

บทที่ 10

โพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastic Polymers)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. บอกชื่อโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกที่สำคัญ ๆ ในทางการค้าได้
2. แสดงปฏิกิริยาและอธิบายกระบวนการเตรียมเทอร์โมพลาสติกที่สำคัญบางตัวได้
3. สรุปโครงสร้างและสมบัติของเทอร์โมพลาสติกที่สำคัญ ๆ รวมทั้งการนำไปใช้ประโยชน์ได้

ในบทก่อน ๆ เป็นการศึกษาลักษณะโพลีเมอร์เรซินทั่ว ๆ ไป กล่าวถึงภาพรวม ๆ ของโพลีเมอร์ไม่ว่าจะเป็นโครงสร้าง สมบัติ ปฏิกริยา หรืออื่น ๆ แต่ในบทนี้จะเจาะจงกล่าวถึงโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกเป็นชนิด ๆ ไป เพื่อให้เข้าใจที่มาของแต่ละชนิดได้ละเอียด และรู้จักโพลีเมอร์ที่พบเห็นรอบ ๆ ตัวได้ดีขึ้น

10.1) โพลีโอลีฟิน (Polyolefins)

โพลีโอลีฟิน หมายถึงโพลีเมอร์ที่ได้จากอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอนแบบไม่อิ่มตัว มีพันธะคู่อยู่ 1 คู่ใน 1 โมเลกุล ส่วนพวกไคอิน และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอนแบบไม่อิ่มตัว จะแยกไว้ในหัวข้อ 10.2 เพราะฉะนั้นกลุ่มโพลีโอลีฟินที่พบในทางการค้าปัจจุบันก็มี โพลีเอธิลีน, โพลีโพรพิลีน, โพลีไอโซบิวทีน, โพลีบิวทีน-1, โพลี 4-เมธิล เพนทีน-1 ฯลฯ เป็นต้น

10.1.1) โพลีเอธิลีน (Polyethylene, Polythene, PE)



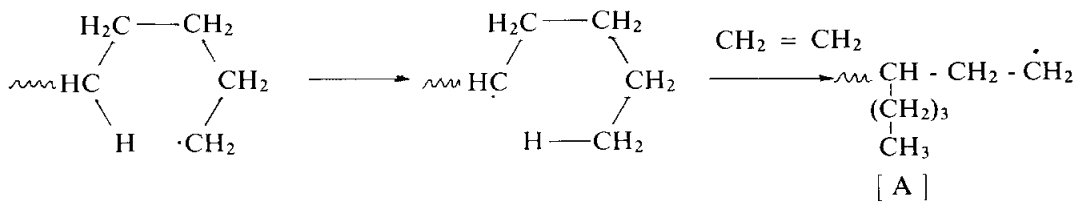
โพลีเอธิลีนที่ผลิตขึ้นในทางการค้าครั้งแรกเป็นโพลีเอธิลีนแบบมีกิ่งสาขา ซึ่งจะมี ความหนาแน่นต่ำ เรียกชื่อย่อ ๆ ว่า LDPE (ชื่อเต็มคือ low density polyethylene) ปัจจุบัน มีการผลิตเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมกับการใช้งาน มีทั้ง LLDPE (linear low density polyethylene), MDPE (medium density polyethylene) และอีกตัวที่ผลิตได้นานมาแล้วแต่หลัง LDPE คือ HDPE (high density polyethylene)

เอธิลีนโมโนเมอร์มีจุดเดือด -104°C ได้มาจากการดีไฮเดรชันเอธานอล หรือ โดยไฮโดรจีเนชันอะเซทิลีน วัตถุประสงค์จากธรรมชาติก็มีจากก๊าซธรรมชาติ กากน้ำตาล จากอุตสาหกรรมน้ำตาล ซึ่งได้มาในรูปเอธานอล นอกจากนี้การเตรียมเอธิลีน อาจใช้ ปฏิกริยาการแตกโมเลกุล (cracking) อีเทนหรือโพรเพนแล้วทำให้บริสุทธิ์ การทำให้ โมโนเมอร์บริสุทธิ์มีความสำคัญมากเพราะถ้ามีสารอื่นเจือปนอยู่จะมีผลต่อคุณสมบัติโพลีเมอร์ ที่ได้ เช่นคาร์บอนมอนอกไซด์ต้องไม่เกิน 0.02% โพลีเอธิลีนผลิตขึ้นครั้งแรกในห้องทดลอง ของบริษัทอิมพีเรียล เคมีคัล อินดัสตรี (ICI) ที่อุณหภูมิ 170°C และความดัน 1400 atm ได้ ผลิตผลเป็น LDPE

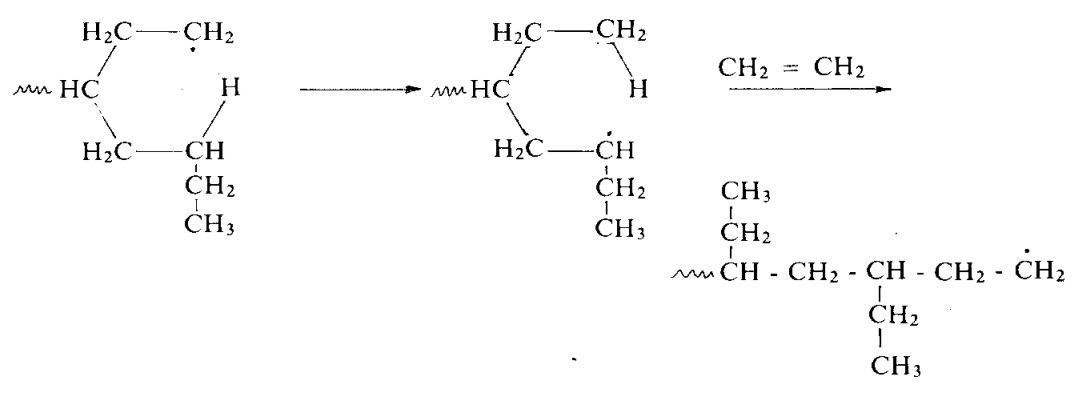
10.1.1.1) การเตรียมโพลีเอธิลีน กระบวนการในการเตรียมโพลีเอธิลีนมีอยู่ด้วยกัน 4 วิธีคือ

ก) โพลีเมอร์เรซินที่ความดันสูง การเตรียมโพลีเอธิลีนทางการค้าที่ความดันสูง ปกติใช้ความดันประมาณ 1000-3000 atm. อุณหภูมิประมาณ $80-300^{\circ}\text{C}$ ใช้ตัวเริ่มเป็น

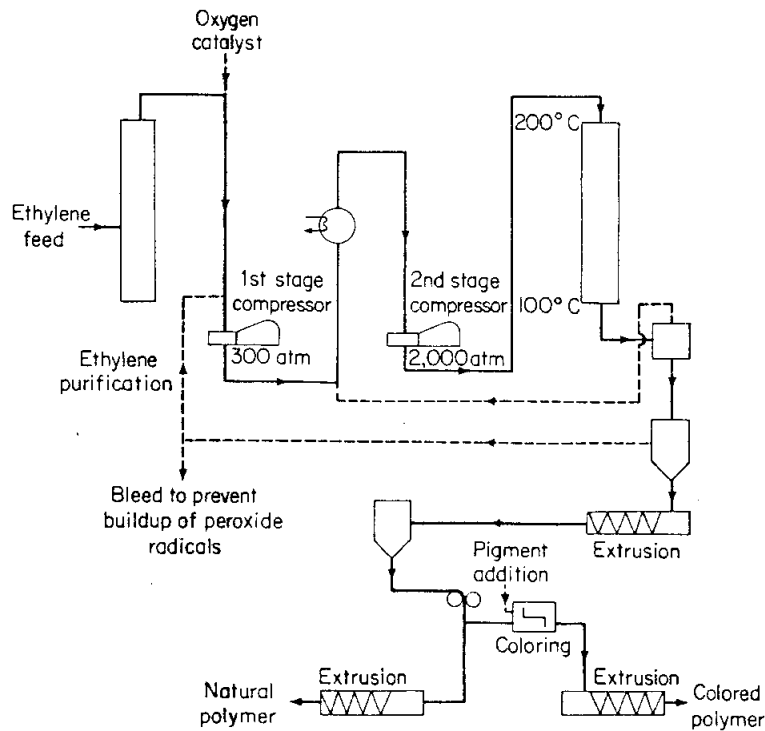
ฟรีแรดดิคัล เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์, azo-di-isobutyronitrile, ออกซิเจนถ้าใช้ออกซิเจนเป็นตัวเริ่มต้น จะใช้ความดันประมาณ 1500 atm อุณหภูมิ 200°C ใช้ออกซิเจนประมาณ 0.03-0.1 เปอร์เซ็นต์ กระบวนการโพลีเมอไรเซชันทำโดยผ่านโมโนเมอร์และตัวเริ่มเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ (reactors) จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนสูงมาก ต้องมีการระบายความร้อนอย่างมีประสิทธิภาพ เช่นอาจใช้น้ำหรือเบนซีน ช่วยระบาย ปกติในปฏิกิริยาจะเกิด 10-30% ของโมโนเมอร์ที่เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ แล้วแยกโพลีเอริลีนออกมาจากเอริลีนได้ การใช้ความเข้มข้นของโมโนเมอร์มาก ๆ และความดันสูงจะทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และได้เป็นโพลีเมอร์แบบมีกิ่งก้านสาขา จากการทดสอบด้วยอินฟราเรด สเปกโตรสโคปี พบว่าใน 1 โมเลกุลจะมีหมู่ -CH₃ ประมาณ 30 หมู่ต่ออะตอมคาร์บอน 1000 อะตอม นั่นคือ -CH₃ จะต้องเป็นปลายสายโซ่โมเลกุล แสดงว่ามีกิ่งก้านจำนวนมาก เพราะถ้าเป็นโมเลกุลสายโซ่ตรงจะมีหมู่ -CH₃ เพียง 2 หมู่เท่านั้น นอกจากนี้ยังพบว่ากิ่งก้านสาขาที่ได้จะไม่ยาวมากนัก จะมีเพียง 2-4 อะตอมคาร์บอนเท่านั้น การเกิดกิ่งก้านสาขานี้เชื่อว่าจะเกิดจากการย้ายแรดดิคัลภายในโมเลกุลเอง (intramolecular transfer) หรือเรียกว่าเกิด "backbiting" ซึ่งจะเกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นวงรูป 6 เหลี่ยม จะได้สาขาเป็นหมู่บิวทิล ตามปฏิกิริยาข้างล่างนี้



บางครั้งแรดดิคัล | A | อาจเกิด backbiting ได้สาขาเป็นหมู่เอริล ดังนี้



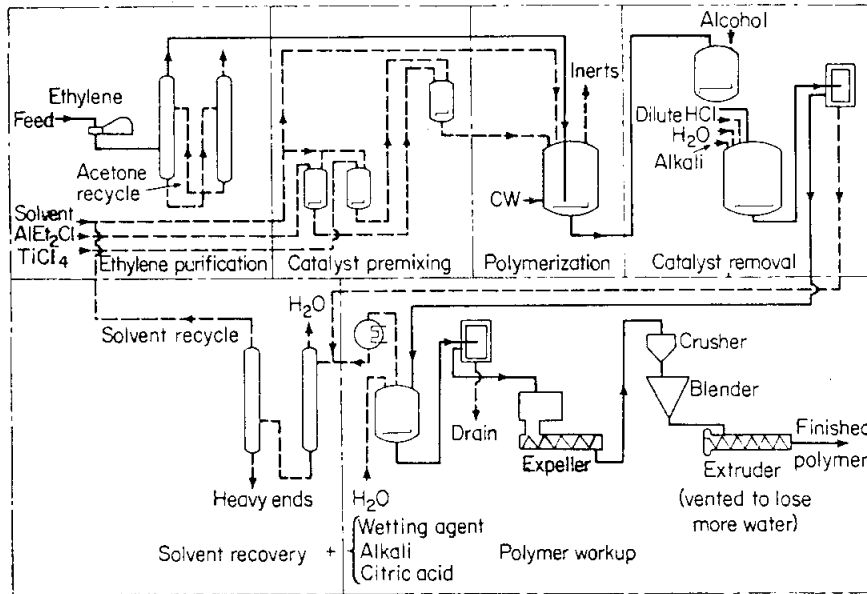
ถ้าต้องการลักษณะกิ่งก้านสาขาที่ต่างกันออกไป เพื่อให้ได้โพลีเมอร์ที่มีลักษณะอื่น ๆ อาจทำได้โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ ความดัน ชนิดของตัวเริ่ม หรืออาจฉีดตัวเริ่มเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ ที่ตำแหน่งต่าง ๆ กัน โพลีเมอร์ที่ได้โดยวิธีนี้เป็น LDPE จะมีลักษณะยืดหยุ่น ความหนาแน่นต่ำ ($0.915 - 0.94 \text{ g.cm}^{-3}$.) รูปที่ 10.1 แสดงแผนภาพการเตรียมโพลีเอทิลีนที่ความดันสูง ซึ่งจะเกิดโพลีเอทิลีนไรเซชันแบบลูกโซ่



รูปที่ 10.1 แผนภาพการผ่านเอทิลีนเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ที่ความดันสูง เพื่อเตรียมโพลีเอทิลีน

ข) กระบวนการซีเกลอร์ (Ziegler process) โพลีเอทิลีนไรเซชันที่เกิดโดยวิธีนี้เป็นแบบโคออร์ดิเนชัน โดยจะเกิดสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนตระหว่างโมโนเมอร์กับตัวเร่ง ซึ่งเคยกล่าวไว้ละเอียดในบทที่ 5 ตัวเร่งที่ใช้คือติเตเนียมเตตระคลอไรด์ กับ อลูมิเนียมแอลคิล (เช่น ไทเอทิลอลูมิเนียมคลอไรด์, อลูมิเนียมไตรเอทิล) เวลาเตรียมจะผ่านเอทิลีนโมโนเมอร์เข้าไปในเตาปฏิกรณ์ภายใต้ความดันต่ำ และมีตัว diluent เช่น น้ำมันดีเซล เฮปเทน หรือโทลูอีน ปฏิกิริยาจะต้องทำในบรรยากาศของไนโตรเจน ต้องไม่มีความชื้น และออกซิเจน เพราะจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งลดลง ปกติปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิประมาณ 70°C โพลีเมอร์จะละลายใน diluent ได้บ้างและอยู่ในรูปสารละลายเหนียว ๆ มีตัวเร่งปนอยู่ด้วย ตัวเร่งแยก

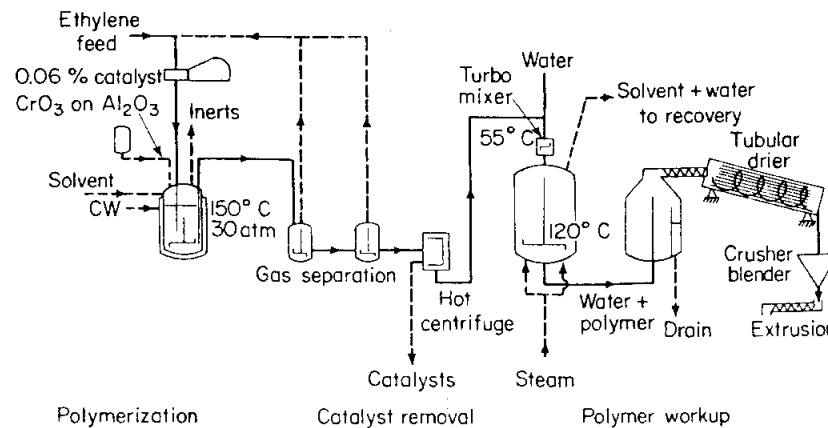
ออกโดยละลายในเอทานอลหรือเมทานอล พวกโลหะจากตัวเร่งแยกออกโดยกรดเกลือ ถ้าต้องการใช้งานเกี่ยวกับฉนวนไฟฟ้า จะต้องทำให้บริสุทธิ์หลาย ๆ ครั้ง แล้วเซนติฟิวจ์ ทำให้แห้ง จะได้ผลผลิตออกมาเป็นเม็ด ๆ มีความหนาแน่นปานกลางประมาณ 0.945 g.cm^{-3} (สูงกว่าวิธีในข้อ ก.) ลักษณะที่สำคัญที่ต่างไปจากวิธีที่ความดันสูง คือ มีสาขาน้อยมาก จากวิธีสเปกโตรสโคปี พบว่ามีหมู่เอธิล 5-7 หมู่ต่ออะตอมคาร์บอน 1000 อะตอมเท่านั้น และหมู่บิวทิลไม่พบเลย ซึ่งมีผลให้ความหนาแน่นสูงมากขึ้นกว่าวิธีในข้อ ก. ความยาวของโมเลกุลขึ้นกับอัตราส่วนของ Al - Ti ที่ใช้เป็นตัวเร่ง และมักจะใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวย้ายสายโซ่ (chain transfer agent) เพื่อหยุดการเติบโตของสายโซ่โมเลกุล รูปที่ 10.2 แสดงแผนภาพกระบวนการซีเกลอร์ที่ใช้เตรียมโพลีเอธิลีน



รูปที่ 10.2 แผนภาพการเตรียมโพลีเอธิลีนโดยกระบวนการซีเกลอร์

ค) กระบวนการฟิลลิปส์ (Phillips process) การเตรียมวิธีนี้ใช้สภาวะอยู่ระหว่างวิธีใช้ความดันสูงกับกระบวนการซีเกลอร์ โดยใช้ความดันประมาณ 30-40 atm. อุณหภูมิ $90-160^{\circ}\text{C}$ ใช้โครเมียมออกไซด์เป็นตัวเร่ง (CrO_3) และมีตัวทำละลายเช่นไซโคลเฮกเซน ตัวเร่งที่ใช้ เตรียมโดยใส่ซิลิกา-อลูมินา กับสารละลายเกลือโครเมียมเผาให้ถึง $400-800^{\circ}\text{C}$ ในอากาศ เมื่อปฏิกิริยาเกิดแล้วผ่านของผสมไปยังที่แยกของเหลว-ก๊าซ เพื่อแยกเอธิลีนโมโนเมอร์ออก แล้วตัวเร่งจะถูกแยกออกที่ hot centrifuge ดูรูปที่ 10.3 จากนั้นโพลีเมอร์จะถูกแยกออกจากตัวทำละลายโดยให้ความร้อนสูง (บางทีก็อาจตกตะกอนโดยทำให้เย็นก็ได้) ผลผลิตที่ได้เป็นโพลีเอธิลีนชนิดความหนาแน่นสูงที่สุด ประมาณ 0.96 g.cm^{-3} . สายโซ่

โมเลกุลเกือบจะเป็นสายตรงชนิดสมบูรณ์โดยแทบไม่มีกิ่งสาขาเลย จะมีพบบ้างแต่หมู่เมธิลเท่านั้นที่ติดอยู่บ้าง หมู่เอธิลหรือบิวทิลไม่พบเลย จึงทำให้มีความหนาแน่นสูงมาก กลไกในการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่รู้จักกัน เนื่องจากซับซ้อนมาก



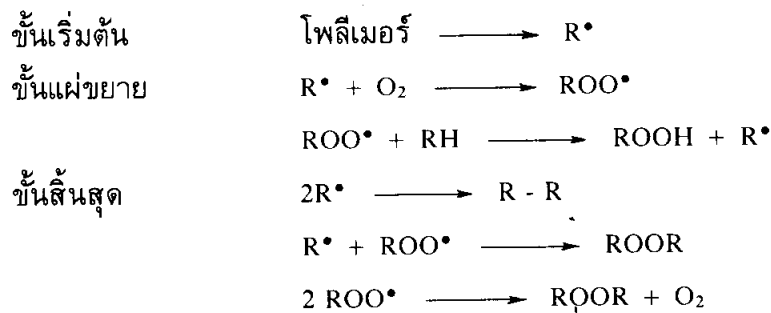
รูปที่ 10.3 แผนภาพการเตรียมโพลีเอธิลีนโดยกระบวนการฟิลลิปส์

ง) กระบวนการ Standard Oil วิธีนี้คล้าย ๆ กระบวนการฟิลลิปส์ โดยใช้ตัวเร่งประกอบด้วยโลหะออกไซด์ เช่น โมลิบดีนัมไดออกไซด์บนอลูมินา ซึ่งเตรียมได้โดยเผาอลูมินา กับแอมโมเนียมโมลิบเดต ประมาณ $500-600^{\circ}\text{C}$ และผสมกับสารที่เป็นตัวช่วยรีดิวซ์ เช่น โลหะหมู่ IA, IIA หรือพวกไฮโดรด์ เป็นตัวช่วยกระตุ้นให้วงไวต่อปฏิกิริยา ความดันใช้ประมาณ 40-80 atm. อุณหภูมิ $230-270^{\circ}\text{C}$ ใช้ตัวทำละลายพวกไฮโดรคาร์บอน ผลผลิตที่ได้มีความหนาแน่นประมาณ 0.96 g.cm^{-3} . ซึ่งเท่า ๆ กับที่ได้จากกระบวนการฟิลลิปส์ น้ำหนักโมเลกุลก็ใกล้เคียงกัน บริษัทฟูรูควา ของญี่ปุ่นเป็นผู้ผลิต และจำหน่ายในชื่อว่า Stafilen.

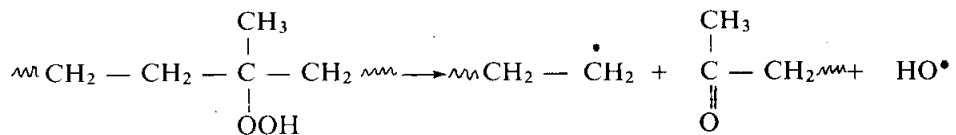
10.1.1.2) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเอธิลีนจัดเป็นโพลีเมอร์พวกเทอร์โมพลาสติก ความยืดหยุ่นของพันธะ C - C ทำให้อุณหภูมิ T_g มีค่าต่ำ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐานและผลึก T_g จะมีค่าตั้งแต่ -130°C ไปจนถึง 60°C ซึ่งมีทั้งต่ำกว่าและสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ดังนั้นโพลีเอธิลีนจึงมีลักษณะทั้งยืดหยุ่นและแข็งที่สภาวะปกติแล้วแต่ชนิดของมัน อุณหภูมิ T_m ของโพลีเอธิลีนที่ได้จากวิธีใช้ความดันสูงมีค่าเท่ากับ 108°C โพลีเอธิลีนที่ได้จากกระบวนการซีเกลอร์ T_m เท่ากับ 130°C ที่ได้จากกระบวนการฟิลลิปส์ และ Standard oil T_m เท่ากับ 133°C ความทนต่อแรงดึงมีค่าตั้งแต่ 1500 - 6100 lb./in². ความสามารถยืดตัว กรณี LDPE 100-700% MDPE 50-650% และ HDPE 10-650%

สมบัติในการละลาย ปกติโพลีเอธิลีนไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ ทั้งสิ้น ที่อุณหภูมิห้อง แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 70°C ขึ้นไปมันจะเริ่มพอง และละลายได้ ในตัวทำละลายพวกโทลูอีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ ไซลีน และไตรคลอโรเอธิลีน เป็นต้น พวกที่มีความหนาแน่นต่ำจะใสมากแต่จะขุ่นขึ้นเมื่อความหนาแน่นสูงขึ้น ทนต่อการกัดและด่างได้ดี จึงมักใช้ทำภาชนะบรรจุกรด ด่าง พวกตัวออกซิไดซ์แรง ๆ เช่น กรดไนตริกเข้มข้น หรือโปตัสเซียมเปอร์แมงกาเนต จะทำให้คุณสมบัติเชิงกลเสียไป แต่อาจเพิ่มความต้านทานนี้ได้โดยใช้พวกที่มีความหนาแน่นสูง

โพลีเอธิลีนอาจถูกออกซิไดซ์ในอากาศได้ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นเล็กน้อย หรือถูกแสงแดด อาจเกิดปฏิกิริยาดังนี้

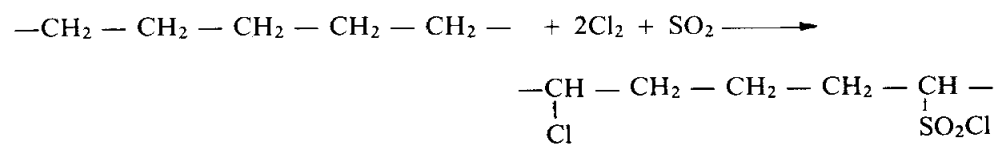


ขั้นเริ่มต้นที่เกิด R^\bullet นั้นมักจะเกิดกับโพลีเมอร์ที่ไม่ค่อยมีระเบียบ ส่วนขั้นแผ่ขยายเกิด 2 ขั้น คือรวมกับ O_2 ในขั้นแรก แล้วดึงไฮโดรเจน จากโพลีเมอร์อีกโมเลกุลหนึ่งมาเกิดเป็น $ROOH$ (hydroperoxide) และ $ROOH$ นี้ อาจเกิดการแยกสลายเป็นผลให้เกิดการตัดสายโซ่ (chain scission) ออกเป็นส่วนย่อย ๆ



การเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ มีผลให้โพลีเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ทำให้สมบัติเชิงกลเสียไป

โพลีเอธิลีนอาจถูกคลอรีเนต (chlorinated) โดยเกิดปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ไดออกไซด์กับคลอรีน ดังปฏิกิริยา



ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ chlorosulphonated polyethylene ซึ่งใช้เป็นอีลาสโตเมอร์ที่ตีตัวหนึ่ง พวกโพลีเอธิลีน ความหนาแน่นต่ำ ยอมให้ก๊าซซึมผ่านได้ เนื่องจากมีส่วนของ ออสตราซึ่งมีปริมาตรอิสระยอมให้มีการเคลื่อนไหวของโมเลกุลได้ จึงมีช่องว่างพอที่จะ ให้โมเลกุลของก๊าซซึมผ่านได้

เกี่ยวกับสมบัติทางไฟฟ้า เนื่องจากโพลีเอธิลีนเป็นพวกวัสดุไม่มีขั้ว ค่าคงที่ ไดอิเล็กตริกไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ จึงเหมาะกับการใช้เป็นฉนวน เช่นทำสายไฟหุ้มทองแดง

โพลีเอธิลีนจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีปริมาณการใช้งานสูงที่สุด พวก LOPE ใช้ ในรูปแผ่นฟิล์มถึง 2 ใน 3 ของผลผลิตทั้งหมด ใช้ผลิตเป็นเครื่องบรรจุหีบห่อ เช่น ถุง กระเป๋า ซองใส่อาหาร เป็นต้น ที่ใช้กับงานขึ้นรูปโดยการฉีด (injection molding) มีประมาณ 13% ทำเป็นพวกของเล่น และของใช้ในบ้าน ประมาณ 10% ทำเป็นฉนวนหุ้มสายไฟและ สายเคเบิล ประมาณ 10% ใช้ทำวัสดุเคลือบผิว อีกประมาณ 2% ใช้กับงานขึ้นรูปโดย การเป่า (blow molding) ทำพวกขวดพลาสติกอ่อนชนิดบีบได้

สำหรับโพลีเอธิลีนความหนาแน่นปานกลางถึงสูง ใช้กับงานขึ้นรูปโดยการเป่า เกือบ 40% ของผลผลิตทั้งหมด ใช้ทำขวด และภาชนะสำหรับบรรจุอื่น ๆ ที่ต้องใช้ความ ต้านทานสูง ทนต่อแรงเค้นสูง สำหรับที่ใช้กับงานที่ขึ้นรูปโดยการฉีด มีประมาณ 20% ของผลผลิตทั้งหมด ใช้ทำของเล่นเด็ก เครื่องใช้ในบ้าน นอกจากนี้ยังใช้ทำแผ่นฟิล์มด้วย ทำเชือก ทำฉนวนหุ้มสายไฟและสายเคเบิล วัสดุเคลือบผิว ท่อและรางน้ำ เป็นต้น

ปกติโพลีเอธิลีนที่ใช้งานมักจะมีการผสมสารต่าง ๆ ด้วย เช่น ฟิลเลอร์, สี เพื่อให้ดู สวยงามน่าใช้ ตัวหน่วงเหนี่ยวการติดไฟ ตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง แอนติออกซิแดนต์ ผงคาร์บอนดำช่วยดูดกลืนแสง และสารเติมแต่งที่ช่วยป้องกันการเกิดประจุไฟฟ้าสถิต เป็นต้น ซึ่งการผสมสารเติมแต่งเหล่านี้จะช่วยทำให้คุณภาพในการใช้งานเหมาะสมดียิ่งขึ้น



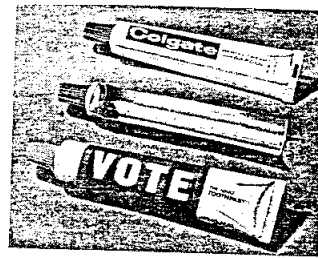
ก



ข



ค



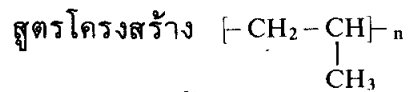
ง



จ

รูปที่ 10.4 ผลิตภัณฑ์บางชนิดที่ผลิตจากโพลีเอทิลีน รูป ก. เป็นถุงบรรจุสิ่งของ รูป ข. เป็นภาชนะ เช่น ถ้วย รูป ค. ขวด รูป ง. หลอดยาตีพิมพ์ รูป จ. ของเล่น, ถ้วย ถ้วย ฯลฯ

10.1.2) โพลีโพรพิลีน (Polypropylene, PP)



ในช่วงประมาณปี 1950 ขณะนั้นโพลีเมอร์ประเภทโพลีโอลิฟินมีจำหน่ายอยู่เพียง โพลีเอทิลีน โพลีไอโซบิวทิลีน และโพลีไอโซบิวทิลีน-ไอโซพรีน โคโพลีเมอร์ (butyl rubber) เท่านั้น ความพยายามที่จะเตรียมโพลีโอลิฟินตัวอื่น ๆ ยังไม่ประสบความสำเร็จ เนื่องจากได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำเกินไป จนกระทั่งปี 1954 แนนตาได้นำตัวเร่งที่ซีเกลอร์ ค้นพบมาใช้เตรียมโพลีโพรพิลีน โดยการปรับเปลี่ยนรูปแบบของตัวเร่ง ปรากฏว่าแนนตา ไดโพลีโพรพิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง แตกต่างกันไป และมีผลให้คุณสมบัติแตกต่างกันไป ด้วย แบบหนึ่งที่สำคัญมากคือไอโซแทกติกโพลีโพรพิลีนซึ่งมีความหนาแน่นสูงเหมือนโพลีเอทิลีน แต่มีจุดอ่อนตัวสูงกว่า และแข็งแรงกว่า ส่วนแบบอื่น ๆ เป็นอะแทกติกโพลีโพรพิลีน มีส่วนของอสัณฐานทำให้ความแข็งแรงน้อยลง บริษัทที่ผลิตไอโซแทกติกโพลีโพรพิลีนในทางการค้าครั้งแรกคือ Montecatini (Moplen) ในปี 1957 หลังจากนั้นมา โพลีโพรพิลีนก็กลายเป็นโพลีเมอร์ที่สำคัญอีกชนิดหนึ่ง

10.1.2.1 วิธีเตรียม การเตรียมโพลีโพรพิลีนโดยฟรีแรดดิคัลแบบรวมตัว จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากโอกาสเกิด แอลลิล แรดดิคัลมีมาก (allyl radical) ซึ่งค่อนข้างเสถียร ไม่ค่อยเกิดปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ต่อ จึงได้โมเลกุลสั้น การใช้กระบวนการฟิลลิปส์ และ Standard oil จะได้ผลผลิตต่ำเกินไป จึงไม่นิยมใช้ในทางการค้า

วิธีการที่ได้ผลดีคือกระบวนการแบบซีเกลอร์ ที่แนนตานำมาทดลองใช้ ตัวเร่งที่ใช้จึงเรียกตัวเร่งซีเกลอร์-แนนตา ที่นิยมใช้คือ ดิเตเนียมไตรคลอไรด์ กับ อลูมิเนียมไตรเอทิล, อลูมิเนียมไตรบิวทิล หรืออลูมิเนียมไตรเอทิลโมโนคลอไรด์ ในแนพธา ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน อาจใช้ตัวเร่ง 10% แนพธา 90% ผ่านเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ อุณหภูมิประมาณ 60°C ประมาณ 8 ชั่วโมง จะได้โพลีเมอร์ถึง 80-85% เทคนิคการโพลีเมอไรเซชัน มักจะใช้แบบแขวนลอยมากกว่าแบบสารละลาย การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลทำได้โดยใช้ไฮโดรเจนเป็นตัวย่ำสายโซ่ หรืออาจจะปรับเปลี่ยนสัดส่วนของตัวเร่งอุณหภูมิ ความดันของโมโนเมอร์ หรือความเข้มข้นของตัวเร่ง วัสดุที่อยู่ในของผสมหลังปฏิกิริยามีดังนี้

1. ไอโซแทกติกโพลีโพรพิลีน
2. อะแทกติกโพลีโพรพิลีน
3. ตัวทำละลาย
4. โมโนเมอร์

5. ตัวเร่ง

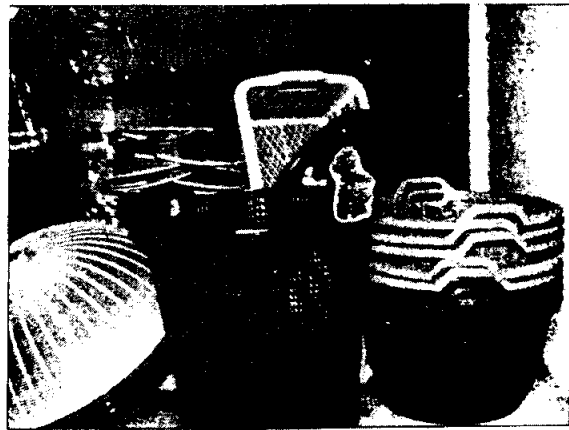
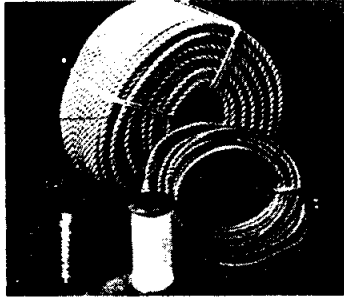
ในการจะแยกไอโซแทกติกโพลีโพรพิลีนออก ทำได้โดยผ่านของผสมที่ได้จากเตาปฏิกรณ์ไปยัง flash drum เพื่อแยกโมโนเมอร์ที่เหลือออกไป แล้วผ่านต่อไปที่เครื่องเซนตริฟิวจ์เพื่อแยกตัวทำละลายซึ่งละลายอะแทกติกโพลีเมอร์อยู่ด้วยออกไป จากนั้นแยกตัวเร่งออกด้วยเมธานอลผสมกรดเกลือเล็กน้อย แล้วผ่านขบวนการเซนตริฟิวจ์อีกเพื่อแยกเมธานอลโพลีเมอร์ที่ได้ล้างให้สะอาดและทำให้แห้งที่ประมาณ 80°C

10.1.2.2) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีโพรพิลีนที่เตรียมได้โดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตาจะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 60,000 ถึง 200,000 เนื่องจากเป็นแบบสายโซ่ตรง จึงมีคุณสมบัติคล้าย ๆ โพลีเอทิลีนไม่ว่าจะเป็นการพองตัวเมื่อถูกตัวทำละลายหรือสมบัติทางไฟฟ้า แต่ที่แตกต่างไปก็มีเช่น ความหนาแน่นต่ำกว่าคือประมาณ 0.90 g./cm³ อุณหภูมิ T_m 164-170°C (สูงกว่า PE) สมบัติการละลายคล้ายโพลีเอทิลีน คือไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ ที่อุณหภูมิห้อง แต่ถ้าเกิน 80°C ขึ้นไป จะละลายในไฮโดรคาร์บอน อะโรเมติก และคลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน

การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจะทำให้ความทนต่อแรงดึงลดลง ปกติประมาณ 4000-5000 16/in² ความสามารถยืดตัวลดลง ตราบนี้ความต้านทานการยืดหยุ่นลดลง แต่ค่าความทนต่อแรงกระแทกสูงขึ้น ค่าความร้อนจำเพาะของโพลีโพรพิลีนต่ำกว่าของโพลีเอทิลีน แต่สูงกว่าของโพลีสไตรีน

โพลีโพรพิลีนที่ใช้ในทางการค้า มักผสมด้วยสารเติมแต่ง เช่น สี, ผงคาร์บอนดำ, ไยแก้ว, ยาง, และตัวแอนติออกซิแดนต์ เป็นต้น เพื่อให้สมบัติดีขึ้น เหมาะกับการใช้งาน

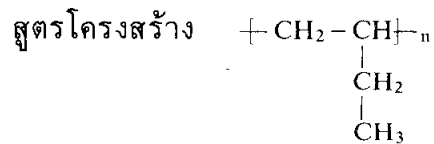
โพลีโพรพิลีนใช้ทำวัสดุของใช้ในครัว แผ่นฟิล์มสำหรับห่อ ถุงพลาสติกใส่ของร้อน ๆ เชือกปอพลาสติก ก่องแบตเตอรี่ กระเป๋า ถังขยะ ถังน้ำ ท่อน้ำ ชิ้นส่วนตู้เย็น และเครื่องปั้น และอื่น ๆ อีกมากมาย



รูปที่ 10.5 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ทำจากโพลีโพรพิลีน

โพลีโพรพิลีนสามารถถูกคลอรีเนต และคลอโรซัลโฟเนตได้เหมือนโพลีเอทิลีน แต่ในปฏิกิริยามักจะเกิดการย่อยสลาย และเกิดโครงร่างตาข่ายไปด้วย จึงไม่นิยมใช้ในทางอุตสาหกรรม

10.1.3 โพลีบิวทีน-1 (Polybutene-1)

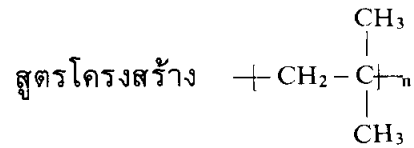


โพลีบิวทีน-1 เริ่มผลิตในทางการค้าตั้งแต่ปี 1960 โดยบริษัท Chemische Hüls ของเยอรมัน ซึ่งผลิตโดยใช้กระบวนการซีเกลอร์-นัตตา ได้โพลีเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมากถึง 770,000-3,000,000 ประมาณ 10 เท่าของ LDPE ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



การจัดเรียงตัวของสายโซ่โมเลกุลจะเป็นไอโซแทกติก ความหนาแน่นประมาณ 0.91 g./cm³ อุณหภูมิ T_m ประมาณ 124-128°C มีความคงทนต่อกรด ด่าง และน้ำมัน ละลายได้ในตัวทำละลายพวอะโรเมติก โดยให้ความร้อนด้วย ปกติใช้ในอุตสาหกรรมยาง

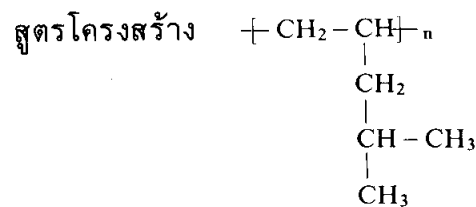
10.1.4) โพลีไอโซบิวทีน (Polyisobutene)



เตรียมได้จากไอโซบิวทีนในสารละลายของเฮกเซน อุณหภูมิประมาณ -80°C ใช้ตัวเร่ง BF_3 , AlCl_3 หรือเฮไลด์อื่น ๆ ของโลหะวาเลนซ์สูง โพลีเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 20,000-400,000 ความหนาแน่นประมาณ $0.91\text{-}0.93 \text{ g./cm}^3$ เกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยอ็อน

โพลีเมอร์ตัวนี้ละลายได้ในตัวทำละลายพวกไฮโดรคาร์บอน และอนุพันธ์ของเฮโลเจน (halo-derivatives) ของมัน มีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ไม่เปลี่ยนแปลงในช่วงกว้างคือตั้งแต่อุณหภูมิ -50°C ถึง 100°C ลักษณะคล้ายยางทนต่อความชื้น กรดและด่างอ่อน ได้ดีใช้เป็นฉนวนหุ้มสายไฟ วัสดุกันสนิม เป็นต้น พวกที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ ใช้ทำวัสดุหล่อขึ้น

10.1.5) โพลี 4-เมซิล เพนทีน-1 (Poly 4-methyl pentene-1)



เริ่มผลิตในทางการค้าเมื่อปี 1965 โดยกระบวนการซีเกลอร์คล้าย ๆ ที่กล่าวมาแล้ว ได้โพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นไอโซแทกติก มีความเป็นผลึกถึง 65% เมื่อได้รับความร้อนแต่ในสภาวะปกติมีความเป็นผลึก 40% มีความหนาแน่นต่ำที่สุดในบรรดาโพลีโอลีฟินด้วยกันคือประมาณ 0.83 g./cm^3 จึงมีความใสมาก อุณหภูมิ T_m 245°C และ T_g $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ เหมาะกับวัสดุที่ต้องการใช้งานประเภททนความร้อนสูง และต้องการความใส เช่น เครื่องมือแพทย์ โคมไฟ ที่กันแสงในรถยนต์ เป็นต้น

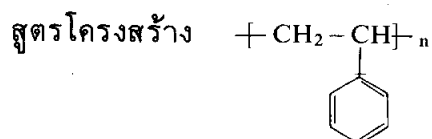
10.1.6) ไอโอโนเมอร์ (Ionomers)

คำว่าไอโอโนเมอร์ เป็นคำศัพท์ที่ใช้เรียกกลุ่มของเทอร์โมพลาสติกที่บรรจุหมู่คาร์บอกซิลที่อ็อกโซไนซ์ได้ ซึ่งสามารถสร้าง ionic crosslinks ระหว่างสายโซ่โมเลกุลได้

ซึ่งสารเหล่านี้เป็นโคโพลีเมอร์ของแอลฟา-โอลีนกับ โมโนเมอร์กรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดเมทาไครลิก แล้วทำ partial neutralization ด้วยโลหะอินทรีย์ ร้างแหจะเกิดผ่าน สะพานโลหะ (metal bridge) ซึ่งทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งาน ถ้าอุณหภูมิสูงจะทำให้ ไอโอโนเมอร์สูญเสียโครงร่างแห การใช้งานปกติใช้กับงานที่ต้องการความใสมาก ๆ ความนุ่มนวล ยืดหยุ่น เหนียว และทนต่อพวกน้ำมัน ใช้ทำภาชนะบรรจุอาหาร ที่ปิดแผลและ ผิวหนัง รองเท้า เป็นต้น

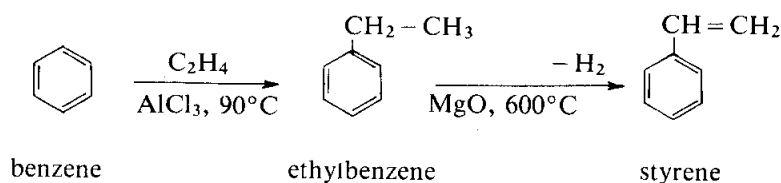
10.2) โพลีสไตรีนและโคโพลีเมอร์บางตัว

10.2.1) โพลีสไตรีน (Polystyrene, PS)



โพลีสไตรีนเป็นโพลีเมอร์ที่มีราคาถูก เริ่มผลิตในทางการค้าตั้งแต่ปี 1934 โดย บริษัท Dow Chemical Co., ในสหรัฐอเมริกา และบริษัท I.G. Farben ในเยอรมัน ในช่วง ก่อนสงครามโลกครั้งที่ 2 เล็กน้อยสหรัฐอเมริกาได้ผลิตสไตรีนขึ้นมาจำนวนมาก เพื่อใช้ทำ ยางสังเคราะห์ (ยางบิวตะไดอิน-สไตรีน) เนื่องจากประเทศมาเลเซียและกลุ่มเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ซึ่งผลิตยางธรรมชาติถูกญี่ปุ่นยึดครองไป หลังจากสงครามสงบแล้ว ปริมาณ สไตรีนเหลืออยู่มากมาย จึงได้ผลิตโพลีสไตรีนและนำไปใช้ในงานต่าง ๆ มากมาย เนื่องจาก คุณสมบัติเด่นหลาย ๆ อย่างเช่นเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก ราคาถูก ผสมสีง่าย ไม่ดูดซับน้ำ โปร่งใส ทำแบบต่าง ๆ ง่าย จึงเป็นโพลีเมอร์ที่ได้รับความนิยมสูง มีปริมาณการใช้งาน มากชนิดหนึ่ง

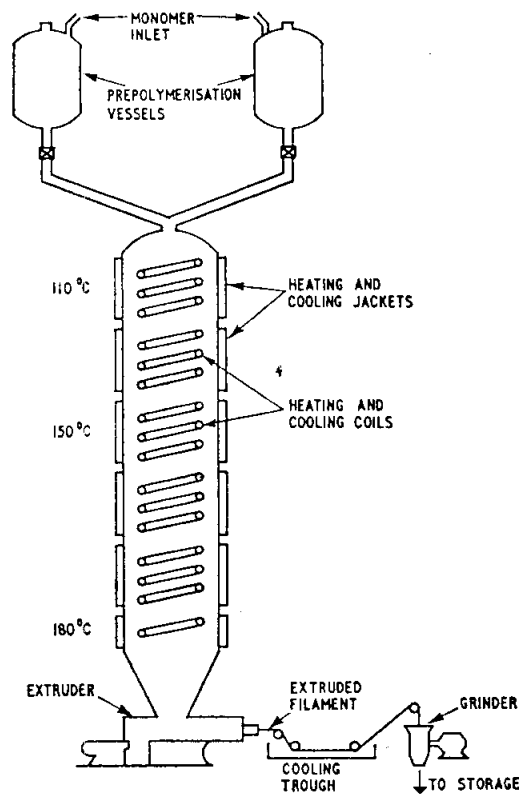
โมโนเมอร์คือสไตรีน หรือไวนิลเบนซีน เตรียมได้จากเบนซีนกับเอทิลีน ดังสมการ



สไตรีนที่ได้จะได้ประมาณ 37.0% จะมีเอทิลเบนซีน 61% และอะโรเมติกไฮโดร คาร์บอนปนมาอีกประมาณ 2% แยกโดยการกลั่นลำดับส่วน สไตรีนมีจุดเดือด 145.2°C

ไม่มีสี แต่กลิ่นฉุน ตัวมันเองเป็นตัวทำละลายของโพลีสไตรีน และยางสังเคราะห์อื่น ๆ รวมทั้ง SBR มีน้ำหนักโมเลกุล 104.14

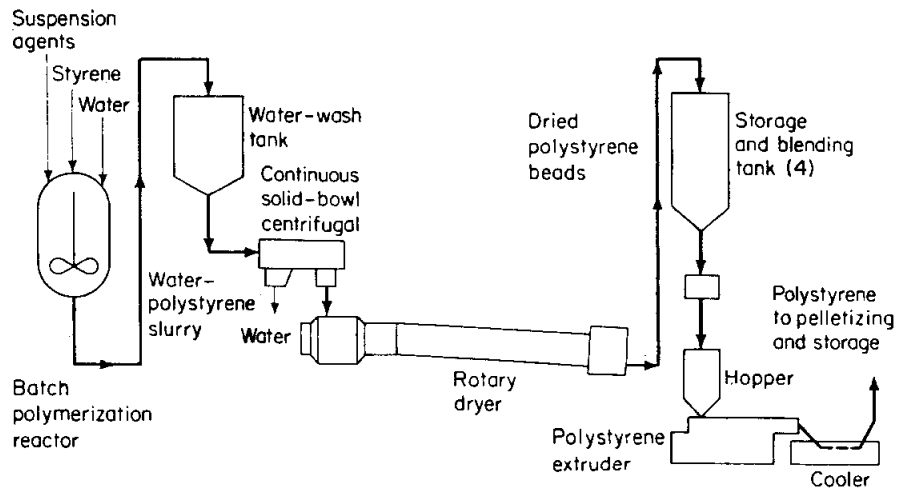
10.2.1.1) โพลีเมอไรเซชัน การเตรียมโพลีสไตรีนใช้กระบวนการที่กล่าวถึงในบทที่ 8 ได้ทุกกระบวนการ แต่ที่นิยมมากคือแบบบัลค์ กับแบบแขวนลอย สำหรับแบบบัลค์นั้นทำได้โดยสไตรีนจะถูก prepolymerisation โดยความร้อนอย่างเดียวก่อนไม่มีตัวเริ่มในขั้นนี้ ใช้อุณหภูมิประมาณ 80°C ประมาณ 2 วัน จะได้โพลีเมอร์ประมาณ 30-35% จากนั้นของผสมโพลีเมอร์และโมโนเมอร์ถูกผ่านเข้าไปในหอคอย (ดูรูปที่ 10.6) สูงประมาณ 25 ฟุต ผ่าน heating และ cooling jackets และ heating กับ cooling coils ที่ยอดหอคอย อุณหภูมิประมาณ 100°C ตรงกลาง 150°C และข้างล่างสุด 180°C จากนั้นผ่านเครื่องรีด (extruder) ออกมาเป็นเส้น ๆ แล้วผ่านเครื่องบด (grinder) ได้โพลีเมอร์ออกมาเป็นเม็ด



รูปที่ 10.6 แสดงแผนภาพการผลิตโพลีสไตรีน โดยกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์

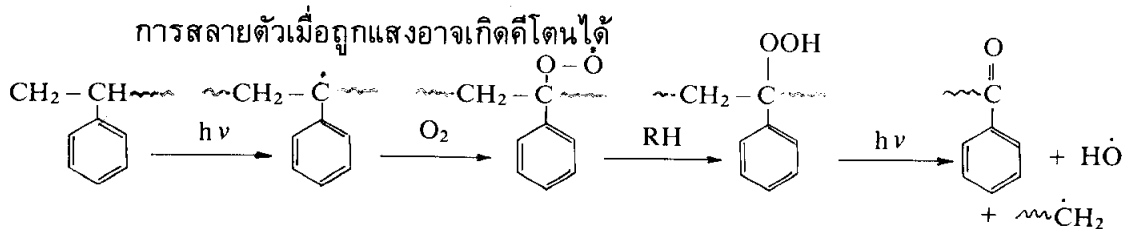
อีกเทคนิคหนึ่งที่นิยมใช้คือแบบแขวนลอย ซึ่งจะได้โพลีเมอร์ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ ขนาด 0.3-1 mm. วิธีทำผ่านของผสมซึ่งประกอบด้วย สไตรีน 100 ส่วนโดยน้ำหนัก น้ำ

70 ส่วน tricalcium phosphat (ตัวแขวนลอย) 0.8 ส่วน dodecylbenzene sulphonate (ตัวแขวนลอย) 0.003 ส่วน และเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ 0.2 ส่วน (ตัวเริ่ม) ผ่านเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ (ดูรูปที่ 10.7) ประมาณ 8-12 ชั่วโมง อุณหภูมิประมาณ 100°C จากนั้นจะแยกโมโนเมอร์ที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก แล้วทำให้แห้ง



รูปที่ 10.7 แผนภาพการผลิตโพลีสไตรีนโดยกระบวนการแบบแขวนลอย

10.2.1.2) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีสไตรีนเป็นโพลีเมอร์สายโซ่ตรง โครงสร้างเป็นแบบอะแทกติก จึงอยู่ในรูปของอสัณฐาน มีลักษณะแข็ง เปราะ เป็นเทอร์โมพลาสติกที่ใส ไม่ค่อยดูดความชื้น ไม่นำไฟฟ้า ฉนวนกับสารเคมี ทนต่อกรดเฮไลต์ ต่าง ตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ สามารถถูกไนเตรตโดยกรดไนตริก และถูกซัลโฟเนตโดยกรดซัลฟูริกเข้มข้นที่ 100°C โพลีสไตรีนถูกย่อยสลายให้โมเลกุลเล็กลงได้ถ้าถูกความร้อน ซึ่งปกติจะมี M_v ประมาณ 50,000-200,000 ค่าความทนต่อแรงดึงสูงถึง 8000 psi. แต่ทนความร้อนได้ต่ำ เนื่องจากอุณหภูมิ T_g ประมาณ 80°C เท่านั้น ความหนาแน่น 1.05-1.07 g./cm³ ละลายได้ในตัวทำละลายพวกอะโรเมติก ข้อดีของโพลีสไตรีนคือสมบัติเชิงกลไม่ค่อยดีเพราะเปราะ แต่เวลาผลิตทำรูปร่างต่าง ๆ ได้ง่าย นิยมใช้ในงานขึ้นรูปโดยการฉีด



การปรับปรุงคุณสมบัติทำได้โดยเติมสารเติมแต่งบางอย่างลงไป จะช่วยให้สมบัติของโพลีสไตรีนดีขึ้น นำไปใช้เป็นถังพลาสติก ขวดพลาสติก ภาชนะใส่อาหารชนิดใส ของเล่นเด็ก ไม้บรรทัดพลาสติก ตู้โทรศัพท์ ชิ้นส่วนตู้เย็น ชิ้นส่วนภายในรถยนต์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังนิยมนำไปทำเป็นโฟมสำหรับบรรจุสิ่งของป้องกันการแตก การสะท้อน โดยนำเอาเม็ดพลาสติกที่เตรียมได้ มาหลอมแล้วอัดด้วยก๊าซ เช่น เพนเทน แล้วนำไปให้ความร้อนด้วยไอน้ำ เม็ดพลาสติกจะขยายตัวถึง 40 เท่า แล้วอัดลงในแม่พิมพ์ จะได้โฟมตามต้องการ



รูปที่ 10.8 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากโพลีสไตรีนในลักษณะที่เป็นโฟม

10.2.2) โคโพลีเมอร์สไตรีน-อะคริโลไนไตรล์ (Styrene-acrylonitrile copolymers, SAN)

เนื่องจากโพลีสไตรีนมีข้อเสียอยู่หลายอย่าง จึงได้มีการปรับปรุงโดยเตรียมเป็นโคโพลีเมอร์ ซึ่งทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีสมบัติดีขึ้น โคโพลีเมอร์ของสไตรีนมีหลายตัวด้วยกัน ซึ่งพบว่ามีความทนความร้อนดีขึ้น ไม่เปราะเหมือนโพลีสไตรีน ราคาไม่แพง แข็ง และใสเช่นกัน

SAN ในทางการค้าปกติจะมีอะคริโลไนไตรล์ 20-30% มักเตรียมโดยเทคนิคแบบสารละลาย SAN ที่ได้มีอุณหภูมิ T_g สูงขึ้น ทนต่อแรงกระแทกได้ดีขึ้น แต่มักจะมีสีออกเหลืองๆ ไม่ใสเหมือนโพลีสไตรีน เนื่องจากสภาพขี้ของอะคริโลไนไตรล์ โคโพลีเมอร์ตัวนี้มีความทนทานต่อไฮโดรคาร์บอนและน้ำมันมากกว่าโพลีสไตรีน ยิ่งถ้ามีเปอร์เซ็นต์ของอะคริโลไนไตรล์เพิ่มขึ้นจะยิ่งทนความร้อนได้สูงขึ้น รวมทั้งต้านทานสารเคมีดีขึ้น

ทนต่อแรงกระแทกมากขึ้น แต่การทำแบบจะยากขึ้น สำหรับประโยชน์ในการใช้งาน นิยมใช้แทนโพลีสไตรีนเมื่อต้องการความแข็งแรงมากขึ้น ดังนั้นจึงใช้ผลิตภัณฑ์ของใช้ใน บ้าน เช่น แก้วน้ำ เข็ยอกน้ำ เป็นต้น

10.2.3) โคโพลีเมอร์อะไครโลไนไตรล์-บิวตะไดอิน-สไตรีน (Acrylo nitrile-butadiene-styrene copolymers, ABS)

ABS จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกที่สำคัญอีกตัวหนึ่ง การเตรียมที่นิยมใช้ในทาง อุตสาหกรรมมี 2 วิธีคือ แบบ blending โดยนำเอาสไตรีน-อะไครโลไนไตรล์ โคโพลีเมอร์ กับ ยางอะไครโลไนไตรล์-บิวตะไดอิน มาผสมกัน โดยใช้อัตราส่วนดังนี้

70 ส่วน (70:30 สไตรีน-อะไครโลไนไตรล์ โคโพลีเมอร์)

40 ส่วน (35:65 ยางอะไครโลไนไตรล์-บิวตะไดอิน)

อีกวิธีหนึ่งคือแบบ grafting ดีกว่าวิธีแรก ทำโดยเอาอะไครโลไนไตรล์และสไตรีน มาโพลีเมอไรซ์ในโพลีบิวตะไดอินลาเท็กซ์ ส่วนประกอบที่ใช้โดยทั่ว ๆ ไปคือ

โพลีบิวตะไดอินลาเท็กซ์	34	ส่วนโดยน้ำหนัก
อะไครโลไนไตรล์	24	”
สไตรีน	42	”
น้ำ	200	”
surfactant	2	”
transfer agent (mercaptans)	1	”
ตัวเริ่ม (K ₂ S ₂ O ₈)	0.2	”

ใช้อุณหภูมิประมาณ 50°C ผลิตภัณฑ์จะได้เป็นของแข็งเม็ดเล็ก ๆ แยกออกมาได้ง่าย โครงสร้างจะเป็นแบบกราฟท์ ถ้าปริมาณบิวตะไดอินมาก จะเพิ่มความทนต่อแรงกระแทก ถ้ามีอะไครโลไนไตรล์มากจะเพิ่มความทนทานต่อสารเคมี ความทนต่อแรงดึงมากขึ้น ทนต่อการด่อนและด่างอ่อนได้ดี ละลายในสารประกอบพวก แอลดีไฮด์ คีโตน เอสเทอร์ ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ สามารถชุบเคลือบผิวโลหะได้ จึงนิยมใช้ทำปุ่มหมุนวิทยุโทรทัศน์ ใช้ทำหมวกกันน็อค ชิ้นส่วนพัดลม เครื่องดูดฝุ่น แผงเครื่องปรับอากาศ ส่วนประกอบตู้เย็น ฯลฯ เป็นต้น

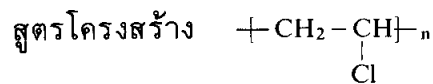
10.2.4) ยางสไตรีน-บิวตะไดอิน (Styrene-butadiene rubber, SBR)

SBR เป็นยางสังเคราะห์ที่เตรียมจากโมโนเมอร์ 2 ตัวคือ สไตรีนและบิวตะไดอิน อาจ ใช้โพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ที่เรียกว่า Mutual recipe ที่อุณหภูมิ 50°C ตามที่ได้กล่าวมาแล้ว

หลังสงครามโลกครั้งที่ 2 ได้มีการปรับปรุงโดยใช้อุณหภูมิเพียง 5°C และใช้ตัวเริ่มที่ว่องไวมาก เช่น cumene hydroperoxide และ p-menthane hydroperoxide ผลผลิตที่ได้เรียก cold rubber และเมื่อไม่นานมานี้มีการเตรียมโดยโคโพลีเมอร์เซชันในสารละลายโดยอิออน ของบิวตะไดอินกับสไตรีน โดยใช้แอลคิลลิเทียม เป็นตัวเร่ง ผลผลิตที่ได้เรียก สารละลาย SBR กรณีหลังนี้จะได้ผลผลิตมีช่วงการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลแคบ น้ำหนักโมเลกุลสูง และได้ซิส-1,4-โพลีบิวตะไดอิน มากกว่าวิธีอีมีลชัน

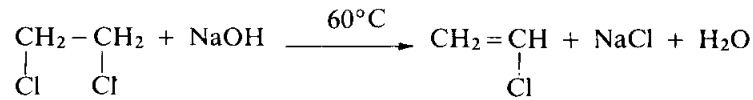
โครงสร้างของ SBR เป็นโคโพลีเมอร์แบบสุ่ม มีหน่วยบิวตะไดอินประมาณ 20% ที่เป็น 1,2 คอนฟิเจอร์ชัน เป็น ซิส-1,4 20% และเป็น ทรานส์-1,4 ประมาณ 60% คุณสมบัติโดยทั่ว ๆ ไปคล้ายกับยางธรรมชาติ (polyisoprene) มีข้อดีข้อด้อยต่างกันไม่มากนัก จึงนิยมใช้งานเหมือน ๆ กับยางธรรมชาติ เช่น ทำรองเท้า ทำกางเกง ปลูกพื้น ฯลฯ เป็นต้น

10.3) โพลีไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC)

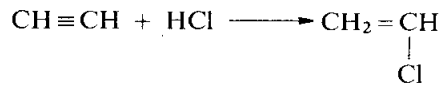


โพลีเมอร์ชนิดนี้เตรียมได้ในห้องปฏิบัติการตั้งแต่ปี 1872 แต่ยังไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้เนื่องจาก เวลาหลอมเพื่อจะเข้ารูปแบบต่าง ๆ จะทำให้โพลีเมอร์นี้สลายตัวเสียก่อน จนกระทั่งปี 1928 ได้เริ่มมีผู้สนใจทางการค้า โดยบริษัท I.G. Farbenindustrie ของเยอรมัน Carbide&Carbon Chemical Corporation, และ E.I. du Pont de Nemours and Company ของอเมริกา โดยพบว่าถ้าผสมไวนิลอะซีเตตลงไปเป็นโคโพลีเมอร์แล้วจะได้ผลผลิตที่สามารถผ่านกระบวนการแปรรูปได้โดยไม่สลายตัว และในปี 1930 บริษัท B.F. Goodrich Chemical Company ของอเมริกา พบว่าถ้าผสมของเหลวที่มีจุดเดือดสูง เช่น tritoyl phosphate เป็นพลาสติกไซเซออร์ จะได้โพลีไวนิลคลอไรด์ที่มีคุณสมบัติดีขึ้น จากนั้นในปี 1933 จึงได้เริ่มผลิตในทางการค้าในเยอรมันและอเมริกา โพลีไวนิลคลอไรด์ที่เติมพลาสติกไซเซออร์ใช้ประโยชน์ได้มากกว่าโคโพลีเมอร์ ในระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 โพลีไวนิลคลอไรด์ใช้เป็นฉนวนหุ้มสายเคเบิลปริมาณสูงมาก ปัจจุบันใช้ทำท่อน้ำ ถังน้ำ ถังมือ ของเล่น ถ้วย ถาด ขวด ฯลฯ เป็นต้น

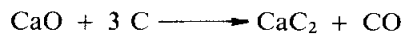
10.3.1) การเตรียมไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ ไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์เรียกว่า VCM มีวิธีเตรียมทั่ว ๆ ไปอยู่ 3 วิธี วิธีแรกเหมาะกับการเตรียมในห้องปฏิบัติการ โดยเติมเอทิลีนไดคลอไรด์ลงในสารละลาย 10% NaOH หรือ KOH ที่อุ่นเล็กน้อย และผสมอยู่กับ 1:1 เอทิลแอลกอฮอล์กับน้ำ ดังปฏิกิริยา



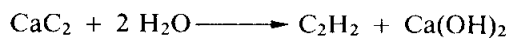
วิธีนี้เคยนิยมใช้ในอุตสาหกรรมอยู่ระยะหนึ่ง แต่มีข้อเสียที่คลอรีนในเอทิลีนคลอไรด์จะไปเป็นเกลือ NaCl เสียครึ่งหนึ่ง อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ผลิต VCM คือการผสมกรดเกลือกับอะเซทิลีน



ปฏิกิริยานี้ใช้ HgCl_2 บน activated charcoal เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาคายความร้อนสูงมากประมาณ 95.5 kJ/mole จึงต้องควบคุมโดยการทำใหเย็น รักษาอุณหภูมิให้อยู่ประมาณ 100-180°C ความดัน 1 บรรยากาศ สำหรับอะเซทิลีนที่ใช้ อาจเตรียมได้จากถ่านโค้กกับแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิประมาณ 3000°C ในเตาไฟฟ้า ดังปฏิกิริยา

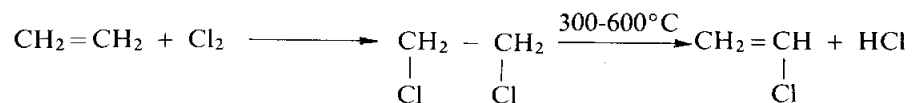


แล้วนำ CaC_2 ไปทำปฏิกิริยากับน้ำ จะได้อะเซทิลีน



หรืออาจเตรียมจากก๊าซธรรมชาติ หรือไฮโดรคาร์บอนที่สูงขึ้น โดยผ่านกระบวนการแตกโมเลกุล (cracking) ที่อุณหภูมิสูง จะได้อะเซทิลีน

อีกวิธีหนึ่งในการเตรียม VCM ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือใช้เอทิลีนทำปฏิกิริยากับคลอรีนในวัฏภาคของเหลว โดยใช้เหล็กคลอไรด์เป็นตัวเร่ง อุณหภูมิประมาณ 30-50°C จะได้เอทิลีนไดคลอไรด์ จากนั้นทำดีไฮโดรคลอริเนต เพื่อเอา HCl ออก โดยเผาที่ 300-600°C จะได้ไวนิลคลอไรด์ตามต้องการ



ไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์เป็นก๊าซมีจุดเดือด -14°C

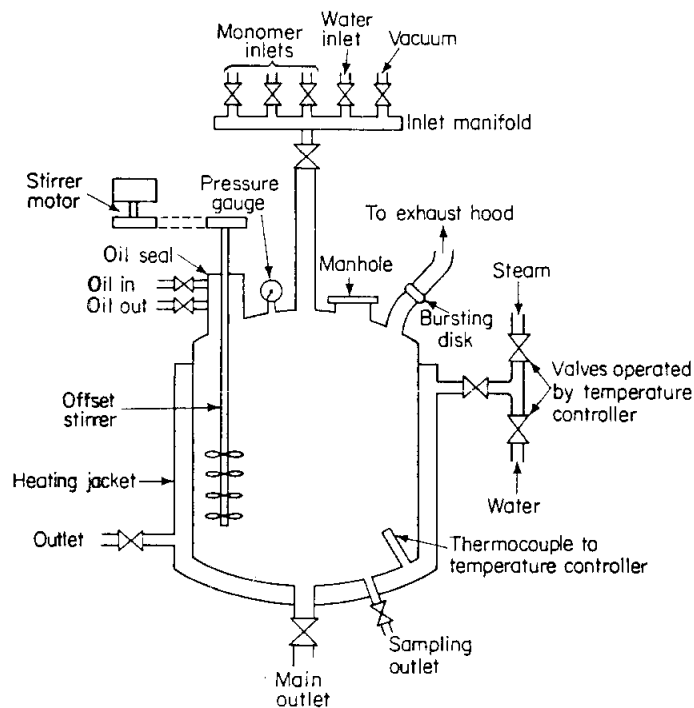
10.3.2) โพลีเมอไรเซชัน ในอุตสาหกรรมนิยมเตรียมโพลีไวนิลคลอไรด์โดยโพลีเมอไรเซชันโดยเรดิคัลอาจใช้กระบวนการแบบบัลค์หรือแบบสารละลาย หรือแบบ

แขวนลอยก็ได้ แต่นิยมแบบแขวนลอยมากที่สุด แบบบัลค์นั้นมึจุดอ่อนตรงที่มีความร้อนสูงมาก ได้ผลิตผลเปอร์เซ็นต์ต่ำ ปกติใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่ง ใช้อุณหภูมิประมาณ 58°C เวลาประมาณ 17 ชั่วโมง โพลีเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในโมโนเมอร์

ส่วนกระบวนการแบบแขวนลอยนิยมมากเพราะควบคุมง่าย ผลิตผลได้ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ล้างและทำให้แห้งง่าย นิยมใช้สัดส่วนดังต่อไปนี้

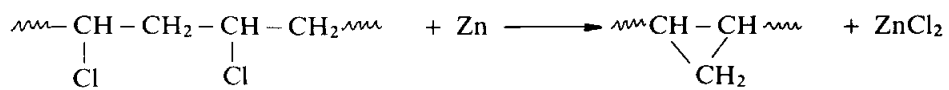
โมโนเมอร์ (VCM)	30-50	ส่วน
เจลาติน (dispersing agent)	0.001	ส่วน
trichorethylene (modifier)	0.1	ส่วน
ตัวเริ่ม (caproyl peroxide)	0.001	ส่วน
น้ำ	90	ส่วน

ลักษณะเตาปฏิกรณ์ รูปที่ 10.9 มีความจุตั้งแต่ 2,000-10,000 แกลลอน และรับความดันได้ถึง 220 psi.

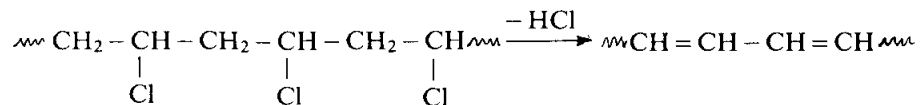


รูปที่ 10.9 เตาปฏิกรณ์สำหรับเตรียมโพลีไวนิลคลอไรด์แบบแขวนลอย

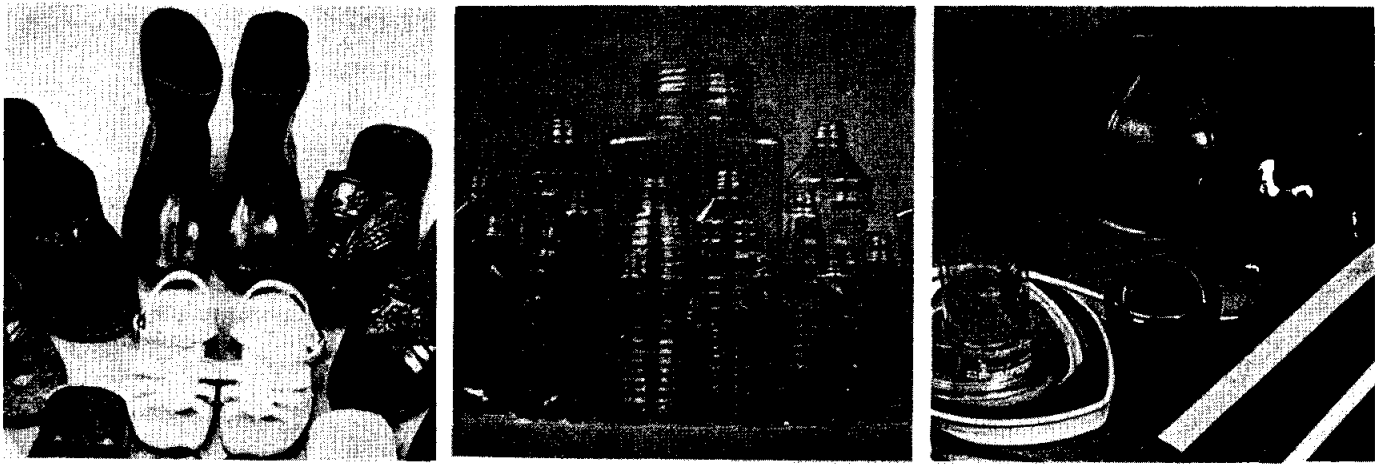
10.8.9) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ PVC เป็นเทอร์โมพลาสติก มีลักษณะสายโซ่ตรง การที่มีคลอรีนอะตอมในสายโซ่ทำให้มีสมบัติต่างไปจากโพลีเอทิลีน เนื่องจากมีแรงดึงระหว่างโมเลกุลมากขึ้น จึงทำให้เพิ่มความแข็งมากขึ้นเพราะมีสภาพขั้ว อุณหภูมิ T_g ประมาณ 87°C T_m ประมาณ 212°C แต่ถ้าใส่พลาสติกไซเซออร์จะทำให้ T_g ลดลง ลักษณะการเรียงตัวของคลอรีนมักจะเป็นแบบอะแทกติก ทำให้มีลักษณะความเป็นผลึกต่ำ มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง ไม่ติดไฟ ทนต่อสารเคมี ไม่ละลายในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว ถ้าเผากับ Zn จะเกิด ดีคลอริเนต คือขจัดคลอรีนออกไป



น้ำหนักโมเลกุล \bar{M}_w อยู่ในช่วง 100,000-200,000 , $\bar{M}_n = 45,000-64,000$ PVC ที่ได้ปกติ ไม่มีสี นอกจากจะเติมสีลงไป และในกระบวนการแปรรูปซึ่งปกติใช้อุณหภูมิประมาณ $150-200^\circ\text{C}$ อาจทำให้เกิดการย่อยสลายได้โดยเกิดการขจัด HCl ออกไป แล้วจะได้ polyene

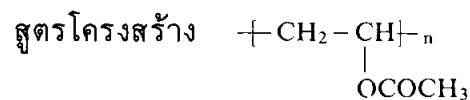


ดังนั้นจึงต้องเติมสเตบิไลเซอร์ เช่น $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Zn}$ ลงไปป้องกัน นอกจากนี้ยังมีสารอื่น ๆ ผสมอยู่ใน PVC เช่น พลาสติกไซเซออร์, extender, ฟิลเลอร์, สี, สารหล่อลื่น เป็นต้น ทำให้ PVC ที่นำไปใช้ไม่เหมาะกับการทำเป็นภาชนะบรรจุอาหาร เพราะอาจมีสารเจือปนเหล่านั้นหลุดออกมาและเป็นอันตรายต่อร่างกายได้ สำหรับการใช้งาน PVC นำไปผลิตเป็นท่อ, หนังสติ๊ก, ฉนวนหุ้มสายไฟ, ขวด, รองเท้า, อุปกรณ์ทางการแพทย์, อุปกรณ์ทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ ฯลฯ เป็นต้น และถ้าเติมพลาสติกไซเซออร์ดี ๆ ทำเป็นโฟม ใช้เป็นเบาะรถยนต์ เก้าอี้นุ่ม ที่นอน ได้ด้วย



รูปที่ 10.10 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจาก PVC

10.4) โพลีไวนิลอะซีเตต (Polyvinylacetate, PVAC)

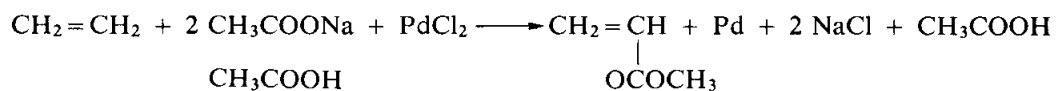


การเตรียมวัตถุดิบคือ ไวนิลอะซีเตต นิยมเตรียมจากอะเซทีลีน กับกรดน้ำส้ม

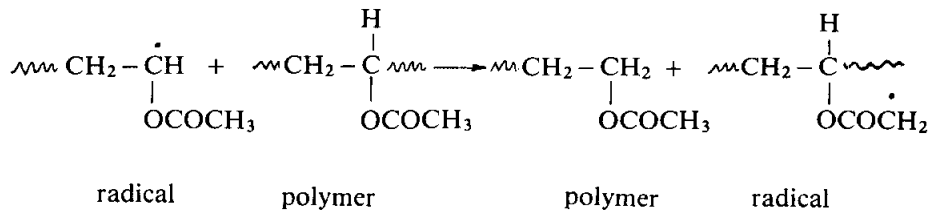


ปฏิกิริยานี้ทำในวัฏภาคของเหลวหรือเป็นไอก็ได้ แต่นิยมวัฏภาคเป็นไอมากกว่า ผ่านของผสมเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิประมาณ 190-220°C มีซิงค์อะซีเตต หรือซิงค์ซิลิเกต เป็นตัวเร่ง เสร็จแล้วทำให้เย็น แล้วผ่านกระบวนการอีกครั้งหนึ่ง จะได้ไวนิลอะซีเตตออกมา อาจมีผลพลอยได้คือ เอทิลีน ไดอะซีเตต ปนออกมาด้วย ซึ่งแก้ได้โดยเพิ่มปริมาณของ C_2H_2 ให้มากขึ้น

นอกจากนี้ ไวนิลอะซีเตตยังอาจเตรียมได้โดยการออกซิไดซ์เอทิลีน ถ้าผ่านเอทิลีนเข้าไปในสารละลาย PdCl_2 ใน CH_3COONa และ CH_3COOH ดังปฏิกิริยา



10.4.1) โพลีเมอไรเซชัน การเตรียมโพลีไวนิลอะซีเตต ใช้ปฏิกิริยารวมตัวโดยฟรีแรดดิคอล จะใช้กระบวนการแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย หรือแบบอิมัลชันก็ได้ โอกาสเกิดการย้ายสายโซ่มีถึง 30% ดังปฏิกิริยา



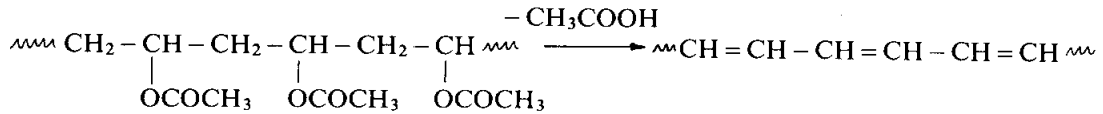
โดยทั่ว ๆ ไปนิยมเตรียมโพลีไวนิลอะซีเตตโดยกระบวนการแบบอิมัลชันมากที่สุด โดยใช้ส่วนผสมดังนี้

ไวนิลอะซีเตต	100	ส่วนโดยน้ำหนัก	
น้ำ	100	"	
hydroxyethylcellulose	2.5	"	(เป็น protective colloid)
poly(ethylene glycol)ether			
ของ lauryl alcohol	2.5	"	(เป็น surfactant)
sodium dodecylbenzenesulphonate	0.1	"	(เป็น surfactant)
sodium bicarbonate	0.5	"	(เป็น buffer)
potassium persulphate	0.5	"	(เป็นตัวเริ่ม)

โพลีเมอไรเซชันกระทำที่อุณหภูมิประมาณ 70°C ประมาณ 4 ชั่วโมง ปฏิกิริยาคายความร้อนประมาณ 118 kJ./mol ต้องป้องกันโดยทำให้เย็นให้พอดี การป้องกันการไฮโดรไลซิสของโพลีไวนิลอะซีเตต ทำได้โดยควบคุม pH ให้คงที่

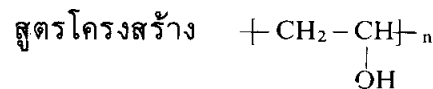
10.4.2) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีไวนิลอะซีเตตมีโครงสร้างแบบอะแทกติก จึงอยู่ในลักษณะอสัณฐาน มีความหนาแน่น 1.19 g./cm³ น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 35,000-50,000 อุณหภูมิ T_g ต่ำเพียงแค่ว่า 28°C เท่านั้น เพราะฉะนั้นจึงเป็นโพลีเมอร์ที่อ่อนตัวง่าย ดรรชนีหักเหเท่ากับ 1.47 สามารถละลายในตัวทำละลายเช่น แอลกอฮอล์ เอสเทอร์ พวกอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น แต่ทนทานกับพวก ซี้ผึ้ง, จารบี และน้ำมัน ถ้าแช่น้ำไว้นาน ๆ จะพองตัวและอ่อนตัว สามารถไฮโดรไลซ์โดยกรดและเบสไปเป็นโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ได้ ถ้าถูกความร้อนเกิน 70°C จะเกิดปฏิกิริยาโดย

CH₃COOH จะหลุดออกจากโมเลกุล ได้โพลีอิน (polyene)



การใช้งานเนื่องจากอ่อนตัวง่าย จึงไม่นิยมใช้กับงานพลาสติก แต่นิยมใช้เป็นกาว ที่เห็นบ่อยที่สุดคือในรูปกาวลาเท็กซ์ ทำฟิล์มเคลือบผิว เช่นรูปถ่าย เคลือบพื้น ทำสีน้ำ ฯลฯ เป็นต้น

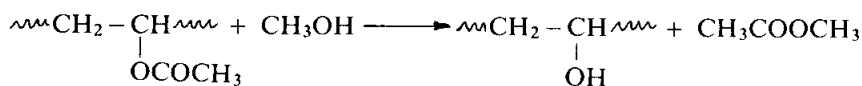
10.5) โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVAL)



เนื่องจากไวนิลแอลกอฮอล์ไม่เสถียรที่สภาวะปกติ การเตรียมจึงต้องเตรียมผ่านโพลีไวนิลอะซีเตต ไวนิลแอลกอฮอล์มักจะอยู่ในรูปของอะซีตอลดีไฮด์



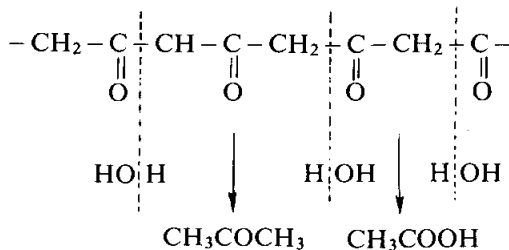
การเตรียมจึงนิยมเตรียมจากโพลีไวนิลอะซีเตต โดยแอลกอฮอล์ซิสในสภาวะที่เป็นกรดหรือด่าง ดังนี้



วิธีที่สะดวกในการเตรียมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จากโพลีไวนิลอะซีเตต คือใช้กระบวนการแบบสารละลายหรือแบบแขวนลอย โดยเฉพาะแบบสารละลายสะดวกมากเนื่องจากใช้เมธานอลเป็นตัวทำละลายด้วย จะได้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์แยกออกมาเลย

10.5.1) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่เตรียมได้ในอุตสาหกรรมมักจะมีหมู่อะซีติลปะปนอยู่บ้างประมาณ 1.5-2 โมลเปอร์เซ็นต์ จากการ

ศึกษาโดย X-ray diffraction พบว่าหมู่ -OH จะอยู่ในตำแหน่ง 1,3-positions เวลาเกิดปฏิกิริยากับกรดโครมิก หมู่แอลกอฮอล์จะเปลี่ยนไปเป็นหมู่คีโตน เมื่อทำปฏิกิริยาต่อกับเบส จะได้อะซีโตนกับกรดอะซีติก



โพลีไวนิลแอลกอฮอล์มีความหนาแน่น 1.293 g./cm³ อุณหภูมิ T_g 80°C มีสมบัติคล้ายแป้งคือเกิดสีน้ำเงินกับไอโอดีน ละลายในน้ำเย็น และต่างอ่อน ที่ต่างกับโพลีไวนิลอะซีเตตคือมันมีความเป็นผลึกมากพอสมควร ทั้ง ๆ ที่เป็นอะแทกติกเหมือนกัน เนื่องจากหมู่ -OH เล็กกว่าหมู่อะซีเตตนั่นเอง น้ำหนักโมเลกุล (M_v) ที่ใช้ในอุตสาหกรรม มีอยู่ 4 ช่วงคือ 250,000-300,000 ; 170,000-220,000 ; 120,000-150,000 ; และ 25,000-35,000 ตามลำดับ

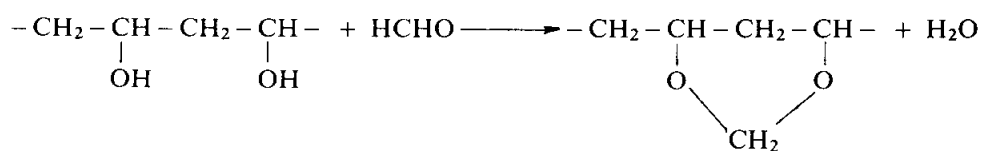
สมบัติทางกายภาพของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ขึ้นอยู่กับดีกรีของแอลกอฮอล์ซิส คือ ถ้าถูกไฮโดรไลซ์สมบูรณ์ 100% จะมีค่าความทนต่อแรงดึงสูงขึ้น ทนทานต่อการฉีกขาดได้ดีกว่าโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่ถูกไฮโดรไลซ์เพียงบางส่วน เนื่องจากมีความเป็นผลึกมากกว่าและพันธะไฮโดรเจนมากกว่า นอกจากนี้สมบัติทางกายภาพยังได้รับอิทธิพลจากความชื้นของสิ่งแวดล้อมด้วย เพราะเหตุว่าน้ำจะทำตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ให้กับโพลีเมอร์ตัวนี้ได้ ตัวอย่างเช่น ถ้ามีความชื้น 50% ความทนต่อแรงดึงจะลดลง แต่จะไปเพิ่มความสามารถในการยืดตัวออกมากขึ้น น้ำหนักโมเลกุลก็มีผลต่อสมบัติทางกายภาพด้วย เช่น ถ้าน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะทนต่อแรงดึงต่ำ ทนต่อแรงฉีกขาดต่ำกว่าโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เกี่ยวกับคุณสมบัติการละลายน้ำนั้น พบว่าการละลายจะเพิ่มขึ้นถ้า หมู่อะซีติลในโพลีไวนิลอะซีเตตถูกแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิลเพิ่มขึ้น และจะสูงสุดเมื่อมีดีกรีของการเปลี่ยนเป็นหมู่ไฮดรอกซิล 88% ถ้าถึงจุดนี้การละลายสมบูรณ์และละลายในน้ำเย็นปกติได้ สำหรับตัวทำละลายอินทรีย์โพลีไวนิลแอลกอฮอล์สามารถทนทานได้หลายชนิด โดยความทนทานจะเพิ่มตามดีกรีของหมู่ไฮดรอกซิล ถ้าสูงจะไม่ละลายในตัวทำละลายทั้งอะลิฟาติกและอะโรเมติกไฮโดรคาร์บอน คลอรีเนตไฮโดรคาร์บอน แอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนสูง ๆ

เอสเทอร์ อีเทอร์ และคีโตน แต่ถ้าเป็นแอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนต่ำ ๆ มันสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ได้ ทำให้ละลายได้

พันธะไฮโดรเจนในโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ มีผลทำให้โพลีเมอร์ตัวนี้มีอุณหภูมิ T_m สูงถึง 230°C ถ้ามีหมู่ $-\text{OH}$ ถึง 88% แต่เมื่อถึงจุด T_m แล้วโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จะไม่หลอมตัวเหมือนเทอร์โมพลาสติกทั่ว ๆ ไป แต่จะละลายตัวได้น้ำกับสารที่เป็นพันธะคู่แบบคอนจูเกตทำให้เกิดสีขึ้น กรรมวิธีผลิตเพื่อขึ้นรูปของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จึงนิยมทำในสารละลายมากกว่าการหลอม

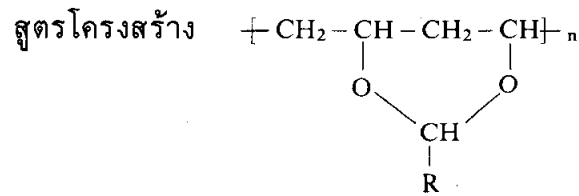
การนำโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ไปใช้ประโยชน์นั้น อาจแยกเป็นสองลักษณะ โดยที่ลักษณะแรกเนื่องจากโพลีเมอร์นี้ละลายน้ำได้และทนต่อแรงดึงสูง จึงใช้เป็นตัวที่ทำให้ข้น (thickening agent) สำหรับกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน และแบบแขวนลอย ใช้ทำแผ่นฟิล์มบรรจุของที่ละลายน้ำเช่น สีย้อมผ้า ยาฆ่าแมลง ยาฆ่าเชื้อโรค ทำน้ำยาถอดแบบในอุตสาหกรรมพลาสติกหล่อ ทำกาว ฯลฯ ส่วนการใช้ประโยชน์อีกลักษณะหนึ่งคือ ถ้าโพลีเมอร์ตัวนี้ผ่านปฏิกิริยาเคมีแล้ว จะทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนจากละลายน้ำเป็นไม่ละลายน้ำ ดังนั้นจึงนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเส้นใยผ้าเป็นหลัก โดยนำโพลีเมอร์นี้ไปปั่นเปียก (wet spun) ในน้ำอุ่นแล้วผ่านเข้าไปในสารละลายไฮเดียมซัลเฟตเข้มข้นซึ่งมีกรดซัลฟูริกผสมกับฟอร์มาลดีไฮด์อยู่ด้วย เส้นใยที่ได้ออกมาจะไม่ละลายน้ำ เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลประมาณ $\frac{1}{3}$ ถูกทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นเส้นใยที่ไม่ละลายน้ำ โดยเกิด interchain acetalization ดังปฏิกิริยา



ปฏิกิริยานี้จำเป็นต้องควบคุมให้ดี มิฉะนั้นสมบัติเส้นใยจะไม่ได้ตามต้องการ เส้นใยโพลีไวนิลแอลกอฮอล์นี้ดูดซึมน้ำได้ถึง 30% มากกว่าเส้นใยอื่น ๆ จึงนำมาใช้ทำเสื้อผ้าแทนฝ้ายได้ มีความทนทาน ชักง่าย แห้งเร็ว คงสีได้ดี

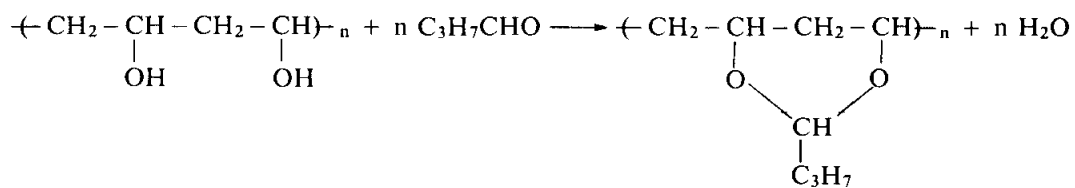
โพลีเมอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งซึ่งสัมพันธ์กับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ คือโพลีไวนิลอะซีเตตอล จึงขอกกล่าวถึงไว้ในหัวข้อต่อไปนี้เลย

10.5.2 โพลีไวนิลอะซีตอล (Polyvinyl acetals)



โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ สามารถนำมาเตรียมเป็นโพลีไวนิลอะซีตอลซึ่งเป็นโพลีเมอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งได้ โดยทำปฏิกิริยากับแอลดีไฮด์ โพลีไวนิลอะซีตอลที่สำคัญกว่าตัวอื่น ๆ คือ โพลีไวนิลบิวทียรอล นอกจากนี้ยังมีตัวอื่น ๆ เช่นโพลีไวนิลฟอร์มอล แต่จะไม่กล่าวถึงในที่นี้

โพลีไวนิลบิวทียรอล (polyvinyl butyral, PVB) เตรียมได้โดยปฏิกิริยาควมแน่นระหว่างโพลีไวนิลแอลกอฮอล์กับบิวทียรอลดีไฮด์ (butyraldehyde) มีการดัดแปลงฟริกเป็นตัวเร่ง



ปฏิกิริยานี้ทำโดยเริ่มจากสารละลายของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ แล้วผสมบิวทียรอลดีไฮด์กับกรดซัลฟริกลงไป โพลีไวนิลบิวทียรอลจะตกตะกอนออกมา หรืออาจเตรียมในระบบแขวนลอยของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในของผสมน้ำกับแอลกอฮอล์ จะได้โพลีไวนิลอะซีตอลซึ่งละลายอยู่ในระบบ โพลีไวนิลบิวทียรอลที่จะนำไปใช้เป็นแผ่นซ้อนกระจกเพื่อทำกระจกนิรภัย (safty glass) เป็นกระจกที่แตกแล้วไม่กระเด็น จะต้องควบคุมจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลให้มีอยู่บ้าง เพื่อช่วยยึดกระจกได้ดีขึ้น ปกติจะให้เหลืออยู่ประมาณ $\frac{1}{4}$ ของเดิม

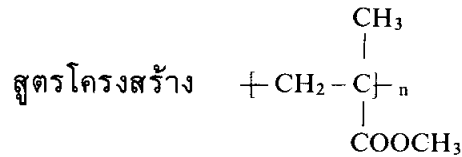
แต่เดิมกระจกนิรภัย นั้นเคลือบด้วยเซลลูโลสไนเตรต แต่ไม่ค่อยทนต่อดินฟ้าอากาศ ต่อมาจึงใช้เซลลูโลสอะซีเตตแทน และมาเริ่มใช้โพลีไวนิลบิวทียรอลแทนเมื่อปี 1940 เนื่องจากยึดเนื้อแก้วได้ดีกว่า เหนียว ทนต่อแสงได้ดี ใส และทนความร้อนได้ดีด้วย เวลาเตรียมโพลีเมอร์นี้เพื่อใช้งานเป็นกระจกนิรภัย จะใส่ตัวพลาสติกไซเซออร์ด้วย พลาสติกไซเซออร์ที่นิยมใช้คือพวากเอสเทอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ เช่น ไดบิวทิล เซบาเกต (dibutyl sebacate) และ ไตรเอธิลีนไกลคอล ได-2-เอธิลบิวทียเรต (triethyleneglycol di-2-ethylbutyrate)

ใช้ประมาณ 40-45 ส่วนต่อโพลีไวนิลบิวทิล 100 ส่วนโดยน้ำหนัก เมื่อได้โพลีไวนิลบิวทิลเป็นแผ่นแล้วเอาไปประกบกระจกทั้ง 2 ข้าง แล้วอบให้ร้อนภายใต้ความดันสูงปกติใช้ความหนาเพียง 0.03 นิ้วเท่านั้น

10.6) โพลีเมอร์อะคริลิก (Acrylic polymers)

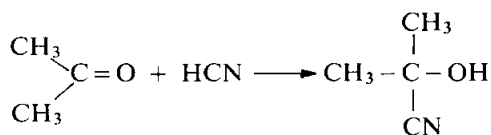
โพลีเมอร์อะคริลิก หมายถึงโพลีเมอร์ที่เตรียมได้จากกรดอะคริลิก และอนุพันธ์ของมัน ซึ่งมีทั้งกรดเมทาคริลิก และเอสเทอร์ของกรดอะคริลิกของกรดเมทาคริลิก อะคริโลไนไตรล์ อะคริลาไมด์ และโคโพลีเมอร์ของพวกนี้ด้วย ในหัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงเฉพาะที่สำคัญเป็นบางตัวเท่านั้น

10.6.1) โพลีเมธิลเมทาครีเลต (Polymethyl methacrylate, PMMA)

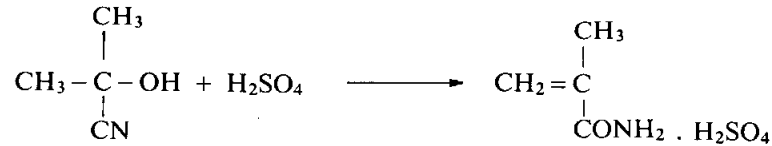


งานวิจัยของโพลีเมอร์อะคริลิกในยุคแรก ๆ มักจะเกี่ยวข้องกับโพลีอะครีเลตเป็นส่วนใหญ่ จนกระทั่งปี 1930 บริษัท Hill of Imperial Chemical Industries, Ltd. ในอังกฤษ จึงได้เตรียมโพลีเมธิลเมทาครีเลต และพบว่ามียุทภาพที่จะใช้ประโยชน์ได้สูง เสียแต่ว่าวัตถุดิบมีราคาค่อนข้างแพง เนื่องจากขณะนั้นโมโนเมอร์คือเมธิลเมทาครีเลตเตรียมได้จากการไล่น้ำออกจากไฮโดรไอโซบิวทริกเอสเทอร์ ในปี 1932 ครอว์ฟอร์ด (J.W.C Crawford) สามารถเตรียมโมโนเมอร์ได้โดยใช้วัตถุดิบที่ราคาถูกกว่าเดิม คือใช้ อะซีโตน, กรดไฮโดรไซยานิก, กรดซัลฟูริก และเมธานอล ซึ่งวิธีของเขายังคงใช้มาจนถึงทุกวันนี้ การผลิตโพลีเมธิลเมทาครีเลตในทางการค้าเริ่มขึ้นในปี 1934 และเป็นโพลีเมอร์ที่สำคัญอีกตัวหนึ่งในปัจจุบัน

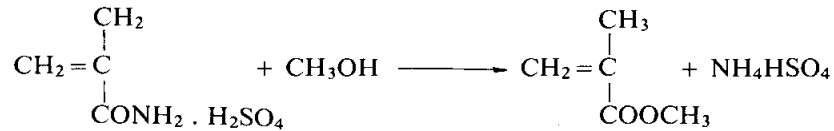
10.6.1.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ ใช้วิธีของครอว์ฟอร์ด และพัฒนาโดยบริษัท Rohm&Haas Company of Philadelphia โดยใช้อะซีโตนทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนไซยาไนด์ ให้อะซีโตนไซยาโนไฮดริน ดังนี้



จากนี้เอาอะซิโตนไซยาโนไฮไดรินไปทำปฏิกิริยากับ 98% กรดซัลฟูริกที่เย็นจะได้ เมธาไครลาไมด์ซัลเฟต ดังปฏิกิริยา

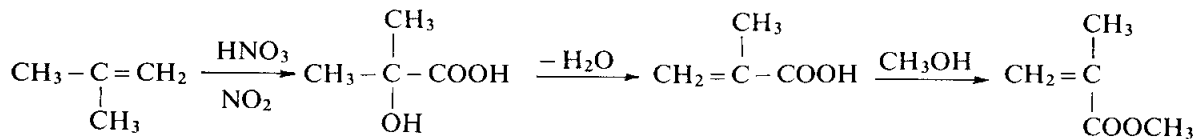


จากนี้ผ่านเมธาไครลาไมด์ซัลเฟตรวมทั้งของผสม (ไม่ต้องแยกออกมา) ไปทำปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ดังนี้

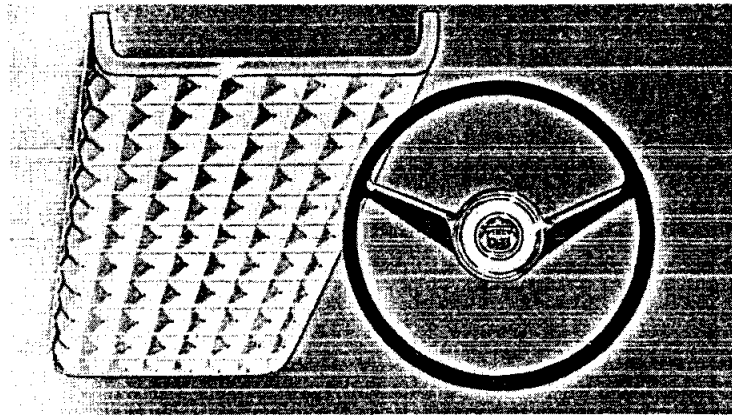


จะได้เมธิลเมธาไครเลตออกมาเป็นของเหลวไม่มีสี กลิ่นหอมหวาน มีจุดเดือด 100.5°C ดรรชนีหักเห 1.413-1.416 ความหนาแน่น 0.936-0.940 g./cm³

อีกวิธีหนึ่งที่พัฒนาโดยบริษัท Escambia Chemical Company โดยเริ่มต้นจากไอโซบิวทีรีน



10.6.1.2) โพลีเมอไรเซชัน โพลีเมธิลเมธาไครเลต อาจเตรียมโดยกระบวนการแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย หรือแบบอิมัลชันก็ได้แล้วแต่ว่าต้องการนำไปขึ้นรูปแบบไหน ถ้าต้องการขึ้นรูปแบบรีดให้ยาว ก็นิยมแบบบัลค์กับแบบแขวนลอย ตัวเริ่มที่ใช้กันก็คือไฮโดรควิโนน หรือเบนโซิลเปอร์ออกไซด์ โพลีเมอไรเซชันเกิดแบบลูกโซ่แรดดิคัล ถ้าใช้เทคนิคแบบแขวนลอย ตัวแขวนลอยนิยมใช้โซเดียมโพลีอะไครเลต ใช้อุณหภูมิประมาณ 95°-110°C จะได้โพลีเมอร์ออกมาในขั้นสุดท้ายเป็นเม็ดเล็ก ๆ



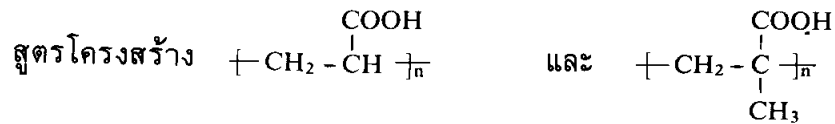
รูปที่ 10.11 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์บางชนิดที่ผลิตจากโพลีเอทิลีนไฮดรอกซี

10.6.1.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเอทิลีนไฮดรอกซีเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรง มีลักษณะใส น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ยประมาณ 60,000 ไม่ค่อยมีความเป็นผลึก ส่วนใหญ่จะเป็นลักษณะอสัณฐานเนื่องจากเป็นอะแทกติก อย่างไรก็ตาม จะมีซินดิโอแทกติกและไอโซแทกติกปนอยู่ด้วย ถ้าอุณหภูมิของโพลีเอทิลีนไฮดรอกซีประมาณ -78°C จะได้ซินดิโอแทกติกถึง 78% อุณหภูมิ T_g จะสูงกว่าโพลีเอทิลีนเพราะมีหมู่แทนที่ที่ α -คาร์บอนอะตอม T_g ปกติประมาณ 104°C ถ้าเป็นซินดิโอแทกติก $T_g = 115^{\circ}\text{C}$ แต่ถ้าเตรียมเป็นไอโซแทกติกโดยออลบ $T_g = 45^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากแรงกระทำระหว่างหมู่แทนที่มีเข้ามาอยู่ใกล้กันเกินไป

สมบัติในด้านความเหนียว เหนียวกว่าโพลีสไตรีน แต่สู้ ABS ไม่ได้ ยอมให้แสงผ่านได้ถึง 92% มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกค่อนข้างสูง เพราะมีหมู่ที่มีสภาพขั้ว จึงไม่เหมาะที่จะใช้งานเป็นฉนวนไฟฟ้า เกี่ยวกับความสามารถในการละลาย จะละลายได้ในตัวทำละลายที่มีค่าพารามิเตอร์ของการละลายใกล้ ๆ กัน โพลีเอทิลีนไฮดรอกซีมีค่าพารามิเตอร์ของการละลายเท่ากับ $18.8 \text{ (MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ จึงละลายได้ในเอทิลอะซีเตต ($\delta = 18.6$) เอทิลีนไดคลอไรด์ ($\delta = 20.0$) ไตรคลอโรเอทิลีน ($\delta = 19$) คลอโรฟอร์ม ($\delta = 19$) และโทลูอีน ($\delta = 20$) (หน่วยเป็น $\text{(MJ/m}^3\text{)}^{1/2}$ ทั้งหมด) นอกจากนี้โพลีเอทิลีนไฮดรอกซียังทนต่อสารอินทรีย์ต่าง ๆ ได้ดี รวมทั้งกรดและด่างเจือจาง และทนต่อการทำปฏิกิริยาซาฟอนนิฟิเคชัน (saponification) ด้วยด่าง ซึ่งต่างจากโพลีเอทิลีนไฮดรอกซี ในด้านสมบัติเชิงกลโพลีเอทิลีนไฮดรอกซีจัดว่าอยู่ในเกณฑ์ดี ทนต่อแรงดึงได้สูงถึง 10,000 psi ทนต่อแรงกระแทกได้สูงพอ ๆ กับสไตรีนโคโพลีเอทิลีนไฮดรอกซี

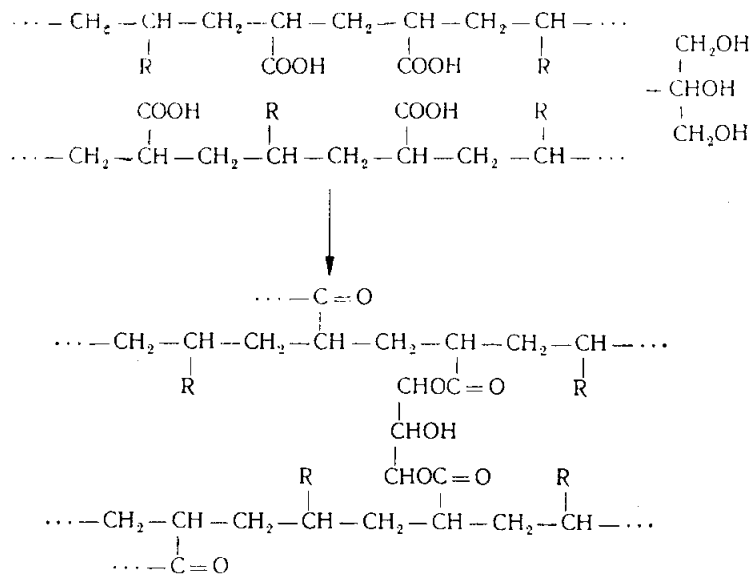
เกี่ยวกับการนำไปใช้ประโยชน์ เนื่องจากมีความใสดีมาก จึงใช้ทำพวกเลนส์ ใยมไฟ แวนตา ถาดและถ้วยบรรจุของเหลวชนิดใส ที่ใช้มากที่สุดคือในรถยนต์ เครื่องบิน เรือ โดยใช้ทำไฟข้างหน้า ไฟข้างท้าย ไฟเลี้ยว รวมทั้งพวงมาลัย ฯลฯ เป็นต้น

10.6.2) โพลีอะไครลิกแอซิด และโพลีเมทาไครลิกแอซิด(Polyacrylic acid & Polymethacrylic acid)

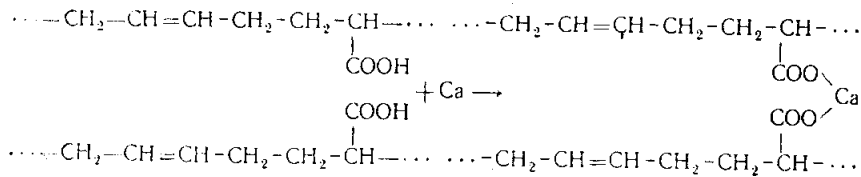


กรดอะไครลิก $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ เตรียมได้โดยตรงจาก เอธิลีน ไซยาโนไฮดริน ส่วนกรดเมทาไครลิก เตรียมได้จากอะซีโตน ไซยาโนไฮดริน เกลือของกรดก็สามารถถูก โพลีเมอร์ไรซ์ได้โดยตรงแล้วทำปฏิกิริยากับกรดจะให้โพลีอะไครลิกแอซิด และโพลีเมทาไครลิกแอซิด นอกจากนี้โพลีอะไครเลต หรือ โพลีเมทาไครเลต อาจจะทำปฏิกิริยา ซาฟอนนิฟิเคชัน แล้วให้โพลีอะไครลิกแอซิดและโพลีเมทาไครลิกแอซิดก็ได้ หรืออาจจะเอาโพลีเมทาไครโลไนไตรล์ ทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนคลอไรด์ให้โพลีเมทาไครลิกแอซิดได้ เช่นเดียวกัน

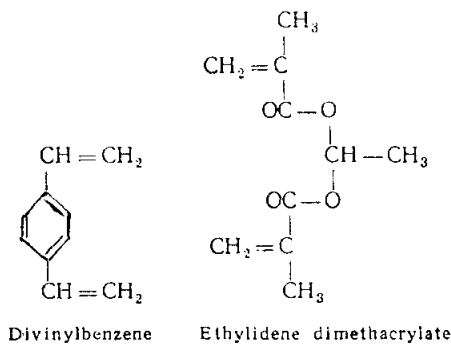
การเตรียมจากโมโนเมอร์โดยตรงนิยมใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม เกิดโพลีเมอร์ไรเซชันแบบรวมตัวโดยฟรีแรดดิคัล โพลีเมอร์ทั้ง 2 ตัวนี้ไม่ละลายในโมโนเมอร์ ของมันเองและไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ส่วนใหญ่ แต่ละลายได้ในน้ำและเบสเจือจาง มีคุณสมบัติเปราะเมื่อแห้ง และถ้าได้รับความร้อนจะเปลี่ยนเป็นโครงร่างตาข่ายจึงไม่เป็น เทอร์โมพลาสติกอีก จากลักษณะเหล่านี้ทำให้การใช้งานของมันมีจำกัด นิยมทำเป็นกาว และ thickening agent แต่ส่วนใหญ่จะทำเป็นโคโพลีเมอร์กับพวกไวนิล และไดอีนโมโนเมอร์ อาจเตรียมโพลีเมอร์ 3 มิติ กับพวกสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันเกิน 2 หมู่ เช่น โพลีไฮดริค แอลกอฮอล์ และโลหะวาเลนซ์สูง เช่น



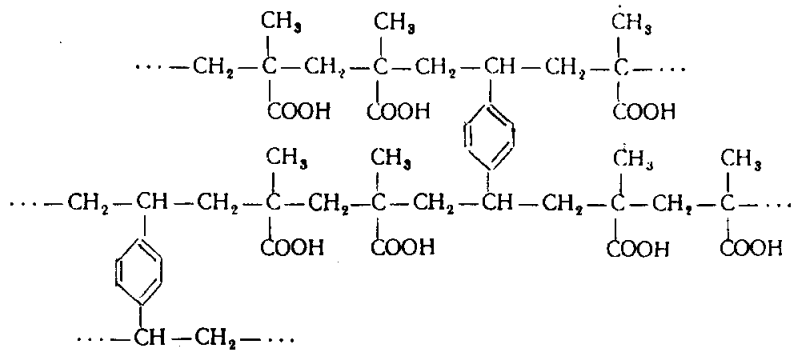
โคโพลีเมอร์ที่สำคัญของกรดอะไครลิกกับไดอีน ใช้กันอย่างสังเคราะห์ที่ดี เพราะสามารถทำวัลคาไนซ์กับโลหะวาเลนซีสูงได้อย่างสังเคราะห์ที่ทนความร้อนสูง ดังตัวอย่าง



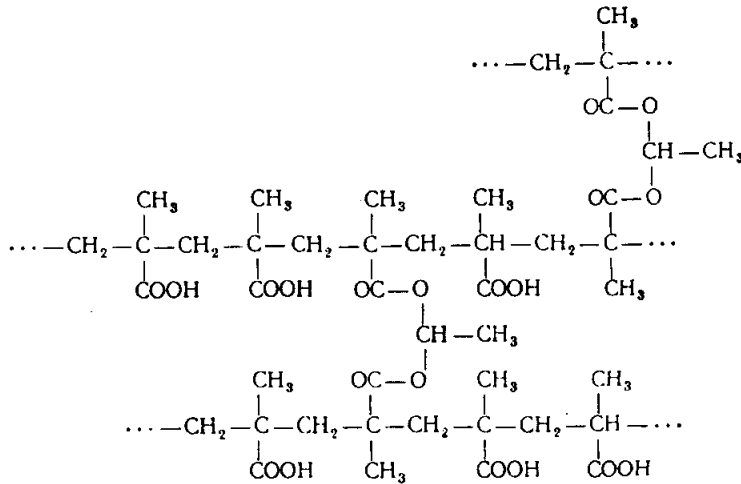
โคโพลีเมอร์ของกรดเมธาไครลิก กับไดไวนิลเบนซีน หรือเอทิลดีน ไดเมธาไครเลต สามารถใช้เป็น ion-exchange resins. ได้



ตัวอย่างโคโพลีเมอร์ของกรดเมธาไครลิกกับไดไวนิลเบนซีน



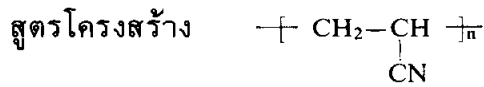
ตัวอย่างโคโพลีเมอร์ของกรดเมทาไครลิกกับ เฮริลิตีน ไดมเมทาไครเลต



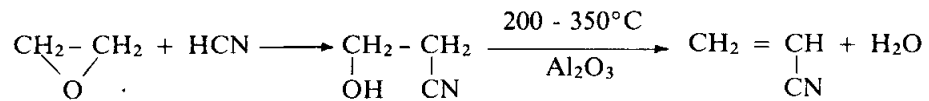
โพลีเมอร์ในกลุ่มนี้ยังมีที่สำคัญ ๆ อีกหลายตัว เช่น โพลีเอธิลอะไครเลต โพลีลาอูริล-
เมทาไครเลต (polylauryl methacrylate) ฯลฯ เป็นต้น นอกจากนี้ที่กำลังมีความสำคัญในปัจจุบัน
 คือ โพลีเมธิลไซยาโนอะไครเลต หรือที่เรียกกันว่า กาวไซยาโนอะไครเลต ซึ่งเป็นกาวที่
 แห้งเร็วมาก และมีสมบัติติดแน่นจนมีคำโฆษณาว่าเป็นกาวมหัศจรรย์ การใช้งานในรูปแบบ
 โมโนเมอร์ คือ เมธิลไซยาโนอะไครเลต $\text{CH}_2 = \underset{\text{CN}}{\text{C}} - \text{COOCH}_3$ โดยฉีดโมโนเมอร์ลงไปที่วัสดุ

ที่ต้องการจะติดทั้ง 2 หน้า แล้วกดไว้ชั่วอึดใจ วัสดุจะติดแน่นทันที แรงยึดเกิดจากโมโนเมอร์
 เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์โดยตัวเร่งคือน้ำในอากาศ เกิดโพลีเมอร์เซชันแบบลูกโซ่ออนลบ
 ทำให้เกิดแรงยึดระหว่างผิววัสดุกับโพลีเมอร์ ซึ่งเป็นพันธะทุติยภูมิที่แข็งแรงมาก

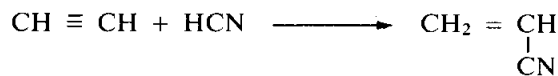
10.6.3) โพลีอะไครโลไนไตรล์ (Polyacrylonitrile, PAN)



10.6.3.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ โมโนเมอร์อะไครโลไนไตรล์อาจเตรียมได้จากการดึงเอาน้ำออกจากเอทิลีนไซยาไนด์อิน ซึ่งได้จากเอทิลีนออกไซด์ ดังปฏิกิริยา

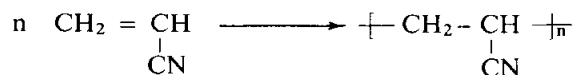


หรืออีกวิธีหนึ่งอาจเตรียมจากปฏิกิริยาของอะเซทีลีนกับไฮโดรเจนไซยาไนด์



อาจใช้คอปเปอร์ (I) คลอไรด์ ในกรดเกลือเป็นตัวเร่ง ได้อะไครโลไนไตรล์เป็นของเหลวจุดเดือด 77.1°C

10.6.3.2) โพลีเมอไรเซชัน แม้ว่าจะไม่มีตัวเริ่มอะไครโลไนไตรล์ก็สามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันได้ และมีความร้อนสูง กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ จึงค่อนข้างควบคุมอุณหภูมิยาก โพลีเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในโมโนเมอร์จึงตกตะกอนออกมาได้

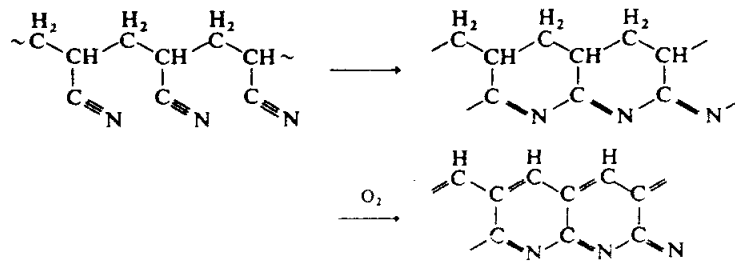


ปกตินิยมเตรียมโดยกระบวนการแบบสารละลาย และแบบแขวนลอย เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยฟรีแรดดิคัล อาจใช้ตัวเริ่ม เช่น เปอร์ออกไซด์ หรือสารประกอบไดอะโซ (diazo) ก็ได้

10.6.3.3 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีอะไครโลไนไตรล์มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง 80,000 - 170,000 ความหนาแน่น $1.13 - 1.16 \text{ g/cm}^3$. มีอุณหภูมิ $T_g = 80^\circ\text{C}$ และจะละลายตัวเมื่ออุณหภูมิประมาณ 220°C สามารถละลายได้ใน dimethyl formamide, lactams, สารละลายไนโตรมีเทน และสารละลายของ KCNS, ZnCl_2 , LiBr, และเกลืออื่นๆ อีกหลายตัว มีสมบัติในการทนความร้อนได้ดี และมีสมบัติเชิงกลที่ดี รวมทั้งทนทานต่อแสง

ได้ติดด้วย หมู่-CN ในสายโซ่มีผลให้เกิดแรงกระทำภายในโมเลกุล ที่จะหมุนไปได้ยาก ทำให้เกิดสายโซ่ที่แข็งตึง (stiff chain) ซึ่งมีผลให้โพลีเมอร์ตัวนี้มีอุณหภูมิ T_m สูงถึง 317°C จากคุณสมบัติที่หลอมยากและละลายก็ค่อนข้างยากทำให้โพลีเมอร์ตัวนี้นำไปผ่านกระบวนการขึ้นรูปไม่ได้ ในระยะแรกจึงไม่ได้นำมาใช้ประโยชน์ ปัจจุบันการทำเส้นใยต้องผสมพวก เมธิลเมธาไครเลต หรือไวนิลอะซีเตต ลงไปเป็นโคโพลีเมอร์ประมาณ 10% จึงจะทำให้ผสมสีได้

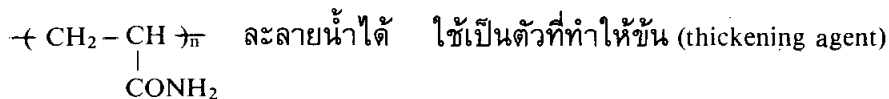
โพลีอะไครโลไนไตรล์ ถ้าถูกทำให้ร้อนถึง 200°C จะมีสีแดง ๆ และถ้าเผาถึง 350°C จะได้ผลิตภัณฑ์สีดำเปราะและเป็นวัสดุทนความร้อน เรียก ladder polymer ดังปฏิกิริยา



ถ้าเผาค่อยจนถึง $1500 - 3000^{\circ}\text{C}$ จะเหลือแต่ธาตุคาร์บอน เป็นเส้นใยคาร์บอนที่แข็งมากและเป็นผลึกเหมือนแกรไฟต์

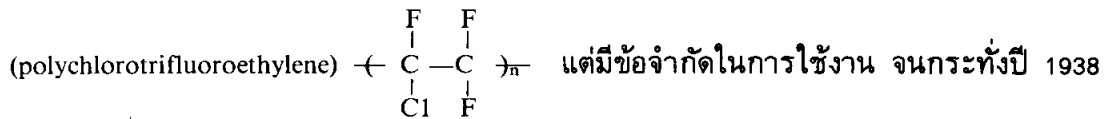
การใช้งานส่วนใหญ่ทำเป็นเส้นใยในอุตสาหกรรมทอผ้าแต่ต้องทำเป็นโคโพลีเมอร์เล็กน้อยดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งมักจะเรียกว่าเส้นใยอะไครลิก (acrylic fibres) จะมีอะไครโลไนไตรล์อย่างน้อย 85% นอกนั้นอาจเป็นไวนิลอะซีเตต, อะไครลิกเอสเทอร์, และไวนิลไพร์โรลิโดน (vinyl pyrrolidone) สมบัติของเส้นใยอะไครลิก มีความแข็งแรง ทนทานเหนียว ทนทานต่อการขูดถู ยืดหยุ่นได้ มีความต้านทานความชื้น สารเคมี ไม่ค่อยเปื้อน ไม่ค่อยขึ้นรา

โพลีเมอร์อีกตัวที่อยู่ในกลุ่มนี้ คือ โพลีอะไครลาไมด์ (polyacrylamide)



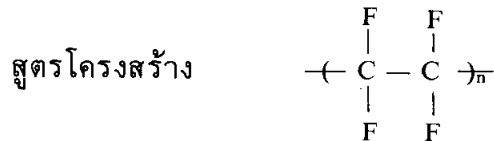
10.7) ฟลูออโรโพลิเมอร์ (Fluoropolymers)

ฟลูออโรโพลิเมอร์ หมายถึง โพลิเมอร์ที่บรรจุอะตอมฟลูออรีนอยู่ในโมเลกุล ซึ่งพบว่า พันธะระหว่างคาร์บอน-ฟลูออรีน ทำให้เกิดพลาสติก และยางที่ทนความร้อนสูง ค้นพบเมื่อปี 1934 โดย I.G. Farbenindustrie ในเยอรมัน คือโพลีคลอโรไตรฟลูออโรเอธิลีน



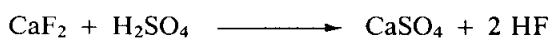
พลิงเกต (Plunket) ได้ค้นพบโพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (polytetrafluoroethylene) ทำให้มีการศึกษาโพลิเมอร์ที่บรรจุฟลูออรีนกันมากขึ้น จนกระทั่งปี 1943 เริ่มผลิตโพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีนในทางการค้า แต่ยังมีปริมาณน้อย จนกระทั่งปี 1950 บริษัท E.I. du Pont de Nemours and Co. ในสหรัฐอเมริกา ได้เริ่มผลิตปริมาณมากขึ้น ปัจจุบันฟลูออโรโพลิเมอร์มีความสำคัญไม่แพ้โพลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ แม้ว่าจะมีราคาแพง แต่มีสมบัติทนความร้อนสูงมาก จึงเป็นที่นิยมแพร่หลาย

10.7.1) โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน (PTFE)

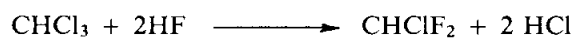


ปัจจุบันผลิตโดยบริษัท Du Pont ในชื่อ Teflon, บริษัท I.C.I. ในชื่อ Fluon, บริษัท Hoechst ในชื่อ Hostafion TF, บริษัท Rhône - Poulenc ในชื่อ Soreflon, บริษัท Montecatini ในชื่อ Algoflan บริษัท Nitto Chemical-Japan ในชื่อ Tetraflon และบริษัท Daikin Kogyo-Japan ในชื่อ Polyflon

10.7.1.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ เตตระฟลูออโรเอธิลีนเตรียมได้จากฟลูออรัสปาร์กกรดกำมะถัน และคลอโรฟอร์ม ดังปฏิกิริยา



จากนี้นำคลอโรฟอร์มมาทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรฟลูออริก ที่ได้



แล้วนำโมโนคลอโรไดฟลูออโรมีเทน (CHClF_2) ไปทำปฏิกิริยาไพโรลิซิส จะได้เตตระฟลูออโรเอธิลีน



เตตระฟลูออโรเอธิลีนที่ได้เป็นก๊าซมีจุดเดือด -76°C ไม่มีพิษ

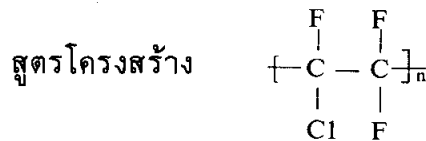
10.7.1.2) โพลีเมอไรเซชัน เตตระฟลูออโรเอธิลีน สามารถโพลีเมอไรซ์ได้ด้วยตัวเริ่มฟรีแรดดิคัลที่ความดันสูง มีน้ำอยู่ด้วย เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัว นิยมใช้ตัวเริ่มแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต 0.2 ส่วน ใช้น้ำ 100 ส่วน pH ประมาณ 9.2 อุณหภูมิประมาณ 80°C ได้ผลิตผลประมาณ 86%

10.7.1.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีนที่ได้จะมีความเป็นผลึกสูง แสดงว่าการเรียงตัวเป็นระเบียบ ไม่เกิดโครงร่างตาข่าย ไม่มีสายโซ่สาขา นั่นคือจะได้โพลีเมอร์ เป็นสายโซ่ตรง $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ มีอุณหภูมิ T_m สูงถึง 327°C ความหนาแน่น 2.30 g/cm^3 พันธะระหว่าง C-F แข็งแรงมากมีความยาวพันธะ 1.42 \AA ถึง 1.35 \AA พลังงานพันธะ 504 KJ./mol . ไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ เลยยกเว้นโลหะแอลคาไลที่หลอมหรือละลายในแอมโมเนียเหลว ก๊าซฟลูออรีนสามารถย่อยสลายโพลีเมอร์นี้ได้ภายใต้ความดัน สมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลเสถียรมาก แม้ว่าจะทำให้ร้อนถึง 250°C เป็นเวลานานเป็นเดือนจึงจะเริ่มเปลี่ยน เป็นเส้นใยที่ทนแรงดึงสูงถึง 50,000 psi. ถ้าเป็นโพลีเมอร์หล่อ ทนแรงดึงได้ 1,500-2,000 psi คุณสมบัติทางไฟฟ้าดีมากเป็นฉนวนได้แม้อุณหภูมิจะสูง ไม่ดูดซึมน้ำ ความเสียดทานต่ำ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกต่ำประมาณ 2.0 น้ำหนักโมเลกุล (M_w) อยู่ในช่วง 400,000 - 9,000,000

เนื่องจากจุดหลอมตัวสูง ละลายยาก โพลีเตตระฟลูออโรเอธิลีน เวลาจะขึ้นรูปจึงใช้วิธีแบบธรรมดาไม่ค่อยได้ จำเป็นต้องมีวิธีเฉพาะเช่นการอัดผงโพลีเมอร์ด้วยความดันสูงที่อุณหภูมิห้องแล้วเผาที่อุณหภูมิประมาณ 370°C

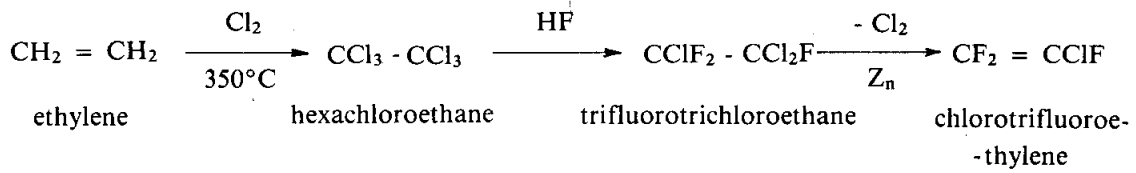
การใช้งานส่วนมากเนื่องจากราคาแพง จึงใช้เฉพาะงานที่จำเป็นคือเกี่ยวกับงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง เช่นหุ้มลวดไฟฟ้าที่ต้องเชื่อมด้วยความร้อนสูง ใช้ทำปะเก็นในเครื่องจักร แหวนลูกสูบ ฯลฯ เป็นต้น อีกด้านเป็นงานเกี่ยวกับสารเคมี ประเภทต้องการความทนทานต่อสารเคมี เช่น ทำท่อส่งสารเคมี ภาชนะในห้องปฏิบัติการ ฯลฯ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เคลือบกะทะไม่ให้อาหารติดผิวกะทะ

10.7.2) โพลีคลอโรไตรฟลูออโรเอธิลีน (PCTFE)



10.7.2.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ คลอโรไตรฟลูออโรเอทิลีนเตรียมได้จากเอทิลีน

ดังนี้



คลอโรไตรฟลูออโรเอทิลีนที่ได้เป็นก๊าซมีจุดเดือด -27°C

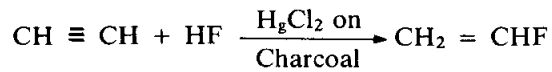
10.7.2.2) โพลีเมอไรเซชัน นิยมใช้กระบวนการแบบแขวนลอย เหมือนโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีนเพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง ใช้ตัวเริ่มเช่นเปอร์ซัลเฟต ควบคุมอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงประมาณ $0-40^\circ\text{C}$ ความดันจาก 20-1500 lb.in² ใช้เวลาประมาณ 5-35 ชั่วโมง. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 50,000-500,000

10.7.2.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีคลอโรไตรฟลูออโรเอทิลีนที่ได้เป็นของแข็งสีขาว ถ้าเปรียบเทียบกับโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีนแล้ว โพลีเมอร์ตัวนี้ จะมีความทนต่อแรงดึงสูงกว่า แข็งกว่าและต้านทานการเกิดครีพ (คือการยืดแล้วไม่หดกลับ) ได้มากกว่า การที่มีอะตอมคลอรีนแทนฟลูออรีน เนื่องจากคลอรีนมีขนาดใหญ่กว่า ทำให้การจัดตัวของสายโซ่โมเลกุลไม่แน่นเหมือนโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน มีผลให้จุดอ่อนตัวต่ำกว่า และสามารถหลอมเพื่อขึ้นรูปได้ จากผลของการจัดตัวของโมเลกุลไม่แน่นนี้ทำให้มีความเป็นผลึกน้อย จึงสามารถทำแผ่นฟิล์มที่ค่อนข้างใสได้ แต่สมบัติทางไฟฟ้าเกี่ยวกับเป็นฉนวนไม่ค่อยดีนัก เพราะโครงสร้างไม่สมมาตร ความต้านทานต่อสารเคมีดี แต่สู้โพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีนไม่ได้ ละลายในโลหะแอลคาไลหลอมเหลว และตัวทำละลายที่มีอะตอมคลอรีนจะทำให้โพลีเมอร์นี้พองตัวและละลายได้ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ การใช้งานส่วนใหญ่ใช้ทำท่อสารเคมี ปะเก็นในเครื่องจักร เครื่องมือที่ใช้กับสารเคมี ฯลฯ เป็นต้น

10.7.3) โพลีไวนิลฟลูออไรด์ (Polyvinylfluoride , PVF)



โพลีเมอร์ตัวนี้เริ่มผลิตครั้งแรกเมื่อปี 1960 ในรูปฟิล์ม โดยบริษัท Du Pont ภายใต้ชื่อการค้าว่า Tedlar. โมโนเมอร์อาจเตรียมได้จากอะเซทิลีนกับไฮโดรเจนฟลูออไรด์ที่อุณหภูมิประมาณ 40°C



การเตรียมโพลีเมอร์ทำได้โดยการโพลีเมอไรซ์โมโนเมอร์ในน้ำ ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 80°C ความดัน 1000 atm.

โพลีเมอร์ตัวนี้คล้าย ๆ PVC ดูดซึมน้ำน้อย ด้านทานการไฮโดรไลซิสสูง ไม่ละลายในตัวทำละลายสามัญที่อุณหภูมิห้อง มีความโน้มเอียงที่จะให้ไฮโดรเจนเฮไลด์ออกมา ถ้าอุณหภูมิสูง ก่อนข้างจะมีความเป็นผลึกสูงเนื่องจากอะตอมฟลูออรีนเล็กพอที่จะทำให้การจัดตัวของโมเลกุลเป็นไปได้ดีคล้ายโพลีเอทิลีน ในด้านทนความร้อน PVF ทนความร้อนได้ดีกว่า PVC มักใช้ในงานในรูปแผ่นฟิล์มบรรจุหีบห่อ และงานทางไฟฟ้า

10.7.4) โคลิโพลีเมอร์เตตระฟลูออโรเอทิลีน - เฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน (Tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymers) ผลิตขึ้นโดยบริษัท Du Pont ในปี 1956 ในชื่อ Teflon FEP. resins. FEP ย่อมาจาก Fluorinated ethylene - propylene โคลิโพลีเมอร์ชนิดนี้ทำขึ้นเพื่อจะหลอม PTFE สำหรับขึ้นรูปสมบัติเชิงกลคล้าย ๆ PTFE แต่ทนต่อแรงกระทบสูงกว่า เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก ความต้านทานต่อสารเคมีก็ดีมากเช่นกัน เคยทดสอบความคงทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศที่ฟลอริดา พบว่าคุณสมบัติไม่เปลี่ยนแปลงเลยแม้ว่าจะเลย 4 ปีไปแล้ว แผ่นฟิล์มมีความใสมาก ใช้งานกับอุณหภูมิสูงสุดไม่เกิน 60°C

การใช้งานส่วนใหญ่ใช้ในงานด้านไฟฟ้า และสารเคมี

โพลีเมอร์ที่อยู่ในกลุ่มนี้ยังมีอีกหลายตัวแต่ไม่สำคัญมากนัก เช่น โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ $-(\text{CH}_2 - \text{CF}_2 -)_n$ โคลิโพลีเมอร์เตตระฟลูออโรเอทิลีน-เอทิลีน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีโคลิโพลีเมอร์ไวนิลิดีน ฟลูออไรด์ - เฮกซะฟลูออโรโพรพิลีน (70:30) ซึ่งเป็นอีลาสโตเมอร์ที่มีความทนทานต่อความร้อนสูง ด้านทานสารเคมีได้ดี มีสมบัติเชิงกลดี

10.8) โพลีเอไมด์ (Polyamides)

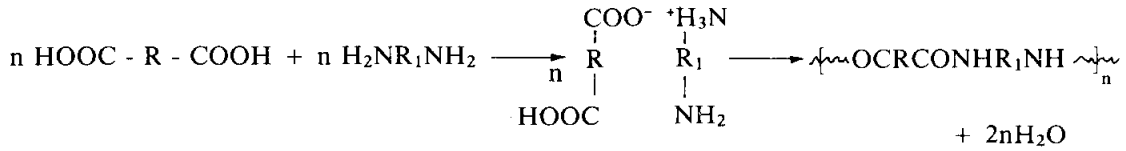
โพลีเอไมด์เป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีอะตอมอื่นนอกจากคาร์บอนแทรกอยู่ในสายโซ่หลัก หนังสือบางเล่มจัดไว้ในกลุ่ม heterochain polymers ส่วนที่กล่าวมาตั้งแต่หัวข้อ 10.1-10.7 จัดเป็นเทอร์โมพลาสติกกลุ่ม homochain polymers คือในสายโซ่หลักมีแต่คาร์บอนอะตอมเท่านั้น

โพลีเอไมด์ปกติรู้จักกันดีในชื่อไนลอน ซึ่งหมายถึงโพลีเอไมด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมา จะต้องมีหมู่เอไมด์ $-(\text{CO} - \text{NH})-$ อยู่ในสายโซ่หลัก มีชื่อเรียกตามจำนวนอะตอมคาร์บอน

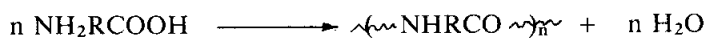
จากโมโนเมอร์ เช่น ไนลอน-6 ได้จากโมโนเมอร์ ω -caprolactum ไนลอน-6,6 ได้จากโมโนเมอร์กรดอะไดคิกกับเฮกซาเมธิลีน ไดเอมีน เป็นต้น

ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเอไมด์สายโซ่ตรง ในทางอุตสาหกรรม มีอยู่ 3 แบบคือ

1. ปฏิกิริยาระหว่างไดเอมีน กับกรดไดคาร์บอกซิลิก ได้เกลือไนลอน ตัวอย่าง



2. ปฏิกิริยาควบแน่นตัวเองของกรด ω -อะมิโน

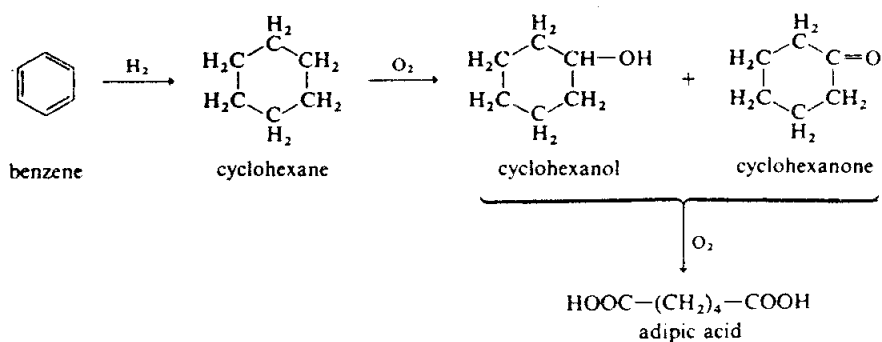


3. ปฏิกิริยาการเปิดวงแลกทัม (lactam ring)

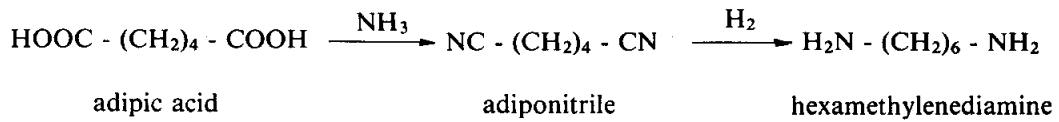


10.8.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ โมโนเมอร์ที่ใช้เตรียมโพลีเอไมด์มีอยู่หลายตัว คือ

10.8.1.1) กรดอะไดคิก เตรียมได้จากเบนซีน โดยเติมไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 150-200°C ความดัน 25 atm. ใช้ Raney nickel เป็นตัวเร่ง จะได้ไซโคลเฮกเซน แล้วออกซิไดส์ไซโคลเฮกเซนด้วย cobalt naphthenate จะได้ไซโคลเฮกซานอลกับไซโคลเฮกซาโนน 70% และมีกรดอะไดคิกเล็กน้อย ผ่านของผสมนี้ให้ถูกออกซิไดส์ด้วย 50% HNO_3 ที่ 75°C มี copper-ammonium vanadate เป็นตัวเร่ง ทั้งหมดทำในสภาวะของเหลว จะได้กรดอะไดคิกตกผลึกออกมามีจุดหลอมเหลว 151°C

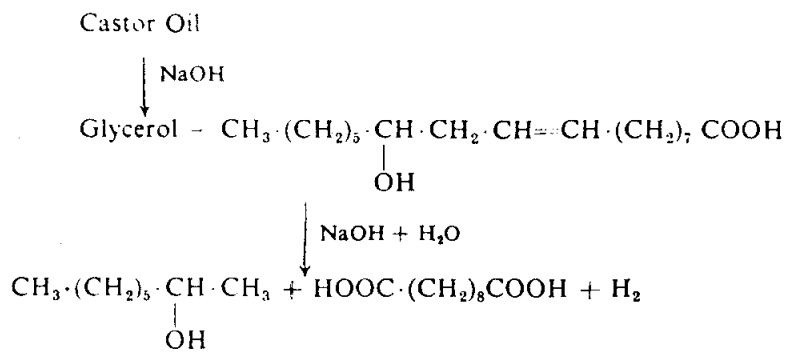


10.8.1.2) เฮกซามะธิลีนไดเอมีน ในทางอุตสาหกรรมนิยมเตรียมจากกรดอะไดปิก ดังนี้



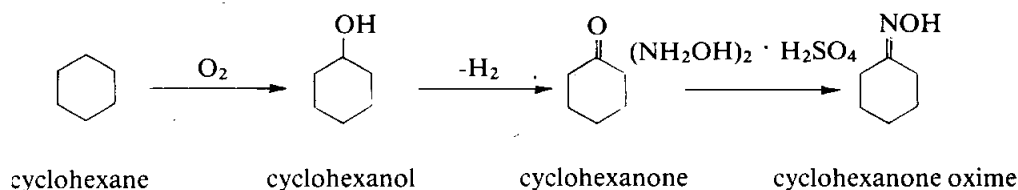
โดยที่ขั้นตอนแรกใช้กรดอะไดปิก ทำปฏิกิริยากับก๊าซแอมโมเนีย ที่ 305-350°C มีโบรอนฟอสเฟส เป็นตัวเร่ง จะได้อะไดโปไนไตรล์ จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อโดยเติมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 130°C ความดัน 670 atm. มีแอมโมเนีย และโคบอลท์เป็นตัวเร่ง แล้วแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการกลั่นภายใต้ความดันต่ำ ได้เฮกซามะธิลีนไดเอมีน เป็นของเหลวจุดเดือด 90-92°C ที่ความดัน 14 mm.Hg. แต่ในสภาวะปกติเป็นของแข็งสีขาวจุดหลอมเหลว 39°C

10.8.1.3) กรดเซบาซิก (sebacic acid) เตรียมได้จากน้ำมันละหุ่ง (castor oil) โดยทำปฏิกิริยากับไฮเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 250°C เกิดปฏิกิริยาซาฟอนิฟิเคชัน ได้กรด ricinoleic และจะสลายตัวได้กรดเซบาซิก กับ octanol-2

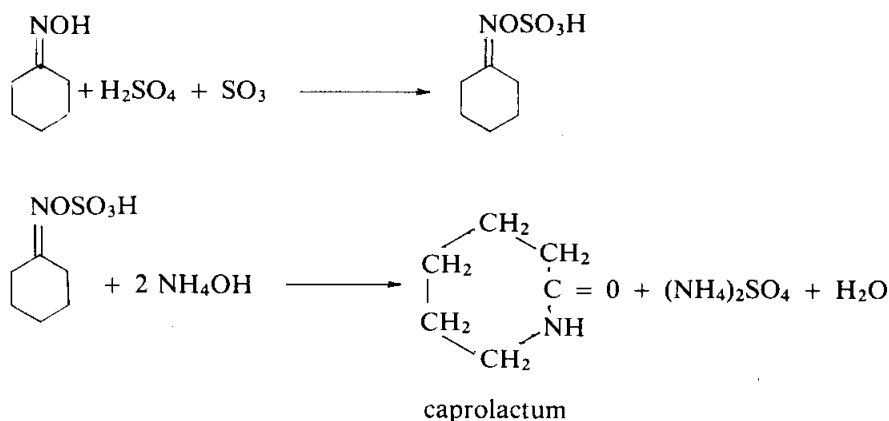


ผลิตภัณฑ์ได้ประมาณ 50-55% แม้ว่าจะต่ำ แต่เป็นการผลิตที่ราคาถูกกว่าวิธีอื่น จึงยังนิยมใช้อยู่ กรดเซบาซิกเป็นของแข็งไม่มีสี จุดหลอมเหลว 134.5°C

10.8.1.4) คาโพรแลกทัม (caprolactum) ในทางอุตสาหกรรมนิยมเตรียมจากไซโคลเฮกเซน โดยการออกซิไดส์ไซโคลเฮกเซน ได้ไซโคลเฮกซานอล กับไซโคลเฮกซาโนน แยกของผสมนี้โดยการกลั่น แล้วนำไซโคลเฮกซานอล มาทำปฏิกิริยาซัดไฮโดรเจนโดยใช้ทองแดงเป็นตัวเร่งจะได้ไซโคลเฮกซาโนน นำไปรวมกับที่แยกได้ครั้งแรก แล้วทำปฏิกิริยากับ hydroxylamine sulphate ที่ 20°C ได้ cyclohexanone oxime

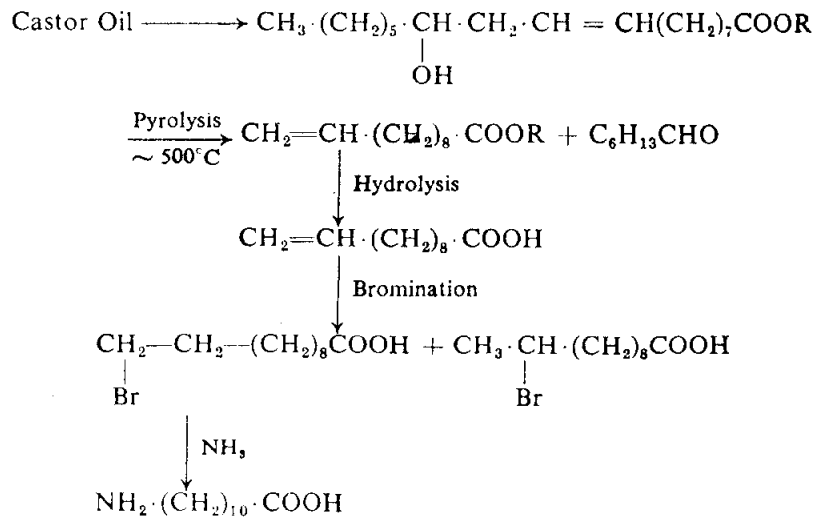


cyclohexanone oxime ที่ได้ทำให้เป็นกลางด้วยแอมโมเนีย และทำปฏิกิริยาต่อกับกรดกำมะถันที่อุณหภูมิประมาณ 140°C โดยมีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์อยู่ด้วยแล้วทำให้เป็นกลางด้วยแอมโมเนียอีกตั้งปฏิกิริยา

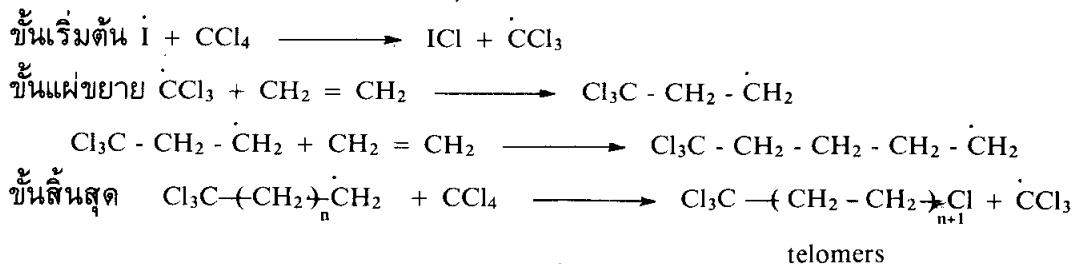


คาโพรแลกแทมที่ได้เป็นของแข็งสีขาว จุดหลอมเหลว 70°C แยกได้โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ เป็นของเหลวจุดเดือด 120°C ที่ความดัน 10 mm.Hg.

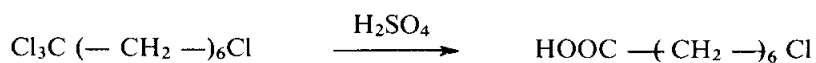
10.8.1.5) ω - Aminoundecanoic acid เตรียมได้จากน้ำมันละหุ่ง โดยทำปฏิกิริยากับเมธานอล หรือเอทานอล ได้เอสเทอร์ของกรด ricinoleic แล้วทำปฏิกิริยาแตกโมเลกุลโดยไพโรลิซิสที่อุณหภูมิประมาณ 500°C จะได้ undecylenic acid ester กับ heptaldehyde จากนั้นไฮโดรไลซ์ ester ต่อไปได้กรด undecylenic แล้วทำปฏิกิริยากับ HBr ในเปอร์ออกไซด์ได้ ω - bromoundecanoic acid (และ isomer 10 ตัว) ทำปฏิกิริยาต่อกับแอมโมเนียจะได้ ω - aminoundecanoic acid เป็นของแข็ง จุดหลอมเหลว 50°C



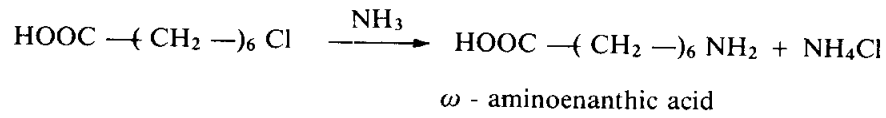
10.8.1.6) ω - aminoanthic acid สารตัวนี้ใช้เตรียมไนลอน-7 ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย โดยขบวนการที่เรียกว่า เทโลเมอไรเซชัน (telomerisation) ซึ่งเป็นการเตรียมโพลีเมอร์โมเลกุลต่ำ เนื่องจากมีหมู่สุดท้ายที่ว่องไว โดยปฏิกิริยาของเอธิลีนกับคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ใช้เบนซิลเพอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม เกิดปฏิกิริยาดังนี้ (โดย i เป็น ตัวเริ่มแรดดิคอล)



ปกติถ้าใช้อุณหภูมิประมาณ 100°C ความดัน 100 atm. ใช้ $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{CCl}_4$ ประมาณ 4:1 จะได้เทโลเมอร์ (telomers) ที่มีอะตอมคาร์บอนประมาณ 7-11 อะตอมในสายโซ่โมเลกุล แล้วนำเทโลเมอร์นี้ไปเตรียมเป็น ω - amino acid ตามต้องการ ตัวอย่างเช่น จะเตรียม ω - aminoanthic acid โดยทำปฏิกิริยาเทโลเมอร์ที่ได้กับกรดกำมะถันที่ $90^\circ - 100^\circ\text{C}$ ประมาณ 1 ชั่วโมง



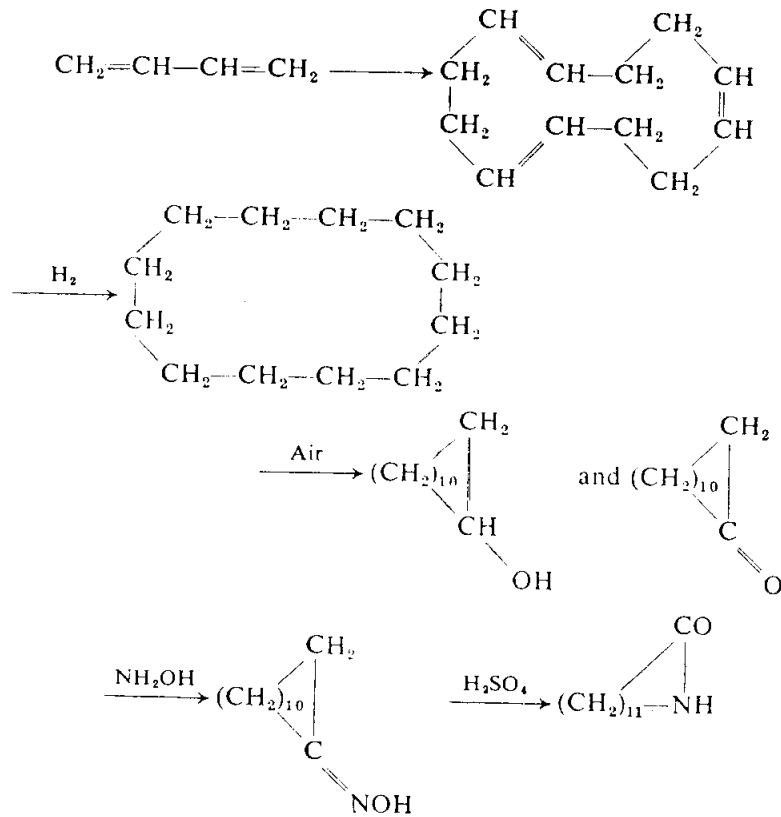
จากนี้ทำปฏิกิริยาต่อกับ NH_3 ภายใต้ความดัน



แยก ω -aminoanthic acid ได้โดยผ่านคอลัมน์ ion-exchange resins. ω -aminoanthic acid เป็นของแข็งที่มีจุดหลอมเหลว 195°C .

วิธีเตรียมดังกล่าวนี้ ใช้เตรียม ω - amino pelargonic acid สำหรับเตรียมไนลอน-9 ได้ด้วย

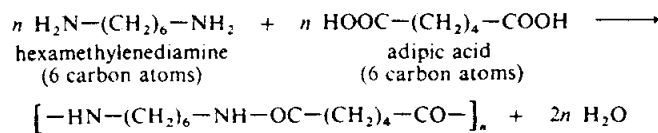
10.8.1.7) Dodecyl lactum เป็นโมโนเมอร์ที่ใช้เตรียมไนลอน-12 เตรียมได้จาก บิวตะไดอีน โดยในขั้นแรกใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา ได้ cyclic trimer 1, 5, 9-cyclododecatriene จากนั้นเติมไฮโดรเจน ได้ cyclododecane ออกซิไดส์ต่อได้ cyclododecanol กับ cyclododecanone ทำปฏิกิริยาต่อกับไฮดรอกซิลามีน ตามด้วยกรดกำมะถัน จะได้ dodecyl lactum



10.8.2) โพลีเอไมด์ ไนลอน การนำโมโนเมอร์ที่ได้จากข้อ 10.8.1 มาโพลีเอไมด์ เพื่อให้ได้ไนลอนตามต้องการนั้น ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นมี 3 แบบดังได้กล่าวมาแล้ว ผลผลิตที่ได้มีลักษณะเป็นโพลีเอไมด์ที่เกิดจากโพลีเอไมด์แบบขั้น ซึ่งจะพิจารณาเป็นชนิด ๆ ไปดังต่อไปนี้

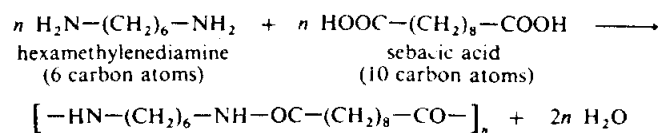
ก) ไนลอน-6, 6 แคโรเธอร์ได้สังเคราะห์ขึ้นเป็นคนแรกตั้งแต่ปี 1935 และบริษัท Du Pont ได้เริ่มผลิตทางการค้าขึ้นในปี 1939 ในรูปเส้นใย และในปี 1941 ได้เริ่มผลิตในรูปหล่อแบบเป็นครั้งแรก และมาแพร่หลายมากในปี 1950

ไนลอน-6, 6 เตรียมได้จากการโพลีเอไมด์ระหว่างกรดอะดิปิก (หัวข้อ 10.8.1.1) กับเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (หัวข้อ 10.8.1.2) ในเมธานอลที่เดือด

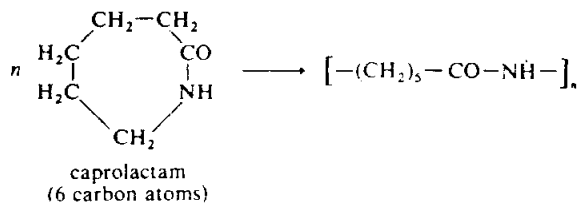


น้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะต้องสูงถึง 10,000 หรือมากกว่า จึงจะนำไปปั่นเป็นเส้นใยได้ ในการเตรียมปกติจะได้เกลือไนลอน ซึ่งไม่ละลายในเมธานอลออกมาก่อน มีจุดหลอมเหลว 191°C จากนั้นจึงละลายน้ำ แล้วผ่านสารละลายนี้เข้าไปใน autoclave มีกรดอะซิติกอยู่ด้วย เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้อยู่ในช่วง 10,000-15,000 อุณหภูมิประมาณ 220°C ความดัน 20 atm. ประมาณ 1-2 ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิเป็น 270 - 280°C รักษาความดันให้คงที่โดยปล่อยไอน้ำออกไปเล็กน้อย ประมาณ 1 ชั่วโมงค่อย ๆ ลดความดันลงให้ปกติคือ 1 atm. จากนั้นรีดโพลีเอไมด์ออกโดยก๊าซไนโตรเจนที่ปราศจากออกซิเจน แล้วทำให้เย็นด้วยน้ำ จะได้ไนลอนออกมาเป็นลักษณะเป็นเส้นยาว ๆ (ribbon)

ข) ไนลอน-6, 10 ไนลอนชนิดนี้เตรียมได้จากรดเซบาซิก (หัวข้อ 10.8.1.3) กับเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (หัวข้อ 10.8.1.2) จะได้เกลือไนลอนมีจุดหลอมเหลว 170°C ก่อนเช่นกัน วิธีการเตรียมเหมือนไนลอน-6, 6 ทุกอย่าง เกิดโพลีเอไมด์แบบขั้นเช่นเดียวกัน



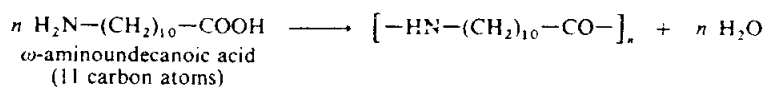
ค) ไนลอน-6 เตรียมได้จากโมโนเมอร์ในหัวข้อ 10.8.1.4 เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวง



ในอุตสาหกรรมใช้คาโพรแลกทัมผสมกับน้ำ (ทำหน้าที่เหมือนตัวเร่ง) และใส่กรดอะซีติกเข้าไปเป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ผ่านของผสมเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลาประมาณ 12 ชั่วโมง จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 90% และน้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 10% ใช้น้ำร้อนล้างพวกน้ำหนักโมเลกุลต่ำออกไปได้

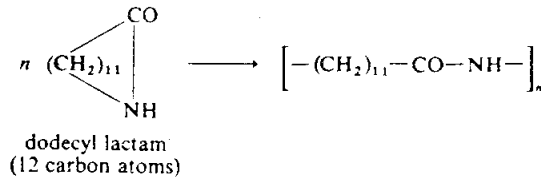
ในกระบวนการผลิตแบบหล่อไนลอน-6 ปัจจุบันนิยมใช้โพลีเมอไรเซชันโดยอ้อนเป็นตัวเริ่ม โดยใช้อะซีติกคาโพรแลกทัม 0.1-1 โมลเปอร์เซ็นต์กับเกลือโซเดียมของคาโพรแลกทัม 0.15-0.50 โมลเปอร์เซ็นต์ ปฏิกริยาทำที่อุณหภูมิ 140-180°C

ง) ไนลอน 11 โพลีเมอร์นี้เตรียมได้จากโมโนเมอร์ ω -amino undecanoic acid (หัวข้อ 10.8.1.5) ทำปฏิกริยาแบบควบแน่นด้วยตัวเอง ดังปฏิกริยา

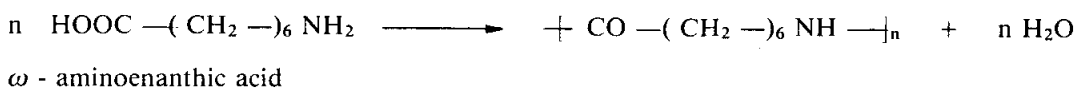


ปฏิกริยาทำที่อุณหภูมิ 220°C ปฏิกริยานี้สามารถติดตามได้โดยการวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายใน m-cresol ในระหว่างโพลีเมอไรเซชัน อาจเกิดปฏิกริยาข้างเคียงคือเกิดการควบแน่นภายในโมเลกุล (intramolecular condensation) ได้แลกทัมแบบวง 12 เหลี่ยมประมาณ 0.4-0.6% แต่ไม่จำเป็นต้องแยกออกเพราะมีผลต่อสมบัติของโพลีเมอร์น้อยมาก

จ) ไนลอน-12 โพลีเมอร์นี้เตรียมจากโมโนเมอร์ dodecyl lactum (หัวข้อ 10.8.1.7) เป็นโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงเหมือนไนลอน-6 แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าคือประมาณ 300°C ในสารละลายกรดฟอสฟอริก ปฏิกริยาที่เกิดไม่ผันกลับ จึงได้ผลผลิตสูงถึง 100% ไม่มีพวกน้ำหนักโมเลกุลต่ำปนเลย.



ก) ไนลอน-7 เตรียมได้จากโมโนเมอร์ ω -aminoenanthic acid (หัวข้อ 10.8.1.6) โดยละลายน้ำ แล้วผ่านสารละลายเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน อุณหภูมิ 250-260°C ความดัน 14-15 atm. ใช้เวลานานหลายชั่วโมง ปฏิกริยาเกิดแบบควบแน่นด้วยตัวเองเหมือนไนลอน-11



10.8.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ สมบัติของไนลอนแต่ละชนิดที่กล่าวมานั้นจะคล้าย ๆ กันคือ ทนต่อแรงกระทบสูง เหนียว ยืดหยุ่นได้ และมีความต้านทานการขีดข่วนดี ดูตารางที่ 10.1 ในด้านสมบัติเชิงกลจะขึ้นอยู่กับความสามารถเป็นผลึกมากน้อยเพียงใด โครงสร้างที่แตกต่างกันในสายโซ่อะลิฟาติก ซึ่งจะทำให้หมู่เอไมด์สร้างพันธะไฮโดรเจนได้ไม่เท่ากัน และจะมีผลต่อตึกรีของความเป็นผลึก ดูจากตารางที่ 10.1 เฉพาะไนลอน-6,6 กับไนลอน-6,10 จะเห็นว่าอุณหภูมิ T_m ของไนลอน-6,6 สูงกว่า ไนลอน-6,10 เพราะเกิดพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรงกว่า ความทนต่อแรงดึงก็สูงกว่า คือ 11,500 lb/in². กับ 8500 lb/in². แต่ไนลอน-6,6 ยืดหยุ่นน้อยกว่าไนลอน-6,10 เพราะยืดออกได้แค่ 80-100% แต่ไนลอน-6,10 ยืดออกได้ถึง 100-150% อย่างนี้ เป็นต้น เพราะฉะนั้นการนำไปใช้งาน จึงต้องเลือกให้เหมาะสม เช่นไนลอน-6 และไนลอน-6,6 ทนต่อแรงดึงสูง ก็นำไปใช้เป็นเส้นใยทำเสื้อผ้า แต่ไนลอน-6,10 หรือไนลอน-11, ไนลอน-12 ทนต่อแรงดึงต่ำแต่ยืดหยุ่นมาก ทนต่อแรงกระทบได้มาก ก็นำไปใช้งาน เป็นพวกขนแปรงสีฟัน เอ็นสำหรับไม้เบดมินตัน ไม้เทนนิส เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้โดยการรีด จะนำไปทำสายเคเบิล ท่อส่งน้ำมัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการฉีด และหล่อ ใช้เป็นพวกเกียร์ แบร็ง บูช ซึ่งต้องรับน้ำหนักและแรงเสียดทานสูง คุณสมบัติในการดูดซึมน้ำ จะเห็นว่า ไนลอน-6,6 กับไนลอน-6 ดูดซึมน้ำดี ทำเป็นถุงเท้า เสื้อกั๊กได้ดี

ในด้านการละลาย ไนลอนทุกชนิดจะละลายในตัวทำละลายที่ขบให้โปรตอน เช่น กรดอะซิติก กรดฟอร์มิก ฟีนอล แต่พวกที่มีค่าพารามิเตอร์การละลายสูง เช่น แอลกอฮอล์ ทำให้ไนลอนบวมแต่ไม่ละลาย ส่วนพวกไนโตรเบนซีน เบนซิลแอลกอฮอล์ และไกลคอลละลายไนลอนได้ที่อุณหภูมิสูง ขณะที่ตัวทำละลายอินทรีย์ สารเชื้อเพลิง น้ำมันไม่ละลายไนลอนเลย กรดแก่ เช่น กรดกำมะถัน กรดดินประสิว จะทำลายไนลอนรวดเร็วมาก แต่ถ้าเจือจางลงก็มีผลน้อยลง

ตารางที่ 10.1 เปรียบเทียบสมบัติของไนลอนชนิดต่าง ๆ

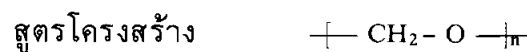
	6,6	6	6,10	11	12	6,6-6,10 (35 : 65)	6,6-6,10-6 (40 : 30 : 30)
Specific gravity	1.14	1.13	1.09	1.04	1.02	1.08	1.09
Crystalline melting point (°C)	264	215	215	185	175	195	160
Tensile strength (lb/in ²)	11 500	11 000	8500	5500	6600	5500	7500
Elongation at break (%)	80-100	100-200	100-150	280-300	200	200	300
Impact strength (ft lb/½ in notch)	1.0-1.5	1.5-3.0	1.6-2.0	1.8	1.9	2.0	—
Heat distortion temperature (264 lb/in ²) (°C)	75	60	55	55	51	—	30
Water absorption at saturation (%)	8.0	9.0	2.4	2.0	1.8	6.5	10.7

10.9) โพลีเอเธอร์ (Polyethers)

โพลีเมอร์กลุ่มนี้จะมีหมู่เอเธอร์ —C—O—C— อยู่ในสายโซ่หลัก อาจเตรียมได้จากโมโนเมอร์ 3 ชนิดที่ต่างกันคือ สารประกอบคาร์บอนิล ไซคลิกเอเธอร์ และ ฟีนอล

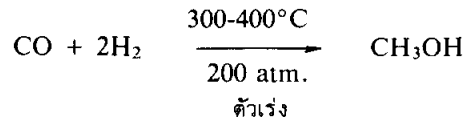
ในกรณีเตรียมจากสารประกอบคาร์บอนิลนั้นมีทั้งจากแอลดีไฮด์และคีโตน รวมทั้งอนุพันธ์ฮาโลเจนของมันด้วย โพลีเอเธอร์ที่สำคัญในทางการค้ามาก ๆ มีเพียง 2 ตัวเท่านั้นคือ โพลีอะซีตอล หรือโพลีออกซีเมทิลีน (polyacetal or polyoxymethylene) กับ โพลีไกลคอล (polyglycols)

10.9.1) โพลีอะซีตอล (Polyacetal)

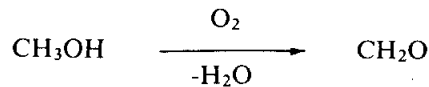


คำว่าโพลีอะซีตอลจริง ๆ แล้วน่าจะหมายความรวมถึง โพลีเอเธอร์ที่ได้จากแอลดีไฮด์ มีสูตรโครงสร้างเป็น $[-R-O-]_n$ แต่บังเอิญมีที่สำคัญและใช้ในทางการค้าอยู่เพียงตัวเดียว คือ พอร์มาลดีไฮด์ ดังนั้น R จึงเป็น $-CH_2-$ เท่านั้น ชื่อโพลีอะซีตอล ที่ใช้ทั่วไปจึงหมายถึง โพลีพอร์มาลดีไฮด์ หรืออาจเรียกอีกชื่อว่า โพลีออกซีเมธิลีน ก็ได้ บางทีก็นิยมเรียก อะซีตอล เรซิน

10.9.1.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ โมโนเมอร์พอร์มาลดีไฮด์ เตรียมได้โดยปฏิกิริยาของ CO กับ H_2 ได้ CH_3OH (ใช้สังกะสีออกไซด์เป็นตัวเร่ง)



เมธานอลที่ได้ออกซิไดส์ไปเป็นพอร์มาลดีไฮด์โดยใช้ตัวเร่งโมลิบดีนัมออกไซด์กับเหล็กที่อุณหภูมิ $350-450^\circ C$



พอร์มาลดีไฮด์เป็นก๊าซจุดเดือด $-21^\circ C$

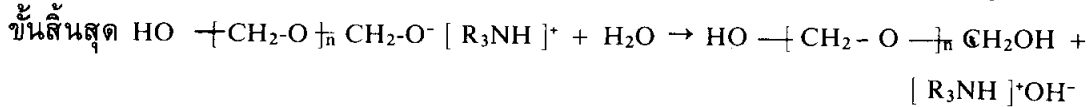
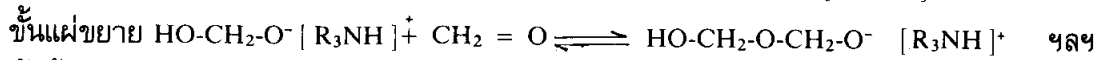
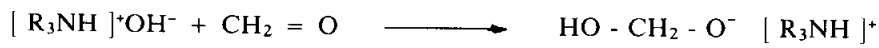
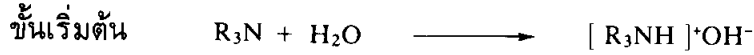
10.9.1.2) โพลีเมอไรเซชัน ในปี 1920 สตอยดิงเจอร์ได้เตรียมโพลีพอร์มาลดีไฮด์ โดยกระบวนการแบบสารละลาย โพลีเมอร์ที่ได้เปราะ และไม่ทนความร้อน ต่อมาเขาเตรียมโดยกระบวนการแบบบัลค์ ก็ยังไม่ทนความร้อน แต่เหนียวขึ้น ในปี 1940 บริษัท Du Pont ได้ทำวิจัยพบวิธีการเตรียมโพลีพอร์มาลดีไฮด์ที่เหนียว และสามารถหลอมเพื่อขึ้นรูปได้ โดยต้องพยายามกำจัดโพลีพอร์มาลดีไฮด์โมเลกุลต่ำออกไป โดยตกตะกอนกับ KOH แล้วล้างด้วยน้ำกลั่น ทำให้แห้งภายใต้สุญญากาศ ที่ $80^\circ C$ เป็นเวลาหลายชั่วโมง พอร์มาลดีไฮด์ที่ได้จะบริสุทธิ์มาก ถ้ามีสารประกอบไฮดรอกซีอยู่จะทำให้สายโซ่สั้นต้องกำจัดออกให้หมด โพลีเมอร์ที่ได้ผ่านอุณหภูมิ $150-160^\circ C$ ในบรรยากาศไนโตรเจน จะสลายตัว แล้วผ่าน cold traps สัก 4 ที่ อุณหภูมิประมาณ $-15^\circ C$. เพื่อขจัดน้ำ ไกลคอล และสารเจือปนอื่น ๆ ออกไป จะได้พอร์มาลดีไฮด์บริสุทธิ์ มีน้ำไม่เกิน 0.1%

พอร์มาลดีไฮด์ที่ได้ผ่านเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ มีตัวเร่งคือกรดเลวิสหรือเบส และมีไตรฟีนิลฟอสฟีนอยู่ด้วย มีตัวกลางเฉื่อยเช่นเฮปเทน อุณหภูมิประมาณ $-50 \rightarrow 50^\circ C$ อาจใช้ไดฟีนิลามีน เป็นตัวสเตบิไลเซอร์ ใช้น้ำหรือเมธานอลปริมาณน้อย ๆ เป็นตัวย้ายสายโซ่ โพลีเมอไรเซชันจะเกิดจนกระทั่งได้ 20% เป็นของแข็ง กรองโพลีเมอร์ออกมา

ล้างด้วยอะซิโตนแล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80° C

โพลีเมอร์ที่ได้นำไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กับ อะซิติกแอนไฮไดรด์ และมี โซเดียมอะซิเตตเป็นตัวเร่ง ที่อุณหภูมิประมาณ 160° C โพลีเมอร์ที่ได้จะคงทนความร้อน ดีขึ้น

ตัวอย่างโพลีเมอไรเซชันที่ใช้เบสเลวิส เช่น ไตรเอริลามีน (R₃N) เป็นตัวเร่ง เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยอ้อนลบ



ถ้าใช้กรดเลวิส เช่น BF₃ จะเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยอ้อนบวก

10.9.1.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีอะซิโตนที่ใช้ในอุตสาหกรรม เป็นโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีความเป็นผลึกพอสมควรคือประมาณ 75% จุดหลอมตัว 180° C ทนต่อแรงกระทบสูงถึง 450,000 psi ซึ่งมากกว่าโพลีเมอร์ที่เป็นผลึกอื่น ๆ จุดความชื้นน้อยมาก และไม่ละลายในตัวทำละลายธรรมดาที่อุณหภูมิห้อง กรรมวิธีขึ้นรูปใช้ได้ทั้งแบบหล่อและแบบอัดรีด การใช้งานส่วนใหญ่เนื่องจากมีความแข็งแรงมาก จึงใช้แทนโลหะได้โดยเฉพาะทองเหลือง เหล็กหล่อและสังกะสี ใช้ในชิ้นส่วนเครื่องบินเพราะน้ำหนักเบา

10.9.2) โพลีไกลคอล (Polyglycols)



โพลีไกลคอลสามารถเตรียมได้จากไซคลิกอีเธอร์ ซึ่งอาจจะเป็นเอธิลีนออกไซด์ และอนุพันธ์ที่สูงกว่า สูตรทั่วไปคือ $\text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{R}$ ตัวที่สำคัญที่สุดในทางการค้าคือ โพลีเอธิลีนออกไซด์

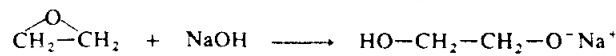
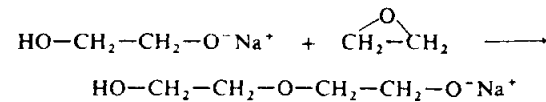
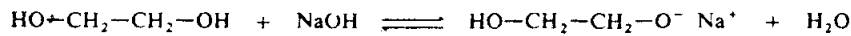
10.9.2.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์ เอธิลีนออกไซด์สามารถเตรียมได้จากเอธิลีนโดยการออกซิไดซ์ มีตัวเจือจาง เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไนโตรเจน ใช้ซิลเวอร์เป็น

ตัวเร่งที่อุณหภูมิประมาณ 250°C ความดัน 20 atm.

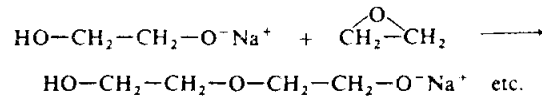


เอทิลีนออกไซด์เป็นก๊าซไม่มีสี จุดเดือด 11°C.

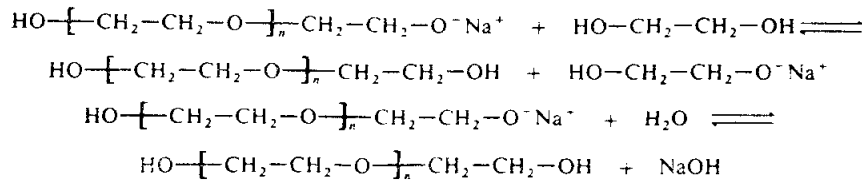
10.9.2.2) โพลีเอทิลีนออกไซด์ ปฏิกิริยาโพลีเอทิลีนออกไซด์ของเอทิลีนออกไซด์ เป็นแบบเปิดวงโดยใช้ตัวเริ่มเป็นอิออน เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ในเอทิลีนไกลคอล จะเกิดโพลีเอทิลีนออกไซด์แบบลูกโซ่อิออนลบ จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณไม่เกิน 3000 ปกติใช้อุณหภูมิประมาณ 120-150°C ความดัน 3 atm. ปฏิกิริยาเกิดดังนี้



ขั้นแผ่ขยาย



การย้ายโซ่

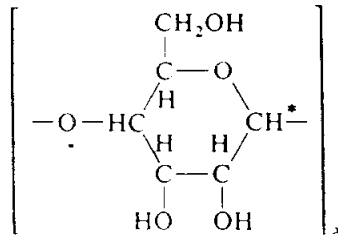


ในกรณีจะเตรียมโพลีเอทิลีนออกไซด์น้ำหนักโมเลกุลสูงประมาณ 100,000 - 5 × 10⁶ ต้องใช้ตัวเริ่มเป็นสารวิวิธพันธ์ เช่น โซเดียมออกไซด์ของแคลเซียม, แบเรียม, สตรอนเตียม กับสารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น อลูมิเนียมแอลคิล เป็นต้น

10.9.2.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเมอร์นี้มีพฤติกรรมเป็นแบบเทอร์โมพลาสติก และมีสมบัติเชิงกลเป็นแบบพวกมีผลึก โพลีเอทิลีนออกไซด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ มีจุดหลอมเหลวต่ำ มีลักษณะคล้ายขี้ผึ้ง ใช้เป็นตัวหล่อลื่น ใช้ทาแบบ และใช้เป็นตัวผสมเครื่องสำอางค์ เป็นต้น ส่วนพวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง มีความเป็นผลึกสูง จุดหลอมเหลวประมาณ 66°C ละลายน้ำได้เนื่องจากสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจน จึงนำไปใช้ประโยชน์เป็นฟิล์มที่ต้องการละลายน้ำได้ นำไปใช้บรรจุสีย้อมผ้า และผงซักฟอก โดยใส่ลงไปทั้งซองโดยไม่ต้องฉีก เป็นต้น

10.10) โพลีเมอร์จากเซลลูโลส (Cellulosic polymers)

โพลีเมอร์กลุ่มนี้หมายถึงโพลีเมอร์ที่เป็นเซลลูโลส ซึ่งได้จากธรรมชาติเช่นจากเยื่อไม้ จากใยของผ้าฝ้าย มาปรับปรุงให้มีสมบัติดีขึ้น เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งาน โครงสร้างของเซลลูโลสเป็นโพลีแซคคาไรด์ที่เกิดจากเบตา-กลูโคส ต่อกันเป็นสายโซ่ยาว



เซลลูโลสที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดพบในผ้าฝ้าย มีน้ำหนักโมเลกุลถึง 570,000 เซลลูโลสที่ได้จากเยื่อไม้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าคือประมาณ 160,000

10.10.1) เซลลูโลสไนเตรต (Cellulose nitrate)

10.10.1.1) **วิธีเตรียม** จากปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลสกับกรดไนตริก โดยหมู่ไนเตรตจะเข้าไปแทนที่หมู่ไฮดรอกซิล เวลาเตรียมใช้กรดไนตริกผสมกับกรดซัลฟูริก 25% : 55% และใช้น้ำอีก 20% ผ่านเซลลูโลสเข้าไปที่อุณหภูมิ 30-40°C ประมาณ 20-60 นาที ผลผลิตที่ได้แยกออกโดยวิธีเซนตริฟิวจ์

10.10.1.2) **สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์** เซลลูโลสไนเตรตที่แห้งเป็นของแข็งไม่มีสี ติดไฟง่ายมีอุณหภูมิ T_g ประมาณ 53°C ใช้เป็นพวกพลาสติกไซเซออร์ วัสดุเคลือบผิว เช่น แล็กเกอร์ สมบัติในการละลายส่วนใหญ่ละลายได้ในตัวทำละลายทั่ว ๆ ไป เช่น เอสเทอร์ อีเธอร์ คีโตน และแอลกอฮอล์

ถ้าใส่การบูรเป็นพลาสติกไซเซออร์ผสมลงไปจะได้ผลผลิตเรียกว่า เซลลูลอยด์ (celluloid) มีคุณสมบัติดีขึ้นไม่เปราะ เหนียว และยืดหยุ่นเล็กน้อยเมื่อสมัยก่อนเคยใช้ทำฟิล์มถ่ายรูปของเด็ก ๆ ปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้ ที่ยังใช้อยู่คือทำลูกบ๊อง ด้ามมีด มีข้อเสียคือติดไฟง่าย

10.10.2) เซลลูโลสอะซิเตต (Cellulose acetate)

10.10.2.1) **วิธีเตรียม** ใช้เซลลูโลสทำปฏิกิริยากับอะซิติก แอนไฮไดรด์ มีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่ง อุณหภูมิประมาณ 130-140°C

10.10.2.2) **สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์** เซลลูโลสอะซิเตตที่มีดีกรีของอะเซทิลเลชันต่ำประมาณ 52-54% ปกติจะใช้เป็นพลาสติกที่ขึ้นรูปโดยการฉีด แต่ต้อง

ผสมพลาสติกไซเซออร์ เช่น ไดเมธิลฟอรอลเลต หรือ ไตรฟินิลฟอสเฟต 25-35% มิฉะนั้น เซลลูโลสอะซีเตต จะสลายตัวก่อนถึงจุดอ่อนตัว แล้วจะขึ้นรูปไม่ได้ ส่วนใหญ่นำไปใช้ ในรูปแผ่นฟิล์ม เช่น ฟิล์มถ่ายรูป กระเป๋า และซองบรรจุอาหาร ในรูปของแข็งใช้ ทำด้ามแปรงสีฟัน ด้ามมีด ฯลฯ เป็นต้น

เซลลูโลสอะซีเตตที่มีดีกรีของอะเซทิลเลชันสูงขึ้น ประมาณ 54-56% มักใช้ในรูปแบบ เส้นใย แผ่นฟิล์ม และแล็กเกอร์ ฯลฯ เป็นต้น เซลลูโลสอะซีเตตไม่ติดไฟง่าย เหมือนเซลลูโลสอยด์

นอกจากนี้เซลลูโลสยังนำไปทำเซลลูโลสอีเธอร์ เซลลูโลสอะซีเตตบิวทิเรต และ เซลลูโลสไพโรฟิโอะเนต ได้อีก นำไปใช้เป็นพวงมาลัยรถยนต์บ้าง ทำปากกาบ้าง เป็นต้น

10.10.3) รีเจนเนอเรตเซลลูโลส (Regenerated cellulose) หมายถึง การนำเซลลูโลสไปทำให้เป็นอนุพันธ์ของมันเพื่อให้ละลายได้ คือจะได้เป็นเซลลูโลสแซนเธต (cellulose xanthate) จากนั้นผ่านกระบวนการต่อไปจะได้เซลลูโลสแซนเธตลดลง รีเจนเนอเรต เซลลูโลสที่เตรียมออกมาเป็นเส้นใยเรียกว่า **วิสคอสเรยอง (viscos rayon)** ปกติเส้นใยที่ได้ จากเซลลูโลสอะซีเตตก็เรียกเรยอง รีเจนเนอเรตเซลลูโลสที่เตรียมออกมาเป็นฟิล์ม เรียก **เซลโลเฟน (cellophane)**

วิธีการทำรีเจนเนอเรตเซลลูโลส คือ เอาเซลลูโลสจากฝ้ายหรือเยื่อไม้ไปแช่ใน 20% สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิห้อง 20-60 นาที จะได้อัลคาไลเซลลูโลส ซึ่งก็คือโซเดียมแอลกอฮอล์ จากนั้นฉีกเซลลูโลสให้เล็กลงแล้วทิ้งไว้ 2-3 วัน ระหว่างนี้ออกซิเจนจากอากาศจะถูกดูดกลืนเข้าไปและทำให้น้ำหนักโมเลกุลของเซลลูโลสเล็กลง (เพื่อให้สะดวกในการนำไปปั่นเป็นเส้นใย) ขั้นต่อไปนำเอาอัลคาไลเซลลูโลสไปทำปฏิกิริยา ต่อกับคาร์บอนไดซัลไฟด์ ที่ 25°-30°C เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง จะได้เซลลูโลสแซนเธต (จะมีหมู่แซนเธต 1 หมู่ต่อกลูโคส 2 หน่วย) สารตัวนี้จะละลายได้ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้สารละลายเหนียวหนืด จึงเรียกวิสคอส ปล่อยให้สารละลายนี้ไว้ 2-5 วัน ช่วงนี้จะเกิด ไฮโดรลิซิสบางส่วน ทำให้หมู่แซนเธตลดลงประมาณครึ่งหนึ่ง เปลี่ยนไปเป็นหมู่ ไฮดรอกซิลตามเดิม ผ่านสารละลายนี้เข้าไปในเครื่องปั่นเป็นเส้นใย หรือ เครื่องทำแผ่นฟิล์ม แล้วปล่อยให้สารละลาย 10-15% กรดซัลฟูริก ผสมกับ 10-20% สารละลายโซเดียม ซัลเฟต ที่อุณหภูมิ 30-40°C จะได้วิสคอสเรยอง หรือ เซลโลเฟน ตามต้องการ นำไป ใช้เป็นเส้นใยเสื้อผ้า ของใช้ ถุงใส่อาหาร ซองบุหรี หรือของเล่นต่าง ๆ ฯลฯ เป็นต้น

10.11) โพลีเอสเตอร์ (Polyester)

โพลีเอสเตอร์เป็นโพลีเมอร์กลุ่มใหญ่ที่สุดกลุ่มหนึ่ง ซึ่งมีทั้งสมบัติที่เป็นเทอร์โมพลาสติก และเทอร์โมเซต มีหน่วยโครงสร้าง $-\text{CO}-\text{O}-$ บรรจุอยู่ในสายโซ่หลัก (main chain) พวกโพลีไวนิลอะซีเตต โพลีเมธิลเมธาไครเลต ก็มีหมู่เอสเตอร์เหมือนกัน แต่ไม่ได้อยู่ในสายโซ่หลัก ไปอยู่ในสายโซ่ข้างเคียง คือเกาะเป็นกิ่งสาขาอยู่ จึงไม่จัดเป็นโพลีเอสเตอร์ โพลีเอสเตอร์อาจแบ่งเป็นกลุ่มย่อย ๆ ได้ 4 กลุ่มคือ

ก. โพลีเอสเตอร์สายโซ่ตรงไม่อิ่มตัว (linear unsaturated polyesters)

ข. โพลีเอสเตอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัว (linear saturated polyesters)

ค. แอลคิเดเรซิน (alkyd resins)

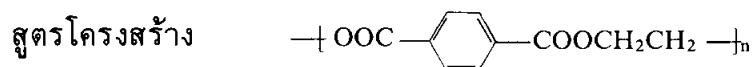
ง. โพลีคาร์บอเนต (polycarbonates)

ข้อ ก. กับ ข้อ ค. จัดเป็นโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต ซึ่งจะกล่าวถึงในบทที่ 11 ส่วนข้อ ข. กับ ข้อ ง. จัดเป็นโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก จะกล่าวถึงในหัวข้อต่อไป

เนื่องจากโพลีเอสเตอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัวมีผลผลิต 2 ประเภทคือ ประเภทน้ำหนักโมเลกุลต่ำ พวกนี้มีน้ำหนักโมเลกุลไม่ถึง 10,000 ส่วนใหญ่ใช้ทำพลาสติกไซเซออร์ เตรียมโดยปฏิกิริยาควนแน่นของไดออล กับกรดไดคาร์บอกซิลิก และใช้โมโนไฮดริค แอลกอฮอล์หรือกรดโมโนคาร์บอกซิลิก เป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิประมาณ 200-250°C ในบรรยากาศเฉื่อย โพลีเอสเตอร์ที่ได้นำไปใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์ กับ PVC และอื่น ๆ คุณสมบัติ ระเหยยาก ทนต่อตัวทำละลาย

โพลีเอสเตอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัวประเภทที่ 2 เป็นพวกน้ำหนักโมเลกุลสูง มีที่สำคัญมาก คือ โพลีเอธิลีนเทเรฟธอลเลต

10.11.1) โพลีเอธิลีนเทเรฟธอลเลต (Polyethylene terephthalate)

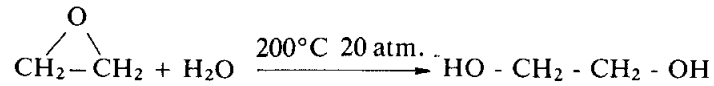


โพลีเอสเตอร์สายโซ่ตรงอิ่มตัวนั้นได้มีการศึกษามาตั้งแต่ปี 1929 แต่ไม่ได้ผลเป็นที่น่าพอใจ เนื่องจากจุดหลอมเหลวต่ำ ละลายง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดไฮโดรลิซิสง่าย จนกระทั่งปี 1941 วินฟิลด์และดิกสัน (Whinfield & Dickson) แห่งบริษัท The Calico Printers Association Ltd. ของประเทศอังกฤษ ใช้สารประกอบอะโรเมติก แทนสารประกอบอะลิฟาติก ได้โพลีเอธิลีนเทเรฟธอลเลต ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเส้นใย และฟิล์ม

ที่ดี ต่อมาปี 1953 จึงได้ผลิตในทางการค้า

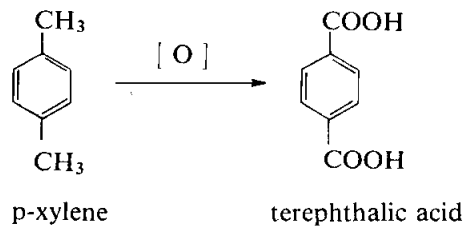
10.11.1.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์

ก) เอธิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เตรียมได้โดยปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอธิลีนออกไซด์

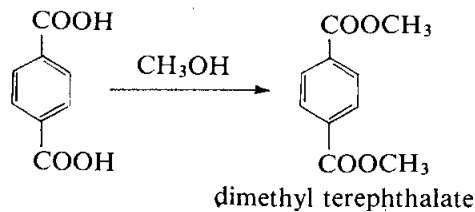


เอธิลีนไกลคอล เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197°C

ข) ไดเมทิลเทเรฟทอลเลต (dimethyl terephthalate) เตรียมได้จากพารา-ไซลีน ออกซิไดซ์ด้วย กรดไนตริกภายใต้ความดัน ที่อุณหภูมิ $150-250^\circ\text{C}$ หรืออาจจะออกซิไดซ์ด้วยอากาศที่ความดัน 14 atm. อุณหภูมิประมาณ 200°C มีโลหะไบร์ไมด์เป็นตัวเร่งได้กรดเทเรฟทอลลิก

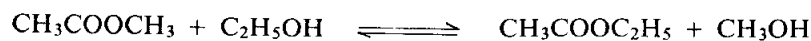


นำกรดเทเรฟทอลลิกไปทำปฏิกิริยากับเมทานอลจะได้ ไดเมทิลเทเรฟทอลเลต

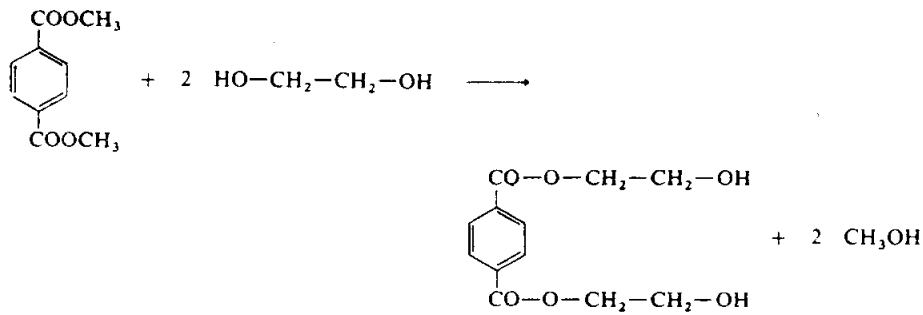


ไดเมทิลเทเรฟทอลเลตเป็นของแข็งสีขาว มีจุดเดือด 142°C

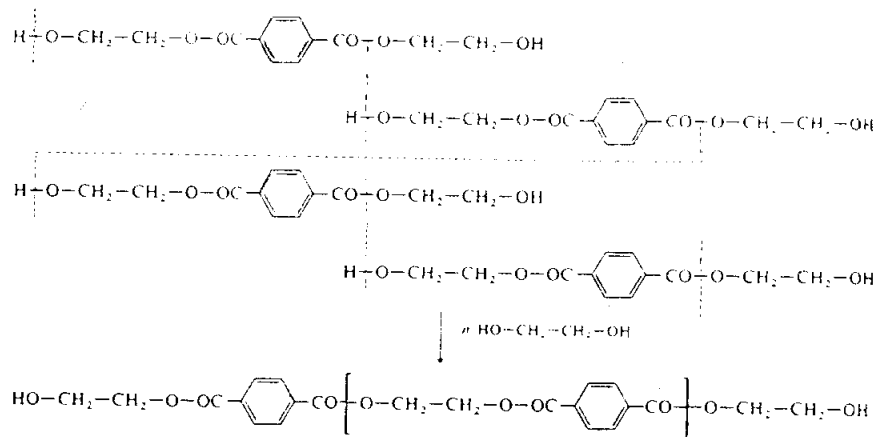
10.11.1.2) โพลีเอสเตอร์ การเตรียมโพลีเอธิลีนเทเรฟทอลเลต อาศัยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ิซิส โดยพิจารณาปฏิกิริยาอย่างง่าย ๆ ดังนี้



ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเอธิลีนเทเรฟธอลเลตอาจแยกเป็น 2 ขั้นตอนดังนี้คือ ขั้นแรก ไดเมทิลเทเรฟธอลเลต ผสมกับเอธิลีนไกลคอลที่มากเกินไป ให้ความร้อน 150-210°C มีโลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ จะได้ bis (2-hydroxyethyl) terephthalate.



เมธานอลที่ได้ถูกแยกออกไปโดยการกลั่นอย่างต่อเนื่อง ขั้นต่อไปเพิ่มความร้อนให้แก่ผลิตภัณฑ์ได้ประมาณ 270-285°C และลดความดันลงให้ได้ประมาณ 1 mm.Hg. โดยกระทำอย่างต่อเนื่องจะเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ โดยที่ bis(2-hydroxyethyl) terephthalate จะเป็นทั้งเอสเทอร์และแอลกอฮอล์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโพลีเอสเทอร์ ส่วนเอธิลีนไกลคอลจะถูกขจัดออกไปจากระบบอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งได้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 20,000 จากนั้นผ่านโพลีเมอร์หลอมเหลวนี้อัดรีดออกไปแล้วตัดให้เล็ก หรืออาจผ่านเข้าไปในขบวนการปั่นเป็นเส้นใย หรือรีดออกมาเป็นแผ่นฟิล์ม แล้วแต่ว่าจะนำไปใช้งานอะไร ปฏิกิริยาการเกิดโพลีเอธิลีนเทเรฟธอลเลต มีลักษณะดังนี้คือ



10.11.1.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเอธิลีนเทรฟธอลเลต เป็นสารที่มีลักษณะแข็งเกร็ง ไม่มีสี มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงมีระเบียบ จึงมีความเป็นผลึกสูง แต่ในการผลิตเป็นเส้นใย จะผ่านโพลีเมอร์หลอมเหลว เข้าไปในเครื่องปั่นที่อุณหภูมิปกติ ทำให้เส้นใยที่ได้ออกมาเย็นตัวเร็ว จึงมีความเป็นอสัณฐานมากและทำให้อ่อนลง เพื่อใช้เป็นเส้นใยได้ ส่วนการใช้งานในด้านแผ่นฟิล์ม นิยมใช้กรรมวิธีแบบฉีด อาจใช้ทั้งอสัณฐานและผลึก กรณีที่โพลีเมอร์นี้มีลักษณะอสัณฐานสมบูรณ์จะมีลักษณะใสและทนต่อแรงกระแทกได้ดี แต่ถ้าตีกรึกความเป็นผลึกสูงขึ้นจะทำให้แข็งแรงมากขึ้น ด้านทานการเกิดครีฟได้ดีขึ้น

อุณหภูมิ T_m ของโพลีเมอร์ตัวนี้สูงถึง 265°C และเป็นโพลีเมอร์ชนิดมีขั้วแต่ก็เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดีที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากการจัดตัวของสภาพขั้วจะอยู่กับที่ เมื่ออุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิ T_g คือมี T_g ประมาณ 80°C เกี่ยวกับสมบัติการละลาย ถ้ามีความเป็นผลึกมากจะละลายเฉพาะในตัวทำละลายที่ให้โปรตอนต่ออุณหภูมิห้อง เช่น กรดอะซิติกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีนหรือฟลูออรีน ฟีนอล และกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำขึ้นจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น อะโรเมติกอีโตน ไคบิวทิลฟธอลเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐาน จะละลายได้ในคลอโรฟอร์ม ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 0°C โพลีเอธิลีนเทรฟธอลเลต มีความต้านทานน้ำและกรดอินทรีย์เจือจางได้ดี แต่จะย่อยสลายได้ด้วยกรดดินประสิว และกรดกำมะถันเข้มข้น นอกจากนี้ยังว่องไวกับตัวอื่นด้วย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความต้านทานแสงของโพลีเมอร์ตัวนี้อยู่ในเกณฑ์ดี การนำไปใช้งานในรูปเส้นใยมีข้อเสียที่มันดูดซึมความชื้นได้ต่ำ เนื่องจากสายโซ่โพลีเมอร์มีความแข็งตึง (stiffness) มีความต้านทานการแปรรูปสูง และพันธะระหว่างสายโซ่ไม่ดูดความชื้นเลย แต่มันเป็นผลดีที่ทำให้ผ้าไม่ค่อยมีรอยยับ เมื่อซักแล้วยังมีกลิ่นอยู่เวลาใช้จริง ๆ มักผสมกับฝ้ายจากธรรมชาติ เพื่อผสมผสานข้อดีเข้าด้วยกัน คือลดความแข็งกระด้างลง ฝ้ายจากธรรมชาติไม่ค่อยทรงกลีบก็จะมีกลิ่นอยู่ตัวดีขึ้นไม่ยับง่าย การนำไปใช้งานในรูปแผ่นฟิล์ม โพลีเอธิลีนเทรฟธอลเลตมีความทนต่อแรงดึงถึง 25,000 psi สูงกว่าพวกเซลโลเฟน หรือเซลลูโลสอะซีเตต ประมาณ 2-3 เท่า และมีความทนต่อแรงกระแทกสูงกว่าฟิล์มพลาสติกทั่ว ๆ ไปถึง 3-4 เท่า ความเหนียวของมันมีมากจึงเป็นประโยชน์ในการใช้งานมากทีเดียว นิยมใช้ทำเทปบันทึกเสียง

10.11.2) โพลีคาร์บอเนต (Polycarbonates)

โดยที่ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโพลีไฮดรอกซีกับกรดโพลีเบสิก จะเกิดการ

ควบแน่นได้โพลีเอสเทอร์ (-COO)- แต่ในปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโพลีไฮดรอกซีกับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอนิก(carbonic acid) จะได้โพลีคาร์บอเนต ซึ่งมีหมู่คาร์บอเนต (-O.CO.O)- จึงอาจจัดไว้กลุ่มเดียวกับโพลีเอสเทอร์ได้

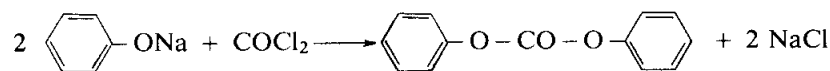
โพลีคาร์บอเนตเตรียมได้ครั้งแรกโดย Einhorn ในปี 1898 โดยปฏิกิริยาของฟอสจีน(phosgene) ไฮโดรควิโนน และเรซอร์ซินอล(resorcinol) ได้ไฮโดรควิโนน โพลีคาร์บอเนตไม่หลอมไม่ละลาย มีความเป็นผลึก และได้เรซอร์ซินอลโพลีเมอร์เป็นอสัณฐาน มีจุดหลอมเหลว 200°C ปี 1930 แคโรเธอร์กับแนตตา เตรียมอะลิฟาติกโพลีคาร์บอเนต โดยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ ได้โพลีเมอร์มีจุดหลอมเหลวต่ำ ถูกไฮโดรไลซ์ง่าย ต่อมาปี 1956 บริษัท Farbenfabriken Bayer ได้ลองใช้สารประกอบอะโรเมติก เพื่อทำให้ได้แบบโพลีเอธิลีน เทเรฟธาลเลต โดยใช้ bis-phenol A ทำปฏิกิริยากับอนุพันธ์ของกรดคาร์บอนิกได้โพลีเมอร์ที่มีจุดหลอมเหลวสูง ทนความร้อน และไม่ถูกไฮโดรไลซ์ง่าย ปี 1959 จึงได้เริ่มผลิตทางการค้าในเยอรมันและอเมริกา

10.11.2.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์

ก) ฟอสจีน เตรียมได้จากปฏิกิริยาของคลอรีน กับคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 200°C มีผงถ่านเป็นตัวเร่ง ได้ฟอสจีนเป็นก๊าซ มีจุดเดือด 8°C กลิ่นเหม็นและเป็นพิษ

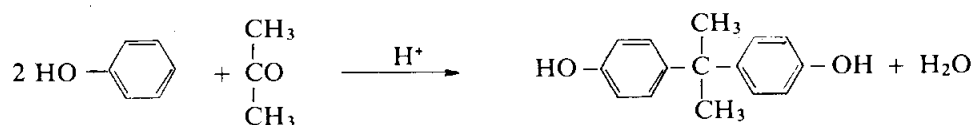


ข) ไดฟีนิลคาร์บอเนต เตรียมได้จากการผ่านฟอสจีนเข้าไปในสารละลายของฟีนอลในโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีตัวทำละลายเฉื่อยคือเมทิลีนคลอไรด์



ไดฟีนิลคาร์บอเนตถูกแยกออกโดยการแยกชั้นของสารอินทรีย์ และทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกลั่น ไดฟีนิลคาร์บอเนตเป็นของแข็งสีขาว

ค) 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)propane มีชื่อทางการค้าว่า bisphenol A เตรียมได้จากฟีนอล 2 โมล กับอะซีโตน 1 โมล



bisphenol A มีจุดหลอมเหลวประมาณ 154-157°C

10.11.2.2) โพลีเมอไรเซชัน การเตรียมโพลีคาร์บอเนตโซ่ตรง สามารถทำได้ 4 วิธี คือ

ก) การแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ของสารประกอบไดไฮดรอกซี กับไดเอสเทอร์ของกรดคาร์บอนิก

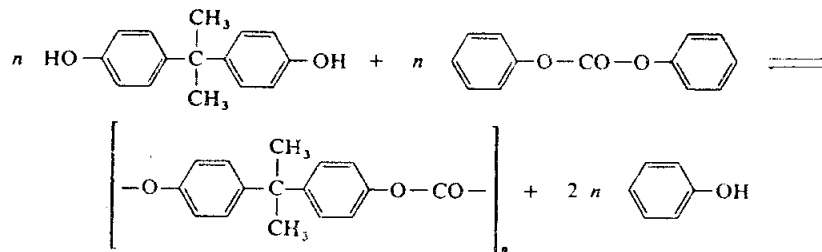
ข) การแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ของ bis-alkyl หรือ bis-aryl carbonates ของสารประกอบไดไฮดรอกซีกับตัวมันเองหรือสารประกอบไดไฮดรอกซีอื่น ๆ

ค) ปฏิกิริยาของสารประกอบไดไฮดรอกซีกับฟอสจีนในเบส

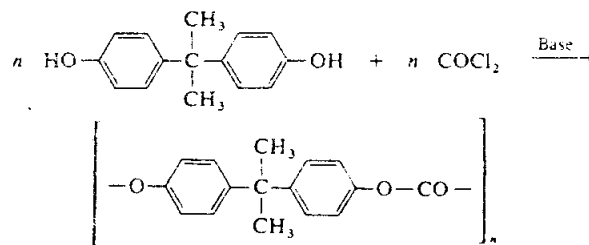
ง) ปฏิกิริยาของ bis-chlorocarbonic acid ester ของสารประกอบไดไฮดรอกซีกับสารประกอบไดไฮดรอกซีในเบส

ที่นิยมใช้กันมากคือแบบ ก) กับแบบ ค)

แบบ ก) การแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ วิธีนี้ทำที่อุณหภูมิประมาณ 180-220°C ความดัน 20-30 mm.Hg. ฟีนอลจะถูกขจัดออกไปเรื่อย ๆ จนถึง 80-90% เพิ่มอุณหภูมิถึง 290-300°C ลดความดันลงถึง 1 mm.Hg. หรือต่ำกว่า จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_n) ประมาณ 30,000 ถ้าเครื่องมือแยกฟีนอลได้ดีจะได้สูงถึง 50,000



แบบ ค) เตรียมได้จากปฏิกิริยา Schotten-Baumann โดยฟอสจีนทำปฏิกิริยากับ bisphenol A ในเบสโดยตรง



10.11.2.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเมอร์ตัวนี้มีสมบัติที่แข็งแรงมาก โปร่งแสง เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีมาก ความแข็งแรงคงที่จนอุณหภูมิถึง 140°C ความเหนียวก็คงที่ถึงอุณหภูมิ 140°C เช่นกัน อุณหภูมิ T_g ประมาณ 145°C อุณหภูมิ T_m ประมาณ 230°C กรณีที่ใช้สารตั้งต้นบริสุทธิ์มาก จะได้โพลีเมอร์ใสเหมือนน้ำ แต่ถ้าสารตั้งต้นบริสุทธิ์น้อยลง จะได้โพลีเมอร์สีออกเหลือง ๆ ทนต่อแรงดึงประมาณ $8000-10500 \text{ lb/in}^2$ โพลีเมอร์ตัวนี้ไม่ค่อยละลายในตัวทำละลายทั่วไป แม้จะมีค่าพารามิเตอร์การละลายใกล้เคียงกันก็ตาม ก็จะไม่ละลายได้เฉพาะอสังฐานเท่านั้น จึงสามารถแยกส่วนที่เป็นผลึกออกมาได้ ง่าย ๆ ใด ๆ มีตัวทำละลายที่ละลายได้อยู่บ้าง เช่น คลอโรฟอร์ม, cis-1,2-dichloroethylene, methylene chloride, 1,1,2-trichloroethane, และ 1,1,1,2-dichloroethylene พวกอะซิโตน เบนซีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ จะทำให้โพลีเมอร์นี้พองตัวได้ แต่ไม่ละลาย

เกี่ยวกับการใช้งานเนื่องจากโพลีเมอร์นี้มีราคาแพง จึงใช้เฉพาะงานที่สำคัญและจำเป็นต้องใช้สมบัติที่เหมาะสม เช่น ใช้แทนโพลีเมธิลเมทาไครเลตเมื่อต้องใช้อุณหภูมิสูง ๆ ทำเครื่องรับโทรศัพท์ ชิ้นส่วนของเครื่องจักร เครื่องป้องกันภัย ขวดนมเด็ก ฟิล์มกราฟิกอาร์ท ทำกระจกหน้าหมวกนักบินอวกาศ ปัจจุบันนำไปผสมกับโพลีบิวทิลีนเทรฟธอลเลต ทำเป็นกันชนรถยนต์ ที่รับแรงกระแทกได้สูงขนาดความเร็วไม่เกิน 5 ไมล์ต่อชั่วโมง ซึ่งได้รับรางวัลผลิตภัณฑ์เทอร์โมพลาสติกดีเด่นเมื่อไม่นานมานี้

สรุปบทที่ 10

1. โพลีเอทิลีนที่สำคัญ ๆ มี โพลีเอทิลีนชนิดความหนาแน่นต่ำ, ชนิดความหนาแน่นสูง ชนิดความหนาแน่นปานกลาง โพลีโพรพิลีน โพลีไอโซบิวทีน โพลีบิวทีน-1 โพลี 4-เมทิลเพนทีน-1 และไอโอโนเมอร์ ปริมาณการใช้งานโพลีเอทิลีนกับโพลีโพรพิลีนจะสูงกว่าตัวอื่น ๆ ใช้ทำเชือกพลาสติก ถุงพลาสติก ภาชนะพลาสติก ฉนวนหุ้มสายไฟ เป็นต้น

2. โพลีสไตรีน เป็นโพลีเมอร์ที่แข็งเปราะ ใช้ทำภาชนะพลาสติกทั่ว ๆ ไป แต่ไม่ค่อยทนเพราะแตกง่าย ในรูปโคโพลีเมอร์มีประโยชน์มากเช่น SAN ไม่ค่อยเปราะ ใช้ทำแก้วน้ำ เขยือกน้ำ ของใช้ในบ้าน หรือโคโพลีเมอร์อีกตัวคือ ABS ใช้ชุบเคลือบผิวโลหะได้ ทำปุ่มหมุนวิทยุโทรทัศน์ เป็นต้น อีกตัวคือ SBR เป็นยางสังเคราะห์

3. โพลีไวนิลคลอไรด์ ต้องเติมพลาสติกไซเซอร์จึงจะมีสมบัติดีขึ้น ใช้ทำท่อน้ำ ถังน้ำ ถูมือ กระเป๋าถือ เป็นต้น

4. โพลีไวนิลอะซีเตต ใช้ในรูปกาวลาเท็กซ์มากที่สุด นอกจากนี้ก็ใช้ทำสีน้ำ ใช้เตรียมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

5. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ในรูปละลายน้ำใช้ทำฟิล์มที่ต้องการละลายน้ำได้ ในรูปไม่ละลายน้ำใช้ทำเส้นใยผ้า

6. โพลีไวนิลอะซีตอล เตรียมได้โดยตรงจากโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ส่วนใหญ่เตรียมโพลีไวนิลบิวทิลอล ใช้ทำกระจกนิรภัย

7. พวกอะไครลิกโพลีเมอร์ที่สำคัญก็มี โพลีเมทิลเมทาไครเลต มีความใสมาก ใช้แทนกระจก เช่น ทำไฟหน้า ไฟท้าย ในรถ เรือ แต่ใช้กับอุณหภูมิปกติ โพลีอะไครโลไนไตรล์ ใช้ทำเส้นใยทอผ้า แต่ต้องผสมไวนิลอะซีเตตเล็กน้อย

8. ฟลูออโรโพลีเมอร์ ที่สำคัญก็มีโพลีเตตระฟลูออโรเอทิลีน (PTFE) ทนความร้อนสูง ราคาแพง ใช้ทำพวกอุปกรณ์ในเครื่องจักร เช่น ปะเก็น แหวนลูกสูบ ทำท่อสารเคมี เราอาจรู้จักในชื่อเทฟลอน นอกจากนี้ก็มี PCTFE และโพลีไวนิลฟลูออไรด์ ทนความร้อนสูงเช่นกัน ใช้ในงานคล้าย ๆ กัน

9. โพลีเอไมด์ ที่สำคัญก็คือ ไนลอน-6,6 ไนลอน-6,10 ไนลอน-6 ไนลอน-11 ไนลอน-12 และไนลอน-7 การใช้งานก็เหมาะสมกันไปคนละอย่าง เช่น ไนลอน-6 กับ

ไนลอน-6,6 ดูดน้ำดีจึงใช้ทำถุงเท้า เสื้อกั๊ก เสื้อกีฬา พวกไนลอน-6,10 ไนลอน-11, ไนลอน-12 ยืดหยุ่นดี ไม่ค่อยดูดน้ำ จึงนำไปทำขนแปรงสีฟัน เอ็นตาข่ายไม้แบดมินตัน เป็นต้น

10. โพลีเอเธอร์ ที่สำคัญคือ โพลีอะซีตอลหรือโพลีฟอร์มมาลดีไฮด์ หรืออะซีตอลเรซิน แข็งแรงมากใช้แทนโลหะเช่น ทองเหลือง, สังกะสี และเหล็กหล่อได้ อีกตัวคือ โพลีไกลคอล มีทั้งน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ใช้ทำตัวหล่อลื่น น้ำหนักโมเลกุลสูง ทำฟิล์มชนิดละลายน้ำได้

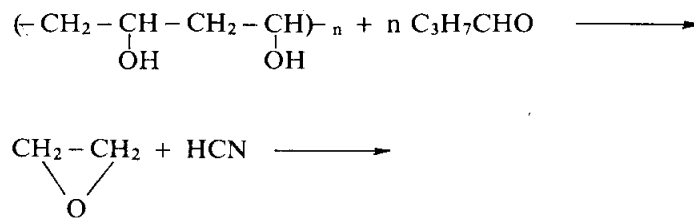
11. โพลีเมอร์จากเซลลูโลส มีที่สำคัญคือรีเจนเนอเรตเซลลูโลส ซึ่งมีทั้งในรูปฟิล์มคือเซลโลเฟน และในรูปเส้นใยคือวิสคอสเรยอง นอกจากนี้ก็มีเซลลูโลสไนเตรต เซลลูโลสอะซีเตต เซลลูโลสเอเธอร์ เซลลูโลสอะซีเตตมิวทิเรต และเซลลูโลสไพโรไฟโอเนต ซึ่งมีสมบัติและการใช้งานต่างกันไป

12. โพลีเอสเตอร์ ชนิดที่เป็นสายโซ่ตรงอิมิตัว เป็นเทอร์โมพลาสติก มีที่สำคัญมากตัวเดียวคือ โพลีเอทิลีนเทเรฟธอแลต ใช้ทำเทปบันทึกเสียง ทำเส้นใยผ้า ได้เสื้อผ้าที่ทรงกลีบดีไม่ค่อยยับ แต่ต้องผสมฝ้ายจากธรรมชาติด้วยเพราะมันกระด้างเกินไป

13. โพลีคาร์บอเนต จัดอยู่ในกลุ่มโพลีเอสเตอร์ด้วยและเป็นเทอร์โมพลาสติก มีสมบัติแข็งและใส ทนความร้อนสูง จึงใช้แทนแก้ว แทนโพลีเมทิลเมทาไครเลต ในกรณีที่จะใช้งานที่อุณหภูมิสูง ทนต่อแรงกระแทกดีมาก แต่ราคาแพง

แบบฝึกหัดบทที่ 10

1. การเตรียมโพลีเอธิลีนโดยกระบวนการซีเกลอร์ กับกระบวนการฟิลลิปส์ ต่างกันอย่างไรบ้าง ผลผลิตที่ได้จากวิธีดังกล่าวเหมือนกันหรือต่างกันอย่างไร?
2. จงอธิบายสมบัติของโพลีเอธิลีนที่มีความหนาแน่นต่าง ๆ กัน นำไปใช้ประโยชน์แตกต่างกันอย่างไร ?
3. การเตรียมโพลีโพรพิลีนโดยใช้ตัวเริ่มฟรีแรดดิคัล จะได้ผลผลิตเป็นอย่างไร อธิบาย ?
4. จงเขียนสูตรโครงสร้างของ โพลีบิวทีน-1, โพลี 4-เมทิล เพนทีน-1
5. จงเขียนปฏิกิริยาของโพลีสไตรีน เมื่อถูกแสง
6. จงเขียนผลผลิตที่ได้ของปฏิกิริยาต่อไปนี้



7. วิธีเตรียมไนลอน-6 กับ ไนลอน-7 เหมือนกันหรือต่างกันอย่างไรบ้าง อธิบาย ?
8. โพลีเอสเตอร์แบ่งเป็นกลุ่มย่อย ๆ ได้กี่ชนิด จงแสดงวิธีการเตรียมโพลีเอสเตอร์มาให้ดูสัก 2 ชนิด ?