

บทที่ 11

โพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต

(Thermosetting Polymers)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. บอกชื่อโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตที่สำคัญ ๆ ในทางการค้าได้
2. แสดงปฏิกิริยาและอธิบายกระบวนการเตรียมโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตที่สำคัญบางตัวได้
3. สรุปโครงสร้างและสมบัติของโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตที่สำคัญ ๆ รวมทั้งการนำไปใช้ประโยชน์ได้

ในบทที่ 10 ได้กล่าวถึงโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติกที่สำคัญ ๆ ในการค้ามาแล้ว ในบทนี้จะกล่าวถึงโพลีเมอร์ที่สำคัญอีกกลุ่มหนึ่งคือกลุ่มเทอร์โมเซต ซึ่งมีความสำคัญไม่น้อยกว่าเทอร์โมพลาสติก ในขณะที่เทอร์โมพลาสติกสามารถทำให้อ่อนดิบได้ ทำให้เหลาได้ ถ้าให้ความร้อนหรือความตันเข้าไป และเปลี่ยนกลับไปกลับมาได้ แต่โพลีเมอร์กลุ่มเทอร์โมเซตสามารถหลอม หรือละลายได้เพียงครั้งเดียว จากนั้นจะเกิดโครงสร้างร่างตาข่าย 3 มิติ ผ่านพันธะโคเวเลนซ์ที่แข็งแรง และไม่สามารถหลอมหรือละลายได้อีก เป็นการเปลี่ยนแปลงที่ไม่ผันกลับ เทอร์โมเซตที่สำคัญในทางการค้ามีดังต่อไปนี้

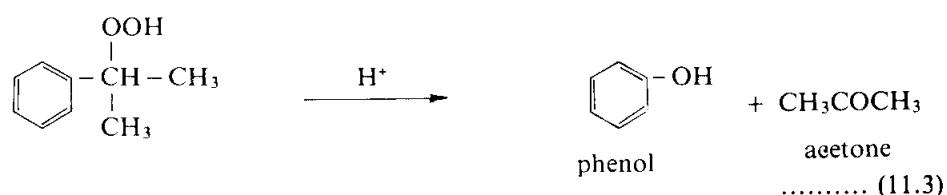
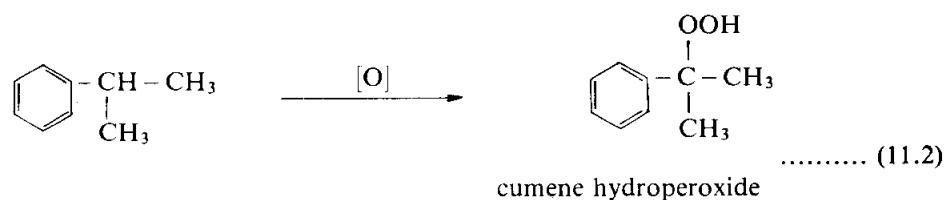
11.1) พีโนลิกเรซิน (Phenolic resins)

พีโนลิกเรซินจัดเป็นโพลีเมอร์สังเคราะห์ที่ผลิตขึ้นในทางการค้าชนิดแรก (ไม่นับเซลลูโลสไนเตอร์) ผลิตภัณฑ์ชิ้นแรกได้จากปฏิกิริยาระหว่างพีโนลกับฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งพบโดยแบกเคลลเอนด์ ในปี 1907 ในปัจจุบันวัสดุชนิดนี้ใช้มากในรูปทรงและขีรูปเป็นพาก อุปกรณ์ทางไฟฟ้าโดยวิธีอัด เช่น ด้ามจับของใช้ต่าง ๆ ภายในบ้าน และใช้ในรูปแผ่นพิล์ม กาว วัสดุเคลือบผิว กีด้วย

11.1.1) วิธีเตรียมโนโนเมอร์ โนโนเมอร์ที่ใช้คือพีโนลกับฟอร์มาลดีไฮด์

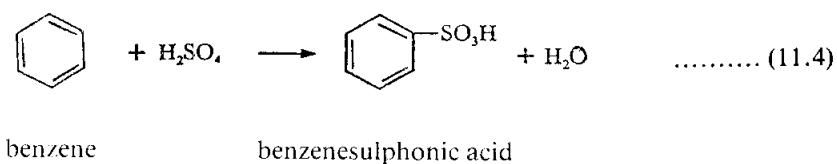
ก) พีโนล สมัยก่อนเคยเตรียมพีโนลได้โดยการกลั่นจากน้ำมันถ่านหิน แต่เนื่องจากพีโนลในธรรมชาติมีเมถิง 10% ของความต้องการที่จะใช้งานในปัจจุบัน จึงจำเป็นต้องสังเคราะห์พีโนลขึ้นมาจากเบนซีนที่ได้จากปีโตรเลียม วิธีการสังเคราะห์มีหลายวิธีด้วยกัน เช่น

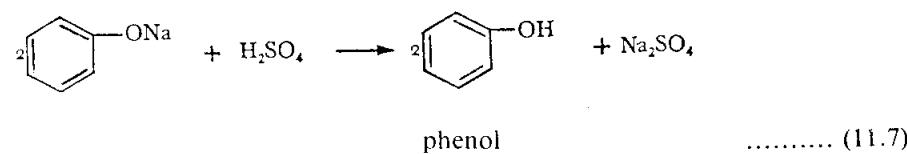
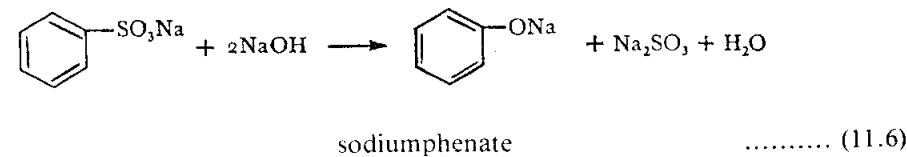
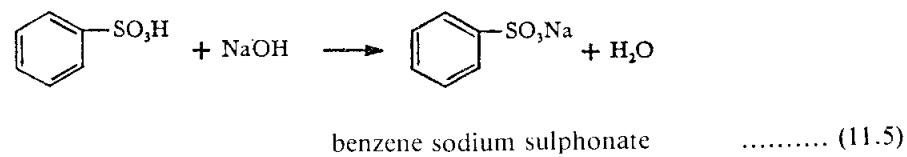
วิธีแรกคือกระบวนการคิวเม็น (cumene process) เริ่มต้นจากเบนซีนถูกแอลกิลเลขด้วยโพร์พิลน์ไดอโซโพร์พิลเบนซีน (คิวเม็น) นิยมทำในสภาวะไอ มีกรดฟอฟอริกบัน kieselguhr เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาความร้อน ฉีดน้ำเข้าไปเล็กน้อยเพื่อรักษาเอกตัวตัวของตัวเร่ง จากนั้นผ่านต่อไปยังคอลัมน์สำหรับกลั่น ได้คิวเม็นออกมา (สมการ 11.1) หลังจากนั้นออกซิไดซ์คิวเม็นด้วยอากาศในสภาวะด่าง อุณหภูมิประมาณ 130°C ได้คิวเม็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (สมการ 11.2) และคิวเม็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ถูกสลายตัวด้วยกรดชัลฟูริกเจือจางได้พีโนลและอะซีโตน (สมการ 11.3) แยกพีโนลออกมายโดยการกลั่นความดันต่ำ พีโนลเป็นผลลัพธ์ได้ด้วย



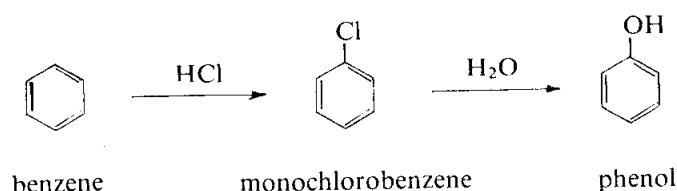
ในสมการ (11.2) คิวเม็นทูกออกซิไดซ์ด้วยกลไกฟรีเอดดิคอล กระบวนการนี้ใน
แบ่งการลงทุนขึ้นอยู่กับราคาของอะซีโนลที่เป็นผลิตผลร่วมว่าราคาดีหรือไม่ บังจุบันกระบวนการ
การนี้นิยมใช้มาก เพราะได้วัตถุดิบจากปิโตรเลียม

วิธีที่สอง คือ กระบวนการชัลฟอนชัน (sulphonation process) เริ่มต้นจากเบนซิน
ในสถานะไอผ่านเข้าไปยังกรดชัลฟูริก ที่อุณหภูมิ 100-200°C ได้กรดเบนซีนชัลฟอนิก
แล้วทำให้เป็นกลางด้วยโซดาแอกซ์ ได้เบนซีนโซเดียมชัลฟอนด์ หลังจากนี้เพิ่มโซดาแอกซ์
ให้มากเกินพอทำให้ร้อนถึง 300-400°C จะได้โซเดียมฟีเนต ทำปฏิกิริยากับกรดชัลฟูริก
จะได้ฟีนอลออกนาเยกได้โดยการกลั่น ปฏิกิริยาเขียนได้ดังนี้

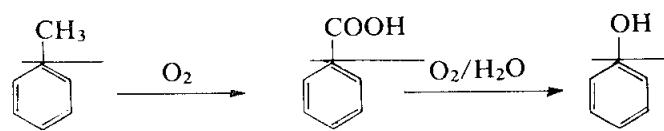




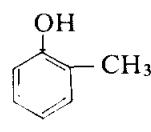
วิธีที่สามเป็นกระบวนการ Raschig ซึ่งใช้ในทางการค้ามากเมื่อก่อนกัน โดยเริ่มจากเบนซินในสถานะไอกำปฏิกิริยากับกรดเกลือมีตัวเร่ง เช่น อัลูมิเนียมไฮดรอกไซด์กับเกลือเชิงช้อนของทองแดงได้โมโนคลอโรเบนซิน และไฮโดรไอล์ฟ์ด้วยน้ำโดยมีตัวเร่งและอุณหภูมิประมาณ 450°C จะได้ฟีนอล ตั้งปฏิกิริยาข้างล่างนี้



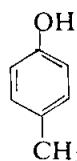
วิธีที่สี่ คือ the Dow process โดยเริ่มต้นจากโทลูอินถูกออกซิไดซ์ด้วยอากาศมีตัวเร่งจะได้กรดเบนโซอิก ผ่านต่อเข้าไปในเตาปฏิกิริณ์อุณหภูมิ $110-150^{\circ}\text{C}$ ความดันประมาณ 3 atm. มีโคงอลต์อะซีเตต-แมงกานีสอะซีเตตเป็นตัวเร่ง จะได้ฟีนอลดังปฏิกิริยา



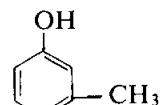
วิธีเตรียมฟินอลตัวอื่น ๆ มักกล่าวจากก้านหิน ในอุตสาหกรรมการผลิตฟินอลิกเรชิน ส่วนใหญ่จะใช้ฟินอล ตัวอื่น ๆ มีใช้บ้างก็ไม่มากนัก เช่น cresol, xylenol และ resorcinol



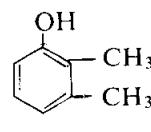
o-cresol



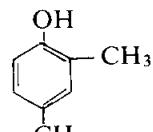
p-cresol



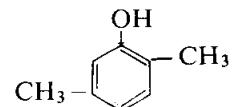
m-cresol



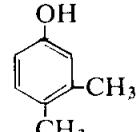
2,3 - xylenol



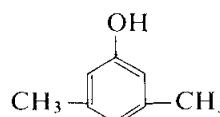
2,4 - xylenol



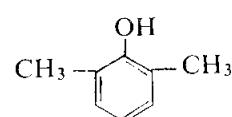
2,5 - xylenol



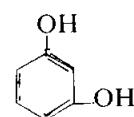
3,4 - xylenol



3,5 - xylenol



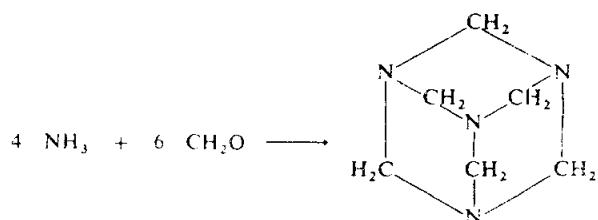
2,6 - xylenol



resorcinol

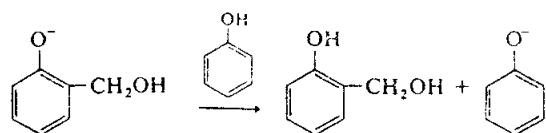
ข) พอร์มาลดีไฮด์ ดูในหัวข้อ 10.9.1.1

ก) เอกซามิธิลีนเตตระมีน หรืออาจเรียกว่า เอกซามีน หรือ HMT ใช้เป็นตัวเชื่อมโยงที่สำคัญสำหรับโนโวแลกเรซิน ในกรณีที่ขึ้นรูปในลักษณะที่เป็นผงด้วยแรงอัด เตรียมได้จากแอมโมเนียกับพอร์มาลดีไฮด์ ดังปฏิกิริยา

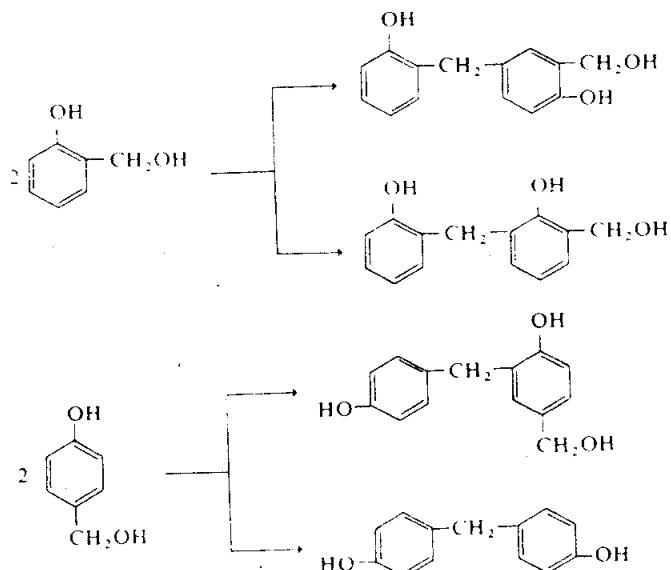


11.1.2) วิธีเตรียมเรซิน ปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันระหว่างฟีโนอลกับพอร์มาลดีไฮด์จะเกิดแบบควบแน่นหรือแบบขั้น โครงสร้างของเรซินที่ได้จะขึ้นอยู่กับสัดส่วนของฟีโนอลและพอร์มาลดีไฮด์ที่ใช้ รวมทั้ง pH ของของผสมในปฏิกิริยา และอุณหภูมิ ในทางการค้าต้องเตรียมโพลีเมอร์น้ำหนักไม่เลกูลต่ำก่อน และยังไม่เกิดการเชื่อมโยง เพราะฉะนั้นผลผลิตในขั้นแรกนี้ยังสามารถหลอมเหลวได้หรือละลายได้ เรียกว่า เเรซิน จากนั้นจึงผ่านกระบวนการขั้นที่ 2 เป็นการเชื่อมโยงไม่เลกูลเข้าด้วยกันเกิดโพลีเมอร์แบบร่างแห เป็นเทอร์โมเซต ไม่หลอมไม่ละลาย ขั้นตอนแรกที่ได้เรซินนั้นมี 2 กลุ่ม คือ

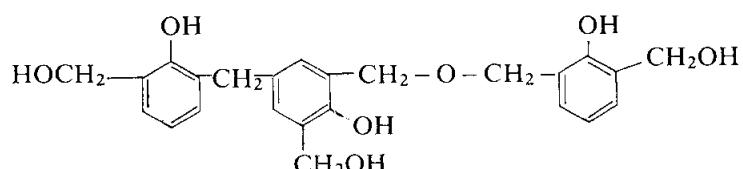
ก) รีโซลเรซิน (Resol resins) ได้จากปฏิกิริยาระหว่างฟีโนอลกับพอร์มาลดีไฮด์ที่มากเกินพอในสภาวะเบส อัตราส่วนอาจจะประมาณ 1:2 ปฏิกิริยาจะเกิดดังนี้คือ



จะเกิดหมู่ O^- และ p-methylol ได้ O^- และ p-methylolphenols และจากนี้ O^- หรือ p-methylolphenols 2 โมลจะเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อดังนี้



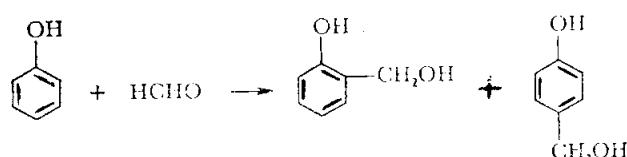
จะได้ของผสมหลายตัว มีฟีนอลเชื่อมด้วยหมู่ $-CH_2-$ และสามารถเกิดปฏิกิริยาควบแน่นต่อไปได้ polynuclear polyalcohols ที่มีหน้าทั้งโมเลกุลต่ำ โดยฟีนอลถูกเชื่อมด้วยหมู่ $-CH_2-$ และ $-CH_2OCH_2-$ เนื่องจากฟอร์มาลดีไฮด์มีปริมาณมากกว่า



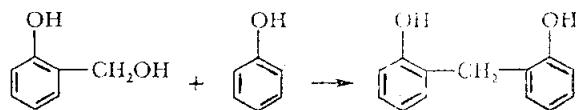
resol

รีโซลที่เป็นของเหลวมีวงเดินซึ้นน้อยกว่า 2 วงในหนึ่งโมเลกุล ถ้าเป็นของแข็งก็ มี 3 ถึง 4 วง

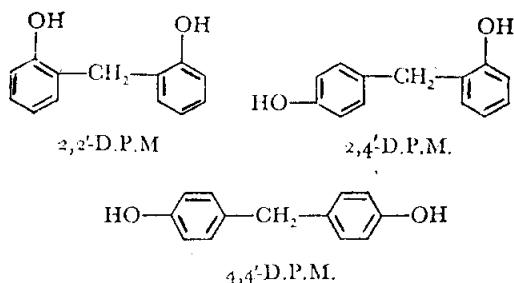
ข) โนโวแลกเรชิน (Novolak resins) เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างฟีนอล กับฟอร์มาลดีไฮด์ ในปริมาณที่ฟอร์มาลดีไฮด์น้อยกว่า คือ ใช้สัดส่วนประมาณ 1:0.8 ในสภาวะกรดได้ $o-$ และ p -methylol phenols ดังปฏิกิริยา



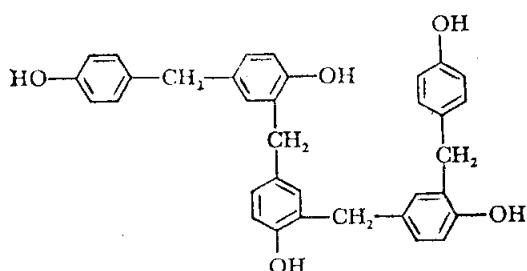
จากนี้เกิดปฏิกิริยาร่วมแน่นได้ dihydroxydiphenyl methane (D.P.M.) ดังนี้



เมื่อโซเมอร์ที่เกิดได้ 3 แบบ ตัวไหนมากน้อยอย่างไรขึ้นกับ pH ของสารละลายน้ำที่เตรียม แต่ในอุตสาหกรรมผลิตโนโวแลก นิยมใช้ 2,4' – กับ 4,4' – D.P.M.



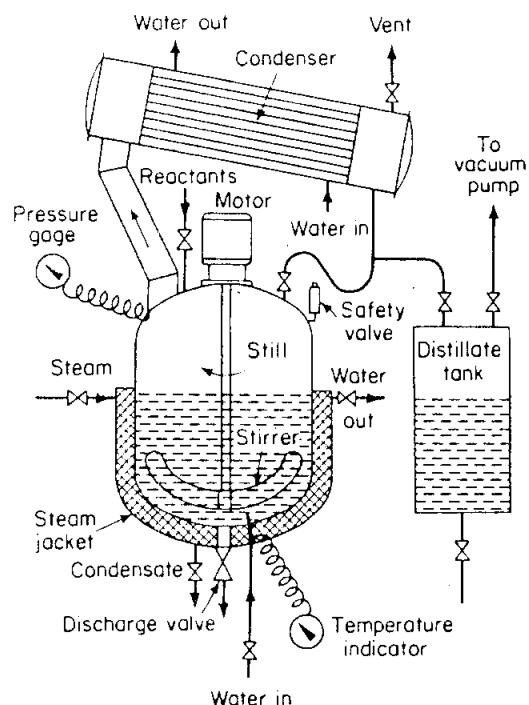
ทั้ง 2,4' – D.P.M. กับ 4,4' – D.P.M. จะเกิดปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์ต่อได้ polynuclear phenols แต่เนื่องจากพื้นอ่อนมีมากกว่าจึงเป็นตัวควบคุมน้ำหนักโมเลกุลไม่ให้สูงเกินไป ปกติจะมีวงเดินซึ่งประมาณ 5-6 วงต่อหนึ่งโมเลกุล ได้โนโวแลกเรซินมีลักษณะดังนี้



Novolak

โนโวแลกเรซินที่ได้ไม่มีหมู่ methylo ที่ว่องไว จึงไม่เกิดการเชื่อมโยงโดยความร้อน จึงมักจะใช้เอกซาเมธิลีนเตตรามีน เป็นตัวเชื่อมโยง แผนภาพแสดงการเตรียมโนโวแลกเรซิน แสดงให้ดูในรูปที่ 11.1 เริ่มตั้งแต่สารตั้งต้นลงไปในเตาปฏิกิริยาน้ำทึบกาว ถ้าเตรียมรีไซลเรซินใช้ NH₃ เป็นตัวเร่งแทน H₂SO₄ กระบวนการจะสิ้นสุดอยู่ในเตาปฏิกิริยาน้ำทึบกาว แต่ถ้าเป็นโนโวแลกเรซินต้องมีการเติมตัวกระตุ้น (activator) เช่น เอกซาเมธิลีนเตตรามีนลงไปบดให้อยู่ในรูปผง แล้วเก็บไว้ในถังสำหรับเก็บเรซิน หลังจากนี้อาจเติมพิลเลอร์พวงขี้เลือย

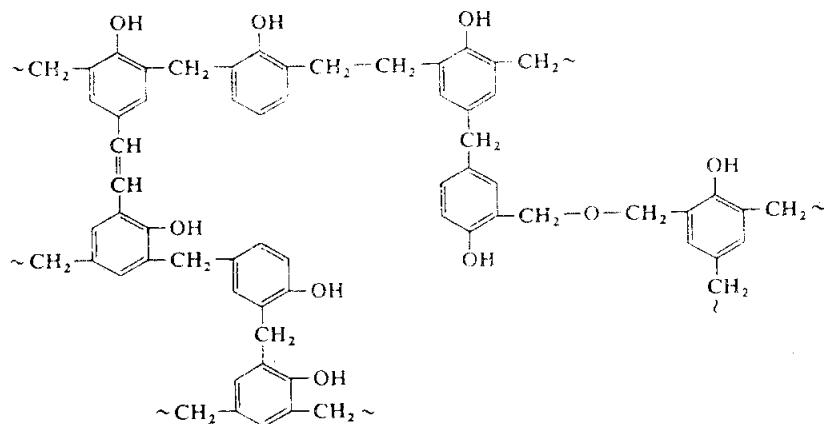
หรือแอลกอฮอล์ เส้นใยเซลลูโลส ไนแก้ว ลงไปจะทำให้คุณสมบัติดีขึ้น และวับเก็บไว้ในรูปทรงพร้อมที่จะใช้งานขึ้นรูปต่าง ๆ ได้



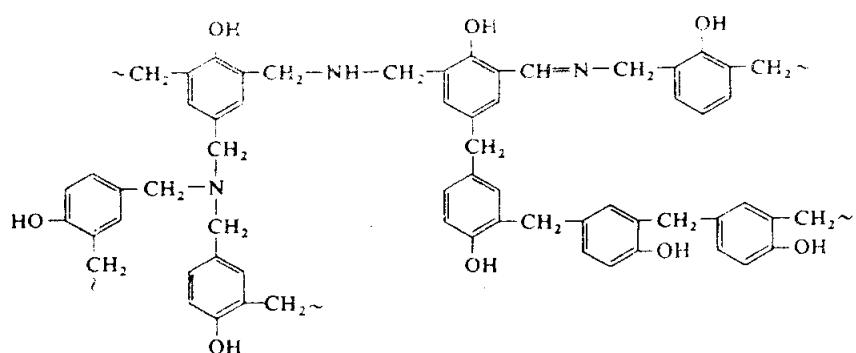
รูปที่ 11.1 แผนภาพแสดงการเตรียมโนโวแลกเรซิน

11.1.3) การเกิดการเชื่อมโยง ในขั้นที่เตรียมรีโซลเรซิน และโนโวแลกเรซิน ผลิตผลที่ได้เป็นเทอร์โมพลาสติก นิยมเรียกว่า A-stage resin คือยังละลายได้ในตัวทำละลาย อินทรีย์ และหลอมเหลวได้ แต่ถ้ามีการเติมฟิลเลอร์ ตัวให้สี สารหล่อลื่น และไฮกากามเมธิลีน เดตรามีนลงไป เรซินที่ได้จะไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถหลอมเหลวด้วย ความร้อนและความดันได้แล้วทำให้เรซินอยู่ในรูปผง ขั้นนี้เรียกว่า B-stage resin ขั้นสุดท้าย เรียก C-stage resin เป็นขั้นที่เรซินถูกทำให้มีรูปร่างตามต้องการที่เรียกว่า ขั้นรูป ได้ผลิตผล ออกมารูปเทอร์โมเซต ไม่ละลาย ไม่หลอมเหลว เป็นโพลีเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงสมบูรณ์

ในการนึองรีโซลเรซิน การเชื่อมโยงทำได้โดยให้ความร้อน พื้นอலจะถูกเชื่อมโยง โดยหมุ่เมธิลีน เป็นส่วนใหญ่ แต่อาจมีตัวเชื่อมโยงแบบอื่น ๆ บ้าง ลักษณะโครงสร้างของ โพลีเมอร์ที่เชื่อมโยงกัน มีลักษณะข้างล่างนี้



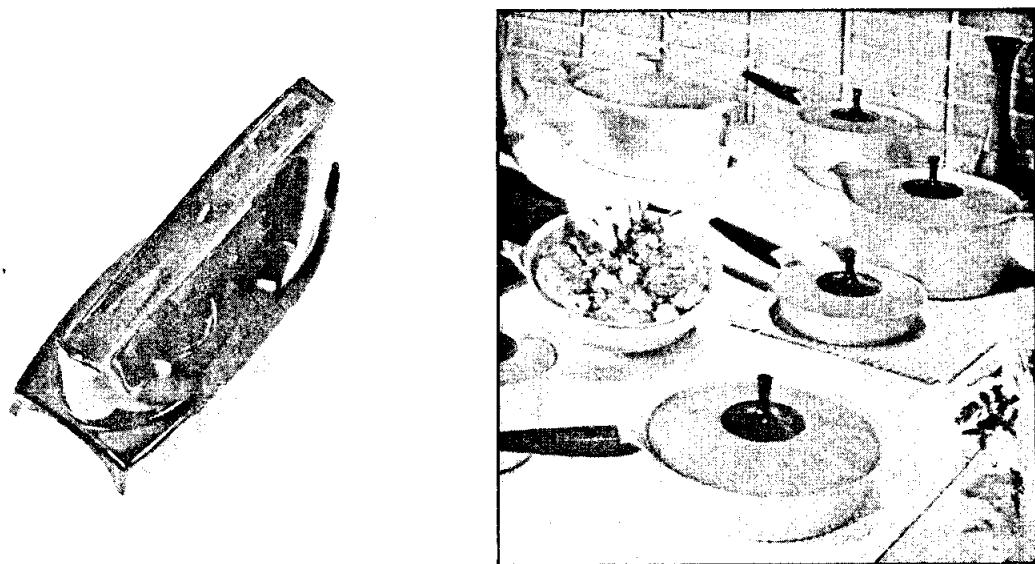
สำหรับโนโวแลกเรชินการเชื่อมโยงจะทำได้ต่อเมื่อไส่ตัวเชื่อมโยงลงไป เช่น เอกชา-เมธิลีนเตตรามีน ซึ่งพินอลจะถูกเชื่อมโยงด้วยหมุ่เมธิลีน และอาจมีในโตรเจนอยู่ด้วยโครงสร้างที่เชื่อมโยงแล้วจะมีลักษณะดังนี้



11.1.4) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ พินอลิกเรซินที่มีโครงสร้างเชื่อม-โยงกันจะแข็งมาก รับแรงอัดได้มาก ไม่หลอมเหลว ไม่ละลาย สมบัติเชิงกลขึ้นอยู่กับพิลเลอร์ที่เติมลงไป โดยทั่วๆ ไปรับแรงอัดได้ถึง $40,000 \text{ lb/in.}^2$ ความหนาต่อแรงดึงประมาณ $3,000\text{-}25,000 \text{ lb/in.}^2$ หนาต่อความร้อนได้ดี แม้ว่าอุณหภูมิถึง 200°C ก็พบว่ามีเนื้อนักหายไปเล็กน้อยเท่านั้น สมบัติเกี่ยวกับทางไฟฟ้าไม่ค่อยใช้ เพราะว่าเป็นโพลีเมอร์มีข้าวแต่สมบัติการนำความร้อนต่ำมาก จึงใช้เป็นด้านวัสดุที่ใช้ในครัวได้ดี ด้านงานสารเคมีดีมาก รวมทั้งตัวทำละลายอินทรีย์ มีข้อเสียตรงที่ทนต่อรอยขีดข่วนได้ไม่ดีในสภาวะที่มีความชื้น

ในด้านการนำไปใช้ประโยชน์แต่เดิมแบกเคลื่อนใช้งานกว่า 50 ปี ใช้ในลักษณะรูปหล่อ เช่น เครื่องรับโทรศัพท์ ที่จับโทรศัพท์ หุ้มมือ หุ้งกะทะ บังอุบัมมีใช้งานในรูปแผ่น เช่น แผ่นเคลือบผิวโต๊ะทำงาน แผ่นปิดฝาผนัง ที่ใช้ในรูปเป็นตัวยีด เช่น ทำกระดาษทราย

ผ้าคาดหัวมล็อก ที่ใช้เป็นวัสดุเคลือบผิวและกาว ส่วนใหญ่ใช้ทำไม้อัด ในรูปของ ion-exchange resins ก็ใช้มากโดยมีหมู่พังก์ชัน เช่น เอเม็น กรดซัลฟอนิก ไฮดรอกซิล หรือ กรดฟอสฟอริก เป็นต้น



รูปที่ 11.2 ด้ามจับเตารีด และด้ามจับภาชนะต่าง ๆ ในครัวที่ทำด้วยฟินอลิกโพลีเมอร์

11.2) อะมิโนเรซิน (Amino resins)

อะมิโนเรซิน เป็นโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซตที่สำคัญมากอีกด้วยหนึ่ง ซึ่งเป็นผลิตผลที่ได้จากโพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้น หรือแบบควบแน่น อะมิโนเรซินยังแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ กับ เมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งจะแยกกล่าวแต่ละประเภทดังต่อไปนี้

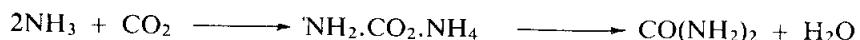
11.2.1) ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน (Urea-formaldehyde resins)

ไฮลเซอร์ (Hölszer) ได้ศึกษาปฏิกิริยาระหว่างยูเรียกับฟอร์มาลดีไฮด์ เป็นคนแรกตั้งแต่ปี 1884 แต่ในทางการค้าเพิ่งเริ่มมีผู้สนใจในปี 1918 แต่ยังมีปัญหาในเรื่องที่ว่องไวกับน้ำมาก จนกระทั่งปี 1930 ได้มีการเติมกรดเป็นตัวเร่งลงไปในปฏิกิริยา ทำให้ได้โพลีเมอร์มีสมบัติที่ดีขึ้น

11.2.1.1) การเตรียมโมโนเมอร์

ยูเรีย ยูเรียเป็นสารประกอบลักษณะเป็นผลึกสีขาว จุดหลอมเหลวประมาณ 132.6°C ละลายน้ำได้ดีมาก ราคาถูกกว่าไวนเมอร์อื่น ๆ ที่ใช้เตรียมเรซิน การ

เตรียมในทางการค้าใช้แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์เหลว อุณหภูมิประมาณ 135-195°C ความดันประมาณ 70-230 atm. จะได้แอมโมเนียมคาร์บามेट (ammonium carbamate) แล้วสลายตัวต่อไปได้ยูเรียและน้ำ ประมาณ 40-60 เปอร์เซ็นต์ สารตั้งต้นที่เหลือถูกนำกลับไปใช้อีก



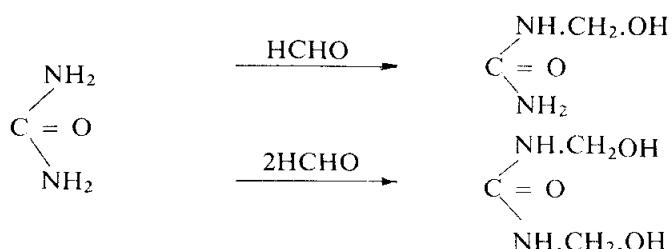
นอกจากวิธีนี้ยูเรียอาจเตรียมได้จากแคลเซียมไซยาโนไมด์กับกรดซัลฟูริก ดังนี้



วิธีหลังปัจจุบันไม่ค่อยนิยมใช้เหมือนวิธีแรก เพราะวิธีแรกประหยัดมากกว่า

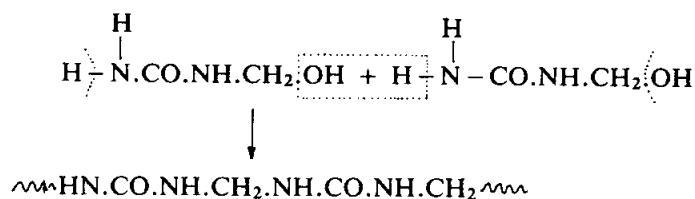
สำหรับโมโนเมอร์อิกตัวหนึ่งที่ใช้คือฟอร์มาลดีไฮด์ ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 10.9.1.1 สำหรับการผลิตอะมิโนเรชินนี้ ฟอร์มาลดีไฮด์ใช้ในรูปของฟอร์มาลิน คือสารละลายฟอร์มาลดีไฮด์ 36-37% น้ำหนัก/น้ำหนัก และถ้าเติมเมราโนอลลงไปเล็กน้อยจะทำให้ว่องไวมากขึ้น ดังนั้นต้องใช้งานหันที่เมื่อเตรียมแล้ว นิยมใช้เมราโนอล 7-10%

11.2.1.2) การเตรียมเรชิน ปกติจะเตรียมเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างยูเรียกับฟอร์มาลดีไฮด์ในสภาพวาวด่าง จะได้โมโนเมธิลอลยูเรีย กับไคเมธิลอลยูเรีย ดังปฏิกิริยา



ถ้ามีสัดส่วนจำนวนโมลของฟอร์มาลดีไฮด์มากกว่า 2:1 ของยูเรีย จะได้ไตรเมธิลอลยูเรียปะปนอยู่ด้วย

ในขั้นที่สองเป็นขั้นที่ผลิตผลจากขั้นที่หนึ่งเกิดปฏิกิริยาควบแน่น ได้โมเลกุลที่ยาวขึ้น แต่ไม่ยาวมากนัก น้ำหนักโมเลกุลยังต่ำอยู่ และได้น้ำออกมاد้วย จะเกิดในสภาพที่เป็นกรด

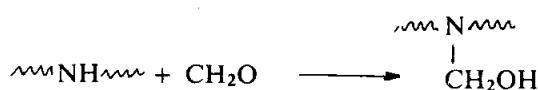


เนื่องจากหมู่ $\sim\sim\text{NH}\sim\sim$ ไม่ค่อยว่องไวมากนัก ในตอนต้นของปฏิกิริยาจึงมักได้เป็นโพลีเมอร์สายโซ่ตรง สูตรโครงสร้างทั่ว ๆ ไปจะเป็น

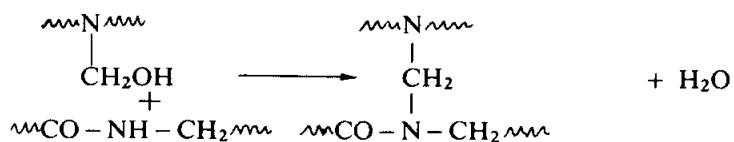


ในขั้นนี้จะได้โพลีเมอร์เป็นเทอร์โมพลาสติก น้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 200-500 ยังละลาย และหลอมเหลวได้

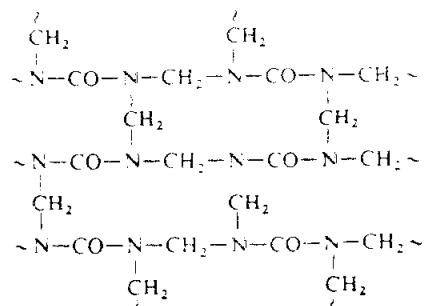
11.2.1.3) การเกิดการซึมอยง การจะทำให้เรซินหรือโพลีเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งเป็นเทอร์โมพลาสติก เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์โครงร่างตาข่ายน้ำหนักโมเลกุลสูง ปกติจะทำโดยให้ความร้อนและภายใต้สภาวะที่เป็นกรด โดยการเติมสารประกอบที่เป็นกรด เช่น ฟรอลิก แอนไฮไดรค์ ลงไปในเรซินที่ได้จากหัวข้อ 11.2.1.2 ซึ่งอยู่ในรูปผัง เชื่อว่า การซึมอยงจะเกิดโดยหมู่ $\sim\sim\text{NH}\sim\sim$ ทำปฏิกิริยากับฟอร์มาลดีไฮด์อิสระ



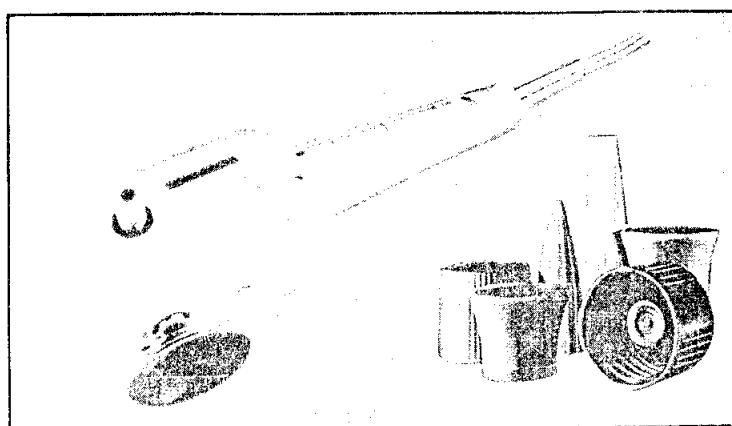
แล้วเกิดปฏิกิริยาต่อดังนี้



โครงสร้างที่เป็นร่างแหจะมีลักษณะดังนี้



11.2.1.4) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ที่มีโครงสร้างเป็นแบบร่างเหงา มีสมบัติแข็ง ไม่หลอม ไม่ละลาย และที่เหนือกว่าฟีนอลิกเรซิน ก็คือ ไสากว่า และไม่มีสี แต่สามารถทำให้มีสีก็ได้ ความทนต่อแรงดึงและความแข็งสูงกว่า พวกฟีนอลิก แต่ความทนต่อแรงกระแทบ ความด้านทานความร้อนและความชื้นต่ำกว่าพวก ฟีนอลิก มีสมบัติเป็นเทอร์โมเซต ความด้านทานต่อสารอินทรีย์ดีมาก แต่กับกรดแก่ ด่างแก่ ไม่ค่อยทน ตุดซึ่งน้ำได้เล็กน้อย เป็นชนวนไฟฟ้าได้ดีเฉพาะที่ความถี่ต่ำ ๆ การนำไปใช้ประโยชน์ในรูปของเหลวนิยมใช้ทำการในไม้อัดและเฟอร์นิเจอร์ ในรูปของเข็งทำพวก อุปกรณ์ไฟฟ้า ด้ามเครื่องมือต่าง ๆ ภาชนะบรรจุเครื่องสำอางค์ ฯลฯ เป็นต้น



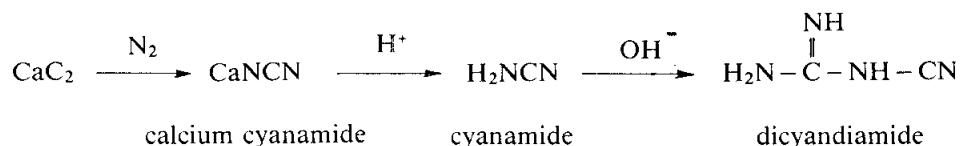
รูปที่ 11.3 ของใช้ที่ผลิตจาก ยูเรีย-ฟอร์มอลดีไซด์เรซิน

11.2.2) เมลาเมิน-ฟอร์มัลเดไฮด์ไซต์เรซิน (melamine-formaldehyde resins) เมลาเมิน หรือ 1,3,5-triamino-2,4,6-triazine เตรียมโดย ไลบิก (Liebig) ในปี 1835 แต่ก็เป็นการเตรียมในห้องปฏิบัติการ จนกระทั่งปี 1935 เฮนเกล (Henkel) จึงได้นำไปผลิต

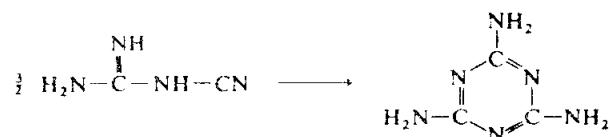
เรซินกับฟอร์มาลดีไฮด์ ปัจจุบันเมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซินมีปริมาณการใช้งานสูง ใช้ทั้งในรูปแผ่น รูปหล่อ และของเหลวทำเป็นภาชนะดูเคลือบผิว และอื่น ๆ คุณสมบัติคล้าย ๆ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน แต่ราคาแพงกว่า

11.2.2.1) การเตรียมโมโนเมอร์ โมโนเมอร์ที่ใช้คือเมลามีนและฟอร์มาลดีไฮด์ การเตรียมฟอร์มาลดีไฮด์เราทราบกันแล้ว เพราะฉะนั้นจะกล่าวเฉพาะการเตรียมเมลามีน ซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี แต่ที่นิยมในทางการค้ามี 2 วิธีคือ

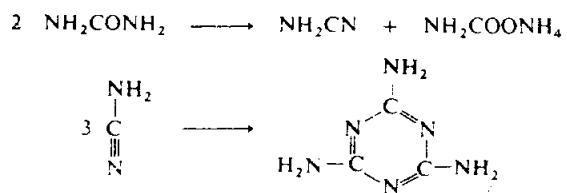
ก) เตรียมจากไดไซยาโนไดเอไมด์ ซึ่งตั้งต้นจากแคลเซียมคาร์บอเดกซ์ที่ทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนอุณหภูมิประมาณ 1000°C ได้แคลเซียมไไซยาโนไไมด์ ทำปฏิกิริยากับกรดชัลฟูริกเจือจางต่อจะได้ไไซยาโนไไมด์กับเกลือแคลเซียม แยกเกลือแคลเซียมออก ทำให้สารละลายมี pH ประมาณ 9 ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ร้อนประมาณ 100°C จะได้ไดไซยาโนไดเอไมด์ ดังปฏิกิริยา



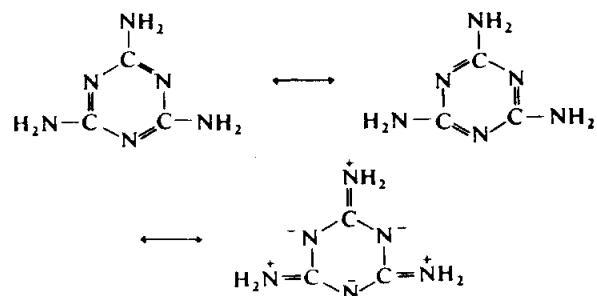
ไดไซยาโนไดเอไมด์ที่ได้นำมาให้ความร้อนจนหลอมเหลว จะเกิดไดเมօไรเซ็น ไดเมลามีน โดยไส่แอมโมเนียเหลวลงไปด้วย และให้อุณหภูมิจนถึง 250°C ความดันประมาณ 40 atm. จะได้เมลามีนเกือบทั้งหมด แยกได้โดยการตกผลึก



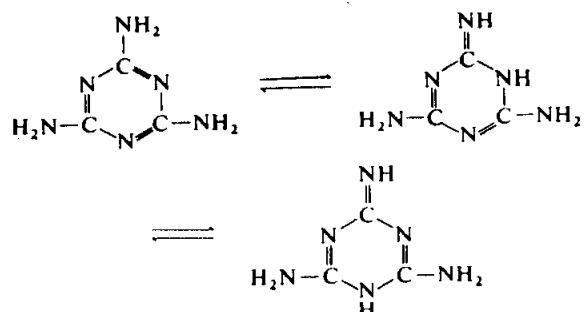
ข) เตรียมจากยูเรีย โดยการให้ความร้อนยูเรียนและโมเนีย อุณหภูมิประมาณ $250 - 350^{\circ}\text{C}$ ความดันประมาณ 40 – 200 atm. เกิดปฏิกิริยาการขัดน้ำได้ไไซยาโนไไมด์ กับเกิดปฏิกิริยาการเติมน้ำได้แอมโมเนียมคาร์บามेट (ammonium carbamate) หลังจากนั้นไไซยาโนไไมด์จะเกิดไดเรซันไดเมลามีน



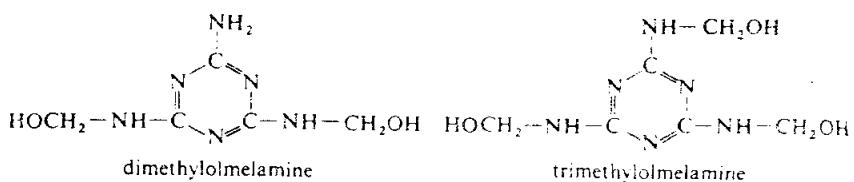
เมลามีนเป็นผลึกของแข็งไม่มีสี จุดหลอมเหลว 354°C จากการศึกษาโดยอิเล็กเรย์พบว่า ความเยาว์ของพันธะ C-N ใกล้เคียงกันทั้งหมด แสดงว่ามีลักษณะเรโซแนนซ์ไฮบริด ดังนี้



เมลามีนในสารละลายจะเกิด tautomeric form ดังนี้

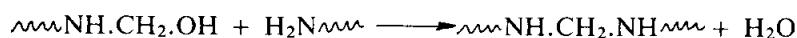


11.2.2.2) การเตรียมเรชิน ปฏิกิริยาระหว่างเมลามีนกับฟอร์มาลดีไฮด์ที่อุณหภูมิ 80 – 100°C จะได้ของผสมของเมธิลอลเมลามีนที่ละลายน้ำได้ ซึ่งมีทั้งไดเมธิลอลไตรเมธิลอล และเซกซาเมธิลอลเมลามีน



ถ้าให้ความร้อนต่อไป เมธิลอลเมลามีนจะเกิดปฏิกิริยาระบบที่เปลี่ยนผ่านให้เป็นเรซิน อัตราการเกิดเรซินจะขึ้นกับ pH ของสารละลาย ถ้า pH = 10.0 – 10.5 อัตราการเกิดจะต่ำสุด แต่ถ้าเพิ่มหรือลด pH จากค่าที่นี้ อัตราการเกิดเรซินจะเร็วขึ้น

ปฏิกิริยาที่เกิดอาจเกิดโดยเชื่อมเมธิลีน ดังนี้



ปฏิกิริยาอาจเกิดการควบแน่นที่หมู่เมธิลอล-เมธิลอล

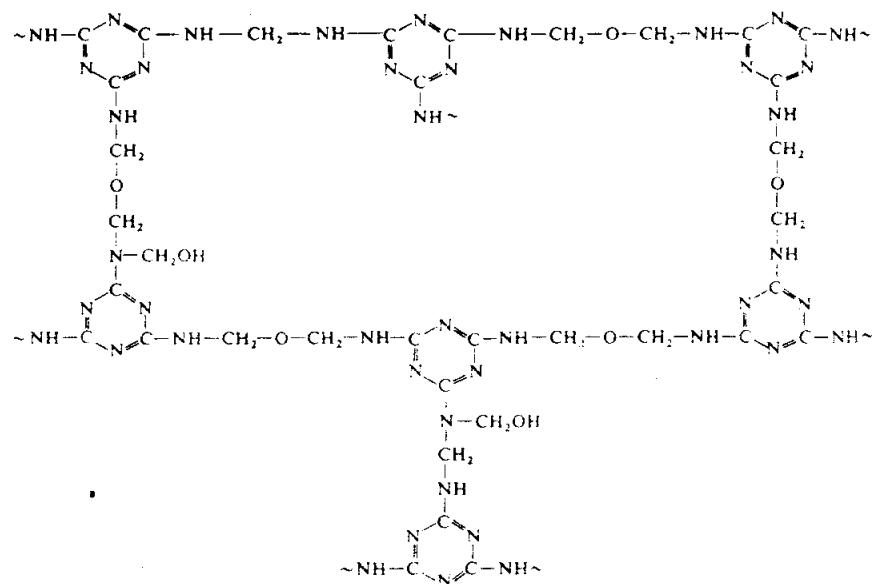


หลังจากนี้จะเกิดการเชื่อมเมธิลีน ดังนี้



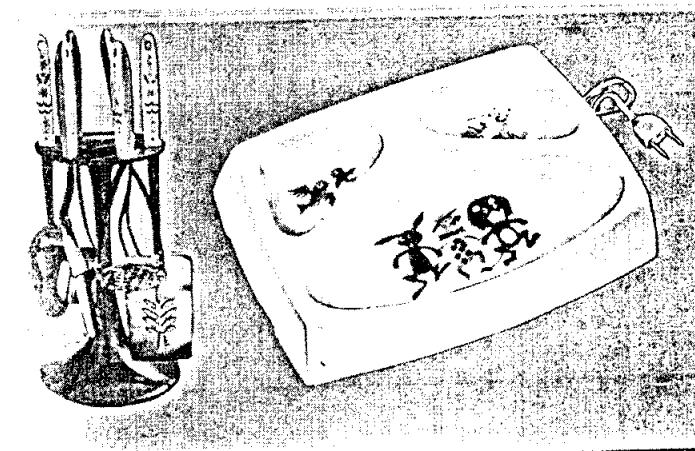
ในทางปฏิบัติใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนต pH ประมาณ 8.0-8.5 ใช้ฟอร์มาลิน 37% w/w 240 ส่วน กับเมลามีน 126 ส่วน อุณหภูมิประมาณ 85°C

11.2.2.3) การเกิดการเชื่อมโยง เรซินที่ได้จากการเชื่อมโยงและมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ การทำให้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ทำได้โดยเพิ่มความร้อนลักษณะโครงสร้างร่างแห้งมีลักษณะดังนี้



11.2.2.4) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ เมลามีน-ฟอร์มาลดีไซด์เรซินที่เกิดการเชื่อมโยงแล้วจะมีลักษณะแข็งมาก ไม่หลอมเหลว ไม่ละลาย การใช้งานในลักษณะ

หล่อสามารถให้สีได้มากมาย ที่ผิวน้ำแข็งแรงมาก ทนต่อการขีดข่วนดี ความต้านทานสารอินทรีย์มาก ทนกรดแก่ด่างแก่ได้ไม่ค่อยดีแต่ดีกว่าญี่เรย-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ทนต่อการเกาะของคราบน้ำชา กาแฟ ได้ดีกว่า ญี่เรย-ฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน ด้วยเหตุดังกล่าวเนี้ย จึงนิยมใช้เป็นภาชนะพวกรถวาย ชาม จาน ฯลฯ เป็นต้น ในการใช้งานแบบหล่อแมกมีพิลเลอร์ เช่น เชลลูโลส แอกสเบสทอส แก้ว และชิลิก้า ช่วยเพิ่มความสามารถในด้านทนความร้อน และสมบูตเกี่ยวกับการไหล เพื่อให้สะดวกเวลาจัด หรือหล่อ เพื่อขึ้นรูปในลักษณะต่าง ๆ



รูปที่ 11.4 เครื่องใช้ที่ทำด้วยเมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์โพลีเมอร์

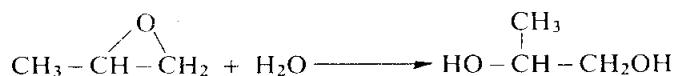
11.3) โพลีเอสเทอร์เรซิน

ในหัวข้อที่ 10.11 “ได้กล่าวถึงโพลีเอสเทอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก ซึ่งเป็นชนิดสายโซ่ตรงอิ่มตัว และโพลีคาร์บอเนตไปแล้ว ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงโพลีเอสเทอร์ประเภทเทอร์โมเซต ซึ่งมีชนิดสายโซ่ตรงไม่อิ่มตัว กับผลิตภัณฑ์เรซิน

11.3.1) โพลีเอสเทอร์ชนิดสายโซ่ตรงไม่อิ่มตัว โพลีเอสเทอร์ประเภทนี้จะมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ครั้งแรกเตรียมได้จากไตรเอтиลีนไกลคอล กับ มาลีอิก แอนไฮไดรด์ ในปี 1946 และทำให้เกิดการเชื่อมโยงโดยสไตริน ใช้ทำแผ่นไฟเบอร์กลาส โดยไม่ต้องใช้ความดันสูง ใช้ทำเทอร์โมเซตเรซินประเภทหล่อแบบ เป็นต้น

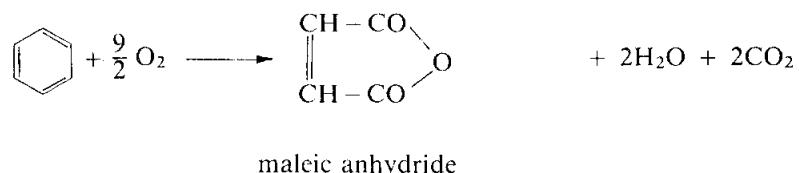
11.3.1.1) การเตรียมโนโนเมอร์และวัตถุคุณที่สำคัญบางตัว โนโนเมอร์และวัตถุคุณที่นิยมใช้คือ

ก) ไดออล (diols) ที่นิยมใช้มากคือ โพรพิลีนไกลคอล เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับโพรพิลีโนอกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 200°C ความดัน 20 atm.

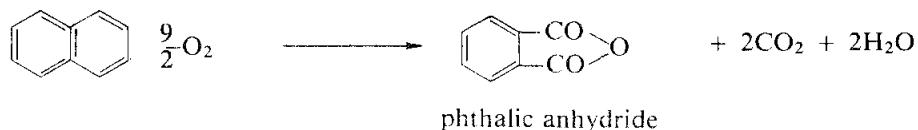


แยกโพรพิลีนไกลคอลได้โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ โพรพิลีนไกลคอลที่ได้เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือดประมาณ 189°C สาเหตุที่นิยมใช้โพรพิลีนไกลคอล เพราะเข้ากับสไตรีนที่จะนำมาเป็นตัวชี้อม惰性ได้ดี และมีราคาถูก ช่วยทำให้โพลีเมอร์ที่ได้เกิดผลลัพธ์

ข) กรดไม่อิมตัวและแอนไฮไดรด์ ที่นิยมใช้มากคือ มาลีอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซิน โดยผ่านไออกซิเดชันกับอากาศเข้าไปในตัวเร่งวานาเดียมเพนตอกไซด์บนอลูมิเนียม อุณหภูมิประมาณ $350 - 450^{\circ}\text{C}$ แล้วแยกมาลีอิกแอนไฮไดรด์โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ มาลีอิกแอนด์ไฮไดรด์ที่ได้เป็นของแข็งผลึกสีขาว จุดหลอมเหลว $52-53^{\circ}\text{C}$ สาเหตุที่นิยมใช้มาลีอิกแอนไฮไดรด์ เพราะความว่องไวต่อปฏิกิริยาดี และให้น้ำออกมาน้อย ขณะที่เกิดปฏิกิริยาให้อกซิเจน มาลีอิกแอนไฮไดรด์นี้ใช้เป็นโมโนเมอร์แทนกรดไม่อิมตัว



ค) แอนไฮไดรด์ที่ใช้เป็นตัวดัดแปลง (modifying agent) เพื่อที่จะให้โพลีอีสเทอเรอร์ที่ได้มีสมบัติดีขึ้น ไม่แข็งและเปราะมาก เพราะพันธะคู่มาก นิยมใส่ฟรอลิกแอนไฮไดรด์ลงไปเพื่อลดความเปราะ เชื่อว่ามันจะไปลดออกติวิตีของพันธะคู่ ทำให้โพลีอีสเทอเรอร์ที่ได้แข็งแรงขึ้นไม่เปราะ ฟรอลิกแอนไฮไดรด์เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแหนพราลีนในสภาวะไอ โดยผ่านไอของแหนพราลีนกับอากาศเข้าไปในตัวเร่งไมล์บดีน์ม-ออกไซด์ หรือวานาเดียมออกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 500°C



แยกฟรอลิกแอนไฮไดร์ดโดยการกลั่นที่ความดันต่ำ ฟรอลิกแอนไฮไดร์ดที่ได้เป็นผลึกของแข็งสีขาว จุดหลอมเหลว 131°C

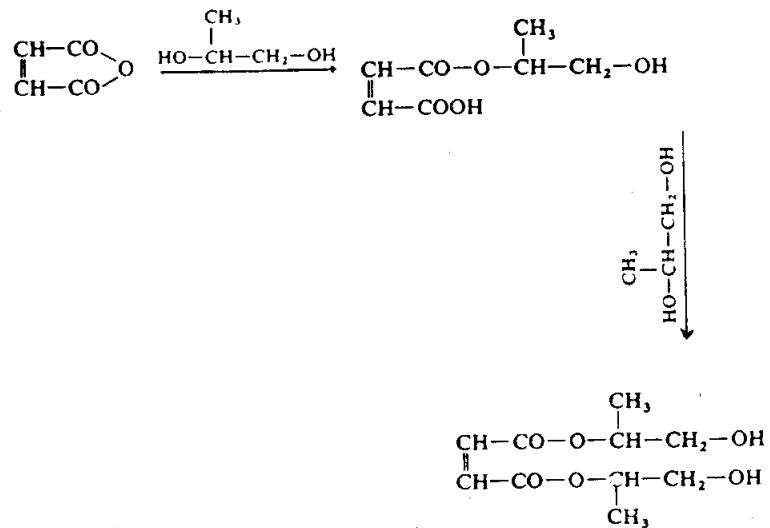
ง) ตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง แม้ว่าโพลีเอสเทอร์ชนิดโซ่อุ่นไม่มีตัวอาจจะเกิดการเชื่อมโยงกันเองระหว่างสายโซ่ได้ แต่จะเกิดอย่างช้า ๆ และได้ดีกว่าของการเชื่อมโยงต่ำ ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลิตผลที่มีคุณภาพของการเชื่อมโยงสูงขึ้น และรวดเร็วขึ้น นิยมใช้สารที่มีพันธะคู่ว่องไวต่อปฎิกริยาเติมลงไป เช่น สไตริน หรือพาวก์วินิลอีน ๆ สารพากนี้จะช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง และยังช่วยลดความหนืดเพื่อเตรียมเป็นแผ่นไฟเบอร์กลาสได้สะดวกขึ้น ปกตินิยมใช้สไตรินเป็นตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงมากที่สุด เนื่องจากราคาถูกและเข้ากับโมโนเมอร์ตัวอื่น ๆ ได้ดี ความหนืดต่ำ ส่วนสารตัวอื่น ๆ ที่นิยมใช้ก็มีบ้างเหมือนกัน เช่น เมธิลเมทาไครเลต การเตรียมสไตรินโดยกล่าวถึงไว้แล้วในหัวข้อ 10.2.1

11.3.1.2) การเตรียมเรซิน การเตรียมโพลีเอสเทอร์เรซินทำได้โดยให้ความร้อนแก่ของผสม ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้คือ

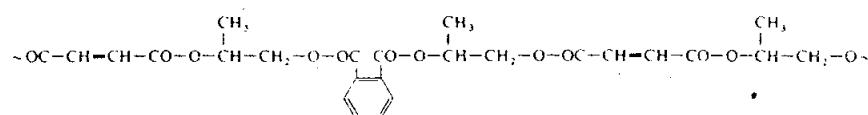
โพรพิลีนไกลคอล	146	ส่วน โดยน้ำหนัก
มาลีอิกแอนไฮไดร์ด	114	ส่วน "
ฟรอลิกแอนไฮไดร์ด	86	ส่วน "

อัตราส่วนจำนวนโมลจะเป็น 1.1 : 0.67 : 0.33 ให้ความร้อนประมาณ 150 – 200°C ใช้เวลาประมาณ 12 ชั่วโมง ถ้าจะให้ได้สีของเรซินที่ดีควรจะให้ปฏิกริยาอยู่ในบรรยายกาศของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังนิยมใส่ไซลินเพื่อช่วยขัดน้ำออกโดยการกลั่น และใช้ตัวเร่ง เช่น กรด p-toluenesulphonic เพื่อช่วยให้ใช้เวลาในการทำปฏิกริยาน้อยลง การให้ความร้อนต่อเนื่องไปจนกระทั่งได้น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเอสเทอร์ประมาณ 1000-2000 จากนั้นทำให้อุณหภูมิลดลงประมาณ 90°C และผ่านเข้าไปในภาชนะสำหรับประสาน (blending tank) ซึ่งบรรจุสไตรินอยู่ และมีไฮโดรควิโนนเป็นตัวขัดขวาง (inhibitor) ปกติใช้สไตรินประมาณ 148 ส่วนโดยน้ำหนัก ไฮโดรควิโนนประมาณ 0.05 ส่วนโพลีเอสเทอร์เรซินที่ได้บางที่เรียกว่า blend ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วเก็บไว้ใช้งานต่อไป

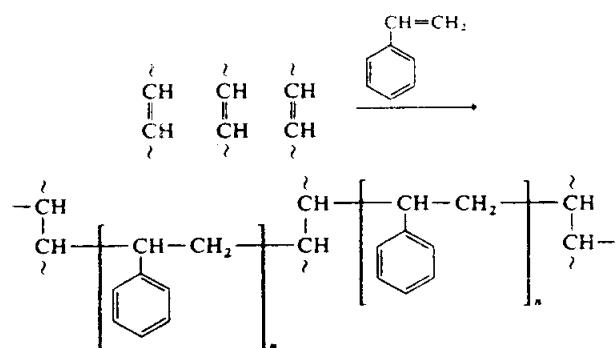
ปฏิกริยาระหว่างโพรพิลีนไกลคอลกับมาลีอิกแอนไฮไดร์ด จะเกิด 2 ขั้นตอนดังนี้



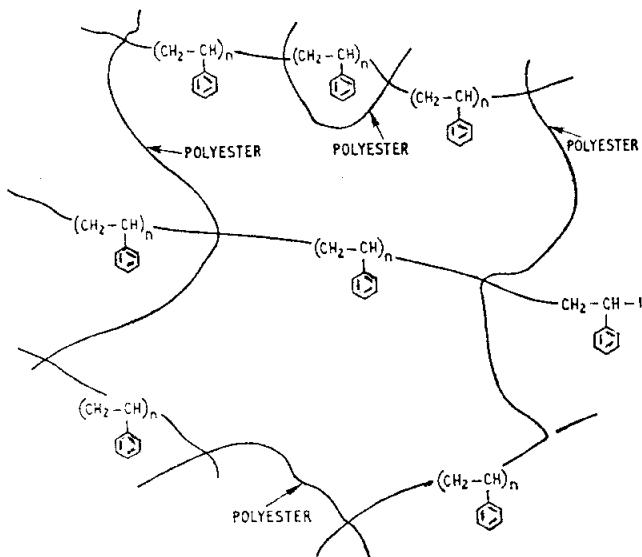
ขั้นที่ 1 จะเกิดเรื่องกว่าขั้นที่ 2 เนื่องจากหมู่แอนไฮไดร์ดว่องไวกว่าหมู่กรดอิสระหลังจากนั้นได้ออลที่ได้จะทำปฏิกิริยากับฟรอลิกแอนไฮไดร์ด จะได้โพลีเอสเทอร์สายโซ่ตรงไม่อิมตัวมีโครงสร้างดังนี้



11.3.1.3) การเกิดการเชื่อมโยง การเตรียมเรซินที่ได้มาในหัวข้อ 11.3.1.2
แม้ว่าจะใส่สไตรีนลงไปแล้วแต่ยังไม่เกิดการเชื่อมโยง เนื่องจากได้ใส่ตัวขัดขวางไว้ด้วย ถ้า
ปล่อยให้เกิดการเชื่อมโยงไปแล้ว จะทำให้เรซินที่ได้นำไปขึ้นรูปลักษณะต่าง ๆ ไม่ได้ การ
ขึ้นรูปต้องทำในขั้นตอนเดียวกับการเชื่อมโยง การเชื่อมโยงทำได้โดยการอบหรือบ่มให้ร้อนขึ้น
(curing) ประมาณ 100°C กระทำในขณะขึ้นรูปเลย โดยเติมตัวเริ่มลงไปด้วย เช่น เบนโซอิล-
เปอร์ออกไซด์ การเชื่อมโยงจะเกิดตรงพันธะคู่ดังนี้



ลักษณะการเชื่อมโยงในโพลีเอสเทอร์เรซิน แสดงให้ดูในรูปที่ 11.5



รูปที่ 11.5 โครงสร้างแบบเชื่อมโยงของโพลีเอสเทอร์เรซิน ซึ่งคล้ายกับโคโพลีเมอร์เซชัน

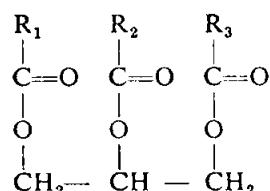
11.3.1.4) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลีเอสเทอร์เรซินที่ผ่านการเชื่อมโยงแล้ว จะมีสมบัติแข็ง ไม่หลอมเหลว และไม่ละลายในตัวทำละลายได ๆ สมบัติทางกายภาพของเรซินชนิดนี้ในทำการค้ามีตัวแปรมากมาย จึงไม่มีสมบัติที่เฉพาะเจาะจง แล้วแต่ความต้องการใช้งาน โดยทั่ว ๆ ไปจะทนความร้อนได้ดี แม้กระทั่งร้อนถึง 200°C ก็มีน้ำหนักลดลงเป็นส่วนน้อย ปกติใช้ในรูปไฟเบอร์กลาสทนความร้อนได้ถึง 150°C ใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี แต่ถ้าเป็นไฟฟ้าความถี่สูง ไม่ค่อยดีนัก เนื่องจากเรซินนี้มีสภาพขั่วจากหมุ่ยเอสเทอร์ สมบัติเชิงกลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง และความแข็งเกร็งของสายโซ่ไม่เลกุลที่ถูกเชื่อมโยง สมบัติทางด้านเคมี มีความต้านทานตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี ยกเว้นพากคลอรีนเตดไฮไดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์ม เอธิลีนไดคลอไรต์ และไฮดรอลิโกร์อกซิลิโนเจน อาจเกิดการกัดกร่อนได้ แต่ความต้านทานกรดอินทรีย์และกรดอนินทรีย์ดีมาก ยกเว้นกรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ๆ เช่นนั้น

การนำไปใช้งานมักใช้ในรูปแผ่นกับในรูปพลาสติกหล่อ ในรูปแผ่นนิยมใช้เป็นไฟเบอร์กลาส อาจเรียกโพลีเอสเทอร์เสริมด้วยแก้ว ใช้ทำเรือ (ลำเรือ) ส่วนประกอบของรถยนต์ ภาชนะพากถัง เฟอร์นิเจอร์พากโต๊ะ เก้าอี้ ฯลฯ เป็นต้น ในรูปพลาสติกหล่อ เช่น ทำเป็นกระดุม หยกเทียม ตุ๊กตา ฯลฯ เป็นต้น



รูปที่ 11.6 เรือที่ทำจากโพลีอีสเทอร์ในรูปไฟเบอร์กลาส

11.3.2) แอลกิดเรซิน (alkyd resins) แอลกิดเรซินเป็นโพลีอีสเทอร์ที่มีโครงร่างแบบตาข่าย (network polyesters) ซึ่งใช้มากในรูปที่เป็นวัสดุเคลือบผิว เตรียมได้จากโพลีไซด์ริกแอลกอฮอล์ซึ่งปกติใช้กลีเซอรอล กับกรดโพลีเบสิก ปกติใช้กรดฟารอลิก หรือฟารอลิกแยนไฮไดร์ด ใช้น้ำมันเป็นตัวดัดแปลง เช่น น้ำมันเลนซีด น้ำมันมะเยา น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น น้ำมันดังกล่าวเป็นพากไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างดังนี้



R_1 , R_2 และ R_3 ปกติจะบรรจุหมู่ที่มีพันธะคู่

คำว่า alkyd นั้น มาจากเทอมของ alcohol กับ acid โดยมีพากไขมันเป็นตัวดัดแปลงช่วยทำให้แห้งเร็ว

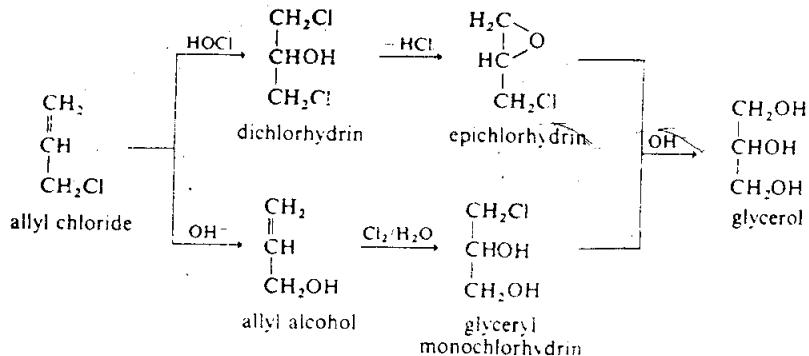
11.3.2.1) การเตรียมโน้มเมอร์

ก) กลีเซอรูล กลีเซอรอลเป็นโพลีไซด์ริกแอลกอฮอล์ที่ใช้เตรียมแอลกิดเรซินมากที่สุด ได้จากการสังเคราะห์โดยตรงและเป็นผลิตผลพลอยได้จากการเตรียมสนิม ในการสังเคราะห์โดยตรงมักทำโดยการคลอรีเนชันของโพร์พิลิน อุณหภูมิประมาณ

500°C ความดัน 2 atm. ได้エอลลิคลอไรด์เป็นผลผลิต



เมื่อได้エอลลิคลอไรด์แล้วอาจเปลี่ยนไปเป็นกลีเซอรอลได้ 2 วิธีดังนี้



วิธีแรกทำโดยให้ เออลลิคลอไรด์กับกรดไฮโปคลอรัสทำปฏิกิริยา กันที่อุณหภูมิ ประมาณ 30°C ได้ dichlorhydrin ผ่านเข้าไปในน้ำปูนแล้วกวนสักพักก็จะได้ epichlorhydrin จากนั้นทำปฏิกิริยา กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 150°C จะได้กลีเซอรอล แยกได้โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ วิธีที่สองไฮโดรไลซ์เออลลิคลอไรด์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 150°C ความดัน 14 atm. จะได้เออลลิลแอลกอฮอล์ แยกโดยการกลั่น แล้วผ่านคลอรีนในสารละลายแอลกอฮอล์เข้าไป อุณหภูมิประมาณ 15°C จะได้ glyceryl monochlorhydrin และไฮโดรไลซ์ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการบอนเนต อุณหภูมิ 150°C ภายใต้ความดัน จะได้กลีเซอรอลออกมา แยกได้โดยการกลั่น

ข) กรดไคเบสิกและแอนไฮไดรด์ ที่นิยมใช้กันมากคือฟรอลิกแอนไฮไดรด์ ซึ่งวิธีเตรียมได้ก่อสร้างถึงไปแล้วในหัวข้อ 11.3.1.1 ข้อ ค.

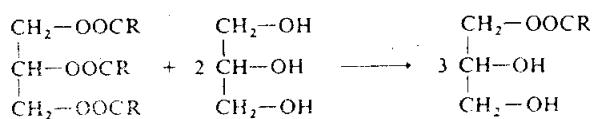
ก) น้ำมันที่ใช้เป็นตัวดัดแปลง (modifying oils) น้ำมันที่นิยมใช้ในการเตรียมยาลดความดันจากพืช ซึ่งเป็นเอกสารของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน โดยทั่วไปนิยมแยกน้ำมันออกเป็น 3 กลุ่ม คือ น้ำมันแห้งเร็ว (drying oils) น้ำมันไม่แห้ง (non-drying oils) และน้ำมันแห้งช้า (semi-drying oils) พวกน้ำมันแห้งเร็วถ้าเป็นพิล์มนบาง ๆ จะแห้งภายใน 2-6 วัน (R_1, R_2, R_3 มาจากการดมอย่างตัว) พวกน้ำมันไม่แห้งถ้าเป็นพิล์มนบาง ๆ แม้ถึงไว้เป็นเดือนก็ยังไม่ค่อยแห้ง (R_1, R_2, R_3 มาจากการดมอย่างตัว) ถ้าพวกน้ำมันแห้งช้า จะใช้เวลาประมาณ 7-8 วัน

พวกน้ำมันแห้งเร็วถ้ามีน้ำมันลินซีด น้ำมันมะเยา พวกที่ไม่แห้ง เช่น น้ำมันละหุ่ง น้ำมันมะพร้าว เป็นต้น น้ำมันแห้งช้า เช่น น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น

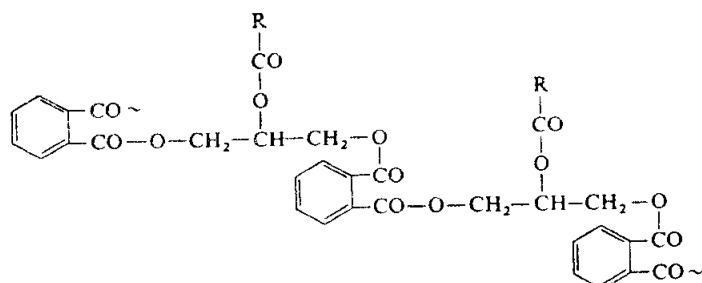
11.3.2.2) การเตรียมเรซิน การเตรียมแอลกิลเรซิน ถ้าผสมสารจากข้อ ก, ข และ ค จะไม่เกิดปฏิกิริยา มีวิธีเตรียมที่นิยมใช้อยู่ 2 วิธีคือ

ก) กระบวนการกรดไขมัน (fatty acid process) โดยไฮโดรไลซ์น้ำมันให้ได้กรดไขมันก่อน แล้วจึงผสมกับกลีเซอรอลและฟรอลิกแอนไฮไดรด์ ให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิประมาณ $200-240^{\circ}\text{C}$ เกิดปฏิกิริยาควบแน่น ได้ผลิตผลเป็นโพลีเมอร์ซึ่งมีโครงสร้างยังไม่เป็นร่างแห

ข) กระบวนการแอลกอฮอลลิซิส (alcoholysis process) วิธีนี้จะให้ความร้อนแก่น้ำมันกับกลีเซอรอลก่อน อุณหภูมิประมาณ 240°C มีแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งถ้าใช้น้ำมันกับกลีเซอรอล อัตราส่วนจำนวนโมล 1:2 จะได้โมโนกลีเซอไรด์



หลังจากนี้เติมฟรอลิกแอนไฮไดรด์เข้าไป จะได้ผลิตผลเป็นโพลีเมอร์ที่ยังไม่เป็นร่างแห เช่นเดียวกับข้อ ก. โครงสร้างมีลักษณะดังนี้



R เป็นสายโซ่ที่บรรจุหมุ่ไม่อิ่มตัว

11.3.2.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ เรซินที่ได้จะละลายในตัวทำละลายเป็นของเหลว เมื่อนำมาใช้งานจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศเกิดโครงร่างแหทำให้แข็ง ที่นำไปใช้ประโยชน์มีหลายประเภท เช่น short oil resins ละลายในตัวทำละลายอะโรเมติก เช่น โกลูอิน ไซลีน เวลาทำให้แห้งต้องอบให้ร้อนนิดหน่อย ใช้เป็นสีทาตู้กด หรือเครื่องหมายต่าง ๆ ประเภท medium oil resins ละลายในตัวทำละลายอะลิฟิติก หรืออะโรเมติกผสมกับอะลิฟิติก พวทนี้ทึ้งไว้ในอากาศก็แห้งได้ไม่ต้องอบให้ร้อน ใช้ทาพวง

เครื่องมือเครื่องใช้ สีจางทันทาน ประเภท long oil resins ละลายในตัวทำละลายอะลิฟาติก เช่น แหนพชา พากนีแห้งเร็วในอากาศ ทนทานและให้เงาดี นิยมใช้เป็นสีน้ำมันทาบ้าน ที่กล่าวมาเป็น drying oil resins คือใช้น้ำมันแห้งเร็ว ถ้าเป็น non-drying oil resins ประเภทน้ำมันไม่แห้ง พากนีมักใช้เป็นพลาสติไซเซอร์ โดยละลายในตัวทำละลายอะโรเมติก เช่นผสมกับเชลลูโลสไนเตรต ใช้กับเฟอร์นิเจอร์ ทำให้มีสมบัติเหมาะสมขึ้น

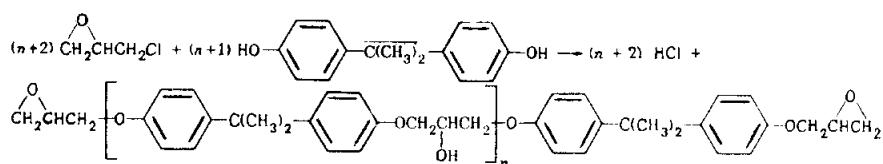
11.4) อีพอกซีเรซิน (Epoxy resins)

อีพอกซีเรซิน อาจจัดเป็นโพลีอีเรอร์ แต่เนื่องจากมีหมู่อีพอกไซด์อยู่ในสายโซ่โมเลกุล จึงเรียก อีพอกซี และเป็นโพลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต มีโครงสร้างเป็นโครงร่างตาข่าย จึงแยกมากล่าวไว้ในบทนี้

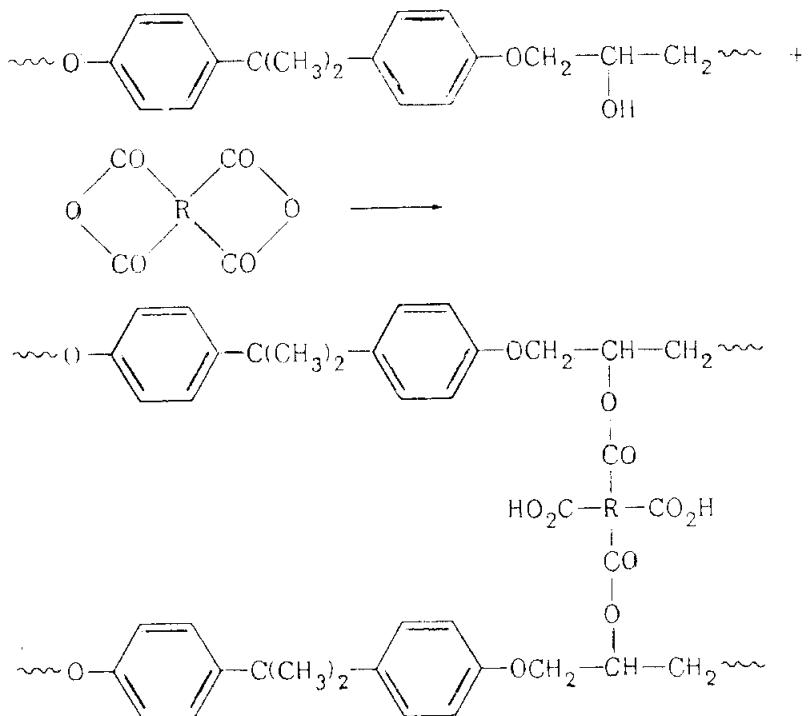
อีพอกซีเรซินถูกเตรียมใช้มาตั้งแต่ปี 1943 ทั้งในรูปการและวัสดุเคลือบผิว ราคาค่อนข้างแพง ปัจจุบันนิยมเตรียมจากปฏิกิริยาของ 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) กับ epichlorhydrin

11.4.1) การเตรียมโนโนเมอร์ โนโนเมอร์ที่ใช้มี bisphenol A ได้กล่าวถึงวิธีเตรียมไปแล้วในหัวข้อ 10.11.2.1 ข้อ ค. และ epichlorhydrin วิธีเตรียมกล่าวไว้ในหัวข้อ 11.3.2.1 ข้อ ก. epichlorhydrin เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 115°C

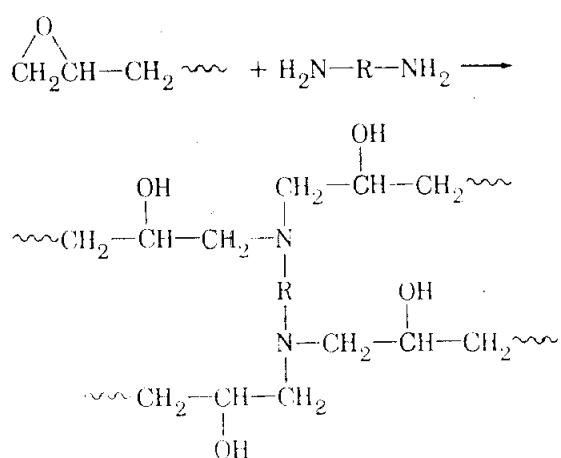
11.4.2) การเตรียมเรซิน โดยใช้ปริมาณ epichlorhydrin มากเกินพอทำปฏิกิริยา กับ bisphenol A จะได้โพลีเมอร์ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลเป็นหมู่อีพอกไซด์ ใช้ความร้อนประมาณ 60°C โพลีเมอร์ที่ได้น้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 900-3000 เป็นอีพอกซีเรซินชนิดเหลว ปกติจะเตรียมในสภาวะที่เป็นด่างโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ อีพอกซีเรซินชนิดเหลวนี้ใช้เป็นกาว ถ้าต้องการชนิดแข็งต้องใช้ bisphenol A มากขึ้นให้จำนวนโมลใกล้เคียงกับ epichlorhydrin ใช้ความร้อนมากขึ้นประมาณ 100°C ในสภาวะที่เป็นด่าง เช่นเดียวกัน อีพอกซี-เรซินที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น



11.4.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ อีพอกซี่เรซินที่เตรียมได้ไม่สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโยงได้ เมื่อจะใช้อุณหภูมิสูงถึง 200°C ก็ตาม ดังนั้นเวลาจะนำไปใช้งาน จึงต้องใส่ตัวช่วยเชื่อมโยงลงไปด้วย ซึ่งอาจจะเป็นพวก tertiary amines เช่น benzylidemethylamine, triethanolamine, พวก polyfunctional amines เช่น diethylenetriamine, triethylenetetramine, พวกกรดแอนไฮไดรต์ เช่น มาลิอิกแอนไฮไดรต์, ฟรอลิกแอนไฮไดรต์, pyromellitic dianhydride เป็นต้น ตัวอย่างการเกิดการเชื่อมโยง กรณีใช้ dianhydride จะเกิดการเชื่อมโยงผ่านหมู่อีพอกไซด์ที่ปลายโมเลกุล หรือหมู่ไฮดรอกซิล ดังนี้



กรณีที่ใช้ polyfunctional amine เป็นตัวเชื่อมโยง จะเกิดตัวในสภาวะด่าง การเชื่อมโยงจะเกิดโดยเปิดหมู่อิพอกซีก่อน 0



โพลีเมอร์ที่เกิดการเชื่อมโยงเป็นโครงร่างตาข่ายแล้ว จะมีสมบัติแข็งแต่ยืดหยุ่นและน่าสัมผัส ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลด้วย การอธิบายความสัมพันธ์ของสมบัติกับโครงสร้างค่อนข้างยุ่งยาก เพราะโครงสร้างซับซ้อน แต่การใช้แอนไฮไดร์ดเป็นตัวเชื่อมโยงจะทำให้ทนความร้อนได้สูงถึง 200°C สมบัติการเป็นอนวนไฟฟ้าดีมาก สมบัติต้านเคมีกรดทนด่างได้ดีพอใช้ อีพอกซีเรซินใช้ห้องงานพลาสติกหล่อ และแผ่นได้ด้วย ใช้ผสมทำไฟเบอร์กลาสก็ได้ ทำให้สมบัติเชิงกลดีขึ้น ทำโฟมก็ได้ แต่ที่ใช้มากที่สุดคือใช้เป็นกาว ติดวัสดุต่าง ๆ ได้ดีมาก ใช้ทำวัสดุเคลือบผิว เช่น เคลือบโลหะ เป็นต้น

11.5) โพลียูรีเทน (Polyurethane)

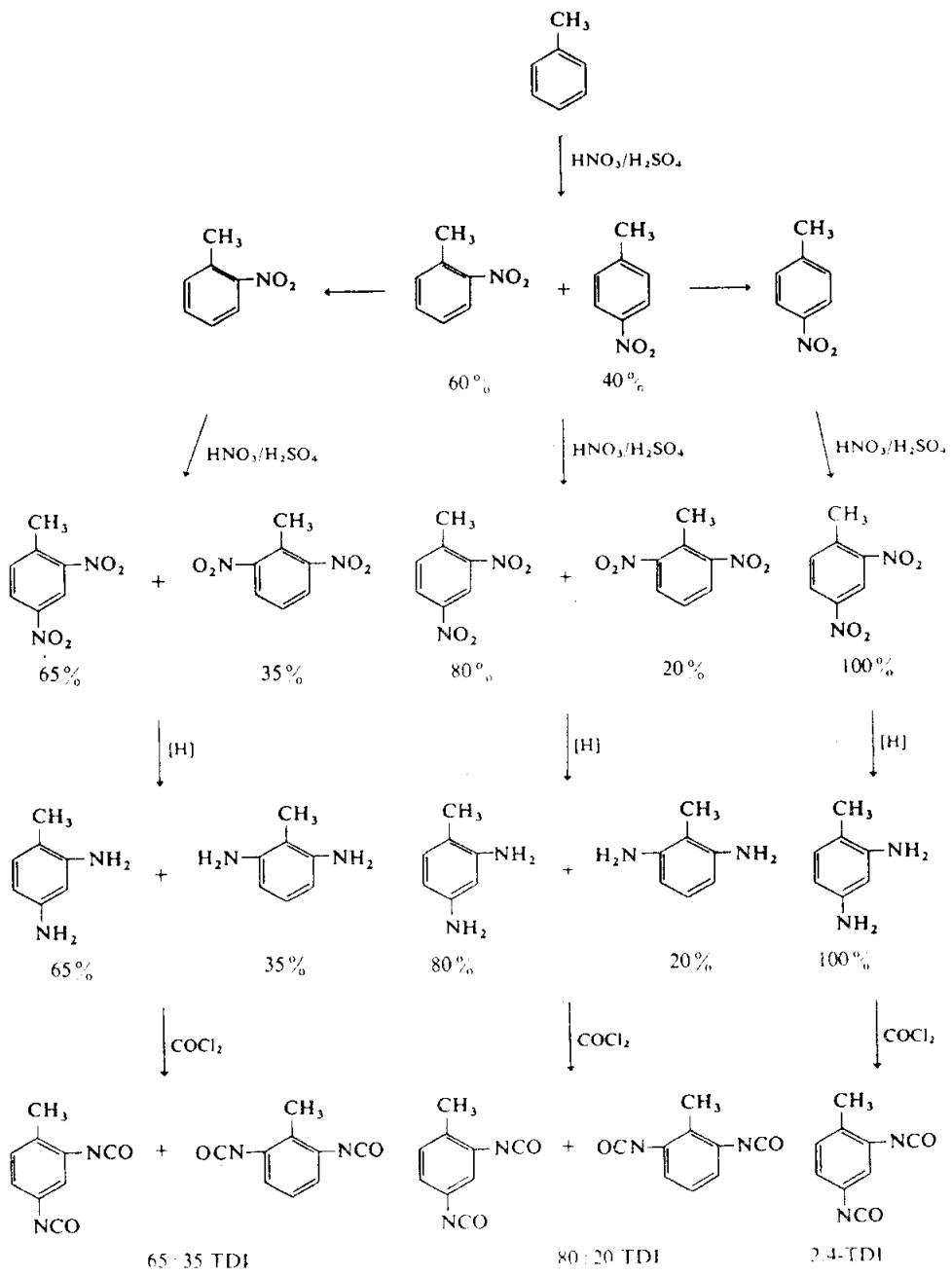
โพลียูรีเทนเป็นโพลีเมอร์ที่มีหมู่ $-\text{NHCOO}-$ อยู่ในโมเลกุล การผลิตในทางการค้าเริ่มตั้งแต่ปี 1937 โดย เบเยอร์ (Bayer) แห่งบริษัท Farbenfabriken Bayer ในเยอรมัน จากปฏิกิริยาไดไอโซไซยาเนตกับไกลโคล จะได้โพลียูรีเทน ซึ่งมีสมบัติเป็นพลาสติกและเส้นใย ต่อมากพบว่าทำเป็นกาว วัสดุเคลือบผิว และโฟมเข็ง ได้ด้วย ในปี 1950 ได้มีการพัฒนาโพลียูรีเทนเป็นอีลัสตومีเรอร์ และโฟมยืดหยุ่นได้ ในปี 1955 ได้มีการผลิตโฟมโพลียูรีเทนอย่างกว้างขวางโดยใช้โพลีเอสเทอร์ที่ปลายโมเลกุลมีหมู่ $-\text{OH}$ 2 ข้างเป็นโพลีออล ในปี 1957 การผลิตโพลียูรีเทนใช้โพลีอีเทอร์ที่ปลายโมเลกุลมีหมู่ $-\text{OH}$ แทนโพลีเอสเทอร์ตันทุนถูกกว่า ใช้โพลีเอสเทอร์ และทนกรดทนด่างได้ดีกว่า เพราะหมู่อีเทอร์เสถียรกว่าหมู่อีสเทอร์

11.5.1) วิธีเตรียมโมโนเมอร์

ก) ไดไอโซไซยาเนต (diisocyanate) ที่ใช้มากในทางการค้าคือปฏิกิริยาฟ้อสเจนเข้ากับ primary amines



ตัวอย่างไดไอโซไซยาเนต ที่ใช้กันคือ โกลูอีนไดไอโซไซยาเนต ซึ่งมีวิธีการเตรียมโดยเริ่มต้นจากโกลูอีน ดังแผนภาพต่อไปนี้



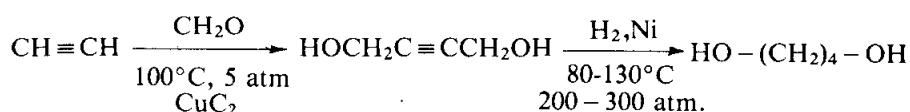
ผลิตผลที่ได้เป็นของผสมของไอโซเมอร์ 2 ตัวของโกลูอินได้ไอโซไซยาเนต คือ โกลูอิน 2,4-ได้ไอโซไซยาเนต กับ โกลูอิน 2,6-ได้ไอโซไซยาเนต ของผสมนี้จุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง 5-15°C เพราะฉะนั้นอุณหภูมิปกติจะเป็นของเหลว สัดส่วนของไอโซเมอร์จะได้ต่างกัน แล้วแต่เว็บเตรียมว่าจะแยกผลิตผลในขั้นที่ได้ 2 ในโตรโกลูอิน (ประมาณ 60%) กับ 4 ในโตรโกลูอิน (ประมาณ 40%) หากจากกันหรือไม่ ก็ไม่แยกโดยทำใบในเตอร์ชันต่อไปเลยจะได้ 80:20 TDI

ถ้าแยก 2-ในโตรโทกูอินไปทำในเตอร์ชันต่างหากจะได้ 65:35 TDI และแยก 4-ในโตรโทกูอินไปทำในเตอร์ชันต่างหากจะได้ 100% 2,4-TDI แล้วแต่ความต้องการ กรณีของ 80:20 TDI ใช้มากที่สุด และราคาถูกที่สุด ในการผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่น

ไดไอโซไซยาเนตตัวอื่น ๆ ที่ใช้อยู่บ้าง คือ ไดพินิลเมเทน ไดไอโซไซยาเนต และ เอ็กซามีนิลีน ไดไอโซไซยาเนต เป็นต้น ไอโซไซยาเนตเป็นสารพิษ การใช้งานต้องระมัดระวัง

ข) ไดออกอลและโพลีօอล (diols and polyols) แต่เดิมการเตรียมโพลี-ยูรีเซน ใช้อัลฟิติกไดออกอล (ไกลคอล) เช่น 1,4-บิวเทนไดออกอล แต่ปัจจุบันนิยมใช้สารประกอบโพลีเมอริกไฮดรอกซี ที่เป็นโพลีเมอร์น้ำหนักไม่เล็กน้อยไม่สูงมากนัก เช่น โพลีอีสเทอร์ และ โพลีอีเชอร์ ซึ่งทำให้ผลิตผลที่ได้มีสมบัติที่ใช้งานได้กว้างขวาง ราคาก็ถูกกว่า

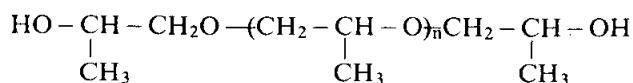
สำหรับ 1,4-บิวเทนไดออกอล อาจเตรียมได้จากอะเซทิก_acetone



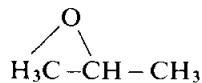
การใช้ 1,4-บิวเทนไดออกอล เตรียมโพลียูรีเซน จะได้โพลีเมอร์ใช้ในรูปเส้นใยเท่านั้น ใช้ในงานเป็นอีลัสตومีร์ และพลาสติกหล่อไม่ได้

กรณีโพลีอีสเทอร์ที่ใช้เตรียมโพลียูรีเซน มักจะใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000-2000 และต้องให้มีหมุนไฮดรอกซีที่ปลายโมเลกุลเพื่อให้ทำปฏิกิริยาได้ โพลีอีสเทอร์ลักษณะ เช่นนี้เตรียมจากปฏิกิริยาของกรดไดเบติก เช่น กรดอะไดบิก, กรดเซบากิก เป็นต้น กับ ไกลคอล เช่น เอธิลีนไกลคอล หรือโพลีไฮดริกแอลกอฮอล์ เช่น กลีเซอรอล ส่วนประกอบของสารที่ใช้เตรียมโพลีอีสเทอร์เพื่อเตรียมโพลียูรีเซนนี้สามารถแปรเปลี่ยนและให้โพลียูรีเซน ที่มีสมบัติแตกต่างกันไป น้ำมันละหุ่งซึ่งเป็นไตรออลก์ที่เตรียมโพลียูรีเซนได ซึ่งจะใช้ทำโฟมนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid foam)

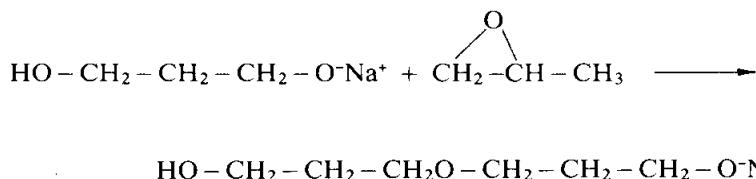
โพลีอีเชอร์ที่มีหมุนไฮดรอกซีที่ปลายสายโซ่โมเลกุล ได้รับความนิยมใช้เตรียมโพลี-ยูรีเซนมากในปัจจุบัน เช่น โพลีโพร์พิลีนไกลคอล (โพลีโพร์พิลีโนอกไซด์ที่ปลายสายโซ่โมเลกุลเป็นหมุนไฮดรอกซี)



โพลีโพร์พิลีนไกลคอล ใช้เตรียมโพลียูรีเซนไฟฟ์ชันดีดหยุ่น การเตรียมโพลีโพร์พิลีนไกลคอล เตรียมโดยโพลีเมอไรซ์โพร์พิลินออกไซด์

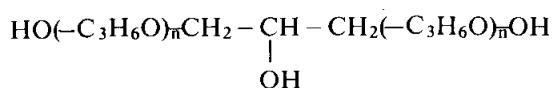


ที่อุณหภูมิประมาณ 160°C ในโพร์พิลีนไกลคอล และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เกิดโพลีเมอไรซ์ชันแบบรวมตัวโดยอิโอนลบ โดยขั้นเริ่มต้นจะเป็นดังนี้



หลังจากนี้จะเกิดขั้นแฝง yay ไปเรื่อยๆ จนถึงขั้นสิ้นสุดเกิดการย้ายสายโซ่ ได้โพลีโพร์พิลีนไกลคอลตามต้องการ นิยมใช้น้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ ไม่เกิน 2000

โพลียูรีเซนไฟฟ์ชันดีดหยุ่นถ้าโครงสร้างไม่มีการเชื่อมโยงเลยจะไม่แข็งแรง ในทางปฏิบัติจึงนิยมใช้ไตรออลมากกว่าไตรออล การเตรียมไตรออล ทำโดยโพลีเมอไรซ์โพร์พิลินออกไซด์ ในสารประกอบไตรไฮดรอกซี เช่น กลีเซอรอล (ใช้เป็นตัวเริ่ม) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้โพลีอีเธอร์ไตรออล



ปกติถ้าจะใช้เตรียมโพลียูรีเซนไฟฟ์ชันดีดหยุ่น จะใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 3000-3500 เพื่อให้มีดีกรีของการเชื่อมโยงต่ำ ถ้าจะเตรียมโพลียูรีเซนไฟฟ์ชันดีดหยุ่นต้องใช้โพลีอีเธอร์ไตรออล น้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ ประมาณ 500 จะทำให้มีดีกรีของการเชื่อมโยงสูง

11.5.2) การเตรียมไฟฟ์ชันดีดหยุ่น ปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบโพลีออลกับไอโซไซยาเนต จะได้โพลียูรีเซนดังนี้



การเตรียมโพเมชนิดยีดหยุ่นจะผ่านก้าวcarbonyl ไดออกไซด์ซึ่งเตรียมได้จากไดไอโซ-ไซยาเนต กับน้ำ เข้าไปในปฏิกิริยาพร้อมกัน



เพราะฉะนั้นในของผสมจะใส่ได้ไอโซไซยาเนต พลีออล และน้ำลงไปพร้อมกัน โพลีออลที่ใช้มักใช้โพลีอีสเทอร์และโพลีอีเชอร์ กระบวนการเตรียมโพเมชนิดยีดหยุ่นที่ใช้ทั้ง ๓ แบบ คือ one-shot, prepolymer และ quasi-prepolymer กรณีที่ใช้โพลีอีสเทอร์ มีนิยมแบบ one-shot แต่โพลีอีเชอร์นิยมใช้ทั้ง ๓ แบบ

11.5.2.1) one-shot polyester foams ส่วนผสมที่ใช้คือ

โพลีอีสเทอร์มิกกิ้งสาขा	100	ส่วนโดยน้ำหนัก
65:35 TDI	33	"
น้ำ	4	"
ตัวเร่ง (N-methylmorpholine)	2	"
ตัวเร่ง (N,N-dimethylcetylamine)	2	"
ตัวดัดแปร (ammonium oleate)	2	"

โพลีอีสเทอร์ที่ใช้มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 2000 ปกติเตรียมจากการดูดไบูกับไดเอธิลีนไอกลคอล ได้ผลิตผลเป็นของเหลวหนืด ของผสมทั้งหมดผ่านเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ ประมาณ 2-3 นาที โพเมจะเกิดเต็มที่ การทำเป็นรูปปูร่างต่าง ๆ ใช้เครื่องมือ Henecke type

11.5.2.2) polyether prepolymer วิธีนี้ให้โพลีอีเชอร์ทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตมากเกินพอก่อน จะได้ prepolymer ปลายโมเลกุลเป็นไอโซไซยาเนต ซึ่งเสถียรในสภาวะที่แห้ง ถ้าเติมน้ำและตัวเร่งลงไปรวมทั้งตัวปรับปรุง หรือตัวดัดแปรลงไปจะเกิดโพเมชนิดยีดหยุ่นตามต้องการ วิธีนี้ราคาถูกกว่าวิธีในข้อ 11.5.2.1

11.5.2.3) quasi-prepolymer polyether foams วิธีนี้คล้าย ๆ prepolymer แต่ใช้ปริมาณไดไอโซไซยาเนตปริมาณมาก ๆ ทำปฏิกิริยากับโพลีอีเชอร์ (โพลีออล)

ได้โพลียูรีเทนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ และมีไดไอโซไซยาเนตอิสระเหลืออยู่มาก ผ่านเข้าไปในขั้นที่ 2 ทำปฏิกิริยากับโพลีอีเชอร์ (โพลีออล) ต่อ เติมน้ำ เติมตัวเร่งและตัวดัดแปลงไปจะได้โฟมยีดหยุ่นออกมา วิธีนี้ลดความหนืดของ prepolymer ลง เพราะน้ำหนักโมเลกุลในขั้นตอนแรกจะต่ำทำให้ผลิตง่ายขึ้น

11.5.2.4) one-shot polyether foams วิธีนี้ใช้มากที่สุด เนื่องจากราคาไม่ค่อยแพง และโพลีอีเชอร์ที่ใช้ทำให้โฟมที่ได้มีสมบัติเหมาะสมในการทำเบาะรองนั่ง ส่วนผสมที่ใช้มีดังนี้

โพลีอีเชอร์-ไตรออล	100	ส่วนโดยน้ำหนัก
80:20 TDI	40	"
น้ำ	3	"
ตัวเร่ง (stannous octoate)	0.3	"
ตัวเร่ง (ไตรเอチลินไคลอเมрин)	0.5	"
ซิลิโคนบล็อกโคโพลีเมอร์	1	"

ตัวเร่ง stannous octoate จะช่วยในการเกิดปฏิกิริยาการเกิดโพลียูรีเทน ส่วนตัวเร่งไตรเอチลินไคลอเมринช่วยให้เกิดปฏิกิริยาการเชื่อมโยง ส่วนซิลิโคนบล็อกโคโพลีเมอร์จะใช้เพื่อเป็นตัวสเตบิไลเซอร์ ในระหว่างที่เกิดโฟม นิยมใช้ซิลิโคนโพลีแอลกิลสิออกไซด์ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กันและต่อเนื่อง ได้โฟมออกมาในรูปแผ่น อาจจะกว้างถึง 8 ฟุต สูง 4 ฟุต ส่วนความยาวก็ตัดให้ได้ตามต้องการ เช่น 10 ฟุต, 20 ฟุต หลังจากตัดแล้วอบไว้ 10-24 ชั่วโมง จึงนำไปใช้งาน

11.5.3) โฟมชนิดแข็ง (rigid foams) การเตรียมโฟมชนิดแข็งก็ใช้หลักคล้ายโฟมชนิดยีดหยุ่น เพียงแต่ต้องให้ตัวเร่งการเชื่อมโยงสูง ซึ่งจะได้จากการใช้โพลีอีเชอร์-ไตรออล น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เช่น ประมาณ 500 ทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยาเนตจะมีตัวเร่งการเชื่อมโยงสูง ผสมน้ำลงไปด้วยเกิดก้าชาคาร์บอนไดออกไซด์ จะได้โฟมชนิดแข็ง นิยมเตรียมแบบ one-shot และพ่นสารเอนไซด์เดือดต่ำ เช่น ไตรคลอโรฟลูอโรมีเทนจุดเดือด 24°C เข้าไปจะช่วยทำคุณสมบัติเป็นจนวนความร้อน จนวนไฟฟ้าได้ดีขึ้น

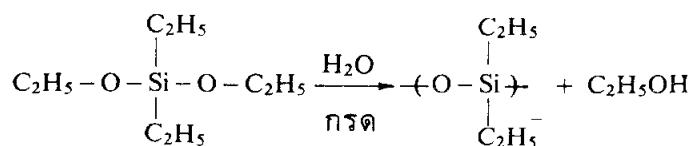
11.5.4) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ โพลียูรีเทนที่ใช้เป็นโฟม มีคุณสมบัติเป็นเทอร์โมเซต แต่โพลียูรีเทนที่ใช้ในรูปเส้นใย อีลาสโตเมอร์ เป็นเทอร์โมพลาสติก แต่มีใช้ไม่มากนัก นิยมใช้ในรูปโฟมมากกว่า โฟมชนิดยีดหยุ่น จะมีความหนาแน่นประมาณ 1.5-3 lb/ft³. รับน้ำหนักได้ดี จึงนิยมใช้ทำเบาะรองนั่งทั่ว ๆ ไป เก้าอี้บุนวม ที่นอน มีความ

ทนทานต่อตัวทำละลายต่าง ๆ ได้ดี โดยเฉพาะฟอยท์ที่ได้จากโพลีเอสเทอร์จะทนทานกว่าฟอยท์ที่ได้จากโพลีอีเชอร์ ทนความร้อนได้ถึง 150°C ส่วนฟอยชnidแข็งจะมีความหนาแน่นประมาณ $2 \text{ lb}/\text{ft}^3$ มีความต้านทานต่อการกดดัน ใช้เสริมช่องว่างในส่วนที่ต้องการน้ำหนักเบา เช่น ปีกเครื่องบิน เป็นต้น สมบัติในการนำความร้อนต่ำมากจึงใช้เป็นฉนวนในกระติกน้ำแข็ง หรือในถังเย็น นอกจากนี้ยังใช้ทำส่วนประกอบของเรือเพื่อให้การลอยตัวดีขึ้น

11.6) ซิลิโคนโพลีเมอร์ (Silicone polymers)

ซิลิโคนมีสมบัติคล้ายกับคาร์บอนที่สามารถเกิดสารประกอบไฮเดรนซ์ เช่น ซิลิโคนไฮไดร์ดหรือซิเลน (silanes), Si_6H_{14} แต่พันธะ $\text{Si}-\text{Si}$ ไม่เสถียรเมื่อถูกความร้อน ในขณะที่พันธะซิลิโคน $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ เสถียรมากกว่า ทำให้เตรียมเป็นโพลีเมอร์ที่มีความสำคัญในทางการค้าตัวหนึ่ง แม้ว่าซิลิโคนจะคล้ายคาร์บอน แต่มันไม่สามารถจะเกิดพันธะคู่ และพันธะสามได้ ดังนั้นซิลิโคนโพลีเมอร์จึงเกิดจากโพลีเมอไรซันแบบขั้นหรือแบบความแน่นเท่านั้น

การศึกษาสารประกอบของซิลิโคนเริ่มมาตั้งแต่ปี 1824 จนกระทั่งมีการเตรียม SiCl_4 ได้จากปฏิกิริยาของซิลิโคนกับคลอริน และต่อมาในปี 1844 มีการเตรียมเอธิลซิลิกาจากปฏิกิริยาของซิลิโคนเตトラคลอโรไดกับเอทานอล หลังจากนั้นก็มีการศึกษาสารประกอบของซิลิโคนมาเรื่อย ๆ จนถึงปี 1872 ลาเดนเบิร์ก (Ladenburg) จึงได้เตรียมซิลิโคนโพลีเมอร์ได้เป็นตัวแรก โดยปฏิกิริยาของ diethyl diethoxy silane กับน้ำ โดยมีกรดอ่อนดูดาย



โพลีเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นน้ำมันหนืด ซิลิโคนโพลีเมอร์ในทางการค้าเริ่มในปี 1930 โดย J.F. Hyde แห่ง the Corning Glass work ในอเมริกา เตรียมโพลีเมอร์ที่มีสมบัติอยู่ระหว่างโพลีเมอร์อินทรีย์และอนินทรีย์ ทนความร้อนสูง และเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี

11.6.1) วัสดุดีบ สารประกอบที่ใช้เตรียมซิลิโคนโพลีเมอร์ มีสูตรทั่วไปคือ $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ เมื่อ R เป็นหมู่แอลกิลหรือแอโรลิ X เป็นหมู่ที่สามารถถูกไฮโดรไลซ์ไปเป็น $-\text{SiOH}$ ได้ เช่นอาจเป็นคลอรินหรือแอลกอไอกซ์ (alkoxy) การเตรียมสาร $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ อาจเตรียมได้หลายวิธีคือ

11.6.1.1) Grignard process วิธีนี้ใช้ RMgX เพื่อเตรียมแอลกิล หรือ แอลกิลคลอโรซิเลน ปฏิกิริยาเริ่มจาก



MgX_2 แยกออกได้โดยการกรอง วิธีนี้จะได้ของผสมของซิเลนซึ่งมีจุดเดือดใกล้เคียง กันมาก จึงแยกจากกันค่อนข้างยาก แม้จะใช้วิธีกลั่นลำดับส่วน การเตรียมวิธีนี้ไม่ค่อยใช้มากในปัจจุบัน

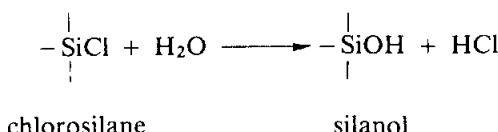
11.6.1.2) Direct process วิธีนี้เตรียมโดยตรงจากปฏิกิริยาของคลอโรซิเลน กับแอลกิลหรือแอลกิลไฮด์ เนี่ยนปฏิกิริยาทั่วๆ ไปได้คือ



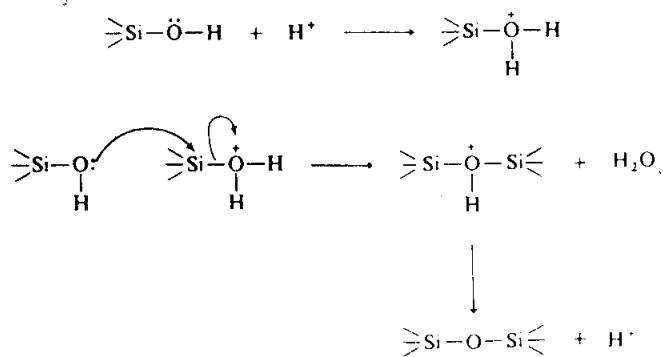
ในการปฏิบัติใช้สารประกอนบ้าโรคาร์บอนไฮด์ริด สถานะไอ ผ่านเข้าไปในของผสม ซิลิคอน (หรือคลอโรซิเลน) กับทองแดงที่ร้อนประมาณ $250-280^\circ\text{C}$ จะได้ผลิตผลเป็นของผสม ของซิเลน แยกได้โดยการกลั่นเช่นกัน

นอกจากนี้ยังมีวิธีอื่นๆ เช่น Olefin addition process, sodium condensation method, rearrangement of organochlorosilanes เป็นต้น

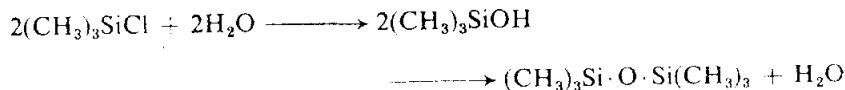
11.6.2) โพลีเมอไรเซชัน การเตรียมซิลิโคนโพลีเมอร์นั้นเตรียมได้ด้วยการเกิดตัวเป็นลักษณะของไฮโล, ของแข็งหยุ่นจืดเรซินแข็งมีโครงสร้างเชื่อมโยง ปฏิกิริยาจะเกิดตั้งแต่



ปฏิกิริยาทั้งสองขั้นตอนจะเกิดต่อเนื่องกัน และกรดเกลือจะเป็นตัวเร่งในการเกิดโพลีเมอไรเซชันในขั้นที่สอง กลไกของปฏิกิริยาจะเป็นดังนี้

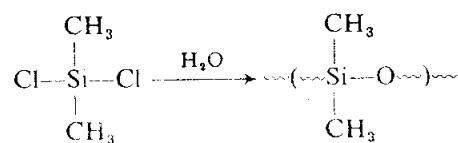


พิจารณาปฏิกริยาโพลีเมอร์เชชัน 3 แบบที่จะให้ซิลโคนมีพังก์ชันแนลสิตีต่างกันคือแบบแรกเป็นปฏิกริยาของไตรเมธิลคลอโรซิเลนกับน้ำ ได้ไตรเมธิลซิลานอล และเกิดไดเมอร์เชชัน

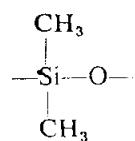


กรณีนี้เป็น 1 พังก์ชันแอนอลจิค $(CH_3)_3 - Si - O -$

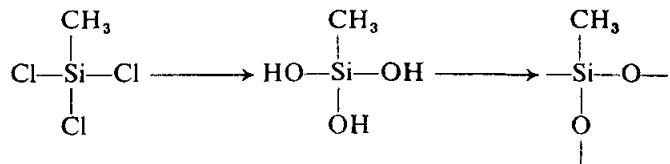
ถ้าเป็นไฮไดรลิซึสของไดเมธิลไดคลอโรฟิลีน แล้วเกิดโพลีเมอร์เรซันไดโพลีเมอร์สายโพลีเมอร์



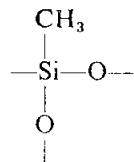
กรณีเป็น 2 พงกชันแลลลิต



ถ้าเป็นไฮโดรลิซของโมโนเมทิลไตรคลอโรซิเลน แล้วเกิดโพลีเมอไรเซชัน จะได้โพลีเมอร์โครงร่างตาข่าย



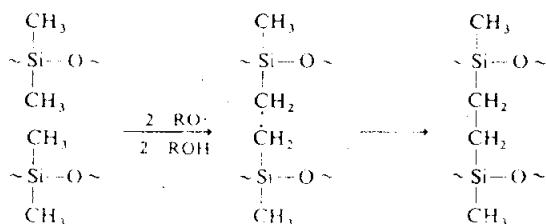
กรณีนี้เป็น 3 พังก์ชันแอลิตี



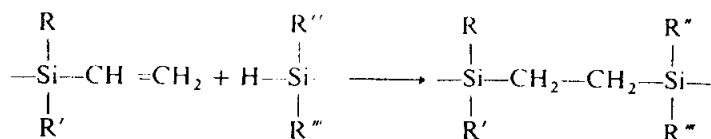
11.6.3) สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ ซิลิโคนโพลีเมอร์ที่ถูกเตรียมเพื่อใช้งานมี 3 ลักษณะคือ เป็นของเหลว อีเลสโตรเมอร์ และเรซิน

ก) กรณีเป็นของเหลว จะเตรียมโพลีเมอร์สายโซ่ตรง น้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำประมาณ 4000-25000 ปกติจะเป็นโพลีไಡเมธิลซิลอกเซน ซึ่งเตรียมได้จากไดเมธิล ไดคลอโรซิлен อาจเดิมเขากามะธิลไดซิลอกเซนเพื่อให้ได้ความหนืดตามต้องการนิยมนนำไปใช้ผสมยาขัดเจา เนื่องจากมีสมบัติไม่ดูดน้ำ ใช้เป็นสารหล่อลื่นและกรีสเป็นต้น

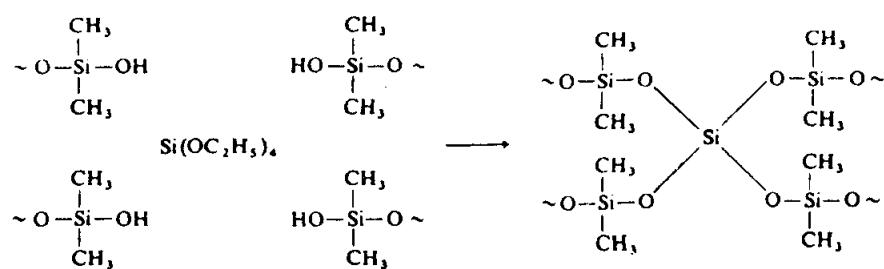
ข) กรณีเป็นอีเลสโตรเมอร์ จะเตรียมเหมือนซิลิโคนที่ใช้เป็นของเหลว แต่ใช้น้ำหนักโมเลกุลสูงกว่า และอบให้เกิดการเชื่อมโยงพอสมควร นิยมใช้ไดเมธิลไดคลอโรซิленเหมือนข้อ ก. แต่ทำให้เกิดการเชื่อมโยงโดยฟรีเระดิดิกออล เช่น เติมเบนโซอิลเบอร์ออกไซด์จะเกิดการเชื่อมโยงที่เอธิลิน ดังนี้



หรืออาจจะเชื่อมโยงโดยหมูไวนิลหรือแอริลกับซิลิโคน เกิดปฏิกิริยาได้หมู silylhydride

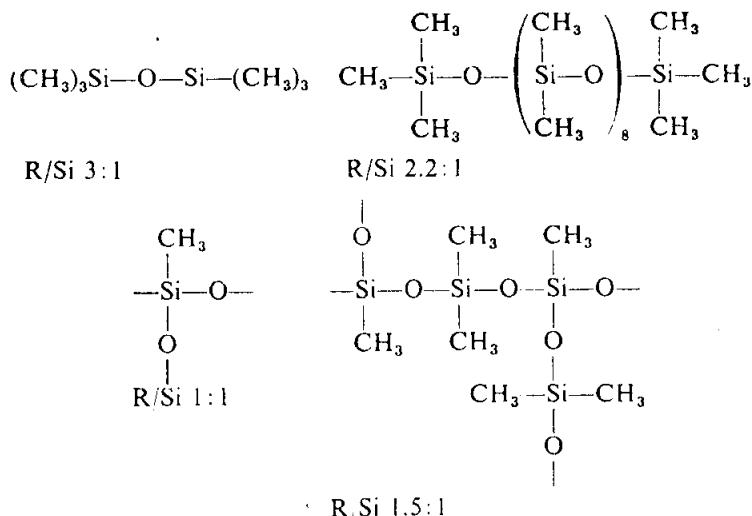


นอกจากนี้ยังอาจเชื่อมโยงโดยหมู่สุดท้ายที่ว่างไว เช่น $-\text{OH}$ ในซิลanol ทำได้ที่อุณหภูมิห้อง เรียกอีลาสโตรเมอร์ที่ room-temperature vulcanizing (RTV) โดยเติมตัวเชื่อมโยง เช่นเอ็ธิลซิลิกาต์ มีตัวเร่งเช่น stannous octoate และ dibutyltin dilaurate ปฏิกิริยาจะเกิดดังนี้



ซิลโคนอีลาสโตรเมอร์ จะมีสมบัติยืดหยุ่นแม้อุณหภูมิจะต่ำถึง -80°C ทนความร้อนสูงถึง 250°C ทนทานต่ออินฟาร์มาติกและน้ำมันหล่อลื่น นิยมใช้เป็นปะเก็นและท่ออุดกันรั่ว สมบัติทางไฟฟ้าเป็นอนุวนไฟฟ้าที่ดี จึงใช้เป็นอนุวนหุ้มสายเคเบิลและสายไฟ ใช้ทำห่อของเหลวและก้าชที่ร้อน และใช้ทำเครื่องมือทางการแพทย์ ฯลฯ เป็นต้น

ค) กรณีเป็นเรซิน ซิลโคนโพลีเมอร์ที่จะใช้งานในรูปเรซินจะต่างกับ 2 กรณีแรก ที่ซิลโคนเรซินมีอะตอน Si ไม่มีหมู่อินทรีย์อยู่หรือมีเพียงหมู่เดียว เช่นใช้ไตรคลอโรซิเลน ซึ่งจะทำให้เรซินที่ได้มีดีกรีของการเชื่อมโยงสูงมาก จึงมีสมบัติแข็งมาก ต้องใช้ไตรคลอโรซิเลนเป็นตัวประสานบ้าง จะทำให้มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานดีขึ้น ลองพิจารณาอัตราส่วน R/Si (เช่น CH_3/Si ในเมธิลซิเลน) ถ้าเป็น 3:1 จะได้ไดเมอร์ ถ้าเกิน 2:1 เช่น 2.2:1 จะได้โพลีเมอร์สายโซ่ตรง กรณีใช้ไตรคลอโรซิเลนตัวเดียว จะได้อัตราส่วน R/Si เป็น 1:1 ได้โพลีเมอร์มีดีกรีของการเชื่อมโยงสูงมาก จึงทำให้แข็งจนเปราะ ตั้งนั้นการประสานจึงนิยมใช้อัตราส่วน 1.2:1 ถึง 1.6:1 จะได้โพลีเมอร์มีสมบัติเหมาะสมดีขึ้น



ในการการค้า ชิลิโคนเรซินมักจะมีทั้งหมู่เมธิลและหมู่ฟินิลอยู่ในสายโซ่โมเลกุลด้วย การใส่หมู่ฟินิลเข้าไปจะช่วยทำให้ทนทานความร้อนเดี๋ยวนี้ และยืดหยุ่นได้บ้าง เวลา เตรียมต้องเตรียมในสารละลาย เช่น ใช้ทอกูอิน หรือไซลิน กวนกันน้ำ เพื่อไม่ให้เกิดการ เชื่อมโยงก่อนกำหนดที่ต้องการ ปฏิกิริยาจะถูกความร้อนสูงต้องช่วยทำให้เย็นเพื่อป้องกัน การเกิด gel เมื่อเติมฟินิลคลอโรซิลเลนลงไปทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นประมาณ 70-75°C สารละลาย จะแยกเป็น 2 ชั้น แยกเอาชั้นของสารอินทรีย์มาล้างออกจากเด็ก็ออก ระหว่างตัวทำละลาย ออกไบ จะได้เรซินอยู่ในสารละลาย เรซินที่ได้ตอนนี้จะเป็นของสมระห่วง ไซคลิกโพลีเมอร์ โพลีเมอร์สายโซ่ตรง โพลีเมอร์มีกิ่งสาขา และโพลีเมอร์โครงร่างตาข่าย ซึ่งจะมีหมู่สุดท้าย เป็นหมู่ -OH มากมาย แต่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลทำโดยให้ความ ร้อนกับสารละลายประมาณ 100°C มีตัวเร่งเช่น zinc octoate จนกระทั่งได้ความหนืดตาม ต้องการ จะได้น้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ ทำให้เย็นและเก็บไว้ในภาชนะ เพื่อนำไป ใช้ต่อไป การเกิดการเชื่อมโยงจะเกิดในขั้นตอนที่ทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ซึ่งอาจทำโดย เพิ่มอุณหภูมิ และใช้ตัวเร่งเช่น metal octoates หรือ triethanolamine เป็นต้น การเก็บต้องเก็บ ไว้ในรูปสารละลาย

ซิลิโคนเรซินทนความร้อนดีมากถึงอุณหภูมิ 200°C สมบัติยังไม่เปลี่ยนแปลงแต่สมบัติเชิงกลสูญเสียเมอร์ที่เชื่อมโยงด้วยสารอินทรีย์ไม่ได้ สมบัติทางไฟฟ้าเป็นอนุวนไฟฟ้าได้ดีแม้ว่าอุณหภูมิจะสูงก็ตาม จึงใช้ทำช่องแกนมอเตอร์ และส่วนประกอบในเครื่องไฟฟ้าทำผังป้องกันไฟ ใช้ผลิตไฟเบอร์กลาส ใช้ทำวัสดุเคลือบผิว อุตสาหกรรมสี ฯลฯ เป็นต้น

สรุปบทที่ 11

1. พอลีเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต เป็นโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโครงร่างตาข่าย คือจะมีการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โมเลกุล ทำให้แข็งแรง ไม่หลอมเหลว และไม่ละลาย

2. พอลีเมอร์ที่จะใช้งานเป็นเทอร์โมเซต อาจจะเตรียมให้อยู่ในรูปเรซิโนนก่อนหมายถึง ยังไม่มีการเชื่อมโยง เมื่อนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ จะเกิดการเชื่อมโยงในขั้นตอนขึ้นรูปเป็นรูปร่างต่าง ๆ ซึ่งเป็นขั้นตอนสุดท้าย หลังจากนี้จะหลอมหรือละลายเพื่อขึ้นรูปใหม่อีกไม่ได้

3. เทอร์โมเซตจะได้จากโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่นหรือแบบข้นแท่นนั้น โพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวหรือแบบถูกโซ่จะไม่ให้ผลิตผลเป็นเทอร์โมเซตเลย

4. พินอลิกเรซิน เป็นโพลีเมอร์ที่ได้จากโพลีเมอไรเซชันระหว่างฟีโนลิกับฟอร์มาลดีไฮด์ มี 2 ประเภท คือ โนโวแลกเรซิน ใช้พินอล : ฟอร์มาลดีไฮด์ อัตราส่วนประมาณ 1:0.8 และรีโซลเรซิน ใช้พินอล : ฟอร์มาลดีไฮด์ ประมาณ 1:2 รีโซลเรซินทำให้เกิดการเชื่อมโยงได้โดยความร้อน แต่โนโวแลกเรซินจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงต้องเติมสารบางตัวลงไป เช่น เซกซาเมทิลีนเตตระมีน

5. อะมิโนเรซิน ได้จากโพลีเมอไรเซชันระหว่างยูเรียกับฟอร์มาลดีไฮด์ และได้จากเมามีนกับฟอร์มาลดีไฮด์ เรซินหั้งสองชนิดมีสมบัติคล้ายกัน แต่เมามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์จะเหนือกว่าบ้างในแง่ที่ให้ผิวน้ำแข็งแรงไม่ค่อยเป็นรอยขีดข่วน ไม่ค่อยเป็นคราบสกปรก

6. โพลีอีสเทอร์เรซิน เป็นเทอร์โมเซต มี 2 กลุ่มคือ โพลีอีสเทอร์สายโซ่ตรงไม่อ้อมตัว กับแอลกิດเรซิน พากสายโซ่ตรงไม่อ้อมตัวเตรียมจากไตรออล เช่น โพร์พิลินไกลคอล กับแอนไฮไดรด์ หรือกรดไม่อ้อมตัว เช่น มาลีอิกแอนไฮไดรด์ มีฟรอลิกแอนไฮไดรด์เป็นตัวตัดแปรง และสไตรีน (อาจใช้สารประกอบไวนิลลี่น ฯ) เป็นตัวเชื่อมโยง นิยมใช้ทำไฟเบอร์กลาส ส่วนพากแอลกิດเรซินเตรียมจากไตรออล เช่น กลีเซอรอลกับกรดโพลีเบสิก เช่น กรดฟรอลิก หรือฟรอลิกแอนไฮไดรด์ ใช้น้ำมันเป็นตัวตัดแปรง มีทั้งน้ำมันแห้งเร็ว น้ำมันแห้งช้า และน้ำมันไม่แห้ง จะใช้แบบไหนขึ้นอยู่กับจุดประสงค์ในการใช้งานว่าต้องการแห้งเร็วหรือแห้งช้า หรือไม่ให้แห้ง

7. อีพอกซีเรชิน ในสายโซ่โมเลกุลจะมีหมู่อีเพอร์และหมู่อีพอกไซด์อยู่จึงเรียกว่า อีพอกซี เตรียมจาก bisphenol A กับ epichlorhydrin อัตราส่วนแล้วแต่ความต้องการว่าจะให้ได้เรชินมีสมบัติอย่างไร เวลานำไปใช้งานต้องใช้ตัวช่วยเชื่อมโยงผสานลงไป เช่นเบนซิลไดเมธิลามีน นิยมใช้เป็นจำนวนมากที่สุด

8. โพลียูรีเทน เตรียมได้จากโพลีเมอโรเรซันระหว่างไดโอดิโซไซยาเนตกับโพลีออลไดโอดิโซไซยาเนต นิยมใช้โกลูอินไดโอดิโซไซยาเนต ส่วนโพลีออล มักใช้โพลีอีสเทอร์และโพลีอีเพอร์ น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ และมีหมู่ -OH อยู่ที่ปลายโมเลกุล นิยมใช้ทำฟูมชนิดยืดหยุ่นและฟูมชนิดแข็ง วิธีการเตรียมคล้ายกัน แต่ถ้าทำฟูมชนิดแข็งจะใช้โพลีอีเพอร์ น้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเป็นตัวตั้งต้น เพื่อให้มีตัวกรองการเชื่อมโยงสูง

9. ซิลิโคนโพลีเมอร์ อะตอมซิลิคอนเกิดพันธะโคเวเลนซ์กับออกซิเจนและคาร์บอนกิดเป็นสายโซ่ยาว และมีโครงสร้างเป็นโครงร่างดาวข่าย เกิดจากโพลีเมอโรเรซันแบบขั้นหรือแบบควบคุมแน่นของซิลิโนล โดยที่ซิลิโนลจะได้จากการไฮโดรลิซของสารประกอบแอลกิลไฮเดร็ดของซิลิคอน เช่น เมธิลคลอโรซิลิเคน การนำไปใช้งานมี 3 ลักษณะ ใช้ในลักษณะเป็นของเหลว อีลัสโตเมอร์ และเรชิน ซึ่งใช้วิธีเตรียมต่างกันไป โดยใช้อัตราส่วน R/Si ต่างกัน เนื่องจากนิความร้อนดี จึงใช้ทำพวงประภัย ท่อที่ต้องถูกความร้อน เครื่องมือทางการแพทย์ เครื่องมือไฟฟ้า ฯลฯ เป็นต้น

แบบฝึกหัดบทที่ 11

1. พินอลิกเรซินชนิดแรกที่ผลิตขึ้นในทางการค้ามีชื่อเรียกว่าอะไร จงเขียนสูตรทั่วไปของโพลีเมอร์ดังกล่าว พร้อมทั้งปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน ?
2. กระบวนการคิวมีนกับกระบวนการชัลฟ์เนชัน แตกต่างกันอย่างไร อธิบายพร้อมทั้งเขียนปฏิกิริยา ?
3. เหตุใดโนโวแลกเรซินจึงไม่สามารถทำให้เกิดการเชื่อมโดยได้โดยความร้อนอย่างเดียว แต่ต้องใส่ตัวเชื่อมอย่างลงไปด้วย ?
4. จงเขียนปฏิกิริยาระหว่างยูเรียกับฟอร์มาลดีไฮด์ เมื่อใช้ยูเรีย 1 โมล กับฟอร์มาลดีไฮด์ 1 โมล และปฏิกิริยาควบแน่นที่เกิดตามมา
5. เมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์โพลีเมอร์ มีสมบัติอย่างไร นำไปใช้ผลิตเป็นอะไหล่มากที่สุด ?
6. จงเขียนโครงสร้างของโพลีเอสเทอร์เรซิน ที่เกิดการเชื่อมโดยระหว่างสายโซ่ไม่เลกูล และอธิบายว่าเกิดได้อย่างไร ?
7. แอลกิດเรซินมีวิธีเตรียมอย่างไรบ้าง ถ้าผสมโนโนเมอร์เข้าด้วยกันเลยจะเกิดปฏิกิริยาหรือไม่ การเกิดการเชื่อมโดยเกิดได้อย่างไร อธิบาย ?
8. จงแสดงวิธีเตรียม bisphenol A และ epichlorhydrin ที่จะใช้เตรียมอีพอกซีเรซิน พร้อมทั้งอธิบายการเกิดการเชื่อมโดยในอีพอกซีมาพอยเข้าใจ ?
9. จงอธิบายพร้อมทั้งเขียนปฏิกิริยาการเตรียมโพลีโพร์พิลินไกลคอล ที่จะใช้เตรียมโพลียูรีเซนโพเมชnidicthyn และถ้าจะให้มีการเชื่อมโดยจะทำได้อย่างไร ?
10. ชิลโคนโพลีเมอร์ที่ใช้เป็นของใกล้ อีลาสโตเมอร์ และเรซิน มีโครงสร้างและการเตรียมแตกต่างกันอย่างไรบ้าง จงอธิบายและเขียนสูตรทั่วไปมาให้ครุ