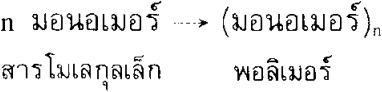


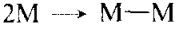
บทที่ 6

การสังเคราะห์ในลอน 6, 10

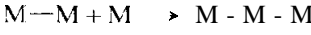
ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (polymer) หรือที่เรียกว่า พอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerisation) เป็นปฏิกิริยาเคมีของการเปลี่ยนสารโมเลกุลเล็ก ๆ ที่เรียกว่ามอนอเมอร์ (monomer) ไปเป็นสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลใหญ่ที่เรียกว่า พอลิเมอร์



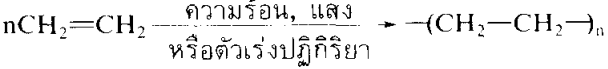
อาจกล่าวได้ว่าพอลิเมอร์ไรเซชันเป็นการเชื่อมโมเลกุลของมอนอเมอร์หลาย ๆ โมเลกุลเข้าด้วยกันโดยเริ่มต้นจากการเกิดเป็นไดเมอร์ (dimer) ก่อน



จากนั้นไดเมอร์ก็จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่เหลือให้เป็นไตรเมอร์ (trimer)



และเมื่อกระบวนการดังกล่าวข้างบนเกิดขึ้นเรื่อย ๆ ภายใต้สภาวะเหมาะสม ในที่สุดก็จะได้สารพอลิเมอร์ออกมา ปัจจุบันพอลิเมอร์ได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันอย่างมาก สิ่งอำนวยความสะดวกหลายอย่าง เช่น เสื้อผ้าที่เราสวมใส่ กระดุมเสื้อ สันรองเท้า ปากกา-ลูกกลิ้ง ไม้บรรทัด กระเบื้องยางปูพื้น ถุงพลาสติก ยางรถยนต์ สิ่งของเหล่านี้ล้วนแล้วแต่ผลิตได้จากพอลิเมอร์ พอลิเมอร์มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น เซลลูโลส ยางธรรมชาติ และที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้น พอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้น เตรียมได้จากมอนอเมอร์ เช่น พอลิเมอร์ที่ใช้ทำถุงพลาสติก ได้แก่ พอลิเอทิลีน สังเคราะห์จากเอทิลีน ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ดังนี้



อักษร n เรียกว่าระดับของการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerisation) เป็นค่าที่บอกให้ทราบว่าผลิตผลพอลิเมอร์ที่ได้มีขนาดใหญ่เพียงใด ถ้า n = 100 หมายความว่า หนึ่ง-

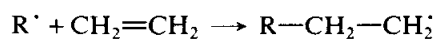
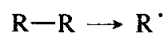
โมเลกุลของพอลิเอธิลีนประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำกัน (ในที่นี้คือ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) อยู่ 100 หน่วย จะสังเกตเห็นว่าหน่วยที่ซ้ำกันนั้นเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ และในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้เป็นของผสมของโมเลกุลที่มีค่า n แตกต่างกันไปบ้างอาจมีค่า n สูง บ้างอาจมีค่า n ต่ำ และบางโมเลกุลอาจมีค่า n เท่ากันอยู่บ้างโดยบังเอิญ ซึ่งทั้งหมดจะอยู่ปะปน กันและทุกโมเลกุลมีหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันเหมือนกันหมดคือ $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$

เราพอจะแบ่งพอลิเมอร์ออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ ๆ ตามวิธีการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน คือ

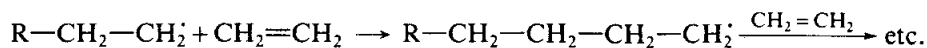
1. **พอลิเมอร์แบบรวมตัว (addition polymer)** พอลิเมอร์ชนิดนี้เกิดขึ้นจากการเพิ่มเข้าไปของมอนอเมอร์โดยผ่านกระบวนการอินิทิเอชัน (initiation), พรอพาเกชัน (propagation) และเทอร์มิเนชัน (termination) มอนอเมอร์ที่ใช้มักจะต้องมีโครงสร้างที่ประกอบด้วย พันธะคู่ระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนอยู่ในโมเลกุลด้วย

ตัวอย่าง

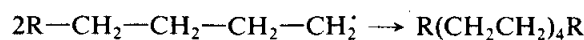
อินิทิเอชัน หมายถึง การริเริ่มปฏิกิริยาโดยอาจเกิดขึ้นจากการแตกตัวของโมเลกุลริเริ่มให้ได้เป็นแรดิคัล (radical initiator)



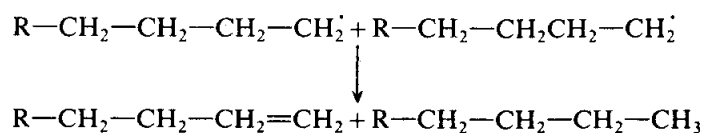
พรอพาเกชัน หมายถึง การเกิดการแพร่ออกไปของปฏิกิริยา



เทอร์มิเนชัน หมายถึง การเกิดการสิ้นสุดของปฏิกิริยาซึ่งอาจเกิดได้ 2 วิธี คือ โดยการรวมตัวเข้าด้วยกัน



หรือ โดยวิธีดิสมพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation)



2. **พอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymer)** พอลิเมอร์ชนิดนี้เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของสองหมู่ฟังก์ชัน แล้วทำให้เกิดการขจัดเอาโมเลกุลเล็ก ๆ (เช่น น้ำ, เมทานอล, แอมโมเนีย หรือไฮโดรเจนคลอไรด์) ออกไปในขั้นตอนการเตรียม ทำให้ได้พอลิเมอร์ขึ้นมา

พันธะโคเวเลนต์ที่เกิดขึ้นระหว่างมอนอเมอร์ทั้งหลายมักจะเกิดมาจากการทำปฏิกิริยาให้ได้ เอสเทอร์ (ester) เอไมด์ (amide) หรืออะซิตัล (acetal)

ไนลอน (Nylon) และพอลิเอสเทอร์ (polyester) เป็นตัวอย่างของพอลิเมอร์ควบแน่นที่เราคุ้นเคยและพบเห็นมาก

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymer) เช่น พอลิเอไมด์ (polyamide) และพอลิเอสเทอร์ (polyester) โดยปกติแล้วจะให้ตัวทำปฏิกิริยาที่หลอมอยู่ทำปฏิกิริยากันในสภาวะที่ปราศจากอากาศเพื่อป้องกันปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นและส่วนใหญ่มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200–275°C ในบางขั้นตอนของปฏิกิริยาอาจจะต้องใช้สุญญากาศที่แรงอีกด้วย และช่วงระยะเวลาของการทำปฏิกิริยาก็ค่อนข้างนานซึ่งอาจกินเวลาตั้งแต่ 4 ชั่วโมงไปจนถึง 24 ชั่วโมง

ไนลอน (Nylon)

ไนลอนเป็นชื่อสามัญของพอลิเมอร์สังเคราะห์จำพวกพอลิเอไมด์เชิงเส้นตรงที่มีความเป็นผลึกสูง ไนลอนที่ผลิตขึ้นเกือบทั้งหมดนำไปใช้งานเป็นเส้นใยสังเคราะห์แทนเส้นใยจำพวกพอลิเอไมด์หรือโปรตีนในธรรมชาติ เช่น ขนสัตว์ และเส้นด้ายไหม นอกจากนี้แล้วยังใช้ผลิตวัตถุอื่น ๆ ที่มีความแข็งแรง เช่น เฟืองเกียร์ คอร์ดไนลอน (nylon cord) ของยางรถยนต์ เป็นต้น

ความพยายามสังเคราะห์เส้นใยสังเคราะห์ประเภทพอลิเอไมด์ และพอลิเอสเทอร์ เริ่มขึ้นพร้อมกันด้วยการวิจัยพื้นฐานในปี ค.ศ. 1929 โดย แคโรเทอร์ส (Carothers) นักเคมีชาวอเมริกัน ณ ห้องวิจัยของบริษัทดูปองต์ ประเทศสหรัฐอเมริกา แคโรเทอร์สได้พยายามสังเคราะห์และศึกษาสมบัติของพอลิเอไมด์และพอลิเอสเทอร์หลายชนิดควบคู่กันไป พบว่าในบรรดาพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้นในขณะนั้น ไนลอน 6, 6 มีสมบัติที่ดีและมีความเป็นไปได้มากที่สุดที่จะนำไปผลิตในเชิงการค้า จึงได้มุ่งพัฒนาพอลิเมอร์นี้จนถึงขั้นผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ในปี ค.ศ. 1938 ผลิตภัณฑ์สิ่งแรกที่ทำจากไนลอน 6, 6 คือถุงน่องไนลอน ซึ่งวางตลาดเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1939 และได้รับการเผยแพร่อย่างกว้างขวางในสหรัฐอเมริกา ก่อนสงครามโลกครั้งที่ 2 เล็กน้อยคือ ปี ค.ศ. 1940

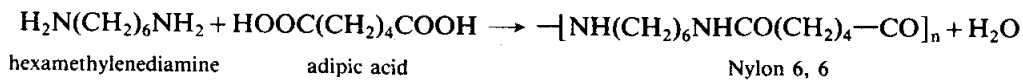
ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากไนลอน 6, 6 ได้รับความนิยมตั้งแต่เริ่มผลิตมาตลอดจนกระทั่งถึงปัจจุบัน จากความสำเร็จอันน่าตื่นตะลึงนี้เอง ได้มีการค้นคว้าวิจัย ณ ห้องปฏิบัติการอื่น ๆ ทั่วโลก เพื่อสังเคราะห์และพัฒนาพอลิเอไมด์อื่น ๆ เพื่อแข่งขันกับไนลอน 6, 6 ซึ่งก็ได้รับผลสำเร็จเช่นกัน คือการสังเคราะห์และพัฒนาไนลอน 6 จนสามารถทำเป็นผลิตภัณฑ์วางตลาด

ได้ในปี ค.ศ. 1940 บริษัทที่วางตลาดผลิตภัณฑ์ไนลอน 6 คือ บริษัท I.G. Farbenindustrie ของเยอรมัน ในปัจจุบันนี้ผลิตภัณฑ์เส้นใยสังเคราะห์จำพวกไนลอนที่มีวางตลาดกันทั่วไปเกือบทั้งหมดเป็นเส้นใย ไนลอน 6, 6 และไนลอน 6

ไนลอนที่สำคัญ

ไนลอน 6, 6 ไนลอน 6 และไนลอนอื่น ๆ ที่สำคัญมีดังนี้

Nylon 6, 6

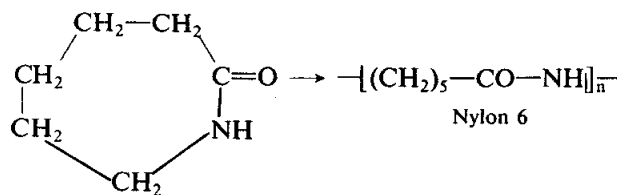


hexamethylenediamine

adipic acid

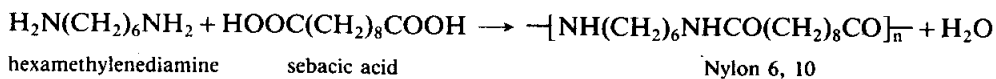
Nylon 6, 6

Nylon 6



ϵ -caprolactem

Nylon 6, 10



hexamethylenediamine

sebacic acid

Nylon 6, 10

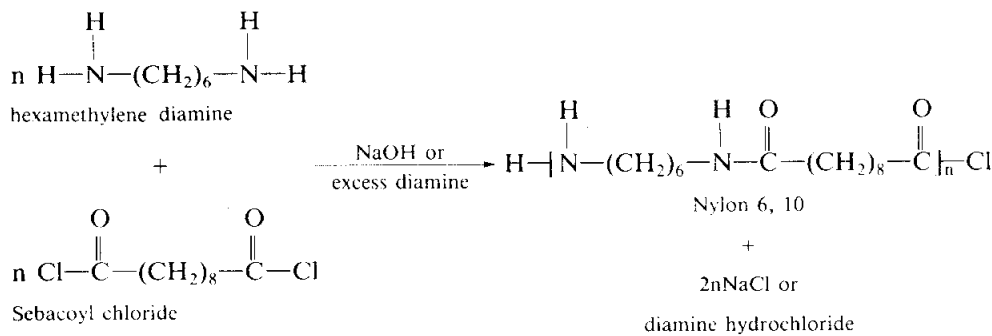
การเรียกชื่อไนลอนในกรณีที่มีเลขเพียงเลขเดียว เช่น ไนลอน 6 หมายถึงหน่วยที่ซ้ำ ๆ กันของพอลิเอไมด์ ประกอบด้วยไฮคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัว หรือพอลิเอไมด์ที่เกิดจากมอนอเมอร์ที่มีจำนวนคาร์บอนทั้งหมด 6 ตัว ในกรณีที่มีเลขสองตัว เช่น ไนลอน 6, 6 เลขตัวแรก หมายถึง หน่วยที่ซ้ำ ๆ กันประกอบด้วยหน่วยที่มาจาก ไดอะมีนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัว ส่วนเลขตัวหลัง หมายถึง หน่วยที่ซ้ำ ๆ กันที่มาจากกรดไดเบซิก ที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 6 ตัว ในทำนองเดียวกันไนลอน 6, 10 หมายถึง พอลิเอไมด์ที่เตรียมจากไดอะมีนที่มีจำนวนคาร์บอน 6 ตัว และกรดไดเบซิกที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 10 ตัว เป็นต้น

การเตรียมไนลอน 6, 10 จากเฮกซะเมธิลีนไดอะมีนและเซบะโคอิลกลอไรด์

ในการทดลองนี้จะเป็นการเตรียมพอลิเอไมด์ที่รู้จักกันในนามของ ไนลอน 6, 10 โดยที่เทคนิคของพอลิเมอร์ไรเซชันที่ใช้ในการเตรียมนี้เรียกว่า "interfacial polymerization" ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ไรเซชัน แบบขั้นตอน (step-reaction polymerization) หรือแบบควบแน่นที่เกิดขึ้นที่

ชั้นระหว่างหน้า (interface) ของสารละลายที่เป็นของเหลวสองชั้นที่ไม่ละลายกัน ซึ่งในแต่ละชั้น ก็จะมีมอนอเมอร์ตัวหนึ่งละลายอยู่ ตัวอย่าง ชั้นของสารอินทรีย์ (organic phase) จะมีเอซิด-คลอไรด์ (acid chloride) ละลายอยู่ในชั้นของน้ำ (aqueous phase) จะใส่ไดอะมีนลงไป เป็นต้น และเนื่องจากมีไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by-product) ของปฏิกิริยาเกิดขึ้น ดังนั้นในชั้นของน้ำมักจะเติมพวก acid acceptor ลงไป เช่น NaOH, Na₂CO₃ หรือให้ไดอะมีนละลายอยู่ในชั้นของน้ำในปริมาณที่มากเกินไป

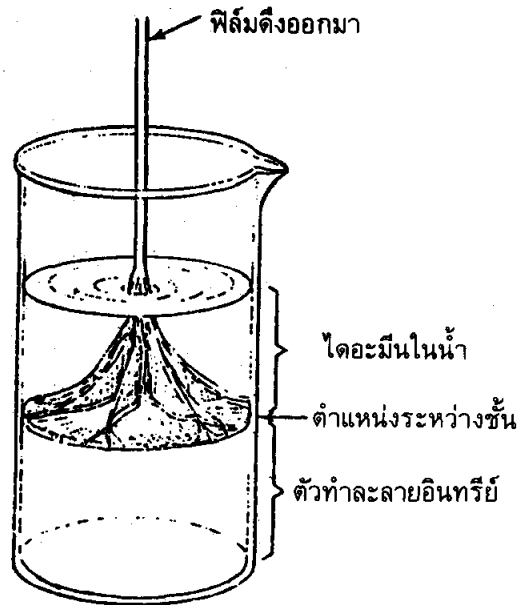
ปฏิกิริยาเคมีของการเตรียม ไนลอน 6, 10 ที่เกิดขึ้นไม่สลับซับซ้อน และมีดังนี้



Interfacial polymerisation

เทคนิคที่สำคัญอันหนึ่งที่ใช้เตรียมพอลิเอไมด์จากเอซิดแฮไลด์และไดอะมีน คือทำการแยกสารตั้งต้นทั้งสองออกเป็น 2 ชั้น ให้ชั้นหนึ่งเป็นสารละลายน้ำโดยมีไดอะมีนละลายอยู่ และอีกชั้นหนึ่งเป็นสารละลายอินทรีย์มีเอซิดคลอไรด์ละลายอยู่ เมื่อค่อย ๆ เทสารละลายทั้งสองเข้าด้วยกัน ณ อุณหภูมิห้องปฏิกิริยาการควบแน่นเกิดอย่างรวดเร็วที่บริเวณชั้นระหว่างหน้า เกิดพอลิเมอร์ซึ่งสามารถดึงขึ้นมาได้อย่างต่อเนื่องเป็นเส้นด้ายหรือเป็นฟิล์ม วิธีนี้มีประโยชน์มากเพราะมีข้อได้เปรียบ 2 ประการ คือ

1. ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งโดยทั่วไปจะสิ้นสุดลงได้พอลิเมอร์ในเวลาอันสั้น (1 นาทีหรือน้อยกว่า)
2. ปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ เป็นการประหยัดพลังงาน ขจัดปัญหาการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง และเหมาะสำหรับเตรียมพอลิเมอร์ที่ไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูง



พอลิเมอร์ไรเซชันแบบ interfacial พอลิเมอร์เกิดขึ้นระหว่างชั้นทั้งสองของสารละลายสามารถดึงออกมาได้

การทดลอง

เตรียมสารละลาย ซึ่งประกอบด้วยเซบะโคอิล คลอไรด์ 1 มล. (4.65 มิลลิโมล) และคาร์บอนเตตราคลอไรด์ 50 มล. จากนั้นเตรียมสารละลาย B ซึ่งประกอบด้วยเฮกซะเมธิลีน ไดอะมีน 1.1 กรัม (9.5 มิลลิโมล), NaOH 0.75 กรัม (ประมาณ 7 เม็ด) และน้ำ 25 มล.

เทสารละลาย A (organic phase) ลงในบีกเกอร์ทรงสูงขนาด 100 มล. แล้วค่อย ๆ เทสารละลาย B (aqueous phase) ตามลงไป โดยที่พยายามอย่าให้ผสมกับชั้นของ A สารละลาย B ซึ่งมีความหนาแน่นน้อยกว่าจะแยกชั้นอยู่ข้างบน แล้วตั้งทิ้งไว้จนกว่าจะเกิดฟิล์มของพอลิเมอร์ขึ้นระหว่างชั้นทั้งสอง (อาจเติมสีย้อมลงไปบนชั้นใดชั้นหนึ่งก็ได้เพื่อที่จะให้เห็น interface ระหว่างชั้นทั้งสองได้ดียิ่งขึ้น เอโซเบนซีน (azobenzene) เหมาะที่จะใช้กับชั้นของสารอินทรีย์ ส่วนฟีนอล์ฟทาลีนและสีใส่อาหารเหมาะที่จะใช้กับชั้นของน้ำ)

ใช้แหนบหรือปากคีบเล็ก ๆ คีบที่ตรงกลางของฟิล์มพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นที่ interface และดึงขึ้นเป็นเส้นยาวอย่างต่อเนื่อง โดยให้พันและม้วนอยู่รอบ ๆ หลอดทดลอง (test tube)

หรือแท่งแก้ว (glass rod) ล้างเส้นไพลอนที่ได้ด้วยเอทานอล หรือ 50% อะซีโตนในน้ำ แล้วตามด้วยน้ำตามลำดับ หลังจากนั้นจึงนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 30°C ในตู้อบ หรือตั้งทิ้งไว้ให้แห้งบนกระดาษกรองแล้วเก็บไว้ส่งในคราวต่อไป

การทดสอบความเป็นเส้นใย

ไพลอน 6, 10 ที่ได้จากการทดลองนี้จะมีคุณสมบัติทางกายภาพเหมือนกับไพลอน 6, 10 ที่เตรียมมาจากปฏิกิริยาควบแน่นในสภาวะที่หลอมเหลว (melt condensation) หรือในสารละลาย (condensation in solution) ทุกประการ ที่จะแสดงให้เห็นว่าผลผลิตที่ได้เป็นพอลิเมอร์จริง ๆ ให้นักศึกษาเตรียมเส้นใย (fiber) จากพอลิเมอร์ที่หลอมโดยขั้นแรกจะให้พอลิเมอร์หลอมอยู่บน spatula ที่เป็นโลหะ โดยใช้เปลวไฟอ่อน ๆ หรืออาจใช้ hot plate ก็ได้ แล้วดึงพอลิเมอร์ที่กำลังหลอมมาเป็นเส้นใย โดยการนำแท่งแก้วไปสัมผัสกับพอลิเมอร์ที่หลอมอยู่แล้ว ท่อย ๆ ดึงออกมาอย่างช้า ๆ

ประโยชน์ของไพลอน 6, 10

เหมาะสำหรับเป็นองค์ประกอบในส่วนที่เป็นใยของของใช้ เช่น แปร่งสีพื้น แปร่งขัดพื้น เครื่องกีฬา เส้นด้ายไพลอนสำหรับเย็บแผล เป็นต้น เพราะไพลอน 6, 10 มีความยืดหยุ่น และต้านทานน้ำได้ดี กล่าวคือ มีความสามารถในการดูดซึมน้ำต่ำ

คำถามท้ายบท

1. จงอธิบายจุดประสงค์ในการใส่ NaOH หรือ Na_2CO_3 ลงไปในปฏิกิริยา
2. จงเขียนสมการแสดงการเกิดเกลือที่อาจเกิดขึ้นจากการนำเอาหนึ่งโมเลกุลของ 1,6-hexanedioic acid และ 2 โมเลกุลของ 1, 6-hexanediamine ทำปฏิกิริยากัน

เอกสารอ้างอิง

1. R.M. Roberts, J.C. Gilbert, L.B. Rodewald and A.S. Wingrove : "Modern Experimental Organic Chemistry", 4th edition, New York : CBS College Publishing, 1985.
2. รศ.ดร.ชัยวัฒน์ เจนวนิชย์ "โพลีเมอร์เชิงพานิชย์" ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2526.