิยูรีเทน ซึ่งความสามารถในการทำปฏิกิริยารับขึ้นอยู่กับโครงสร้างและความเป็นต่างของสารตัวเร่ง แต่ละตัว ตัวเร่งในกลุ่มเคมีโลหะอินทรีย์ (Organometallic) สามารถใช้เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนได้อีกด้วย โดยสารตัวเร่งในกลุ่มนี้ที่นิยมใช้คือ สแตนเนียส ออกไซด์ และไดบิวทิลทินไดลอร์เรท

2.1.3 การใช้งานพอลิยูรีเทน (ปีทมาพร และคณะ, 2014)

พอลิยูรีเทนเป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติหลากหลาย เนื่องจากประกอบด้วย ส่วนแข็ง (Hard segment) และส่วนอ่อน (Soft segment) ซึ่งในการสังเคราะห์สามารถปรับปริมาณอัตราส่วนขององค์ประกอบทั้งสอง เพื่อให้ได้คุณสมบัติตามที่ต้องการได้โดยพอลิยูรีเทนสามารถเตรียมให้มีความแข็งมากไปจนถึงอ่อนนุ่มได้

i พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์

พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (Polyurethanes elastomers) จะใช้งานในรูปแบบของแข็งที่มีชั้นหนาๆ เป็นส่วนใหญ่มีสมบัติทางกายภาพดีที่สุดเมื่อเทียบกับอีลาสโตเมอร์ชนิดอื่น ๆ เช่น มอดูลัสสูง ทนการขีดถูสูง มีความสามารถในการกลับสู่สภาพเดิมได้ดีและทนแรงกดได้ มากกว่ายาง นอกจากนี้ยังทนต่อการเกิดออกซิเดชัน ตัวทำละลาย และน้ำมันได้ดีอีกด้วย มีความต้านทานต่อแรงดึง (Tensile strength) สูงถึง 60 MPa และมีระยะยืดจนขาด (Elongation at break) สูงถึง 600-900% หรือมากกว่านั้นสามารถใช้เส้นใยแก้วในการเสริมแรงได้ พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์เกิดจากสายโซ่ตรงหรือเกิดจากร่างแหหลากหลายชนิดและมาจากหลายๆ วิธีโดยเกิดปฏิกิริยาของไดไอโซไซยาเนตกับโอลิโอเมอร์อล ใช้มวล์โมเลกุลสัมพัทธ์ตัวขยายสายโซ่ (Chain extenders) สมบัติของ พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ขึ้นอยู่กับสัดส่วนของ มอนอเมอร์ต่อมวล์โมเลกุลสัมพัทธ์หรือมวล์โมเลกุลสัมพัทธ์ต่อการเกิดร่างแห และความเป็นผลึก สารขยายสายโซ่ที่ใช้คือไกลคอลหรือไดเอมีน โดยจะไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อทำให้ผลิตภัณฑ์มีอายุการใช้งานที่มากขึ้น

นอกจากนี้อาจจะใช้สารตัวเติมเพื่อลดต้นทุนของผลิตภัณฑ์ เช่น ใช้เส้นใยเพื่อเพิ่มมอดูลัส สารตัวเติมอาจจะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาหรือไม่ว่องไวก็ได้ โดยทั่วไปจะใช้ซิลิกาเป็นตัวเติมประมาณ 10-40% อาจใช้แคลเซียมคาร์บอเนต ซิลิกา พีวีซี เคลย์ สามารถเสริมแรง ให้กับพอลิยูรีเทนได้

ii สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนได้มีการนำไปใช้งานในด้านการเคลือบสีมาเป็นเวลานานแล้ว ในปัจจุบันโดยมีการใช้พอลิยูรีเทนในการทำสารเคลือบผิวอยู่ประมาณ 7% โดยคุณสมบัติคือสามารถ ทนการขีดถูได้ดี ทนสารเคมีและปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี มีการยึดติดกับพื้นผิวที่ดีมาก มีความแวววาวและใช้ได้ ในอุณหภูมิในช่วงกว้างตั้งแต่ -50 ถึง 130 °C นอกจากนี้ยังเป็นฉนวนไฟฟ้ามวล์โมเลกุลสัมพัทธ์มวล์โมเลกุลสัมพัทธ์ที่ดีอีกด้วย พอลิยูรีเทนที่ทำเป็นสีน้ำมันขัดเงา จะใช้ทำไม้ โลหะ คอนกรีต และวัสดุก่อสร้างอื่นๆ ยาง พลาสติก เส้นใย กระจก และหนัง

iii สารยึดเกาะพอลิยูรีเทน

สารยึดเกาะพอลิยูรีเทน (Polyurethane adhesives) สามารถยึดเกาะกับพื้นผิวที่มีขี้้วได้ดีสามารถใช้งานที่อุณหภูมิตั้งแต่ -140 ถึง 130 °C ทนสารเคมีและตัวทำละลาย ทนการขาดและสมบัติในการดูดซับเสียง มีการใช้งานสารยึดเกาะพอลิยูรีเทนที่หลากหลายมากเช่น สารยึดเกาะ กาว ผนัง สารยึดเกาะพอลิยูรีเทนเป็นสารยึดติดที่ได้รับความนิยมในการใช้งานเนื่องจากเกิดร่างแหได้ที่อุณหภูมิ 20-150 °C เหมาะในการเชื่อมโยง ยางพอลิไอโซพรีนที่ลิ้นและพื้นผิวที่มีขี้้ว เช่น โลหะ พลาสติก ไม้ เซรามิกซ์ หนังและเส้นใย สารยึดเกาะ พอลิยูรีเทนสามารถใช้งานกับยางไฮโดรคาร์บอนได้ดีเท่าๆ กับยางไนไตรล์ คลอโรพรีนและโคพอลิเมอร์ของมัน โดยกลไกในการเชื่อมคือไฮโดรคาร์บอนจะเชื่อมกันเองโดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ยูรีเทนและอะตอมคลอรีน สารยึดเกาะประกอบด้วยหมู่ -NCO อิสระที่เหมาะสมสำหรับเชื่อมพอลิเอธิลีน บนพื้นผิวที่มีหมู่ไฮดรอกซิล โดยเฉพาะอย่างยิ่งใช้เปลวไฟหรือการปล่อยประจุไฟฟ้า (Corona discharge) ในการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อให้พันธะกันได้สารยึดเกาะพอลิยูรีเทนยึดกับพื้นผิวโดยการเกิดแรงทางเคมีและทางกายภาพระหว่างวัสดุ กับพื้นผิวเมื่อประกอบด้วยอะตอมไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งหมู่ไอโซไซยาเนตของสารยึดเกาะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้พันธะทางกายภาพเป็นผลจากการดึงดูด ของหมู่ยูรีเทน ข้อดีของสารยึดเกาะพอลิยูรีเทน คือ สามารถสัมผัสกับไอน้ำได้

vi ผนังเทียม

ผนังเทียมประกอบไปด้วยชั้นนอกสุดที่ต้องมีความนุ่มทำจากเส้นใยมาจากพอลิเมอร์สังเคราะห์ผนังเทียมที่ดีที่สุดได้จากการใช้พอลิยูรีเทนเป็นชั้นนอกสุด เนื่องจากมีความยืดหยุ่น และมีความแข็งแรงสูง ทนการขูดถูได้ดี ทนอุณหภูมิต่ำและสูงได้ ทนตัวทำละลายและการขีดข่วนได้โดยสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่คือ

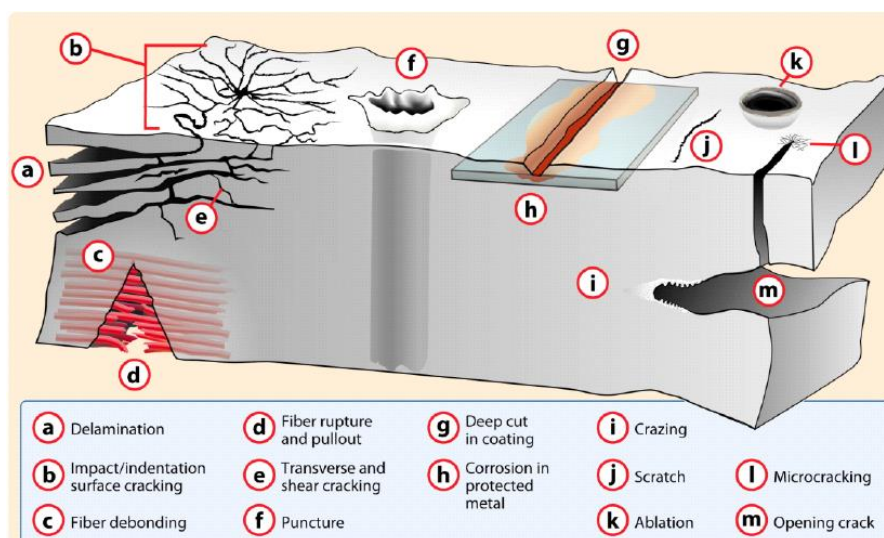
- Non-hygienic โดยชั้นนอกจะเป็นโฟมแข็งหรือโฟมที่เป็นเซลล์ปิด
- Sporomeric เป็นโครงสร้างที่มีรูขนาดเล็กๆ ซึ่งรูจะเปิดและเป็นช่องยอมให้อากาศและไอน้ำผ่านได้

เทคนิคที่ใช้ผลิตผนังเทียม คือ เคลือบโดยตรง (Direct coating) เคลือบทางอ้อม (Indirect coating) วิธีการจุ่ม (Impregnation) และการจับตัว (Coagulation) การพ่น (Sputtering) การเผาผนัง (Sintering) โครงสร้างของผนังเทียมมีทั้งแข็ง (Solid) เซลลูลาร์ (Cellular) เซลล์เปิด (Open-cell) เซลล์ปิด (Closed-cell) ปัจจุบันนี้ต้องการผนังเทียมที่สวยงามและมีสมบัติที่หลากหลายมากขึ้น ซึ่งต้องมีการปรับปรุงตั้งแต่กระบวนการผลิตด้วยรูปแบบที่สวยงามนั้นความแวววาว สี ความรู้สึกจากการสัมผัส การสวมใส่ รอยพับ กลิ่น นอกจากนี้สมบัติอื่นๆ เช่น ความต้านทานต่อการดึง การทนการขูดถู การทนการโค้งงอ ทนแรงแยกออกเป็นชั้น ทนน้ำ ทนการไฮโดรไลซิส ทนแสง ไม่ยอมให้ก๊าซและไอน้ำผ่านได้ก็เป็นสิ่งที่จำเป็นอย่างมากในการผลิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามความต้องการของผู้บริโภค

2.2 วัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ (Self- healing materials)

วัสดุซ่อมแซมตัวเองได้ (Self- healing materials) จัดเป็นวัสดุฉลาด (Smart material) ชนิดหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจจากนักวิจัยเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยมีแนวคิดหรือจำลองกลไกการซ่อมแซมตัวเองมาจากสิ่งมีชีวิต เช่น กลไกการซ่อมแซมบาดแผลของสัตว์หลังจากได้รับบาดเจ็บ เป็นต้น โดยทั่วไปคำจำกัดความของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ คือ วัสดุที่เมื่อได้รับรอยขีดข่วนหรือเกิดความเสียหายขึ้นจะมีการซ่อมแซมตัวเองได้โดยอัตโนมัติ โดยไม่สูญเสียสมบัติทางกายภาพไป โดยความเสียหายที่เกิดขึ้นบนวัสดุเกิดขึ้นเนื่องจากความล้า สภาพแวดล้อม และการขยายของรอยแตกสามารถนำไปสู่การเสียหายของวัสดุในที่สุด ส่งผลให้ไปลดระยะเวลาการใช้งานของวัสดุนั้น ๆ ลง (Mutsaers และคณะ, 1997)

ความเสียหายที่เกิดขึ้นในวัสดุประกอบไปด้วยความเสียหายจาก การหลุดลอก การกระแทก/รอยแตกที่พื้นผิว การฉีกขาดกันของเส้นใย การแตกตามแนวนอนที่เกิดจากการดึง รอยเจาะ รอยตัดของ การเคลือบ การกัดกร่อนในการช่วยป้องกันโลหะ รอยแตก รอยขีดข่วนและการเปิดออกของ รอยแตก อันเกิดมาจากการกระทำหรือมาจากปัจจัยที่แตกต่างกัน ไม่ว่าจะเกิดจากสสารหรือจาก สภาพแวดล้อม เช่น ออกซิเจน สารออกซิไดซ์ น้ำ สารละลาย ความร้อน และแสง จากหน่วยของ สิ่งมีชีวิต เช่น ฟังไจ แบคทีเรีย แมลง สัตว์และอื่นๆ (Allen และ Edge, 1992) และจากการกระทำ เช่น การกระแทก ความล้า แตกหักหรือเจาะ (Baker และคณะ, 1985; Blaiszik และคณะ, 2010) ดังแสดงในรูปที่ 2.9

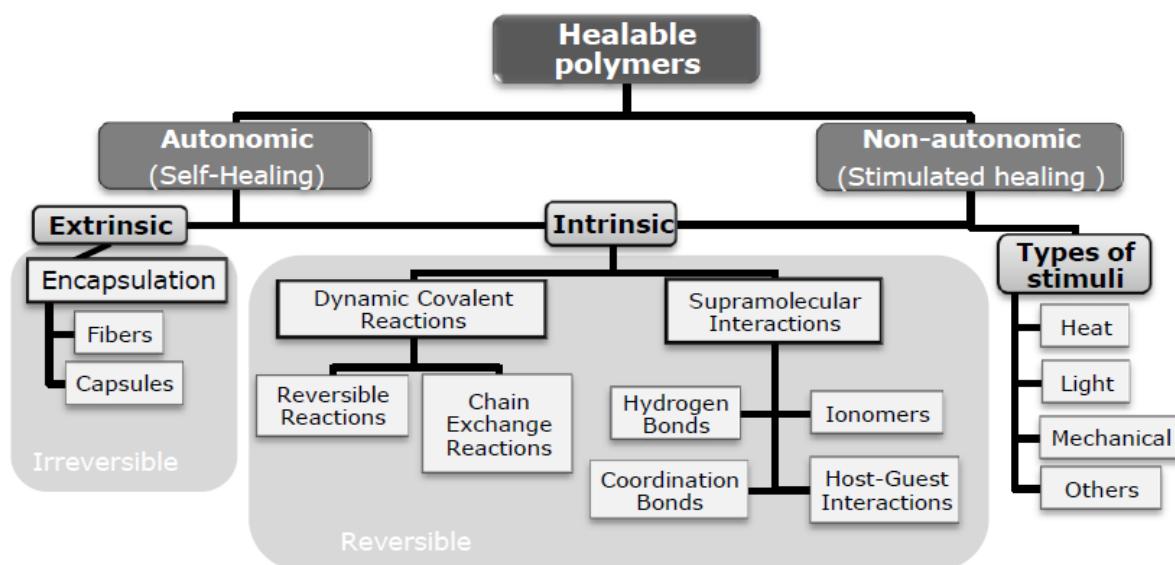


รูปที่ 2.9 รูปแบบของความเสียหายที่เกิดขึ้นในพอลิเมอร์และพอลิเมอร์คอมโพสิต

(Blaiszik และคณะ, 2010)

2.3 การจำแนกประเภทของกลไกการซ่อมแซมในพอลิเมอร์

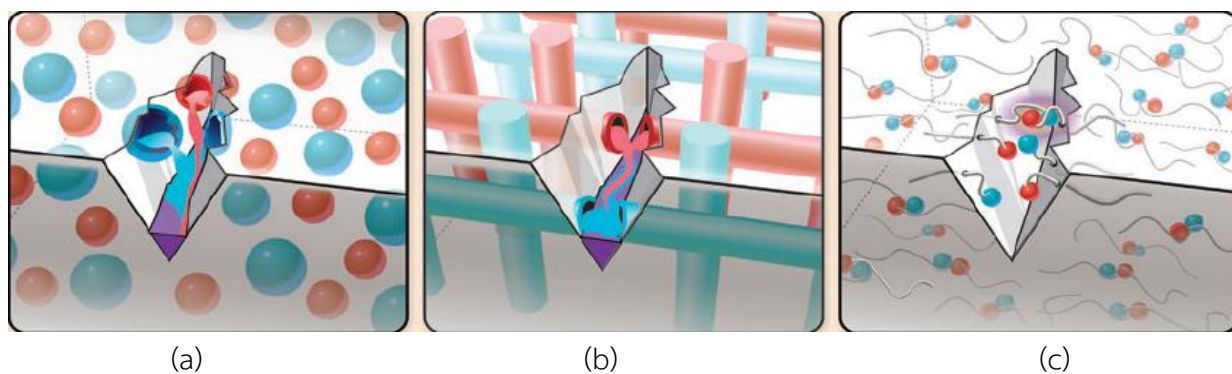
กลไกในการซ่อมแซมตัวเองแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลักๆ ด้วยกันคือ 1. การซ่อมแซมภายใน (Intrinsic) โดยกลไกการซ่อมแซมตัวเองโดยการผันกลับทางเคมีและอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล (Yuan และคณะ, 2008; Williams และคณะ, 2008; Ghosh, 2009; Syrett และคณะ, 2010; Billiet และคณะ, 2013; Michael และคณะ, 2015) และ 2. การซ่อมแซมภายนอก (Extrinsic) เป็นปฏิกิริยาการห่อหุ้มสารช่วยในการซ่อมแซมและตัวแคตตาลิตบรรจุอยู่ภายในของแคปซูล (Kardar, 2015) แสดงดังรูปที่ 2.10 โดยมีปัจจัยที่ช่วยกระตุ้นหรือช่วยในกลไกการซ่อมแซมตัวเอง เช่น ความร้อน แสงปัจจัยทางกลต่างๆ



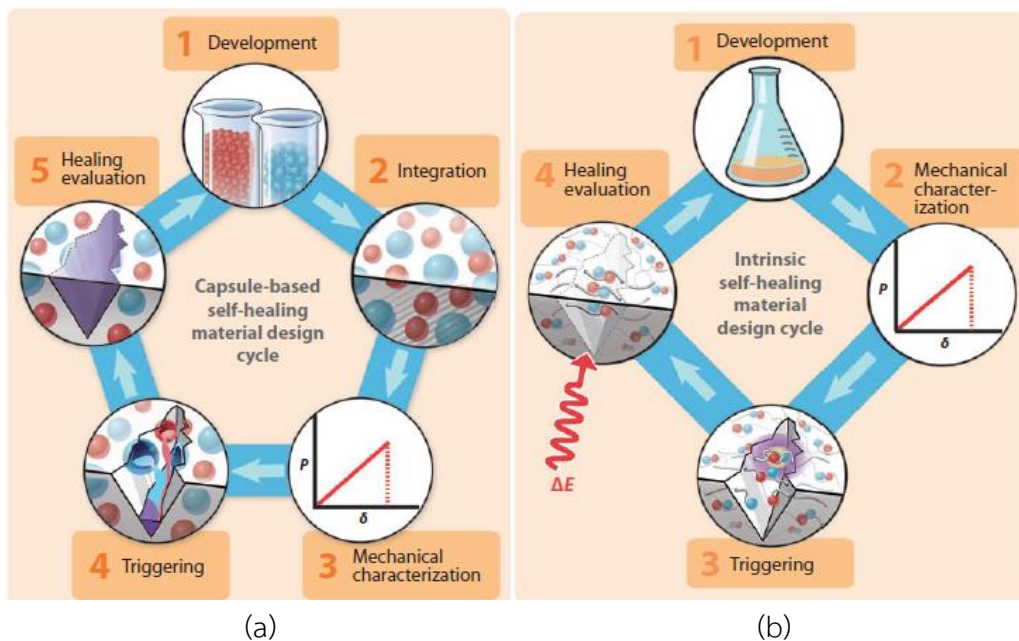
รูปที่ 2.10 ประเภทพอลิเมอร์ทั่วไปที่มีการซ่อมแซมตัวเอง (Ghosh, 2009)

ชนิดของวัสดุซ่อมแซมตัวเอง แบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ วัสดุซ่อมแซมตัวเองภายนอก โดยการซ่อมแซมตัวเองภายนอกจะใช้การซ่อมแซมโดยบรรจุสารซ่อมแซมตัวเองและตัวเร่งปฏิกิริยาไปในตัวห่อหุ้มซึ่งจะกระจายตัวอยู่ในเมทริกซ์พอลิเมอร์โดยมี 2 ลักษณะ คือ แบบที่เป็นแคปซูลดังแสดงในรูปที่ 2.11 (a) และแบบที่เป็นเส้นใย ดังแสดงในรูปที่ 2.11 (b) ลักษณะการซ่อมแซมตัวเองแบบภายนอกเมื่อวัสดุเกิดความเสียหายที่เป็นรอยแตกหรือรอยขีดข่วนขึ้น จะทำให้สารซ่อมแซมที่อยู่ภายในแคปซูลที่กระจายอยู่ในพอลิเมอร์ไหลออกมาทำปฏิกิริยากับสารเร่งปฏิกิริยาเกิดการสังเคราะห์

เป็นพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห (Crosslinked polymer) เชื่อมต่อรอยแตกรันอีกครั้ง ข้อดีของวิธีนี้ คือ เมื่อสารซ่อมแซมตัวเองหมดลงจะไม่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้อีก โดยวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้แบบแคปซูล สามารถแบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอน คือ (1) การพัฒนาของเทคนิคการห่อหุ้ม / การแยก (2) การรวมเข้าด้วยกันของแคปซูลกับวัสดุ (3) ลักษณะของสมบัติเชิงกล (4) การตรวจสอบความเสียหายที่เกิดขึ้นและปล่อยสารช่วยในการซ่อมแซมและ (5) การประเมินผลการซ่อมแซม ดังรูปที่ 2.12 (a) และอีกชนิด คือ วัสดุที่มีการซ่อมแซมภายใน วิธีการนี้ไม่ได้เติมสารช่วยในการซ่อมแซมตัวเอง แต่จะใช้กระบวนการผันกลับทางเคมีจะช่วยในการซ่อมแซม วัสดุประเภทนี้จะใช้การเคลื่อนที่และการพันกันของสายโซ่พอลิเมอร์ กระบวนการผันกลับของพอลิเมอร์ การหลอมของเฟสของเทอร์โมพลาสติก พันธะไฮโดรเจน หรือปฏิกิริยาไอออนิกเพื่อเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากปฏิกิริยาเหล่านี้มีการผันกลับได้ จึงทำให้สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ซ้ำๆ โดยวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองภายใน สามารถแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอนคือ (1) การพัฒนาเมทริกซ์ของวัสดุ (2) ลักษณะเชิงกลของวัสดุ (3) กระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา (4) การประเมินผลการซ่อมแซม โดยปกติจะมีการใช้พลังงานภายนอกมากระตุ้น การออกแบบวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองภายในมีความซับซ้อนน้อยกว่าการซ่อมแซมภายนอก ดังรูปที่ 2.12 (b)



รูปที่ 2.11 แผนภาพแสดงแนวคิดในการซ่อมแซมตัวเองภายนอก โดยใช้แคปซูล (a) เส้นใย (b) และการซ่อมแซมภายในแบบการผันกลับทางเคมี (c) (Blaiszik และคณะ, 2010)



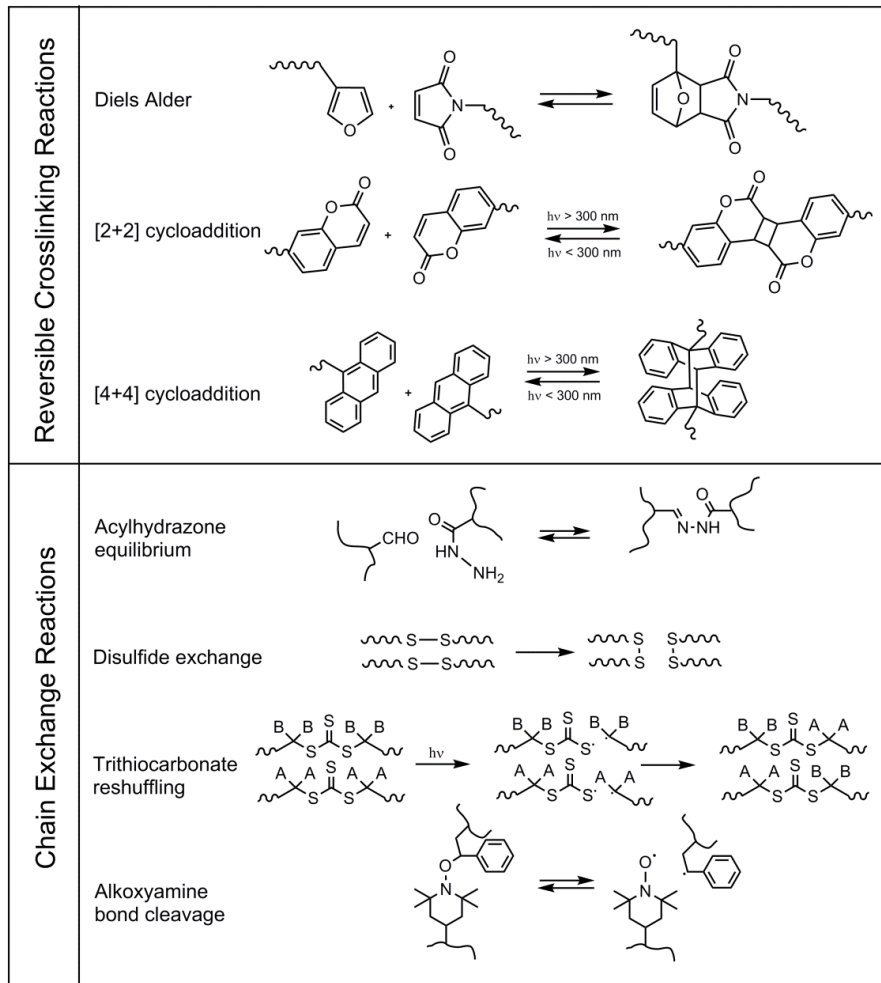
รูปที่ 2.12 แสดงรูปแบบวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้แบบแคปซูล (a) และรูปแบบวัฏจักรของวัสดุที่สามารถซ่อมแซมตัวเองภายใน (b) (Blaiszik และคณะ, 2010)

2.4 ปฏิกริยาการซ่อมแซมแบบภายใน

ปฏิกริยาโควาเลนต์แบบไดนามิก (Hernández และคณะ, 2016)

ปฏิกริยาประเภทนี้เกี่ยวข้องกับการผันกลับของปฏิกริยาของการแตกตัวและการก่อตัวของพันธะโควาเลนต์แบบไดนามิก ของโครงสร้างพอลิเมอร์ทำให้สายโซ่เกิดการเคลื่อนไหวและเกิดความเชื่อมขวางของสายโซ่ ซึ่งสิ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการซ่อมแซมที่เกิดขึ้น ซึ่งได้รับความสนใจมากขึ้น เนื่องจากเกิดการเคลื่อนไหวของสายโซ่เกิดขึ้นได้ง่าย ในโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่แตกต่างกัน โดยจะมี 2 กลุ่มหลักที่ถูกนำมาใช้ในด้านของพอลิเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ คือ ปฏิกริยาการผันกลับของการเชื่อมขวาง และปฏิกริยาแลกเปลี่ยนสายโซ่ สามารถดูได้จากรูปที่ 2.13

a. ปฏิกริยาการผันกลับของการเชื่อมขวางในพอลิเมอร์ (Reversible) โดยเชื่อมขวางผ่านปฏิกริยาการผันกลับของพันธะโควาเลนต์ นำไปสู่การซ่อมแซมของวัสดุพอลิเมอร์ ส่วนใหญ่วัสดุเหล่านี้ไม่ได้แสดงสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง แต่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ก็ต่อเมื่อได้รับการกระตุ้นจากภายนอก เช่น ความร้อนหรือแสง



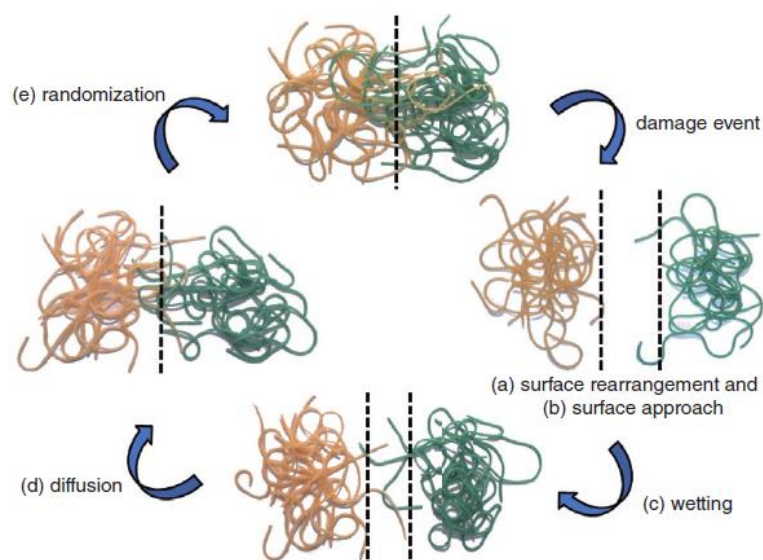
รูปที่ 2.13 ความแตกต่างทางเคมีที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาโควาเลนต์แบบไดนามิก

(Rekondo และคณะ, 2013)

b. ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนสายโซ่ โดยการเชื่อมขวางเบื้องต้นของมอนอเมอร์ที่สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนสายโซ่ ที่เกิดจากการแตกแบบไดนามิก / การสร้างความสมดุลที่เกิดขึ้นในกลุ่มฟังก์ชันบางชนิดที่เกิดขึ้นผ่านกลไกการเชื่อมโยงด้วยอนุมูลอิสระจำนวนมาก เช่น ความสมดุลอะคิลไฮไดรโซน ไฮลอคเซน และการแลกเปลี่ยนไดซัลไฟด์ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรไฮโอคาร์บอนเนต หรือการแตกของพันธะแอลคอกซีเอมีน ลักษณะดังกล่าวถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ (Yoon และคณะ, 2012; Yang และ Urban, 2013; Fenoli และ Bowman, 2014; Yuan และคณะ, 2014)

2.5 กลไกการซ่อมแซมตัวเอง (Self-healing mechanisms)

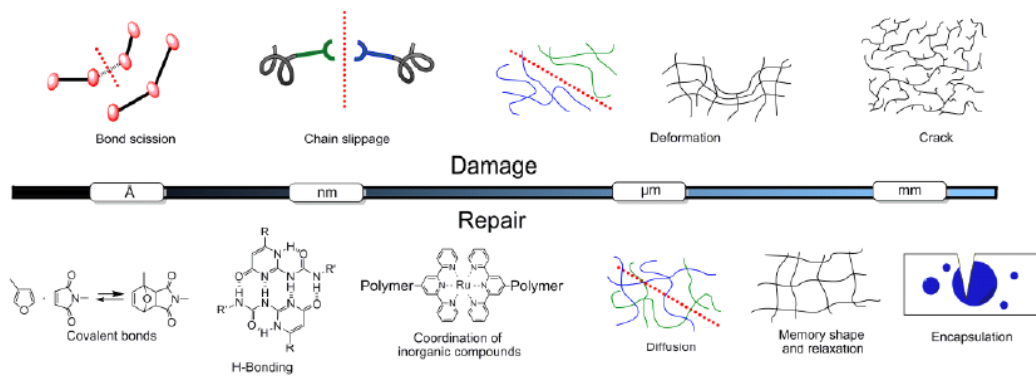
รูปที่ 2.14 แสดงกลไกการซ่อมแซมผ่านทาง การแพร่ระดับโมเลกุล ได้เสนอทฤษฎีสมบัติทางกายภาพและสภาวะการไหลต่อกระบวนการซ่อมแซมตัวเองของพอลิเมอร์ โดยมีรูปแบบ 5 ขั้นตอนด้วยกันคือ: จัดเรียงตัวใหม่บนพื้นผิว การเข้าใกล้กันของพื้นผิว การเปียกผิว แพร่กระจายและการสุม (Wool และคณะ, 1981; Kim และคณะ, 1983)



รูปที่ 2.14 กลไกการซ่อมแซมผ่านทาง การแพร่ระดับโมเลกุล (Wool และ Connor, 1981)

เมื่อเกิดรอยแตกของพอลิเมอร์จะเกิดอนุภาคนิวเคลียสของปลายสายโซ่ทั้งสอง ซึ่งที่ปลายสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งสองจะว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (1) สายโซ่ของพอลิเมอร์ที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาจะทำปฏิกิริยากับฝั่งตรงข้ามของรอยแตกก่อให้เกิดการเข้าใกล้กันของรอยแตก (2) นำไปสู่เป็นกระบวนการเปียกผิวซึ่งสายโซ่จะเกิดการเชื่อมพันกัน (3) จะเกิดการกระจายของสายโซ่พอลิเมอร์ (4) และในที่สุดที่สุดจะเกิดการซ่อมแซมแบบสุมเกิดขึ้น (5) จะกล่าวได้ว่าทั้งสองขั้นตอนสุดท้ายขึ้นอยู่กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของการเชื่อมโยงสายโซ่พอลิเมอร์ ดังนั้น ในกรณีของเทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์จะเกิดกระบวนการซ่อมแซมได้ดีเมื่อ $T_{healing} > T_g$ และจะเกิดในส่วนของอสัณฐาน (Amorphous) ในกรณีของพอลิเมอร์ที่มีสถานะแข็งคล้ายแก้วและมีความเสถียรต่อความร้อน การเคลื่อนไหวหรือกลไกการซ่อมแซมจะเกิดเฉพาะหมู่ปลายสายโซ่ที่เกิดความเสียหายมีการเคลื่อนไหวของปลายสายโซ่อย่างอิสระ (Yamaguchi และคณะ, 2007; Ho, 1996; Yang และ Urban, 2011)

ในกระบวนการซ่อมแซมตัวเองนั้น จะมีลักษณะความเสียหายที่เกิดขึ้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่ต้องคำนึงถึง เช่น ผลจากธรรมชาติ ความลึกหรือลักษณะความเสียหายที่แตกต่างกันที่เกิดขึ้น โดยความสัมพันธ์ระหว่างระดับความเสียหายกับกลไกการซ่อมแซมดังแสดงในรูปที่ 2.15 สำหรับการซ่อมแซมตัวเอง ความสามารถซ่อมแซมตัวเองจากความเสียหายที่เกิดขึ้นกับความแตกต่างกันทางกายภาพและ /หรือกระบวนการการเสื่อมสภาพของสารเคมีขึ้นอยู่กับขนาดของความเสียหายจากตั้งแต่ระดับช่วงangstromถึงนาโน ไมโคร และมิลลิเมตร ดังนั้นนักวิจัยได้มีการพัฒนากลยุทธ์การซ่อมแซมที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับความสามารถในการทำปฏิกิริยาที่จะดำเนินการซ่อมแซมในระดับที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.15 ความเสียหายและกลไกการซ่อมแซมในแง่ของขนาดความยาว (Urban, 2011)

ความเสียหายในระดับangstrom สามารถกระตุ้นให้เกิดการแตกของพันธะโควาเลนต์ของสายโซ่พอลิเมอร์จนเกิดความเสียหายลามไปจนถึงระดับสเกลสูงสุด โดยทั่วไปวิธีการซ่อมแซมจะเน้นการทำหน้าที่ของปฏิกิริยาในระดับหนึ่งที่เหมาะสมและใช้ประโยชน์จากความสามารถในการกระจายตัวในระดับโมเลกุลหรือผลของการจัดจํารูปร่างเดิมทำให้เกิดการซ่อมแซมในระดับที่สูงขึ้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.6.1 การสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

Król และคณะ (2018) ได้ทำการศึกษาฟิล์มพอลิยูรีเทน ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น 4,4'-เมทิลีนบิส (ไซโครเฮกซิลไอโซไซยาเนต) (4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate)) พอลิคาร์โพรแลคโตนไกลคอล (Poly(ϵ -caprolactone) glycol) หรือ พอลิโออกซีเตตระเมทิลีนไกลคอล (Poly(oxytetramethylene) glycol) และ 1,4 บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) โดยศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนโดยศึกษา FTIR, NMR และ GPC และมีการประเมินสมบัติพื้นผิวทางความร้อนและสมบัติเชิงกล ส่วนในผลของการศึกษาทางชีววิทยาด้วยแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนซึ่งเป็นวัสดุชีวภาพที่มีศักยภาพสำหรับการใช้งานทางการแพทย์ และศึกษาความเป็นพิษต่อเซลล์ของมนุษย์

Elabd และคณะ (2000) ศึกษาการแพร่ของอะซิโตนไนโตร ในรูปของไอโซเมอร์ของอะลิฟาติกพอลิยูรีเทน โดยใช้ 4,4'-ไดไซโคลเฮกซิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต (4,4'-Dicyclohexylmethane diisocyanate) 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol) พอลิเตตระเมทิลีนออกไซด์ (Poly(tetramethylene oxide)) โดยส่วนแข็งคงที่ที่ 29.9 wt% โดยวัดประสิทธิภาพการกระจายตัวโดยทดสอบ FTIR-ATR เมื่อลด % ส่วนของ *ทราน-ทราน* จะทำให้ส่วนของส่วนแข็งเพิ่มขึ้น และวัดสเปกตรัมสำหรับพอลิยูรีเทนพบว่ามีสัดส่วนของหมู่ Hydrogen-bound C=O (carbonyl) สูงขึ้นที่ % *ทรานส์* ที่สูงขึ้น สอดคล้องกับค่า Tg ของส่วนแข็งที่สูงขึ้น ในระหว่างการทดสอบการแพร่ของอะซิโตนไนโตร เกิดการเปลี่ยนจากพันธะไฮโดรเจน ไปเป็นกลุ่มคาร์บอนิลอิสระในส่วนของส่วนแข็งที่เกิดขึ้น และปรากฏพีคของพันธะไฮโดรเจน C≡N และ NH

Kim และคณะ (2017) ศึกษาสมบัติการไหลและสมบัติการยึดติดของโครงสร้างรถยนต์รวมถึงสารที่ทำให้พอลิยูรีเทนเหนียวลง ได้ทดลองโดยการปรับอัตราส่วนของพอลิเตตระไฮโดรฟูราน (Polytetrahydrofuran) และเฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate) สำหรับใช้ในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิยูรีเทนพรีพอลิเมอร์ โดยทดสอบพฤติกรรมของไหลแบบทิโชทรอปิก ลักษณะการเชื่อมโยง ทดสอบความแข็งแรงของกาว โดยทดสอบการต้านทานต่อแรงเฉือน การทดสอบการลอกแบบตัวที่

Das และคณะ (2015) ศึกษาในชุดของพอลิยูรีเทน (MBPUs) ความสมดุลของปริมาณสารสัมพันธ์ อัตราส่วน ไอโซไซยาเนต (NCO) : หมู่ไฮดรอกซิล (OH) ได้แก่ 1:1, 1.2:1 and 1.4:1 สังเคราะห์โดยการใช้ไขมันละหู่ และไปโอเบส ไอโซไซยาเนต บางส่วน โดยวิเคราะห์สมบัติทางเคมี จลนพลศาสตร์ ความเสถียรต่อความร้อน ลักษณะสัญญาณ สมบัติเชิงกลของ MBPUs ผลของ FTIR ยืนยันการเพิ่มขึ้นของพันธะไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มส่วนของอัตราส่วนโมล NCO/OH กลไกการย่อยสลายของฟิล์ม MBPU เกิดขึ้น 3 ขั้นตอน จากการทดสอบการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA จาก

การศึกษาของ DSC พบว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะแก้ว (T_g) เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโมลของ NCO / OH และจากสมการของ Flory Rehner ใช้สำหรับกำหนดน้ำหนักโมเลกุลระหว่างการเชื่อมโยง และระดับของการเชื่อมโยง จากการวิเคราะห์เชิงกลไกพบว่าอัตราส่วนโมลของ NCO / OH มีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติแรงดึงและมอดูลัส

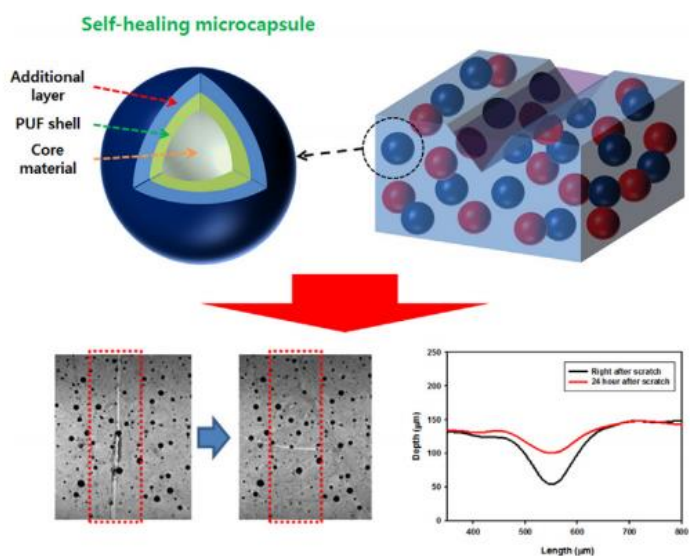
Hood และคณะ (2010) ศึกษาพอลิยูรีเทน (SPUs) โดยมีการออกแบบโดยการควบคุมอัตราส่วนของส่วนอ่อนและส่วนแข็ง การจำกัดผลของบล็อก SPU ถูกแยกเฟสของส่วนของ SPU มีส่วนแข็งที่ถูกควบคุมด้วยความเป็นผลึก ความเข้มข้นของส่วนแข็งมีมากกว่า 50% โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา และสมบัติเชิงกลที่เกี่ยวข้องกับการควบคุม ของส่วนอ่อน (SS) พบว่าอุณหภูมิการตกผลึกและเปอร์เซ็นต์การตกผลึกแบบปกติลดลงเมื่อส่วนแข็งเพิ่มขึ้น PEG ในส่วนของส่วนอ่อนส่วนใหญ่จะมีการสร้างลักษณะอสัณฐานที่อุณหภูมิที่สภาวะแวดล้อม การหลอมที่อุณหภูมิสูงถูกจำกัดที่ส่วนอ่อนเพราะว่าส่วนแข็งมีเวลาในการตกผลึกมากขึ้น

Xiao และคณะ (2017) ได้ศึกษาพฤติกรรมของรอยขีดข่วนของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ โดยมีการศึกษาระบบของพอลิยูรีเทน 4 ชั้นตอน โดยใช้ส่วนแข็งตัวเดียวกันคือ 4,4'-เมทิลีนไดฟีนิลไดไอโซไซยาเนต (4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate) (MDI) 1,4 บิวเทนไดออล (BDO) แต่แปรชนิดของส่วนอ่อนของพอลิออล 4 ชนิด คือพอลิเตตระเมทิลีนอีเทอร์ไกลคอล (Polytetramethylene ether glycol) (PT) พอลิคาร์โพรแลคโตน (Polycaprolactone) (PC) เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) และ พรอพิลีนออกไซด์ เบสพอลิอีเทอร์พอลิออล (Propylene oxide based polyether polyol) (PET) และอะดิปิกแอนไฮไดรด์เบสพอลิเอสเทอร์พอลิออล (Adipic anhydride based polyester polyol) (PES) ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเฟสของลักษณะอสัณฐานในการทดลองนี้

2.6.2 พอลิยูรีเทนซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านกลไกการเติมสารซ่อมแซมตัวเอง (Encapsulation)

Chung และคณะ (2017) ได้ศึกษาพัฒนาการทำแผงหน้าปัดรถยนต์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ โดยการใช้การซ่อมแซมแบบไมโครแคปซูลที่มีสารช่วยในการซ่อมแซมให้มีสมบัติความเสถียรทางความร้อนและสมบัติเชิงกลดีขึ้น โดยถูกเตรียมผสมในพอลิยูรีเทน (PU) โดยในไมโครแคปซูลจะมีส่วนผสมที่ต่างกันของ พอลิยูเรียพอร์มัลดีไฮด์ และที่เติมพอลิยูเรียพอร์มัลดีไฮด์ผสมกับพอลิไดเมทิลไซลอกเซน และใช้ Pt เป็นตัวคะตะลิสต์ โดยการสังเคราะห์ที่ใช้การสังเคราะห์แบบอิมัลชัน อย่างไรก็ตามผลของไมโครแคปซูลทำให้ผลของสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงความร้อนต่ำลง มากกว่า 40% ของไมโครแคปซูลมีความเสียหายเกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการล้างแล้วทำให้แห้ง และแคปซูลเริ่มต้นเสื่อมสลายที่อุณหภูมิ 200 °C สมบัติของไมโครแคปซูลนี้มีการปรับปรุงอย่างมากโดยการลดขนาดของแคปซูลและเพิ่มชั้นยูเรีย - พอร์มัลดีไฮด์ (UF) ลงในชั้นแคปซูลของพอลิยูรีเทน อดีตสามารถทำได้โดยการปรับความเร็วในการกวนในระหว่างการทำปฏิกิริยาและเพิ่มส่วนประกอบของยูเรียมากขึ้นในตอน

หลัง ภายใต้สภาวะการสังเคราะห์นี้ เกิดความเสียหายของแคปซูลประมาณ 10% ระหว่างกระบวนการล้างและทำให้แห้ง และอุณหภูมิการเชื่อมเพิ่มขึ้นที่ 250 °C โดยพอลิยูเทนที่มีการเติมสารช่วยในการซ่อมแซมที่ปรับปรุงให้เหมาะสมแล้ว เมื่อเกิดรอยแตกจะมีการซ่อมแซมผ่านพันธะทางเคมีหรือปฏิกิริยาทางกายภาพ



รูปที่ 2.16 ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองตัวเองของเมทริกซ์ PU หลังจากฝังไมโครแคปซูล

Chung และคณะ (2017)

Kardar (2015) ได้ศึกษาไมโครแคปซูลที่มีไอโซโฟโรนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate, IPDI) เป็นสารช่วยในการซ่อมแซม สำหรับใช้ในการซ่อมแซมตัวเอง โดยการสังเคราะห์ในพอลิยูรีเทนโดยการสังเคราะห์จะมีการแปรชนิดของพอลิออล โดยพอลิออลที่ใช้ ได้แก่ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butandiol), 1,6 เฮกเซนไดออล (1,6-Hexanediol) และ กลีเซอรอล (Glycerol)

2.6.3 พอลิยูรีเทนซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านกลไกการผันกลับได้ทางพันธะเคมี (Reversible chemistry)

Yuan และคณะ (2014) เพื่อให้พอลิยูรีเทนมีความสามารถในการซ่อมแซมตัวเอง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์แอลคอกซีเอมีนไดออล (Alkoxyamine-based diol) และทำปฏิกิริยากับ tri-functional ของไตรเฮกซะเมทิลลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate, tri-HDI) และ พอลิเอทิลลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) โดยแอลคอกซีเอมีนจะทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวางในพอลิยูรีเทน การแยกและการรวมตัวกันของพันธะ C=ON เมื่อเกิดการผันกลับทางความร้อน ใน

แอลกอฮอล์เอมีนซึ่งช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง ช่วยให้เกิดซ้ำ ๆ และเกิดการเชื่อมโยงใหม่ของสายโซ่พอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิที่กำหนด จึงเกิดการซ่อมแซมรอยแตก

Ling และคณะ (2012) สังเคราะห์พอลิยูรีเทน ซึ่งประกอบด้วยไอโซโฟรอนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate) เป็นตัวไดไอโซไซยาเนตพอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol) เป็นพอลิออลและ 5,7-บิส-(2-ไฮดรอกซีเอทอกซี)-4-เมทิลคิมาริน (5,7-bis-(2-hydroxyethoxy)-4-methylcoumarin) เป็นตัวขยายสายโซ่โดยในการซ่อมแซมจะใช้การผันกลับทางเคมีในส่วนของคิมารินโดยอาศัยแสงในการซ่อมแซม

2.6.4 พอลิยูรีเทนซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านกลไกการผันกลับได้ของพันธะไดซัลไฟด์ (Disulfide bond)

Xu และ Chane (2016) เตรียมพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น คือ พอลิเตตระ-เมทิลลีนอีเทอร์ไกลคอล และเฮกซะเมทิลลีนไดไอโซไซยาเนต และเปรียบเทียบกับตัวขยายสายโซ่คือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ กับ 1,4-บิวทิลลีนไกลคอล โดยศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง

Wan และ Chen (2017) เป็นการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนเพื่อศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเอง โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไอโซโฟรอนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate, IPDI) และพอลิคาโพรแลคโตน poly(ϵ -caprolactone) glycol (PCL) โดยแปรปริมาณ 2-ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ (2-hydroxyethyl disulfide, HEDS) โดยปริมาณ 0.5 phr มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมสูงสุดที่ 90.5% หลังจากให้ความร้อน 65 °C เป็นเวลา 10 min

Grzelak และคณะ (2018) สังเคราะห์พอลิคาร์บอเนตพอลิออล (Polycarbonate polyol) น้ำหนักโมเลกุล 500 g/mol และเฮกซะเมทิลลีน ไดไอโซไซยาเนตหรือไอโซโฟรอน ไดไอโซไซยาเนตสังเคราะห์โดยไม่เติมตัวขยายสายโซ่กับออลิฟาติกไดออลที่มีอะตอมของคาร์บอน 2-5 อะตอม หรือกับไดเอทิลลีนไกลคอล โดยเคลือบบนแผ่นเซลลูโลสไตรอซิเตด โดยซ่อมแซมที่อุณหภูมิห้องและ 60 °C การเคลือบที่ออกแบบมาอย่างเหมาะสมได้รับการซ่อมแซม 100% ภายใน 10 min ที่ 60 °C และที่อุณหภูมิห้องมีการซ่อมแซมบางส่วน

Kuhl และคณะ (2018) ได้ศึกษาการผันกลับของพันธะโควาเลนต์ของพอลิยูรีเทนในการให้พอลิเมอร์สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ใหม่ สังเคราะห์โดยใช้บิวทิวทิน เมทาไคเลท (butyl methacrylate) และ 2 ไอโซไซยาเนต เอทิลเมทาไคเลท (2-isocyanato ethyl methacrylate) เป็นไดไอโซไซยาเนต โดยมี (3-(ไตรฟลูออโรเมทิล) ฟีนิล (3-(Trifluoromethyl)phenol) และ

ฟลูออโรเคมี (4-ไฮดรอกซี-3-ไตรฟลูออโรเมทิล) เบนโซอิกเอซิด (4-(Hydroxymethyl)-3-(trifluoromethyl)phenol) เป็นตัวขยายสายโซ่

Liu และคณะ (2018) ศึกษาสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ 4,4-ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานาต และพอลิเอทิลีนไกลคอล กับพอลิเตตระเมทิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol โดยใช้ตัวขยายสายโซ่เป็น 1,4-บิวทิลีนไกลคอล และเติมผง เทลลูไรด์ โดยใช้พันธะไดเทลลูไรด์ ซึ่งเป็นพันธะโควาเลนต์แบบไดนามิกซ์ ที่ช่วยในการซ่อมแซมตัวเอง โดยพอลิยูรีเทนนี้สามารถซ่อมแซมตัวเองใน ความมืดที่อุณหภูมิห้องโดยไม่ต้องอาศัยการแทรกแซงจากธรรมชาติ การศึกษาการแลกเปลี่ยน พันธะพบว่า การแลกเปลี่ยนแบบย้อนกลับของพันธะไดเทลลูไรด์และพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล เป็นสองปัจจัยหลักที่แสดงพฤติกรรมของการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

Gao และคณะ (2017) ได้ศึกษาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโอลิโกเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ด้วยแสงยูวี โดยสังเคราะห์จาก แฮกซะเมทิลีน ไดไอโซไซยานาต (hexamethylene diisocyanate) และพอลิคาร์บอเนตไดออล (polycarbonate diols) ที่น้ำหนักโมเลกุล 2000, 1000 และ 800 g/mol โดยใช้ 2-ยูริอิด-4[1H] ไพริมิดอน (2-ureido-4[1H]-pyrimidone) ใช้พันธะไฮโดรเจนในการซ่อมแซมตัวเอง การซ่อมแซมจะดีขึ้นเมื่อใช้ ไตรเอทอกซิลเลท ไตรเมทิลอลโพรเพน ไตรอครีเลท (triethoxylated trimethylolpropane triacrylate) โดยใช้ผลิดมาเป็นสารเคลือบ

บทที่ 3

วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุและเครื่องมือที่ใช้ในการทำการทดลอง (Materials and Tools)

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมี

3.1.1.1 วัตถุดิบในการสังเคราะห์ยางไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated natural rubber, HTNR)

1. น้ำยางข้น (Concentrate natural rubber latex, C_5H_8) มวลโมเลกุลเท่ากับ 68.12 g/mol ความเข้มข้นของเนื้อยาง 60 % ผลิตโดยบริษัททวงศ์บัณฑิต จำกัด ประเทศไทย

2. โซเดียมไบคาร์บอเนต (Sodium hydrogen carbonate, $NaHCO_3$) น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 84.007 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ยี่ห้อ LOBA cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย 3.

โซเดียมไทโอซัลเฟต (Sodium thiosulfate, $Na_2S_2O_3$) น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 158.11 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) ยี่ห้อ Univar ประเทศนิวซีแลนด์

4. แมกนีเซียมซัลเฟต (Magnesium sulfate, $MgSO_4$) ความบริสุทธิ์ 62 ถึง 70 % มวลโมเลกุลเท่ากับ 120.37 g/mol เกรดห้องปฏิบัติการ (Laboratory reagent grade) ยี่ห้อ Fluka ประเทศอังกฤษ

5. โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride, $NaCl$) ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5 % มวลโมเลกุลเท่ากับ 55.44 g/mol เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ยี่ห้อ LOBA cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย 6.

เมทานอล (Methanol, CH_3OH) น้ำหนักโมเลกุล 32.04 g/mol ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.8 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

7. เตตระไฮโดรฟิวแรน (Tetrahydrofuran, C_4H_8O) น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 72.11 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) ยี่ห้อ Ajax ประเทศออสเตรเลีย

8. กรดฟอร์มิก (Formic Acid, CH_2O_2) น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 46.03 g/mol เข้มข้น 94 % เกรด ASC reagent ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศอเมริกา

9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide, H_2O_2) น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 34.01 g/mol ความเข้มข้น 50 % เกรดบริสุทธิ์ ยี่ห้อ Fisher ประเทศอเมริกา

10. กรดเพอริออดิก (Periodic acid, H_5IO_6) มวลโมเลกุลเท่ากับ 227.94 g/mol ความบริสุทธิ์เท่ากับ 99.5 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) ยี่ห้อ LOBA cheme ผลิตโดยบริษัท Loba chemie pvt.ltd ประเทศอินเดีย

3.1.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและคอมโพสิตของพอลิยูรีเทน

1. โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate: TDI) ความบริสุทธิ์ 80% technical grade aldrich

2. เฮกซะเมทิลีนไดไอโซไซยาเนต (Hexamethylene diisocyanate, HDI) ความบริสุทธิ์ 98% น้ำหนักโมเลกุล 168.19 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3. 4,4'-เมทิลีนบิสฟีนิลไอโซไซยาเนต (4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate), MDI) ความบริสุทธิ์ 98% น้ำหนักโมเลกุล 250.25 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

4. 4,4'-เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิลไอโซไซยาเนต (4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate), HMDI) ความบริสุทธิ์ 90% น้ำหนักโมเลกุล 262.35 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

5. ไฮโซโฟโรนไดไอโซไซยาเนต (Isophorone diisocyanate, IPDI) ความบริสุทธิ์ 98% น้ำหนักโมเลกุล 222.28 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

6. พอลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) น้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich เกรดสำหรับการสังเคราะห์ ประเทศสหรัฐอเมริกา

7. พอลิเตตระไฮโดรฟูราน (Poly(tetrahydrofuran), PolyTHF) น้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

8. 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO) ความบริสุทธิ์ 99% น้ำหนักโมเลกุล 90.12 g/mol เกรดงานวิเคราะห์ ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

9. ไฮดรอกซีเอทิล ไดซัลไฟด์ (Hydroxyethyl disulfide, HEDS) ความบริสุทธิ์ 99% น้ำหนักโมเลกุล 154.25 g/mol เกรดอุตสาหกรรม (Technical grade) ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

10. ไดบิวทิลทินไดลอเรท (Dibutyltin dilaurate, DBTDL) ความบริสุทธิ์ 95% น้ำหนักโมเลกุล 631.56 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

11. 3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์ (3,3'-Dihydroxydiphenyl disulfide, DPS) ความบริสุทธิ์ 97% น้ำหนักโมเลกุล 250.34 g/mol ยี่ห้อ Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

12. ยางธรรมชาติไฮดรอกซิล (Hydroxyl terminated natural rubber, HTNR) น้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol

13. เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) น้ำหนักโมเลกุล 72.11 g/mol ความบริสุทธิ์ 99 % เกรดวิเคราะห์ (Analytical reagent grade) ยี่ห้อ Ajax ประเทศออสเตรเลีย

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ (Tools)

1. ชุดถังปฏิกรณ์ (Reactor) ชื่อเครื่อง IKA Laboratory reactor รุ่น LR-2.ST Package 2 บริษัท IKA Works (Asia) Sdn Bhd ประเทศอเมริกา เป็นปฏิกรณ์สำหรับห้องปฏิบัติการที่ออกแบบเป็น Module สำหรับงานทดสอบหาค่าที่เหมาะสม (Optimization) และการจำลอง (simulation) ปฏิกริยาเคมีที่หลากหลาย ยังใช้สำหรับงานผสมและทำให้สารเป็นเนื้อเดียวกันในระดับห้องปฏิบัติการ หน้าจอแสดงแนวโน้มค่าแรงบิดเพื่อวัดความหนืดของสารละลาย เหมาะสำหรับการใช้งานแบบสุญญากาศ ใบพัดหมุนได้ไม่จำกัดความเร็ว

2. เตออบสุญญากาศ (Vacuum dryer) ชื่อเครื่อง Vacuum dryer รุ่น AVO-250NS-D ยี่ห้อ ASONE ประเทศเวียดนาม ความจุ 91 l ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 220 °C ช่วงความดัน 0.1 ถึง 10 KPa ควบคุมอุณหภูมิโดยวัดจากอุณหภูมิของสารโดยตรง

3. เครื่องปั่นระเหยสารแบบหมุน (Rotary Evaporators) ชื่อเครื่อง IKA Rotary Evaporators รุ่น RV 10 control V package ประเทศอเมริกา ประกอบด้วยปั๊มสุญญากาศประสิทธิภาพในช่วง 1050 ถึง 1 mbar อุณหภูมิในช่วง 5 ถึง 180 °C ความเร็วรอบในการหมุนอยู่ในช่วง 20 ถึง 280 rpm

4. อัลตราโซนิกแบบหัวจุ่ม (Ultrasonic Homogenizer) ชื่อเครื่อง Omni Ruptor 4000 ประเทศอเมริกา โดยเครื่องมีกำลัง 400 W สามารถปลดปล่อยความถี่ได้ 20 kHz ปรับเปลี่ยนเวลาได้ 1 ถึง 15 min ปริมาตรที่สามารถใช้ได้คือ 0.25 ถึง 1,000 ml

5. เครื่องชั่งน้ำหนัก 4 ตำแหน่ง เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดปริมาณน้ำหนักของวัตถุ ใช้สำหรับชั่งสารเคมีและขึ้นตัวอย่าง ยี่ห้อ RADWAG
6. เตาให้ความร้อน (Hotplate) เป็นเครื่องมือที่ให้ความร้อนแก่ขวดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์รุ่น C-MAG HS7 ยี่ห้อ Ikia
7. ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum dryer) รุ่น AVO-250NS-D ยี่ห้อ ASONE ประเทศเวียดนาม ความจุ 91 l ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 220 °C ช่วงความดัน 0.1 ถึง 10 Kpa ควบคุมอุณหภูมิโดยวัดจากอุณหภูมิของสารโดยตรง
8. ตู้ดูดควัน (Hood) ใช้สำหรับดูดสารเคมีทั้งที่อันตรายและไม่อันตรายไม่ให้ฟุ้งกระจายในห้องแล็บปฏิบัติการ รุ่น PC-120 ยี่ห้อ World Lab
9. ตู้อบลมร้อน (Hot air oven) รุ่น FD 115 ยี่ห้อ BINDER ผลิตจากประเทศเยอรมนี ความจุ 116 l อุณหภูมิสูงสุด 300 °C
10. ขวดสามคอ (Three-necked glass flask equipped) ขนาด 250 ml
11. คอนเดนเซอร์ (Condenser)
12. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar) ยี่ห้อ Pyrex
13. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25 50 และ 100 ml ยี่ห้อ Pyrex
14. กระบอกฉีดยา (Syringe)
15. ช้อนตักสาร (Spoon)
16. กระบอกตวง (Cylinder)

3.2 สังเคราะห์พอลิยูรีเทน

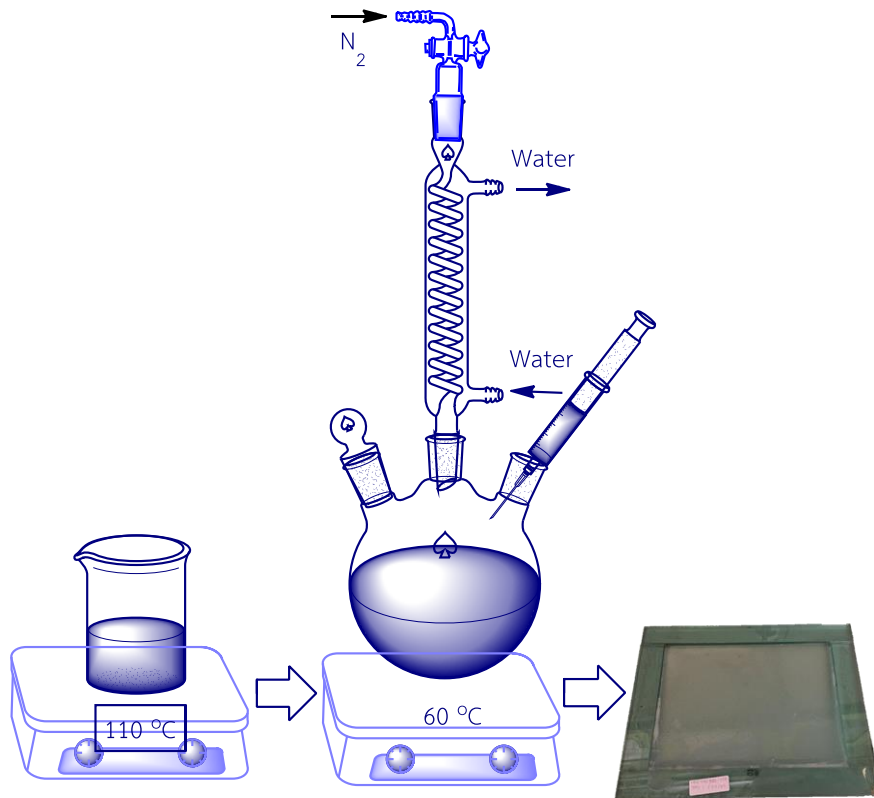
ในการทดลองนี้ จะเริ่มจากการศึกษาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนโดยใช้ HMDI polyTHF และ BDO เป็นสารตั้งต้น โดยเริ่มจากแปรปริมาณของ polyTHF และ BDO ที่อัตราส่วน polyTHF:BDO เป็น 1:0, 1:1, 1:2, 0:1 และ 2:1 เพื่อเลือกปริมาณการเข้าทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม เพื่อให้ได้สมบัติต่างๆที่ดี ที่เหมาะสม ก็ทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS อัตราส่วน BDO: HEDS เป็น 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 ศึกษาการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ 3 ชนิดคือ BDO HEDS และ DPS เพื่อนำไปศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS และ DPS ที่ให้สมบัติเหมาะสม และศึกษาอิทธิพลของพอลิออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR เพื่อคุณสมบัติต่างๆและสมบัติการซ่อมแซมตัวเองที่เหมาะสม

3.2.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

ส่วนที่ 1 การศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่ โดยใช้สารตั้งต้นเป็น HMDI polyTHF และ BDO ศึกษาแปรสัดส่วนของ polyTHF และ BDO โดยใช้ polyTHF: BDO เป็น 1: 0, 1: 1, 1: 2, 0: 1 และ 2: 1 โดยน้ำหนักโมเลกุลของ polyTHF ที่ใช้เท่ากับ 1,000 g/mol และคงอัตราส่วนโดยโมลของ NCO:OH เท่ากับ 1.05:1

การศึกษาปริมาณของสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่ศึกษาสมบัติของฟิล์มพอลิยูรีเทนจะส่งผลต่อสมบัติต่าง ๆ ของพอลิยูรีเทนที่เตรียมขึ้น สามารถบ่งบอกถึงความเหมาะสมต่อการนำไปใช้งาน นอกจากนี้ เป็นการทดลองหาการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยวิธีการทดลองมีดังนี้

1. นำพอลิออลไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 2 h
2. ละลาย PEG ในสารละลาย THF 60 ml เติมลงในขวด 3 คอ ที่ต่อกับเครื่องกวน ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่ 50 °C จัดอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์ดังแสดงในรูปที่ 3.2
3. เติม BDO ซึ่งเป็นตัวขยายสายโซ่ลงในขวดปฏิกิริยา คนต่อเป็นเวลา 5 min
4. เติมไดไอโซไซยาเนต ลงในถังปฏิกรณ์ และตามด้วย DBTDL ปริมาณที่ใช้ของสารเคมีในแต่ละสูตรแสดงดังตารางที่ 3.1, 3.2 และ 3.3
5. เมื่อเติมครบทุกองค์ประกอบดังกล่าวข้างต้น เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 °C ให้เวลาเกิดปฏิกิริยา 3 h จะได้สารละลายพอลิยูรีเทน และให้เทสารละลายพอลิยูรีเทนที่ได้ลงใน Petri dish วางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 h ให้ตัวทำละลายระเหย และนำไปอบต่อที่ 60 °C เป็นเวลา 24 h เก็บตัวอย่างในโถดูดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์



รูปที่ 3.1 แสดงวิธีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน

สูตรการทดลอง

การใช้ไอโซไซยาเนตที่ต่างชนิดกัน และสัดส่วนของพอลิโออลต่อตัวขยายสายโซ่ที่ต่างกัน จะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ในส่วนแข็งและส่วนอ่อนแตกต่างกันออกไป แสดงดังตารางที่ 3.1, 3.2 และ 3.3 การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งและส่วนอ่อนดังสมการที่ 4

$$wt(\%)HS = \frac{nM_{isocyanate} + nM_{chain\ extender}}{(n+1)M_{isocyanate} + nM_{BDO} + nM_{polyol}} \times 100 \quad (4)$$

ตารางที่ 3.1 ศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่

ชื่อสูตร	HMDI	polyTHF	BDO	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
HM _{3.05} T ₁ B ₂	3.05	1	2	54.46	45.54
HM _{2.05} T ₁ B ₁	2.05	1	1	40.83	59.17
HM _{1.05} T ₁ B ₀	1.05	1	0	21.60	78.40
HM _{3.05} T ₂ B ₁	3.05	2	1	31.79	68.21
HM _{1.05} T ₀ B ₁	1.05	0	1	100	0

3.2.2 การศึกษาอิทธิพลของตัวขยายสายโซ่ 3 ชนิดต่อสมบัติของแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทน ต่อสมบัติในการซ่อมแซมตัวเองได้

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.1 จะทำให้ทราบถึงปริมาณของสารตั้งต้น ที่ให้สมบัติของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้นมีความเหมาะสม จากการทดลองพบว่าสมบัติของพอลิยูรีเทนที่ใช้ ไดไอโซไซยาเนต 2.05 g/mol polyTHF ปริมาณ 1 g/mol และตัวขยายสายโซ่ BDO ปริมาณ 1 g/mol มีความเหมาะสมมากที่สุดโดยดูจากค่าความต้านทานต่อแรงดึง จากนั้นในการทดลองนี้จึงสังเคราะห์พอลิยูรีเทนจากสารตั้งต้นในปริมาณดังกล่าวข้างต้น เพื่อนำมาแปรชนิดและปริมาณตัวขยายสายโซ่ จะทำให้หาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองได้ โดยให้สมบัติของพอลิยูรีเทนที่ดีและเหมาะสม ซึ่งกำหนดใช้ปริมาณตัวขยายสายโซ่ที่ดีที่สุด (0.5 เปอร์เซ็นต์) โดยดำเนินการศึกษาดังนี้

ส่วนที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS โดยใช้สารตั้งต้นเป็น HMDI polyTHF และใช้ BDO และ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ ศึกษาแปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS เป็น 1: 0, 0.7: 0.3, 0.5: 0.5, 0.3: 0.7 และ 0: 1 โดยปริมาณของ HMDI และ polyTHF คงที่เท่ากับ 2.05: 1

ส่วนที่ 3 แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS โดยใช้สารตั้งต้นเป็น HMDI polyTHF และใช้ BDO HEDS และ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่ ศึกษาแปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS เป็น 1 g โดยปริมาณของ HMDI และ polyTHF คงที่เท่ากับ 2.05: 1

ส่วนที่ 4 ศึกษาอิทธิพลของชนิดของพอลิออลต่อสมบัติของฟิล์มพอลิยูรีเทน โดยใช้ HMDI โดยแปรส่วนของ PEG THF และ HTNR ซึ่งเป็นส่วนอ่อน และ BDO:DP สัดส่วน 0.5:0.5 เป็นตัวขยายสายโซ่ โดยอัตราส่วน NCO: OH คงที่เท่ากับ 1.05: 1

การแปรชนิดและปริมาณตัวขยายสายโซ่ จะทำให้หาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองได้โดยให้สมบัติของพอลิยูรีเทนที่ดีและเหมาะสม ซึ่งกำหนดใช้ปริมาณตัวขยายสายโซ่ที่ดีที่สุด (0.5 เปอร์เซ็นต์) อ้างอิงจากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.2 โดยมีวิธีการทดลองดังนี้

1. นำพอลิออลไปอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นระยะเวลา 2 h
2. ละลาย polyTHF และ HEDS หรือ DPS ในสารละลาย THF 60 ml เติมลงในขวด 3 คอ ที่ต่อกับเครื่องกวน ภายใต้สภาวะไนโตรเจน ที่ 50 °C จัดอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์
3. เติม BDO ซึ่งเป็นตัวขยายสายโซ่ลงในถังปฏิกรณ์ คนต่อเป็นเวลา 5 min
4. เติมไดไอโซไซยาเนตลงในถังปฏิกรณ์ และตามด้วย DBTDL ปริมาณที่ใช้ของสารเคมีในแต่ละสูตรแสดงดังตารางที่ 3.4, 3.5 และ 3.6
5. เมื่อเติมครบทุกองค์ประกอบดังกล่าวข้างต้น เพิ่มอุณหภูมิเป็น 60 °C ให้เวลาเกิดปฏิกิริยา 3 h จะได้สารละลายพอลิยูรีเทน และให้เทสารละลายพอลิยูรีเทนที่ได้ลงใน Petri dish วางทิ้งไว้ในตู้ดูดควัน 6 h ให้ตัวทำละลายระเหย และนำไปอบที่ 60 °C เป็นเวลา 24 h เก็บตัวอย่างในโถดูดความชื้นก่อนนำไปวิเคราะห์

ตารางที่ 3.2 ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

ชื่อสูตร	HMDI	THF	BDO	HEDS	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
HM _{2.05} T ₁ B ₁	2.05	1	1	0	40.83	59.17
HM _{2.05} T ₁ B _{0.7} HE _{0.3}	2.05	1	0.7	0.3	37.93	62.07
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} HE _{0.5}	2.05	1	0.5	0.5	36.09	63.91
HM _{2.05} T ₁ B _{0.3} HE _{0.7}	2.05	1	0.3	0.7	34.32	65.68
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	2.05	1	0	1	31.78	68.22

ตารางที่ 3.3 แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS

ชื่อสูตร	HMDI	polyTHF	BDO	HEDS	DPS	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
HM _{2.05} T ₁ B ₁	2.05	1	1	-	-	40.83	59.17
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	2.05	1	-	1	-	31.78	68.22
HM _{2.05} T ₁ DP ₁	2.05	1	-	-	1	30.08	69.92

ตารางที่ 3.4 แปรชนิดของพอลิโออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR

ชื่อสูตร	HMDI	polyTHF	PEG	HTNR	BDO	DPS	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	2.05	1	-	-	0.5	0.5	35.05	64.95
HM _{2.05} P ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	2.05	-	1	-	0.5	0.5	35.05	64.95
HM _{2.05} HT ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	2.05	-	-	1	0.5	0.5	35.05	64.95

3.3 เครื่องมือและวิธีการใช้ในการทดสอบ

1. ศึกษาโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิค

a. ศึกษาฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) ยี่ห้อ Perkin Elmer Inc., Massachusetts, USA โดยใช้โหมดการทดสอบ Attenuated total reflectance (ATR) ในช่วงเลขคลื่น 4000 ถึง 400 cm^{-1} ที่ความละเอียด 4 cm^{-1} และจำนวนของการสแกนคือ 32 ครั้งต่อสเปกตรัม ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

b. ศึกษาโครงสร้างของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์รามานสเปกตรัม (Raman Spectra Analysis) ทดลองด้วย เครื่อง Raman Microscope Spectrometer รุ่น RAMAN Force ใช้เลเซอร์ที่ความยาวคลื่น 633 nm ส่วนของโครงสร้างพันธะไดซัลไฟด์ โครงสร้างจะปรากฏเหมือนกับ เครื่อง FTIR แต่ต่างกันที่เครื่องรามานสเปกตรัมสามารถหาค่า $\nu(S-S)$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} ได้ การเตรียมตัวอย่าง ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องรามานไมโครสโคปสเปกโตรมิเตอร์

2. ศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทน

a. ศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) ด้วยเครื่อง Rheometric Scientific DMTA ยี่ห้อ METTLER TOLEDO รุ่น DMA 1 ใช้โหมด Tension โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) โดยรายงานค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus) และลอสมแทนเจนท์ ($\tan \delta$) ตัวอย่างทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ -80 ถึง 100 °C โดยอัตราเร็วในการลดอุณหภูมิ 10 °C ใช้ไนโตรเจนเหลวและหลังจากนั้นให้ความร้อนในการสแกนที่ 5 °C/min ภายใต้ไนโตรเจนแห้ง 100 °C ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องไดนามิกแมคคานิคอลเทอร์มอลอานาลิซิส

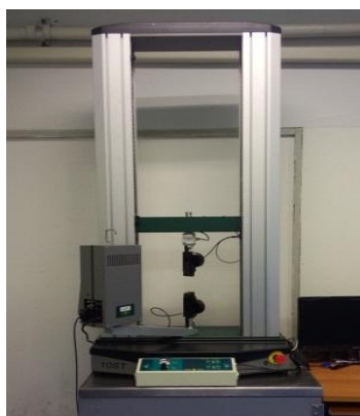
b. ศึกษาวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน (Thermal gravimetric analysis) จาก METTLER TOLEDO รุ่น TGA/DSC 3+ ใช้วิเคราะห์หาปริมาณน้ำหนักที่หายไป เนื่องจากการสลายตัวขององค์ประกอบในสารตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 30 - 600 °C ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยอัตราการไหลของก๊าซ 50 ml/min ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่องวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อน

3. ศึกษาสมบัติเชิงกล

เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Universal Testing Machine) รุ่น 10ST ขนาดและรูปร่างของตัวอย่างทดสอบตามมาตรฐาน D638-02a (ชนิด IV) ความเร็วในการดึงเท่ากับ 500 mm/min^{-1} โดยทดสอบที่อุณหภูมิห้อง รายงานผลเป็นค่าเฉลี่ย พร้อมทั้งค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง

4. ศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

การทดสอบแรงดึงและประสิทธิภาพในการซ่อมแซม โดยใช้เครื่องทดสอบแรงดึง Universal Testing Machine ที่อุณหภูมิห้อง ขนาดและรูปร่างของตัวอย่างทดสอบตามมาตรฐาน D638-02a (ชนิด IV) ความเร็วในการดึงเท่ากับ 500 mm/min^{-1} ชิ้นทดสอบถูกทำให้เป็นรอยขีดข่วนในแนวตั้งกับแกนของแรงดึง ที่ส่วนของคอโดยใช้ใบมีดโกนที่สะอาดความลึกของรอยข่วนหนา 50% ของชิ้นทดสอบ ชิ้นตัวอย่างถูกให้ความร้อนที่ อุณหภูมิห้อง และ $60 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ เป็นเวลา 2 4 และ 6 h โดยใช้เตาอบให้เกิดกระบวนการซ่อมแซม โดยชิ้นทดสอบที่ใช้ทดสอบจะมี 3 ลักษณะคือ

1. ชิ้นทดสอบที่เป็นชิ้นทดสอบสมบูรณ์
2. ชิ้นทดสอบที่เกิดรอยขีดข่วน
3. ชิ้นทดสอบที่เกิดการซ่อมแซมตัวเอง

***โดยแต่ละการทดสอบจะใช้ชิ้นทดสอบ 3 ชิ้น และค่าที่ได้จะกำหนดเอาค่ากลาง

การคำนวณ % การซ่อมแซม

$$HE (\%) = \frac{\text{healed sample (MPa)} * 100}{\text{neat sample (MPa)}} \quad 5$$

5. ศึกษาสมบัติการความแข็ง

เครื่องทดสอบความแข็ง โดยใช้เครื่องทดสอบความแข็งแบบ Durometer ยี่ห้อ Montech Rubber Testing Solutions รุ่น Hardness Tester HT 3000 โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 2240 ใช้แบบ Shore A สำหรับยางทั่วไป/วัสดุที่มีความยืดหยุ่นแรงสปริง 0.550 – 8.050 N (56.1-821.1) นิวตัน (กรัม) ความแข็ง 0-100 shore A เตรียมตัวอย่างทดสอบให้มีความหนา 6 mm ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.7



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความแข็งแบบ Durometer

6. ศึกษาสมบัติความหนาแน่น

ทดสอบหาความหนาแน่น โดยใช้เครื่องทดสอบความถ่วงจำเพาะ Electronic densimeter ยี่ห้อ ALFA MIRAGE รุ่น MDS-300 ผลิตภัณฑ์ประเทศญี่ปุ่น ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ

7. ศึกษาวิเคราะห์หามุมสัมผัส

ทดสอบหามุมสัมผัสโดยใช้เครื่อง Contact angle meter รุ่น OCA 15 EC ลักษณะตัวอย่างที่ทำการทดสอบ: ตัวอย่างจะต้องมีลักษณะเป็นของเหลวที่หยดบนภาชนะที่มีพื้นผิวและระนาบที่เรียบ เช่น กระจกสไลด์ และภาชนะที่ผูกหยดสารตัวอย่างที่จะใช้ในการทดสอบจะมีขนาดความยาวไม่เกิน 150 mm และความกว้างไม่เกิน 100 mm ลักษณะของเครื่องมือแสดงดังรูป 3.9



รูปที่ 3.9 เครื่องวิเคราะห์หามุมสัมผัส

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักเพื่อเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะไดซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่สามารถซ่อมแซมตัวเองได้ผ่านพันธะไดซัลไฟด์ โดยทำการศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ ชนิดตัวขยายสายโซ่ และชนิดของพอลิออล ที่มีผลต่อสมบัติกายภาพ สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ โดยแบ่งการศึกษาออกเป็น 4 ตอน ได้แก่

ตอนที่ 1 การศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่

ตอนที่ 2 การศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

ตอนที่ 3 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS

ตอนที่ 4 การศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิออล

4.1 การศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่

ศึกษาการแปรสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ polyTHF และ BDO ที่อัตราส่วน polyTHF:BDO เป็น 1:0, 1:1, 1:2, 0:1 และ 2:1 โดยใช้ HMDI เป็นสารประกอบไอโซไซยานาต น้ำหนักโมเลกุลของ polyTHF ที่ใช้เท่ากับ 1,000 g/mol และอัตราส่วนโดยโมลของ NCO:OH คงที่ที่ 1.05:1

ใช้สัญลักษณ์ HM แทน 4,4'-เมทิลีนบิสไซโคลเฮกซิลไอโซไซยานาต

(4,4'-Methylenebis(cyclohexyl isocyanate), HMDI)

T แทน พอลิเตตระไฮโดรฟูราน (Poly(tetrahydrofuran), PolyTHF)

B แทน 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO)

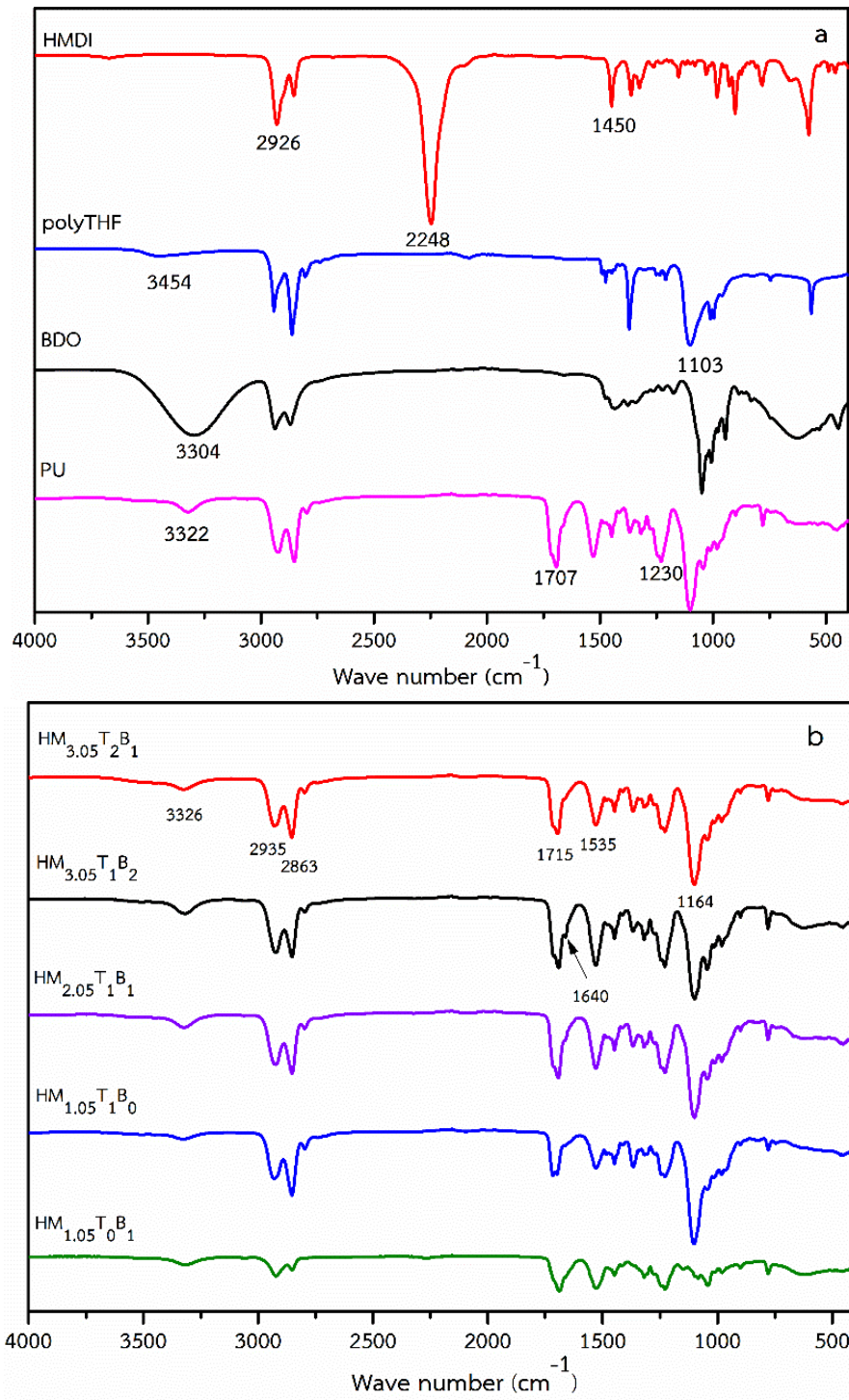
ยกตัวอย่างเช่น $HM_{2.05}T_1B_1$ หมายถึง : HMDI 2.05 mol

: PolyTHF 1 mol

และ : BDO 1 mol

4.1.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรรูปส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค FTIR

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันของสารตั้งต้น HMDI, polyTHF, BDO และพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.1(a) และ 4.1(b) ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนแสดงในตารางที่ 4.1 จากรูปที่ 4.1 (a) HMDI ปรากฏพิกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2248 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ไอโซไซยาเนต (-N=C=O) ในขณะที่ polyTHF จะปรากฏพิกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3454 cm^{-1} และ 1103 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ -OH ในแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแถบการสั่น C-O ของอีเทอร์ตามลำดับ และ BDO ปรากฏการสั่นแบบยืดของหมู่ -OH ในแอลกอฮอล์ปฐมภูมิที่เลขคลื่น 3304 cm^{-1} เมื่อนำสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิยูรีเทน พบว่าแถบการสั่นแบบยืดของหมู่ไอโซไซยาเนตของ HMDI และแถบการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิลของ polyTHF และ BDO หายไปและปรากฏแถบการดูดกลืนใหม่ที่เลขคลื่น 3326 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ N-H ในขณะที่เลขคลื่นตำแหน่ง 1715 cm^{-1} และตำแหน่ง 1535 cm^{-1} จะแสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ C=O และการสั่นของหมู่ N-H แบบงอตามลำดับ (Kyung และคณะ, 2018) การหายไปของแถบการสั่นแบบยืดของหมู่ -OH และของหมู่ N=C=O พร้อมทั้งการเกิดพิกใหม่ของหมู่ N-H และ C=O ช่วยยืนยันการเกิดพันธะยูรีเทน (Urethane linkage) ในพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

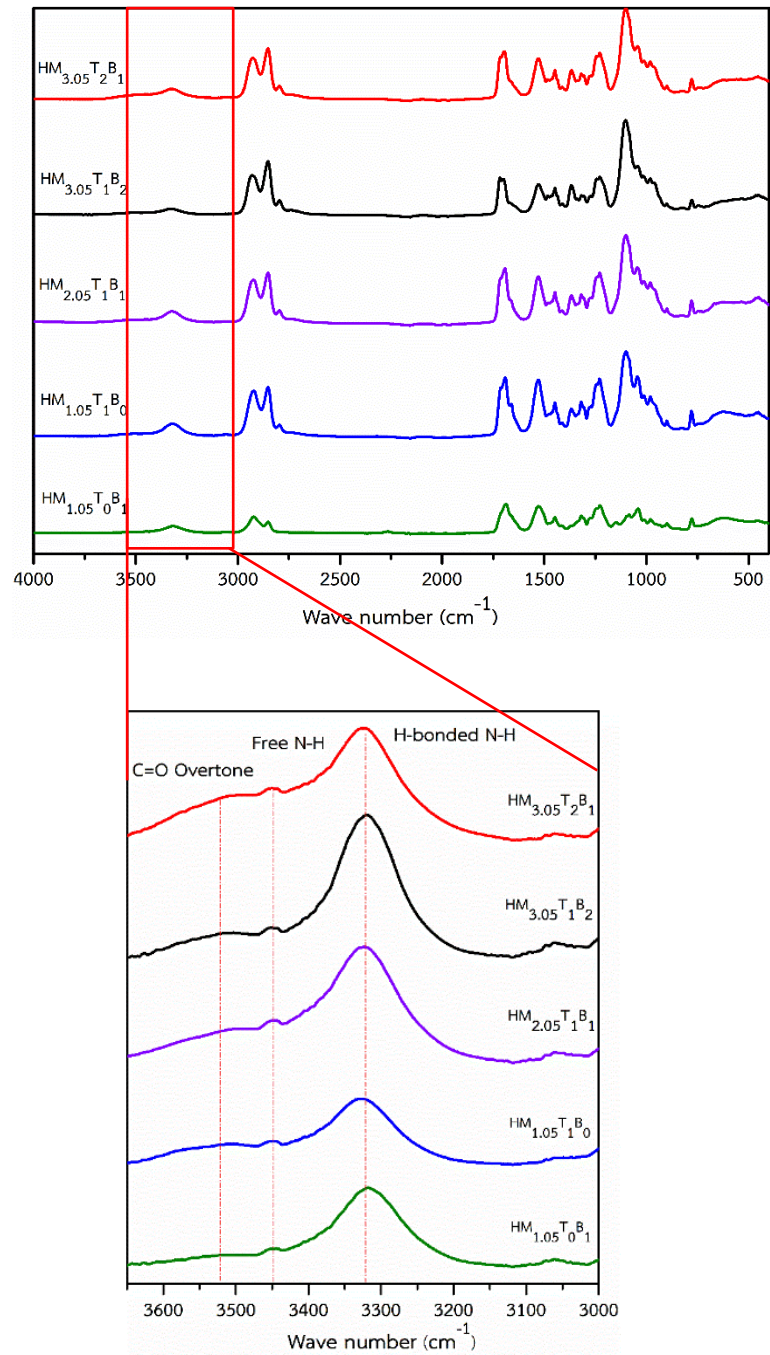


รูปที่ 4.1 FTIR สเปกตรัมของ (a) สารตั้งต้นที่ใช้สังเคราะห์พอลิยูรีเทน และ (b) พอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO

ตารางที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของ HMDI, polyTHF, BDO และพอลิยูรีเทน

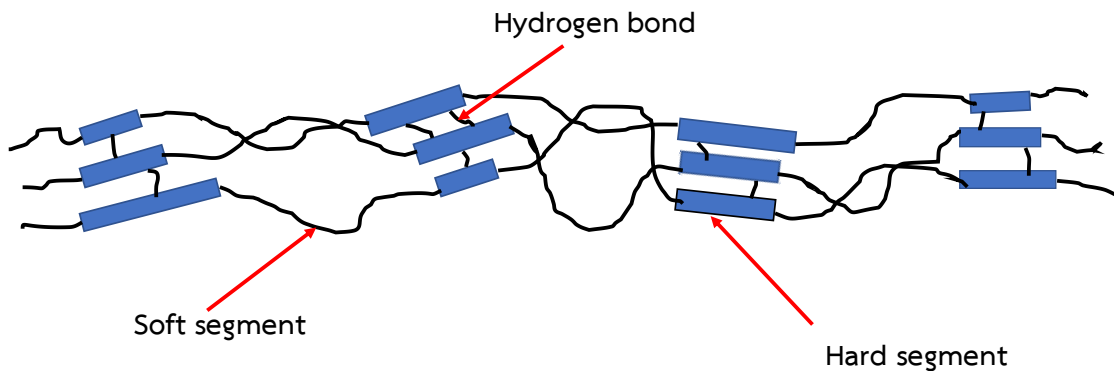
Sample	Wave number (cm ⁻¹)	Functional group
HMDI	2926	N=C=O แบบยึด
	2248	CH ₂ แบบยึด
	1450	CH ₂ แบบงอ
polyTHF	3454	O-H แบบยึด
	1234	C-O-C แบบยึดแบบสมมาตร
	1167	C-O-C แบบยึด
BDO	3304	O-H ปฐมภูมิ
	2916	CH ₂ ยึดแบบไม่สมมาตร
	2887	CH ₂ ยึดแบบสมมาตร
	1473	CH ₂ การสั่นแบบกรรไกร
	1433	CH ₂ แบบงอ
	1296	-(CH ₂) _n การบิดในเฟส
PU	3326	การยึด N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	2935	CH ₂ แบบยึด
	2863	CH ₃ แบบยึด
	1730	C=O แบบยึด
	1715	C=O แบบยึดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1535	N-H แบบงอ
	1310	การงอ N-H + การงอ C-N

การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างพอลิยูรีเทนจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ โดยพอลิยูรีเทนที่แปรปริมาณพอลิโอลและตัวขยายสายโซ่ เมื่อสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่มากขึ้นทำให้ส่วนแข็งในสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลสูงขึ้น โดยพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านหมู่ฟังก์ชันระหว่าง N—H และหมู่ C=O ซึ่งเป็นองค์ประกอบในส่วนแข็งของพอลิยูรีเทน ดังนั้นในการวิเคราะห์หาอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่โมเลกุลรวมถึงพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนได้ด้วยการวิเคราะห์การเกิดพันธะไฮโดรเจนผ่านหมู่ฟังก์ชันทั้งสามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ด้วยการขยายแถบการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันทั้งสามที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3325 cm^{-1} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดพันธะไฮโดรเจนของหมู่ N—H กับหมู่ C=O (Li และ Shan., 2018) ขณะที่หมู่ N—H อิสระและหมู่ C=O แถบความถี่เกิน (Overtone band) หมู่ยูรีเทนปรากฏที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3445 cm^{-1} และเลขคลื่น 3525 cm^{-1} ตามลำดับ (Pangon และ Runt., 2014) ดังแสดงในตารางที่ 4.1 อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์การแยกเฟสในระดับไมโครของพอลิยูรีเทน โดยใช้เทคนิค FTIR สามารถทำได้โดยใช้แถบการสั่นของหมู่ N—H ในการวิเคราะห์เนื่องจาก หมู่ N—H สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ทั้งในส่วนของยูรีเทนกับยูรีเทน (U-U) โดยเกิดผ่านหมู่ฟังก์ชัน N—H และ C=O รวมถึงสามารถแสดงถึงเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างพันธะยูรีเทนกับส่วนอ่อน (U-SS) ได้โดยตรง จึงสามารถนำหมู่ N—H มาวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ โดยอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของพันธะไฮโดรเจนในแต่ละส่วนตามโมเดลของ Gaussian โดยแสดงพีคที่เกิดจากการอินทิเกรตของพื้นที่หมู่ N—H ดังรูปที่ 4.2

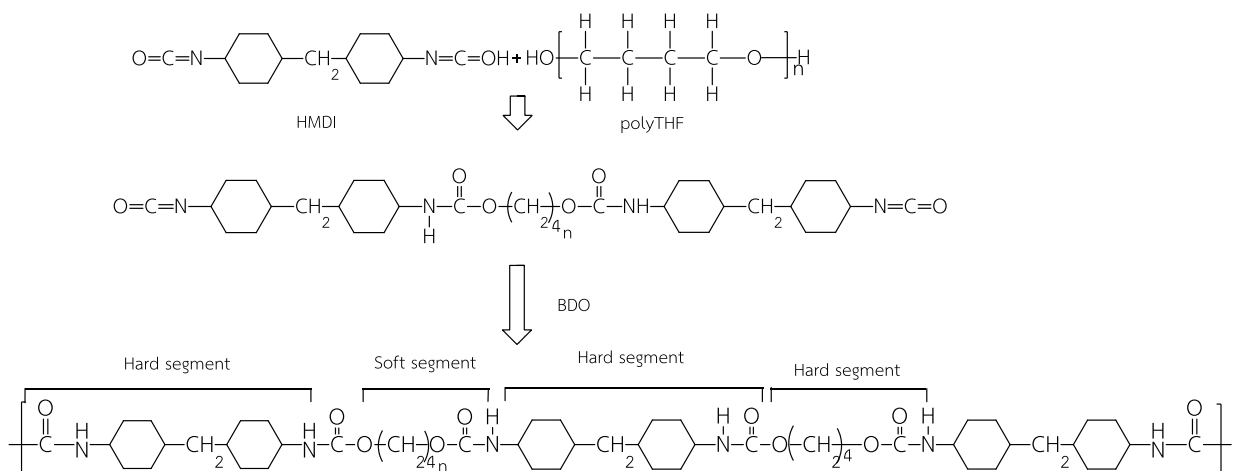


รูปที่ 4.2 แสดงแถบการดูดกลืนของหมู่ C=O ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3525 cm^{-1} , N-H อิสระที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3445 cm^{-1} และ N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3325 cm^{-1} ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่าง polyTHF และ BDO

การเกิดพันธะไฮโดรเจนอย่างแข็งแรงจะก่อให้เกิดการแยกเฟสระหว่างส่วนอ่อนและส่วนแข็ง ในระดับไมโครของสายโซ่พอลิยูรีเทน พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ พันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่างหมู่ยูรีเทนด้วยกันเอง (U-U) และเกิดระหว่างหมู่ -NH ในพอลิยูรีเทน และ -C=O แสดงดังรูปที่ 4.3 และ รูปที่ 4.4



รูปที่ 4.3 โครงสร้างการเกิดพันธะไฮโดรเจนของส่วนแข็ง



รูปที่ 4.4 โครงสร้างของส่วนอ่อนและส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก HMDI, polyTHF และ BDO เป็นสารตั้งต้น

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลที่ได้จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของ พอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่าง polyTHF และ BDO

Sample	H bond N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)	C=O over tone (%)	Peak center (cm ⁻¹)	Free N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)
HM _{3.05} TB _{2 1}	68.59	3326.63	11.73	3445.45	19.68	3535.64
HM _{3.05} TB _{1 2}	79.05	3319.45	7.92	3435.47	13.03	3522.15
HM _{2.05} TB _{1 1}	76.92	3321.48	10.59	3434.97	12.49	3525.81
HM _{1.05} TB _{1 0}	64.93	3325.24	9.57	3444.27	25.50	3524.09
HM _{1.05} TB _{0 1}	81.35	3316.14	8.12	3431.85	10.53	3520.89

จากผลการศึกษาที่ได้จากตารางที่ 4.2 พบว่าสูตร HM_{1.05}TB_{0 1} ซึ่งมีสัดส่วนของส่วนแข็ง (Hard segment) เท่ากับ 100% มีปริมาณหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนมากที่สุดและมีปริมาณส่วน N—H อิสระน้อยที่สุด โดยเรียงลำดับของปริมาณ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ดังต่อไปนี้ HM_{1.05}TB_{0 1} > HM_{3.05}TB_{1 2} > HM_{2.05}TB_{1 1} > HM_{3.05}TB_{2 1} > HM_{1.05}TB_{1 0} สอดคล้องกับปริมาณส่วนแข็งที่แสดงในตารางที่ 4.3 เท่ากับ 100, 54.5, 40.8, 31.8 และ 21.6 ตามลำดับ

4.1.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิ-อลและตัวขยายสายโซ่

ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิอลและตัวขยายสายโซ่แสดงในตารางที่ 4.3 เมื่อแปรสัดส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งและส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทนที่ได้แตกต่างกัน โดยในสูตร HM_{1.05}TB_{0 1} ซึ่งไม่เติมส่วนอ่อนจะมีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งเท่ากับ 100% โดยพบว่าเมื่อปริมาณส่วนแข็งเพิ่มขึ้น ค่าความแข็ง (Hardness) ของพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้นโดยเรียงตามลำดับได้ดังนี้ HM_{1.05}TB_{0 1} > HM_{3.05}TB_{1 2} > HM_{2.05}TB_{1 1} > HM_{3.05}TB_{2 1} > HM_{1.05}TB_{1 0} ซึ่งอธิบายได้ว่าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลระหว่างส่วนแข็งจะเพิ่มขึ้น และในส่วนของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่าง N-H และ C=O ของยูรีเทน ซึ่งจะไปจำกัดการหมุนของ

กลุ่มของพอลิเมอร์ เมื่อปริมาณ BDO ที่เพิ่มขึ้นจะไปเพิ่มส่วนของส่วนแข็งในสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนมากยิ่งขึ้น ค่าความแข็งที่ได้จึงเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในสูตร $HM_{1.05}T_0B_1$ ที่ไม่มีการเติมส่วนอ่อนนั้นไม่สามารถขึ้นรูปพอลิยูรีเทนได้เนื่องจากได้แผ่นพอลิยูรีเทนที่มีรูพรุนและแข็งเปราะจึงไม่สามารถนำมาทดสอบสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลอื่น ๆ ได้ เมื่อพิจารณาความหนาแน่นพบว่าความหนาแน่นของทุกสูตรที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณส่วนแข็งที่เพิ่มขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าปริมาณส่วนแข็งที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้มีพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทนมากขึ้น ทำให้สายโซ่โมเลกุลเข้ามาจัดเรียงตัวอยู่ชิดติดกันมากขึ้น ปริมาตรอิสระลดลงความหนาแน่นจึงเพิ่มขึ้น

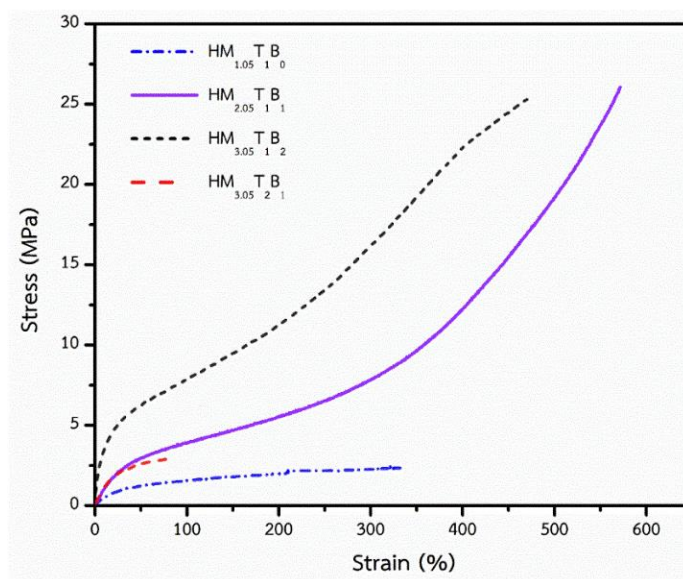
ตารางที่ 4.3 แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของสัดส่วนพอลิโอลและตัวขยายสายโซ่

Sample	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hard segment (%)	Soft segment (%)	Density (g/cm ³)	Hardness (Shore A)
$HM_{3.05}T_2B_1$	2.9±0.1	90±4	31.8	68.2	1.058	61.7±0.8
$HM_{3.05}T_1B_2$	25.3±2.0	471±22	54.5	45.5	1.078	86.4±0.4
$HM_{2.05}T_1B_1$	26.1±1.5	571±18	40.8	59.2	1.053	73.1±0.8
$HM_{1.05}T_1B_0$	2.4±0.1	321±7	21.6	78.4	1.018	38.1±1.7
$HM_{1.05}T_0B_1$	-	-	100	0	-	98.3±2.1

**หมายเหตุ สูตร $HM_{1.05}T_0B_1$ ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้เนื่องจากมีความแข็งและเปราะ



รูปที่ 4.5 ลักษณะของส่วนแข็ง (Hard segment) หรือพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{1.05}T_0B_1$ ที่ไม่มีการเติม polyTHF เป็นส่วนอ่อน



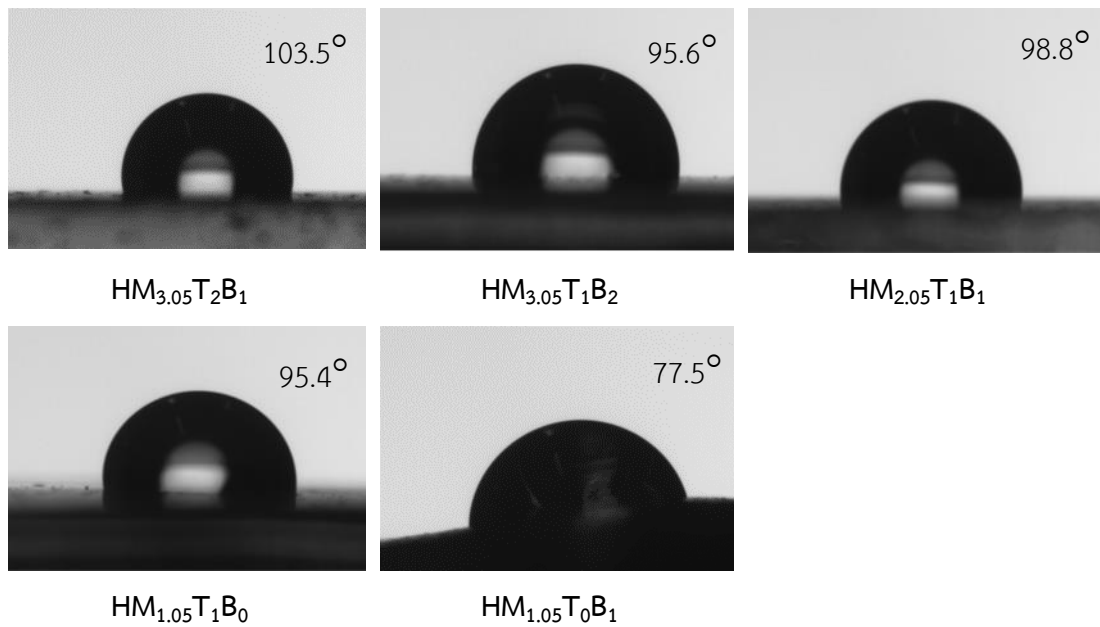
รูปที่ 4.6 ความเค้น – ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนพอลิเอทิลีนไดออลและตัวขยายสายโซ่

จากรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ polyTHF ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง เนื่องจากส่วนอ่อนในพอลิยูรีเทนมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ความเป็นอีลาสติกหรือความยืดหยุ่นของพอลิยูรีเทนที่ได้เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อคงอัตราส่วน polyTHF คงที่ และเพิ่มปริมาณ BDO มากขึ้นจะทำให้พอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ BDO จะเป็นการเพิ่มปริมาณส่วนแข็งในโครงสร้างพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ยูรีเทนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่จึงเกิดได้มากขึ้นนั่นเอง จึงทำให้ความแข็งแรงของพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้นด้วย แต่เมื่อปริมาณของส่วนแข็งมากในระดับหนึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลง เนื่องจากจะมีปริมาณพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ซึ่งพันธะไฮโดรเจนจะทำให้เกิดความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และส่วนแข็งจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนทำให้พอลิยูรีเทนสูญเสียความเป็นอีลาสติก เมื่อพอลิยูรีเทนได้รับแรงดึงจะทำให้เปราะและแตกง่ายขึ้น โดยสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ และ $HM_{3.05}T_1B_2$ ที่มีสัดส่วนระหว่างส่วนแข็งและส่วนอ่อนใกล้เคียงกัน จะให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด เนื่องจากพอลิยูรีเทนดังกล่าวได้สมบัติเด่นร่วมกันของทั้งในส่วนแข็งและส่วนอ่อน ดังเห็นได้จากกราฟความเค้น – ความเครียดในรูป 4.6 โดยในส่วนแข็งทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมโยงผ่านพันธะไฮโดรเจนในโครงสร้างสายโซ่พอลิยูรีเทน เมื่อปริมาณส่วนแข็งหรือพันธะไฮโดรเจนที่เพิ่มขึ้นจึงยับยั้งการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลเนื่องจากมีความหนาแน่นของการ

เชื่อมโยงทางกายภาพที่สูงขึ้น ดังนั้นการยึดตัวที่จุดขาดจึงลดลงในขณะที่ความต้านทานแรงดึงเพิ่มขึ้น แสดงดังตารางที่ 4.3 (Sonalee และคณะ, 2015)

4.1.3 การทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle) บนพื้นผิวของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิเอทิลีนและตัวขยายสายโซ่

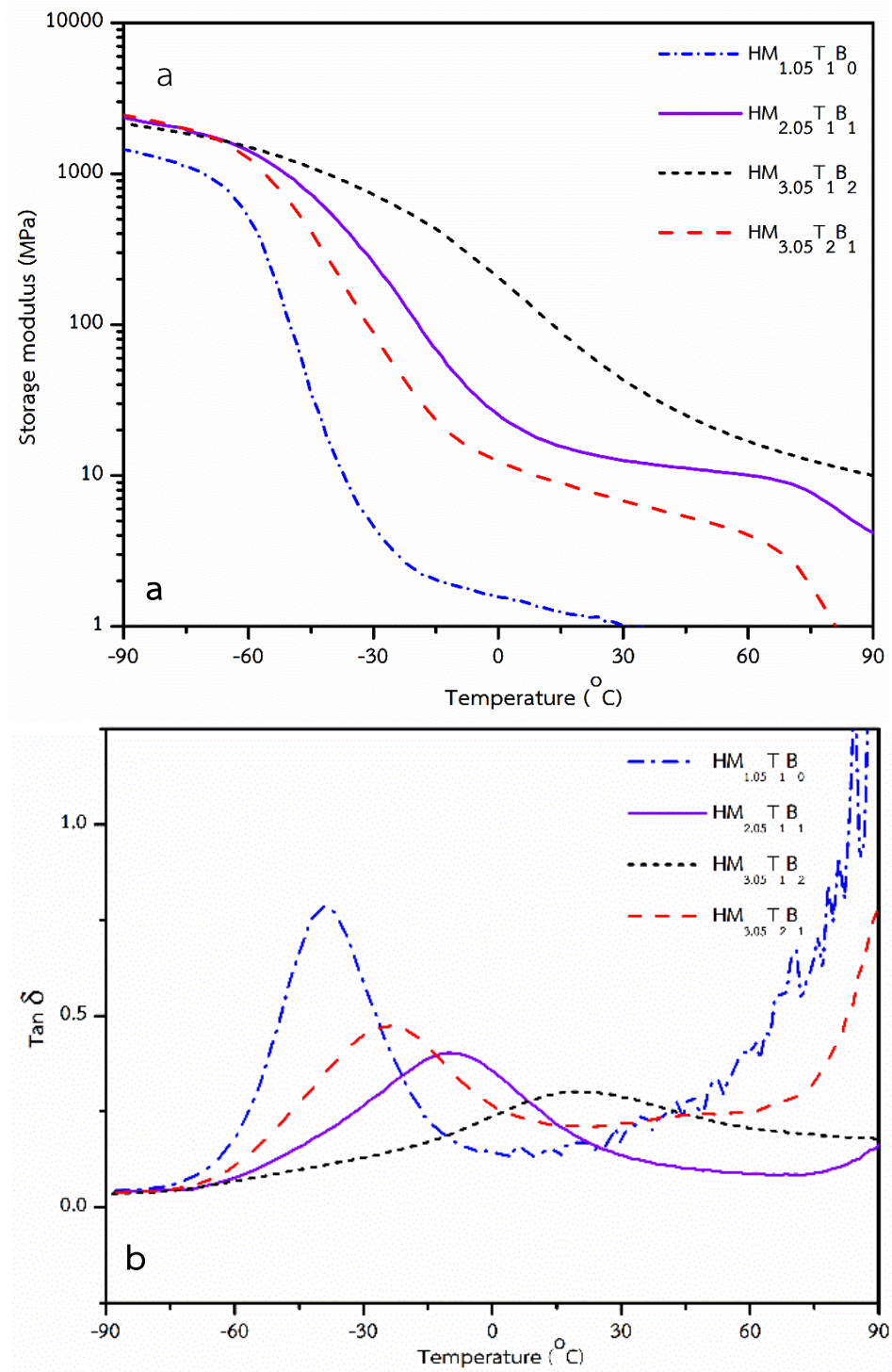
จากการศึกษามุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนที่แปรปริมาณของ polyTHF และ BDO มีปัจจัยที่นำมาใช้การพิจารณาความชอบหรือไม่ชอบน้ำของพื้นผิวฟิล์มพอลิยูรีเทน คือ สมบัติความไม่ชอบน้ำของส่วนอ่อน polyTHF จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณของ polyTHF ในสูตร $HM_{1.05}T_0B_1$, $HM_{2.05}T_1B_1$ และ $HM_{3.05}T_2B_1$ พบว่ามุมสัมผัสที่ได้เพิ่มขึ้นจาก 77.5° เป็น 98.8° และ 103.5° ตามลำดับ อธิบายได้ว่าเมื่อปริมาณของส่วนอ่อน polyTHF เพิ่มขึ้นความความไม่ชอบน้ำในพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น แต่ในขณะเดียวกันเมื่อคงสัดส่วนของ polyTHF และเพิ่มปริมาณของ BDO มากขึ้นในสูตร $HM_{1.05}T_1B_0$, $HM_{2.05}T_1B_1$ และ $HM_{3.05}T_1B_2$ พบว่ามุมสัมผัสที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันในช่วง 95.4° ถึง 98.8° แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของ BDO แต่คงสัดส่วนของ polyTHF คงที่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงมุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ได้ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ คือธรรมชาติหรือสมบัติหลักของ polyTHF ที่ทำหน้าที่เป็นส่วนอ่อน ซึ่งมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (James และคณะ, 1996) แสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 มุมสัมผัสของพื้นผิวพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนพอลิโออลต่อตัวขยายสายโซ่

4.1.4 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิโออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA

กราฟความสัมพันธ์ระหว่างมอดุลัสสะสมและเทนเดลต้ากับอุณหภูมิที่ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิค DMTA แสดงในรูปที่ 4.8(a) และ 4.8(b) ตามลำดับ



รูปที่ 4.8 (a) โมดูลัสสะสม และ (b) $\text{Tan } \delta$ ของการแปรสัดส่วนพอลิออลในการสังเคราะห์เป็น พอลิยูรีเทน

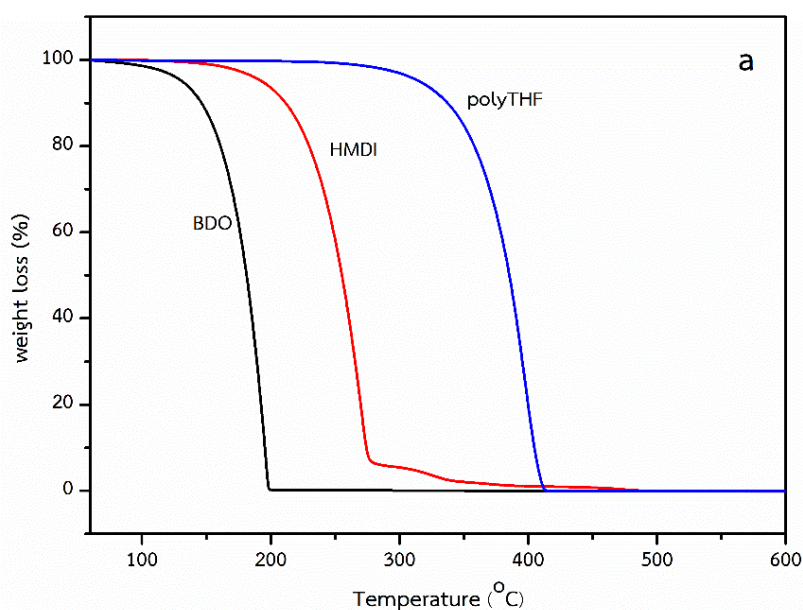
ตารางที่ 4.4 ความสูงของพีค $\text{Tan}\delta$ และค่า T_g ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค DMTA

Simple	$\text{Tan}\delta$ intensity	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
HM _{3.05} T ₂ B ₁	0.4736	-27.4
HM _{3.05} T ₁ B ₂	0.3014	18.3
HM _{2.05} T ₁ B ₁	0.4027	-14.5
HM _{1.05} T ₁ B ₀	0.7859	-42.3
HM _{1.05} T ₀ B ₁	-	-

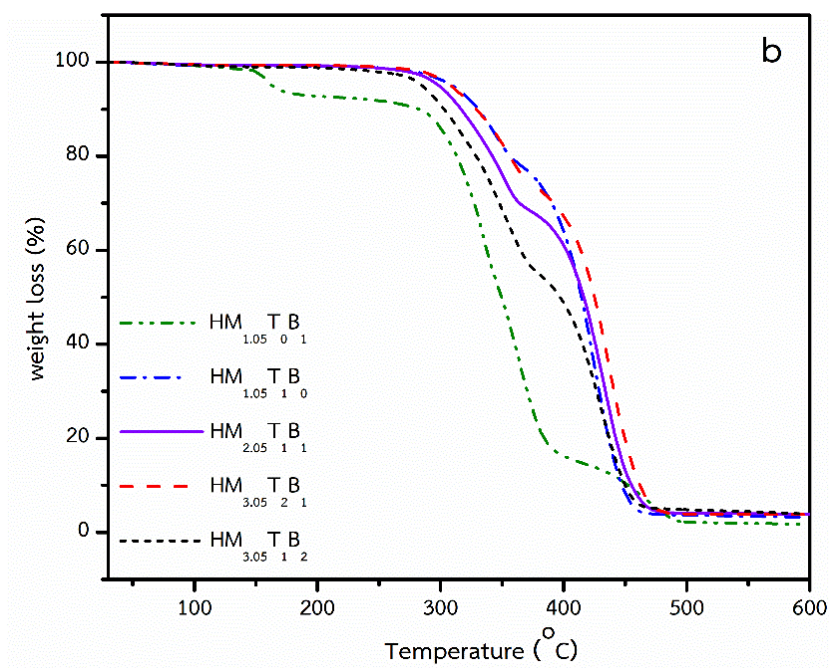
โดยทั่วไปแล้วในการทดสอบพอลิเมอร์จะแบ่งออกเป็น 3 ช่วงหลัก คือช่วงสถานะคล้ายแก้ว (Glassy state) ช่วงการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง (Glass transition state) และช่วงสถานะคล้ายยาง (Rubbery state) โดยในช่วงสถานะคล้ายแก้วโมเลกุลของพอลิเมอร์แทบไม่เกิดการเคลื่อนไหว วัสดุจึงมีแนวโน้มที่จะเก็บสะสมพลังงานสูงและมีการสูญเสียพลังงานต่ำ นำไปสู่การมีค่ามอดุลัสสะสมสูงและให้ค่า $\text{Tan}\delta$ ต่ำที่บริเวณช่วงสถานะคล้ายแก้ว แต่อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเข้าสู่ช่วงการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วเป็นคล้ายยาง ค่ามอดุลัสสะสมลดลงอย่างรวดเร็ว ในขณะที่ค่า $\text{Tan}\delta$ ให้ค่าพีคสูงที่สุด ณ ตำแหน่งนี้ซึ่งเป็นตำแหน่งที่บ่งบอกถึงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature, T_g) และช่วงที่ 3 เป็นช่วงสถานะคล้ายยาง (Rubbery state) ในช่วงนี้เป็นช่วงที่สายโซ่โมเลกุลมีการเคลื่อนไหวได้อย่างเพียงพอ ทำให้ช่วงบริเวณนี้ค่ามอดุลัสสะสม มอดุลัสสูญเสีย และค่า $\text{Tan}\delta$ ที่ได้มีค่าต่ำ จากรูปที่ 4.8 (a) พิจารณาที่อุณหภูมิต่ำกว่า -60°C พบว่าสูตร $\text{HM}_{1.05}\text{T}_1\text{B}_0$ ที่มีปริมาณส่วนแข็งน้อยที่สุดเท่ากับ 21.6% ให้ค่ามอดุลัสสะสมช่วงสถานะคล้ายแก้ว (Glassy state) ต่ำที่สุด ในขณะที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งของพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น พบว่าค่ามอดุลัสสะสมในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเพิ่มขึ้นสูงตามปริมาณส่วนแข็งที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณส่วนแข็งสูงจะมีความเป็นอิลาสติกน้อยกว่าพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณของส่วนแข็งน้อยกว่า โดยพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งน้อยจะทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า พอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งสูงจึงทำให้มีมอดุลัสสะสมที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่อวิเคราะห์ค่าอัตราส่วนการ

สูญเสียสัมพัทธ์ในการเปลี่ยนของพลังงานกลไปอยู่ในรูปของพลังงานในรูปความร้อนอันเป็นผลมาจากการมีสมบัติแบบวิสโคอีลาสติกของพอลิเมอร์ หรือเรียกว่า ลอสแฟกเตอร์ (Loss factor หรือ $\tan \delta$) หรือแดมปีง (Damping) พบว่า $\tan \delta$ มีค่าสูงในพอลิยูรีเทนที่มีส่วนอ่อนสูง เนื่องจากความเป็นวิสโคอีลาสติกในพอลิยูรีเทนที่มีส่วนอ่อนสูงสายโซ่โมเลกุลมีการเคลื่อนที่ได้คล่องตัวกว่า จึงทำให้ค่าแดมปีงสูงกว่า และค่า $\tan \delta$ จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณส่วนแข็งเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่า T_g ที่ได้ พบว่าพอลิยูรีเทนที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งต่ำจะมีค่า T_g ที่ต่ำกว่าพอลิยูรีเทนที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งสูง กล่าวคือในพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณของส่วนแข็งต่ำจะทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่าและเกิดการขยับของสายโซ่โมเลกุลได้ง่ายกว่าพอลิยูรีเทนสูตรที่มีความแข็งสูง จากตารางที่ 4.4 พบว่า $\text{HM}_{1.05} \text{TB}_{1.0}$ ซึ่งมีส่วนแข็งอยู่ 21.6% มีค่า T_g อยู่ที่อุณหภูมิ -42.3°C ซึ่งเป็นค่าต่ำที่สุด และเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณส่วนแข็งเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นมีค่าเท่ากับ -27.4°C , -14.5°C และ 18.3°C ตามลำดับ

รูปที่ 4.9(a) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น HMDI, polyTHF และ BDO และรูปที่ 4.9(b) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่างพอลิออลตัวขยายสายโซ่ และอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% แสดงในตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.9 กราฟ TGA (a) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและ (b) พอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO



รูปที่ 4.9 (ต่อ) กราฟ TGA (a) ของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนและ (b) พอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนระหว่าง polyTHF กับ BDO

ตารางที่ 4.5 อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA

Sample	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{peak} (°C)
HMDI	193	211	255	274	270, 328
BDO	123	136	173	190	185
polyTHF	315	337	385	404	380
HM _{3.05} T ₂ B ₁	308	328	425	461	322, 406
HM _{3.05} T ₁ B ₂	284	302	397	449	330, 400
HM _{2.05} T ₁ B ₁	291	309	409	442	343, 427
HM _{1.05} T ₁ B ₀	309	330	414	447	323, 417
HM _{1.05} T ₀ B ₁	163	282	349	452	165, 302, 452

จากรูปที่ 4.9 (a) พบว่า BDO และ polyTHF มีการเชื่อมสภาพทางความร้อนในขั้นตอนเดียว โดยอุณหภูมิการเชื่อมสภาพของ BDO อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 185 °C ในขณะที่ polyTHF อยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 390 °C ในส่วนของสารตั้งต้น HMDI จะมีการเชื่อมสภาพทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่ 1 ที่ 270°C และขั้นที่ 2 เชื่อมสภาพทางความร้อนที่ 328 °C ตามลำดับ ส่วนในรูปที่ 4.9 (b) แสดงการเชื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทน โดยการเชื่อมสภาพทางความร้อนของส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{1.05}T_0B_1$ พบการเชื่อมสภาพ 3 ขั้นตอนที่อุณหภูมิ 180 °C (Panwiryarat และคณะ 2013) เป็นการเชื่อมสภาพทางความร้อนของส่วน BDO และช่วงอุณหภูมิ 290 °C ถึง 380 °C คาดว่าเป็นการเชื่อมสภาพทางความร้อนในส่วนของพันธะพอลิยูรีเทน (Wu และคณะ 2018) และขั้นที่ 3 เป็นการเชื่อมสภาพของผลิตภัณฑ์ไอโซไซยาเนตหรือไตรเมอร์ไอโซไซยาเนตในช่วงอุณหภูมิ 400 °C ถึง 505 °C (Wu และคณะ 2018) ในขณะที่พอลิยูรีเทนสูตรอื่นๆ ที่มีการเติม polyTHF เป็นส่วนอ่อน พบว่าเสถียรภาพทางความร้อนสูงขึ้น โดยปรากฏการเชื่อมสภาพทางความร้อนทางความร้อน 2 ขั้นตอน ขั้นที่ 1 จะเริ่มสลายที่อุณหภูมิ 350°C ซึ่งเป็นการเชื่อมสภาพทางความร้อนของส่วนแข็ง ขั้นที่ 2 จะมีการเชื่อมสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 360 °C ขึ้นไปและมีการเชื่อมสภาพทางความร้อนที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 480 °C โดยพบว่าพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณสัดส่วนของ BDO สูงขึ้นความเสถียรทางความร้อนของพอลิยูรีเทนลดลง ดังนี้ $HM_{1.05}T_1B_0 < HM_{2.05}T_1B_1 < HM_{3.05}T_1B_2$ ตามลำดับ และเมื่อปริมาณสัดส่วนของ polyTHF เพิ่มขึ้น ความเสถียรภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนเพิ่มสูงขึ้นดังนี้ $HM_{1.05}T_0B_1 < HM_{2.05}T_1B_1 < HM_{3.05}T_2B_1$ โดยจะเห็นชัดในช่วงเปอร์เซ็นต์การเชื่อมสภาพทางความร้อนในช่วงแรกตั้งแต่ 5% ถึง 50% ดังแสดงในตารางที่ 4.5 จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณส่วนอ่อน polyTHF สูงจะมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง

จากผลการศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่ พบว่าที่สัดส่วนระหว่างส่วนอ่อนและตัวขยายสายโซ่ที่อัตรา 1:1 โดยโมล ให้สมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด จึงเลือกสัดส่วนดังกล่าวมาทำการศึกษาในขั้นตอนถัดไป

4.2 การศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

ศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS ที่อัตราส่วน BDO:HEDS เป็น 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3:0.7 และ 0:1 คงอัตราส่วนโดยโมลหมู่ไอโซไซยานาตต่อหมู่ไฮดรอกซิล (NCO:OH) เท่ากับ 1.05:1 โดยใช้ HMDI เป็นสารประกอบไอโซไซยานาต น้ำหนักโมเลกุลของ polyTHF ที่ใช้เท่ากับ 1,000 g/mol และโดยสัดส่วนโดยโมลของ HMDI และ polyTHF คงที่เท่ากับ 1.05:1 และคงอัตราส่วนโดยโมลของส่วนอ่อนและตัวขยายสายโซ่คงที่ที่ 1:1

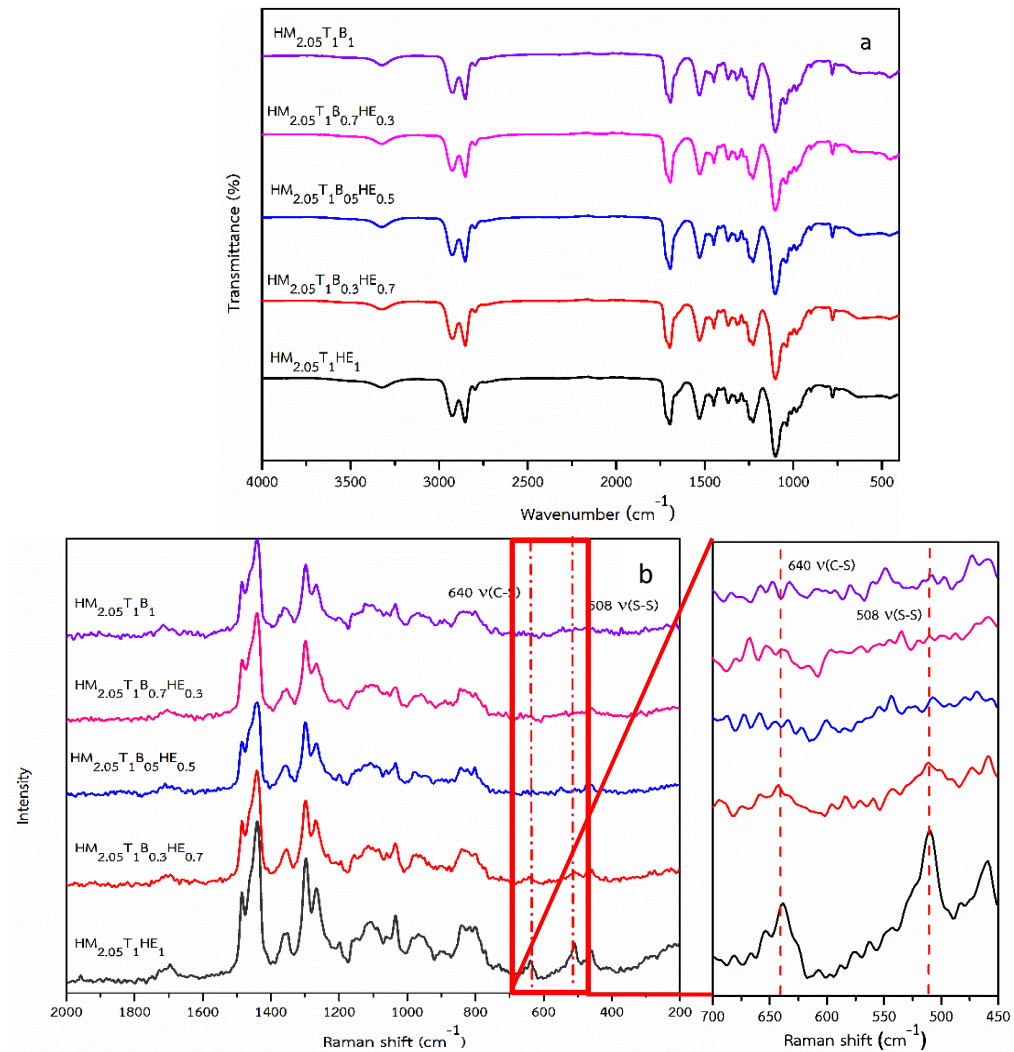
ใช้สัญลักษณ์	HM	แทน	4,4'-เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิลไอโซไซยานาต (HMDI)
	T	แทน	พอลิเตตระไฮโดรฟูราน (PolyTHF)
	B	แทน	1,4-บิวเทนไดออล (BDO)
	HE	แทน	ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ (HEDS)

เช่น $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ หมายถึง สัดส่วนโดยโมลของ HMDI: PolyTHF: BDO: HEDS เท่ากับ 2.05: 1: 0.5: 0.5

4.2.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman

โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS แสดงในรูปที่ 4.10 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.10 (a) และ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นของพอลิยูรีเทนที่ได้จากเทคนิค FT-IR และ FT-Raman แสดงในตารางที่ 4.6 จากผล FT-IR ของพอลิยูรีเทน พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ N-H ตำแหน่งเลขคลื่น 3444 cm^{-1} และแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 2924 cm^{-1} และ 2854 cm^{-1} ของ $-\text{CH}_2$ ในส่วนส่วนอ่อน polyTHF แถบการดูดกลืนของการยืดของหมู่ N-H, C=O และ N-H แบบงอในพันธะยูรีเทนที่เลขคลื่นตำแหน่ง 3326 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} และ 1535 cm^{-1} ตามลำดับ และไม่พบแถบการดูดกลืนของหมู่ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2270 cm^{-1} และของหมู่ $-\text{OH}$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3340 cm^{-1} ในยืนยันการมีอยู่ของพันธะไดซัลไฟด์ของตัวขยายสายโซ่ HEDS นั้นไม่สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FT-IR เนื่องจากไม่ปรากฏพีคที่ทดสอบของหมู่หรือพันธะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าไดโพลโมเมนต์ได้ (Dipole moment) ในระหว่างการสั่นของพันธะได้หรือที่เรียกว่า "IR inactive" เนื่องจากพันธะ S-S ไม่มีการเปลี่ยนแปลงค่าไดโพลโมเมนต์ในระหว่างการสั่นของพันธะ จึงใช้เทคนิค FT-Raman ในการยืนยันพันธะ S-S ดังแสดงในรูปแสดงในรูปที่ 4.10 (b) และตารางที่ 4.6 ซึ่งในตัวอย่างทั้งหมดจะปรากฏแถบการดูดกลืนของ การสั่นของพันธะ S-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} (Herna และคณะ 2014) และปรากฏแถบการดูดกลืนของการสั่นของพันธะ C-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 640 cm^{-1} (Hernández

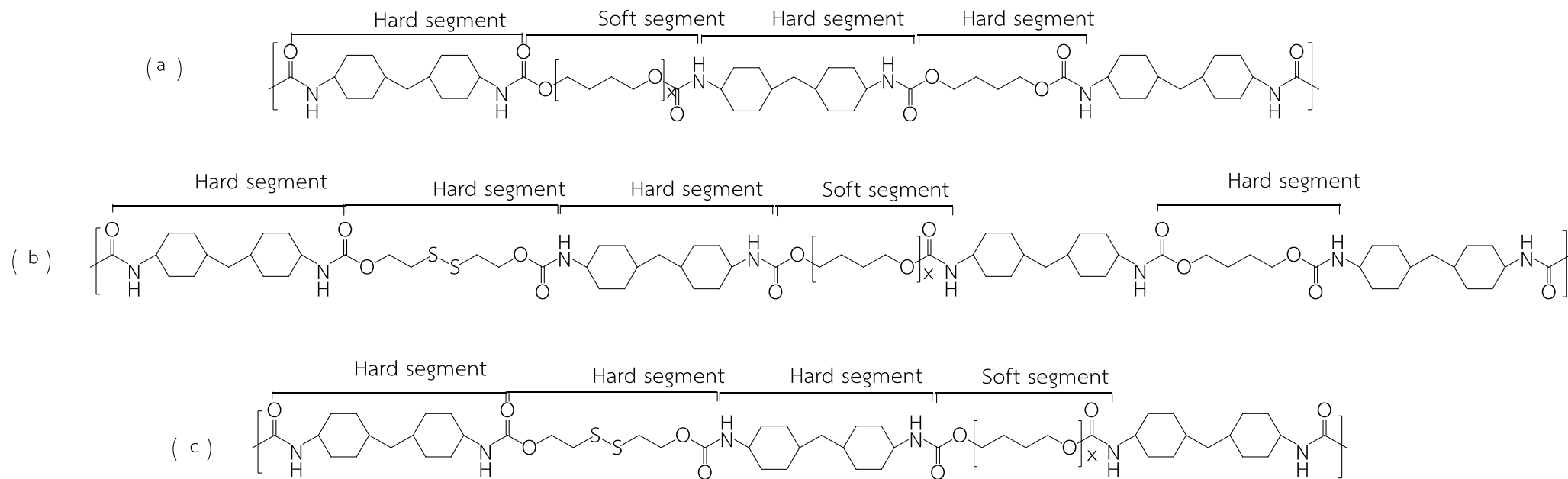
และคณะ 2014) พบว่าในสูตร $\text{HM}_{2.05}\text{T}_1\text{B}_1$ ที่ไม่มีการเติม HEDS ไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนในตำแหน่งดังกล่าว แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ HEDS สูงขึ้น ความเข้มของแถบดูดกลืนดังกล่าวมีค่าเพิ่มสูงขึ้น ด้วย จากเทคนิค FTIR และ FT-Raman ยืนยันการเกิดพอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในโครงสร้างสายโซ่โมเลกุล โดยโครงสร้างของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค (a) FTIR และ (b) FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS

ตารางที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR และ FT-Raman ของ HMDI, polyTHF, BDO และพอลิยูรีเทน

Wave number (cm ⁻¹)	Functional group	
	FT-IR	FT-Raman
1731	C=O แบบยึด	C=O แบบยึด
1715	C=O แบบยึดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)	-
1533	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
1431	CH ₂ แบบงอ	CH ₂ แบบงอ
1384	-	CH ₃ แบบงออย่างสมมาตร
1276	C-N แบบยึด	C-N แบบยึด
829	-	-C-C-C-การยึดแบบสมมาตร
640	-	C-S แบบยึด
508	-	S-S แบบยึด



รูปที่ 4.11 (a) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ (b) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO และ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่และ (c) พอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่

ทำการศึกษาหาปริมาณของไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทน ได้ด้วยการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N-H ปริมาณของส่วน N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bonded N-H) และ N-H อิสระ (Free N-H) แสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ HEDS เพิ่มสูงขึ้นซึ่งมีปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุลมีค่าลดลง อธิบายได้ว่าตัวขยายสายโซ่ HEDS มีพันธะ S-S และ C-S อยู่ในโครงสร้างซึ่งมีความยาวของพันธะมากกว่าความยาวพันธะของ C-C ในตัวขยายสายโซ่ BDO โดยความยาวพันธะของพันธะ S-S, C-S และ C-C มีค่าเท่ากับ 207, 182 และ 154 พิโคเมตร ตามลำดับ ส่งผลให้อะตอมของที่อยู่ในสายโซ่โมเลกุลอยู่ห่างกันมากกว่า นอกจากนี้ HEDS มีน้ำหนักโมเลกุลและความยาวสายโซ่มากกว่า BDO ส่งผลให้ พอลิยูรีเทนที่เตรียมด้วยการใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้น้อยกว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่

ตารางที่ 4.7 ข้อมูลที่ได้จากการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO และ HEDS

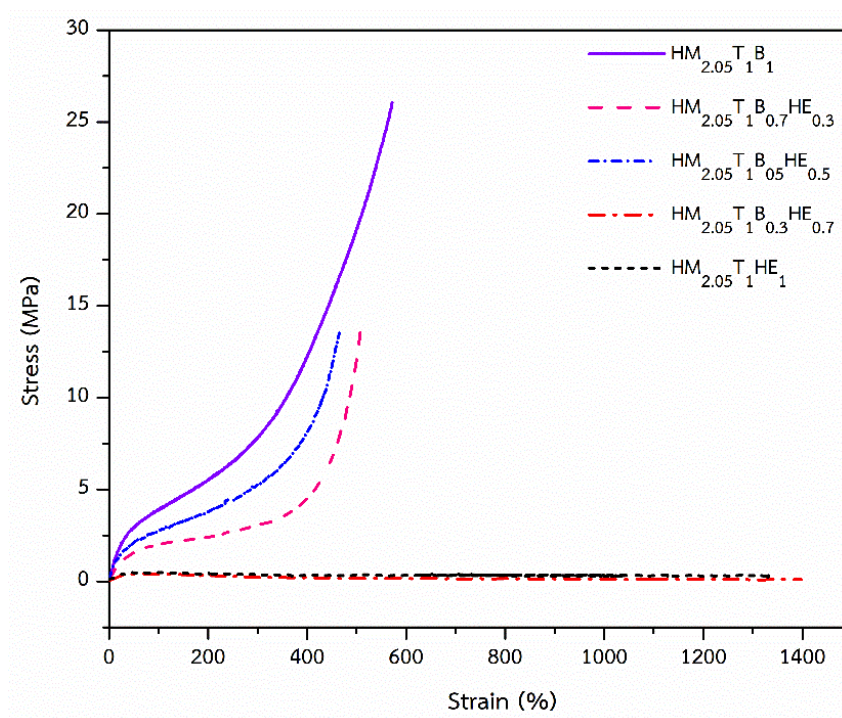
Simple	H bond N-H (%)	Peak center (cm^{-1})	C=O over tone (%)	Peak center (cm^{-1})	Free N-H (%)	Peak center (cm^{-1})
HM _{2.05} T ₁ B ₁	76.92	3321.48	10.59	3434.97	12.49	3525.81
HM _{2.05} T ₁ B _{0.7} HE _{0.3}	75.24	3323.63	7.15	3438.20	17.61	3521.71
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} HE _{0.5}	74.45	3323.78	6.72	3435.19	18.83	3523.63
HM _{2.05} T ₁ B _{0.3} HE _{0.7}	70.91	3323.91	7.99	3438.58	20.81	3520.66
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	67.35	3334.16	8.60	3466.64	23.65	3546.67

4.2.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนแสดงในตารางที่ 4.8 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อปริมาณ HEDS เพิ่มขึ้นปริมาณเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง (Hard segment) มีค่าลดลงเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทน ประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน (OCONH) และหมู่เอเทอร์ (CO) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างกันได้ ซึ่งอาจเกิดขึ้นได้ระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งด้วยกันคือ N-H กับ C=O (Li และ Shan 2018, Tai และคณะ 2017) หรืออาจเกิดขึ้นระหว่างหมู่ยูรีเทนในส่วนแข็งและหมู่เอเทอร์ในส่วนอ่อน N-H กับ O-C (Pangon และคณะ 2014) ดังนั้นความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่พอลิยูรีเทนจึงเป็นตัวกำหนด ความหนาแน่นของการเกิดพันธะไฮโดรเจนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่โมเลกุลพอลิยูรีเทน ดังนั้นเมื่อเติมตัวขยายสายโซ่ HEDS ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าตัวขยายสายโซ่ BDO จึงมีผลทำให้ความถี่ของหมู่ยูรีเทนในสายโซ่ลดลง ส่งผลให้ความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดผ่านหมู่ยูรีเทนลดลงตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการศึกษาหาปริมาณของไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทนด้วยการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N-H ที่ได้จากเทคนิค FT-IR ดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.2.1 นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณเปอร์เซ็นต์ส่วนอ่อนและส่วนแข็งของพอลิยูรีเทนมีความสัมพันธ์กับปริมาณการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุล จะเห็นได้ว่าสูตรที่มีตัวขยายสายโซ่ BDO ปริมาณมากที่สุดในสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ มีสัดส่วนของส่วนแข็ง (Hard segment) เท่ากับร้อยละ 40.83 จะมีปริมาณหมู่ N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนมากที่สุดและมีปริมาณส่วน N—H อิสระน้อยที่สุด โดยเรียงลำดับของปริมาณ N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ดังต่อไปนี้ $HM_{2.05}T_1B_1 > HM_{2.05}T_1B_{0.7}HE_{0.3} > HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5} > HM_{2.05}T_1B_{0.3}HE_{0.7} > HM_{2.05}T_1HE_1$ สอดคล้องกับปริมาณส่วนแข็งที่แสดงในตารางที่ 4.8 โดยมีปริมาณส่วนแข็งเท่ากับร้อยละ 40.83, 37.93, 36.09, 34.32 และ 31.78 ตามลำดับ อีกทั้งยังสัมพันธ์กับค่าความแข็งที่ได้ จะเห็นได้ว่าความแข็งเพิ่มขึ้นเมื่อตัวขยายสายโซ่ BDO เพิ่มขึ้น โดยพอลิยูรีเทนที่มีตัวขยายสายโซ่ BDO เพียงชนิดเดียวให้ค่าความแข็งสูงสุด และลดลงตามลำดับเมื่อเพิ่มส่วนของตัวขยายสายโซ่ HEDS มากขึ้น ดังนั้นเมื่อเปอร์เซ็นต์ของส่วนแข็งเพิ่มขึ้นทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลระหว่างโมเลกุลสูงขึ้น สายโซ่โมเลกุลเข้ามาแพ็คชิดติดกันปริมาตรอิสระลดลง จึงส่งผลให้มีความหนาแน่นสูง ในขณะที่พอลิยูรีเทนที่มีตัวขยายสายโซ่ HEDS เพียงชนิดเดียวให้ค่าความแข็งและความหนาแน่นน้อยที่สุด เนื่องจากมีปริมาณส่วนแข็งและความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนน้อย ส่งผลให้ระยะห่างระหว่างสายโซ่โมเลกุลอยู่ห่างกันปริมาตรอิสระสูง ส่งผลให้มีความหนาแน่นที่น้อยที่สุดโดยมีค่าเท่ากับ 1.033 g/cm^3

ตารางที่ 4.8 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

Sample	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hard segment (%)	Soft segment (%)	Density (g/cm ³)	Hardness (Shore A)
HM _{2.05} TB ₁	26.1±1.5	571±18	40.83	59.17	1.053	73.1±0.8
HM _{2.05} TB ₁ HE _{0.3}	14.1±0.9	510±25	37.93	62.07	1.054	67.1±0.9
HM _{2.05} TB ₁ HE _{0.5}	13.6±1.0	464±22	36.09	63.91	1.054	64.1±0.9
HM _{2.05} TB ₁ HE _{0.7}	0.1±0	1397±51	34.32	65.68	1.034	37.0±2.4
HM _{2.05} THE ₁	0.2±0	1331±38	31.78	68.22	1.033	33.3±1.1



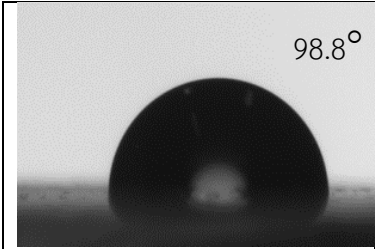
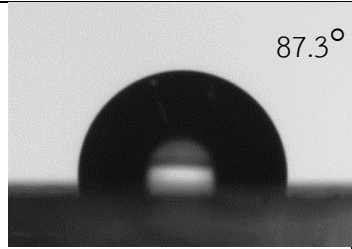
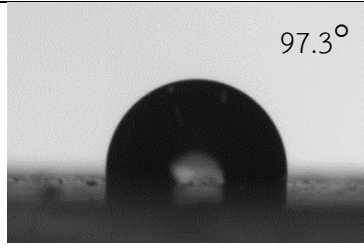
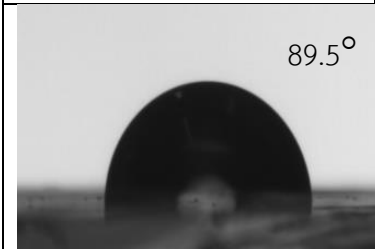
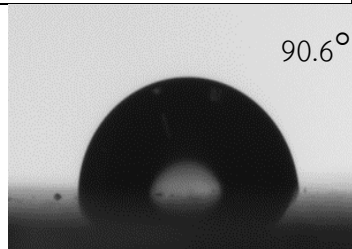
รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO และ HEDS

รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO และ HEDS จากรูปว่าสูตร $HM_{2.05}TB_1HE_{0.3}$ และสูตร $HM_{2.05}TB_1HE_1$ ให้กราฟเป็นแบบนิ่มและไม่แข็งแรง (Soft and weak) ในขณะที่สูตร $HM_{2.05}TB_1$, $HM_{2.05}TB_1HE_{0.3}$ และสูตร $HM_{2.05}TB_1HE_{0.5}$ ให้กราฟเป็นแบบนิ่มแต่เหนียว (Soft and tough) และจากการศึกษาสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดตั้งสรุปในตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อปริมาณของ BDO เพิ่มขึ้น จะทำให้ความต้านทานต่อแรงดึงเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลง โดยมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงของสูตร $HM_{2.05}TB_1$ มีค่าเท่ากับ 26.05 MPa และค่าระยะยืด ณ จุดขาด 571 % แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ HEDS เพิ่มมากขึ้น พบว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลงแต่ให้ค่าระยะยืด ณ จุดขาดเพิ่มขึ้นเป็น 0.2 MPa และ 1331% ตามลำดับในสูตร $HM_{2.05}TB_1HE_1$ โดยพบว่าพอลิยูรีเทนที่มีอัตราส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO มากกว่าและเท่ากับอัตราส่วนของตัวขยายสายโซ่ HEDS มีพฤติกรรมความเป็นเทอร์โมพลาสติกอิลาสโตเมอร์เหมือนกัน เมื่อให้ระยะยืด ณ จุด ๆ หนึ่งก็จะเกิดการตกผลึกเมื่อดึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงท้าย ซึ่งในส่วนที่มีตัวขยายสายโซ่ HEDS ที่ปริมาณที่สูง จะมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ต่ำมากและมีค่าระยะยืด ณ จุดขาดที่สูงเนื่องจากในส่วนของตัวขยายสายโซ่ HEDS มีพันธะ S-S ซึ่งมีพลังงานพันธะ (268 kJ/mol) ที่ต่ำกว่าในส่วนของ BDO ที่มีพันธะ C-C (347 kJ/mol) นอกจากนี้ยังมีปริมาณส่วนแข็งและพันธะไฮโดรเจนต่ำดังที่ได้กล่าวมาก่อนหน้า จึงทำให้ค่าความแข็งแรงของสายโซ่พอลิยูรีเทนที่ได้น้อยกว่าจึงมีความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาดต่ำ

4.2.3 การทดสอบมุมสัมผัส (Contact angle) บนพื้นผิวของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

จากการศึกษามุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนเมื่อแปรชนิดของตัวขยายสายโซ่ BDO:HEDS ในอัตราส่วน 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.3: 0.7 และ 0:1 ดังแสดงในรูปที่ 4.13 โดยพบว่าเมื่อปริมาณ HEDS เพิ่มสูงขึ้นค่ามุมสัมผัสที่ได้มีค่าลดลง อาจเป็นผลได้ว่าส่วนแข็งลดลง และความหนาแน่นของพันธะไฮโดรเจนที่น้อยกว่า ทำให้ความสามารถในการเปียกน้ำเพิ่มขึ้น ค่ามุมสัมผัสที่ได้มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากส่วนแข็งจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมขวางทางกายภาพ (Das และคณะ, 2015) แต่อย่างไรก็ตาม มุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ได้ไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญกับการแปรสัดส่วนระหว่าง BDO กับ HEDS โดยค่ามุมสัมผัสที่ได้อยู่ในช่วง 87.3-98.8° ดังนั้นปัจจัยหลักที่อาจส่งผลต่อ

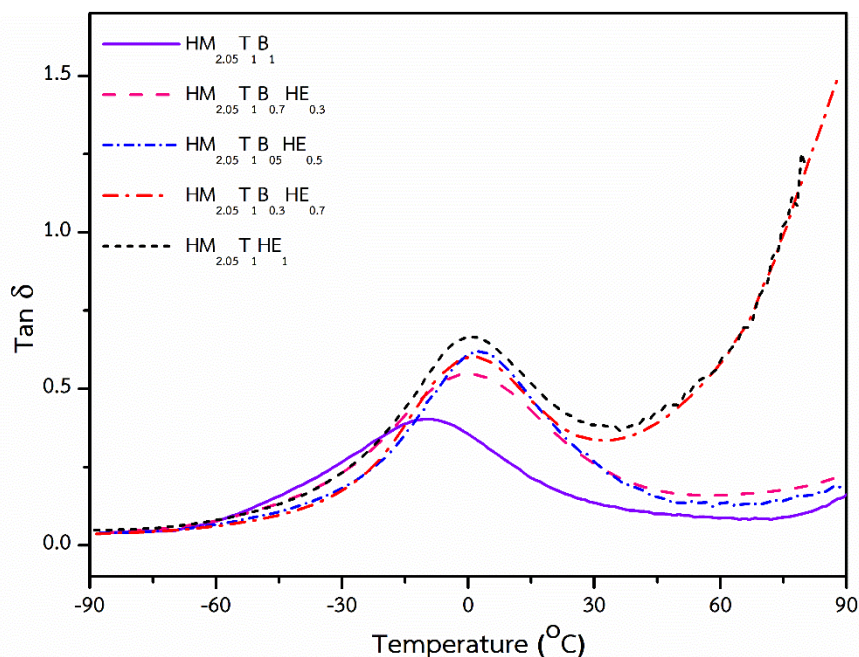
ความชอบน้ำหรือไม่ชอบน้ำของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ คือธรรมชาติหรือสมบัติหลักของ polyTHF ที่ทำหน้าที่เป็นส่วนอ่อนดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 4.1.3 เนื่องจากทุกสูตรคงสัดส่วนของ polyTHF คงที่ที่เท่ากัน

		
HM T B 2.05 1 1	HM T B HE 2.05 1 0.7 0.3	HM T B HE 2.05 1 0.5 0.5
		
HM T B HE 2.05 1 0.3 0.7	HM T HE 2.05 1 1	

รูปที่ 4.13 ศึกษาวิเคราะห์มุมสัมผัสของพอลิยูรีเทนที่แปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS

4.2.4 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA

สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิค DMTA แสดงในรูปที่ 4.14 และเทคนิค TGA ดังรูปที่ 4.15 และอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% แสดงในตารางที่ 4.9



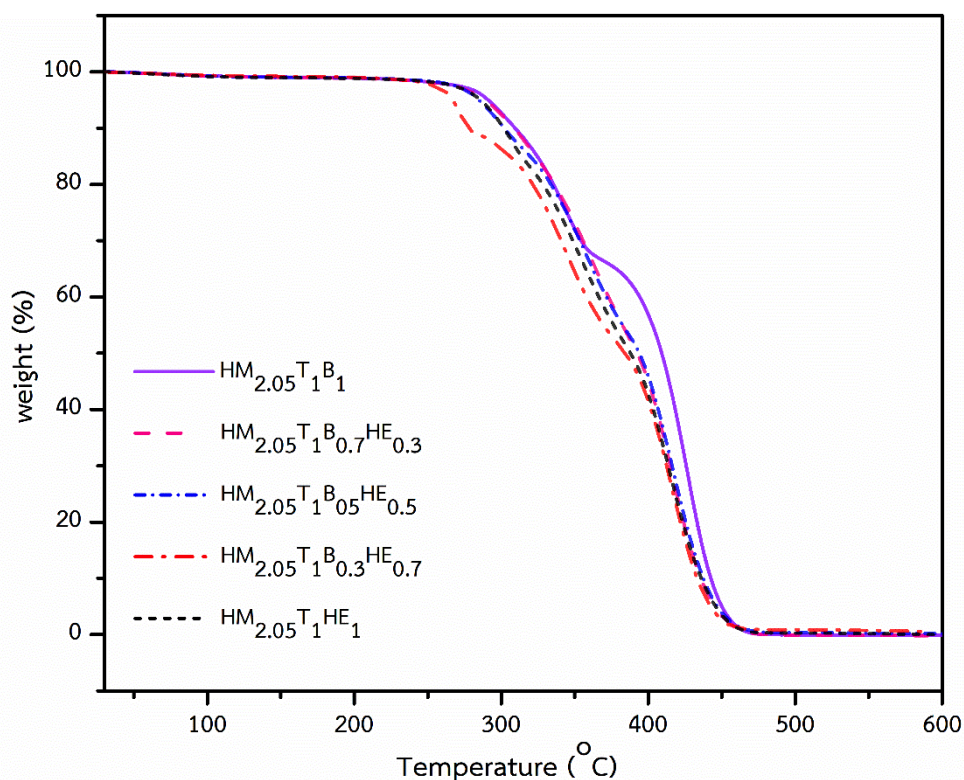
รูปที่ 4.14 กราฟ Tan δ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS

ตารางที่ 4.9 ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง Tan δ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

Simple	Tan δ intensity	T_g ($^{\circ}$ C)
HM T B 2.05 1 1	0.403	-14.54
HM T B HE 2.05 1 0.7 0.3	0.548	-2.84
HM T B HE 2.05 1 0.5 0.5	0.620	-0.58
HM T B HE 2.05 1 0.3 0.7	0.603	-0.11
HM T HE 2.05 1 1	0.666	-0.05

จากรูปที่ 4.14 และตารางที่ 4.9 พบว่าเมื่อปริมาณ HEDS เพิ่มสูงขึ้น ค่า T_g ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น โดยพอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ค่า T_g เท่ากับ -0.05° C ซึ่งมีค่าสูงกว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ซึ่งให้ค่า T_g เท่ากับ -14.54° C อาจเป็นผลมาจากการใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ส่วนแข็งสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนแข็งด้วยกันได้ดีผ่านพันธะ

ไฮโดรเจน ส่งผลให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีแนวโน้มที่เกิดการแยกเฟส (Phase separation) ระหว่างส่วนแข็งกับส่วนอ่อนสูงจึงให้อุณหภูมิ T_g ของส่วนอ่อนมีแนวโน้มปรากฏที่อุณหภูมิต่ำลง (Chattopadhyay และ คณะ 2005; Chattopadhyay และคณะ 2006) ซึ่งสอดคล้องกับผลของปริมาณพันธะไฮโดรเจนในหัวข้อที่ 4.2. โดยการเกิดพันธะไฮโดรเจนอย่างแข็งแรงจะก่อให้เกิดการแยกเฟสระหว่างส่วนอ่อนและส่วนแข็งในระดับไมโครของสายโซ่พอลิยูรีเทนดังกล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 4.1.1 โดยพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นในพอลิยูรีเทนสามารถเกิดขึ้นได้ 2 แบบ คือ พันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่างหมู่ยูรีเทนด้วยกันเอง (U-U) และหมู่ยูรีเทนกับหมู่อีเทอร์ในส่วนอ่อน (U-SS) ในขณะที่พอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในสายโซ่โมเลกุลสามารถปฏิกิริยาข้างเคียงของอนุมูลอิสระที่เกิดจากการตัดสายโซ่ของพันธะ S-S ของส่วนแข็งเกิดการคู่ควบกับส่วนอ่อน ส่งผลให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนแข็งกับส่วนอ่อน และมีปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่ต่ำ ส่งผลทำให้ลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิยูรีเทนที่ได้มีแนวโน้มเป็นเฟสร่วมกัน (Phase mixing) ค่า T_g ที่ได้จึงมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อมีปริมาณ HEDS ที่สูงขึ้น ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Yarmohammadi และ Shahidzadeh 2018; Ting และ Dajun., 2017)



รูปที่ 4.15 กราฟ TGA ของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ HEDS

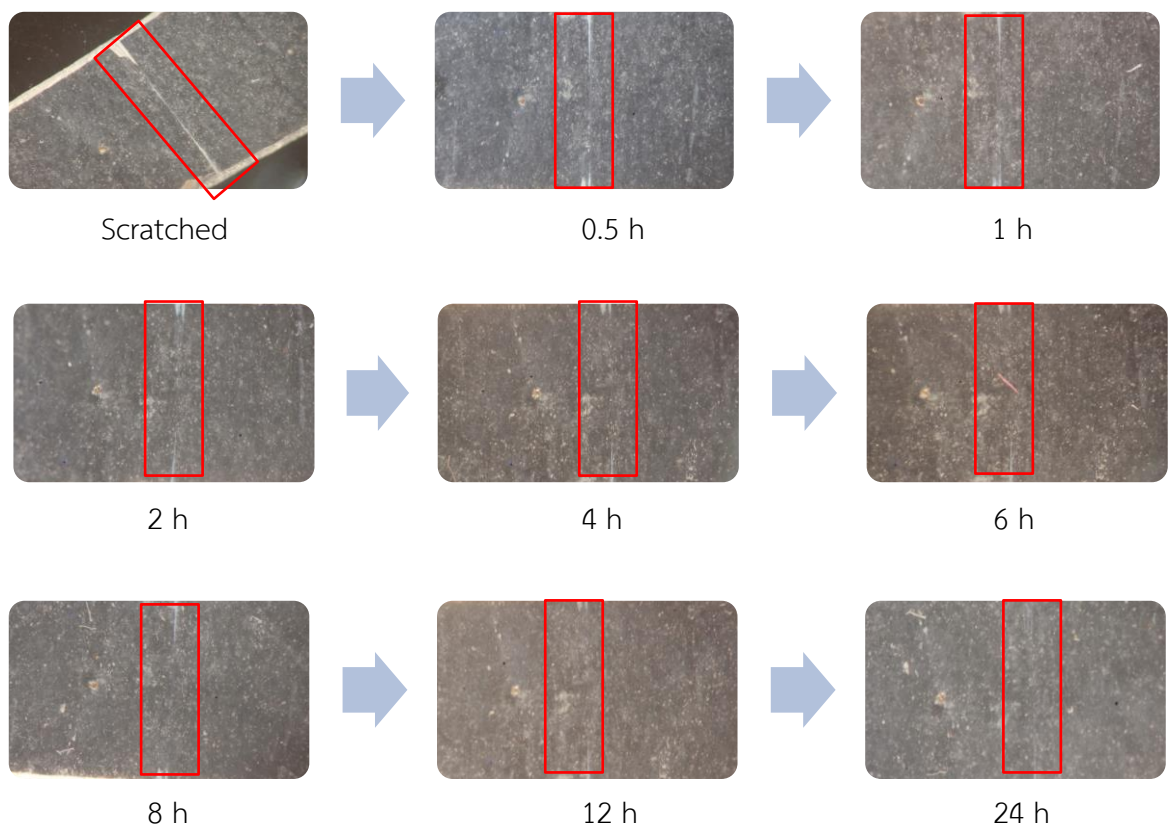
การศึกษาขั้นตอนการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนโดยใช้การทดสอบ TGA จากรูปที่ 4.15 กลไกการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนส่วนใหญ่เกิดจากโครงสร้างทางเคมีของส่วนประกอบมีพลังงานทางพันธะต่ำ (Coutinho และคณะ 2003) เป็นที่ทราบกันว่าส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนมีแนวโน้มที่เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนมากกว่าส่วนอ่อน (Garcia และคณะ. 2011) จากผลการทดลองพบว่าพอลิยูรีเทนที่ไม่มีการเติม HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ มีขั้นตอนการเสื่อมสภาพทางความร้อน 2 ขั้นตอนดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 4.1 แต่ในส่วนของพอลิยูรีเทนมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น 3 ขั้นตอน ขั้นตอนโดยในขั้นที่ 1 จะเริ่มสลายในช่วงอุณหภูมิประมาณ 250 ถึง 330 °C ซึ่งเป็นการสลายตัวของส่วนของ HEDS ที่มีความเสถียรต่อความร้อนต่ำ ขั้นที่ 2 จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 330 ถึง 400 °C ซึ่งจะเป็นการเสื่อมสภาพทางความร้อนของส่วนแข็ง และขั้นที่ 3 จะเป็นการเสื่อมสภาพทางความร้อนของส่วนอ่อนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 400 ถึง 420 °C มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 480 °C เป็นอุณหภูมิในเสื่อมสภาพทางความร้อนขั้นสุดท้ายของตัวอย่าง จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิขั้นสุดท้ายจะลดลงเมื่อเพิ่มส่วนของ HEDS เนื่องจาก HEDS มีพันธะ S-S และ C-S ซึ่งมีพลังงานพันธะที่ต่ำกว่าเมื่อโดนความร้อนจะสลายพันธะที่ยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมได้ง่ายกว่าส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO

ตารางที่ 4.10 อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA

Sample	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{peak} (°C)
HEDS	174	191	231	249	230
HM _{2.05} T ₁ B ₁	291	309	409	442	343, 427
HM _{2.05} T ₁ B _{0.7} HE _{0.3}	289	308	392	435	307, 367, 419
HM _{2.05} T ₁ B _{0.05} HE _{0.5}	284	302	394	437	302, 357, 416
HM _{2.05} T ₁ B _{0.3} HE _{0.7}	267	277	384	433	273, 343, 413
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	285	301	387	436	306, 353, 414

4.2.5 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

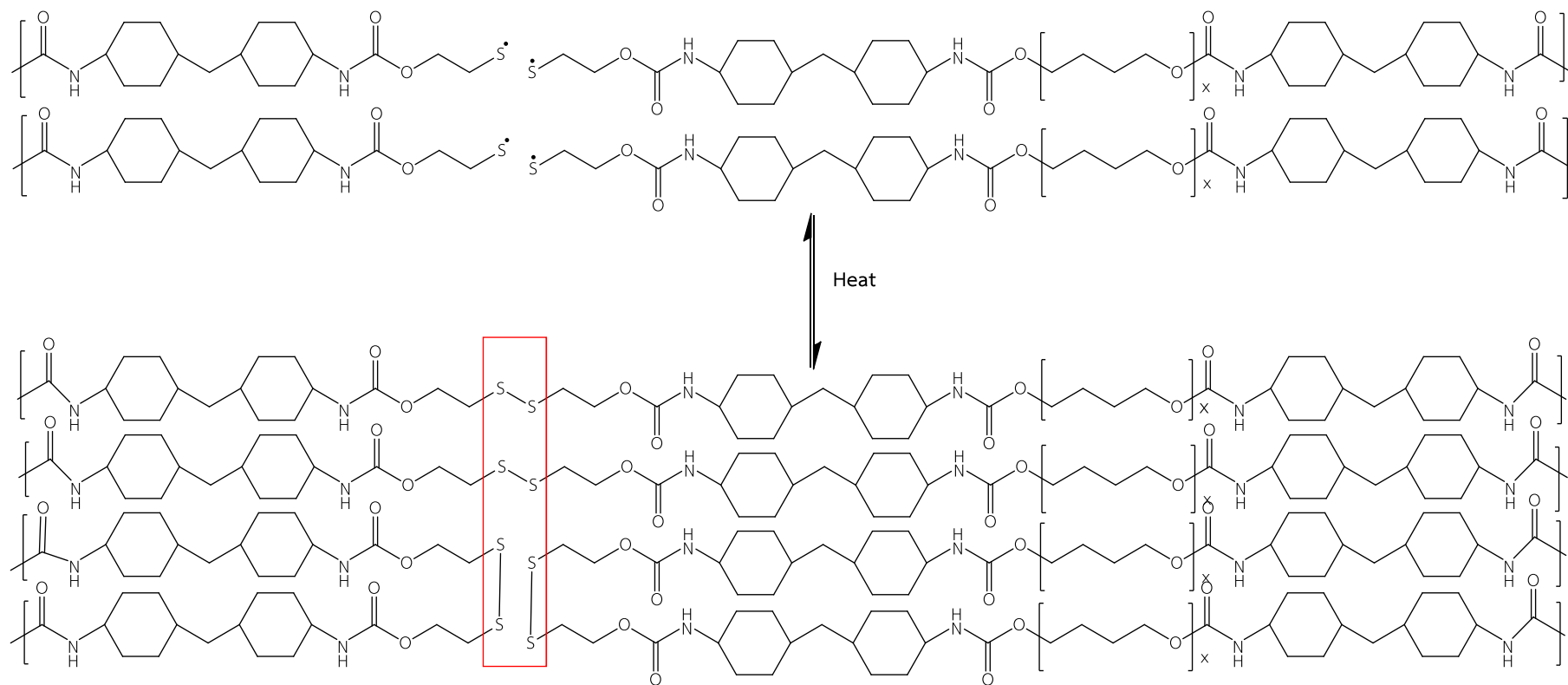
การติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนโดยการถ่ายรูปรอยบากบนชิ้นตัวอย่างโดยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงในรูปที่ 4.16 ได้จากกราฟความเค้น-ความเครียด ได้แสดงดังรูปที่ 4.18 และคำนวณการหาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองดังตารางที่ 4.10 ทำการเปรียบเทียบระหว่างพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ ที่ไม่มีการเติม HEDS กับสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ที่มีสัดส่วน HEDS:BDO เท่ากับ 0.5:0.5 เนื่องจากเป็นสัดส่วนที่แผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนมีความแข็งแรง



รูปที่ 4.16 ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ กำลังขยาย 40 X

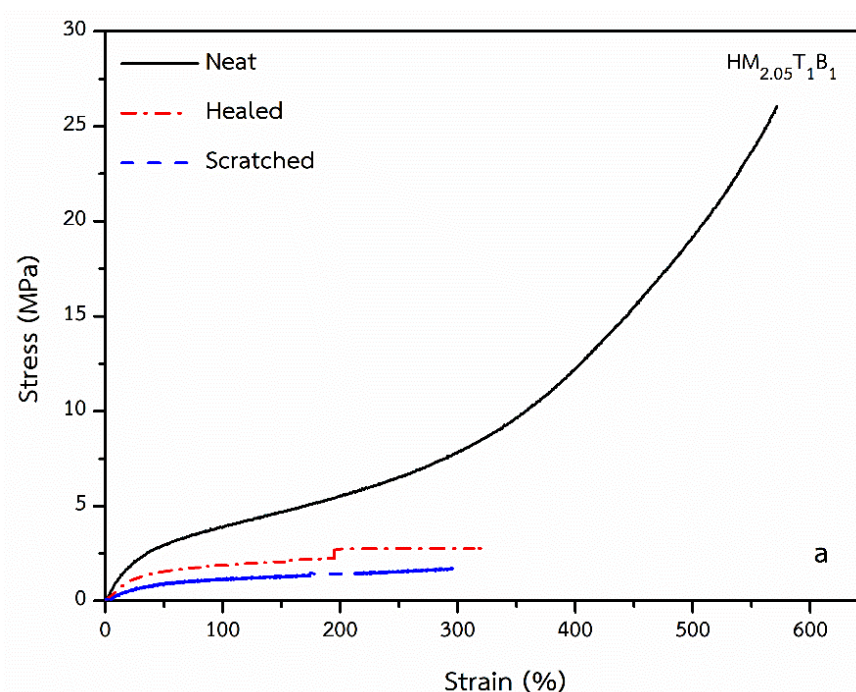
กระบวนการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนทำการทดลองที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ โดยตัวอย่างจะถูกทำให้เกิดรอยขีดข่วนแล้วนำไปให้ความร้อนในตู้อบ เมื่อครบเวลาที่กำหนดทำการตรวจสอบการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน ทดสอบโดยส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสเตอริโอ จะเห็นว่า

จากภาพการทดสอบโดยแปรระยะเวลาในการทดสอบ 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h และ 24 h จะเห็นได้ว่าที่เวลา 4 h แผ่นฟิล์มมีการซ่อมแซมตัวเองตั้งแต่เริ่มให้ความร้อน โดยรอยบากเริ่มหายไปอย่างเห็นได้ชัดที่เวลา 4 h ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่แสดงในตารางที่ 4.11 กลไกการซ่อมแซมที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนสายโซ่ของพันธะไดซัลไฟด์ (Lafont และคณะ 2012) ดังแสดงในรูปที่ 4.17

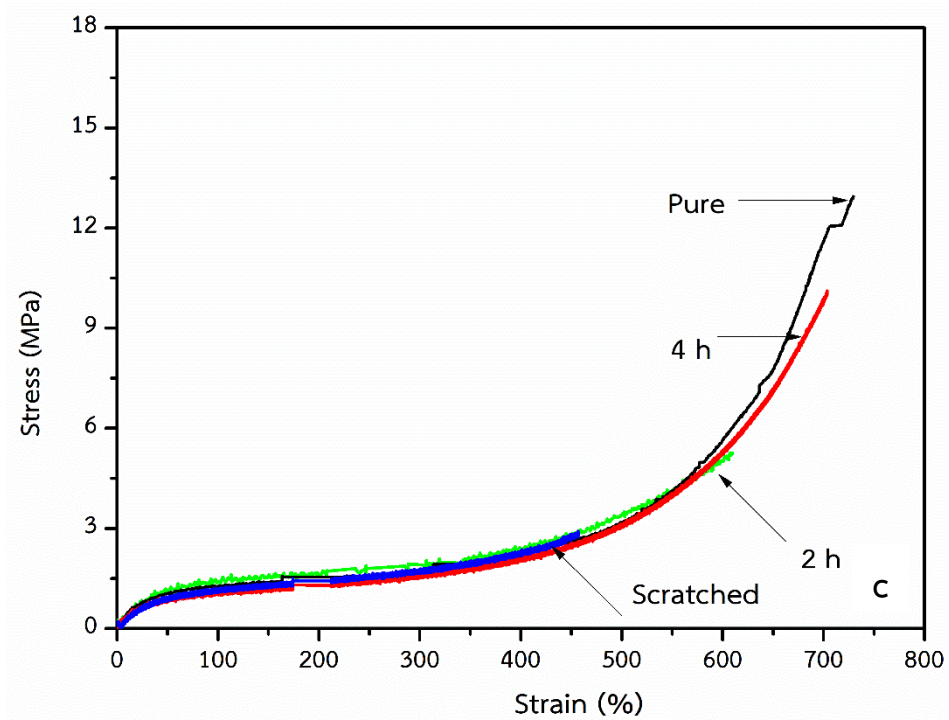
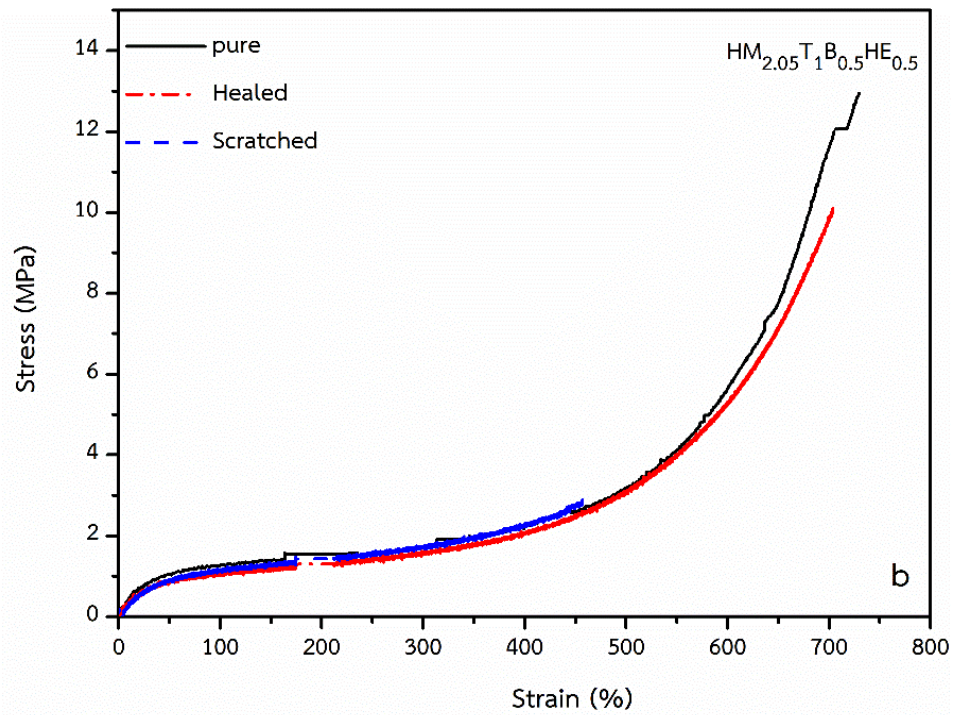


รูปที่ 4.17 โครงสร้างพอลิยูรีเทนและแสดงกลไกการเชื่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

จะเห็นได้ว่าจากผลการทดลองข้างต้นการปิดรอยขีดข่วนบนแผ่นฟิล์ม เป็นผลเนื่องมาจาก (1) การจำรูปร่างของสายโซ่พอลิยูรีเทน เมื่อทำการอบที่อุณหภูมิ 65 °C จะเกิดการเปลี่ยนรูปแบบฟิล์มพลาสติก เมื่อให้ความร้อนพอลิยูรีเทนสามารถจดจำรูปร่างเดิมของมันและซ่อมแซมพื้นผิวที่แตกในระยยะใกล้เคียงได้ และ (2) เมื่อตัวอย่างมีพันธะไฮโดรเจนในโมเลกุล บริเวณที่เกิดรอยขีดข่วนจะทำให้พันธะ S-S แตกออกเป็นอนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะว่องไวในการกระตุ้นปฏิกิริยา และเกิดการเปลี่ยนสายโซ่ผ่านเชื่อมโยงระหว่างเกิดพันธะระหว่าง S-S แต่ละสายโซ่ใหม่ ส่งผลเกิดการรักษา รอยขีดข่วนในแผ่นฟิล์มนั้นได้



รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร HM_{2.05}T₁B₁ และ (b) สูตร HM_{2.05}T₁B_{0.5}HE_{0.5} ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง (c) แปรระยะเวลาการซ่อมแซมตัวเองที่เวลา 2h, 4h และ 6 h ของตัวอย่างสูตร HM_{2.05}T₁B_{0.5}HE_{0.5}



รูปที่ 4.18 (ต่อ) เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $\text{HM}_{2.05}\text{T}_1\text{B}_1$ และ (b) สูตร $\text{HM}_{2.05}\text{T}_1\text{B}_{0.5}\text{HE}_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง (c) แปรระยะเวลาการซ่อมแซมตัวเองที่เวลา 2h, 4h และ 6 h ของตัวอย่างสูตร $\text{HM}_{2.05}\text{T}_1\text{B}_{0.5}\text{HE}_{0.5}$

ตารางที่ 4.11 ความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ และสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ที่ระยะเวลาซ่อมแซมต่าง ๆ

	$HM_{2.05}T_1B_1$		$HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$	
	4h		2h	4h
S_n (MPa)	26.05		12.95	12.95
S_s (MPa)	1.72		2.88	2.88
S_h (MPa)	2.77		5.27	10.90
HE (%)	10.63		40.70	84.17

***หมายเหตุ S_n ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ไม่ได้บากให้เป็นรอย

S_s ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ผ่านการบากให้เป็นรอย

S_h ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างหลังผ่านการซ่อมแซมตัวเอง

สำหรับประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเอง ได้มาจากการหาค่าความต้านทานแรงดึงของฟิล์มที่นำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65 °C ที่ระยะเวลาต่างๆ คำนวณโดยใช้สูตร

$$\text{Healing Efficiency (HE) (\%)} = \frac{\text{Tensile strength of Healed sample (MPa)}}{\text{Tensile strength of Neat sample (MPa)}} \times 100$$

จากผลการทดลองพบว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงกว่าพอลิยูรีเทนที่ไม่มีการเติม HEDS ดังได้อธิบายไว้ก่อนหน้านี้ และเมื่อทำการศึกษาผลของระยะเวลาในการซ่อมแซมตัวเอง พบว่าที่ระยะ 2 h แผ่นฟิล์มเริ่มมีความซ่อมแซมตัวเอง 40.7 % และเมื่อเพิ่มระยะเวลาการซ่อมแซมตัวเองไปเป็น 4 พบว่ามีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองที่ใกล้เคียงกันอยู่ที่ 84.17%

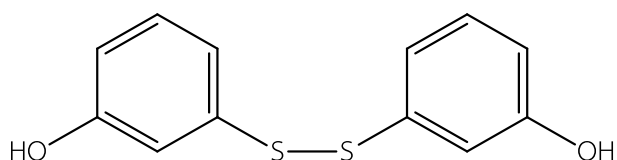
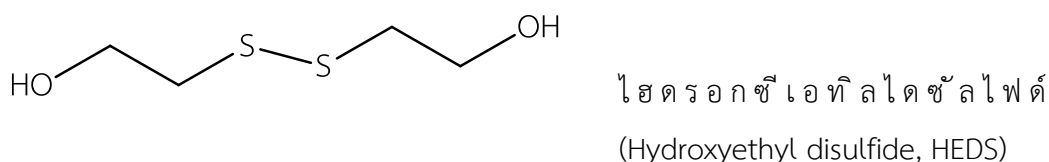
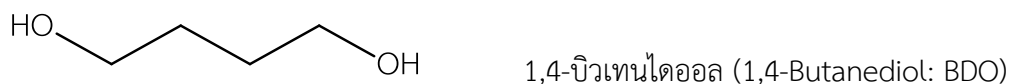
จากผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS พบว่าที่สัดส่วน BDO : HEDS ที่อัตรา 0.5: 0.5 โดยโมล ในสูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}HE_{0.5}$ ให้สมบัติเชิงกลที่ดี และมีสมบัติการซ่อมแซมที่ดีที่สุด จึงเลือกสัดส่วนดังกล่าวมาทำการศึกษาในขั้นตอนถัดไป

4.3 การศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

ศึกษาการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ 3 ชนิดคือ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO), ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์ (Hydroxyethyl disulfide, HEDS) และ 3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์ (3,3'-Dihydroxydiphenyl disulfide, DPS) โดยมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 4.19 คงอัตราส่วนโดยโมลของหมู่ไอโซไซยาตต่อหมู่ไฮดรอกซิล (NCO:OH) เท่ากับ 1.05:1 โดยใช้ HMDI เป็นสารประกอบไอโซไซยาเนต น้ำหนักโมเลกุลของ polyTHF ที่ใช้เท่ากับ 1,000 g/mol และโดยสัดส่วนโดยโมลของ HMDI และ polyTHF คงที่เท่ากับ 2.05:1

ใช้สัญลักษณ์	HM	แทน	4,4'-เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิลไอโซไซยาเนต, HMDI
	T	แทน	พอลิเตตระไฮโดรฟูราน, PolyTHF
	B	แทน	1,4-บิวเทนไดออล, BDO
	HE	แทน	ไฮดรอกซีเอทิลไดซัลไฟด์, HEDS
	DP	แทน	3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์, DPS

เช่น $HM_{2.05}T_1DP_1$ หมายถึง สัดส่วนโดยโมลของ HMDI: PolyTHF: DPS เท่ากับ 2.05: 1: 1

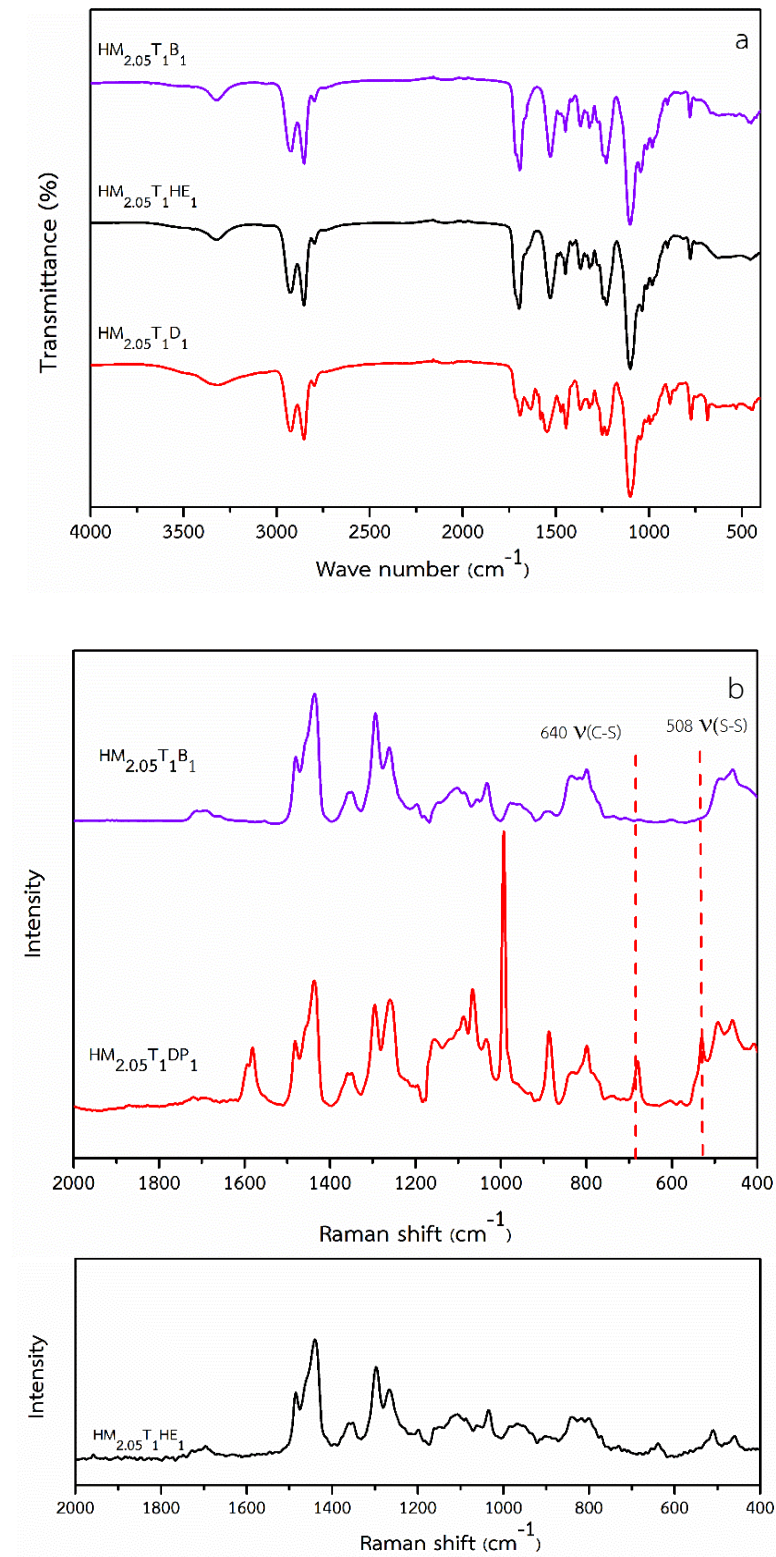


3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์ (3,3'-Dihydroxydiphenyl disulfide, DPS)

รูปที่ 4.19 แสดงโครงสร้างชนิดของตัวขยายสายโซ่

4.3.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman

โครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่เตรียมจากตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS แสดงในรูปที่ 4.21 ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR และ FT-Raman ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.20 (a) และ (b) ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นของพอลิยูรีเทนที่ได้จากเทคนิค FT-IR และ FT-Raman แสดงในตารางที่ 4.12 และ 4.12 จากผล FT-IR ของพอลิยูรีเทน พบว่าปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ N-H ตำแหน่งเลขคลื่น 3444 cm^{-1} และแถบการดูดกลืนที่เลขคลื่น 2924 cm^{-1} และ 2854 cm^{-1} ของ $-\text{CH}_2$ ในส่วนส่วนอ่อน polyTHF แถบการดูดกลืนของการยืดของหมู่ N-H, C=O และ N-H แบบงอในพันธะยูรีเทนที่เลขคลื่นตำแหน่ง 3326 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} และ 1535 cm^{-1} ตามลำดับ และไม่พบแถบการดูดกลืนของหมู่ $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 2270 cm^{-1} และของหมู่ $-\text{OH}$ ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3340 cm^{-1} ในยืนยันการมีอยู่ของพันธะไดซัลไฟด์ของตัวขยายสายโซ่ HEDS และ DPS นั้นไม่สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิค FT-IR เนื่องจากไม่ปรากฏพิกที่ทดสอบของพันธะ S-S แต่สามารถตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิค FT-Raman ดังแสดงในรูปแสดงในรูปที่ 4.20 (b) และตารางที่ 4.11 ซึ่งในตัวอย่างทั้งหมดจะปรากฏแถบการดูดกลืนของการสั่นของ S-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} (Herna และคณะ 2014) และปรากฏแถบการดูดกลืนของการสั่นของ C-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 640 cm^{-1} (Hernández และคณะ 2014) ส่วนในสูตรที่ใช้ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่ จะปรากฏพิกของวงแหวนอโรมาติกที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1600 cm^{-1} พบว่าในสูตร $\text{HM}_{2.05}\text{T}_1\text{B}_1$ ที่ไม่มีการเติม DPS ไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนในตำแหน่งดังกล่าว แต่เมื่อเพิ่มปริมาณ DPS สูงขึ้น ความเข้มของแถบดูดกลืนดังกล่าวมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วย จากเทคนิค FTIR และ FT-Raman ยืนยันการเกิดพอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในโครงสร้างสายโซ่โมเลกุล โดยโครงสร้างของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้แสดงในรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.20 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค (a) FTIR และ (b) FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่
 แปรรูปด้วยขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

ตารางที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

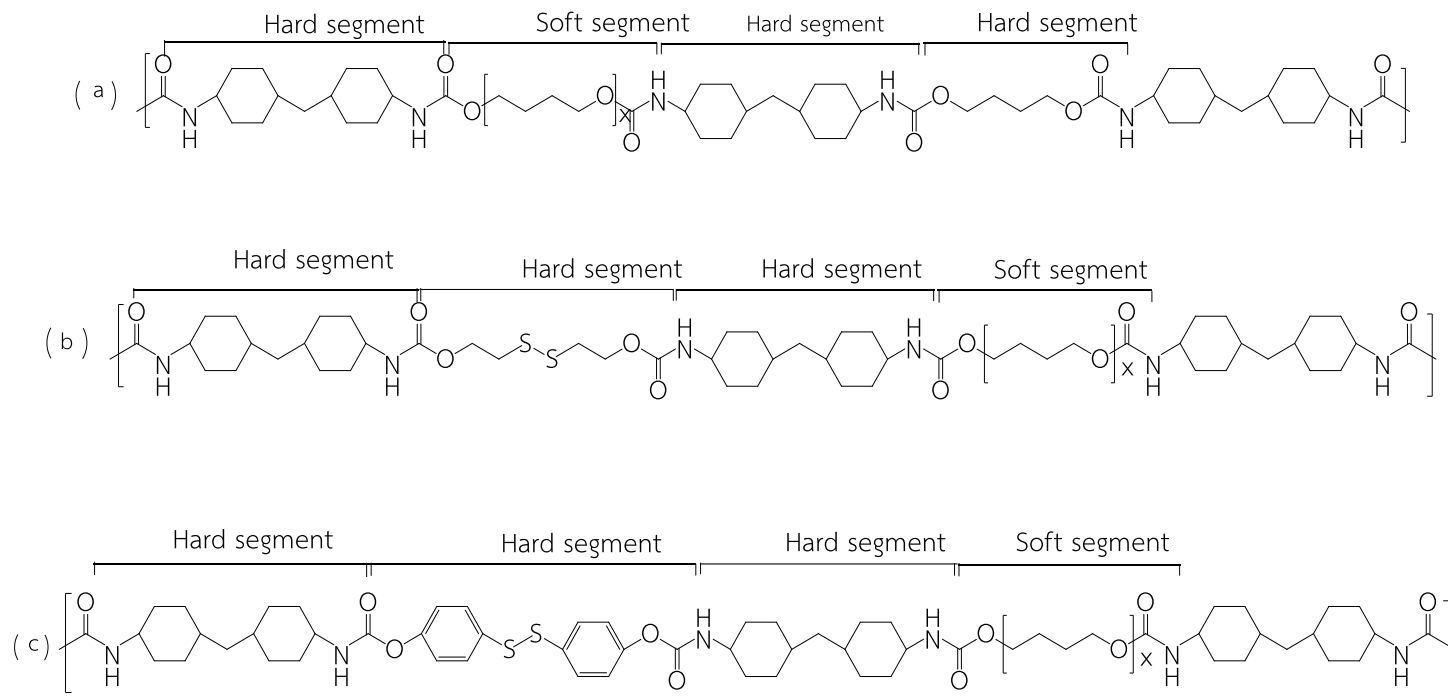
Sample	Wave number (cm ⁻¹)	Functional group
HM _{2.05} T ₁ B ₁	3326	การยืด N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1733	C=O แบบยืด
	1715	C=O แบบยืดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1533	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
	1434	CH ₂ แบบงอ
	1430	CH ₂ แบบงอ
	1276	C-N แบบยืด
	HM _{2.05} T ₁ HE ₁	3331
1735		C=O แบบยืด
1716		C=O แบบยืดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
1534		C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
1431		CH ₂ แบบงอ
HM _{2.05} T ₁ DP ₁	3335	การยืด N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1731	C=O แบบยืด
	1715	C=O แบบยืดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1600	การยืด C=C ของอโรมาติก

1533	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
1431	CH ₂ แบบงอ

ตารางที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดด้วยขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

Sample	Wave number (cm ⁻¹)	Functional group
HM _{2.05} T ₁ B ₁	1733	C=O แบบยึด
	1533	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
	1434	CH ₂ แบบงอ
	1384	CH ₃ แบบงออย่างสมมาตร
	1276	C-N แบบยึด
	829	-C-C-C-การยึดแบบสมมาตร
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	1735	C=O แบบยึด
	1534	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
	1431	CH ₂ แบบงอ
	1384	CH ₃ แบบงออย่างสมมาตร
	1276	C-N แบบยึด
	829	-C-C-C-การยึดแบบสมมาตร
	640	C-S แบบยึด
	508	S-S แบบยึด

HM _{2.05} T ₁ DP ₁	1731	C=O แบบยืด
	1600	การยืด C=C ของอโรมาติก
	1533	C-N-H แบบงอ ในเอไมด์
	1431	CH ₂ แบบงอ
	1384	CH ₃ แบบงออย่างสมมาตร
	1276	C-N แบบยืด
	829	-C-C-C-การยืดแบบสมมาตร
	640	C-S แบบยืด
	508	S-S แบบยืด



รูปที่ 4.21 (a) พอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ (b) พอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่และ (c) พอลิยูรีเทนที่ใช้ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่

ทำการศึกษาหาปริมาณของไฮโดรเจนที่มีอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทน ได้ด้วยการอินทิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N-H ปริมาณของส่วน N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H-bonded N-H) และ N-H อิสระ (Free N-H) แสดงในตารางที่ 4.14 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณ DPS เพิ่มสูงขึ้นปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นระหว่างสายโซ่โมเลกุลมีค่าสูงขึ้น และโครงสร้างของ DPS มีวงแหวนอโรมาติก ส่งผลให้สายโซ่โมเลกุลมีความแข็งแรงกว่า เนื่องมาจากวงแหวนอโรมาติกจะไปขัดขวางการหมุนรอบพันธะหลัก พลังงานขวางกั้นในการหมุนรอบพันธะเดี่ยวจึงสูงกว่า ทำให้พอลิยูรีเทนที่เตรียมด้วยการใช้ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่แข็งแรงขึ้น

ตารางที่ 4.14 ข้อมูลที่ได้จากการอินทิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ระหว่าง BDO, HEDS และ DPS

Simple	H bond N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)	C=O over tone (%)	Peak center (cm ⁻¹)	Free N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)
HM _{2.05} T ₁ B ₁	76.92	3321.48	10.59	3434.97	12.49	3525.81
HM _{2.05} T ₁ HE ₁	67.35	3334.16	8.60	3466.64	23.65	3546.67
HM _{2.05} T ₁ DP ₁	91.99	3341.62	8.00	3431.43	0.006	3560.29

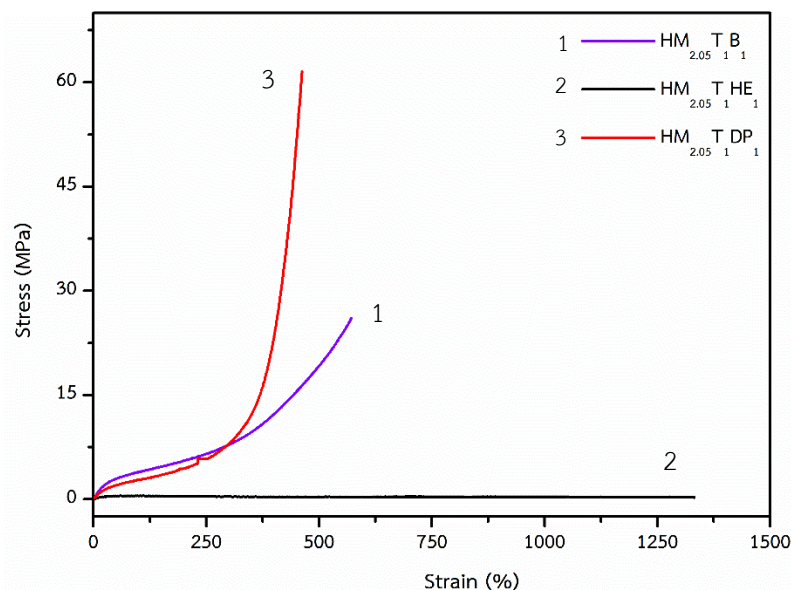
4.3.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของตัวขยายสายโซ่แสดงในตารางที่ 4.13 เมื่อแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งและส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทนที่ได้แตกต่างกันโดยในส่วนของ DPS จะมีน้ำหนักโมเลกุล 250.34 g/mol ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า HEDS และ BDO ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 154.25 g/mol และ 90.12 g/mol ตามลำดับ ส่งผลต่อปริมาณส่วนแข็งที่คำนวณได้ พบว่าในสูตร HM_{2.05}T₁B₁ มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งที่ 40.83 และสูตร HM_{2.05}T₁HE₁ มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง 31.78 และ HM_{2.05}T₁DP₁ มีเปอร์เซ็นต์

ส่วนแข็งที่ 30.08 ตามลำดับ ตัวขยายสายโซ่ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะส่งผลทำให้ได้พอลิยูรีเทนที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งต่ำ ส่วนของความแข็งจะเห็นได้ว่าสูตร $HM_{2.05}T_1B_1$ ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งที่เยอะที่สุดจะมีความแข็งที่แข็งที่สุดคือมีค่าเท่ากับ 73.1 ± 0.8 Shore A และเมื่อใช้ตัวขยายสายโซ่เป็นตัวที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในสายโซ่โมเลกุลจะเห็นได้ว่าส่วนของสูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ ที่ใช้ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่จะมีความแข็งมากกว่าในขณะที่เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ เนื่องจากในโครงสร้างของ DPS มีวงแหวนอโรมาติกจึงทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความแข็งมากกว่าตัวที่ใช้ HEDS เป็นตัวขยายสายโซ่ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเส้นตรง เมื่อศึกษาผลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO HEDS และ DPS ต่อความหนาแน่น พบว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ DPS มีความหนาแน่นสูงที่สุด แต่อย่างไรก็ตามถึงแม้ HEDS จะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า BDO แต่ให้ความหนาแน่นของพอลิยูรีเทนต่ำที่สุด อาจเป็นผลเนื่องจากทั้ง BDO และ HEDS มีโครงสร้างแบบเส้นตรง แต่ HEDS มีส่วนพันธะ S-S และ C-H มีความยาวพันธะ 208 และ 181 pm ซึ่งมีความยาวพันธะมากกว่า BDO ซึ่งมีความยาวพันธะ 154 pm ซึ่งความยาวพันธะมากจะทำให้ความสามารถในการหมุนรอบพันธะเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่าย และการชิดติดกันของสายโซ่ทำได้ลำบากกว่าจึงทำให้ความหนาแน่นน้อยกว่า ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่ได้กล่าวไว้ในตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.15 สมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

Sample	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hard segment (%)	Soft segment (%)	Density (g/cm ³)	Hardness (Shore A)
$HM_{2.05}T_1B_1$	26.1 ± 1.5	571 ± 18	40.83	59.17	1.053	73.1 ± 0.8
$HM_{2.05}T_1HE_1$	0.2 ± 0	1331 ± 38	31.78	68.22	1.033	33.3 ± 1.1
$HM_{2.05}T_1DP_1$	61.6 ± 2.8	463 ± 29	30.08	69.92	1.097	58.8 ± 1.5



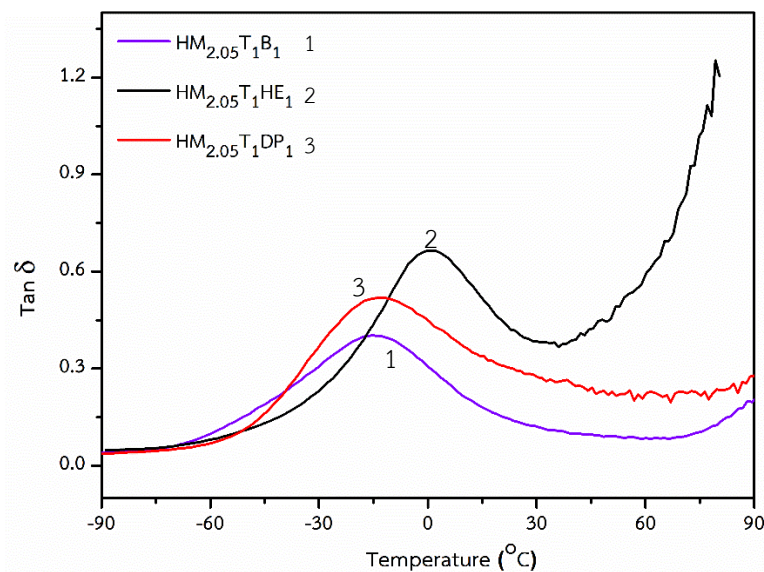
รูปที่ 4.22 ความเค้น – ความเครียด ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ DPS

จากตารางที่ 4.15 ค่าความต้านทานต่อแรงดึงพบว่าสูตรที่มีตัวขยายสายโซ่ DPS พบว่ามีค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงที่สุด และค่าระยะยืด ณ จุดขาดที่ต่ำที่สุด เนื่องจากตัวขยายสายโซ่ DPS มีโครงสร้างแบบวงแหวนแบบสมดุขนาดใหญ่ในโครงสร้าง เป็นโครงสร้างที่แข็งแรงจึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูง จะเห็นว่ากราฟ ความเค้น-ความเครียดจะสามารถยืดได้ในช่วงแรกแล้วหลังจากนั้นค่าความเค้นน้อยลงในขณะที่ค่าความเครียดมีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังแสดงในรูปที่ 4.22 และเมื่อเติมของตัวขยายสายโซ่ HEDS จะเห็นว่าค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำสุดเนื่องจากสายโซ่โมเลกุลมีโครงสร้างแบบเส้นตรงและมีพลังงานพันธะที่ต่ำกว่าตัวขยายสายโซ่ BDO ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเส้นตรงเหมือนกันส่งผลให้ได้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงต่ำ สอดคล้องกับปริมาณพันธะไฮโดรเจนและความหนาแน่น

4.3.3 การศึกษาสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ด้วยเทคนิค

DMTA และ TGA

สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิค DMTA แสดงในตารางที่ 4.16 และรูปที่ 4.23 เทคนิค TGA ดังรูปที่ 4.24 และอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% แสดงในตารางที่ 4.17



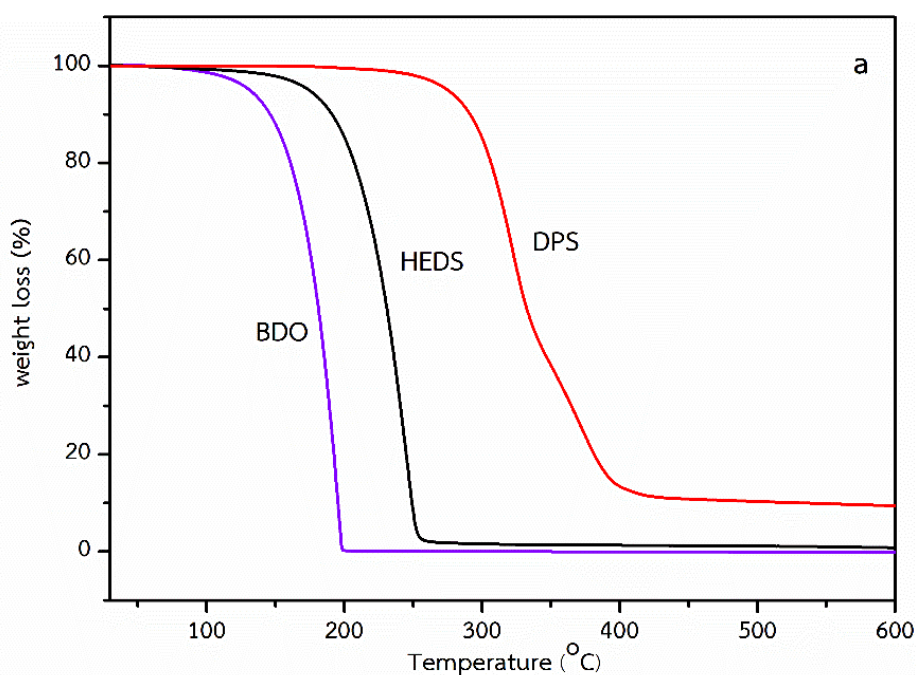
รูปที่ 4.23 ผลของมอดุลัสสะสม และ $\text{Tan } \delta$ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

ตารางที่ 4.16 ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $\text{Tan } \delta$ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

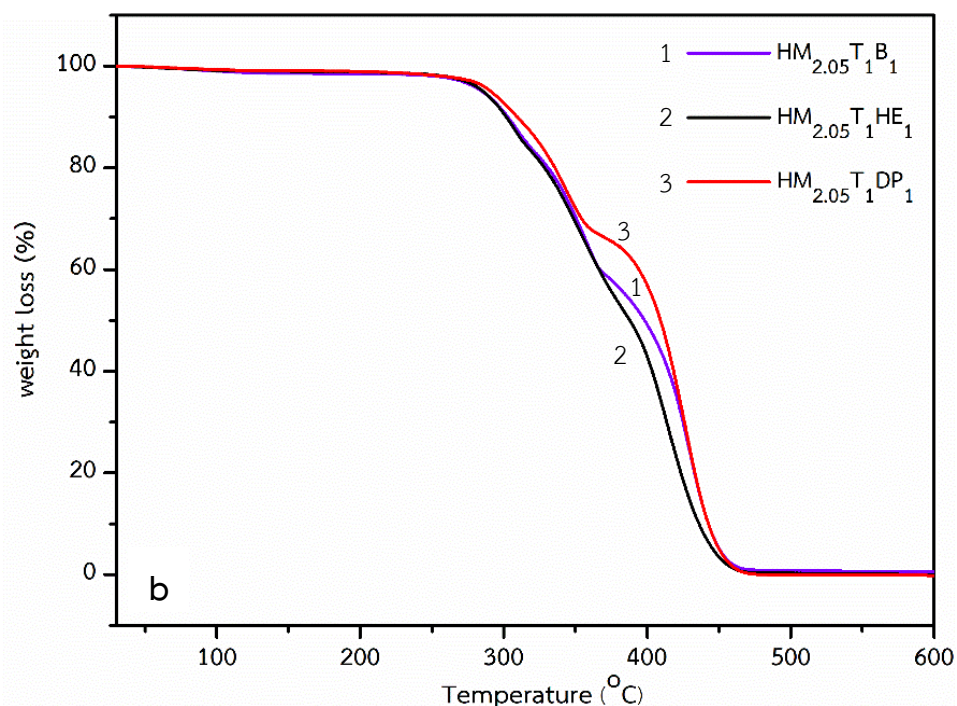
Simple	damping	T_g
$\text{HM}_{2.05} \text{T}_1 \text{B}_1$	0.403	-14.539
$\text{HM}_{2.05} \text{T}_1 \text{HE}_1$	0.666	-0.050
$\text{HM}_{2.05} \text{T}_1 \text{DP}_1$	0.520	-12.682

จากรูปที่ 4.23 และตารางที่ 4.16 พบว่าเมื่อแปรชนิดของตัวขยายสายโซ่ จะเห็นได้ว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ซึ่งให้ค่า T_g เท่ากับ -14.54°C ซึ่งมีค่า T_g ที่ต่ำกว่าตัวขยายสายโซ่ HEDS และ DPS อาจเป็นผลเนื่องมาจากการใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ส่วนหนึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนแข็งด้วยกันได้ดีผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีแนวโน้มที่เกิดการแยกเฟส (Phase separation) ระหว่างส่วนแข็งกับส่วนอ่อนสูงจึงให้อุณหภูมิ T_g ของส่วนอ่อนมีแนวโน้มปรากฏที่อุณหภูมิต่ำลง (Chattopadhyay และคณะ. 2005; Chattopadhyay และคณะ. 2006) ส่วนผลของตัวขยายสายโซ่ HEDS และ DPS เป็นตัวขยายสายโซ่ให้ค่า T_g เท่ากับ -0.05 และ

-12.682 °C เนื่องจากพอลิยูรีเทนที่ใช้ HEDS และ DPS มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่ได้แสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.3. การศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS มีค่าเท่ากับ 67.35 และ 91.35 ปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่น้อย แสดงให้เห็นว่าพอลิยูรีเทนที่มีพันธะไดซัลไฟด์อยู่ในสายโซ่โมเลกุลสามารถปฏิกิริยาข้างเคียงของอนุมูลอิสระที่เกิดจากการตัดสายโซ่ของพันธะ S-S ของส่วนแข็งกับส่วนอ่อน และเมื่อเปรียบเทียบตัวขยายสายโซ่ HEDS กับ DPS จะเห็นได้ว่า DPS มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนสูง อาจสันนิษฐานได้ว่าอันตรกิริยากิริยานอนโควาเลนต์ระหว่างส่วนแข็งของพอลิยูรีเทน โดยเฉพาะพันธะไฮโดรเจนถูกทำลาย และลักษณะสัณฐานวิทยาของพอลิยูรีเทนที่ได้มีแนวโน้มเป็นเฟสรวมกัน (Phase mixing) มากขึ้น จึงส่งผลให้ค่า T_g ของ HEDS สูงกว่า DPS และ BDO ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ (Yarmohammadi และ Shahidzadeh 2018) (Ting และ Dajun., 2017)



รูปที่ 4.24 กราฟ TGA ของ (a) สารตั้งต้นและ (b) พอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS



รูปที่ 4.24 (ต่อ) กราฟ TGA ของ (a) สารตั้งต้นและ (b) พอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

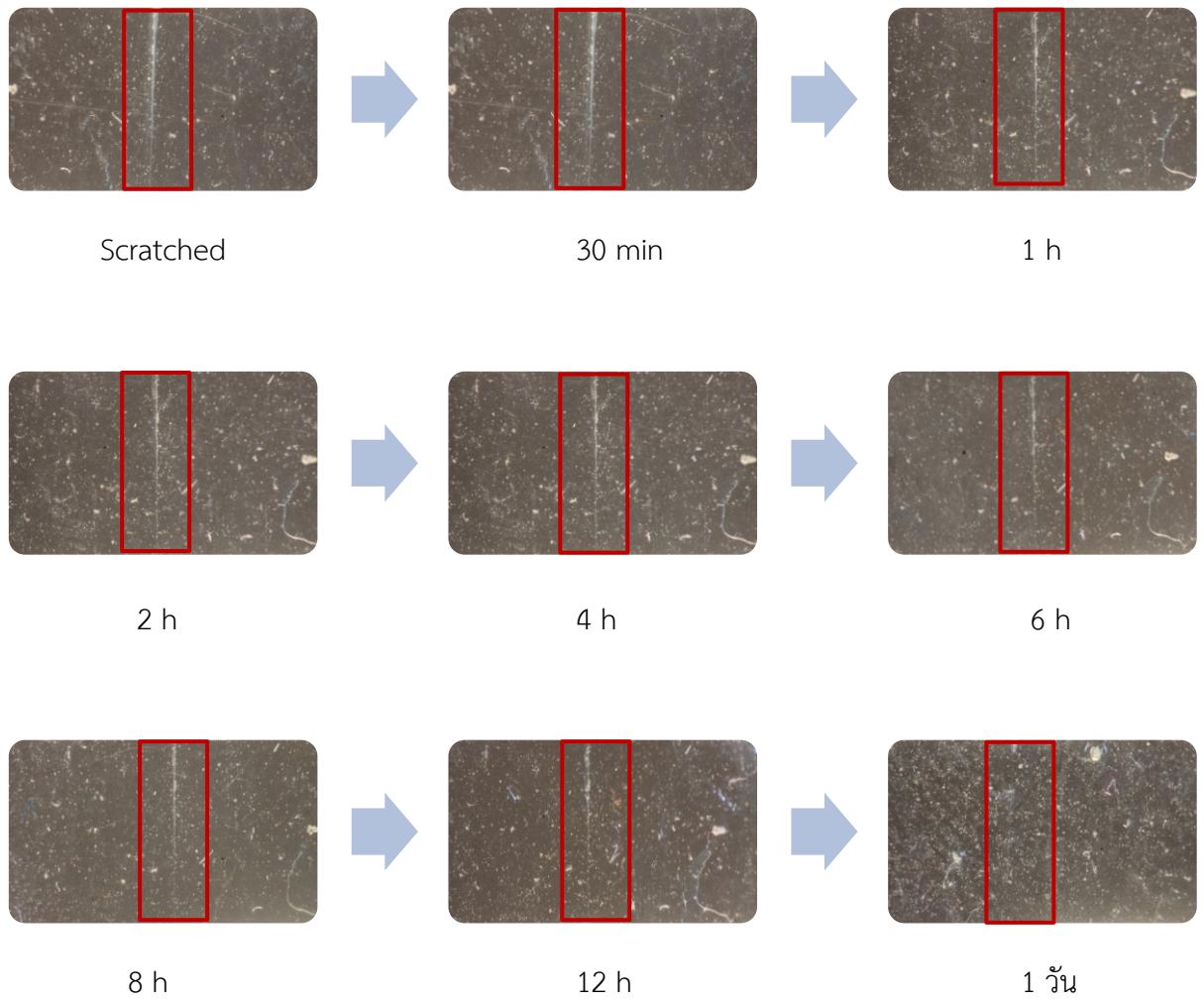
ดังแสดงในตารางที่ 4.15 มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ จากตารางพบว่าเสถียรภาพทางความร้อนของตัวขยายสายโซ่ HEDS จะมีความเสถียรต่อความร้อนมากกว่าส่วนของ BDO โดย HEDS จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่ 230 °C ส่วน BDO จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่ 185 °C และเมื่อนำมาเทียบกับตัวขยายสายโซ่ DPS จะเห็นได้ว่า DPS จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิที่สูงกว่าตัวอื่นๆ คือมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนถึงอุณหภูมิ 330 °C และเมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทน แต่พอลิยูรีเทนที่มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนเพิ่มขึ้น 3 ขั้นตอน โดยในขั้นที่ 1 จะเริ่มสลายที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 310 °C ซึ่งเป็นการสลายตัวของส่วนแข็งในพอลิยูรีเทน ขั้นที่ 2 จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 325 °C ซึ่งจะเป็นการเสื่อมสภาพทางความร้อนของส่วนอ่อน และขั้นที่ 3 จะเป็นการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพันธะยูรีเทนที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 367 °C มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 454 °C เป็นอุณหภูมิในเสื่อมสภาพทางความร้อนขั้นสุดท้ายของตัวอย่างจะเห็นได้ว่า ทั้ง 3 สูตรจะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนแต่ละขั้นตอนที่อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกัน แต่จะแตกต่างกันที่ปริมาณของสารที่เสื่อมสภาพโดยสูตรที่มีตัวขยายสายโซ่ DPS จะมีปริมาณของสารที่ทนความร้อนที่เหลือในขั้นตอนที่ 3 มากกว่าตัวอื่น ๆ

ตารางที่ 4.17 อุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดด้วยขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS เกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA

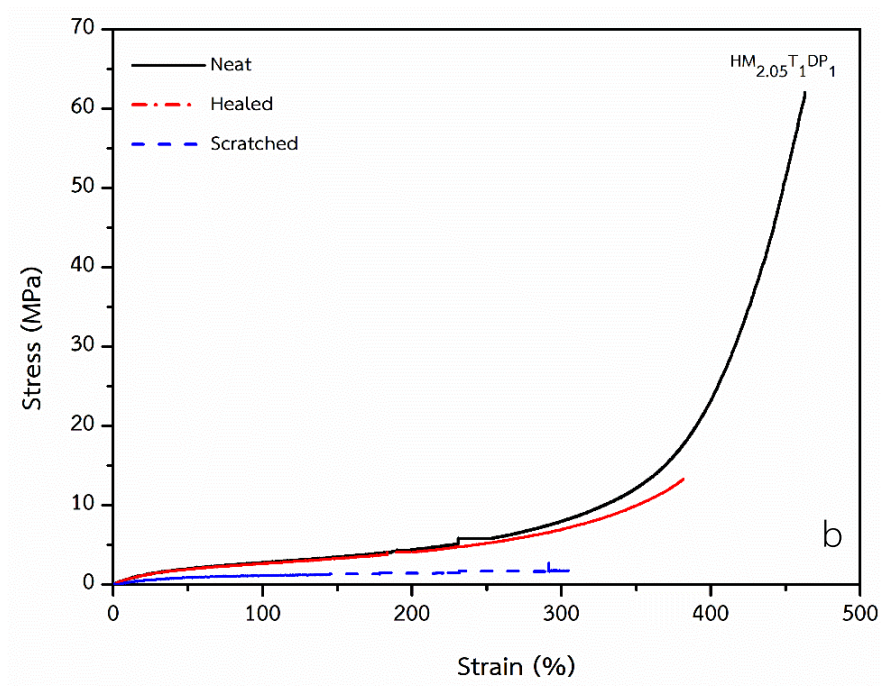
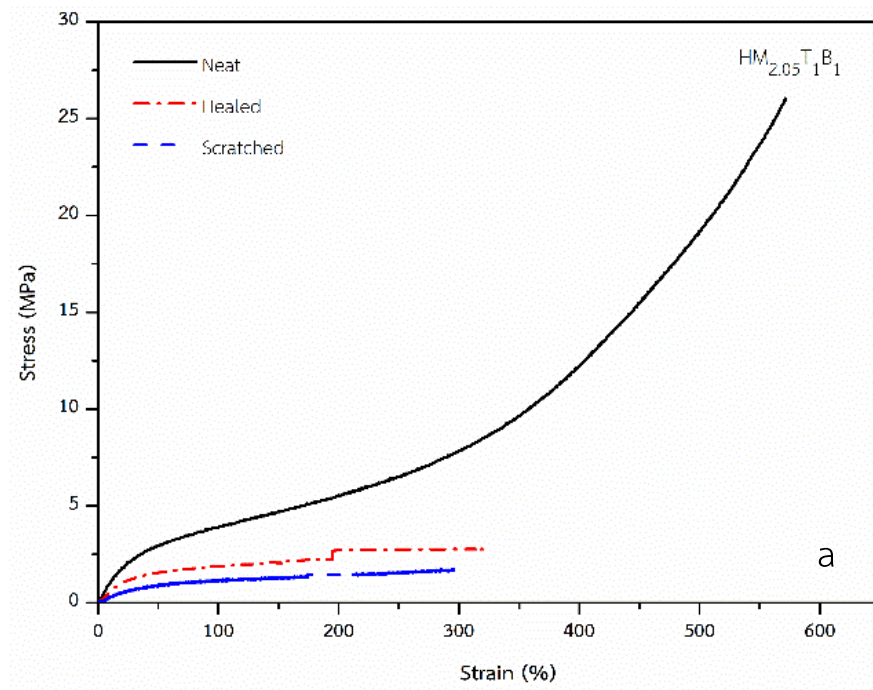
วัสดุ	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{peak} (°C)
BDO	123	136	173	190	185
HEDS	174	191	231	249	230
DPS	275	291	332	534	330
HM _{2.05} T B _{1 1}	291	309	409	442	343, 427
HM _{2.05} T HE _{1 1}	285	301	387	436	306, 353, 414
HM _{2.05} T DP _{1 1}	286	303	398	443	310, 361, 430

4.3.4 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

การติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนโดยการถ่ายภาพรอยบากบนชิ้นตัวอย่างโดยการส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงในรูปที่ 4.25 ได้จากกราฟความเค้น-ความเครียด ได้แสดงดังรูปที่ 4.26 และคำนวณการหาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองดังตารางที่ 4.18 ทำการเปรียบเทียบระหว่างชนิดของตัวขยายสายโซ่ที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนสูตร HM_{2.05} T B_{1 1} และสูตร HM_{2.05} T DP_{1 1} มีสัดส่วน 1 : 1 โดยโมล



รูปที่ 4.25 ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ กำลังขยาย $40\times$



รูปที่ 4.26 เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร HM_{2.05}T₁B₁ (b) สูตร HM_{2.05}T₁DP₁ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง

ตารางที่ 4.18 ความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร

HM_{2.05}T₁B₁, สูตร HM_{2.05} T B DP และ HM_{2.05} T DP ที่ระยะเวลาซ่อมแซม 4 h

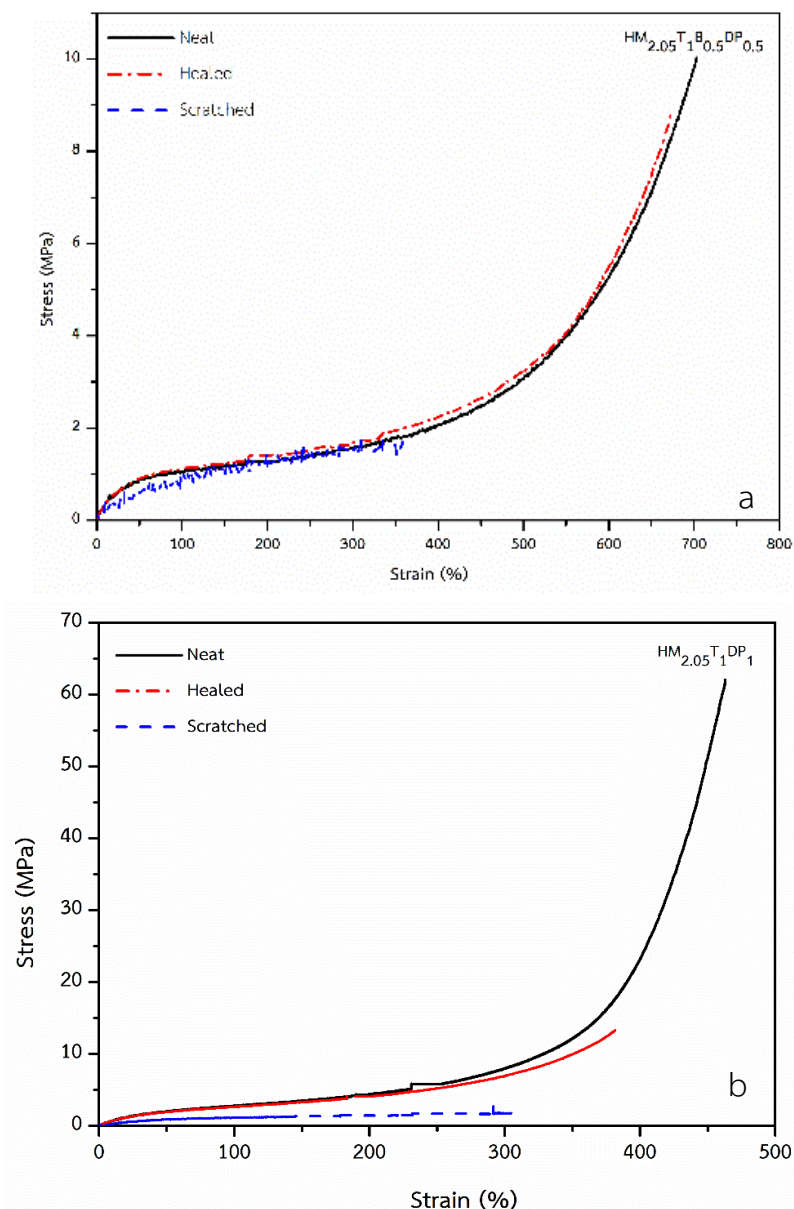
	HM _{2.05} T B	HM _{2.05} T DP	HM _{2.05} T B DP
	1 1	1 1	0.5 0.5
S _n (MPa)	26.05	62.08	10.04
S _s (MPa)	1.72	2.71	1.72
S _n (MPa)	2.77	13.34	9.10
HE (%)	10.63	21.49	90.64

หมายเหตุ S_n ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ไม่ได้บากให้เป็นรอย
 S_s ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ผ่านการบากให้เป็นรอย
 S_n ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างหลังผ่านการซ่อมแซมตัวเอง

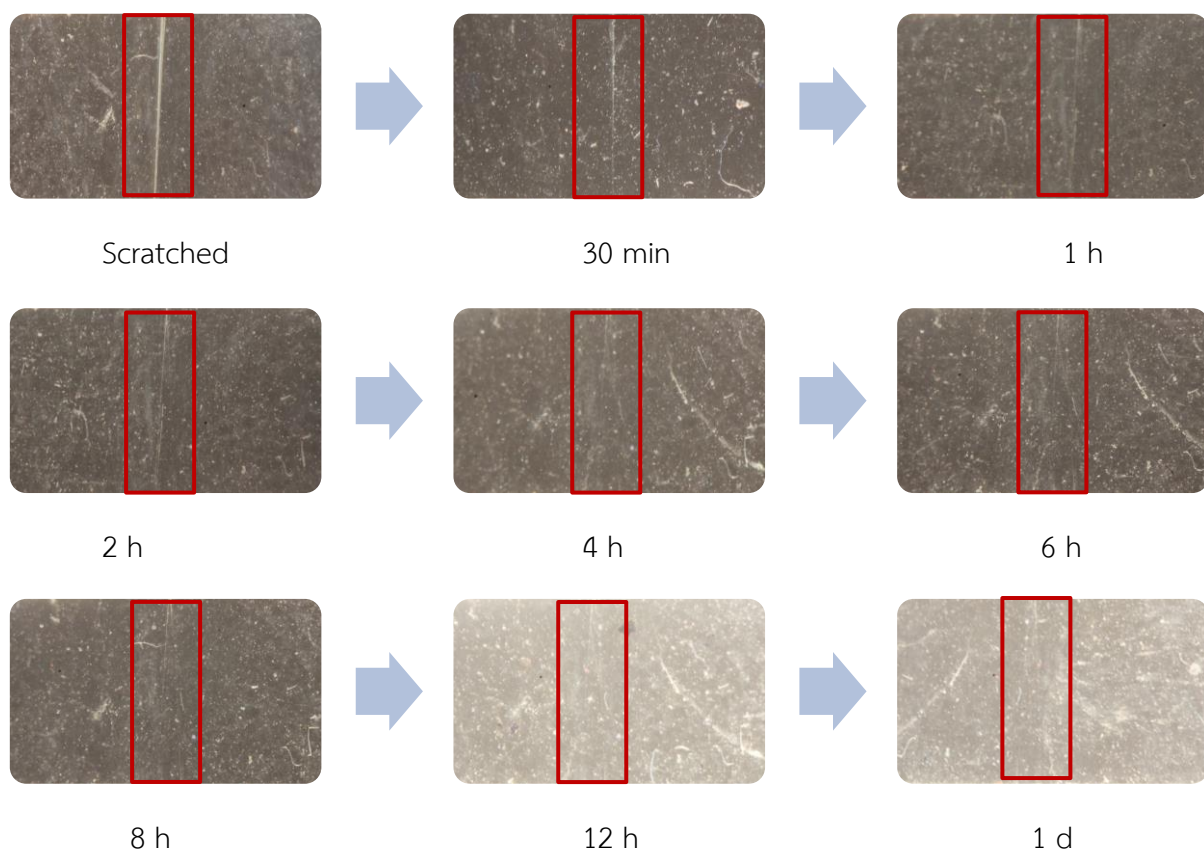
กระบวนการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนทำการทดลองที่อุณหภูมิ 65 °C โดยตัวอย่างจะถูกทำให้เกิดรอยขีดข่วนแล้วนำไปให้ความร้อนในตู้อบ เมื่อครบเวลาที่กำหนดทำการตรวจสอบการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน ทดสอบโดยส่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสเตอริโอ จะเห็นว่าจากภาพการทดสอบโดยแปรระยะเวลาในการทดสอบ 4 h สูตร HM_{2.05} T P รอยขีดข่วนจางลงโดยเริ่มจางลงอย่างเห็นได้ชัดที่ระยะเวลา 1 h หลังจากนั้นรอยขีดข่วนก็จางลงไปเรื่อย ๆ จนไม่เห็นรอยขีดข่วนที่เวลา 1 วัน เนื่องจากสายโซ่โมเลกุลมีความแข็งแรงสูงสายโซ่มีการเคลื่อนที่ได้ยากกว่าสูตรจึงทำให้เกิดการซ่อมแซมที่ช้า และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับตัวขยายสายโซ่ BDO จะเห็นว่าไม่เกิดการซ่อมแซมตัวเองซึ่งสามารถดูได้จากตารางที่ 4.18 ส่วนในตัวขยายสายโซ่สัดส่วน BDO: HEDS เท่ากับ 0:1 โดยโมล ไม่นำมาทดสอบการซ่อมแซมตัวเองเนื่องจากมีค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่ต่ำมาก

ในขณะที่สูตรที่ใช้ BDO: DPS เท่ากับ 0: 1 จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเอง 21.49% ในส่วนของ DPS จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบวงแหวนขนาดใหญ่ซึ่งจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลดังนั้นจึงทำให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองได้ช้า จึงปรับสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ DPS เป็น 0.5:0.5 จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงขึ้นเป็น 90.64% ซึ่งแสดงในภาพที่ 4.28 จะเห็นได้ว่ารอยบากจะจางลงและหายไปหมดต้องใช้ระยะเวลาจนถึง 1 วัน เมื่อเทียบกับสูตรที่แปร

ตัวขยายสายโซ่ BDO: DPS จะเห็นได้ว่ารอยบากหายไปตั้งแต่ที่มีการให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองที่ 4 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.28 เมื่อมาเทียบประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองของทั้งสองตัวจะเห็นได้ว่า สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ จะมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองถึง 90.64 % ในขณะที่สูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมที่ 21.49% เมื่อเปรียบเทียบระยะเวลาการซ่อมแซมตัวเองที่ 4 h



รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1DP_1$ และ (b) สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง



รูปที่ 4.28 ติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนสูตร $HM_{2.05}TB_{1.05}DP_{0.5}$ ที่ระยะเวลาต่างๆ ที่

อุณหภูมิ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบสเตอริโอ กำลังขยาย $40\times$

จากผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ พบว่าที่สัดส่วน BDO : DPS ที่อัตรา 0.5: 0.5 โดยโมล ในสูตร $HM_{2.05}T_{1.05}B_{0.5}HE_{0.5}$ ให้สมบัติเชิงกลที่ดี และมีสมบัติการซ่อมแซมที่ดีที่สุด จึงเลือกสัดส่วนดังกล่าวมาทำการศึกษาในขั้นตอนถัดไป

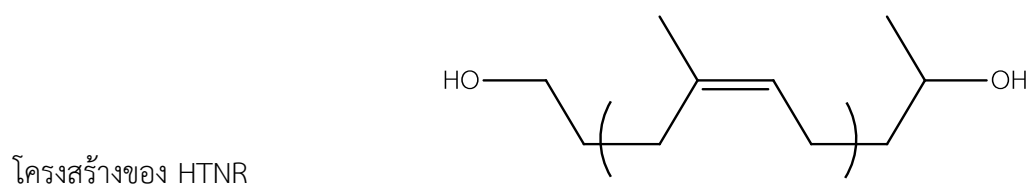
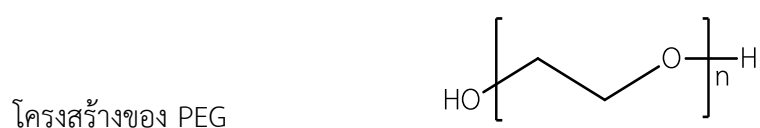
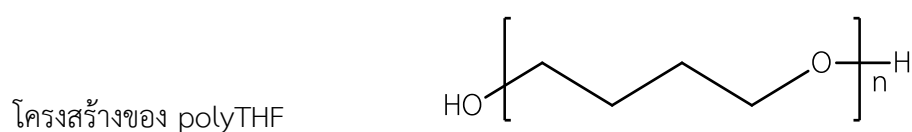
4.4 การศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิโออล

ศึกษาอิทธิพลของพอลิโออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR โดยพอลิโออลทั้ง 3 ชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 1,000 g/mol ใช้ HMDI เป็นสารประกอบไอโซไซยานูต และปริมาณของ HMDI ต่อพอลิโออลคงที่เท่ากับ 2.05: 1 และคงสัดส่วนโดยมวลระหว่างตัวขยายสายโซ่ BDO:DPS เท่ากับ 0.5:0.5

ใช้สัญลักษณ์	HM	แทน	4,4'-เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิลไอโซไซยานูต, HMDI
	T	แทน	พอลิเตตระไฮโดรฟูราน, PolyTHF
	P	แทน	พอลิเอทิลีนไกลคอล
	HT	แทน	ยางธรรมชาติไฮดรอกซิล
	B	แทน	1,4-บิวเทนไดออล, BDO
	DP	แทน	3,3'-ไดไฮดรอกซีไดฟีนิลไดซัลไฟด์, DPS

เช่น $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ หมายถึง สัดส่วนโดยโมลของ HMDI: PolyTHF: BDO: DP เท่ากับ 2.05: 1: 0.5: 0.5

โดยพอลิโออลทั้ง 3 มีโครงสร้าง ดังนี้

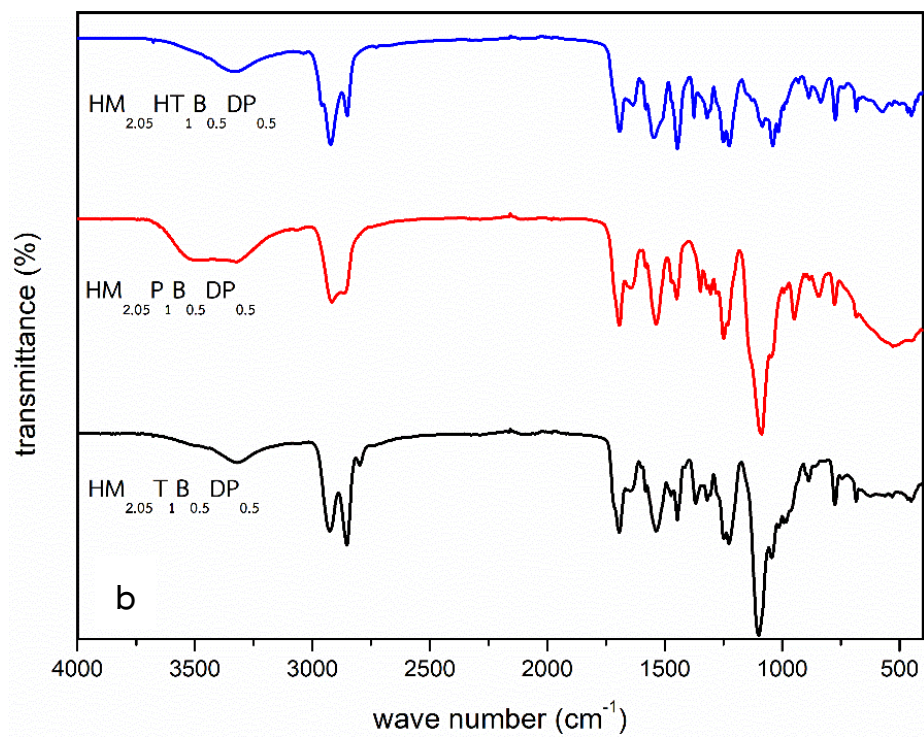
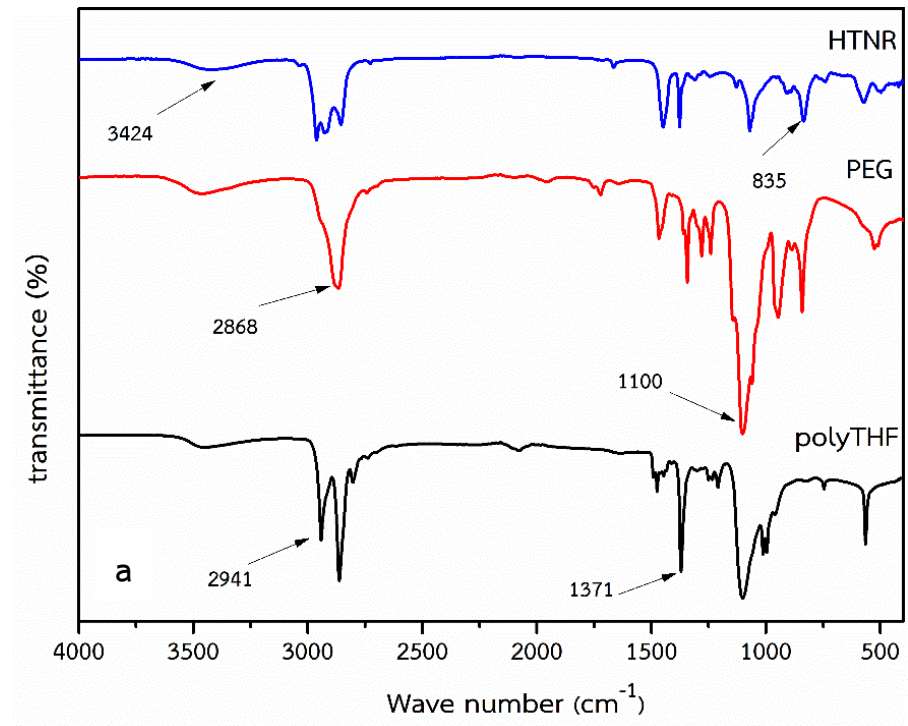


โดยความแตกต่างของพอลิโออลทั้ง 3 ชนิดจะมีความแตกต่างกันที่ ส่วนของ THF กับ PEG จะมีโครงสร้างแบบเส้นตรงไม่มีกิ่งแยกออกไป โดยในส่วนของ THF กับ PEG จะมีความแตกต่างกันที่จำนวนคาร์บอนของมอร์นอเมอร์ ส่วนในโครงสร้างของ HTNR จะมีพันธะคู่และมีโซ่กิ่งอยู่ในโครงสร้าง

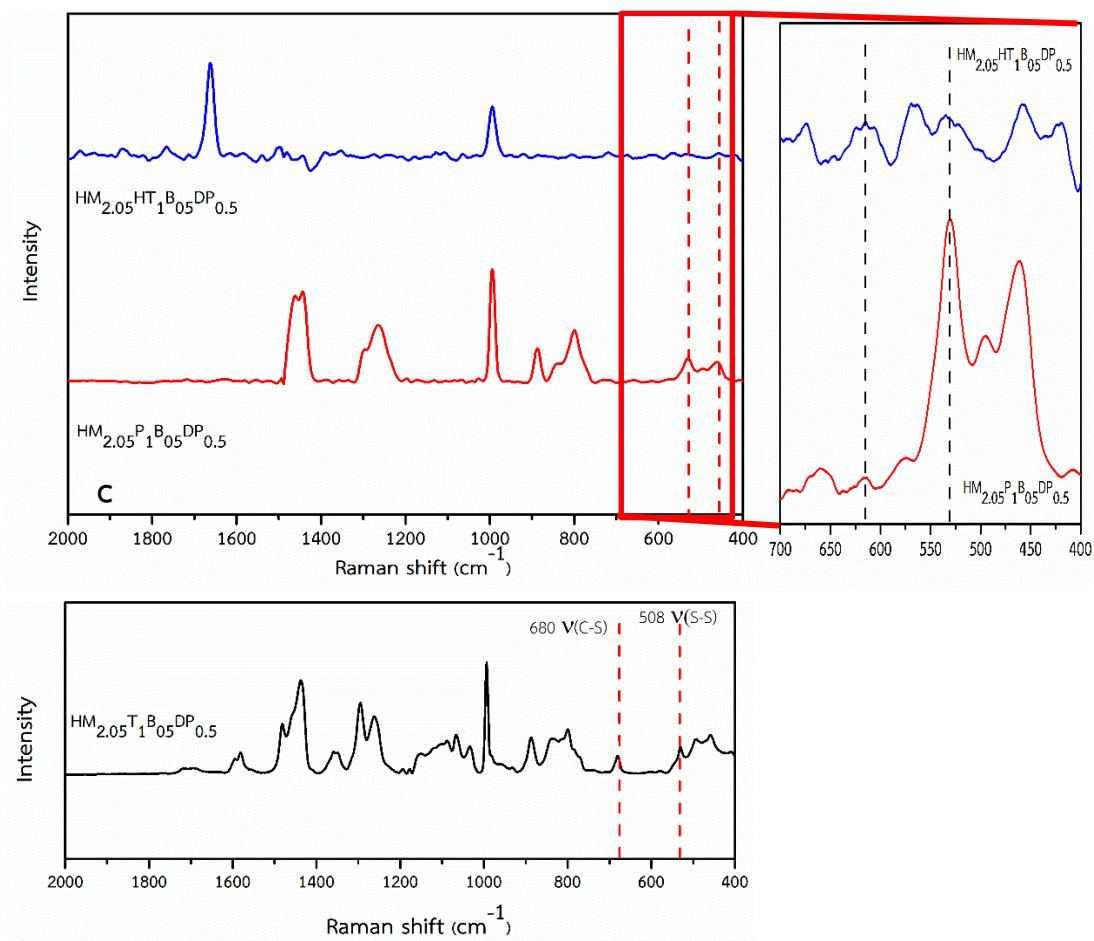
4.4.1 การยืนยันโครงสร้างทางเคมีของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิโออล ด้วยเทคนิค

FT-IR และ FT-Raman

ศึกษาโครงสร้างทางเคมีและหมู่ฟังก์ชันของสารตั้งต้นส่วนของพอลิโออล polyTHF, PEG, HTNR และพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FT-IR ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.29 (a) และ 4.29 (b) ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นของพอลิโออลและพอลิยูรีเทนแสดงในตารางที่ 4.17 จากรูปที่ 4.29 (a) พอลิโออลทั้ง 3 ชนิด polyTHF, PEG และ HTNR จะปรากฏพีกเหมือนกันที่ตำแหน่งเลขคลื่น 3454 cm^{-1} ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 1100 cm^{-1} แสดงถึงการสั่นแบบยืดของหมู่ -OH ในแอลกอฮอล์ปฐมภูมิและแถบการสั่น C-O ของอีเทอร์ โดยไม่ปรากฏในส่วนของ HTNR เมื่อนำสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยาสังเคราะห์พอลิยูรีเทน พบว่าแถบการสั่นแบบยืดของหมู่ไฮดรอกซิลของ PolyTHF PEG และ HTNR หายไปและปรากฏแถบการดูดกลืนใหม่ที่เลขคลื่นตำแหน่ง 1715 cm^{-1} และตำแหน่ง 1535 cm^{-1} จะแสดงการสั่นแบบยืดของหมู่ C=O และการสั่นของหมู่ N-H แบบงอตามลำดับ (Kyung และคณะ, 2018) ลักษณะพีกของพอลิยูรีเทนสามารถเห็นได้จากสเปกตรา โดยที่ตำแหน่ง 3330 cm^{-1} จะปรากฏลักษณะการดูดกลืนแบบการยืดของพันธะ N-H ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้ว่ามีพันธะยูรีเทนอยู่ในเมทริกซ์ ที่ตำแหน่ง 2923 cm^{-1} พีกการยืดของหมู่เมทิลสามารถสังเกตได้และประมาณที่ 2855 cm^{-1} จะเป็นการยืดแบบสมมาตรของพันธะ C-H ที่ประมาณ 1700 cm^{-1} จะปรากฏพีกเข้มข้นเนื่องจากการยืดของพันธะ C=O ซึ่งบ่งบอกถึงการฟอร์มตัวเกิดเป็นกลุ่มพอลิยูรีเทน ประมาณ 1250 cm^{-1} สังเกตเห็นการยืดของพันธะ C-N และที่ประมาณ 1140 cm^{-1} จะปรากฏการสั่นแบบการยืดของพันธะ C-O ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.29 (b) ในยืนยันการมีอยู่ของพันธะไดซัลไฟด์ของตัวขยายสายโซ่ DPS ดังแสดงในรูปแสดงในรูปที่ 4.29 (c) และตารางที่ 4.17 ซึ่งในตัวอย่างทั้งหมดจะปรากฏแถบการดูดกลืนของ การสั่นของพันธะ S-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} (Herna และคณะ 2014) และปรากฏแถบการดูดกลืนของ การสั่นของพันธะ C-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 640 cm^{-1} (Hernández และคณะ 2014) พบว่าทุกสูตรปรากฏแถบการดูดกลืนในตำแหน่งดังกล่าว โดยในสูตรที่ใช้พอลิโออล polyTHF ได้ยืนยันในรูปที่ 4.29 (b) แต่ในส่วนสูตรที่เติมพอลิโออล HTNR จะปรากฏพีกมีความเข้มข้นต่ำที่ตำแหน่งดังกล่าว



รูปที่ 4.29 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทน และการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดของพอลิโออล



รูปที่ 4.29 (ต่อ) การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ของสารตั้งต้นและพอลิยูรีเทน และการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FT-Raman ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิดของพอลิโออล

ตารางที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างหมู่ฟังก์ชันและเลขคลื่นที่ได้จาก FTIR ของ polyTHF, PEG, HTNR และพอลิยูรีเทน

Sample	Wave number (cm^{-1})	Functional group
polyTHF	3454	O-H แบบยืด
	2941	CH ₃ แบบยืด
	2855	C-H แบบยืดแบบสมมาตร

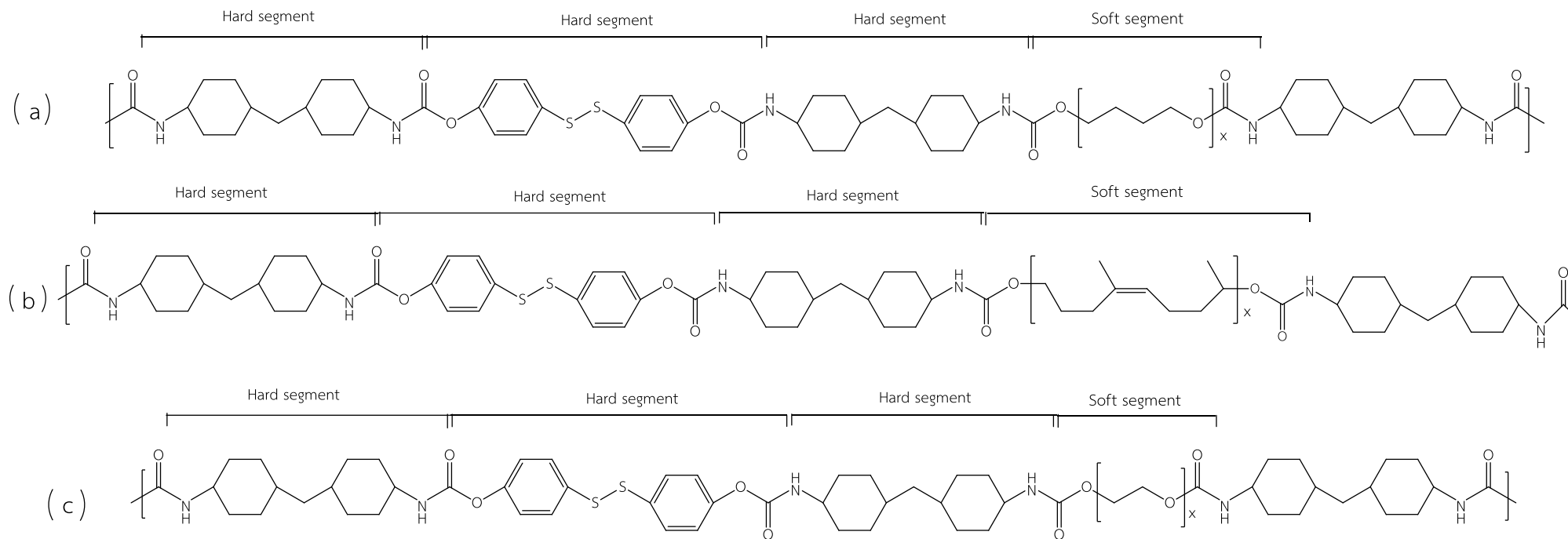
	1234	C-O-C แบบยึดแบบสมมาตร
	1167	C-O-C แบบยึด
PEG	3454	O-H แบบยึด
	2868	C-H แบบยึดแบบสมมาตร
	1167	C-O-C แบบยึด
	1100	C-O แบบยึดแบบสมมาตร
HTNR	3424	OH แบบยึด
	2730	CH ₂ แบบยึด
	2900	CH ₃ แบบยึด
	1664	C=C แบบยึด
	1448	CH ₂ แบบงอ
	1376	CH ₃ แบบงอ
	834	C=C-H แบบงอ
PU	3326	การยึด N-H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจน(H bonded)
	2935	CH ₂ แบบยึด
	2863	CH ₃ แบบยึด
	1730	C=O แบบยึด
	1715	C=O แบบยึดที่เกิดพันธะไฮโดรเจน (H bonded)
	1535	N-H แบบงอ
	1310	การงอ N-H + การงอ C-N

ตารางที่ 4.20 ข้อมูลที่ได้จากการอินดิเกรทพื้นที่ใต้พีคของหมู่ N—H ที่เกิดพันธะไฮโดรเจนของ พอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิโออล PolyTHF PEG และ HTNR

Sample	H bond N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)	C=O over tone (%)	Peak center (cm ⁻¹)	Free N-H (%)	Peak center (cm ⁻¹)
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	83.04	3361.15	15.83	3415.43	1.13	3567.30
HM _{2.05} P ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	18.77	3431.14	45.07	3507.07	36.09	3517.83
HM _{2.05} HT ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	81.73	3351.34	10.79	3430.65	7.48	3501.11

จากผลการศึกษาที่ได้จากตารางที่ 4.21 พบว่าทุกสูตรมีส่วนของส่วนแข็ง (Hard segment) เท่ากันที่ 35.05% เนื่องจากพอลิโออลที่ใช้มีน้ำหนักโมเลกุลที่เท่ากันที่ 1000 g/mol

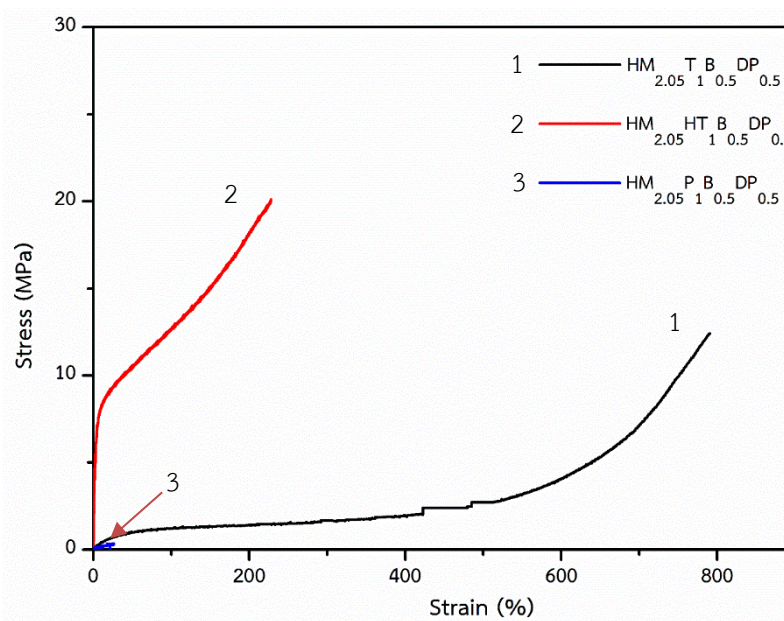
การเกิดพันธะไฮโดรเจนภายในโครงสร้างพอลิยูรีเทนจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ พันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านหมู่ฟังก์ชันระหว่าง N—H และหมู่ C=O ซึ่งเป็นองค์ประกอบในส่วนแข็งของพอลิยูรีเทน นอกจากนี้ยังสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ N—H ในส่วนแข็งกับหมู่ C—O—C ที่เป็นองค์ประกอบส่วนอ่อนในสายโซ่พอลิยูรีเทนได้ ซึ่งโครงสร้างพอลิโออลซึ่งเป็นส่วนอ่อนในพอลิยูรีเทนก็มีผลต่อการเกิดพันธะไฮโดรเจนด้วย ซึ่งสูตรที่ใช้พอลิโออล polyTHF จะมีพันธะไฮโดรเจนเยอะกว่า HTNR และ PEG ตามลำดับ เนื่องจากโครงสร้างของ polyTHF จะมีโครงสร้างแบบเส้นตรงและการเกิดพันธะไฮโดรเจนเกิดการจัดเรียงตัวชิดติดกันได้ง่ายกว่าส่วนของ HTNR ส่วนของ PEG และส่วนของพันธะไฮโดรเจน โดยส่วนของ PEG จะมีอะตอมของออกซิเจนเยอะ เมื่อมีอะตอมของออกซิเจนจะทำให้โครงสร้างยืดหยุ่น แล้วสายโซ่เกิดการหมุนได้ง่ายขึ้นจึงทำให้พันธะไฮโดรเจนเกิดขึ้นได้น้อย



รูปที่ 4.30 พอลิยูรีเทนที่ใช้พอลิโออล polyTHF (a), HTNR (b), PEG (c)

4.4.2 การศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออล PolyTHF PEG และ HTNR

ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิออลแสดงในตารางที่ 4.21 เมื่อแปรชนิดของพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งและส่วนอ่อนของพอลิยูรีเทนที่ได้เท่ากัน แต่ปัจจัยที่ทำให้สมบัติของพอลิยูรีเทนที่ได้แตกต่างกัน คือ โครงสร้างทางเคมีของพอลิออล และจำนวนของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยในส่วนของโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบพอลิออลระหว่าง PolyTHF และ PEG จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างแบบเส้นตรงเหมือนกันแต่จะแตกต่างกันตรงที่จำนวนคาร์บอนในมอนอเมอร์ของส่วนของ PolyTHF จะมีมากกว่า PEG 2 ตัวและปริมาณของออกซิเจนที่มากกว่าอีกด้วย เมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทนส่วนของ polyTHF จะมีการจัดเรียงตัวที่แนบชิดติดกันมากกว่าส่วนของ PEG ซึ่ง polyTHF มีลักษณะเป็นของเส้นกราฟเป็นแบบนิ่มแต่เหนียว (soft and tough) ส่วนของ PEG มีลักษณะเป็นของเส้นกราฟเป็นแบบนิ่ม และไม่แข็งแรง (soft and weak) จึงทำให้ส่วนพอลิออล PolyTHF มีความแข็งแรงมากกว่า ในส่วนของปริมาณของออกซิเจนก็มีผลทำให้โครงสร้างของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความยืดหยุ่นเคลื่อนไหวได้ง่ายกว่าพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ด้วย polyTHF และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ HTNR จะเห็นได้ว่าส่วนของพอลิออล HTNR จะมีความแข็งแรงที่สุดมีลักษณะเป็นของเส้นกราฟเป็นแบบแข็งและแข็งแรง (hard and strong) ในสูตร $HM_{2.05}HT_1B_{0.5}DP_{0.5}$ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นพันธะคู่และมีโครงสร้างขนาดใหญ่ และจำนวนของการเกิดพันธะไฮโดรเจนจะพันธะไฮโดรเจนจะบ่งบอกถึงความแข็งแรง โดยจากการคำนวณหาพันธะไฮโดรเจนจะเห็นได้ว่าส่วนของพอลิออล polyTHF จะมีจำนวนพันธะไฮโดรเจนใกล้เคียงกับ HTNR และมากกว่า PEG แต่ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของ polyTHF จะมีค่าน้อยกว่า HTNR เนื่องจากผลของโครงสร้างที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นคือในส่วนของโครงสร้างของ polyTHF เมื่อเทียบกับ HTNR จะมีอะตอมของออกซิเจนที่มากกว่าและอีกปัจจัยหนึ่งคือพันธะคู่ใน HTNR จะมีพลังงานพันธะที่มากกว่าพันธะเดี่ยวจึงทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความแข็งแรงมากกว่า และเมื่อเทียบกับ PEG จะเห็นได้ว่า PEG มีปริมาณพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นน้อยมากและมีอะตอมออกซิเจนมากที่สุดซึ่งทำให้สายโซ่เกิดการยืดหยุ่น ซึ่งสอดคล้องกับค่าความต้านทานต่อแรงดึงที่น้อยเช่นกัน โดยเรียงลำดับความแข็งแรงของพอลิยูรีเทนได้ดังนี้ $HM_{2.05}HT_1B_{0.5}DP_{0.5} > HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5} > HM_{2.05}P_1B_{0.5}DP_{0.5}$ ซึ่งสอดคล้องกับความแข็ง ส่วนของความหนาแน่นจะเห็นว่าส่วนของ HTNR จะมีความหนาแน่นมากที่สุดต่อด้วย PEG และ polyTHF ตามลำดับ เนื่องจาก HTNR จะมีส่วนของยางธรรมชาติซึ่งมีพันธะคู่จะทำให้การหมุนของสายโซ่โมเลกุลหมุนได้ยาก และส่วนของ PEG จะมีส่วนของอะตอมออกซิเจนอยู่ในโมเลกุลเยอะ จะทำให้สายโซ่โมเลกุลยืดหยุ่นและเกิดการหมุนได้ง่าย ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.21



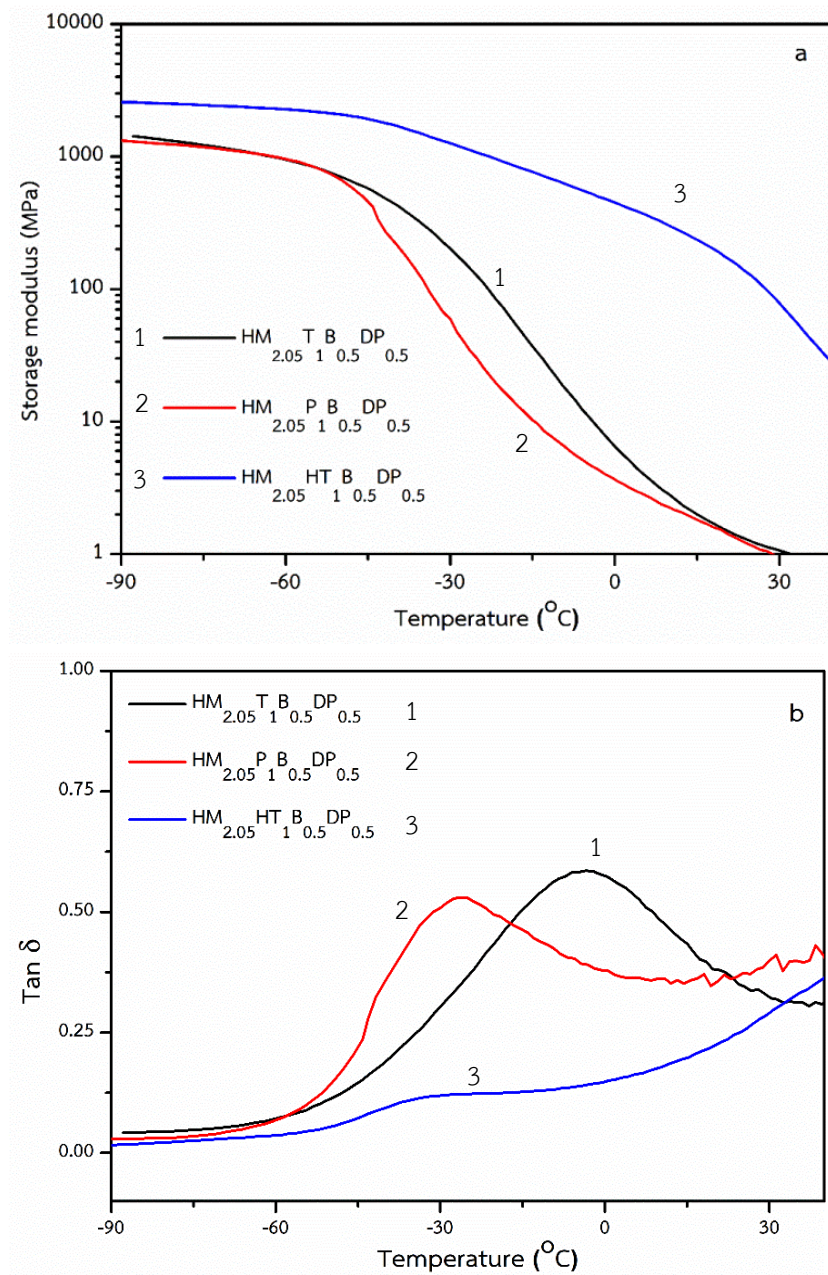
รูปที่ 4.31 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดพอลิเออล

ตารางที่ 4.21 แสดงสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงของชนิดของพอลิเออล PolyTHF PEG และ HTNR

Sample	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	Hard segment (%)	Soft segment (%)	Density (g/cm ³)	Hardness (Shore A)
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	12.4±0.8	790±38	35.05	64.95	1.042	46.9±1.3
HM _{2.05} P ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	0.3±0.2	26±2.0	35.05	64.95	1.066	29.1±0.4
HM _{2.05} HT ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	20.1±1.1	228±24	35.05	64.95	1.108	75.2±0.8

4.4.3 การศึกษาสมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิเออล PolyTHF PEG และ HTNR ด้วยเทคนิค DMTA และ TGA

สมบัติเชิงพลวัตและสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิค DMTA แสดงในรูปที่ 4.32 (a) และ (b) เทคนิค TGA ดังรูปที่ 4.33 และอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% แสดงในตารางที่ 4.22



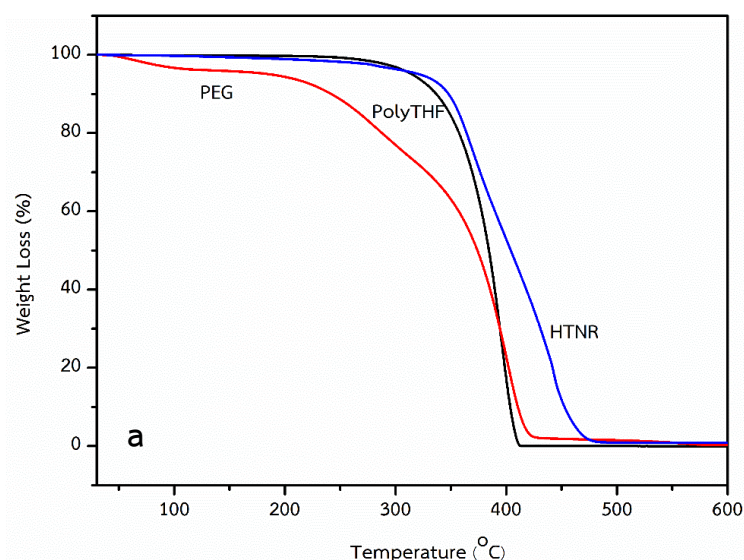
รูปที่ 4.32 ผลของ (a) โมดูลัสสะสม และ (b) $\text{Tan } \delta$ ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรชนิด

จากรูปที่ 4.32 และตารางที่ 4.22 พบว่าเมื่อปริมาณของผลของการเปลี่ยนแปลงของค่า $\text{Tan } \delta$ เป็นการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสำหรับตัวอย่างพอลิยูรีเทน โดยบ่งบอกถึงค่า T_g ของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ จะเห็นได้ว่า T_g ของสารตั้งต้นในส่วนของพอลิออลจะมีค่าที่ต่างจากกันโดย T_g ของ polyTHF จะค่าเท่ากับ 187 ส่วน PEG กับ HTNR จะมีค่าเท่ากับ 207 และ -72 (Mark., 2007) ตามลำดับ เมื่อสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทนจะเห็นได้ว่าสูตรที่ใช้ polyTHF จะมีค่า T_g

ที่สูงกว่าพอลิเอทิลีน โดยมามีค่าเท่ากับ $-6.144\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากส่วนของ polyTHF มีพันธะไฮโดรเจนที่มากและออกซิเจนน้อยจึงทำให้สายโซ่มีความแข็งแรงมากที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบกับส่วนของ HTNR กับส่วน PEG โดยส่วนของพอลิเอทิลีน PEG จะมีค่าเท่ากับ $-26.513\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ HTNR จะมีค่าเท่ากับ $-31.160\text{ }^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากโครงสร้างของ HTNR จะมีค่า T_g ของมีค่าที่ต่ำมากเนื่องจากส่วนของพอลิเอทิลีนที่เป็นสารตั้งต้นสังเคราะห์มาจากยางธรรมชาติเดิมมีค่า T_g ต่ำอยู่แล้ว ในส่วนของ PEG จะมีพันธะไฮโดรเจนน้อย และส่วนของออกซิเจนก็จะเยอะทำให้สายโซ่เกิดการหมุนของสายโซ่เกิดขึ้นได้ง่ายจึงทำให้มีค่า T_g ต่ำ

ตารางที่ 4.22 ค่าความสูงของพีคที่ตำแหน่ง $\text{Tan}\delta$ และค่า T_g ที่ได้จากการทดสอบ DMTA ของพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิเอทิลีน PolyTHF PEG และ HTNR

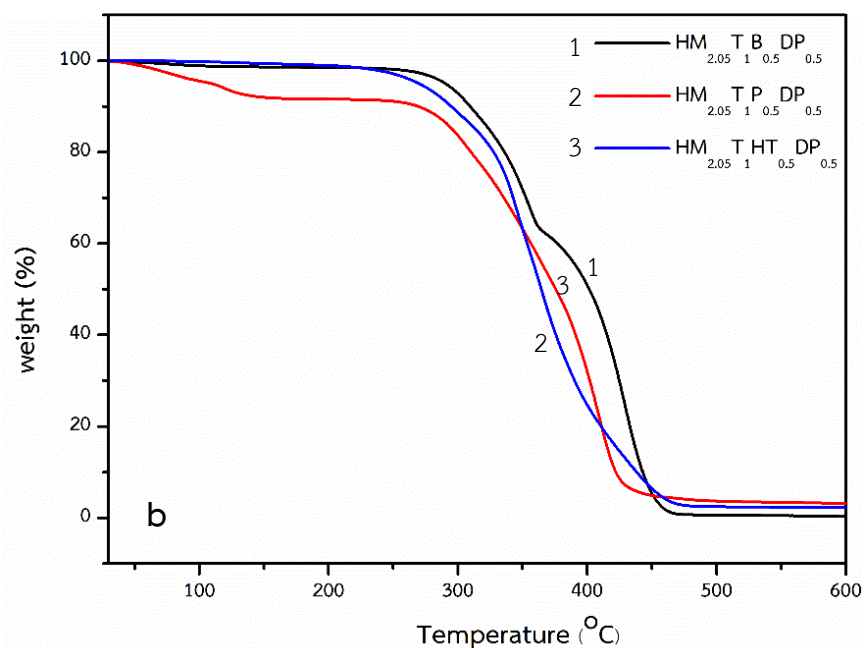
Simple	$\text{Tan}\delta$ intensity	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
HM T B DP 2.05 1 0.5 0.5	0.586	-6.144
HM P B DP 2.05 1 0.5 0.5	0.531	-26.513
HM HT B DP 2.05 1 0.5 0.5	0.118	-31.160



รูปที่ 4.33 (a) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น polyTHF PEG และ HTNR และรูป

ที่ 4.33 (b) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่างพอลิเอทิลีน

ตัวขยายสายโซ่



รูปที่ 4.33 (ต่อ) (a) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของสารตั้งต้น polyTHF PEG และ HTNR และรูปที่ 4.33 (b) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนระหว่างพอลิออลตัวขยายสายโซ่ และอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% แสดงในตารางที่ 4.23

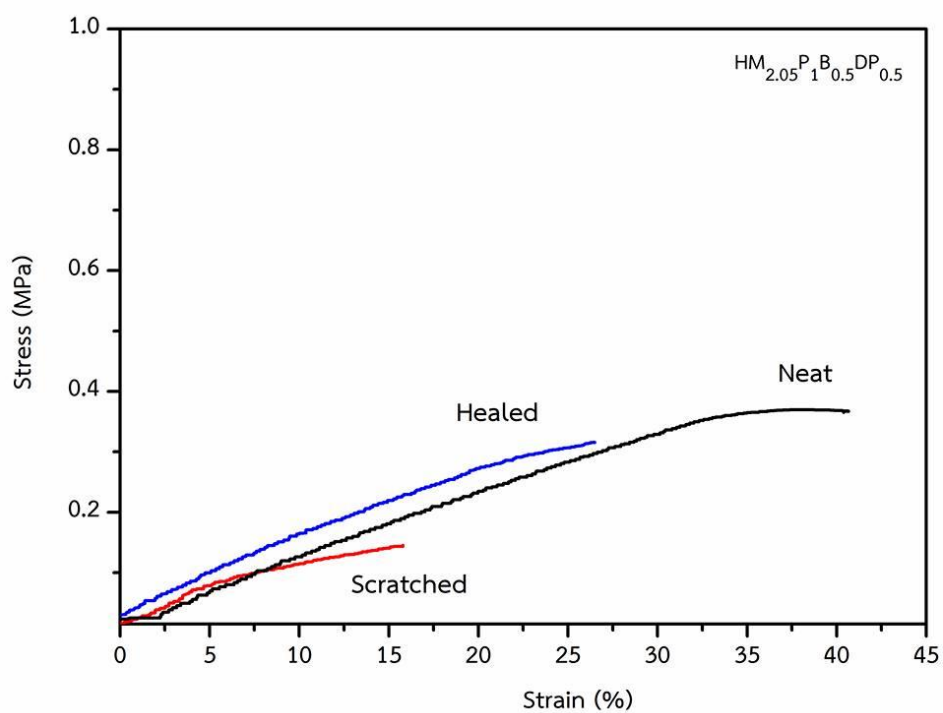
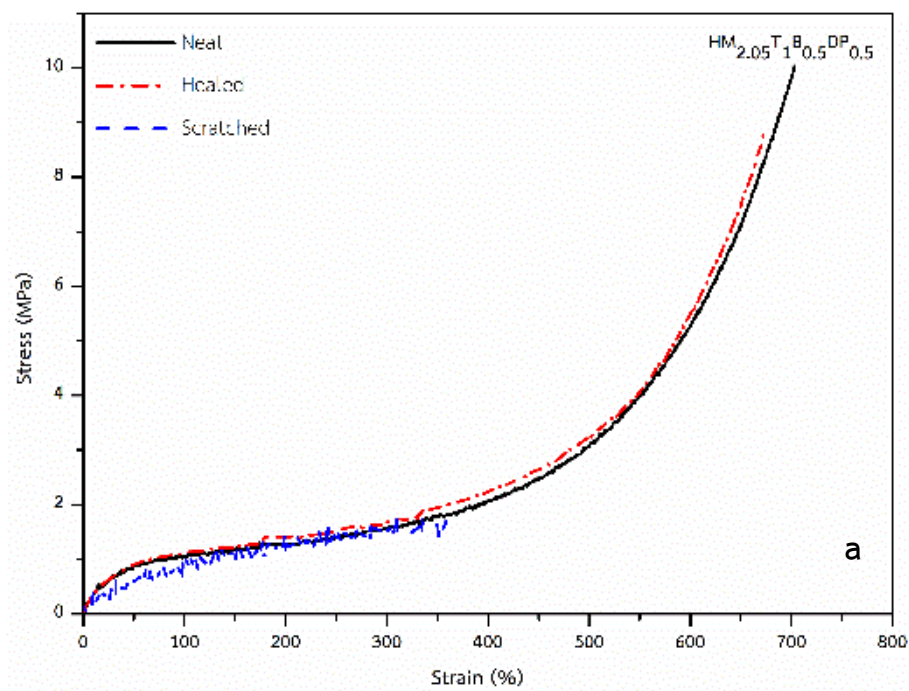
จากรูปที่ 4.33 (a) พบว่า polyTHF และ HTNR มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนในขั้นตอนเดียวโดยอุณหภูมิการเสื่อมสภาพของ polyTHF อยู่ที่ 390 °C ในขณะที่ HTNR อยู่ที่ 420 °C ในส่วนของ PEG จะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อน 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกจะมีการสลายตัวที่ 100 °C ซึ่งจะเป็นส่วนของน้ำและความชื้น และขั้นตอนการเสื่อมสภาพทางความร้อนขั้นตอนที่ 2 มีเสื่อมสภาพทางความร้อนที่ 320 °C ส่วนในรูปที่ 4.33 (b) แสดงการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิยูรีเทน โดยขั้นแรกในส่วนของพอลิออล polyTHF และ HTNR การเสื่อมสภาพทางความร้อนของไอโซไซยาเนต ส่วนพอลิออล PEG จะสังเกตเห็นการตกของกราฟที่ 100 °C ซึ่งจะเป็นส่วนของความชื้นและน้ำหลงเหลืออยู่ในปฏิกิริยา และส่วนของการเสื่อมสภาพทางความร้อนของไอโซไซยาเนตในพอลิยูรีเทนที่อุณหภูมิ 300 °C และขั้นตอนถัดไปเป็นการเสื่อมสภาพทางความร้อนของพอลิออลซึ่งจะมีการเสื่อมสภาพทางความร้อนที่อุณหภูมิ 410 °C โดยจะเห็นชัดในช่วงเปอร์เซ็นต์การเสื่อมสภาพทางความร้อน ดังแสดงในตารางที่ 4.23 มีการเสื่อมสภาพทางความร้อนไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.23 แสดงอุณหภูมิที่ทำให้สารตั้งต้นและพอลิยูรีเทนเกิดการเสื่อมสภาพทางความร้อนเป็น 5%, 10%, 50% และ 90% ที่ได้จากเทคนิค TGA

วัสดุ	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	T _{peak} (°C)
PolyTHF	315	336	384	403	387
PEG	187	241	373	410	130, 400
HTNR	321	347	404	452	420
HM _{2.05} T ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	291	310	402	443	310, 350, 430
HM _{2.05} P ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	109	269	375	422	200, 350, 410
HM _{2.05} HT ₁ B _{0.5} DP _{0.5}	269	294	364	438	310, 330, 365

4.4.4 การศึกษาสมบัติการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทน

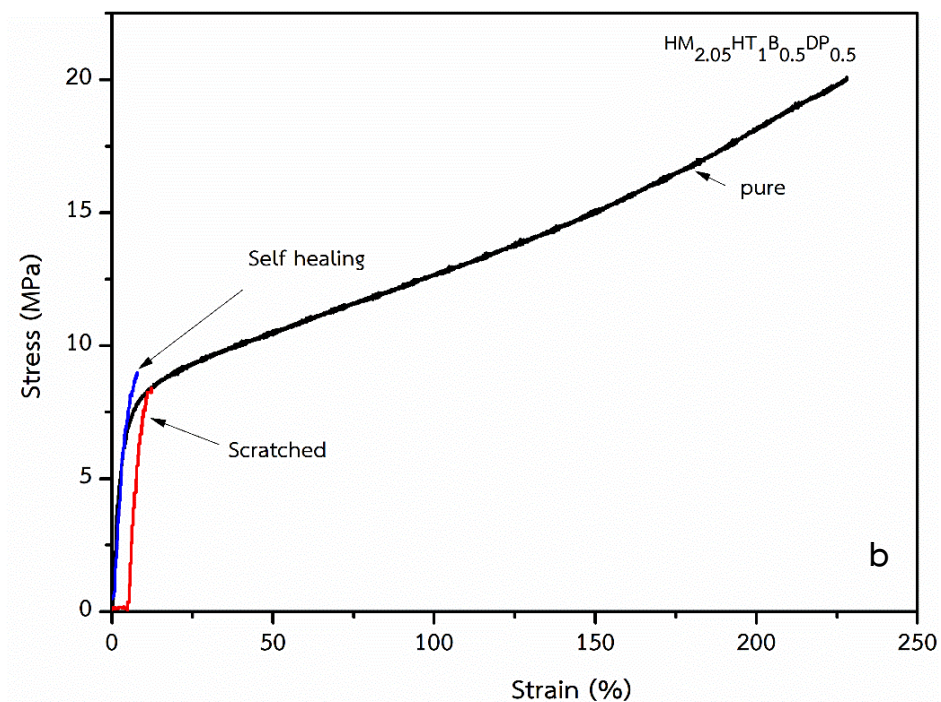
การติดตามการซ่อมแซมตัวเองของพอลิยูรีเทนโดยการถ่ายภาพรูพรอยจากบนขึ้นตัวอย่างโดย ได้จากกราฟความเค้น-ความเครียด ได้แสดงดังรูปที่ 4.34 และคำนวณการหาประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองดังตารางที่ 4.19 ทำการเปรียบเทียบพอลิยูรีเทนที่แปรชนิดของพอลิโออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR ตามสูตร HM_{2.05}T₁B_{0.5}DP_{0.5}, HM_{2.05}P₁B_{0.5}DP_{0.5} และ HM_{2.05}HT₁B_{0.5}DP_{0.5}



รูปที่ 4.34 เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ (b)

สูตร $HM_{2.05}P_1B_{0.5}DP_{0.5}$ และ (c) สูตร $HM_{2.05}HT_1B_{0.5}DP_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการ

ซ่อมแซมตัวเอง



รูปที่ 4.34 (ต่อ) เปรียบเทียบกราฟความเค้น-ความเครียดของพอลิยูรีเทน (a) สูตร

$HM_{2.05}T_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ (b) สูตร $HM_{2.05}P_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ และ (c) สูตร $HM_{2.05}HT_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ ก่อนและหลังบาก และหลังจากการซ่อมแซมตัวเอง

ตารางที่ 4.24 แสดงความต้านทานต่อแรงดึงและประสิทธิภาพการซ่อมแซมของพอลิยูรีเทนสูตร

$HM_{2.05}T_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ $HM_{2.05}P_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ และ $HM_{2.05}HT_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$ ที่ระยะเวลาซ่อมแซม 4 h

	$HM_{2.05}T_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$	$HM_{2.05}P_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$	$HM_{2.05}HT_{1}B_{0.5}DP_{0.5}$
S_n (MPa)	10.04	0.38	20.07
S_s (MPa)	1.72	0.15	8.31
S_h (MPa)	9.10	0.32	8.98
HE (%)	90.64	84.20	44.74

หมายเหตุ S_n ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ไม่ได้บากให้เป็นรอย
 S_s ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างที่ผ่านการบากให้เป็นรอย
 S_h ค่าความต้านทานต่อแรงดึงของตัวอย่างหลังผ่านการซ่อมแซมตัวเอง

จากผลการทดลองพบว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ polyTHF เป็นพอลิออล จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงกว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้เติม PEG และ HTNR โดยสูตรที่เติม polyTHF จะมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเอง 90.64% ส่วนสูตรที่เติม PEG มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเอง 84.20% และสูตรที่ใช้ HTNR จะมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเอง 44.74% ในส่วนของ polyTHF ที่สังเคราะห์ได้จะมีความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงอีกทั้งยังมีประสิทธิภาพในการซ่อมแซมตัวเองสูงอีกด้วย เนื่องจากส่วนของ HTNR จะมีโครงสร้างขนาดใหญ่ทำให้เคลื่อนที่เข้าหากันได้ยากกว่า PolyTHF จึงทำให้ polyTHF มีการเข้าใกล้กันมากกว่า และส่วนของปริมาณพันธะไฮโดรเจนก็มีผลต่อการซ่อมแซมตัวเองซึ่งจะเห็นได้ว่าส่วนของพันธะไฮโดรเจนของ polyTHF มีปริมาณมากกว่าส่วนของ HTNR และ PEG ซึ่งมีผลต่อการจำรูปร่างของพอลิยูรีเทนจึงทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์โดยใช้ polyTHF มีการซ่อมแซมตัวเองได้ดีกว่าสูตรอื่นๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 การศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่

การศึกษาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน โดยการแปรอัตราส่วนของส่วนอ่อน (polyTHF) และ (BDO) เท่ากับ 1:0, 2:1, 1:1, 1:2 และ 0:1 ซึ่งมีส่วนแข็งเท่ากับร้อยละ 21.6, 31.8, 40.8, 54.5, และ 100.0 % ตามลำดับ โดยศึกษาสมบัติโครงสร้างทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่าพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้นเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ไอโซไซยาเนตที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 2250 cm^{-1} และหมู่ไฮดรอกซิลจากเทคนิค FTIR ทั้งนี้เมื่อส่วนแข็งเพิ่มขึ้นจะทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความแข็งแรงที่สูงขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อปริมาณของส่วนแข็งมากขึ้นถึงร้อยละ 54.5% จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง สอดคล้องกับค่า T_g พอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งเท่ากับร้อยละ 40.8% ในอัตราส่วน polyTHF: BDO เท่ากับ 1:1 ที่ให้สมบัติเชิงกลดีที่สุด ความแข็งเมื่อเพิ่มส่วนของตัวขยายสายโซ่จะเพิ่มความแข็งและความหนาแน่นเพิ่มขึ้น และเมื่อปริมาณของส่วนอ่อน polyTHF เพิ่มขึ้นความความไม่ชอบน้ำในพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น

5.2 การศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS

การศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์โดยแปรปริมาณตัวขยายสายโซ่ BDO และ HEDS เท่ากับ 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.7:0.3 และ 0:1 พบว่าทุกสูตรที่เติมส่วนของ HEDS จะปรากฏแถบการดูดกลืนการสั่นของพันธะ S-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} และปรากฏแถบการดูดกลืนการสั่นของพันธะ C-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 640 cm^{-1} เมื่อเพิ่ม HEDS เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง แต่ให้ค่า T_g เพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อส่วนของ HEDS เพิ่มขึ้นจะทำให้ส่วนของสายโซ่มีความยืดหยุ่นทำให้การเคลื่อนที่ของสายโซ่เกิดขึ้นได้ง่าย ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็ง และความหนาแน่น ในส่วนของมุมสัมผัสของฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ได้ไม่มีความสัมพันธ์อย่างมีนัยสำคัญกับเมื่อทดสอบประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองพบว่าพอลิยูรีเทนที่ใช้ BDO: HEDS เท่ากับ 0.5:0.5 ให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองถึง 84.17 % หลังจากให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 4 h

5.3 การศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS

การศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวขยายสายโซ่ BDO, HEDS และ DPS คงอัตราส่วนโดยโมลของ หมู่อไอโซไซยานาตต่อหมู่อไฮดรอกซิล (NCO:OH) เท่ากับ 1.05:1 พบว่าสูตรที่เติม HEDS และ DPS จะปรากฏแถบการดูดกลืนของ การสั่นของพันธะ S-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 510 cm^{-1} และปรากฏแถบการดูดกลืนของ การสั่นของพันธะ C-S ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 640 cm^{-1} โดยค่าความต้านทานต่อแรงดึงของสูตรที่มีตัวขยายสายโซ่ DPS มีค่าสูงที่สุด และค่าระยะยืด ณ จุดขาดที่ต่ำที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับความหนาแน่น เนื่องจากตัวขยายสายโซ่ DPS มีโครงสร้างวงแหวนแบบสมมาตรขนาดใหญ่ในโครงสร้างเกิดปริมาตรอิสระ (free volume) น้อยจึงทำให้สายโซ่โมเลกุลเกิดการหมุนและเคลื่อนที่ได้ยากจึงทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงสูง ส่วนของค่า T_g ส่วนของ BDO จะมีค่าต่ำสุด เนื่องมาจากการใช้ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ส่วนหนึ่งสามารถเกิดอันตรกิริยาระหว่างส่วนแข็งด้วยกันได้ดีผ่านพันธะไฮโดรเจน ส่งผลให้พอลิยูรีเทนที่ได้มีแนวโน้มที่เกิดการแยกเฟส (Phase separation) ระหว่างส่วนแข็งกับส่วนอ่อนสูง การเชื่อมสภาพทางความร้อนจะเห็นได้ว่าสูตรที่ใช้ DPS ทนต่อการเชื่อมสภาพทางความร้อนเยอะที่สุด ในขณะที่สูตรที่ใช้ BDO: DPS เท่ากับ 0:1 จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองร้อยละ 21.49% ในส่วนของ DPS จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบวงแหวนขนาดใหญ่ซึ่งจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลดังนั้นจึงทำให้เกิดการซ่อมแซมตัวเองได้ช้า จึงปรับสัดส่วนของตัวขยายสายโซ่ BDO ต่อ DPS เป็น 0.5:0.5 จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงขึ้นไปเป็นร้อยละ 90.64% โดยรอยบากจะจางลงและหายไปภายในระยะเวลา 1 วัน

5.4 การศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิออล

การศึกษาอิทธิพลชนิดของพอลิออล 3 ชนิด คือ polyTHF, PEG และ HTNR โดยปริมาตร HMDI ต่อพอลิออลคงที่เท่ากับ 2.05:1 และคงสัดส่วนโดยมวลระหว่างตัวขยายสายโซ่ BDO: DPS เท่ากับ 0.5:0.5 พบว่า พอลิยูรีเทนที่ใช้ HTNR เป็นส่วนอ่อนให้ความต้านทานต่อแรงดึงที่สูงที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความแข็ง เนื่องจากมีส่วนของยางธรรมชาติซึ่งมีพันธะคู่จะทำให้การหมุนของสายโซ่โมเลกุลหมุนได้ยาก เมื่อเทียบกับ PEG และ polyTHF ซึ่งจะมีพันธะเดี่ยวในโครงสร้างทั้งหมด ส่วนของความหนาแน่นจะเห็นได้ว่าส่วนของ HTNR จะมีความหนาแน่นมากที่สุดเนื่องจาก HTNR จะมีส่วนของยางธรรมชาติซึ่งมีพันธะคู่จะทำให้การหมุนของสายโซ่โมเลกุลหมุนได้ยาก ค่า T_g จะเห็นได้ว่า polyTHF มีค่าที่สูงที่สุด เนื่องจากมีพันธะไฮโดรเจนที่มากและออกซิเจนน้อยจึงทำให้สายโซ่มีความแข็งแรงมากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับค่า การเชื่อมสภาพทางความร้อนจะเห็นได้ว่าส่วนของ polyTHF จะทนต่อการเชื่อมสภาพทางความร้อนที่ดีที่สุด นอกจากนี้พบว่า พอลิยูรีเทนที่ใช้ polyTHF เป็นพอลิออล จะให้ประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองสูงกว่าพอลิยูรีเทนที่ได้เติม PEG และ HTNR โดย

สูตรที่เติม polyTHF จะมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองร้อยละ 90.64% ส่วนสูตรที่เติม PEG มีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองร้อยละ 84.20% และสูตรที่ใช้ HTNR จะมีประสิทธิภาพการซ่อมแซมตัวเองร้อยละ 44.74% โดยแผ่นฟิล์มพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์สูตร $HM_{2.05}T_1B_{0.5}DP_{0.5}$ เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานในงานเคลือบมากที่สุด เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลดีและสามารถซ่อมแซมตัวเองได้

บรรณานุกรม

- ปัทมาพร พ่วงงามพันธ์.2014.การสังเคราะห์พอลิยูรีเทนที่มี Diacetylene Unit โดยมีพอลิเอธิลีน เทอเรฟเทอเรตพอลิออล เป็นสารขยายสายโซ่ สาขาวิชาวิทยาการและวิศวกรรมพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร.
- Abouzahr S, Wilkes GL. Structure property studies of polyester-and polyether-based MDI-BD segmented polyurethanes: Effect of one-vs. two-stage polymerization conditions. *Journal of applied polymer science*. 1984;29(9):2695-711.
- Allen NS, Edge M. *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*. Essex, England: Elsevier Science Publisher LTD; 1992.
- Alrashed MM. *Polyurethane/Polysiloxane Ceramer Coating for Aircraft Applications*: University of Akron; 2013.
- Amamoto Y, Otsuka H, Takahara A, Matyjaszewski K. Self-healing of covalently cross-linked polymers by reshuffling thiuram disulfide moieties in air under visible light. *Advanced Materials*. 2012;24(29):3975-80.
- Ananchaowong E. *Synthesis and characterization of cis-1, 4-polyisoprene-based polyurethane coatings; study of their adhesive properties on metal surface*: Le Mans; 2011.
- Avar G, Meier-Westhues .U, Casselmann. H, Achten, D. *Polyurethanes*. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. 2012: 411-441.
- Azcune I, Odriozola I. Aromatic disulfide crosslinks in polymer systems: Self-healing, reprocessability, recyclability and more. *European Polymer Journal*. 2016;84:147-60.
- Baker A, Jones R, Callinan R. Damage tolerance of graphite/epoxy composites. *Composite Structures*. 1985;4(1):15-44.
- Bakker D, Van Blitterswijk C, Hesseling S, Koerten H, Kuijpers W, Grote J. Biocompatibility of a polyether urethane, polypropylene oxide, and a polyether polyester copolymer. A qualitative and quantitative study of

- three alloplastic tympanic membrane materials in the rat middle ear. *Journal of biomedical materials research*. 1990;24(4):489-515.
- Billiet S, Hillewaere XK, Teixeira RF, Du Prez FE. Chemistry of crosslinking processes for self-healing polymers. *Macromolecular rapid communications*. 2013;34(4):290-309.
- Blaiszik BJ, Kramer SL, Olugebefola SC, Moore JS, Sottos NR, White SR. Self-healing polymers and composites. *Annual review of materials research*. 2010;40:179-211.
- Buxadera-Palomero J, Calvo C, Torrent-Camarero S, Gil FJ, Mas-Moruno C, Canal C, et al. Biofunctional polyethylene glycol coatings on titanium: An in vitro-based comparison of functionalization methods. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2017;152:367-75.
- Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules*. 2011;44(8):2536-41.
- Chung U, Min J, Chan lee P, Koh W. Polyurethane matrix incorporating PDMS-based self-healing microcapsules with enhanced mechanical and thermal stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;518:173-180.
- Chattopadhyay D, Sreedhar B, Raju K. Influence of varying hard segments on the properties of chemically crosslinked moisture-cured polyurethane-urea. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2006;44(1):102-18.
- Chattopadhyay DK, Sreedhar B, Raju KV. Effect of chain extender on phase mixing and coating properties of polyurethane ureas. *Industrial & engineering chemistry research*. 2005;44(6):1772-9.
- Coutinho FM, Delpech MC, Alves TL, Ferreira AA. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly (urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxy-terminated polybutadiene and different diisocyanates. *Polymer degradation and stability*. 2003;81(1):19-27.

- Das S, Pandey P, Mohanty S, Nayak SK. Influence of NCO/OH and transesterified castor oil on the structure and properties of polyurethane: Synthesis and characterization. *Materials Express*. 2015;5(5):377-89.
- de Jesus MAML, da Silva Neto JT, Timò G, Paiva PRP, Dantas MSS, de Mello Ferreira A. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite films for photovoltaic module cover glass. *Applied Adhesion Science*. 2015;3(1):5.
- Elabd Y, Sloan J, Barbari T. Diffusion of acetonitrile in conformational isomers of an H₁₂MDI polyurethane. *Polymer*. 2000;41(6):2203-12.
- Eon HJ, Kim JS, Kim TG, Kim JH, Yu W-R, Youk JH. Preparation of poly (ϵ -caprolactone)-based polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles. *Applied Surface Science*. 2008;254(18):5886-90.
- Fenoli CR, Bowman CN. Synthesis of novel trithiocarbonate and allyl sulfide containing monomers. *Polym Chem* 2014;5:62.
- Gao F, Cao J, Wang Q, Liu R, Zhang S, Liu J, Liu X. Properties of UV-cured self-healing coatings prepared with PCDL-based polyurethane containing multiple H-bonds. *Progress in Organic Coatings*. 2017;113: 160-7.
- Garcia-Pacios V, Iwata Y, Colera M, Martín-Martínez JM. Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2011;31(8):787-94.
- Garrett JT, Xu R, Cho J, Runt J. Phase separation of diamine chain-extended poly (urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions. *Polymer*. 2003;44(9):2711-9.
- Ghosh S. *Self-healing Materials. Fundamentals, Design Strategies, and Applications*. 2009.
- Gironi F, Piemonte V. Bioplastics and petroleum-based plastics: strengths and weaknesses. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2011;33(21):1949-59.

- Gisselält K, Edberg B, Flodin P. Synthesis and properties of degradable poly (urethane- urea) s to be used for ligament reconstructions. *Biomacromolecules*. 2002;3(5):951-8.
- Grzelak AW, Boinard P, Ligat JJ. The influence of diol chain extender on morphology and properties of thermally-triggered UV-stable self-healing polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2018;122:1-9.
- Hernández B, Pflüger F, López-Tobar E, Kruglik SG, Garcia-Ramos JV, Sanchez-Cortes S, et al. Disulfide linkage Raman markers: a reconsideration attempt. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2014;45(8):657-64.
- Hernández M, Grande AM, Dierkes W, Bijleveld J, Van Der Zwaag S, García SJ. Turning vulcanized natural rubber into a self-healing polymer: Effect of the disulfide/polysulfide ratio. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2016;4(10):5776-84.
- Ho C-T (Minnesota M& M. Reactive two-part polyurethane compositions and optionally self-healable and scratch-resistant coatings prepared therefrom. PCT/US1995/012812, 1996.
- Hood M, Wang B, Sands J, Scala J, Beyer F, Li C Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. *Polymer* 2010;51: 2191-2198.
- Jesus M, Neto J, Timò G, Paiva P, Dantas M, Ferreira A. Superhydrophilic self-cleaning surfaces based on TiO₂ and TiO₂/SiO₂ composite films for photovoltaic module cover glass. *Applied Adhesion Science* 2015;3:5.
- Jeong Jeon H, Kim Sook J, Kim Gon T, Kim Hyun J, Yu W, Youk J. Preparation of poly(ϵ -caprolactone)-based polyurethane nanofibers containing silver nanoparticles. *Applied Surface Science* 2008;254:5886–5890.
- Kang M, Liu S, Oderinde O, Yao F, Fu G, Zhang Z. Template method for dual network self-healing hydrogel with conductive property. *Materials and Design* 2018;148:96-103.

- Kardar P. Preparation of polyurethane microcapsules with different polyols component for encapsulation of isophorone diisocyanate healing agent. *Progress in Organic Coatings*. 2015;89:271-6.
- Kim D, Lee DG, Kim JC, Lim CS, Kong NS, Kim JH, et al. Effect of molecular weight of polyurethane toughening agent on adhesive strength and rheological characteristics of automotive structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2017;74:21-7.
- Kim YH, Wool RP. A theory of healing at a polymer-polymer interface. *Macromolecules*. 1983;16(7):1115-20.
- Król P, Uram Ł, Król B, Pielichowska K, Walczak M. Study of chemical, physico-mechanical and biological properties of 4, 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate)-based polyurethane films. *Materials Science and Engineering: C*. 2018;93:483-94.
- Kuhl N, Abend M, Geitner R, Vitz J, Zechel S, Schmitt M, et al. Urethanes as reversible covalent moieties in self-healing polymers. *European Polymer Journal*. 2018;104:45-50.
- Lafont U, Van Zeijl H, Van Der Zwaag S. Influence of cross-linkers on the cohesive and adhesive self-healing ability of polysulfide-based thermosets. *ACS applied materials & interfaces*. 2012;4(11):6280-8.
- Lakatos C, Czifrák K, Papp R, Karger-Kocsis J, Zsuga M, Kéki S. Segmented linear shape memory polyurethanes with thermoreversible Diels-Alder coupling: Effects of polycaprolactone molecular weight and diisocyanate type. *Express Polymer Letters*. 2016;10(4):324-36.
- Li R, Shan Z. Enhancement of thermal conductivity of PEG-PPG-based waterborne polyurethane coating by incorporating ordered polyethylene glycol fragment. *Polymer Testing*. 2018;69:125-32.
- Ling J, Rong MZ, Zhang MQ. Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives. *Polymer*. 2012;53(13):2691-8.
- Liu G, Wu G, Huo S, Jin C, Kong Z. Synthesis and properties of non-isocyanate polyurethane coatings derived from cyclic carbonate-functionalized polysiloxanes. *Progress in Organic Coatings*. 2017;112:169-75.

- Liu J, Ma X, Tong Y, Lang M. Self-healing polyurethane based on ditelluride bonds. *Applied Surface Science*. 2018;455:318-25.
- Liu J, Ma X, Tong Y, Lang M. Self-healing polyurethane based on ditelluride bonds. *Applied Surface Science*. 2018;455:318-25.
- López-Fonseca R, Duque-Ingunza I, De Rivas B, Arnaiz S, Gutiérrez-Ortiz J. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95(6):1022-8.
- Michael P, Doehler D, Binder WH. Improving autonomous self healing via combined chemical/physical principles. *Polymer*. 2015;69:216-27.
- Mutsaers SE, Bishop JE, McGrouther G, Laurent GJ. Mechanisms of tissue repair: from wound healing to fibrosis. *The international journal of biochemistry & cell biology*. 1997;29(1):5-17.
- Pangon A, Dillon GP, Runt J. Influence of mixed soft segments on microphase separation of polyurea elastomers. *Polymer*. 2014;55(7):1837-44.
- Panwiriyarat W, Tanrattanakul V, Pilard J-F, Pasetto P, Khaokong C. Preparation and properties of bio-based polyurethane containing polycaprolactone and natural rubber. *Journal of Polymers and the Environment*. 2013;21(3):807-15.
- Panwiriyarat W, Tanrattanakul V, Pilard J-F, Pasetto P, Khaokong C. Preparation and properties of bio-based polyurethane containing polycaprolactone and natural rubber. *Journal of Polymers and the Environment*. 2013;21(3):807-15.
- Panwiriyarat W. Preparation and properties of bio-based polyurethane made from natural rubber and poly(ϵ -caprolactone): Prince of Songkla University; 2013.
- Prisacariu C., " Polyurethane elastomers from morphology to mechanical aspects," Springer wien new york: New York, USA. 2011:10-107.
- Ramesh S, Rajalingam P, Radhakrishnan G. Chain-extended polyurethanes—Synthesis and characterization. *Polymer international*. 1991;25(4):253-6.

- Rekondo A, Martin R, de Luzuriaga AR, Cabanero G, Grande HJ, Odriozola I. Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Mater Horiz.* 2013;1:237–240
- Spaans C, De Groot J, Dekens F, Pennings A. High molecular weight polyurethanes and a polyurethane urea based on 1, 4-butanediisocyanate. *Polymer Bulletin.* 1998;41(2):131-8.
- Syrett J, Becer CR, Haddleton DM. Self-healing and self-mendable polymers. *Polym Chem* 2010;1:978–87.
- Urban MW. *Handbook of Stimuli-Responsive Materials.* Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2011.
- Ursache O, Gaina C, Gaina V. Polyurethanes based on thermoreversible networks designed by Diels-Alder reaction. *Express Polymer Letters.* 2017;11(6):467.
- Vipin P. J. "Studies on Synthesis and Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers," University of Pune 2009.
- Wan T, Chen D. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain. *Journal of materials science.* 2017;52(1):197-207.
- Wang Y, Ruan C, Sun J, Zhang M, Wu Y, Peng K. Degradation studies on segmented polyurethanes prepared with poly (D, L-lactic acid) diol, hexamethylene diisocyanate and different chain extenders. *Polymer degradation and stability.* 2011;96(9):1687-94.
- Williams KA, Dreyer DR, Bielawski CW. The underlying chemistry of self-healing materials. *MRS bulletin.* 2008;33(8):759-65.
- Wool R, O'connor K. A theory crack healing in polymers. *Journal of Applied Physics.* 1981;52(10):5953-63.
- Wu G, Zhou M, Ke Y. Polyurethane tethering natural antibacterial substances for catheter applications. *Materials Letters.* 2018;223:239-42.
- Xiao S, Hossain MM, Liu P, Wang H, Hu F, Sue H-J. Scratch behavior of model polyurethane elastomers containing different soft segment types. *Materials & Design.* 2017;132:419-29.

- Xu Y, Chen D. A novel self-healing polyurethane based on disulfide bonds. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016;217(10):1191-6.
- Yamaguchi M, Ono S, Terano M. Self-repairing property of polymer network with dangling chains. *Materials Letters*. 2007;61(6):1396-9.
- Yang Y, Urban MW. Self-healing polymeric materials. *Chem Soc Rev* 2013;42:7446.
- Yarmohammadi M, Komeili S, Shahidzadeh M. Studying crosslinker chemical structure effect on the tuning properties of HTPB-Based polyurethane. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2018;43(2):156-61.
- Yilgor I, Yilgor E, Das S, Wilkes G. Time-dependent morphology development in segmented polyetherurea copolymers based on aromatic diisocyanates. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2009;47(5):471-83.
- Yoon JA, Kamada J, Koynov K, Mohin J, Nicolaÿ R, Zhang Y, et al. Selfhealing polymer films based on thiol-disulfide exchange reactions and self-healing kinetics measured using atomic force microscopy. *Macromolecules* 2012;45:142–9.
- Yuan Ce, Rong MZ, Zhang MQ. Self-healing polyurethane elastomer with thermally reversible alkoxyamines as crosslinkages. *Polymer*. 2014;55(7):1782-91.
- Yuan Ce, Zhang MQ, Rong MZ. Application of alkoxyamine in self-healing of epoxy. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(18):6558-66.
- Yuan Y, Yin T, Rong M, Zhang M. Self healing in polymers and polymer composites. Concepts, realization and outlook: A review. *Express Polymer Letters*. 2008;2(4):238-50.
- Zhang P, Li G. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2016;57:32-63.
- Zhou L, Chen M, Zhao X. Rapid degradation of disulfide-based thermosets through thiol-disulfide exchange reaction. *Polymer*. 2017;120:1-8.
- Zia KM, Bhatti HN, Bhatti IA. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers*. 2007;67(8):675-92.
- Zuidema J, B. Minnen Van, Span M, Hissink C, van Kooten T, Bos R. "In vitro degradation of a biodegradable polyurethane foam, based on

1,4butanediisocyanate: A three-year study at physiological and elevated temperature," *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials.* 2009;90(3):920-930.

ภาคผนวก

การศึกษาการแปรสัดส่วนพอลิออลกับตัวขยายสายโซ่ที่มีผลต่อสมบัติของพอลิยูรีเทน

The Effect of Polyols and Chain Extender Ratio on the Properties of Polyurethanes

สุธาทิพย์ ศรีชุมพวง¹และวรรณรัตน์ เชื่องชยะพันธ์² Sutatip Srichumpuang¹

and Wannarat Chueangchayaphan²

ภาควิชาเทคโนโลยียาง คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
วิทยาเขตสุราษฎร์ธานี^{1,2} Sutatip.bee203@gmail.com¹and wannarat.p@psu.ac.th²

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการเตรียมและศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนเตรียมจาก 4,4 เมทิลีนบิสไอโซโครเฮกซิล ไอโซไซยาเนต (4,4' - Methylene bis (cyclohexyl isocyanate), HMDI) พอลิเตตระไฮโดรฟูแรน (Polytetrahydrofuran, THF) และ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO) เป็นตัวขยายสายโซ่ ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรน ทำการแปรปริมาณพอลิออลกับตัวขยายสายโซ่ (THF:BDO) เป็น 0:1, 1:1, 2:1, 1:2 และ 1:0 ซึ่งมีปริมาณส่วนแข็ง (Hard segment) เท่ากับ 100, 40, 31, 54 และ 21 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ โดยคงอัตราส่วนระหว่างไดไอโซไซยาเนตกับพอลิออล (NCO:OH) คงที่ที่ 1.05:1 ยืนยันโครงสร้างของพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค FTIR ทดสอบสมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA ผลการทดลอง พบว่าพอลิยูรีเทนที่ไม่มีกรเติม THF เป็นส่วนอ่อนไม่สามารถเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มได้ เนื่องจากมีสมบัติแข็งเปราะ และแตกหักง่าย ในขณะที่พอลิยูรีเทนที่ใช้สัดส่วน THF:BDO เท่ากับ 1:1 ให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึง และระยะยืด ณ จุดขาดสูงสุด และอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) เพิ่มขึ้นตามปริมาณส่วนแข็งที่เพิ่มขึ้น

คำสำคัญ: พอลิยูรีเทน; พอลิออล; ตัวขยายสายโซ่; พอลิเตตระไฮโดรฟูแรน; 4,4 เมทิลีนบิสไอโซโครเฮกซิล ไอโซไซยาเนต

Abstract

This research work focus on the preparation and characterization of polyurethane from 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate) (HMDI), polytetrahydrofuran (polyTHF) and 1,4-butanediol (BDO) as chain extender in tetrahydrofuran. The molar ratio of polyol and chain extender (THF:BDO) was varied as 0:1, 1:1, 2:1, 1:2 and 1:0 with 100, 40, 31, 54 and 21 % hard segment, respectively. The ratio between diisocyanate and diol (NCO:OH) was fixed at 1.05:1. The chemical structure of polyurethane was confirmed by FTIR measurement. Tensile properties and dynamic mechanical property of polyurethanes were investigated. It was found that polyurethane without THF cannot be form a polyurethane film because it was brittle and broken into pieces. While, polyurethane with THF:BDO ratio at 1:1 exhibited higher tensile strength and elongation at break. In addition, glass transition temperature (T_g) of polyurethane increased with increasing the hard segment.

Keywords: polyurethane; polyols; chain extender; polytetrahydrofuran; 4,4'-methylene bis (cyclohexyl isocyanate)

1. บทนำ

พอลิยูรีเทน (Polyurethane, PU) เป็นกลุ่มหนึ่งของพอลิเมอร์ที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางและแพร่หลายในรูปแบบต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์ในรถยนต์ อุปกรณ์กีฬา งานเคลือบ ลูกลี้นิ่ง สิ่งทอและผลิตภัณฑ์ทางด้านสุขภาพ เป็นต้น [1-3] รวมทั้ง นำมาใช้งานในด้านการเคลือบสี เนื่องจากมีสมบัติคือต้านทานต่อการขีดถูได้ดี ทนสารเคมีและปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี มีการยึดติด กับพื้นผิวที่ดีมาก มีความแวววาวและใช้ได้ในอุณหภูมิในช่วงกว้างตั้งแต่ -50 ถึง 130 °C นอกจากนี้ยังเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีโดยในโครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทนนั้นจะแบ่งเป็น 2 ส่วน คือส่วนแข็ง (Hard segment) และส่วนอ่อน (Soft segment) ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นอย่างน้อย 3 ชนิด คือ ไอโซไซยาเนต (Isocyanates) พอลิโออล (Polyols) และตัว ขยายสายโซ่ (Chain extender) โดยส่วนอ่อนจะเป็นส่วนของพอลิโออลที่ใช้ในขณะที่ส่วนแข็งมีองค์ประกอบของ ไอโซไซยาเนต (Isocyanates) และตัวขยายสายโซ่จะแสดงเป็นส่วนแข็ง (Hard segment) และพอลิโออลจะแสดงเป็นส่วนอ่อน (Soft segment) การใช้ชนิดของไอโซไซยาเนต พอลิโออลและตัวขยายสายโซ่แตกต่างกันจะทำให้สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน และสมบัติทาง เคมีของพอลิยูรีเทนที่ได้แตกต่างกัน [4-5] สมบัติของพอลิยูรีเทนสามารถเปลี่ยนแปลงได้มีการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนองค์ประกอบ ระหว่างส่วนแข็ง (Hard segment) และส่วนอ่อน (Soft segment) [6-8] พอลิโออลเป็นส่วนประกอบหลักที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ พอลิเมอร์ไฮดรอกซิล ซึ่งพอลิโออลที่นิยมใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนจะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 400-10,000 g/mol แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มหลักๆ ดังนี้คือ กลุ่มพอลิอีเทอร์พอลิโออล (polyether polyol) และกลุ่มพอลิเอสเทอร์พอลิโออล (Polyester polyol) โดยกลุ่มพอลิอีเทอร์พอลิโออล จะมีความเสถียรต่อปฏิกิริยากับไฮโดรไลติกมากกว่าสารจำพวกพอลิเอสเทอร์พอลิโออลพอลิเตตระไฮโดรฟูแรน (THF) เป็นพอลิโออลชนิดหนึ่งที่จัดอยู่ในพอลิอีเทอร์พอลิโออล ซึ่งมีความเสถียรต่อความร้อน Król และคณะ [9] ไอโซไซยาเนต (Isocyanate) เป็นสารตั้งต้นหลักสารหนึ่งที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน โครงสร้างของไอโซไซยาเนต โดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็นสองกลุ่ม ได้แก่ กลุ่มอะโรมาติกไอโซไซยาเนต (Aromatic isocyanate) และกลุ่มอลิฟาติก (Aliphatic isocyanate) โดย 4,4 เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิล ไอโซไซยาเนต (4,4' - Methylene bis (cyclohexyl isocyanate), HMDI) เป็น ไอโซไซยาเนตที่อยู่ในกลุ่มของ อลิฟาติกไดไอโซไซยาเนต ใช้เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการ เช่น สารสำหรับงานเคลือบ ที่มีความเสถียรต่อความร้อนและแสง และอลิฟาติกไดไอโซไซยาเนต ยังมี

ลักษณะเด่นคือ มีความเป็นพิษต่ำอีกทั้งยังมีความสามารถ ในการย่อยสลาย และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีสมบัติเชิงกลที่สูง เช่น มีความต้านทานต่อการฉีกขาดที่สูงมีความแข็งแรง ที่สูง ทนทานต่อสารเคมีและตัวทำละลาย เป็นต้น [10] ตัวขยายสายโซ่ (Chain extender) เป็นสาร จำพวกพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ สารเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตจะอยู่ในส่วนแข็ง ในโครงสร้างพอลิยูรีเทน ซึ่งเป็นการช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้แก่พันธะไฮโดรเจนและเพิ่มน้ำหนัก โมเลกุล ของพอลิยูรีเทนด้วยซึ่งตัวขยายสายโซ่ที่นิยมใช้กันคือ 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol, BDO) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเตรียมและ ศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก HMDI THF และ BDO โดยมีรายงานการศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทนที่ใช้สารตั้งต้น ดังกล่าวดังนี้ Król และคณะ [9] รายงานวิจัยการใช้ HMDI เป็นไอโซไซยาเนต พอลิคาโพรแลคโตน (PCL), ($M_n=2000$) ร่วมกับ THF ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1000 g/mol เป็นพอลิออล และ BDO เป็นตัวขยายสายโซ่ เพื่อใช้เป็นฟิล์มพอลิยูรี เทนที่มีความเป็นพิษต่ำสำหรับวัสดุทางการแพทย์ โดยสูตรที่มีอัตราส่วน HMDI:THF ที่ 2:1 มีความ เป็นพิษต่ำสุด Elabd และคณะ [12] เตรียมพอลิยูรีเทนจาก HMDI THF น้ำหนักโมเลกุล 2000 g/mol และ BDO โดยมีส่วนแข็งคงที่ที่ 29.9 % ต่อการแพร่กระจายของอะซิโตนไนโตรลิโนพอลิยูรี เทน แต่อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานการศึกษาการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่าง THF และ BDO ของพอลิยูรีเทนที่ เตรียมจาก HMDI THF และ BDO

ดังนั้นในงานนี้จึงทำการศึกษาผลของสัดส่วนระหว่าง THF:BDO ต่อโครงสร้างทางเคมี สมบัติ ความต้านทานต่อแรงดึง และสมบัติเชิงกลพลวัตของพอลิยูรีเทนที่เตรียมจาก HMDI THF และ BDO

2. วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาอิทธิพลสัดส่วนของพอลิออล (THF) และตัวขยายสายโซ่ (BDO) ที่มีต่อสมบัติของ พอลิยูรีเทนที่เตรียมได้

3. สมมติฐานการวิจัย

ปริมาณส่วนแข็งและส่วนอ่อนในโครงสร้างพอลิยูรีเทนมีผลจากการแปรสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้ หากพอลิยูรีเทนมีปริมาณ ส่วนแข็งมากจะมีปริมาณพันธะและความแข็งแรงของพันธะยูรีเทนในโครงสร้างสูง ซึ่งจะมีผลต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกล พลวัตของพอลิยูรีเทนที่เตรียม

4. ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาแปรสัดส่วนของ THF และ BDO THF: BDO 1: 0, 1: 1, 1: 2, 0: 1 และ 2: 1 โดยน้ำหนักโมเลกุลของ THF ที่ใช้เท่ากับ 1,000 g/mol และคงอัตราส่วนโดยโมลของ NCO:OH เท่ากับ 1.05:1 และทำการศึกษาโครงสร้างพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิค FTIR สมบัติความต้านทานต่อแรงดึง และสมบัติเชิงกลพลวัตด้วยเทคนิค DMA

5. วิธีดำเนินการวิจัย

การเตรียมพอลิยูรีเทน โดยสังเคราะห์ในขวด 3 คอขนาด 250 mm ที่มีการติดตั้งคอนเดนเซอร์และมีการไหลของก๊าซไนโตรเจนซึ่งสูตรที่ใช้ในการ ทดลองแสดงดังตารางที่ 1

1. นำส่วนของ THF ไปให้ความร้อนก่อนที่อุณหภูมิ 110 °C เพื่อไล่ความชื้นออก โดยการนำไปอบเป็นเวลา 2 h
2. เติม THF ลงไปในขวดทำปฏิกิริยาและลดอุณหภูมิให้เหลือ 60 °C หลังจากนั้นเติม BDO ลงไปภายใต้สภาวะไนโตรเจน เป็นเวลา 30 min
3. เติม HMDI แล้วค่อยๆเติมสารตัวเร่งเข้าไปและกวนผสม
4. ปลอ่ยให้เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 3 h ภายใต้สภาวะไนโตรเจน
5. เทใส่โมลแก้วที่เตรียมไว้แล้วนำไปอบเป็นเวลา 1 วัน เพื่อขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์ม

ตารางที่ 1: สูตรที่ใช้ในการทดลอง

สูตรที่	HMDI	THF	BDO	Hard segment (%)	Soft segment (%)
HM _{3.05} T ₁ B ₂	3.05	1	2	54.5	45.5
HM _{2.05} T ₁ B ₁	2.05	1	1	40.8	59.2
HM _{1.05} T ₁ B ₀	1.05	1	0	21.6	78.4
HM _{3.05} T ₂ B ₁	3.05	2	1	31.8	68.2
HM _{1.05} T ₀ B ₁	1.05	0	1	100	0

โดย HM ได้มาจาก 4,4 เมทิลีนบิสไซโครเฮกซิล ไอโซไซยาเนต (4,4' - Methylenebis (cyclohexyl isocyanate): HMDI)

T ได้มาจาก พอลิเตตระไฮโดรฟูแรน (Polytetrahydrofuran: THF) น้ำหนักโมเลกุล =1000

B ได้มาจาก 1, 4-บิวเทนไดออล (1,4-Butanediol: BDO)

5.1 ประชากรและกลุ่มตัวอย่าง

ตัวอย่างมีทั้งหมด 5 ตัวอย่าง คือ HM_{3.05} T₁ B₂, HM_{2.05} T₁ B₁, HM_{1.05} T₁ B₀, HM_{3.05} T₂ B₁ และ

HM_{1.05} T₀ B₁

5.2 เครื่องมือวิจัย

5.2.1 การวิเคราะห์ FTIR

ศึกษาโดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) วิเคราะห์โดยทำให้รังสีอินฟราเรดหักเห ไปในคริสตัลที่มีดัชนีหักเห แสงด้วยหลักการ Attenuated total reflectance (ATR) ทำการทดสอบในเลขคลื่นช่วง 4000 ถึง 400 cm⁻¹ ที่ความละเอียด 4 cm⁻¹ และจำนวนของการสแกนคือ 32 ครั้งต่อสเปกตรัม

5.2.2 วิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุที่สัมพันธ์กับอุณหภูมิและเวลา

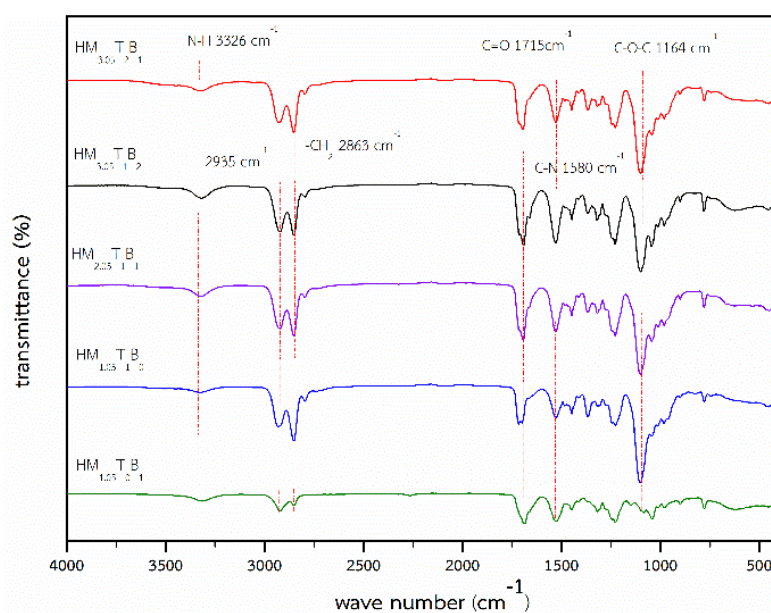
ศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์สมบัติเชิงกลพลวัต (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA) ด้วยเครื่อง Rheometric Scientific DMTA โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) โดยรายงานค่ามอดูลัสสะสม (Storage modulus) และลอสมเทนเจนท์ ($\tan \delta$) ตัวอย่างทดสอบโดยใช้อุณหภูมิ -80 ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยอัตราเร็วในการลดอุณหภูมิ 10 °C ใช้ไนโตรเจนเหลวและหลังจากนั้นให้ความร้อนในการสแกนที่ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้อุณหภูมิที่ 100 °C

5.2.3 ทดสอบความแข็งแรงของตัวอย่าง

เครื่องทดสอบสมบัติเชิงกล โดยใช้เครื่องทดสอบความต้านทานต่อแรงดึง (Universal Testing Machine) ที่อุณหภูมิห้อง ชิ้นตัวอย่างเป็นรูปดัมเบล ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 412 ความเร็วในการดึงเท่ากับ 200 มิลลิเมตรต่อนาที รายงานผลเป็นค่าเฉลี่ยพร้อมทั้งค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

6. ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ของการแปรรหัสส่วนพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ในการสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทน



ภาพที่ 1: สเปกตร้า FTIR ของการแปรรหัสส่วนพอลิออลและตัวขยายสายโซ่ในการสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทน

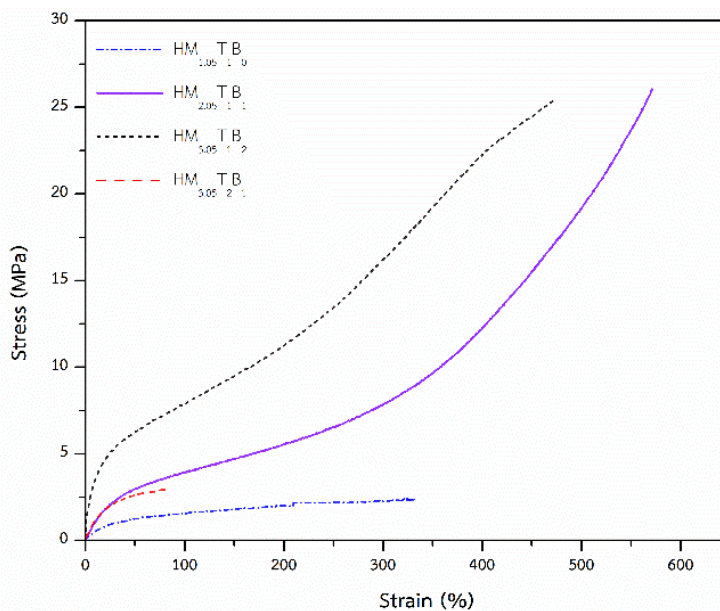
จากภาพที่ 1 แสดงการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิค FTIR ของพอลิยูรีเทนที่ทำการแปรอัตราส่วนระหว่าง THF กับ BDO เท่ากับ 1: 0, 1: 1, 1: 2, 0: 1 และ 2: 1 พบว่าในทุกสัดส่วนสามารถเตรียมเป็นพอลิยูรีเทนได้ เนื่องจากไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ไอโซไซยานาตที่ตำแหน่งประมาณ 2250 cm^{-1} และของหมู่ไฮดรอกซิล นอกจากนี้ยังปรากฏ แถบการสั่นของเลขคลื่นตรงตำแหน่ง 1715 cm^{-1} , และ 1580 cm^{-1} ของหมู่ C=O stretching และ C-N bending ซึ่งจะเป็นหมู่ของพอลิยูรีเทน ตำแหน่งที่ 3326 cm^{-1} จะเป็นของหมู่ N-H ซึ่งเป็นพันธะเอไมด์ ตำแหน่ง 2935 และ 2863 cm^{-1} จะปรากฏพีคของกลุ่ม CH_2 , CH_3 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างพอลิยูรีเทนที่มีการเติมและไม่เติม THF เป็นส่วนอ่อน พบว่าพอลิยูรีเทนที่มีการใช้ THF จะปรากฏแถบการดูดกลืนที่ตำแหน่ง 1164 cm^{-1} จะปรากฏพีคการยึดของ C -O-C [12] ซึ่งเป็นกลุ่มของอีเทอร์ของ THF ในส่วนของส่วนอ่อน

ศึกษาผลของสมบัติต้านทานต่อแรงดึงของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้ ดังแสดงในภาพและตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงสมบัติ ความต้านทานต่อแรงดึงของการแปรสัดส่วนพอลิโอลลและตัวขยายสายโซ่

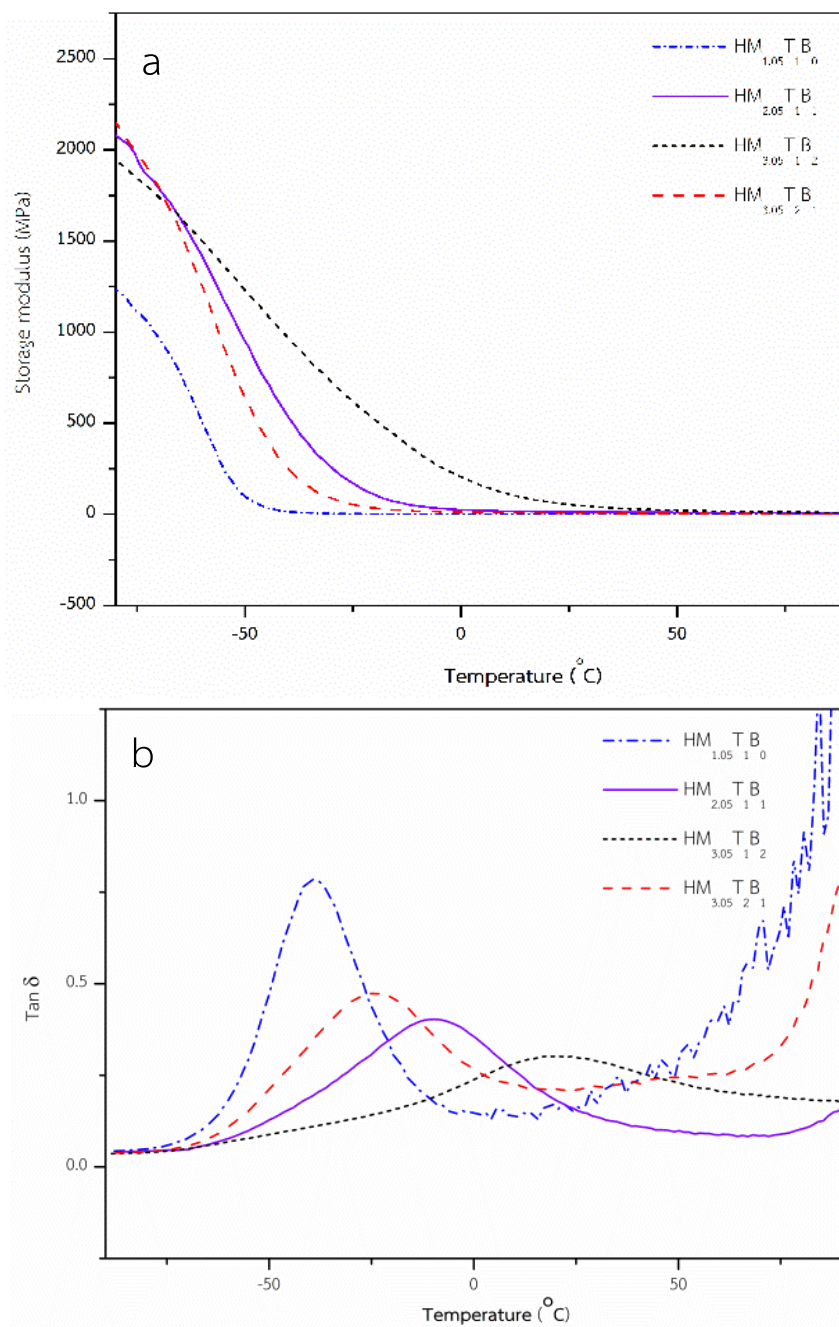
ชื่อตัวอย่าง	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
HM _{3.05} T B _{1 2}	25.3±2.0	471±22
HM _{2.05} T B _{1 1}	26.1±1.5	571±18
HM _{1.05} T B _{1 0}	2.4±0.1	321±07
HM _{3.05} T B _{2 1}	2.9±0.1	90±04

**หมายเหตุ สูตร HM_{1.05} T B_{0 1} ไม่สามารถขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มได้เนื่องจากแข็งเปราะ



ภาพที่ 2 ความเค้น – ความเครียด ของพอลิยูรีเทนที่แปรสัดส่วนพอลิออลและตัวขยายสายโซ่

จากตารางที่ 2 ศึกษาสมบัติความต้านทานต่อแรงดึงและระยะยืด ณ จุดขาด พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณของ THF ค่าความต้านทานต่อแรงดึงลดลง เนื่องจากส่วนอ่อนในพอลิยูรีเทนมีปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้ความเป็นอลาสติกหรือความยืดหยุ่นของพอลิยูรีเทนที่ได้เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อลดอัตราส่วน THF ขณะที่เพิ่มปริมาณ BDO ซึ่งเป็นส่วนแข็งในพอลิยูรีเทนจะทำให้พอลิยูรีเทนมีความแข็งแรงเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องจากมีปริมาณส่วนแข็งในโครงสร้างพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น ดังนั้นการเกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ยูรีเทนทั้งภายในและระหว่างสายโซ่จึงเกิดได้มากขึ้นนั่นเอง จึงทำให้ความแข็งแรงของพอลิยูรีเทนเพิ่มสูงขึ้นด้วย แต่เมื่อปริมาณของส่วนแข็งมากในระดับหนึ่งจะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงดึงและค่าระยะยืด ณ จุดขาดลดลง เนื่องจากจะมีปริมาณพันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่พอลิยูรีเทนมากขึ้น ซึ่งพันธะไฮโดรเจนจะทำให้เกิดความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และส่วนแข็งจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนทำให้พอลิยูรีเทนสูญเสียความเป็นอลาสติก เมื่อพอลิยูรีเทนได้รับแรงดึงจะทำให้เปราะและแตกง่ายขึ้น ดังเห็นได้จากกราฟความเค้น – ความเครียดในภาพที่ 2



ภาพ 3: ผลของ storage modulus และ Tan δ ของการแปรสัดส่วนพอลิออลในการสังเคราะห์เป็นพอลิยูรีเทน

จากภาพที่ 3a พบว่าเมื่อส่วนอ่อน (THF) ในพอลิยูรีเทนมีปริมาณสูง จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของมอดูลัสสะสมอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ -50°C ในขณะที่เพิ่มเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็ง (BDO) เพิ่มขึ้น 21.6, 31.8, 40.8, 54.5 และ 100 % ในพอลิยูรีเทน มอดูลัสสะสมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น

ตามลำดับ เนื่องจากพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งสูงขึ้นจะมีความเป็นอิลาสติกน้อยกว่าพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งต่ำซึ่งพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งต่ำจะมีการดูดซับพลังงานได้ดีกว่าพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งสูงจึงทำให้มีมอดูลัสสะสมที่อุณหภูมิที่ต่ำ และเมื่อวิเคราะห์ค่าแสดงอัตราส่วนการสูญเสียสัมพัทธ์ของพลังงานในรูปความร้อนอันเป็นผลมาจากความมีสมบัติแบบวิสโคอิลาสติกของพอลิเมอร์ หรือเรียกว่า damping โดยพิจารณาได้จากภาพ 3b พบว่า damping มีค่าสูงในพอลิยูรีเทนที่มีส่วนอ่อนสูง และ damping จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณส่วนแข็งเพิ่มขึ้น เนื่องจากความเป็นวิสโคอิลาสติกในพอลิยูรีเทนที่มีส่วนอ่อนสูงจะมีการสูญเสียพลังงานต่ำ และสายโซ่พอลิยูรีเทนยังสามารถขยับได้ดีกว่าจึงทำให้ได้ค่า damping ที่สูง ซึ่งสอดคล้องกับค่า $\tan \delta$ ของพอลิยูรีเทนพบว่ามีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งต่ำจะมีค่า T_g ที่ต่ำกว่าส่วนที่มีเปอร์เซ็นต์ส่วนแข็งสูง เนื่องจากค่า $\tan \delta$ เป็นค่าที่บ่งบอกถึงค่า T_g (สถานะคล้ายแก้ว) และความเป็นอิลาสติกในพอลิเมอร์ ซึ่งกล่าวคือ เมื่อปริมาณของส่วนแข็งต่ำจะทำให้การเคลื่อนที่ที่อุณหภูมิต่ำสายโซ่โมเลกุลสามารถเคลื่อนที่ได้ดีกว่าและเกิดการแข็งของสายโซ่โมเลกุลได้ยากกว่าสูตรที่มีความแข็งสูง ซึ่งในการทดลอง $HM_{1.05} T B_{1.0}$ ซึ่งจะมี % ส่วนแข็งอยู่ 21.6% ซึ่งมีความแข็งน้อยกว่าสูตรอื่นๆ จะมีค่า T_g อยู่ประมาณที่อุณหภูมิ $-40^\circ C$ ซึ่งจะมีค่า T_g ที่ต่ำที่สุดและเมื่อเทียบกับพอลิยูรีเทนที่มีปริมาณส่วนแข็งเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ค่า T_g เพิ่มขึ้นตามลำดับ

7. อภิปรายผลและสรุปผล

ผลการศึกษาสมบัติของพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์โดยแปรเปอร์เซ็นต์ส่วนอ่อน (THF) ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 1,000 และส่วนแข็ง (BDO) ซึ่งมีอัตราส่วนที่ต่างกัน โดยทำการศึกษาแปรอัตราส่วนของส่วนอ่อน (THF) และส่วนแข็ง (BDO) เท่ากับ 1: 0 ($HM_{1.05} T B_{1.0}$), 2: 1 ($HM_{3.05} T B_{2.1}$), 1: 1 ($HM_{2.05} T B_{1.1}$), 1: 2 ($HM_{3.05} T B_{2.2}$) และ 0: 1 ($HM_{1.05} T B_{0.1}$) ซึ่งมีส่วนแข็งเท่ากับ 21.6, 31.8, 40.8, 54.5, และ 100.0 ตามลำดับ โดยศึกษาสมบัติทางโครงสร้างทางเคมี สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงกลพลวัต พบว่าพอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ขึ้นทั้ง 5 สูตรเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ เนื่องจากไม่ปรากฏแถบการดูดกลืนของหมู่ไอโซไซยาเนตที่ตำแหน่งประมาณ 2250 cm^{-1} และหมู่ไฮดรอกซิล ทั้งนี้เมื่อส่วนแข็งเพิ่มขึ้นจะทำให้พอลิยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีความแข็งแรงที่สูงขึ้นเรื่อยๆ จนค่าสูงสุดที่ปริมาณส่วนแข็ง เท่ากับ 40.8% โดยมีค่าความต้านทานต่อแรงดึง เท่ากับ 2.4 ± 0.1 , 2.9 ± 0.1 และ 26.1 ± 1.5 MPa ตามลำดับ แต่เมื่อปริมาณของส่วนแข็งมากขึ้นถึง 54.5% จะทำให้ค่าความต้านทานต่อแรงลดลง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 25.3 ± 2.0 MPa เนื่องจากส่วนแข็งของพอลิยูรีเทนจะไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของสายโซ่โมเลกุลของ

พอลิยูรีเทนทำให้พอลิยูรีเทนสูญเสียความเป็นอีลาสติค เมื่อพอลิยูรีเทนได้รับแรงดึงจึงทำให้เปราะและแตกง่ายขึ้นเนื่องจากวัสดุแข็งไม่ยืดหยุ่น ซึ่งสอดคล้องกับค่า T_g ที่มีค่าสูงสุดในทางกลับกันเมื่อส่วนอ่อนในพอลิยูรีเทนเพิ่มขึ้น วัสดุจะอ่อนนุ่มและมีสมบัติเชิงกลที่ต่ำลง ดังนั้นอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างส่วนอ่อนและส่วนแข็ง จะทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติสูงสุด ซึ่งพอลิยูรีเทนที่มีส่วนแข็งเท่ากับ 40.8% มีความเหมาะสมสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบต่อไป

8. ข้อเสนอแนะ

การนำไปใช้งานควรเลือกใช้พอลิยูรีเทนสูตรที่มีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานนั้น

9. กิตติกรรมประกาศ (ถ้ามี)

ผู้เขียนขอขอบคุณกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตสุราษฎร์ธานีในการสนับสนุนงบประมาณการวิจัย เพื่อทำโครงการวิจัยเรื่อง การเตรียมและสมบัติของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่มีพันธะไดซัลไฟด์เป็นองค์ประกอบในสายโซ่โมเลกุลหลัก

10. เอกสารอ้างอิง

- [1] Fahmina, Z., & Eram, S. (2012). Polyurethane. InTech, Croatia, 8-16.
- [2] Hicks, E. M., Ultee, A. J., & Drougas, J. (1965). Spandex elastic fibers: development of a new type of elastic fiber stimulates further work in the growing field of stretch fabrics. *Science*, 147(3656), 373-379.
- [3] Prisacariu, C. (2011). Polyurethane elastomers: from morphology to mechanical aspects. Springer Science & Business Media.
- [4] He, Y., Xie, D., & Zhang, X. (2014). The structure, microphase-separated morphology, and property of polyurethanes and polyureas. *Journal of materials science*, 49(21), 7339-7352.

- [5] Yilgör, I., Yilgör, E., & Wilkes, G. L. (2015). Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer*, 58, A1-A36.
- [6] Abouzahr, S., Wilkes, G. L., & Ophir, Z. (1982). Structure-property behaviour of segmented polyether-MDI-butanediol based urethanes: effect of composition ratio. *Polymer*, 23(7), 1077-1086.
- [7] Saiani, A., Daunch, W. A., Verbeke, H., Leenslag, J. W., & Higgins, J. S. (2001). Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 1. Thermodynamic investigation. *Macromolecules*, 34(26), 9059-9068.
- [8] Saiani, A., Rochas, C., Eeckhaut, G., Daunch, W. A., Leenslag, J. W., & Higgins, J. S. (2004). Origin of multiple melting endotherms in a high hard block content polyurethane. 2. Structural investigation. *Macromolecules*, 37(4), 1411-1421.
- [9] Król, P., Pielichowska, K., & Byczyski, Ł. (2010). Thermal degradation kinetics of polyurethane-siloxane anionomers. *Thermochimica Acta*, 507, 91-98.
- [10] Król, P., Uram, Ł., Król, B., Pielichowska, K., & Walczak, M. (2018). Study of chemical, physico-mechanical and biological properties of 4, 4'-methylenebis (cyclohexyl isocyanate)-based polyurethane films. *Materials Science and Engineering: C*, 93, 483-494.
- [11] Elabd, Y. A., Sloan, J. M., & Barbari, T. A. (2000). Diffusion of acetonitrile in conformational isomers of an H₁₂MDI polyurethane. *Polymer*, 41(6), 2203-2212.
- [12] Kang, K. S., Jee, C., Bae, J. H., Jung, H. J., Kim, B. J., & Huh, P. (2018). Effect of soft/hard segments in poly (tetramethylene glycol)-Polyurethane for water barrier film. *Progress in Organic Coatings*, 123, 238-241

สูตรการทดลอง

การใช้ไอโซไซยานาตที่ต่างชนิดกัน และสัดส่วนของพอลิออลต่อตัวขยายสายโซ่ที่ต่างกัน จะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ในส่วนแข็งและส่วนอ่อนแตกต่างกันออกไป

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณของไอโซไซยานาตต่อสมบัติของฟิล์มพอลิยูรีเทน

ชื่อสูตร	MDI	PEG	BDO	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
M _{2.05} P ₁ B ₁	2.05	1	1	39.86	60.14
M _{2.10} P ₁ B ₁	2.10	1	1	40.36	59.64
M _{2.15} P ₁ B ₁	2.15	1	1	40.84	59.16
M _{2.20} P ₁ B ₁	2.20	1	1	41.32	58.68

การเตรียมในอัตราส่วน 1.10 ขึ้นไปได้แผ่นฟิล์มที่ไม่แข็งแรง

ศึกษาอิทธิพลของชนิดของพอลิออลต่อสมบัติของฟิล์มพอลิยูรีเทน

ชื่อสูตร	HMDI	PEG	polyTHF	BDO	ส่วนแข็ง (%)	ส่วนอ่อน (%)
HM _{2.05} P ₁ B ₁	2.05	1	-	1	40.83	59.17
HM _{2.05} T ₁ B ₁	2.05	-	1	1	40.83	59.17

การสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้น PEG ได้ฟิล์มพอลิยูรีเทนที่ไม่สมบูรณ์

