

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 น้ำมันปาล์ม (Palm oil) [1]

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชในตระกูล Palmae มีชื่อทางพฤกษศาสตร์ว่า *Elaeis Guineesis Jacq.* เป็นพืชที่อยู่ในเขตร้อนชื้นที่มีฝนตกชุก การเพาะปลูกปาล์มน้ำมันของโลกจึงจำกัดอยู่ในเขตที่ราบต่ำของภูมิภาคแถบเส้นศูนย์สูตรที่มีความชื้นสูง ซึ่งอยู่ในช่วงละติจูด 20 องศาเหนือ-ใต้ เป็นที่ราบใกล้ฝั่งทะเล เนื้อดินสมบูรณ์และไม่มีน้ำขัง ดินต้องมีความสามารถในการดูดซึมน้ำ ถ่ายเทอากาศได้ดี เช่น ดินเหนียวปนทราย

ผลปาล์มน้ำมันประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ส่วนเนื้อของผล (pericarp) ซึ่งให้น้ำมันปาล์ม (palm oil) และส่วนเมล็ดซึ่งมีเนื้ออยู่ข้างในเมล็ด (palm kernel) ซึ่งส่วนนี้ให้น้ำมันเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil) โดยปริมาณน้ำมันในเนื้อขึ้นกับพันธุ์ สภาพดินฟ้าอากาศ การดูแลบำรุงรักษา และวิธีการสกัด แต่โดยเฉลี่ยตามมาตรฐานสากลแล้ว ปริมาณเนื้อผลของปาล์มจะมีน้ำมันร้อยละ 20 ส่วนเมล็ดปาล์มมีน้ำมันร้อยละ 45-50 ซึ่งขณะนี้ทั่วโลกมีการใช้เนื้อของผลปาล์มสกัดน้ำมันปาล์มร้อยละ 60-80 และมีการใช้เมล็ดปาล์มสกัดน้ำมันปาล์มร้อยละ 20-40 สมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ และร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มแสดงในตารางที่ 2.1

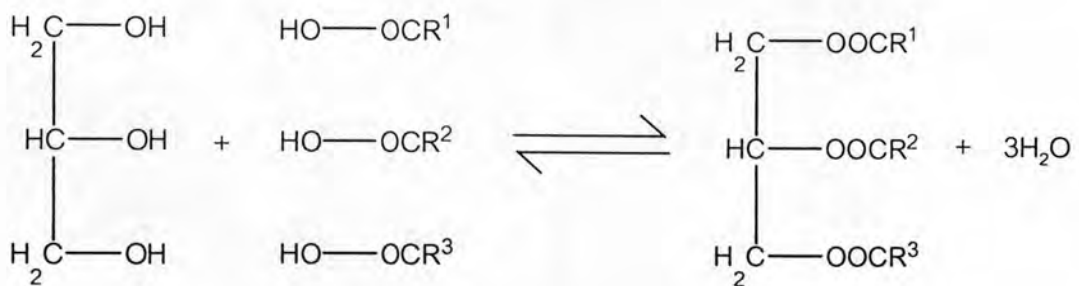
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันปาล์ม [2]

สมบัติทางเคมีและทางกายภาพ	Palm kernel oil	Palm oil
ค่าไอโอดีน	14-20	43-59
ค่าความถ่วงจำเพาะ ที่ 25°C	0.900-0.913	0.893-0.905
ค่าสะพอนิฟาย	240-257	195-210
ค่าของกรด (น้ำมันดิบ)	20	15
สารที่สะพอนิฟายไม่ได้ (%)	1	1
ค่าดัชนีหักเหที่ 25°C	1.449-1.452	1.445-1.449

การสกัดน้ำมันปาล์มออกจากผลปาล์มทำโดยการอัดแบบไฮดรอลิก หรือใช้การหมุนเหวี่ยง ภายหลังจากอบผลปาล์มในถังที่มีชั้นไอน้ำร้อนอุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส น้ำมันปาล์มดิบที่ได้จะมีสีสีแดงเข้มอมส้มซึ่งเป็นสีของแคโรทีนอยด์ (carotinoid) ซึ่งมีอยู่ในน้ำมันปาล์มดิบประมาณร้อยละ 0.03-0.15 สีของน้ำมันปาล์มถูกทำให้จางลงในขั้นตอนการฟอกสี และการอัดแก๊สไฮโดรเจน

น้ำมันปาล์มถูกใช้ในการปรุงอาหารมากกว่า 5000 ปี ซึ่งปัจจุบันส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร ทำมาร์การีน เนยเหลว ครีม และสบู่ นอกจากนี้ ยังเป็นส่วนผสมของน้ำมันหล่อลื่น น้ำมันเครื่อง ส่วนผสมของน้ำยาขัดรองเท้า ใช้ในการผลิตกรดไขมัน ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตดินสอสี และ สีเทียน เป็นต้น น้ำมันปาล์มยังมีส่วนช่วยในการทำเครื่องสำอาง เพราะสามารถแทรกซึมเข้าไปในผิวหนังได้ดีกว่าน้ำมันชนิดอื่น

น้ำมันเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กล่าวคือ เป็นไตรเอสเทอร์ (triester) ของกลีเซอรอล (glycerol) กับกรดไขมัน (fatty acid) ชนิดต่างๆ ดังนี้ [3]



กลีเซอรอล

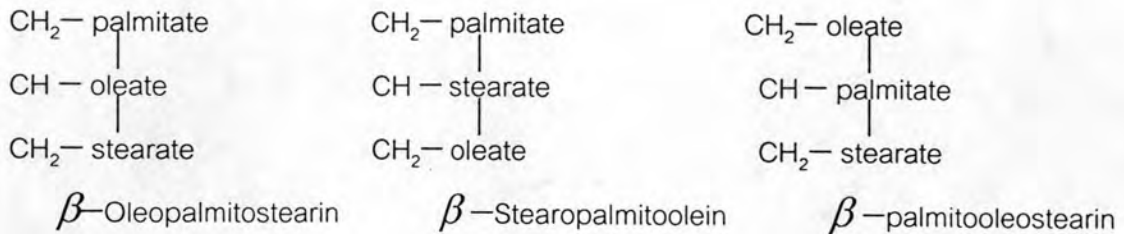
กรดไขมัน

ไตรกลีเซอไรด์

$R^1, R^2, R^3 =$ โซ่กรดไขมัน (C_9-C_{22})

ถ้า R^1, R^2 และ R^3 มีโครงสร้างทางเคมีเหมือนกัน ก็จะได้ไตรกลีเซอไรด์แบบง่ายๆ แต่ถ้าไม่เหมือนกัน จะได้ของผสมของไตรกลีเซอไรด์ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้น ถ้าไฮโดรไลซ์ (hydrolyze) น้ำมัน จะได้กลีเซอริน (glycerine) และน้ำมันไขมัน (fatty oils) ซึ่งแต่ละโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์สามารถเกิดได้ 3 ไอโซเมอร์ โดยต่างกันตรงชนิดของกรดไขมันที่อยู่ตำแหน่งกลางหรือตำแหน่งเบตา (β) ตัวอย่างเช่น ถ้าโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยกรดโอเลอิก (oleic

acid) กรดสเตียริก (stearic acid) และกรดปาล์มมิติก (palmitic acid) จะแสดงไอโซเมอร์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างไอโซเมอร์ของไตรกลีเซอไรด์

สำหรับปริมาณและสูตรโครงสร้างของกรดไขมันที่มีในน้ำมันปาล์มแสดงไว้ในตารางที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.2 ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [2]

ไขมัน/น้ำมัน	Unsat/Sat Ratio	Saturated			Mono unsaturated	Poly unsaturated
		Myristic acid	Palmitic acid	Stearic acid	Oleic acid	Linoleic acid
น้ำมันปาล์ม	1.0	1	45	4	40	10

ตารางที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของกรดไขมันที่มีในน้ำมันปาล์ม

กรดไขมัน	สูตรโครงสร้าง
กรดไมริสติก (Myristic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
กรดปาล์มมิติก (Palmitic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
กรดสเตียริก (Stearic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
กรดโอเลอิก (Oleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
กรดลิโนเลอิก (Linoleic)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

2.2 ความหมายหรือคำนิยามของโฟม [4-6]

โฟม (foam) หรือโฟมพลาสติก (plastic foam) หรือเซลล์ูลาร์พอลิเมอร์ (cellular polymer) หรือ เอกซ์แพนเดดพลาสติก (expanded plastic) หมายถึง วัสดุที่มีโพรงแก๊สเล็ก ๆ มากมายกระจายอยู่ในเนื้อพลาสติก หรือพลาสติกที่ทำให้ขยายตัวโดยเกิดจากสารเคมีที่เรียกว่า สารฟู (blowing agent) ซึ่งทำหน้าที่ลดความหนาแน่นของเนื้อพลาสติก ทำให้มีน้ำหนักเบา ลักษณะทั่วไปคล้ายกับฟองน้ำธรรมชาติ (sponge) อาจมีได้ตั้งแต่โฟมชนิดแข็ง (rigid foam) ไปจนถึงชนิดยืดหยุ่น (flexible foam)

โฟมจัดว่าเป็นวัสดุเชิงประกอบ (composite material) ชนิดหนึ่ง เนื่องจากโฟมประกอบด้วยองค์ประกอบอย่างน้อยที่สุด 2 ส่วน (phase) คือ ส่วนของพอลิเมอร์เมทริกซ์ (polymer matrix phase) และส่วนของแก๊ส (gaseous phase) ส่วนบางกรณีอาจมีองค์ประกอบมากกว่า 2 ส่วน เช่น มีการใส่สารเสริมแรง (reinforcing agent) จำพวกเส้นใย (fiber) หรือมีการใส่สารตัวเติม (fillers) เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เม็ดแก้ว (glass microsphere) และแป้ง (starch) ต่าง ๆ เป็นต้น

โฟมเป็นวัสดุที่สามารถผลิตออกมาให้มีความหนาแน่นต่างๆ แล้วแต่การใช้งานซึ่งสามารถทำให้มีความหนาแน่นตั้งแต่ 1.6 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (kg/m^3) จนถึงมากกว่า 960 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร เนื่องจากโดยทั่วไปสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของโฟมจะขึ้นกับความหนาแน่น ดังนั้นในการเลือกโฟมมาใช้งานจะพิจารณาที่ความหนาแน่นเป็นสำคัญ อาทิเช่น โฟมชนิดแข็งสำหรับเป็นวัสดุรับแรง (load-bearing) ต้องมีความหนาแน่นสูงๆ ในขณะที่โฟมชนิดแข็งที่มีความหนาแน่นต่ำ มักใช้ในงานฉนวนความร้อน (thermal insulation) ส่วนโฟมชนิดยืดหยุ่น ความหนาแน่นต่ำ (ประมาณ 30 kg/m^3) มักใช้ในงานเบาะรถยนต์ นวม หรือหมอน (cushioning) และวัสดุดูดซับเสียง (sound absorption) เป็นต้น โดยปกติแล้วโฟมชนิดแข็งจะมีโครงสร้างเซลล์แบบปิด (closed-cell) และโฟมชนิดยืดหยุ่นจะมีโครงสร้างเซลล์แบบเปิด (open cell) การที่โฟมชนิดยืดหยุ่นต้องมีโครงสร้างเซลล์แบบเปิดนั้น เนื่องจากต้องการให้มีความสามารถในการยืดหยุ่นที่สูง (high flexibility) ซึ่งขณะที่โฟมถูกกดอากาศจะสามารถหนีออกไปได้

2.3 การจำแนกประเภทของโฟม

โฟมสามารถจำแนกประเภทได้หลายลักษณะขึ้นอยู่กับการศึกษา โดยส่วนมากมักจำแนกตามลักษณะทางกายภาพของโฟมซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น โฟมชนิดยืดหยุ่น โฟมชนิดแข็ง และโฟมชนิดกึ่งแข็ง แต่ถ้าจำแนกตามลักษณะของเซลล์โฟมจะแบ่งออกเป็น โฟมเซลล์เปิด และโฟมเซลล์ปิด นอกจากนี้หากพิจารณาตามประเภทของพลาสติกหลักที่ใช้ ยังสามารถแบ่งออกเป็น โฟมเทอร์โมเซต และโฟมเทอร์โมพลาสติก ซึ่งโฟมแต่ละประเภทจะมีลักษณะและรายละเอียดแตกต่างกันออกไปดังนี้

2.3.1 ประเภทของโฟมจำแนกตามลักษณะของเซลล์

1) โฟมเซลล์เปิด (open cell foam)

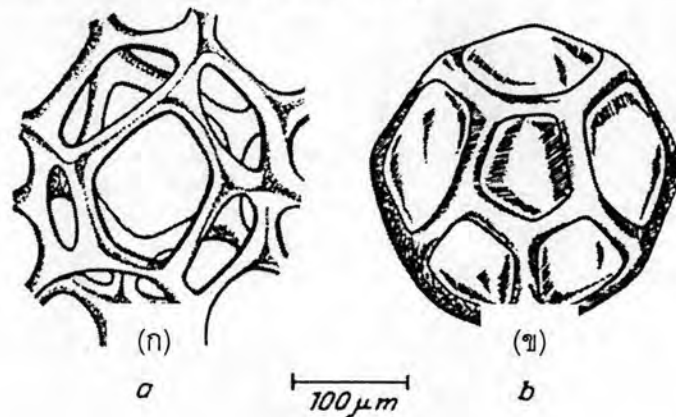
เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ซึ่งแก๊สสามารถผ่านจากเซลล์หนึ่งไปยังเซลล์อื่น ๆ ได้ภายใต้การกระทำของแรงขับ (driving force) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ก) โดยทั่วไปโฟมเซลล์เปิดจะเตรียมจากเทคนิคความดันต่ำ (low-pressure technique) ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ซึ่งโฟมที่มีสัณฐานโครงสร้างแบบนี้จะยืดหยุ่นเหมาะในการนำไปใช้ทำเบาะนั่งในรถยนต์ เฟอร์นิเจอร์ ที่นอน บรรจุกัมภ์ และวัสดุกันกระแทก เป็นต้น

2) โฟมเซลล์ปิด (closed-cell foam)

สัณฐานโครงสร้างของเซลล์จะประกอบด้วยเยื่อบาง ๆ เรียกว่า หน้าต่างเซลล์ ทำให้แก๊สไม่สามารถผ่านไปมาระหว่างเซลล์ได้ แต่การเคลื่อนที่ของแก๊สจะกระทำโดยการแพร่ (diffusion) ผ่านผนังเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 (ข) โดยปกติโฟมเซลล์ปิดเตรียมโดยใช้เทคนิคความดันสูง (high-pressure technique) และโฟมแบบนี้จะแข็ง และเหมาะในการนำไปใช้งาน เช่น ฉนวนความร้อน ทุ่นลอย หรือใช้ในเสื้อชูชีพ เป็นต้น

ในทางปฏิบัติโครงสร้างของเซลล์ทั้ง 2 ชนิดจะอยู่ร่วมกัน ซึ่งจะไม่เป็นโฟมเซลล์เปิดหรือเซลล์ปิดโดยสมบูรณ์ ความแตกต่างระหว่างโฟมเซลล์เปิดและโฟมเซลล์ปิดจะอยู่ที่โฟมเซลล์เปิด

จะประกอบกันด้วยโครงสร้างเป็นแกนคล้าย ๆ เสาค้ำ (strut) ขณะที่โฟมเซลล์ปิดจะมีหน้าต่าง (window) หรือเยื่อบาง ๆ (membrane) เชื่อมปิดระหว่างแกน พฤติกรรมเชิงกลของระบบขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของเซลล์เปิดต่อเซลล์ปิด เช่น ถ้าโฟมมีอัตราส่วนของเซลล์ปิดที่สูงจะทำให้โฟมมีความแข็งตึง (stiffness) และความแข็งแรง (strength) ที่สูง



รูปที่ 2.2 สัณฐานโครงสร้างของโฟม

(ก) เซลล์เปิด (ข) เซลล์ปิด

2.3.2 ประเภทของโฟมจำแนกตามลักษณะทางกายภาพ

ประเภทของโฟมหากจำแนกตามลักษณะทางกายภาพ สามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ โฟมชนิดยืดหยุ่น และโฟมชนิดแข็ง ซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมี ความแข็งของสายโซ่พอลิเมอร์ องศาของการเกิดผลึก (degree of crystallinity) และองศาการเชื่อมขวาง (degree of crosslinking) ของโฟมนั้น

1) โฟมชนิดยืดหยุ่น (flexible foam)

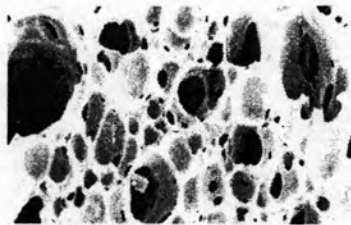
โฟมชนิดนี้พอลิเมอร์เมทริกซ์จะมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature: T_g) ที่ต่ำ มีลักษณะอ่อนนุ่ม ยืดหยุ่น และคืนตัวเมื่อถูกกดได้ง่าย (รูปที่ 2.3 ก) เช่น โฟมยาง (elastomeric foam) โฟมพลาสติกไซดพอลิไวนิลคลอไรด์ (plasticized PVC foam) และ โฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น เป็นต้น

2) โฟมชนิดแข็ง (rigid foam)

โฟมชนิดนี้พอลิเมอร์เมทริกซ์จะอยู่ในสถานะผลึก (crystalline state) หรือถ้าอยู่ในสถานะอสัณฐาน (amorphous state) จะมีอุณหภูมิกลาสแทรนซิชัน (T_g) ที่สูง มีลักษณะที่แข็ง ไม่คืนตัวเมื่อถูกกด หรือบีบ (รูปที่ 2.3 ข) เช่น โฟมพอลิโอเลฟินส์ (polyolefin foam) โฟมพอลิสไตรีน (polystyrene foam) โฟมพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate foam) โฟมฟีนอลิก (phenolic foam) และโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (rigid polyurethane foam) เป็นต้น

3) โฟมชนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid foam)

มีลักษณะอยู่ระหว่างโฟมชนิดแข็งและชนิดยืดหยุ่นกล่าวคือ โฟมชนิดนี้จะมีโมดูลัสยืดหยุ่น (elastic modulus) ที่สูงกว่าโฟมชนิดยืดหยุ่น แต่มีพฤติกรรมทางความเค้น-ความเครียด (stress-strain behavior) คล้ายกับโฟมชนิดยืดหยุ่นมากกว่าโฟมชนิดแข็ง



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.3 ตัวอย่างสัณฐานวิทยาของโฟมบางชนิด

(ก) ชนิดยืดหยุ่น (ข) ชนิดแข็ง

2.3.3 ประเภทของโฟมจำแนกตามประเภทของพลาสติก

1) โฟมเทอร์โมเซต (thermoset foam)

เป็นโฟมพลาสติกที่สามารถนำกลับมาใช้หรือรีไซเคิล (recycle) ได้ยาก เพราะต้องอาศัยการรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อน โฟมชนิดนี้ที่รู้จักกันดีได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทน โฟมอีพอกซี (epoxy foam) และโฟมฟีนอลิก (phenolic foam) เป็นต้น

2) โฟมเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic foam)

โฟมประเภทนี้สามารถนำกลับมาใช้หรือรีไซเคิลได้ง่าย เช่น โฟมพอลิสไตรีน โฟมพอลิไวนิลคลอไรด์ และโฟมพอลิเอทิลีน เป็นต้น

2.4 กระบวนการการเกิดโฟม (foam formation) [4, 5]

โฟมพลาสติกสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือกระบวนการเอกซ์แพนชัน (expansion process) ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดฟอง (bubble formation or initiation)

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนแรกของกระบวนการเกิดโฟม โดยทำให้เกิดฟองแก๊สขึ้นและขยายตัวต่อไปในสารละลายหรือพอลิเมอร์เหลว กระบวนการการเกิดฟองนี้จะเรียกว่า nucleation ซึ่งมีอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ

- 1) Self nucleation – ฟองแก๊สจะเกิดขึ้นในขณะที่ของเหลวหรือสารละลายพอลิเมอร์เริ่มผสมเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous)
- 2) Nucleation process – ฟองแก๊สจะเกิดขึ้นบนผิวสัมผัสระหว่างของเหลวและของแข็ง (liquid-solid interphase) ซึ่งของแข็งนี้เรียกว่า nucleating agent

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดฟอง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และความชื้น ความเรียบของผิวหน้าวัสดุ คุณลักษณะของผิวของอนุภาคตัวเติม ผลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหรือขนาดของ nucleator ขนาดและปริมาณของฟองที่เกิดขึ้น อัตราการเกิดแก๊ส และแรงตึงผิว (surface tension)

ในขั้นตอนการเกิดฟองในสารละลายพอลิเมอร์ต้องการพลังงานอิสระ (F) ของระบบที่เพิ่มขึ้น ดังสมการที่ 2.1

$$F = \gamma A \quad (2.1)$$

เมื่อ γ คือแรงตึงผิวของสารละลายพอลิเมอร์ (surface tension of polymer solution) และ A คือพื้นผิวสัมผัสทั้งหมด (total interfacial area) โดยที่ค่าแรงตึงผิวต่ำจะทำให้เกิดฟองได้ง่าย

การทำให้พลาสติกเกิดโครงสร้างโฟมหรือฟองแก๊ส

การทำให้พลาสติกเกิดโครงสร้างโฟมหรือฟองแก๊สมีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่

- 1) การสลายตัวทางความร้อนของสารฟู่ทางเคมี (thermal decomposition of a chemical blowing agent) จากการผสมสารฟู่ที่เป็นของแข็งกับพอลิเมอร์ (ปกติพอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะของเหลว) และให้ความร้อนทำให้สารฟู่สลายตัวเกิดเป็นแก๊สขึ้น เช่น แก๊สไนโตรเจน (N_2) แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นต้น
- 2) การเกิดฟองแก๊สเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี (blowing due to an 'in situ' chemical reaction) แก๊สจะเกิดขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมี 2 ชนิด ซึ่งแก๊สจะปล่อยออกมาพร้อมกับการพอลิเมอไรเซชันและการเชื่อมขวาง เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาต (isocyanate) กับน้ำ ได้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน เป็นต้น
- 3) การลดความดัน (low pressure release of a gas) เป็นการขยายตัวของแก๊ส (gas expansion) ในเนื้อพอลิเมอร์โดยการลดความดันในระบบพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การอัดรีด (extrusion) เอกซ์แพนเดดพอลิสไตรีน (expanded polystyrene :EPS)
- 4) การกลายเป็นไอของของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำในเนื้อพลาสติก (blowing by vapor from a volatile liquid) ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาคายความร้อนหรือการให้ความร้อนกับสารฟู่ที่เป็น

ของเหลว ตัวอย่างของสารฟู่ที่เป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ ได้แก่ ฟลูออโรคาร์บอน (fluorocarbon) และ เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) เป็นต้น

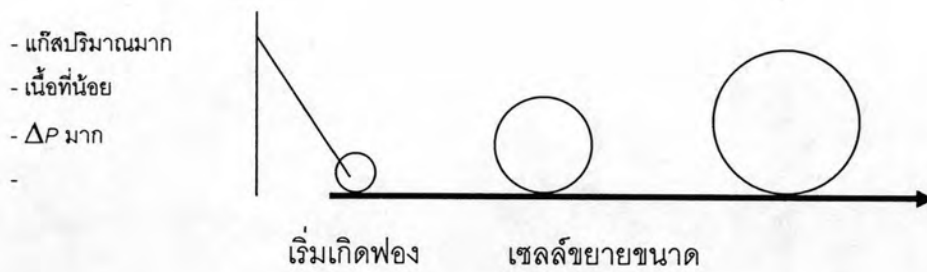
- 5) การใช้ฟิลเลอร์ชั่วคราว (use of a temporary filler) วิธีนี้ไม่มีการผลิตแก๊สขึ้นแต่จะใช้อนุภาคของแข็งผสมกับพอลิเมอร์ แล้วขึ้นรูปเป็นพลาสติกแข็ง จากนั้นชะ (leach) ฟิลเลอร์ออกด้วยตัวทำละลาย (solvent) ที่เหมาะสม ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีเซลล์เปิดเกิดขึ้น วิธีนี้มักใช้ในการเตรียมโฟมพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene foam : PTFE foam) เนื่องจาก PTFE เป็นพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดการขยายตัวได้ง่าย
- 6) การเก็บกักแก๊สเชิงกล (mechanical entrapment of gas) คือการทำให้เกิดฟองแก๊สโดยการกวนเชิงกลในระบบพอลิเมอร์เหลว หรือสารละลายพอลิเมอร์ หรือสารแขวนลอยพอลิเมอร์ แล้วทำให้แข็งตัวโดยสารเร่งปฏิกิริยาและ/หรือความร้อน ทำให้เกิดการกักฟองแก๊สไว้ในเนื้อพลาสติก วิธีนี้เป็นวิธีที่เก่า และมีข้อเสียคือโฟมที่ได้จะมีเซลล์ที่ไม่สม่ำเสมอ
- 7) การเติมไมโครสเฟียร์ (use of microspheres) เป็นการเติมฮอลโลว์ไมโครสเฟียร์ (hollow microspheres) ในพอลิเมอร์ ซึ่งไมโครสเฟียร์ดังกล่าวอาจเป็นเม็ดแก้ว หรือเม็ดพลาสติก โดยส่วนใหญ่จะเป็นการผสมเม็ดฟีนอลิก (phenolic spheres) ใน unsaturated polyester resin ขณะเกิดการบ่ม (curing)

ขั้นตอนที่ 2 การเพิ่มขนาดของฟอง (bubble growth)

การเพิ่มขนาดของฟองเกิดจาก การแพร่ของแก๊สจากเฟสของเหลว หรือสารละลายพอลิเมอร์เข้าไปสู่ฟองแก๊ส ฟองที่เกิดขึ้นในขั้นแรกจะมีลักษณะเป็นทรงกลม (sphere) ซึ่งจะขยายตัวต่อไปภายใต้ภาวะที่กำหนด และสามารถควบคุมได้โดยอาศัยความแตกต่างของค่าความดันระหว่างภายในและภายนอกฟองแก๊สหรือเซลล์ (ΔP) แรงตึงผิวที่สัมผัส (γ) และรัศมีของฟอง (r) ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังสมการที่ 2.2

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2.2)$$

กล่าวคือ เมื่อเริ่มต้นเกิดฟองแก๊ส เซลล์จะมีขนาดเล็ก หรือรัศมีของเซลล์ (r) มีค่าน้อย จะทำให้ความแตกต่างของความดันระหว่างภายในกับภายนอกฟองแก๊สหรือเซลล์ (ΔP) มีค่ามาก เซลล์จึงมีการขยายตัวเร็วในช่วงแรก และเมื่อเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น ความดันระหว่างภายในกับภายนอกฟองแก๊สหรือเซลล์น้อยลง ทำให้ฟองขยายช้า และหยุดขยายในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.4

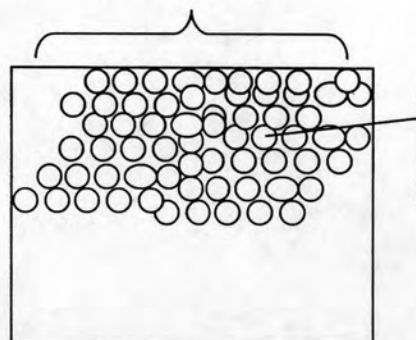


รูปที่ 2.4 การเพิ่มขนาดของฟอง

โดยการเพิ่มขนาดของฟองทั้งระบบจะต้องคำนึงถึงความดันของฟองข้างเคียงด้วย ซึ่งความดันของฟองขนาดเล็กจะมากกว่าความดันของฟองขนาดใหญ่ดังแสดงในรูปที่ 2.5 และสมการที่ 2.3 เมื่อ $\Delta P_{1,2}$ คือค่าความแตกต่างของความดันระหว่างฟอง 2 ฟอง ซึ่งมีขนาดรัศมีของฟอง เท่ากับ r_1 และ r_2 ตามลำดับ

$$\Delta P_{1,2} = 2\gamma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.3)$$

เซลล์ด้านริมจะสามารถขยายขนาดได้ง่ายกว่าเซลล์ภายใน
เพราะเปรียบเทียบความดันกับอากาศภายนอก



การโตของเซลล์ที่อยู่ภายใน จะ
ขึ้นกับเซลล์ข้างเคียงด้วย

รูปที่ 2.5 การเพิ่มขนาดของฟองทั้งระบบ

ในขณะที่เกิดการขยายตัวของฟองในโพลีพลาสติก สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุจะเปลี่ยนไปอย่างมาก โดยอัตราการขยายตัวของฟองจะขึ้นกับสมบัติวิสโคอิลาสติก (viscoelastic) ของ

พอลิเมอร์เฟส ความดันที่เกิดเนื่องจากสารฟู ความดันภายนอกที่เกิดบนโฟมพลาสติก ขนาดของเซลล์ อัตราการซึมผ่านของสารฟูในเฟสพอลิเมอร์ และการเปลี่ยนแปลงความหนืดของของไหลซึ่งมีอิทธิพลต่ออัตราการขยายตัวของเซลล์ และการไหลของพอลิเมอร์จากผนังเซลล์สู่บริเวณเชื่อมต่อกันของเซลล์ซึ่งนำไปสู่การยุบตัว (collapse) ของโฟมพลาสติก

ขั้นตอนที่ 3 ความเสถียรหรือการคงรูปของฟอง (bubble stability)

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนสุดท้ายและสำคัญที่สุดในกระบวนการเกิดโฟม ซึ่งฟองที่เกิดขึ้นในเฟสพอลิเมอร์เหลวอาจจะไม่เสถียร และยุบตัวภายใต้แรงโน้มถ่วง ความเสถียรของโครงสร้างโฟมขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ซึ่งปัจจัยหนึ่งคือ การถ่ายเท (drainage) ของของเหลวจากผนังเซลล์ไปยังรอยต่อระหว่างเซลล์ (cell junction) โดยขณะที่ฟองกำลังขยายตัวจะเกิดการสัมผัสกันของเซลล์ทำให้เกิดผนังเซลล์และสัน (ribs) ของเซลล์ขึ้น เมื่อการขยายตัวเกิดต่อไปอีก ของเหลวจะเกิดการถ่ายเทไปยังรอยต่อระหว่างเซลล์มากขึ้น ถ้าการถ่ายเทของเหลวในลักษณะนี้ยังคงเกิดต่อไป จะทำให้เกิดรอยแตกขึ้นที่ผนังเซลล์ และถ้าทำให้ระบบโฟมขณะนี้เสถียรจะทำให้ได้โฟมพลาสติกแบบเซลล์เปิด

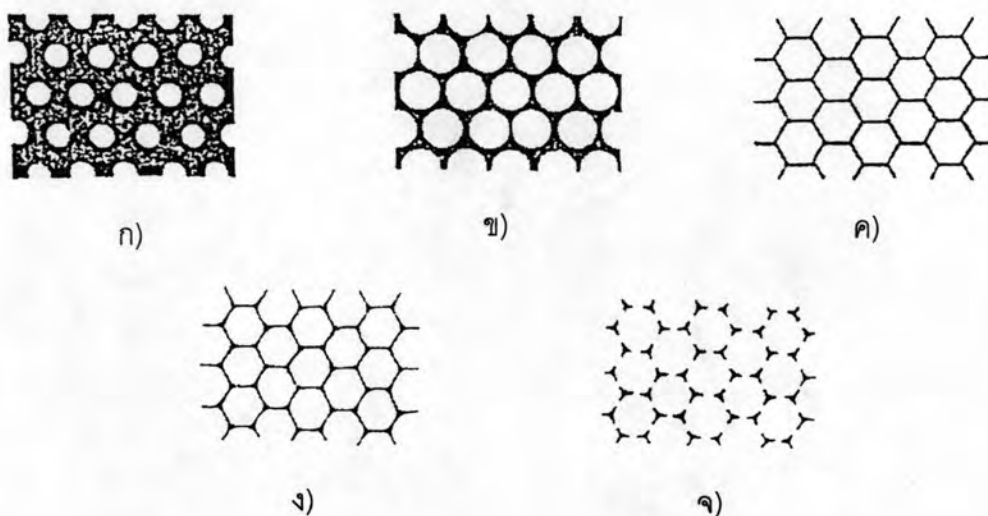
การป้องกันการเกิดรอยแตกของผนังเซลล์ ทำได้โดยทำให้ระบบโฟมเกิดการเสถียรก่อนที่จะเกิดรอยแตกขึ้นที่ผนังเซลล์ สำหรับในระบบโฟมพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยการเพิ่มความหนืดของเฟสพอลิเมอร์ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดต่อความเสถียรของโฟม การเพิ่มความหนืดจะเป็นการลดผลของการถ่ายเทของของเหลวไปรอยต่อระหว่างเซลล์ (drainage effect) ซึ่งการเพิ่มความหนืดของเฟสพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง การพอลิเมอไรเซชัน หรือการเชื่อมขวาง (crosslinking) หรือการลดอุณหภูมิ

นอกจากนี้ยังมีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อความเสถียรของโฟม ได้แก่

- 1) การขยายตัวของฟองที่มากเกินไป (excessive expansion) ทำให้เกิดสัญญาณโครงสร้างแบบเซลล์เปิดที่มากเกินไปความต้องการ ซึ่งแก้ไขได้โดยการจำกัดระดับการขยายตัวของโฟม
- 2) การเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์ ระหว่างผิวหน้าของผนังเซลล์ ทำให้ผนังเซลล์มีความหนาแน่นลง นำไปสู่การเกิดรอยแตกบนผนังเซลล์

3) การลดลงของแรงตึงผิวที่บางจุดในพอลิเมอร์เหลว อันเนื่องมาจากความร้อนในระบบพอลิเมอร์เหลวมีมากเกินไป หรือมีสารต้านการเกิดโฟม (anti-foaming agents) ปนอยู่ วิธีทำให้ภาวะโฟมเสถียรมีหลายวิธี ได้แก่ วิธีทางเคมี เช่น กระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ หรือวิธีทางกายภาพ เช่น การทำให้เทอร์โมพลาสติกพอลิเมอร์ที่ขยายตัวเย็นตัวลงที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันเพื่อป้องกันการไหลของพอลิเมอร์

จากขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการการเกิดโฟม ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดฟอง (nucleation) การเติบโต (growth) ของฟองแก๊ส และการขยายตัวของแก๊สในระบบพอลิเมอร์เหลว สามารถแสดงขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพขั้นตอนต่าง ๆ ในกระบวนการเกิดโฟม

- ก) การเกิดฟองในระบบพอลิเมอร์เหลว โดยฟองจะมีรูปร่างทรงกลม
- ข) การเติบโตของฟองแก๊ส
- ค) ฟองแก๊สขยายตัวและสัมผัสกันระหว่างฟองทำให้รูปร่างของฟองเปลี่ยนเป็นทรง pentagonal dodecahedron
- ง) โฟมพลาสติกจะมีลักษณะเป็นแบบเซลล์ปิดซึ่งอาจจะเกิดการแตก (rupture) ของผนังเซลล์ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ เช่น ความหนืด พลังงานอิสระ เป็นต้น
- จ) ผลจากการขาดของผนังเซลล์ของฟองทำให้สัณฐานโครงสร้างโฟมเป็นแบบเซลล์เปิด

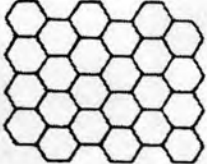
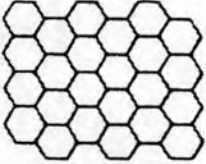
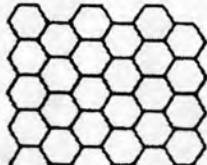

2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของโฟมพลาสติก (structure properties relationship of plastic foam) [4, 5]

ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของโฟมพลาสติกสามารถประเมินได้ในเชิงปริมาณโดยปัจจัยพื้นฐานทางโครงสร้างมหภาค (macrostructure) ของโฟมจะถูกนำมาใช้อธิบายสมบัติของโฟม ปัจจัยเหล่านี้ได้แก่ ปริมาณเซลล์แบบเปิด ความหนาแน่นปรากฏ (apparent density) ขนาดเซลล์ รูปร่างเซลล์ ความหนาของผนังเซลล์ (wall thickness) ค่าการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างของเซลล์ภายใต้ปริมาตรที่กำหนด และพื้นที่ผิวหน้าจำเพาะ (specific surface area) ของวัสดุ

โดยทั่วไปโฟมพลาสติกมีพื้นฐานโครงสร้าง 2 แบบ คือ แบบเซลล์เปิดและแบบเซลล์ปิด ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของเฟสพอลิเมอร์และภาวะการเกิดโฟม ความแตกต่างทางโครงสร้างทางกายภาพนี้ทำให้โฟมพลาสติกมีสมบัติแตกต่างกันไป โดยสมบัติจะแปรผันไปตามอัตราส่วนของเซลล์แบบเปิด เมื่อเปรียบเทียบโฟมแบบเซลล์เปิดกับโฟมแบบเซลล์ปิด พบว่าโฟมแบบเซลล์เปิดมีสมบัติการดูดซับน้ำและความชื้น การซึมผ่าน (permeability) ของแก๊สและไอน้ำ และความสามารถในการดูดซับเสียงได้ดีกว่า แต่จะมีสมบัติความเป็นฉนวนความร้อนและไฟฟ้าที่ด้อยกว่าโฟมแบบเซลล์ปิด โดยทั่วไปโฟมพอลิเมอร์ที่มีพื้นฐานโครงสร้างแบบเซลล์เปิด ได้แก่ โฟมฟีนอลิก (phenolic foam) โฟมคาร์บาไมด์ (carbamide foam) และโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น เป็นต้น สำหรับโฟมพอลิเมอร์ที่มีพื้นฐานโครงสร้างแบบเซลล์ปิด ได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โฟมอีพอกซี โฟมซิลิโคน โฟมพีวีซี และโฟมพอลิสไตรีน เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและอัตราส่วนของเซลล์แบบเปิดและเซลล์แบบปิดเป็นดังนี้คือ เมื่ออัตราส่วนของเซลล์แบบเปิดเพิ่มขึ้นความหนาแน่นของโฟมพลาสติกจะลดลง เนื่องจากโครงสร้างเซลล์แบบเปิดจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อค่าเฉลี่ยของขนาดเซลล์เพิ่มขึ้นจนกระทั่งทำให้เกิดรอยแตกที่ผนังเซลล์ในขั้นสุดท้ายของกระบวนการเกิดโฟม นอกจากนี้โครงสร้างเซลล์แบบเปิดสามารถทำให้เกิดได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างเซลล์แบบปิดด้วยกระบวนการบางอย่าง เช่น กระบวนการไฮโดรลิซิส (hydrolysis) กระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) การเพิ่มหรือลดความดันในระบบโฟม การใช้ความร้อนหรือวิธีปฏิบัติเชิงกล (mechanical treatment) เป็นต้น

สมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง (anisotropy) ของรูปร่างเซลล์จะสัมพันธ์กับทิศทางการยืดหรือการขยายตัวของเซลล์ฟองแก๊สในเฟสพอลิเมอร์ โดยเซลล์จะขยายตัวในทิศทางที่มีความเค้นเชิงกลต่ำ ความเค้นเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเกิดโฟม ซึ่งจะกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งปริมาตรของพอลิเมอร์ โดยทิศทางการขยายตัวของเซลล์สามารถขยายได้หลายทิศทาง และทำมุมต่าง ๆ กันกับแนวระนาบ ตัวอย่างเช่น การขยายตัวของ dodecahedral cell ดังแสดงในรูปที่ 2.7

Cell section plane	Shape of cells	
	Ideal	Real
Perpendicular to direction of foaming		
Parallel to direction of foaming		

รูปที่ 2.7 การขยายตัวของ dodecahedral cell ในทิศทางตั้งฉาก และขนานกับทิศทางการเกิดโฟม

สมบัติที่ขึ้นกับทิศทางของรูปร่างเซลล์ของโฟมพลาสติกจะมีผลต่อความแข็งแรง ความ เป็นฉนวน สมบัติความร้อนเชิงกายภาพ (thermophysical) และสมบัติอื่นๆ ซึ่งสมบัติที่ขึ้นกับ ทิศทางนี้จะมีอิทธิพลต่อความแข็งแรงของโฟมพลาสติกมากกว่าปัจจัยอื่นๆ ได้แก่ธรรมชาติทาง เคมีของพอลิเมอร์ ความหนาแน่นของโฟมพลาสติก หรือปริมาณเซลล์แบบเปิดในโฟมพลาสติก

ภายใต้ภาวะเงื่อนไขการเกิดโฟมที่คล้ายคลึงกัน (องค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น การจัดตัวของเซลล์ เป็นต้น) ขนาดของเซลล์จะมีอิทธิพลต่อสมบัติของโฟมพลาสติกได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น ค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของโฟมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซลล์มีขนาดใหญ่ เพราะ

เมื่อเซลล์มีขนาดเพิ่มขึ้นจะทำให้การถ่ายเทความร้อนด้วยการแผ่รังสีความร้อน และการพาความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดเซลล์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่ามอดุลัสของยัง (Young's modulus) เพิ่มขึ้น ทั้งในโฟมแบบยืดหยุ่น และโฟมแบบแข็ง

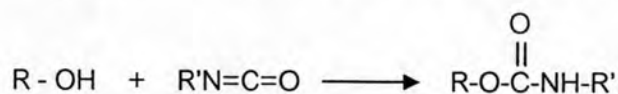
2.6 โฟมพอลิยูรีเทน [1]

พอลิยูรีเทน คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่ยูรีเทน ($-\text{NHCOO}-$) ในสายโซ่โมเลกุล โดยพอลิยูรีเทนในทางการค้าสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาแบบรวมตัว (addition reaction) ระหว่างได- หรือพอลิไอโซไซยาเนต (di- or polyisocyanate) กับ ได- หรือพอลิไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (di- or polyhydric alcohol) หรือสารประกอบอื่นๆ ที่มีไฮโดรเจนอะตอมที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล

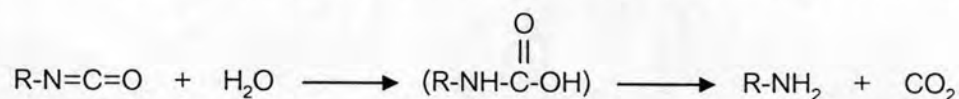
2.6.1 ปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทน

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทนมีดังนี้

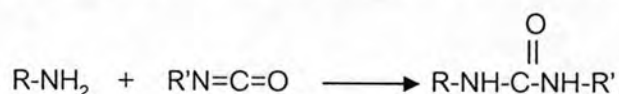
1. ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับไฮดรอกซิลเกิดเป็นยูรีเทน



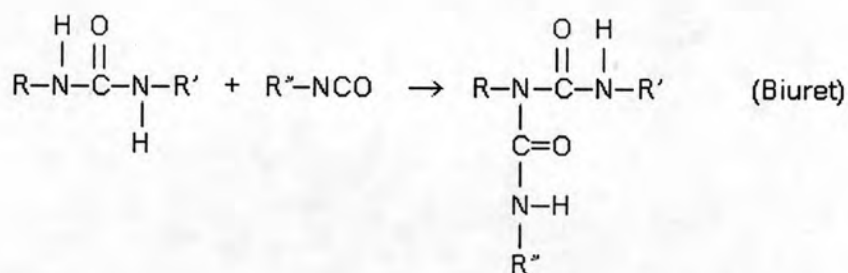
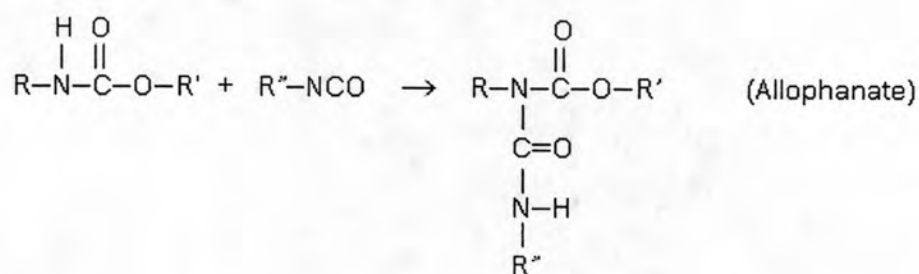
2. ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนตกับน้ำเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์และเอมีน



3. ปฏิกิริยาระหว่างเอมีนกับไอโซไซยาเนตเกิดเป็นพันธะยูเรีย



ถ้าไดไฮโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับไดออลจะได้พอลิยูรีเทนแบบเชิงเส้น (linear polyurethane) และถ้าทำปฏิกิริยากับพอลิออลที่มีหมู่ไฮดรอกซิลมากกว่า 2 หมู่ จะได้พอลิยูรีเทนแบบกิ่งหรือแบบเชื่อมขวาง (branched or crosslinked polyurethane) นอกจากนี้ พอลิยูรีเทนแบบเชื่อมขวางยังสามารถเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหมู่ยูรีเทนที่เกิดขึ้นกับหมู่ไอโซไซยาเนต ได้เป็นหมู่อัลโลฟาเนต (allophanate) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 หรือเกิดหมู่ไบยูเรต (biuret) เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 100°C โดยจะเกิดหมู่ยูเรียขึ้นก่อนจากการที่หมู่เอมีนทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนต ซึ่งหมู่เอมีนอาจอยู่ในรูปของไดเอมีนที่ใช้เป็นสารเพิ่มขนาดสายโซ่ (chain extender) หรือจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับไอโซไซยาเนต และเมื่อหมู่ยูเรียที่เกิดขึ้นทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตจะได้หมู่ไบยูเรต ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งทั้งหมู่อัลโลฟาเนต และไบยูเรตจะเป็นส่วนที่ทำให้เกิดพอลิยูรีเทนแบบเชื่อมขวาง



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาการเกิดอัลโลฟาเนต และไบยูเรต

2.6.2 ประเภทของโฟมพอลิยูรีเทน [4, 6]

โฟมพอลิยูรีเทน (polyurethane foam) เป็นโฟมที่สามารถประยุกต์ในงานต่าง ๆ ได้หลากหลาย และมีปริมาณการใช้ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากโฟมประเภทนี้ผลิตได้หลายชนิดคือ ชนิดยืดหยุ่น (flexible) ชนิดแข็ง (rigid) และชนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะของการเตรียม องค์ประกอบ รวมทั้งอัตราส่วนขององค์ประกอบที่ใช้ สำหรับการใช้งานของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น ได้แก่ อุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ เบาะรถยนต์ วัสดุกันกระแทก บรรจุภัณฑ์พื้นรองเท้า และอุตสาหกรรมสิ่งทอ ในขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจะนิยมใช้ในงานก่อสร้าง ฉนวนความร้อน ใช้ทำเฟอร์นิเจอร์แทนไม้ กระดานโต้คลื่น และส่วนประกอบของเรือ เป็นต้น

โฟมพอลิยูรีเทนแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ตามความหนาแน่น (ตารางที่ 2.4) ดังนี้คือ

- 1) โฟมพอลิยูรีเทนยืดหยุ่นความหนาแน่นต่ำ โฟมประเภทนี้มีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 10-80 กก./ลบม. และมีโครงสร้างเป็นแบบเซลล์เปิดที่มีการเชื่อมขวางเล็กน้อย ทำให้อากาศสามารถแพร่ผ่านได้สะดวก และจากการที่โฟมชนิดนี้มีสมบัติความยืดหยุ่น และการคืนตัวที่ดี จึงนิยมใช้ผลิตเป็นแผ่นกันกระแทก
- 2) โฟมพอลิยูรีเทนแข็งความหนาแน่นต่ำ โฟมประเภทนี้มีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 30-80 กก./ลบม. และมีโครงสร้างเป็นแบบเซลล์ปิดที่มีการเชื่อมขวางสูง ทำให้อากาศไม่สามารถแพร่ผ่านได้สะดวก จึงมีสมบัติเป็นฉนวนความร้อนที่ดีมาก ดังนั้น โฟมพอลิยูรีเทนประเภทนี้จึงนิยมใช้งานเป็นวัสดุฉนวนความร้อน
- 3) โฟมพอลิยูรีเทนยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง โฟมประเภทนี้มีความหนาแน่นมากกว่า 100 กก./ลบม. และยังสามารถแบ่งย่อยอีกได้เป็น 2 ชนิดคือ self-skinning และ ไมโครเซลล์ลาร์จอิลาสโตเมอร์ โดยโฟมชนิด self-skinning มีโครงสร้างเป็นแบบเซลล์เปิด และมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 100-450 กก./ลบม. ในขณะที่ไมโครเซลล์ลาร์จอิลาสโตเมอร์มีโครงสร้างเป็นแบบเซลล์ปิดที่มีขนาดเล็กมองเห็นได้ไม่ชัดเจนด้วยตาเปล่า และมีความหนาแน่นอยู่ในช่วง 400-800 กก./ลบม. สำหรับการใช้งานของ self-skinning foams และไมโครเซลล์ลาร์จอิลาสโตเมอร์ส่วนใหญ่ใช้เป็นวัสดุกันกระแทก บังโคลนเรือ และ พื้นรองเท้า

ตารางที่ 2.4 ความหนาแน่น และปริมาณการใช้งานของโฟมทั้ง 3 ประเภท

Foam Type	Density (kg/m ³)	Approx. usage (millions of tones/year)
Low density flexible	10-80	2
Low density rigid	30-80	0.9
High density flexible		0.6
<ul style="list-style-type: none"> ● Self-skinning foams ● Microcellular elastomers 	100-450 400-800	

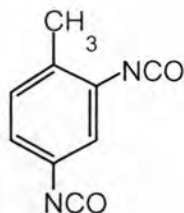
2.6.3 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน [4-7]

1) ไอโซไซยาเนต (isocyanates)

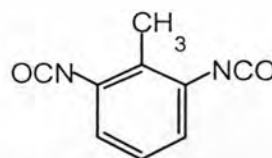
วิธีหนึ่งที่ทำให้พอลิยูรีเทนมีสมบัติแตกต่างกัน คือ การเลือกใช้ไอโซไซยาเนตต่างชนิดกัน ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติทางกายภาพและสมบัติเชิงกลแตกต่างกัน ไอโซไซยาเนตที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน ได้แก่ ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (diphenylmethane diisocyanate : MDI) และโทลูอินไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate: TDI) ซึ่งอาจใช้เป็นของผสมระหว่าง 2,4'- และ 2,6'-TDI หรือใช้ 2,4'-TDI อย่างเดียวก็ได้ โดย TDI ใช้ทำได้ทั้งโฟมชนิดยืดหยุ่นและโฟมชนิดแข็ง แต่เนื่องจาก TDI เป็นพิษ จึงเปลี่ยนมาใช้พอลิเมอร์ MDI แทน

1.1 TDI

TDI มีสถานะเป็นของเหลวระเหยง่าย และมีความเป็นพิษต่อระบบทางเดินหายใจ โดย TDI ที่ผลิตทางการค้ามี 2 ประเภท คือ TDI 80/20 และ TDI 60/40 ซึ่งตัวเลขที่ตามหลังแสดงอัตราส่วนร้อยละของผลผสมของ 2,4 และ 2,6-isomer ตามลำดับ ดังสูตรโครงสร้างต่อไปนี้



2,4-toluene diisocyanate

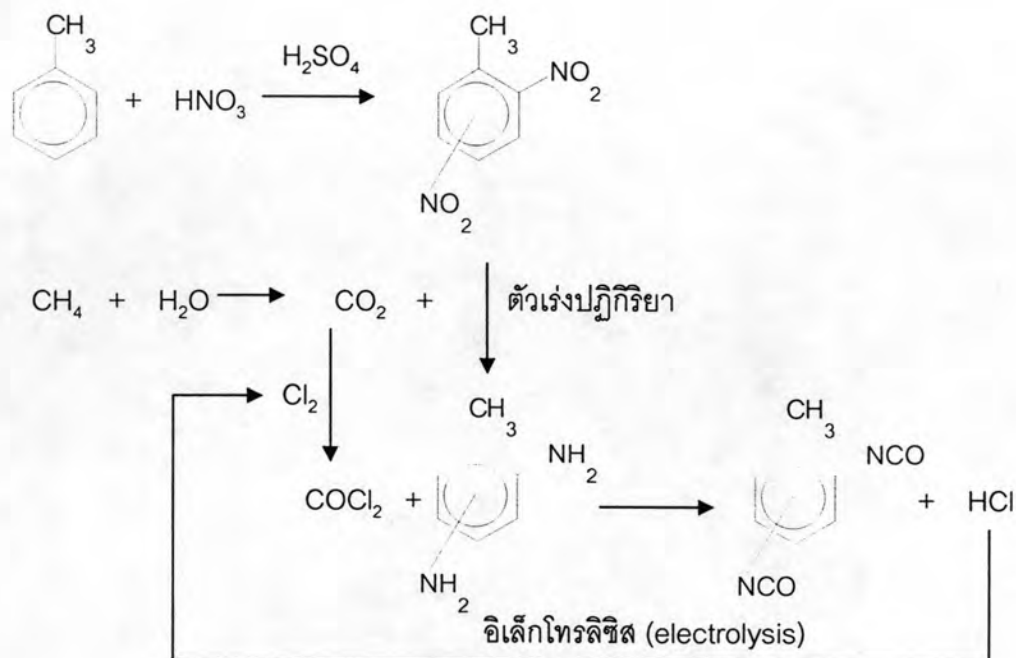


2,6-toluene diisocyanate

TDI-ไอโซเมอร์ที่ใช้ส่วนมากเป็น TDI 80/20 (TDI-80) และที่ใช้ TDI 60/40 (TDI-60) มีเป็นส่วนน้อย แต่ที่จำหน่ายในรูป TDI บริสุทธิ์ (TDI-100) ก็มีอยู่บ้าง การใช้ TDI ควรกระทำในภาวะเฉื่อยหรือภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนเพื่อป้องกันการสัมผัสกับอากาศ เพราะถ้า TDI สัมผัสกับอากาศจะตกตะกอนและจับตัวเป็นผลึก อุณหภูมิที่เก็บควรอยู่ที่ประมาณ 21-30°C

TDI สังเคราะห์ได้จากโทลูอินโดยกระบวนการไนเตรชัน (nitration) รีดักชัน (reduction) และฟอสจีนเนชัน (phosgenation) โดย TDI 80/20 จะผลิตโดยผ่านกระบวนการไนเตรชัน 2 ครั้ง ติดต่อกันจากนั้นทำการรีดักชันเพื่อให้ได้เอมีน จากนั้นตามด้วยกระบวนการฟอสจีนเนชันเพื่อให้ได้ไดไอโซไซยาเนต ซึ่งกระบวนการผลิตแสดงได้ดังรูปที่ 2.9

ส่วน TDI 60/40 จะผ่านกระบวนการไนเตรชัน 1 ครั้ง จากนั้นผ่านกระบวนการเกิดผลึก (crystallization) ทำให้ออร์โธไนโตรโทลูอินบริสุทธิ์ (pure *o*-nitrotoluene) หรือพาราไนโตรโทลูอินบริสุทธิ์ (pure *p*-nitrotoluene) แล้วจึงผ่านกระบวนการไนเตรชัน รีดักชัน และฟอสจีนเนชันตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิห้อง 2,4-TDI จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า 2,6-TDI เนื่องจากผลของหมู่แทนที่ (steric hindrance effect) แต่ที่อุณหภูมิใกล้ 100°C ผลของหมู่แทนที่ที่ไม่มีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยา ทำให้ไอโซเมอร์ทั้ง 2 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากัน

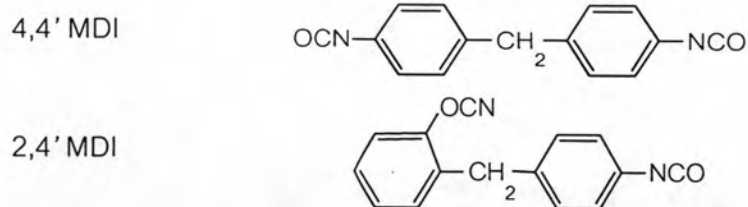


รูปที่ 2.9 กระบวนการผลิต TDI 80/20

TDI มีความเป็นพิษ โดยไอระเหยและฝุ่นละอองของ TDI ทำให้เกิดความระคายเคืองต่อเยื่อทางเดินหายใจตอนบนและตอนล่าง แม้จะได้รับไอในช่วงเวลาสั้นๆ ก็ตาม ส่งผลทำให้เกิดการระคายเคือง หายใจไม่ออก เกิดอาการแสบคอ ไอ หรือเป็นแผลถาวรในปอด นอกจากนี้ยังทำให้เกิดอาการอาเจียน และเจ็บช่องท้อง รวมทั้งทำให้ปอดทำงานผิดปกติ ถ้ามีการสัมผัสกับ TDI นานๆ จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง เกิดการเป็นผื่นแดง บวม เป็นแผลหรือไหม้ นอกจากนี้ ไอของ TDI ถึงแม้มีความเข้มข้นต่ำ แต่ถ้าโดนจะทำให้หน้าตาไหลและแสบตาเล็กน้อย แต่ถ้าโดนสารที่มีความเข้มข้นสูงจะทำให้ปวดและแสบตาอย่างมาก ถ้า TDI เข้าตาจะทำให้ระคายเคืองอย่างรุนแรงและทำให้ตาอักเสบเรื้อรังได้

1.2 MDI

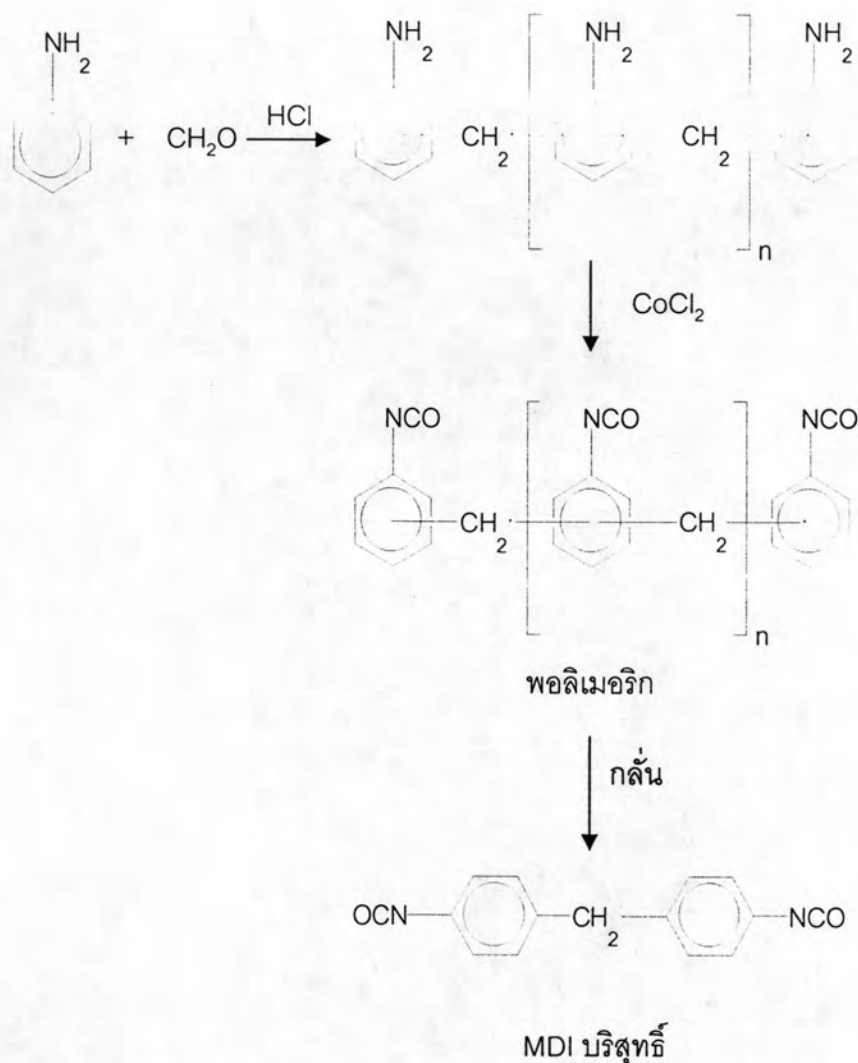
โดยทั่วไป MDI จะมี 2 ประเภท คือ MDI บริสุทธิ์ และพอลิเมอร์ MDI (PMDI) ซึ่งส่วนใหญ่ MDI บริสุทธิ์จะเป็น 4,4'-MDI และมี 2,4'-MDI ผสมอยู่เล็กน้อย เพื่อช่วยลดจุดหลอมเหลว ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 โครงสร้างทางเคมีของ 4,4'-MDI และ 2,4'-MDI

MDI บริสุทธิ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมเป็นของแข็งสีขาวถึงสีเหลืองอ่อน มีจุดหลอมเหลวที่ประมาณ 38°C ผลิตได้ยาก และมีราคาแพง เมื่อเก็บที่อุณหภูมิสูงกว่า 40°C อาจทำให้เกิดเป็นไดเมอร์ (dimer) และกลายเป็นของเหลวได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าวทำให้มีการพัฒนากระบวนการผลิตเพื่อที่จะตัดแปร MDI บริสุทธิ์ ให้เป็นพอลิเมอร์ MDI ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิใช้งานปกติ และลดการเปลี่ยนเป็นไดเมอร์

พอลิเมอร์ MDI สังเคราะห์ได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ อะนิลีน และฟอสจีน ซึ่งกระบวนการผลิตพอลิเมอร์ MDI แสดงไว้ในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตพอลิเมอร์ MDI และ MDI บริสุทธิ์

2) พอลิเอทิล (polyols)

ทำหน้าที่ทำให้โฟมที่ผลิตได้มีโครงสร้างเชื่อมโยงกันเป็นหมู่ยูรีเทน โดยทั่วไปจะมี 2 ชนิด คือพอลิอีเทอร์พอลิเอทิล (polyether polyol) และพอลิเอสเทอร์พอลิเอทิล (polyester polyol) ซึ่งลักษณะโฟมที่ผลิตได้จะขึ้นอยู่กับการใช้พอลิเอทิลแต่ละชนิดกล่าวคือ ขนาด และความยืดหยุ่น ตลอดจนจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลของพอลิเอทิลจะเป็นตัวควบคุมดีกรีของการเชื่อมขวาง หรือความแข็ง (stiffness) ของโฟมที่ผลิตได้ นั่นคือโฟมที่ยืดหยุ่นจะมีดีกรีของการเชื่อมขวางต่ำและเตรียมจากพอลิเอทิลที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 1,000 -

6,500 มีฟังก์ชันนัลลิตี 2.0 – 3.0 ในขณะที่โพลีเมอร์ชนิดแข็งจะมีดัชนีของการเชื่อมขวางสูง ซึ่งจะเตรียมจากพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า คือระหว่าง 150 – 1,600 และมีฟังก์ชันนัลลิตีระหว่าง 3.0 – 8.0 เพื่อลดความยาวของสายโซ่โมเลกุล และมีการเชื่อมขวางที่สูงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงมากขึ้น ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ลักษณะของพอลิเอทิลีนที่ใช้ในการเตรียมโพลีเอทิลีนประเภทต่างๆ

ลักษณะของพอลิเอทิลีน	โพลีเอทิลีน และ elastomers	โพลีเอทิลีน
น้ำหนักโมเลกุล	1,000-6,500	150-1,600
ฟังก์ชันนัลลิตี	2.0-3.0	3.0-8.0
ค่าไฮดรอกซิล (mg KOH/g)	28-160	250-1,000

ค่าไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกซิลนัมเบอร์ (hydroxyl value, OHV หรือ hydroxyl number) เป็นค่าซึ่งใช้วัดความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตต่อหนึ่งหน่วยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน มีหน่วยเป็น mg KOH/g โดยปกติพอลิเอทิลีนที่มีจำหน่ายในท้องตลาดจะแสดงค่าไฮดรอกซิลไว้เพื่ออำนวยความสะดวกในการออกสูตรโพลีเอทิลีนของลูกค้า สำหรับค่าไฮดรอกซิลสามารถคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{Hydroxyl value (OHV)} &= \frac{56.1 \times \text{functionality} \times 1000}{\text{molecular weight}} \\ &= \frac{56.1 \times 1000}{\text{equivalent weight}} \end{aligned}$$

ค่ากรด (Acid value) เป็นค่าที่ใช้วัดปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีในหนึ่งหน่วยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน โดยวัดจากปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยมิลลิกรัมที่ทำให้สารตัวอย่างที่เป็นกรดไขมันหนึ่งกรัมมีสภาพเป็นกลาง สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Acid value} = (VN \times 56.1) / S$$

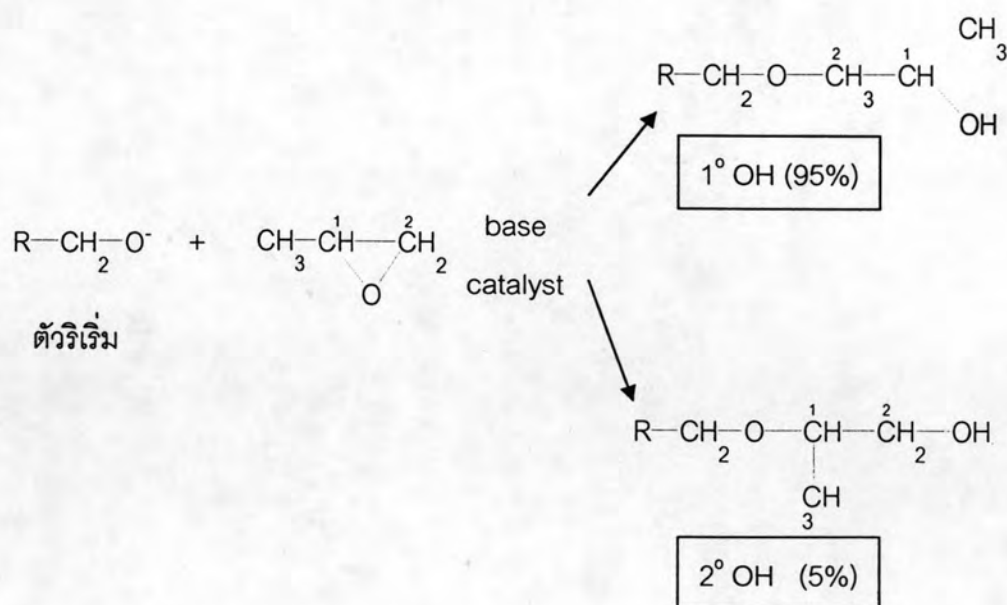
โดยที่ V = สารละลาย NaOH หรือ KOH ที่ใช้ในหน่วย ml

N = normality ของสารละลาย NaOH

S = ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ในหน่วย g

2.1 พอลิเอเทอร์พอลิออล

ประมาณ 90% ของโพลีเอทรีเทนเตรียมได้จากพอลิเอเทอร์พอลิออล เนื่องจากมีราคาถูกกว่าพอลิเอสเตอร์พอลิออล มีความหนืดต่ำ ง่ายต่อการควบคุม ได้โพลีที่มีสมบัติการคืนตัวที่ดี และทนต่อการไฮโดรลิซิส (hydrolysis) ซึ่งส่วนใหญ่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเปิดวง (ring-opening reaction) ของอัลคิลีนออกไซด์ (alkylene oxide) เช่น โพรพิลีนออกไซด์ (propylene oxide) หรือเอทิลีน-โพรพิลีนออกไซด์โคพอลิเมอร์ (ethylene-propylene oxide copolymer) โดยใช้ตัวริเริ่ม (initiator) ประเภทพอลิฟังก์ชันนัลแอลกอฮอล์หรือเอมีน ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาเปิดวงโพรพิลีนออกไซด์ที่ใช้ผลิตพอลิเอเทอร์พอลิออล

ในส่วนของพอลิอีเทอร์พอลิออลสำหรับการทำโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจะมี equivalent weight ที่ต่ำกว่าชนิดที่ใช้ทำโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นโดยพอลิอีเทอร์พอลิออลที่เตรียมจากตัวริเริ่มประเภทเอมีน (amine) จะว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตมากกว่าที่เตรียมจากประเภทแอลกอฮอล์ โดยพอลิอีเทอร์พอลิออลสำหรับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากตัวริเริ่มต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 2 ประเภทและฟังก์ชันนัลลิตี

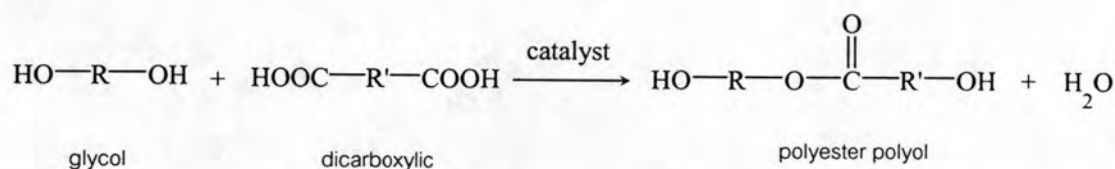
Alcohols	Amines	Functionality
Water		2
Ethylene glycol		2
Diethylene glycol		2
Glycerol	Triethanolamine	3
Trimethylolpropane		3
Pentaerythritol	Toluene diamine	4
	Ethylene diamine	4
	4,4'-diaminodiphenylmethane	4
	Diethylene triamine	5
Sorbitol		6
Sucrose		8

2.2 พอลิเอสเทอร์พอลิออล

พอลิเอสเทอร์พอลิออลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า และให้โฟมที่มีสมบัติเชิงกลดีกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล แต่จะเปลี่ยนสีเป็นสีเหลืองได้ง่ายเมื่อถูกแสงแดด นอกจากนี้ ยังมีความหนืดมาก ยากต่อการใช้งาน และพอลิเอสเทอร์พอลิออลมีราคาแพงกว่า ดังนั้นพอลิเอสเทอร์พอลิออลจึงนิยมใช้ในงานที่ต้องการสมบัติที่ดีเท่านั้น เช่น งานทำเบาะรถยนต์ และงานปรับปรุงสมบัติความต้านทานความร้อนของโฟมชนิดแข็งบางประเภท เป็นต้น และโฟมยืดหยุ่นที่ทำจากพอลิเอสเทอร์พอลิออลและ TDI จะมีค่าการดึงยืด (elongation) ที่สูง และมีความทนทานต่อสาร

ซักแห้ง (dry cleaning solvent) ได้ดี โดยตารางที่ 2.7 แสดงสมบัติและการใช้งานของพอลิเอสเทอร์พอลิออลในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดต่างๆ

พอลิเอสเทอร์พอลิออลเตรียมได้จากปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) ระหว่างไกลคอล (glycol) กับไดคาร์บอกซิลิกแอซิด (di-carboxylic acid) ดังรูปที่ 2.13 เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) จึงทำให้เกิดน้ำในปฏิกิริยาถึง 15% ดังนั้น ผลผลิตที่ได้มากที่สุด คือ 85% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบที่ใช้ ซึ่งต่างจากพอลิอีเทอร์พอลิออลที่ได้ผลผลิต 100% ด้วยเหตุนี้ จึงทำให้พอลิเอสเทอร์พอลิออลมีราคาแพงกว่าพอลิอีเทอร์พอลิออล

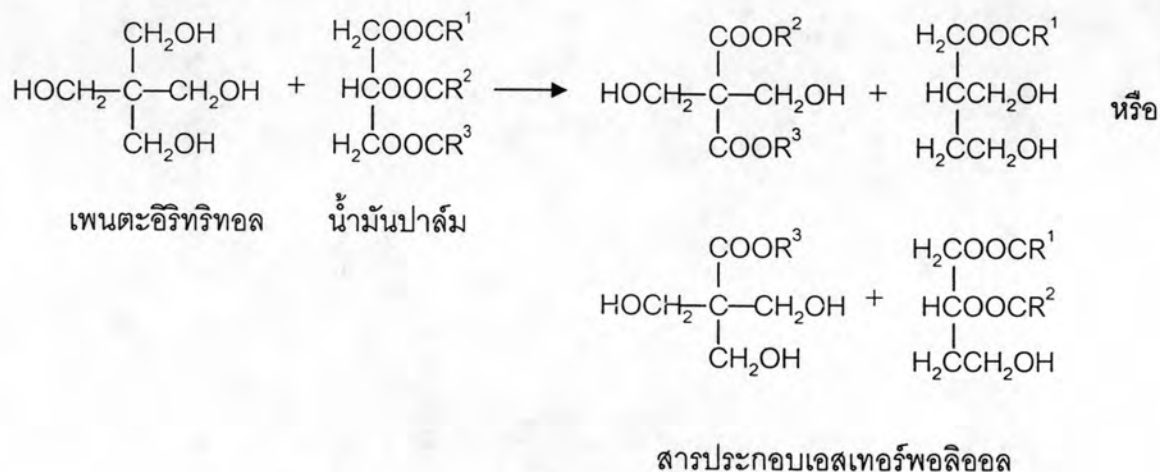


รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเอสเทอร์พอลิออล

ตารางที่ 2.7 สมบัติและการใช้งานของพอลิเอสเทอร์พอลิออลในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน

การใช้งาน	ชนิดของพอลิเอสเทอร์พอลิออล	ค่าไฮดรอกซิล (mg KOH/g)	ความหนืด (mPa s ที่ 25°C)	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)
โฟมยืดหยุ่น	สายโซ่ตรง	45-60	10,000-20,000	มากกว่า 2.0
โฟมยืดหยุ่น ชนิดความหนาแน่นต่ำ	มีกิ่ง	60-70	15,000-20,000	มากกว่า 5.0
โฟมแข็ง	มีกิ่งมาก	200	20,000	มากกว่า 1.0
ยาง	สายโซ่ตรง	50-60	3,000-10,000	มากกว่า 1.0

สำหรับงานวิจัยนี้ได้ใช้พอลิเอสเทอร์พอลิโออล ในการเตรียมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งโดยพอลิโออลที่นำมาใช้ได้มาจาก 2 แหล่งคือ พอลิโออลทางการค้า และจากการสังเคราะห์เองโดยการนำน้ำมันปาล์มมาดัดแปร และพอลิโออลทางการค้า ซึ่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์สามารถแสดงได้ดังนี้

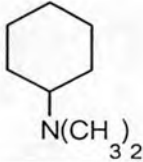

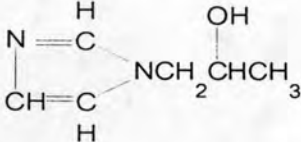


3) สารเติมแต่ง (additives)

ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ

1. เทอร์เชียรีเอมีน (tertiary amine): เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้อย่างกว้างขวางทำให้เกิดสมดุลระหว่างการเกิดเจลกับปฏิกิริยาการเกิดฟอง ทำให้สามารถควบคุมการผลิตโฟมได้ง่าย แต่ข้อเสียของเอมีน คือ จะมีกลิ่นเหลืออยู่ ทำให้มีข้อจำกัดในการใช้งานโฟม ซึ่งหลีกเลี่ยงโดยการให้เอมีนที่ระเหยได้ ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอร์เชียรีเอมีนแสดงไว้ในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาเทอร์เชียรีเอมีน

ตัวเร่งปฏิกิริยา	การใช้งาน
1. N,N-ไดเมทิลอะมิโนเอทานอล (N,N-dimethylaminoethanol) $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	ราคาถูก กลิ่นไม่รุนแรง ใช้ในโพลียูรีเทนที่ใช้พอลิอีเทอร์เป็นพอลิออล
2. N,N-ไดเมทิลไซโคลเฮกซิลลามีน (N,N-dimethylcyclohexylamine) 	เป็นของเหลวที่มีกลิ่นรุนแรง ใช้ทำโพลีแข็ง โพลียูรีเทน และโพลีแข็งบางชนิด ที่ใช้พอลิเอสเทอร์เป็นพอลิออล
3. Bis- (2-ไดเมทิลอะมิโนเอทิล)อีเทอร์ Bis- (2-dimethylaminoethyl)ether $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	มีกลิ่นไม่รุนแรง ใช้ทำโพลียูรีเทน
4. ไดอะมิโนไบไซโคลออกเทน diaminobicyclooctane (DABCO) 	เป็นของแข็งที่ละลายได้ในน้ำ ใกล้เคียง และพอลิอีเทอร์
5. 1-(2-ไฮดรอกซิลโพรพิล)อิมิดาซอล 1-(2-hydroxypropyl)imidazole 	ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในโพลีที่ใช้พอลิอีเทอร์เป็นพอลิออลและโพลีแข็งชนิดความหนาแน่นต่ำ

2. โลหะอินทรีย์ (organo-metallic): ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ที่นิยมใช้ ได้แก่ สแตนเนสออกโทเอท (stannous octoate) ซึ่งเป็นสารประกอบดีบุก และไดบิวทิลทินไดลออกยูเรท (dibutyltin-

dilaurate) โดยจะทำหน้าที่คล้ายลูอิสแอซิด (Lewis acid) ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับส่วนที่เป็นเบสของสารไอโซไซยาเนตและพอลิออล

สารลดแรงตึงผิว (surfactant)

สารลดแรงตึงผิวเป็นส่วนประกอบที่สำคัญในกระบวนการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน โดยทำหน้าที่ช่วยในการเกิดโฟม ช่วยลดแรงตึงผิว ช่วยควบคุมขนาดเซลล์ของโฟมและความสม่ำเสมอของเซลล์ และควบคุมปริมาณเซลล์ปิด จากการทำให้ฟองแก๊สเสถียร และช่วยลดความเข้มข้นของความเค็มที่ผนังเซลล์

สารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ คือ ออแกโนซิลอกเซน (organosiloxanes) หรือสารลดแรงตึงผิวที่มีซิลิกอนเป็นองค์ประกอบ โดยสารลดแรงตึงผิวที่มีความสำคัญและมีการใช้งานมากจะเป็นประเภทพอลิอีเทอร์ซิลอกเซนที่สามารถละลายน้ำได้ ตัวอย่างเช่น พอลิไดเมทิลซิลอกเซน [poly(dimethyl siloxane), PMDS] และพอลิฟีนิลเมทิลซิลอกเซน [poly(phenyl siloxane)] เป็นต้น ในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทนอาจใช้สารลดแรงตึงผิวมากกว่า 1 ชนิด ก็ได้ ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นสารอินทรีย์ที่ไม่มีประจุ (non-ionic)

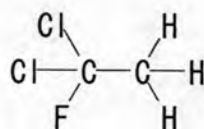
สารฟู (blowing agent) [8]

สารฟู ทำหน้าที่ทำให้เกิดฟองหรือรูเล็กๆ ขึ้นในโครงสร้างของพลาสติก โดยทั่วไปสารฟูแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ตามกลไกหรือปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดแก๊สดังนี้

ก. สารฟูเชิงกายภาพ (Physical blowing agents) สารฟูประเภทนี้ให้แก๊สออกมาโดยการเปลี่ยนสถานะทางกายภาพ (physical state) ซึ่งโดยทั่วไปอาจเป็นแก๊สได้แก่ แก๊สไนโตรเจน แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หรืออาจเป็นสารประกอบเคมีที่สามารถให้แก๊สโดยผ่านกระบวนการทางกายภาพ เช่น การกลายเป็นไอ การ adsorption หรืออาจเป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ เช่น ฮาโลจีเนเตด ไฮโดรคาร์บอน สารประกอบแอลกอฮอล์ สารประกอบอีเทอร์ เป็นต้น สารฟูเชิงกายภาพสามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มดังนี้

1. ของเหลวที่ระเหยได้ง่าย สารฟูกลุ่มนี้มีจุดเดือดต่ำ และจะกลายเป็นแก๊สโดยการเพิ่มอุณหภูมิ และ/หรือลดความดันในระบบ ตัวอย่างสารฟูกลุ่มนี้ เช่น สารประกอบอะลิฟาติก-

ฮาโลจีเนเตด และอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบแอลกอฮอล์ สารประกอบอีเทอร์ สารประกอบคีโตน CFC และ HCFC 141b (Dichlorofluoroethane) ดังแสดงในรูป 2.14



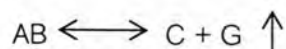
รูปที่ 2.14 โครงสร้างทางเคมีของ Dichlorofluoroethane [9]

สำหรับโฟมพอลิยูรีเทนนั้น HCFC 141b นั้นเป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำและกลายเป็นไอได้โดยอาศัยปฏิกิริยาคายความร้อนระหว่างไอโซไซยานเนตกับพอลิอล

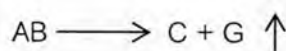
2. ของแข็ง (solids sorbent) สารฟูกลุ่มนี้จะเป็นระบบของแข็งที่อิมมัวไปด้วยแก๊ส และจะให้แก๊สออกมาเมื่อให้ความร้อนแก่ระบบ ตัวอย่างของแข็งเหล่านี้ เช่น activated carbon ที่มีโครงสร้าง ultramicroporous แคลเซียมคาร์บอเนต เคลย์ (clay) และสารประกอบจำพวกซิลิเกต เป็นต้น

ข. สารฟูเชิงเคมี (Chemical blowing agents) สารฟูประเภทนี้จะให้แก๊สออกมาโดยผ่านปฏิกิริยาเคมี เช่น การสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) หรือเกิดจากปฏิกิริยาเคมี หรืออันตรกิริยา (interaction) ของสารประกอบเคมีตั้งแต่ 2 ชนิด โดยส่วนใหญ่ปฏิกิริยาเคมีเหล่านี้จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และย้อนกลับไม่ได้ (irreversible) แต่มีบางกรณีเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน [10] สารฟูเชิงเคมีสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่

1. สารประกอบเคมีที่ให้แก๊สโดยผ่านกระบวนการสลายตัวทางความร้อนที่สามารถย้อนกลับได้ ตัวอย่างเช่น เกลืออินทรีย์และอนินทรีย์ของแอมโมเนีย สารประกอบไนคาร์บอเนต/คาร์บอเนตของโลหะอัลคาไลน์ และอัลคาไลน์เอิร์ท ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของสารฟูกลุ่มนี้แสดงได้ดังปฏิกิริยา เมื่อ AB-แทนสารฟู C-แทนส่วนที่เหลือ (residue) และ G-ผลผลิตที่เป็นแก๊ส



2. สารประกอบเคมีที่ให้แก๊สโดยผ่านกระบวนการสลายตัวทางความร้อนที่ไม่สามารถผันกลับได้ ตัวอย่างเช่น สารประกอบอะโรมาติกไฮโดรคาร์บอน สารประกอบอะลิฟาติกอะไซค์และ ไดอะไซค์ สารประกอบไดอะมีน น้ำ สำหรับโพลีเมอร์เทนนี้น้ำจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตเกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา โดยทั่วไปอัตราส่วนระหว่างน้ำและพอลิเอสเตอร์พอลิเอสเตอร์คือ 3-5 : 100 ในขณะที่อัตราส่วนระหว่างน้ำ และพอลิอีเทอร์พอลิเอสเตอร์จะเป็น 1.8-5 : 100 ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของสารพุกกลุ่มนี้ แสดงดังปฏิกิริยา



3. ของผสมของสารประกอบเคมีตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปที่ให้แก๊สโดยการทำให้ปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารประกอบ ตัวอย่างเช่น ของผสมระหว่างไซเดียมไนไตรต์ กับแอมโมเนียมคลอไรด์ ของผสมของกรดโอเลอิกกับซิงค์คาร์บอเนต เป็นต้น ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของสารพุกกลุ่มนี้แสดงได้ดังปฏิกิริยา



สารตัวเติม (filler)

สารตัวเติมที่ใช้เป็นสารอนินทรีย์ที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert inorganic filler) ซึ่งวัตถุประสงค์ในการใช้สารตัวเติม คือ เพื่อเพิ่มน้ำหนัก ลดต้นทุน และเพิ่มความแข็งแรง สารตัวเติมที่ใช้ อาจมีลักษณะเป็นผงหรือเส้นใย

1. การเติมสารตัวเติมที่เป็นผงเข้าไปในโพลีเมอร์ จะช่วยลดความสามารถในการติดไฟ ช่วยเพิ่มน้ำหนัก อีกทั้งยังช่วยเพิ่มความทนแรงกด (compression strength) ด้วย

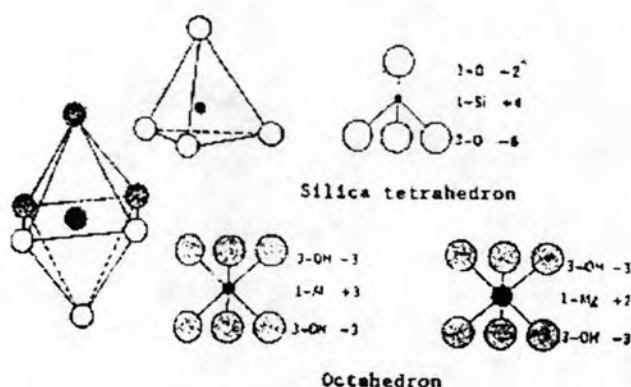
2. สารตัวเติมที่เป็นเส้นใยจะช่วยเพิ่มความต้านแรงดึง (tensile strength) เพิ่มความแข็งแรง และช่วยเพิ่มช่วงของอุณหภูมิในการใช้งานของโพลีเมอร์อีกด้วย

3. สารตัวเติมที่เป็นแร่ (mineral filler) เพื่อลดต้นทุน และเพิ่มความต้านแรงกดของโพลีเมอร์ เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite, MMT)

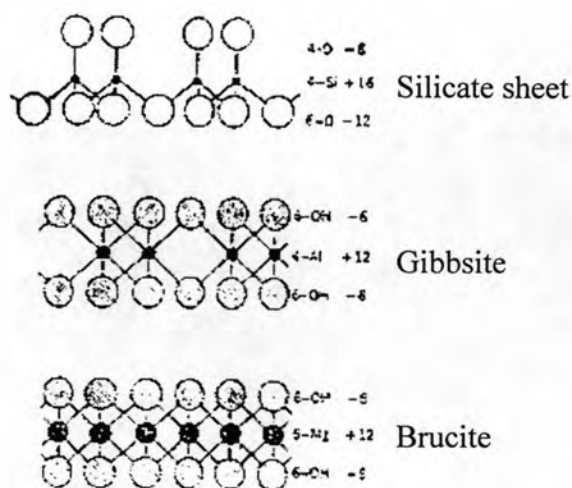
สินแร่ดินเหนียว [11] เป็นส่วนประกอบสำคัญของดินเม็ดละเอียด ซึ่งมีขนาดเล็กมาก และมีรูปร่างส่วนใหญ่เป็นแผ่น หรือเป็นแท่ง ซึ่งจะเรียกเป็นผง สินแร่แต่ละตัวจะมีคุณสมบัติไม่เหมือนกัน ดังนั้นการศึกษาคุณสมบัติของสินแร่ดินเหนียว จึงมีความสำคัญในการเข้าใจถึงพฤติกรรมของดินเม็ดละเอียด โดยทั่วไปส่วนประกอบของสินแร่ดินเหนียวประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างหลัก 2 หน่วย คือ

- Silica tetrahedron (SiO_4) และ aluminium หรือ
- Magnesium octahedron $\text{Al}(\text{OH})_6$ หรือ $\text{Mg}(\text{OH})_6$

ซึ่งโครงสร้างของ tetrahedron ประกอบด้วย ออกซิเจน 4 อะตอม อยู่ล้อมอะตอมของซิลิกอน โดยออกซิเจนอะตอมจะอยู่ที่มุมของรูปปริมาตรฐานสามเหลี่ยม ส่วนโครงสร้างของ octahedron ประกอบด้วยหน่วย Hydroxyl 6 หน่วย อยู่ล้อมอะตอมของอลูมิเนียม หรือแมกนีเซียม เป็นรูปปริมาตรฐานสี่เหลี่ยมร่วมกันดังแสดงในรูปที่ 2.15



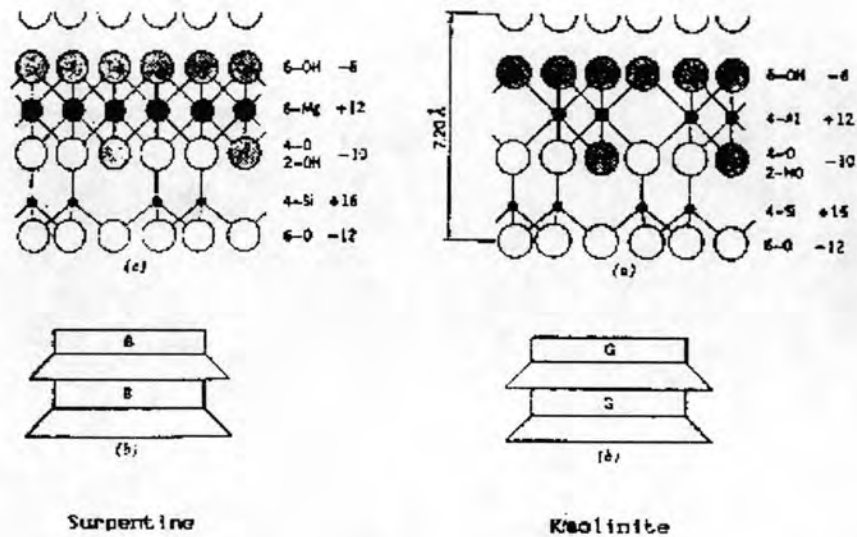
รูปที่ 2.15 หน่วยโครงสร้างของ silica tetrahedron และ aluminium magnesium octahedron



รูปที่ 2.16 การต่อตัวของ tetrahedron และ octahedron เป็นแผ่น

จากการศึกษา valence ของหน่วยโครงสร้างเหล่านี้พบว่า ทั้ง tetrahedron และ octahedron มีประจุไม่เป็นกลาง จึงไม่สามารถอยู่โดดเดี่ยวได้ ต้องรวมตัวกัน ซึ่งการรวมตัวของซิลิกา tetrahedron โดยการต่อกันเป็นแผ่น จะให้ silicate sheet ส่วนการรวมตัวของ $\text{Al}(\text{OH})_6$ จะให้สินแร่ gibbsite และการรวมตัวกันเป็นแผ่นของ magnesium hydroxyl จะทำให้สินแร่ brucite ดังแสดงในรูปที่ 2.16 gibbsite มีประจุเป็นกลาง จึงสามารถอยู่อย่างอิสระได้ แผ่นโครงสร้างเหล่านี้จะรวมตัวกันโดยการซ้อนทับกันเป็นชั้น ๆ ก่อตัวเป็นสินแร่ดินเหนียวชั้น ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 2 พวก คือ

1. สินแร่ชนิดโครงสร้าง 2 ชั้น ประกอบด้วยการซ้อนตัวของ silicate sheet ซึ่งมีรูปสัญลักษณ์เป็นสี่เหลี่ยมคางหมู กับ hydroxyl sheet ซึ่งมีรูปสัญลักษณ์เป็นสี่เหลี่ยมผืนผ้า เช่น ถ้าแผ่น silicate ซ้อนกับแผ่น gibbsite เราจะได้โครงสร้างของสินแร่ kaolinite แผ่น silicate ซ้อนกับแผ่น brucite จะได้สินแร่ serpentinite ดังแสดงในรูปที่ 2.17

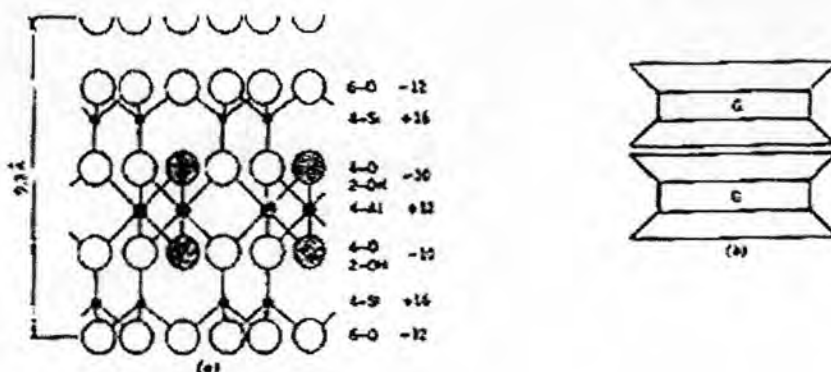


รูปที่ 2.17 โครงสร้างของสินแร่ 2 ชั้น ของ surpentine และ kaolinite

สำหรับผงดินเหนียว จะประกอบด้วยโครงสร้างของสินแร่ดินเหนียว ดังแสดงในรูปที่ 2.17 หลาย ๆ ชุด ซ้อนกันเพื่อที่จะก่อตัวเป็นผลึก ตัวอย่างเช่น ผงดินเหนียว kaolinite ประกอบด้วยโครงสร้าง 2 ชั้นของสินแร่ kaolinite ประมาณ 115 ชุด ซ้อนกันเป็นแผ่น และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชุดโครงสร้างเหล่านี้เป็นแรง hydrogen bonding และ secondary valence bond ซึ่งค่อนข้างแข็งแรง

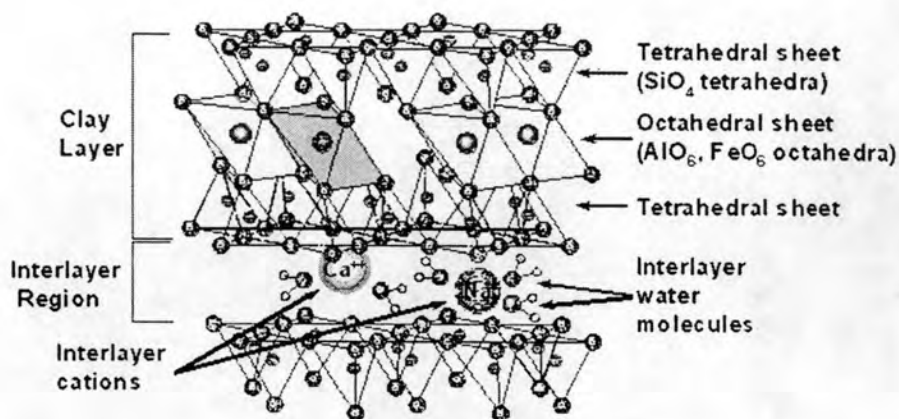
ในการก่อตัวของสินแร่ดินเหนียว มักจะมีการแทนที่อะตอมในโครงสร้างเดิมบางส่วน ด้วยอะตอมชนิดอื่นที่มีขนาดใกล้เคียงกัน แต่อาจมีประจุต่างกัน ซึ่งการแทนที่ชนิดนี้จะทำให้โครงสร้างของสินแร่ไม่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม เราเรียกการแทนที่ชนิดนี้ว่า isomorphic substitution ตัวอย่าง เช่น อะตอมของ ซิลิกา ซึ่งมีประจุ +4 ในแผ่น silicate จะถูกแทนที่โดยอะตอมของ อะลูมิเนียม ซึ่งมีประจุ +3 การแทนที่ชนิดนี้จะมีผลกระทบต่อผงดินเหนียวคือ ทำให้ประจุรวมของผงดินไม่เป็นศูนย์ และจากการที่ขนาดของอะตอมที่เข้าไปแทนที่ไม่เท่ากับอะตอมที่ถูกแทนที่ ทำให้โครงสร้างของหน่วยที่ถูกแทนที่บิดเบี้ยว ทำให้ผลึกไม่สามารถจะขยายโตได้มาก ผงดินที่มีชุดโครงสร้างที่มีการแทนที่แบบนี้จะเป็นแผ่นมีขนาดเล็กมาก

2. สลินแร่โครงสร้าง 3 ชั้น เกิดจากการซ้อน 3 ชั้น โดยมีแผ่น gibbsite หรือ brucite อยู่ระหว่างแผ่น silicate ซึ่งถ้าแผ่น gibbsite อยู่ระหว่างแผ่น Silicate จะได้สลินแร่ pyrophyllite ดังแสดงในรูปที่ 2.18



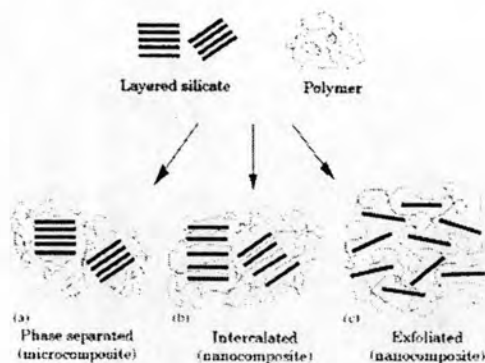
รูปที่ 2.18 โครงสร้างของสลินแร่ pyrophyllite

สลินแร่ซึ่งรู้จักกันดีในกลุ่มนี้ ได้แก่ montmorillonite ซึ่งมีโครงสร้างเหมือน pyrophyllite แต่มี isomorphous substitution ของอะตอมของแมกนีเซียมทุก 1 ใน 6 ของอะตอมของอะลูมิเนียม ผงดินเหนียว montmorillonite จึงมีขนาดเล็กมาก โดยนำมอนต์มอริลโลไนต์มาใช้เป็นสารเสริมแรงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ซึ่งมี aspect ratio สูง ($L/h > 300$) ปริมาณเล็กน้อย (ไม่เกิน 10%) ซึ่งสามารถขยายการใช้งานของเรซินและพอลิเมอร์ผสมได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยเคลือบซึ่งเป็นแร่อะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีโครงสร้างผลึกแผ่นเป็นแผ่นหรือชั้นเรียงซ้อนกัน เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ มีบทบาทสำคัญในการเป็นสารเสริมแรงที่มีประสิทธิภาพสำหรับปรับปรุงวัสดุพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรง ความทนความร้อน และความสามารถยึดกันแก๊สมากกว่าพอลิเมอร์คอมพอสิตที่ใช้กันอยู่ทั่วไป นอกจากนี้ มอนต์มอริลโลไนต์ยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม มีปริมาณมากในธรรมชาติ และราคาถูก โดยมีลักษณะที่สำคัญ คือ มีโครงสร้างของชั้นผลึกเป็นแบบ 2: 1 ประกอบด้วยชั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ทรอล (octahedral) อยู่ตรงกลางระหว่างชั้นซิลิกาเตตระฮีดรอล (tetrahedral) ความหนาของชั้นผลึก 2:1 ประมาณ 0.7-1.0 นาโนเมตร ในขณะที่ความยาวด้านข้างอยู่ในระดับไมครอน โดยผิวหน้าผลึกมีประจุเป็นลบ จึงมักมีประจุบวกของแมกนีเซียม อะลูมิเนียม โซเดียม หรือแคลเซียม และอื่นๆ เข้ามาแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นผลึกที่เรียกว่า gallery เพื่อให้เกิดสมดุลของประจุ และช่วยยึดชั้นผลึกที่มีประจุลบเอาไว้ด้วยกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 โครงสร้างของมอนต์มอริลโลไนต์

มอนต์มอริลโลไนต์มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) ซึ่งอาจเปลี่ยนให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) หรือชอบสารอินทรีย์โดยการแทนที่แคตไอออนของโลหะด้วยแคตไอออนของสารอินทรีย์ เช่น ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (quaternary ammonium) หรือฟอสโฟเนียม (phosphonium) ทำให้ gallery เกิดการขยายตัว และมีความชอบสารอินทรีย์อยู่ด้านในระหว่างชั้นผลึก ทำให้มีความเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์เมทริกซ์ มอนต์มอริลโลไนต์ที่ได้ผ่านการดัดแปรนี้เรียกว่า ออร์แกนอเคลย์ (organoclay) ซึ่งสมบัติของวัสดุนาโนคอมโพสิตที่เตรียมได้นั้นขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ โดยการกระจายตัวมี 2 ลักษณะ คือ แบบ exfoliate และแบบ intercalate ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 การกระจายตัวของมอนต์มอริลโลไนต์

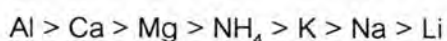
ทั้งนี้การเปลี่ยนแปลงสมบัติก็ขึ้นอยู่กับการกระจายตัวของชั้นมอนต์มอริลโลไนต์ โดยการดัดแปรมอนต์มอริลโลไนต์ด้วยสารดัดแปรเพื่อให้ช่องว่างระหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์เพิ่มมากขึ้นทำให้พอลิเมอร์สามารถสอดแทรกได้ดีขึ้น มอนต์มอริลโลไนต์กระจายตัวได้ดีขึ้น ทำให้ได้โพนานาโนคอมพอสิตที่มีคุณสมบัติความแข็งแรงเชิงกล ความเสถียรต่อความร้อนได้ดีขึ้น สามารถนำไปใช้งานได้หลายด้าน เช่น ฉนวนความร้อน ทุ่นลอยน้ำ ส่วนประกอบของเรือ บรรจุภัณฑ์ ของใช้ในบ้าน และวัสดุก่อสร้าง

สมบัติของสินแร่ดินเหนียว

สมบัติที่สำคัญในการควบคุมพฤติกรรมของสินแร่ดินเหนียว คือ ขนาดของสินแร่ ซึ่งเทียบเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface) กับคุณสมบัติในการดึงดูดหรือผลักรันของประจุไฟฟ้าของผลึกสินแร่ ซึ่งแสดงออกในรูป cation exchange capacity

Specific surface คือ พื้นที่ผิวของวัสดุต่อหนึ่งหน่วยมวล วัสดุที่มีขนาดใหญ่ จะมีพื้นที่ผิวต่อมวลน้อย ดังนั้น พฤติกรรมของวัสดุนั้นจะขึ้นอยู่กับแรงเนื่องจาก (body force) เสียเป็นส่วนใหญ่ แรงที่กระทำตามผิววัสดุ (surface force) เช่น แรงเนื่องจากประจุไฟฟ้าจะมีน้อย แต่ถ้าวัสดุมีขนาดเล็กลงพื้นที่ผิวต่อมวลก็จะเพิ่มขึ้นและสำหรับสินแร่ดินเหนียว ซึ่งมีรูปร่างเป็นแผ่น และมีขนาดเล็กระดับไมครอน จะมีพื้นที่ผิวต่อมวลสูงมาก ดังนั้นพฤติกรรมของสินแร่เหล่านี้จะถูกควบคุมโดยแรงระหว่างผิว ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นแรงดึงดูด หรือผลักรันกันระหว่างผงดิน ส่วนแรงเนื่องจากมวล จะมีน้อยมาก

Cation exchange capacity โดยทั่วไปสินแร่ดินเหนียวควรมีประจุไฟฟ้าเป็นศูนย์ แต่เนื่องจากการเกิด Isomorphic substitution และจากการที่โครงสร้างขยายตัวไม่ได้เต็มที่ ทำให้ขอบของหน่วยโครงสร้างที่ไม่ได้ยึดเกาะกับโครงสร้างอื่นมีประจุไฟฟ้าลบ จึงทำให้เกิดประจุไฟฟ้าลบบนผิวของผงดิน และในการที่จะทำให้ประจุเป็นกลาง ก็จะมีการดึงดูดไอออนที่มีประจุไฟฟ้าบวก จากเกลือซึ่งละลายน้ำอยู่ในดินเหนียว ซึ่งไอออนเหล่านี้เรียก exchangable ions และไอออนบางตัวจะถูกดึงดูดมากกว่าตัวอื่น ซึ่งไอออนเหล่านี้สามารถเรียงตามลำดับความแรงของการดึงดูดได้ดังนี้



และในการวัดจำนวนของไอออนที่ถูกดูด มักจะใช้เทอม cation exchange capacity (CEC) หมายถึงปริมาณของ exchangeable ions (วัดในรูป milli-equivalents) ต่อน้ำหนัก 100 กรัมของดินแห้ง

สินแร่ kaolinite ซึ่งมีขนาดใหญ่และหนากว่า illite และ montmorillonite จะมี specific surface ระหว่าง 10 - 20 ม²/ก. ส่วน illite และ montmorillonite จะมี specific surface เท่ากับ 80 - 100 และ 800 ม./ก. ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าสินแร่ montmorillonite จะมีพื้นที่ผิวสูงมากเมื่อเทียบกับสินแร่ชนิดอื่น จึงมีแรงดึงดูดระหว่างผิวสูงมาก ในการที่จะทำให้แรงดึงดูดระหว่างผิวนั้นลดลงจนดินอ่อนตัวอยู่ในสภาวะของเหลว ต้องการน้ำเติมลงไปเพื่อแยกเม็ดดินให้ห่างออกจากกันมากขึ้น ค่าพิกัดของเหลวของดินเหนียวชนิด montmorillonite จึงสูงถึง 500-600 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเทียบกับ ดินเหนียว kaolinite ซึ่งมีพื้นที่ผิวน้อยกว่า จะมีค่าพิกัดของเหลวเพียง 30-60 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ชนิดของ exchangeable ion ก็มีผลต่อคุณสมบัติของผิวดินเหนียว ไอออนที่มีอันดับความแรงของการถูกดูดต่ำ จะเพิ่มแรงดึงดูดระหว่างผิว ทำให้ค่าพิกัดของเหลวเพิ่มขึ้น พิกัดอัตราเบอร์กของดินเหนียวที่เกิดจากสินแร่เหล่านี้ ดังแสดงในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 พิกัดอัตราเบอร์กของสินแร่ดินเหนียวชนิดต่าง ๆ

ชนิดของสินแร่	Exchangeable ion	พิกัดของเหลว (%)	พิกัดของพลาสติก (%)	ดรรชนีพลาสติก (%)	พิกัดหดตัว (%)
Montmorillonite	Na	710	54	656	9.9
	Ca	510	81	429	10.5
Illite	Na	120	53	65	15.4
	Ca	100	45	55	16.8
Kaolinite	Na	53	32	21	26.8
	Ca	38	27	11	24.5

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Shaari และคณะ [12] ได้ศึกษาผลของการใช้ไตรเอทานอลามีนต่อสมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นที่เตรียมด้วยพอลิออลจากน้ำมันปาล์ม และ MDI โดยทดสอบหาเวลาที่ตะไคร่ไม่ติด (tack free time) ความหนาแน่น ปริมาณเซลล์เปิด การดูดซับพลังงาน ความทนแรงกด และความต้านทานการฉีกขาด ซึ่งเปรียบเทียบกับตัวอย่างทางการค้า ผลจากการทดลอง พบว่าไตรเอทานอลามีนช่วยปรับปรุงค่าเวลาที่ตะไคร่ไม่ติด เปอร์เซ็นต์ปริมาณเซลล์เปิด และความนิ่มของโฟม แต่ไม่ปรับปรุงความต้านทานการฉีกขาด จึงเหมาะกับงานที่ไม่ต้องการสมบัติความแข็งแรงมากนัก เช่น งานบรรจุภัณฑ์ และงานดูดซับแรงกระแทก

Andrew และคณะ [13] ได้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจากพอลิออลที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้สารฟู 2 ชนิด คือ HCFC และไซโคลเพนเทน (cyclopentane) เขาได้ศึกษาผลของชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว สารเชื่อมขวาง (crosslinker) และสารฟูต่อสมบัติของโฟม ซึ่งเขาได้พบว่าความทนแรงกดของโฟมจะมีค่ามากที่สุดเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิว B-8404 ปริมาณ 2 pph และความทนแรงกดมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณน้ำ กลีเซอริน (glycerin) และไอโซไซยาเนตเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ ยังพบว่าโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมได้จากน้ำมันถั่วเหลืองมีสมบัติเชิงกลและสมบัติการเป็นฉนวนความร้อนเทียบได้กับโฟมที่เตรียมได้จากพอลิออลทางการการค้า และการที่ปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ความทนแรงกดเพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนตเกิดเป็นพอลิยูเรีย (polyurea) ขึ้นด้วย เป็นผลทำให้ความทนแรงกดของโฟมเพิ่มขึ้น

Chian และคณะ [14] ได้หาแนวทางในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจากน้ำมันปาล์ม โดยนำน้ำมันปาล์ม RBD (refined-bleached-deodorized palm oil) มาผ่านกระบวนการ derivatisation ซึ่งเป็นเทคนิคของ Nanyang Technological University มาเปลี่ยนให้เป็นสารพอลิออล ซึ่งเมื่อสารพอลิออลทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI โดยมีน้ำมันซิลิโคนเป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้ *n*-dibutyl-tin-dilaurate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารฟู ซึ่งโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมได้มีความหนาแน่นมากกว่า 200 kg/m^3 และมีความต้านแรงกดสูงกว่า 1 MPa

ธราศรัย แสงภักดี [1] ได้เตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งโดยการนำพอลิออลที่ได้จากน้ำมันปาล์มตัดแปรมาทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ MDI ในทางการค้า โดยใช้น้ำเป็นสารฟู

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิวต่อสมบัติของโฟม ซึ่งพบว่าความหนาแน่น และความต้านแรงกดของโฟมสูงขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 38.7-58.0 kg/m³ และ 193.6-268.4 kP ตามลำดับ ในขณะที่ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เพิ่มขึ้นมีผลต่อสมบัติทั้งสองนี้น้อยมาก จากการศึกษาด้วยเทคนิค DSC และ TGA พบว่า โฟมที่เตรียมได้มี T_g เท่ากับ 62°C และ T_d เท่ากับ 377°C นอกจากนี้ เทคนิค SEM ได้แสดงโครงสร้างของโฟมเป็นแบบเซลล์ปิด

Maznee และคณะ [15] ได้ศึกษาผลของสารเติมแต่งชนิดต่างๆ ซึ่งได้แก่ Ethacure 100, Ethacure 300, Amisol (CDE และ KD-1), phthalic anhydride และ N-methy-2,2'-iminodiethanol (MDEA) ต่อสมบัติ (ความหนาแน่น ความแข็ง และเวลาการบ่ม) ของโฟมพอลิยูรีเทนที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างพอลิออลผสม (พอลิออลจากน้ำมันปาล์ม 40 กรัม และพอลิออลจากสารปิโตรเลียม 60 กรัม) กับ MDI และใช้น้ำ 2.3 กรัม เป็นสารฟู พบว่า เมื่อใส่ Ethacure 100 ปริมาณ 5pph และ Amisol (ทั้ง CDE และ KD-1) ปริมาณ 10 pph มีผลทำให้ความหนาแน่นของโฟมเพิ่มจาก 264 kg/m³ เป็น 398.23 kg/m³ และความแข็งเพิ่มจาก 34.5 เป็น 55 Shore D ในขณะที่เวลาการบ่มลดลงจาก 20 นาที เป็นน้อยกว่า 5 นาที

Ahmed และคณะ [16] ได้เตรียมพอลิยูรีเทน-ออร์แกนอเคลย์นาโนคอมพอสิตด้วยวิธี *in situ* polymerization ซึ่งมอนต์มอริลโลไนต์ถูกเปลี่ยนเป็นออร์แกนอเคลย์โดยการสอดแทรกไดเอทานอเอมีนหรือไตรเอทานอเอมีนเข้าไปในโครงสร้างของเคลย์ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนแคตไอออน การเตรียมนาโนคอมพอสิตทำโดยใส่ออร์แกนอเคลย์เข้าไปในไดออลต่างๆ (1,3-butylene glycol, diethylene glycol และ triethylene glycol) แล้วจึงเติมไดไอโซไซยาเนต (TDI) เข้าไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันระหว่างไดออลและไดไอโซไซยาเนตได้พอลิยูรีเทนที่มีมอนต์มอริลโลไนต์กระจายตัวอยู่ซึ่งสามารถตรวจ สอบได้ด้วยเทคนิค SEM และจากเทคนิค XRD พบว่า gallery ของมอนต์มอริลโลไนต์ขยายกว้างขึ้นเนื่องจากการสอดแทรกของสารอินทรีย์เข้าไป และผลของ TGA แสดงให้เห็นว่าวัสดุนาโนคอมพอสิตมีอุณหภูมิการสลายตัวสูงกว่าพอลิยูรีเทนดั้งเดิม

Moon และคณะ [17] ได้เตรียมพอลิยูรีเทน/มอนต์มอริลโลไนต์นาโนคอมพอสิต ด้วยวิธี *in situ* polymerization จากพอลิออลที่มีความเป็นผลึกสูง ได้แก่ poly(butylene succinate)/poly(ethylene glycol) กับ 4,4'-dicyclohexyl methane diisocyanate และใช้ 1,4-butanediol

เป็นเซนเอกเทนเดอร์ ใช้มอนต์มอริลโลไนต์ที่ดัดแปรด้วย tris(hydroxymethyl) aminomethane ปริมาณ 1, 2 และ 3 wt% ผลการทดลองแสดงว่า พอลิยูรีเทนได้แทรกเข้าไประหว่างชั้นของมอนต์มอริลโลไนต์ได้แต่ไม่ถึงขั้นที่เป็น exfoliate เนื่องจากพอลิออลมีความเป็นผลึกและความมีขั้วสูง ซึ่งสมบัติทางความร้อนของพอลิยูรีเทนและพอลิยูรีเทนนาโน-คอมพอสิตไม่แตกต่างกันมากนัก แต่พอลิยูรีเทนนาโนคอมพอสิตที่ใส่มอนต์มอริลโลไนต์ 2 wt% มีมอดูลัสแรงดึง (tensile modulus) และการยืดตัว ณ จุดขาด (elongation at break) สูงกว่าพอลิยูรีเทน และสูตรที่ผสมมอนต์มอริลโลไนต์ 3 wt% อย่างเห็นได้ชัด

Cao และคณะ [18] ได้เตรียมโพลิเมอร์พอลิยูรีเทน/มอนต์มอริลโลไนต์นาโนคอมพอสิต ด้วยวิธี *in situ* polymerization และเตรียมโพลิเมอร์พอลิยูรีเทนด้วยวิธี batch process ซึ่งการกระจายตัวของเคลย์ในโพลิเมอร์นาโนคอมพอสิตถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และ TEM พบว่า สัณฐานวิทยาสมบัติของโพลิเมอร์ขึ้นกับหมู่ฟังก์ชันของสารดัดแปรอินทรีย์ วิธีการสังเคราะห์ และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิออลซึ่งมีผลต่อความว่องไวของปฏิกิริยา โดยชั้นซิลิเกตของออร์แกนิกเคลย์สามารถแตกออก (exfoliate) อยู่ในเมทริกซ์ของพอลิยูรีเทน นอกจากนี้การใส่เคลย์เข้าไปมีผลทำให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น และขนาดของเซลล์ลดลงเมื่อเทียบกับโพลิเมอร์พอลิยูรีเทนปกติ และพบว่าการใช้พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงในการเตรียมโพลิเมอร์มีผลทำให้ T_g เพิ่มขึ้น 6°C ความเค้นกดเพิ่มขึ้น 650% และมอดูลัสแรงกดเพิ่มขึ้น 780% เมื่อใส่ออร์แกนิกเคลย์ปริมาณ 5%