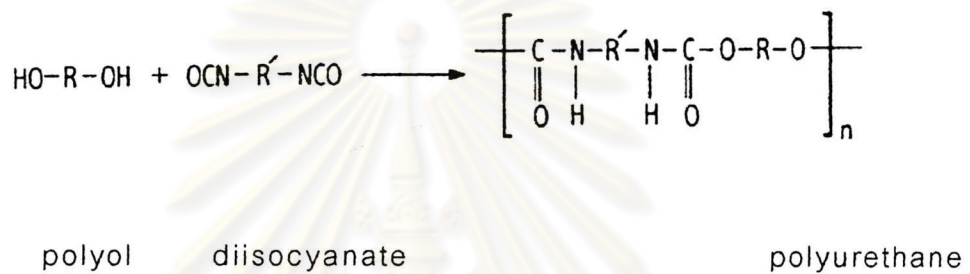


บทที่ 2 วารสารปริทรรศน์

2.1 พอลิยูรีเทน (polyurethane)

พอลิยูรีเทน คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน ($-\text{NHCOO}-$) ในสายโซ่โมเลกุล โดยพอลิยูรีเทนในทางการค้ามักเกิดจากสารไดไอโซไซยาเนต (diisocyanates) ทำปฏิกิริยากับไดออล (diols) หรือพอลิออล (polyols) ดังแสดงในรูปที่ 2.1



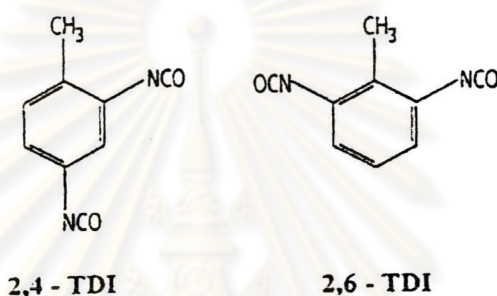
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทน [1]

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนเป็นปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบขั้น (step growth polymerization) ที่แตกต่างจากปฏิกิริยาทั่วไป คือ ไม่มีสารโมเลกุลเล็กๆ หรือผลพลอยได้ (by product) ออกมาจากปฏิกิริยา ดังนั้น จึงไม่จัดเป็นปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerization) ซึ่งในบางครั้งอาจเรียกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติมหรือแบบการจัดเรียงตัว (addition หรือ rearrangement polymerization) [2]

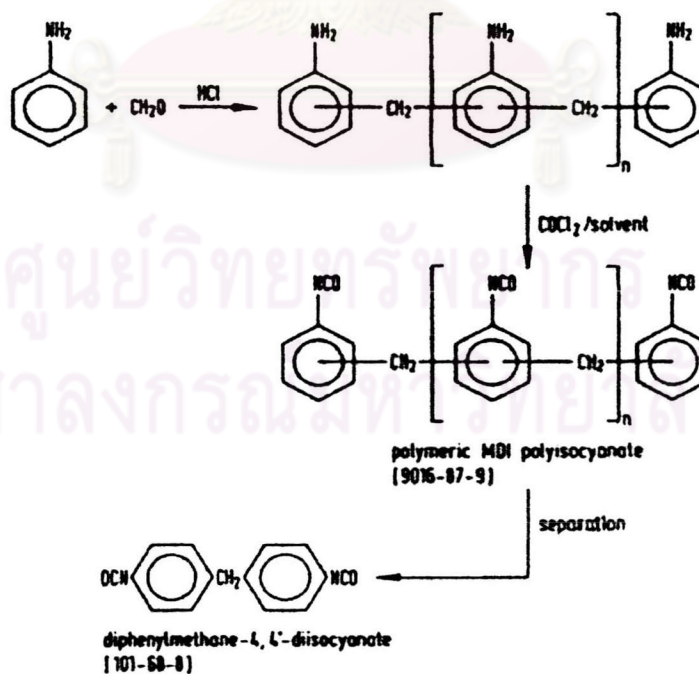
ถ้าไดไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับไดออลจะได้พอลิยูรีเทนแบบเชิงเส้น (linear polyurethane) และถ้าทำปฏิกิริยากับพอลิออลที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า 2 หมู่ จะได้พอลิยูรีเทนแบบกิ่งหรือแบบเชื่อมขวาง (branched or crosslinked polyurethane) นอกจากนี้ พอลิยูรีเทนแบบเชื่อมขวางยังสามารถเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ยูรีเทนที่เกิดขึ้นกับหมู่ไอโซไซยาเนตได้เป็นหมู่อัลโลฟาเนต (allophanate) ดังแสดงในรูปที่ 2 หรือเกิดหมู่ไบยูเรต (biuret) เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส โดยจะเกิดหมู่ยูเรียขึ้นก่อนจากการที่หมู่เอมีนทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งหมู่เอมีนอาจอยู่ในรูปของไดเอมีนที่ใช้เป็นสารเพิ่มขนาดสายโซ่ (chain extender) หรือจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับไอโซไซยาเนต และเมื่อหมู่ยูเรียที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับ

2.1.1 ไอโซไซยาเนต (isocyanates)

วิธีหนึ่งในการทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติแตกต่างกัน คือ การเลือกใช้ไอโซไซยาเนตต่างชนิดกัน ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติทางเคมีและสมบัติเชิงกลแตกต่างกัน โดยไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้ คือ 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (4,4'-diphenylmethane diisocyanate, MDI) และโทลูอีน-ไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate, TDI) ซึ่งอาจใช้เป็นของผสมของ 2,4'- และ 2,6'-TDI (รูปที่ 2.4) หรือใช้ 2,4'-TDI อย่างเดียวก็ได้ โดย TDI ใช้ทำได้ทั้งโฟมชนิดยืดหยุ่นและโฟมชนิดแข็ง แต่เนื่องจากความเป็นพิษของ TDI จึงเปลี่ยนมาใช้พอลิเมอริกพอลิไอโซไซยาเนต (PMDI) (รูปที่ 2.5) แทน

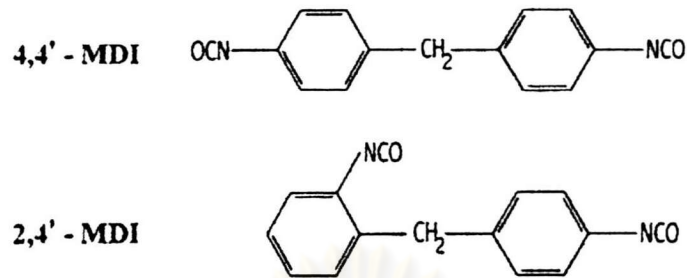


รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของ 2,4'-TDI และ 2,6'-TDI [1]



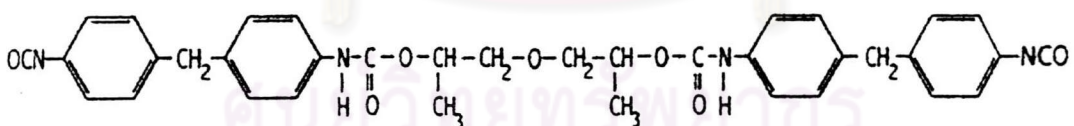
รูปที่ 2.5 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ PMDI และ MDI [1]

MDI ที่นำมาใช้จะมีองค์ประกอบดังแสดงในรูปที่ 2.6 โดยส่วนใหญ่เป็น 4,4'-MDI และมี 2,4'-MDI ผสมในปริมาณเล็กน้อยเพื่อช่วยลดจุดหลอมเหลว

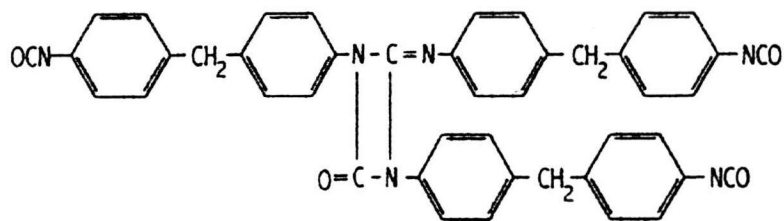


รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของ 4,4'-MDI และ 2,4'-MDI [1]

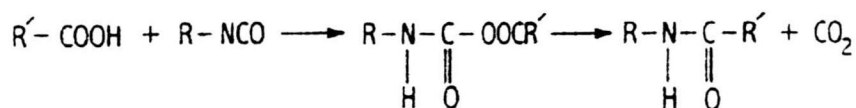
MDI ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเป็นของแข็งสีขาวถึงเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลว 38 องศาเซลเซียส จึงยากในการทำงาน และไม่เสถียรเมื่อเก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 40 องศาเซลเซียส ซึ่งอาจแก้ปัญหาได้ 2 วิธี คือ วิธีแรกเป็นการทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยานาตที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (active isocyanate) บางหมู่กับอะลิฟาติกไดออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ หรือผสมกับไดออล ผลที่ได้จะเป็นสารละลายของไดยูรีเทนที่มีหมู่ไอโซไซยานาตเป็นหมู่ปลาย (end group) อีกวิธีที่ใช้กันทั่วไป คือ นำ 4,4'-MDI บริสุทธิ์มาดัดแปรบางส่วนของหมู่ไอโซไซยานาตให้อยู่ในรูปของ uretonimine-linked trifunctional หรือทำให้มีหมู่ไอโซไซยานาตในโมเลกุลมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.7



และ

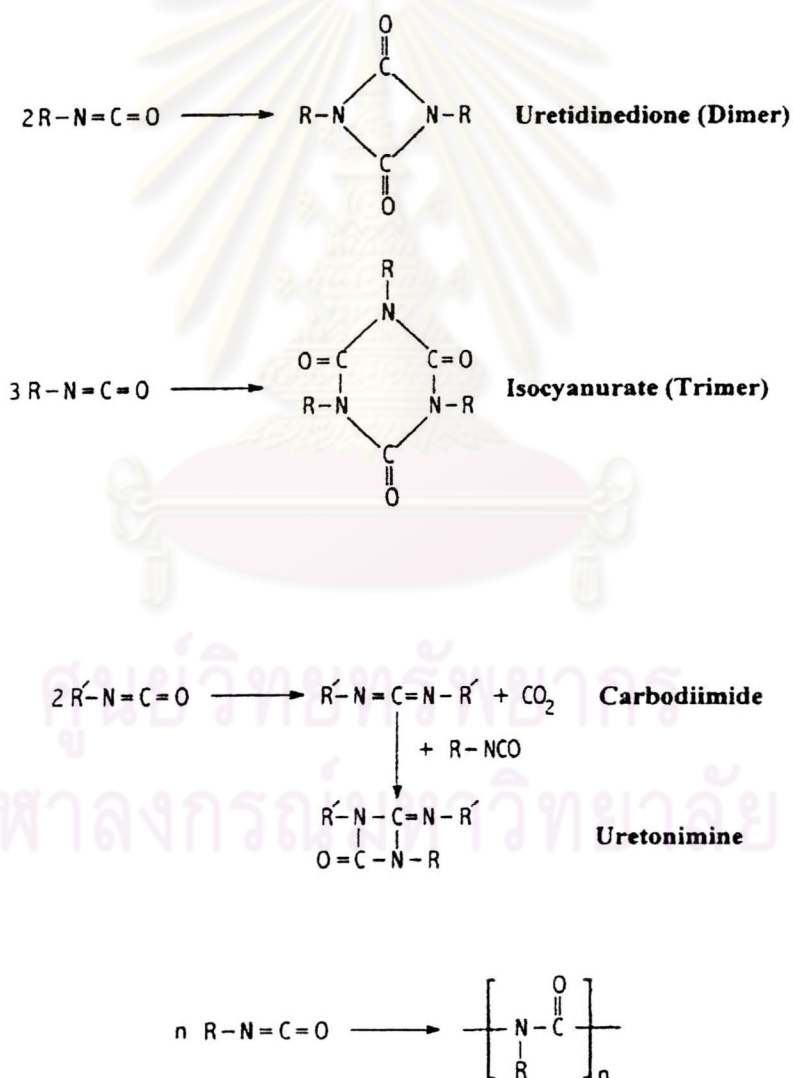


รูปที่ 2.7 โครงสร้างของ MDI บริสุทธิ์ที่ผ่านการดัดแปรแล้ว (modified pure MDI) [1]



รูปที่ 2.10 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับกรดคาร์บอกซิลิก [1]

ในกรณีที่มีไอโซไซยาเนตมากเกินไปจนพอกภายใต้ภาวะที่เหมาะสม ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับยูรีเทนและยูเรียได้อัลโลฟาเนตและไบยูเรต ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 นอกจากนี้ ไอโซไซยาเนตสามารถเกิดปฏิกิริยากับตัวเอง โดยเฉพาะในภาวะที่เป็นต่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาการเกิดไฮโมพอลิเมอร์โซ่สั้นของไอโซไซยาเนต [1]

2.1.2 พอลิออล (polyols)

พอลิออลที่ใช้ในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนมีหลายรูปแบบ ซึ่งสมบัติต่างๆ และความยากง่ายในการขึ้นรูปโฟมพอลิยูรีเทนขึ้นกับการเลือกใช้พอลิออล พอลิออลที่นิยมใช้อาจเป็นพอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyols) หรือพอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyols) โดยลักษณะจำเพาะ (characteristic) และสมบัติของพอลิยูรีเทนจะขึ้นกับขนาด น้ำหนักโมเลกุล ความยืดหยุ่น ฟังก์ชันนัลลิตี และโครงสร้างของพอลิออล สำหรับพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและฟังก์ชันนัลลิตีต่ำจะนิยมใช้ในการผลิตโฟมชนิดยืดหยุ่นและอีลาสโตเมอร์ ส่วนโฟมชนิดแข็งจำเป็นต้องใช้พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและฟังก์ชันนัลลิตีสูงเพื่อให้เกิดโครงสร้างแบบเชื่อมขวางที่มีความหนาแน่นสูง

พอลิอีเทอร์พอลิออล

พอลิอีเทอร์พอลิออลเป็นพอลิออลที่นิยมใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน โดยเป็นพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring opening polymerization) ของแอลคิลีนออกไซด์ (alkylene oxide) เช่น โพรพิลีนออกไซด์ หรือโพรพิลีนออกไซด์ที่โคพอลิเมอไรซ์กับเอทิลีนออกไซด์ โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือจากปฏิกิริยาแบบเปิดวงของคาโพรแลกโตน (caprolactone) โดยใช้ไกลคอลชนิดโมเลกุลต่ำเป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา

พอลิเอสเทอร์พอลิออล

พอลิเอสเทอร์พอลิออลจะใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทนซึ่งต้องการสมบัติทางกายภาพที่จำเพาะ มีน้ำหนักโมเลกุล 1000-2000 เนื่องจากพอลิเอสเทอร์พอลิออลมีราคาสูงกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล และมีความหนืดสูง ดังนั้น จึงนำไปใช้งานค่อนข้างยาก แต่พอลิเอสเทอร์พอลิออลสามารถต้านทานความร้อนได้ดีกว่า และเกิดออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูงได้น้อยกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล ซึ่งพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ที่สังเคราะห์จากพอลิเอสเทอร์พอลิออลจะมีสมบัติความทนแรงดึงสูง และมีความต้านทานการขัดถูและการดัดโค้งสูง (high abrasive and bending resistance) นอกจากนี้ ยังมีความทนทานต่อสารเคมีได้ดีอีกด้วย สำหรับโฟมชนิดยืดหยุ่นที่สังเคราะห์จากพอลิเอสเทอร์พอลิออลมีความทนแรงดึงและความต้านทานสารเคมีที่ดี ส่วนโฟมชนิดแข็งสามารถทนความร้อนได้ดี

2.1.3 ชนิดและการใช้งาน

พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (polyurethane elastomers)

มอนอเมอร์ : MDI, บิวเทนไดออล, พอลิอีเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์พอลิออล

การใช้งาน : การขนส่ง เครื่องกีฬา และรองเท้า

พอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์ แบ่งได้เป็น ประเภทเทอร์โมพลาสติกและเทอร์โมเซต ประกอบด้วย บล็อกโคพอลิเมอร์เป็นส่วนๆ (segmented block copolymers) ซึ่งมีทั้งบล็อกที่แข็งและยืดหยุ่น

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น (flexible polyurethane foam)

มอนอเมอร์ : TDI, พอลิอีเทอร์พอลิออล , น้ำ

การใช้งาน : เฟอร์นิเจอร์และที่นอน (47%) การขนส่ง (28.5%) ที่รองพื้นพรม บรรจุกัมถันท์

โฟมชนิดยืดหยุ่นส่วนใหญ่ทำจาก TDI และพอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีหมู่ฟังก์ชัน 3 หมู่ ทำให้เกิดพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ โฟมยืดหยุ่นจะถูกเป่าด้วยน้ำ คือ ปฏิกริยาของน้ำกับ ไดไอโซไซยาเนต ทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งทำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นแบบเซลล์เปิด ในบางครั้งอาจมีการเติมสารฟลูออโรคาร์บอนและเมทิลีนคลอไรด์เข้าไปเพื่อให้นุ่มและลดความหนาแน่น โฟมชนิดยืดหยุ่นจะมีความหนาแน่น 10-80 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และมีปริมาณการเชื่อมขวางต่ำ เนื่องจากมีโครงสร้างแบบเซลล์เปิดจึงทำให้อากาศสามารถผ่านเข้าออกเซลล์ได้ง่าย ส่วนมากนิยมใช้ทำฟูกที่นอน เบาะรองนั่ง และอุตสาหกรรมรถยนต์ เนื่องจากมีสมบัติความทนแรงดึงและความสามารถในการคืนตัวสูง

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (rigid polyurethane foam)

มอนอเมอร์ : PMDI, พอลิอีเทอร์พอลิออล

การใช้งาน : อาคารและสิ่งก่อสร้าง (56%) การขนส่ง (12%) เฟอร์นิเจอร์ และ บรรจุกัมถันท์

โฟมชนิดแข็งส่วนใหญ่ทำจาก PMDI และพอลิอีเทอร์พอลิออลที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ ทำปฏิกริยากับไอโซไซยาเนตที่มีฟังก์ชันวัลลิตีเฉลี่ยประมาณ 2.7 ซึ่งบางครั้งพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำแต่มีฟังก์ชันวัลลิตีสูงจะถูกนำมาผสมเพื่อเพิ่มความแข็งโดยให้เป็นตัวเชื่อมส่วนที่มีโมเลกุลสั้น โฟมแข็งได้จากการเป่าพวกแก๊สคลอโรฟลูออโรมีเทน (chlorofluoromethane gas) ทำให้เกิดโครงสร้างแบบเซลล์ปิดประมาณ 90% อากาศภายในเซลล์ไม่สามารถผ่านเข้าออกได้ จึงทำให้มีสมบัติด้านการเป็นฉนวนที่ดีเยี่ยม และมีความหนาแน่น ประมาณ 30 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

2.2 การรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการทางเคมี

จุดประสงค์ของการรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนด้วยกระบวนการทางเคมีในระยะแรกส่วนใหญ่คือ เพื่อให้ได้สารพอลิออลเพื่อนำกลับไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโฟมใหม่ ต่อมาได้มีการค้นพบวิธีการรีไซเคิลด้วยปฏิกิริยาทางเคมีอีกหลายรูปแบบ [4-9] และได้มีการนำผลผลิตที่ได้จากการย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนไปใช้เป็นสารบ่ม (curing agent) สำหรับอีพอกซีเรซิน ซึ่งสารบ่มที่นิยมใช้ทั่วไป คือ

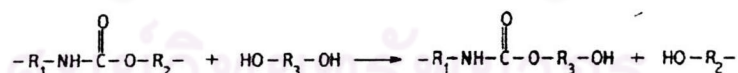
4,4'- เมทิลีนไดอะนิลีน (4,4'- methylene dianiline , MDA) เพราะเป็นสารบ่มที่เพิ่มสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์อีพอกซี และผลผลิตที่สำคัญของการรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยปฏิกิริยาต่างๆ มักมี MDA เกิดขึ้นด้วยเสมอ แต่จะมีปริมาณมากน้อยแตกต่างกันตามปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ ซึ่งพบว่าปฏิกิริยาไกลโคไลซิสและอะมิโนไลซิสเป็นวิธีที่ทำให้ได้ MDA ออกมาเป็นจำนวนมาก [10-13]

2.2.1 ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

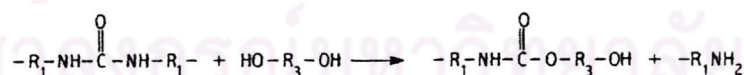
ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสสามารถทำลายพันธะยูรีเทนโดยอาศัยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่อยู่ในไกลคอล เช่น ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, DEG) ซึ่งมีมอนอเอทานอลามีน (monoethanolamine, MEA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และต่อมาได้มีการปรับปรุงโดยใช้สารประกอบแอลคานอลามีน (alkanolamine) เช่น มอนอเอทานอลามีน หรือไดเอทานอลามีน (diethanolamine, DEA) เป็นสารย่อยสลายโดยมีโลหะไฮดรอกไซด์ เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180-230 องศาเซลเซียส เพื่อทำลายพันธะยูรีเทนด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของหมู่ยูรีเทนและหมู่ไฮดรอกไซด์ [14-17, 31]

ผลที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิสเมื่อไกลคอลทำปฏิกิริยากับพันธะยูรีเทน คือ สารผสมของสารประกอบพอลิไฮดรอกซิล ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และปฏิกิริยาจะมีความซับซ้อนมากขึ้นเมื่อไกลคอลทำปฏิกิริยากับพันธะยูเรียและไอโซไซยานูเรต ซึ่งทั้งสองกรณีไม่เพียงแต่จะได้สารประกอบพอลิไฮดรอกซิล แต่ยังเกิดสารพวกเอมีนขึ้นอีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.12

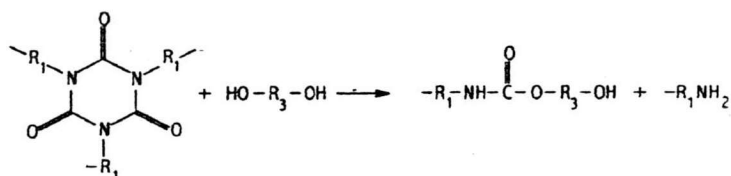
Urethane linkage



Urea linkage

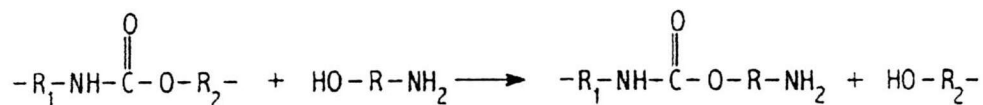


Isocyanurate linkage



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาการย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนด้วยไกลคอล [17]

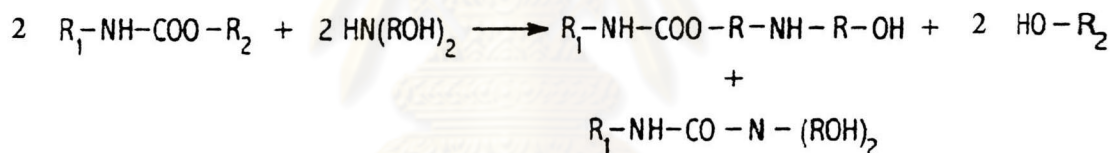
รูปที่ 2.13 แสดงปฏิกิริยาการย่อยสลายพันธะยูรีเทนด้วยหมู่ไฮดรอกซิลตรงตำแหน่งหมู่คาร์บอนิลที่อยู่ใน MEA



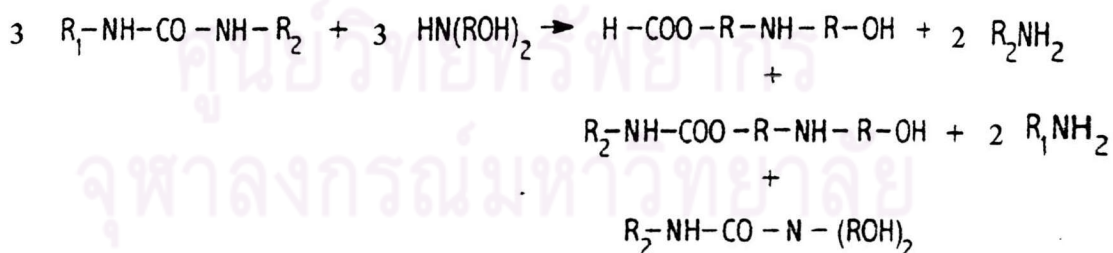
รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาการย่อยสลายโพลียูรีเทนด้วย MEA [15]

รูปที่ 2.14 แสดงปฏิกิริยาการย่อยสลายพันธะยูรีเทนและพันธะยูเรียโดยเข้าไปทำลายหมู่คาร์บอนิลโดยการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่ใน DEA

Urethane linkage



Urea linkage



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาการย่อยสลายโพลียูรีเทนด้วย DEA [15]

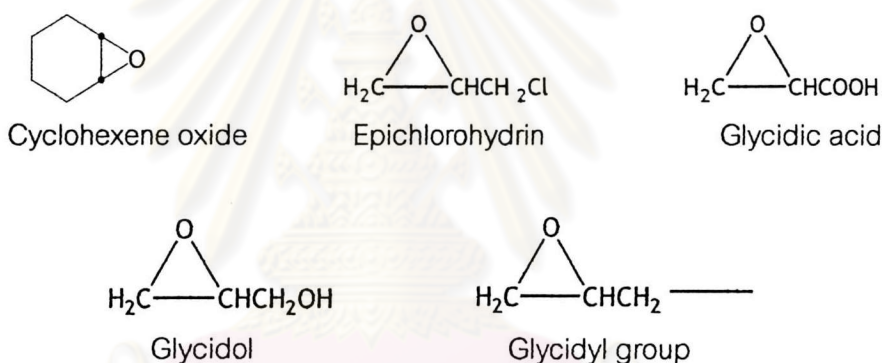
2.2.2 ปฏิกิริยาอะมิโนลิซิส

ปฏิกิริยาอะมิโนลิซิสสามารถทำลายพันธะยูรีเทนโดยอาศัยหมู่เอมีน ($-NH_2$) ที่อยู่ในสารประกอบเอมีน เช่น ไดเอทิลีนไตรเอมีน (diethylenetriamine, DETA) ดังแสดงในรูปที่ 2.15

2.3 อีพอกซีเรซิน (Epoxy resins)

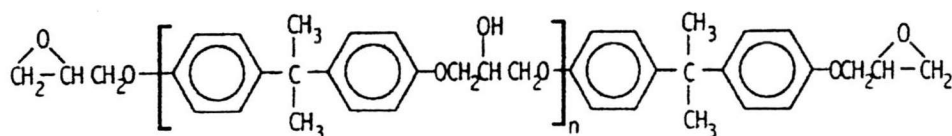
2.3.1 การเตรียมอีพอกซีเรซิน

อีพอกซีเรซิน คือ พอลิอีเทอร์เรซินที่ประกอบด้วยหมู่อีพอกซี (epoxy groups) ที่สามารถเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของเทอร์โมเซตพลาสติกมากกว่า 1 หมู่ ในโมเลกุล ซึ่งหมู่เหล่านี้จะอยู่ส่วนในของโมเลกุลก็ได้ แต่ปกติอยู่ที่ส่วนปลายของโมเลกุล บางครั้งอาจเรียกสารที่มีหมู่อีพอกซีว่าเป็นออกไซด์ เช่น เอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide) ซึ่งก็คือ อีพอกซีอีเทน (epoxy ethane) หรือ 1,2-อีพอกไซด์ (1,2-epoxide) และหมู่อีพอกซียังรู้จักในชื่อว่าหมู่ออกซิเรน (oxirane) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นวงแหวนสามเหลี่ยม (3-membered ring) ที่ประกอบด้วยอะตอมของออกซิเจนเชื่อมกับคาร์บอน 2 อะตอม และสามารถจำแนกประเภทของอีพอกซีเรซินได้โดยพิจารณาจากชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ แสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 ชนิดของสารตั้งต้นที่มีหมู่อีพอกซี [19]

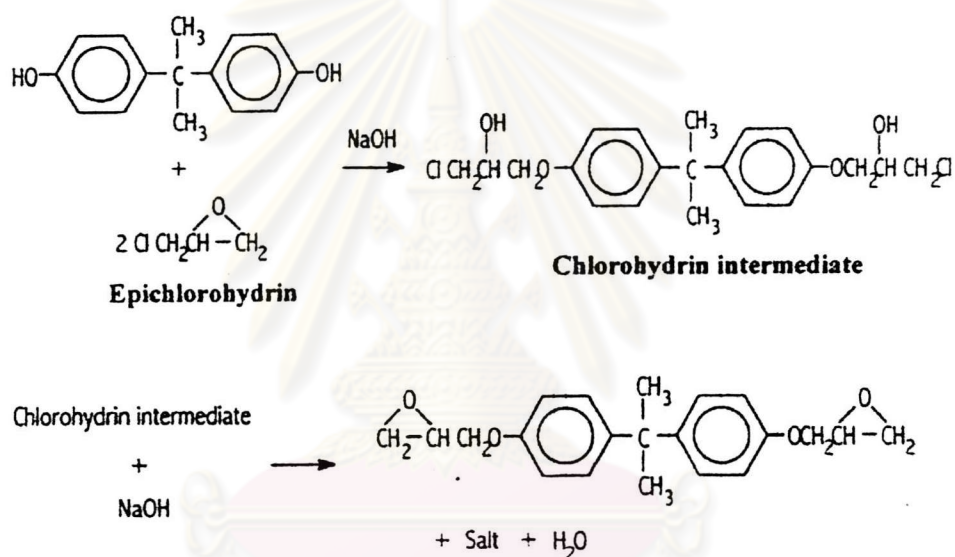
อีพอกซีเรซินที่นิยมใช้มากที่สุดในการค้าสังเคราะห์ได้จากบิสฟีนอลเอ (bisphenol A) และอีพิคลอโรไฮดริน (epichlorohydrin) ได้เป็นไดไกลิซิดิอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 ส่วนอีพิฮาโลไฮดริน (epihalohydrin) หรือไดฮาโลไฮดริน (dihalohydrin) สามารถใช้ได้เช่นกันแต่ไม่เหมาะสมในเชิงเศรษฐกิจ



รูปที่ 2.17 โครงสร้างทางเคมีของ DGEBA [19]

n มีค่าจาก 0-25 ซึ่งค่านี้สามารถบอกถึงการใช้งานของเรซินได้ ถ้า $n = 0$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ไดโกลซิไดลอีเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุล = 340 กรัม/โมล เรซินที่มีค่า n ประมาณ 1 หรือต่ำกว่าจะเป็นของเหลวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้า n มีค่ามากกว่า 1 จะเป็นของแข็งเปราะ ดังนั้น อีพอกซีที่ยังไม่ได้ผ่านการบ่มจะเป็นพอลิเมอร์ที่มีระดับพอลิเมอร์โซ่สั้นๆ โดยเรซินเหลวทางการค้าส่วนใหญ่ประกอบด้วย DGEBA ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำอยู่ร่วมกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่มีอยู่เพียงเล็กน้อย

การสังเคราะห์หมอนอเมอริก DGEBA ทำโดยนำอีพิกคลอโรไฮไดรินมาทำปฏิกิริยากับบิสฟีนอลเอภายใต้ภาวะที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 การสังเคราะห์หมอนอเมอริก DGEBA [19]

จากรูปที่ 2.18 จะเห็นว่าปฏิกิริยาเกิดเป็นสองขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 เกิดคลอโรไฮไดริน intermediate ขึ้นก่อน

ขั้นที่ 2 คลอโรไฮไดริน intermediate ถูกดึงน้ำและหมู่ฮาโลเจนออก (dehydrohalogenation) ได้เป็นไดโกลซิไดลอีเทอร์ของบิสฟีนอลเอ

จากสมการในรูปที่ 2.18 จะได้ว่าบิสฟีนอลเอ 1 โมล เข้าทำปฏิกิริยากับอีพิกคลอโรไฮไดริน 2 โมล ซึ่งในความเป็นจริงพบว่าไดโกลซิไดลอีเทอร์ออกมาปริมาณน้อยกว่า 10% ดังนั้น ในทาง

ปฏิบัติต้องใช้อิพอกซีคลอโรไฮดรินมากเกินพอ (2-10 เท่า) จึงมีผลได้เป็นมอนอเมอร์ DGEBA จำนวนมาก ทั้งนี้ อิพอกซีเรซินในทางการค้ามักมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 300-400 กรัม/โมล

ถ้าต้องการได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นอาจทำได้โดยลดปริมาณอิพอกซีคลอโรไฮดรินที่มากเกินพอ และให้ปฏิกิริยาดำเนินไปภายใต้ภาวะที่เป็นต่างเข้มข้นมากกว่าเดิม ซึ่งจะช่วยให้หมู่อิพอกซีทำปฏิกิริยากับบิสฟีนอลเอได้มากขึ้น และที่สำคัญ คือ ต้องระมัดระวังในการกำจัด NaOH ที่เหลือ และสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการล้างเรซินที่มีความหนืดสูงมากนัก อาจทำได้โดยใช้กระบวนการเตรียมเรซินแบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็นการเตรียมพอลิเมอร์ที่มีระดับพอลิเมอร์เรซินประมาณ 3 เสียก่อน แล้วจึงให้ทำปฏิกิริยาต่อกับบิสฟีนอลเอภายใต้ภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยไม่มีการปลดปล่อยผลพลอยได้ (by product) ใดๆ ออกมา

อิพอกซีเรซินเหลว (Liquid epoxy resins)

การเตรียมอิพอกซีเรซินเหลวทำโดยป้อนอิพอกซีคลอโรไฮดรินและบิสฟีนอลเอเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 10 : 1 แล้วเติมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 20-40% เข้าไปในภาชนะอย่างช้าๆ ขณะที่ให้ความร้อนแก่สารละลายจนถึงจุดเดือด และให้สารละลายเดือดต่อไปจน NaOH 2 โมล ต่อบิสฟีนอลเอ 1 โมล ถูกเติมเข้าไปจนครบ โดยสารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น และอิพอกซีคลอโรไฮดรินที่เหลือจากปฏิกิริยาจะถูกกำจัดออกด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศ แล้วให้เติมตัวทำละลายเจือยเข้าไปในเรซิน ซึ่งปฏิกิริยาจะเสร็จสมบูรณ์ภายใต้ภาวะที่มีสารละลาย NaOH มากเกินพอ เรซินจะแยกอยู่ในน้ำเกลือ และทำการล้างด้วยน้ำจนได้เรซินใส ส่วนตัวทำละลายจะถูกกำจัดออกด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศต่อไป

อิพอกซีเรซินแข็ง (Solid epoxy resins)

การเตรียมอิพอกซีเรซินแข็งทำโดยป้อนอิพอกซีคลอโรไฮดรินและบิสฟีนอลเอเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ในอัตราส่วนตามทฤษฎี โดยมีอิพอกซีคลอโรไฮดรินมากเกินพอเล็กน้อย แล้วผสมสารละลาย NaOH เข้าไปให้เข้ากันอย่างดี ปฏิกิริยาจะเกิดสมบูรณ์ภายหลังจากปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง ผลที่ได้เป็นก้อนคล้ายทอฟฟี่ ซึ่งทำให้เกิดการแยกเฟสด้วยการเติมตัวทำละลายเจือย โดยน้ำเกลือจะถูกแยกออกมา และล้างสารละลายเรซินด้วยน้ำเพื่อกำจัดเกลือที่เหลือค้างอยู่ ซึ่งเมื่อกำจัดตัวทำละลายด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศ จะได้อิพอกซีเรซินแข็งออกมา [21-22]

2.3.2 การบ่มอิพอกซีเรซิน

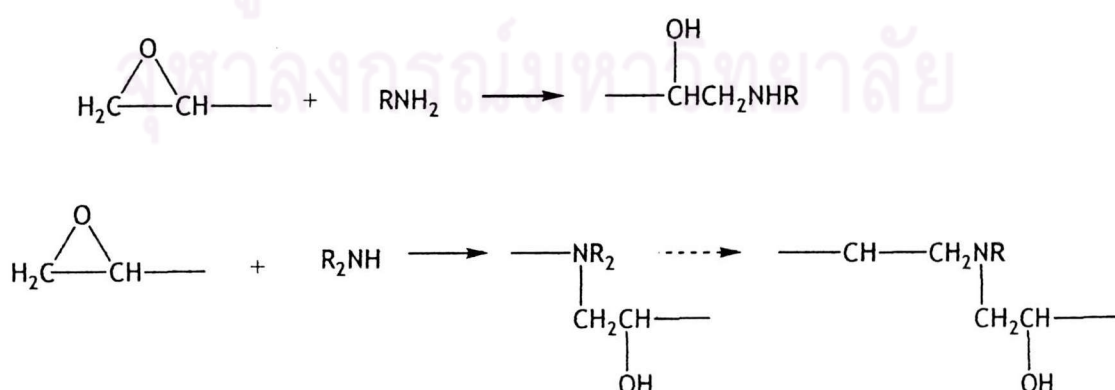
การบ่มอิพอกซีเรซินเพื่อเปลี่ยนเป็นเทอร์โมเซตพลาสติกซึ่งมีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ ที่ไม่ละลายหรือหลอมเหลว สามารถเกิดได้ที่หมู่ฟังก์ชันซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาที่อยู่ในโมเลกุล จากการ

ศึกษากลไกการบ่มของอีพอกซีเรซินชนิดไดโกลซิไดลอีเทอร์พบว่า การเชื่อมขวางอาจเกิดได้ทั้งที่ หมู่อีพอกซีหรือหมู่ไฮดรอกซิลของ DGEBA ของอีพอกซีเรซิน นอกจากนี้ การเชื่อมขวางยังสามารถเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของอีพอกไซด์ด้วยกันเอง หรือโดยปฏิกิริยาระหว่างหมู่อีพอกซีกับ โมเลกุลอื่นที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาทั้งที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแบบแรกเรียกว่าโฮโมพอลิเมอไรเซชัน (homopolymerization) หรือ corrective curing และแบบหลังเป็นแบบรวมตัว (addition reaction) หรือ catalytic curing reaction [20]

สารบ่ม (curing agent) จะมีหมู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาในโมเลกุลตั้งแต่ 2 หมู่ ขึ้นไปที่สามารถทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกซีได้ โดยสมบัติของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับอีพอกซีพรีพอลิเมอร์และสารบ่มที่ใช้ ซึ่งสารบ่มที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ สารประกอบเอมีนทั้งที่เป็นอะลิฟาติกและอะโรมาติก [23-27] นอกจากนี้ ยังมีสารประกอบอื่นซึ่งมีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น แอลกอฮอล์ ยูรีเทน ยูเรีย และไอโซไซยาเนต เป็นต้น

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบเอมีน

การบ่ม DGEBA ด้วยไดเอมีนจะเกิดได้ 3 ขั้นตอน คือ การขยายขนาดของสายโซ่โมเลกุลเชิงเส้น การเกิดโครงสร้างกิ่ง และโครงสร้างเชื่อมขวาง โดยนิยมใช้เอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ (primary and secondary amines) อย่างกว้างขวางในการบ่มอีพอกซี แต่เอมีนปฐมภูมิจะว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเอมีนทุติยภูมิ [19] โดยเอมีนปฐมภูมิเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่อีพอกซีเกิดเป็นหมู่ ไฮดรอกซิล และหมู่เอมีนทุติยภูมิ ซึ่งหมู่เอมีนทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยาต่อกับหมู่อีพอกซีเกิดเป็นหมู่เอมีนตติยภูมิและหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้น สารบ่มประเภทเอมีนปฐมภูมิทำให้เกิดเอมีนทุติยภูมิ 1 หมู่ และไฮดรอกซิล 2 หมู่ ต่ออะมิโน 1 หมู่ ดังแสดงในรูปที่ 2.19

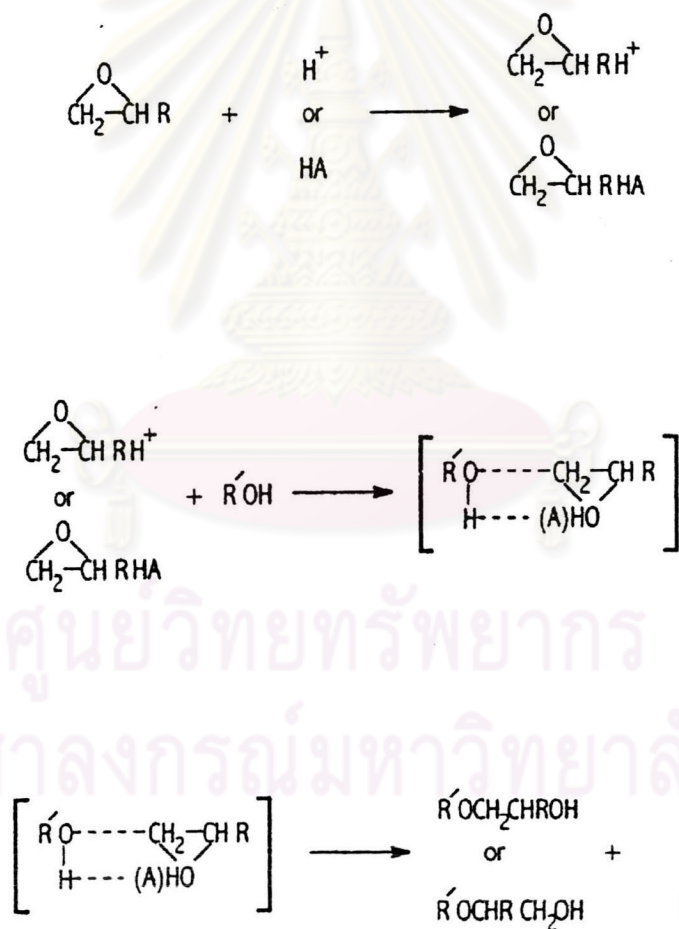


รูปที่ 2.19 ปฏิกิริยาการบ่มอีพอกซีเรซินด้วยเอมีนปฐมภูมิและทุติยภูมิ [19]

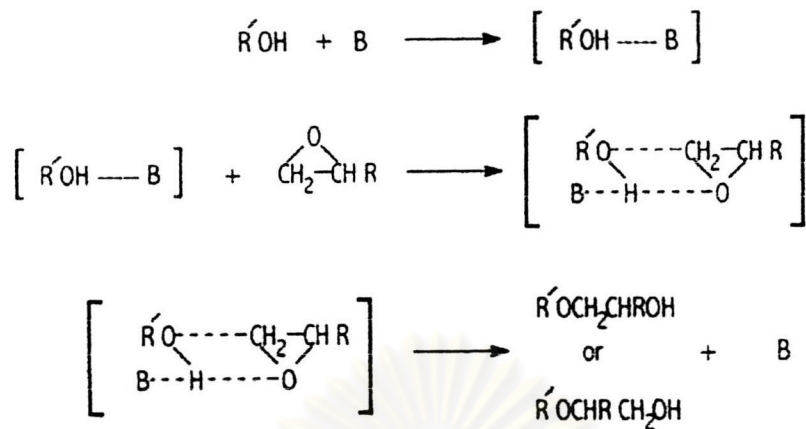
สำหรับเอมีนตติยภูมิ (tertiary amines) จะไม่ให้ป็นสารบ่มเพราะไม่มีไฮโดรเจนที่วงไวดต่อปฏิกิริยา ดังนั้น จึงไม่เกิดปฏิกิริยาแบบรวมตัวระหว่างเอมีนตติยภูมิและหมู่เอพอกซี แต่จะใช้เอมีนตติยภูมิเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการบ่มเอพอกซีเรซิน

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบแอลกอฮอล์

ปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอพอกซีกับแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะต่างๆ จะเกิดได้ทั้งแอลกอฮอล์ปฐมภูมิ ($R'OCHRCH_2OH$) และทุติยภูมิ ($R'OCH_2CHROH$) กรดและด่างทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง หมู่เอพอกซีและแอลกอฮอล์ ถ้าในภาวะที่ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาที่ถูกร่งปฏิกิริยาโดยกรดและด่างแสดงไว้ในรูปที่ 2.20 และ 2.21 ตามลำดับ



รูปที่ 2.20 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่เอพอกซีและแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะที่เป็นกรด [19]



รูปที่ 2.21 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟอสซีและแอลกอฮอล์ภายใต้ภาวะที่ต่างกัน [19]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบยูเรีย

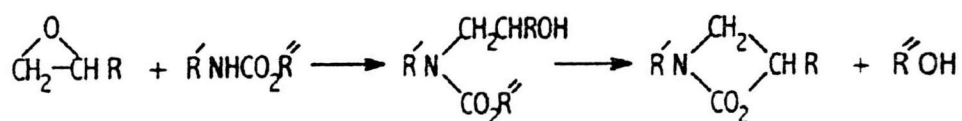
ยูเรียและอนุพันธ์สามารถเกิดปฏิกิริยากับหมู่ฟอสซีได้ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟอสซีและยูเรีย [19]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบยูรีเทน

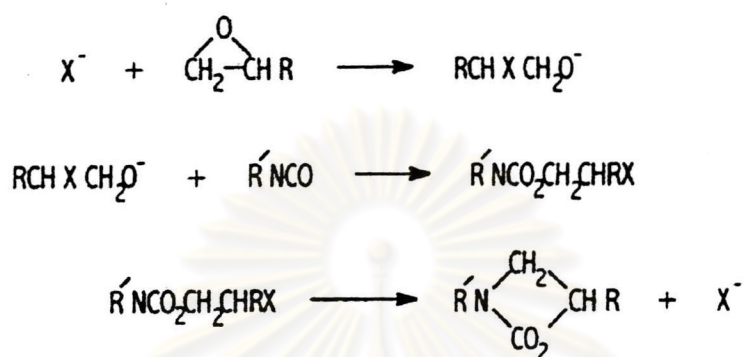
ผลที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างยูรีเทนและหมู่ฟอสซี คือ 2-ไฮดรอกซีเอทิลยูรีเทน (2-hydroxyethyl-urethane) และออกซะโซลิโดน (oxazolidone) ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 ปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟอสซีและยูรีเทน [19]

ปฏิกิริยาการบ่มด้วยสารประกอบไอโซไซยาเนต

ไอโซไซยาเนตสามารถเป็นสารบ่มของอีพอกซีเรซินได้ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เช่น ควอเทอร์นารีแอมโมเนียมเฮไลด์ (quaternary ammonium halides) เอมีนตติยมุมิ (tertiary amines) และอินออแกนิกเฮไลด์ (inorganic halides) เป็นต้น ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงไว้ในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 กลไกของปฏิกิริยาการบ่มอีพอกซีเรซินด้วยสารไอโซไซยาเนต [19]

2.3.3 สมบัติและการใช้งานของอีพอกซีเรซิน

อีพอกซีเรซินมีน้ำหนักปานกลาง มีความถ่วงจำเพาะ 1.11-1.18 สามารถรับแรงดึงได้ดีมาก รับแรงอัดได้ดี และรับแรงกระแทกได้ดีพอสมควร เมื่ออยู่ในรูปของผลิตภัณฑ์ไฟเบอร์กลาส สามารถรับแรงดึงได้ถึง 65,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว โดยมากกว่าเหล็กโครงสร้าง (structural steel) ซึ่งรับได้เพียง 60,000 ปอนด์/ตารางนิ้ว สมบัติพิเศษของอีพอกซีเรซิน คือ สามารถติดแนบได้ดีกับวัสดุอื่นๆ เช่น โลหะ แก้ว พลาสติก เซรามิก และยาง เป็นต้น โดยไม่คำนึงว่าผิวจะมีลักษณะเรียบหรือขรุขระ นอกจากนี้ ยังมีสมบัติอ่อนตัว (flexibility) จึงเหมาะสำหรับทำกาวยืดหยุ่นยิ่ง อีพอกซีเรซินมีการหดตัวน้อยมาก เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี สามารถทนไฟอาร์กได้ดีอีกด้วย ทนความร้อนได้ถึง 600°F และในสภาพการใช้งานปกติสามารถทนความร้อนได้ในอุณหภูมิ 200-300°F อีพอกซีที่ติดไฟได้แต่เกิดช้าและดับได้เอง มีความทนกรด ด่าง และสารละลายได้ดี มีการดูดซึมน้ำในอัตราต่ำ

อีพอกซีเรซินถูกนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เนื่องจากสามารถขึ้นรูปได้ง่าย ซึ่งเมื่ออยู่ในรูปของเหลวใช้ทำกาวยืดหยุ่นต่างๆ ติดโครงรังผึ้งอะลูมิเนียม (aluminium honeycomb) ในเครื่องบิน วัสดุเคลือบผิว เช่น พลาสติกเคลือบพื้นถนน โรงงาน และโรงยิมเนเซียม เคลือบกรอบหน้าเครื่องรับโทรทัศน์ ซึ่งทนและถูกกว่าการชุบเคลือบผิวด้วยไฟฟ้า นอกจากนี้ ยังนิยมนำไปหล่อทำแม่แบบระดับงานทดลอง หรือมีปริมาณการผลิตต่ำในอุตสาหกรรมพลาสติก และแม่แบบปั๊มแผ่นโลหะ

ในรูปผลิตภัณฑ์ อีพอกซีนิยมนำไปใช้ทำผลิตภัณฑ์ไฟเบอร์กลาสชั้นดีที่ต้องการใช้งานสมรรถนะสูง ใช้ทำชิ้นส่วนเครื่องบิน เฮลิคอปเตอร์ และรถยนต์ เป็นต้น

ในรูปโฟม ใช้ทำเป็นไส้ (core) เพื่อลดน้ำหนักและเพิ่มความแข็งแรงในโครงสร้างแบบแซนด์วิช (sandwich construction)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเกี่ยวกับการรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนได้เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก ซึ่งในเบื้องต้นเป็นการรีไซเคิลทางกายภาพ [28-31] โดยการย่อยเศษโฟมพอลิยูรีเทนเป็นชิ้นเล็กๆ และผสมสารยึดอัดเข้าไปในแม่แบบ หรือทำการบดให้เป็นผงเพื่อใช้เป็นเอกซ์เทนเดอร์ และสารตัวเติมในกระบวนการผลิตโฟมใหม่

สำหรับวิธีรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมีสามารถทำได้ในหลายวิธี โดยในระยะแรกนั้นมีจุดประสงค์เพื่อให้ได้สารพอลิโอดที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตโฟมขึ้นมาใหม่ แต่เมื่อได้มีการค้นพบกระบวนการใหม่ๆ ในการรีไซเคิลเศษโฟมพอลิยูรีเทนทำให้ได้สารต่างๆออกมา โดยเริ่มจาก Kanaya และ Takahashi [14] ได้ใช้สารประกอบแอลคาโนลามีน เช่น มอนอเอทาโนลามีน (MEA) เป็นสารย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150°C ผลที่ได้จากการย่อยสลายจะแยกเป็น 2 ชั้น โดยชั้นบนเป็นพอลิเอเทอร์พอลิโอด และ ชั้นล่างมี 4,4'- เมทิลีนไดอะนิลีน (4,4'- methylene dianiline , MDA) เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก รวมทั้งอนุพันธ์ของแอลคาโนลามีน

ในเวลาต่อมา Xue และคณะ [18] ได้ทดลองใช้สารประกอบอะลิฟาติกเอมีนชนิดต่าง ๆ เป็นสารย่อยสลาย ได้แก่ ไดเอทิลีนไตรเอมีน (diethylene triamine, DETA) ไตรเอทิลีนเตตระเอมีน (triethylene tetramine, TETA) และเตตระเอทิลีนเพนตะเอมีน (tetraethylene pentamine, TEPA) โดยใช้อัตราส่วนโฟมต่อสารย่อยสลาย 2 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 170°C เป็นเวลา 70 นาที พบว่า DETA มีประสิทธิภาพในการย่อยสลาย และให้เอมีน (MDA) ออกมามากที่สุด เนื่องจากมีความเป็นด่างสูง และมีปริมาณไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาจำนวนมาก (active hydrogen atom) นอกจากนี้ยังได้นำ MDA ที่ได้ไปใช้เป็นสารบ่มอีพอกซีเรซิน โดยไม่จำเป็นต้องทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับการใช้สารบ่มในทางการค้า หรืออาจนำไปทำให้บริสุทธิ์เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไนลอนหรือพอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาเลอไมด์ได้ [22]

Xue และ He [16] ได้ทดลองบ่มอิพอกซีเรซินด้วยสารบ่มที่ได้จากการย่อยสลายเศษโพลีเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสโดยใช้ไดเอทิลีนไกลคอลและมอนอเอทานอลามีนเป็นสารย่อยสลายที่อุณหภูมิ 230°C ซึ่งผลที่ได้จากการย่อยสลายมีทั้งอะลิฟาติกและอะโรมาติกเอมีน จากนั้นนำไปผสมกับอิพอกซีเรซินชนิดบิสฟีนอลเอ และ สารเชื่อมขวางที่อุณหภูมิห้อง เพื่อนำไปใช้ทำทากาว และถึงแม้ว่าผลที่ได้จากงานวิจัยสามารถนำไปใช้งานเป็นสารบ่ม แต่สารย่อยสลายที่เลือกใช้มีราคาสูงเกินไป

งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ไดเอทานอลามีน (DEA) เป็นสารย่อยสลายโพลีเอทิลีนชนิดแข็งสำหรับปฏิกิริยาไกลโคไลซิส เนื่องจากสามารถย่อยได้ที่อุณหภูมิต่ำ และมีราคาถูก ปฏิกิริยาอะมิโนไลซิสได้ใช้ไดเอทิลีนไตรเอมีน (DETA) เพราะสามารถย่อยสลายได้อย่างมีประสิทธิภาพและให้ผลผลิตที่มีเอมีน (MDA) จำนวนมาก จากนั้น นำผลผลิตที่ได้จากทั้ง 2 ปฏิกิริยา ไปใช้เป็นสารบ่มสำหรับอิพอกซีเรซิน และทำการเปรียบเทียบสมบัติทางความร้อน (thermal properties) และสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ภายหลังการบ่ม



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย