

บทที่ 2

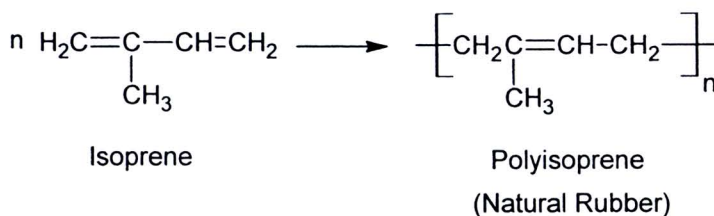
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติหรือยางพารา (Natural Rubber, NR) เป็นพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ ซึ่งได้รับจากน้ำยางของต้นไม้ประเภทต่างๆมากกว่าสองพันชนิด แต่โดยส่วนมากพบในยางพาราซึ่งมีอยู่ด้วยกันสองสายพันธุ์คือ *Hevea Braziliensis* (heavea) และ *Perthanium argentatum* (guayule) ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญและประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการผลิตและส่งออกมากที่สุดในโลก [8]

2.1.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

โดยทั่วไปยางธรรมชาติที่พบมีชื่อทางเคมีว่า *cis*-1,4-polyisoprene ซึ่งยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์แบบเส้นตรง (Linear polymer) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวเรียกว่า ไอโซพรีน (Isoprene : C_5H_8) ซึ่งโดยทั่วไปมีตั้งแต่ 11,000 ถึง 20,000 หน่วยซ้ำไอโซพรีนบนสายโซ่พอลิเมอร์ของยางธรรมชาติดังรูปที่ 2.1 มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (M_w) ประมาณ $1,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$ และเป็นโมเลกุลมีการจัดเรียงแบบไม่เป็นระเบียบ (Amorphous)



รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างทางเคมีของยางธรรมชาติ (*Cis*-1,4-polyisoprene)

2.1.2 สมบัติของยางธรรมชาติ [9]

โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีลักษณะเด่นคือ มีความยืดหยุ่น (Elasticity) สูง เมื่อมีแรงภายนอกที่มากระทำหมดไป ยางก็จะกลับสู่รูปร่างและขนาดเดิมได้อย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยางธรรมชาติยังมีสมบัติเชื่อมแน่นการเหนียวติดกัน (Tack) ซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องอาศัยการประกอบ ชิ้นส่วนต่างๆ เข้าด้วยกัน เช่น ยางรถยนต์ เป็นต้น

อย่างไรก็ตามสำหรับการใช้งานนั้น ยางธรรมชาติจะมีขีดจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำ และลักษณะทางกายภาพที่ไม่เสถียรขึ้นอยู่กับกระบวนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ กล่าวคือ

ยางจะอ่อนเềmและเหนียวเหนอะหนะเมื่อได้รับความร้อน แต่จะแข็งเปราะเมื่ออุณหภูมิต่ำ ด้วยเหตุนี้การใช้ประโยชน์จากยางจำเป็นต้องมีการผสมยางกับสารเคมีต่างๆ เช่น กำมะถัน ผงเขม่าดำ และสารตัวเร่งต่างๆ เป็นต้น หลังจากการบดผสม ยางผสมหรือยางคอมพาวด์ (Rubber compound) ที่ได้จะถูกนำไปขึ้นรูปในแม่พิมพ์ภายใต้ความร้อนและความดัน กระบวนการนี้เรียกว่าวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ยางที่ผ่านการขึ้นรูปนี้ เราเรียกว่า " ยางสุกหรือยางคงรูป " (Vulcanizate) ซึ่งสมบัติของยางคงรูปที่ได้นี้จะเสถียร ไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนัก และมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น แสดงเปรียบเทียบกับสมบัติของยางธรรมชาติดังตารางซึ่งในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ธรรมชาติและยางวัลคาไนซ์ [10]

ยางธรรมชาติ	ยางวัลคาไนซ์
นิ่มและเหนียว	แข็งและไม่เหนียว
ความต้านทานแรงดึงต่ำและไม่แข็งแรง	ความต้านทานแรงดึงสูงและแข็งแรง
ความยืดหยุ่นต่ำ	ความยืดหยุ่นสูง
สามารถใช้งานในช่วงของอุณหภูมิที่แคบคือ 10-60 °C	สามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างคือ -40 – 100 °C
ความต้านทานต่อการขีดสีต่ำ	ความต้านทานต่อการเสียดสีสูง
ดูดซับน้ำได้มาก	ดูดซับน้ำปริมาณน้อย
ละลายได้ในตัวทำละลายเช่น อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม โทลูอิน	ไม่ละลายในตัวทำละลาย

2.1.3 ประโยชน์ของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาตินั้นแบ่งออกเป็นสองประเภทตามลักษณะการใช้งานคือ น้ำยาง และ ยางแห้ง ทั้งนี้ในปัจจุบันส่วนของน้ำยางนั้นสามารถส่งออกในรูปของน้ำยางข้น และใช้สำหรับอุตสาหกรรมต่างๆอย่างเช่น ถูมือยาง ถูยางอนามัย ฟองน้ำที่นอน และหมอนฟองน้ำเป็นต้น นอกจากนี้ในส่วน of ยางแห้ง อย่างเช่นยางแผ่น ยางเชือก ยางแท่ง จะนำมาใช้สำหรับอุตสาหกรรมเช่น ยางรถยนต์ ยางกันกระแทก เป็นต้น และยังมีการนำยางธรรมชาติมาผสมเข้ากับพลาสติกได้ผลิตภัณฑ์ที่เรียกว่าเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (Thermoplastic elastomers, TPE) เป็นต้น

ถึงกระนั้นก็ตามไม่ได้มีเพียงแต่การนำยางธรรมชาติไปใช้งานโดยการผสมกับสารเติมแต่งหรือผสมกับพอลิเมอร์อื่นๆเท่านั้น ยังมีการแปรรูปยางธรรมชาติในอีกรูปแบบหนึ่งซึ่งกำลังก้าวมา มีบทบาทสำคัญ นั่นคือการดัดแปร โมเลกุลของยางธรรมชาติให้มีหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวและมีน้ำหนักโมเลกุลที่ลดลง ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับหมู่พันธะคู่อย่างเช่น อิพอกซิเดชัน ไฮโดรจิเนชัน

กรีฟพอลิเมอร์เซชัน และออกซิเดชัน เป็นต้น ซึ่งสารดังกล่าวจะถูกเรียกว่า “ยางธรรมชาติเหลว” ซึ่งจะสามารถนำสารนี้ไปทำปฏิกิริยาต่อกับสารอื่นๆ ได้เป็นผลิตภัณฑ์อีกมากมายอย่างเช่น สารยึดติด สารเคลือบผิว เป็นต้น

2.2 ยางธรรมชาติเหลว

ยางธรรมชาติเหลว (Liquid Natural Rubber, LNR) [1] เป็นสารที่ได้จากการนำยางธรรมชาติมาผ่านกระบวนการทำให้โมเลกุลของยางเกิดการสลายตรงตำแหน่งพันธะคู่ หรือเป็นกระบวนการตัดสายโซ่โมเลกุลพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ให้มีน้ำหนักโมเลกุลและมีความหนืดที่ต่ำ และสามารถไหลได้ที่อุณหภูมิห้องหรือที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส สามารถเตรียมได้ทั้งในรูปของน้ำยางและยางแท่ง ยางธรรมชาติเหลวจะประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียวกับยางธรรมชาติ และมีองค์ประกอบอื่นๆ เหมือนกับยางธรรมชาติ ได้แก่ ซี กลิ่น ลักษณะทางกายภาพ สมบัติการใช้งาน อีกทั้งยังมีความหนาแน่น ระดับของความไม่อิ่มตัวและอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature, T_g) เท่ากับยางธรรมชาติอีกด้วย

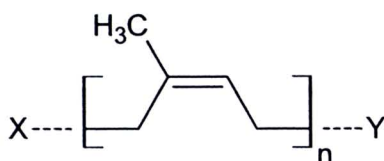
แต่อย่างไรก็ตามสิ่งที่แตกต่างกันของยางธรรมชาติและยางธรรมชาติเหลว คือน้ำหนักโมเลกุล โดยยางธรรมชาติเหลวจะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า 100,000 หรือประมาณ 10^3 - 10^4 g.mol⁻¹ มีลักษณะเป็นของเหลวที่ระเหยไม่ได้ มีสีน้ำตาลเข้ม และสามารถใช้งานเป็นสารทำให้ยางนิ่ม (Plasticisers) ทั้งนี้ยางธรรมชาติเหลวมีหลายเกรด เกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีค่าความหนืดสูง ยางธรรมชาติเหลวมีความหนืดตั้งแต่ 400-4,000 พอยส์ (Poise) ยางธรรมชาติเหลวสามารถทำให้เกิดการคงรูปได้โดยใช้กำมะถัน เปอร์ออกไซด์ หรือโลหะออกไซด์ ข้อดีของยางธรรมชาติเหลวคือกระบวนการผลิตง่ายและการปรับปรุงสมบัติการใช้งานทำได้ง่ายเมื่อนำยางธรรมชาติเหลวไปใช้เป็นสารทำให้ยางนิ่ม ยางธรรมชาติเหลวจะช่วยให้สามารถเติมผงเขม่าดำในปริมาณที่สูงขึ้นลงไปในยางคอมพาวด์โดยยังรักษาสมบัติการคงรูปของยางได้ เพราะว่ายางธรรมชาติเหลวจะวัลคาไนซ์ไปพร้อมกับยางธรรมชาติข้อดีอื่นๆ ที่เด่นชัดของยางธรรมชาติเหลวก็คือ ช่วยลดอัตราเสี่ยงในการทำให้เกิดยางตาย (Scorch) ใช้พลังงานในการผลิตต่ำลง สมบัติการไหลดีขึ้น และมีค่าพลาสติกซิตี (Plasticity) ต่ำลง เป็นต้นยางธรรมชาติเหลวถูกใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการยึดติด และเป็นสารที่ทำให้ยางนิ่ม เพื่อปรับปรุงสมบัติในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ ยางธรรมชาติเหลวจะทำให้ยางนิ่มขึ้น ดังนั้นจึงง่ายต่อการผสมกับสารประกอบในระหว่างกระบวนการผสมยางธรรมชาติเหลวเมื่อนำมาใช้งานจะได้สารตัวเดิม และสารวัลคาไนซ์ลงไปในยางแล้วนำมาทำเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ได้แก่ ทำยางลูกกลิ้ง เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมปั่นด้าย งานพิมพ์ และทำแม่พิมพ์ใช้ในงานหล่อแบบ หรือเทลงในเบ้าโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวทำละลาย ใช้เป็นกาวเชื่อมติดและประสาน

ในอุตสาหกรรมรองเท้าใช้เป็นฉนวนสำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น นอกจากนี้ยังใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ช่วยในกระบวนการแปรรูปยาง โดยไม่ทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงมากนัก

2.2.1 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันตำแหน่งปลาย (Telechelic Liquid Natural

Rubber , TLNR) [1]

เป็นลักษณะของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ตำแหน่งปลาย โดยมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $\bar{M}_n$ ประมาณ $100 - 10,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ซึ่งโดยโครงสร้างแล้ว TLNR ประกอบด้วยหน่วยไอโซพรีน ซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันว่องไวอยู่ที่ตำแหน่งปลายทั้งสองของสายโซ่พอลิเมอร์ดังรูปที่ 2.2 แสดงด้วยสัญลักษณ์ X และ Y ทั้งนี้ X และ Y อาจเป็นหมู่ฟังก์ชันที่เหมือนหรือแตกต่างกันก็ได้ โดยที่ n จะมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 300 ตัวอย่างของ TLNR ที่สำคัญเช่น ยางธรรมชาติเหลวที่หมู่ปลายเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (HTNR) ยางธรรมชาติเหลวที่หมู่ปลายเป็นหมู่คาร์บอกซิล (CTNR) และยังมียางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่อีพอกไซด์อยู่บนโมเลกุลอีกอย่างที่น่าสนใจ ดังอธิบายไว้ในหัวข้อถัดไป



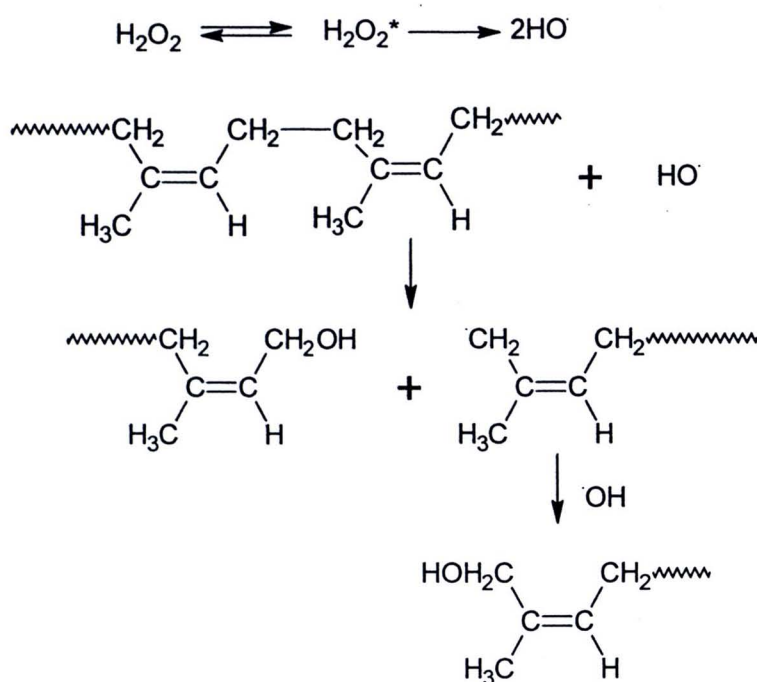
รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างทางเคมีของ TLNR [1]

ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ฟังก์ชันว่องไวที่ตำแหน่งปลาย สามารถเตรียมได้จากพื้นฐานของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Depolymerization) ที่บริเวณสายโซ่หลักและออกซิเดชันด้วยเทคนิค ทั้งทางเคมีและโฟโตเคมีคอล ซึ่งจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

2.2.2 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxytelechelic liquid natural rubber, HTNR)

ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTNR) เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็น พอลิโออลชนิดหนึ่งซึ่งก่อนหน้านี้มีการเตรียม HTNR จากปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลและออกซิเดชันหรือเรียกว่า “โฟโตออกซิเดชัน” ซึ่ง Ravindran และคณะ [11] ได้เตรียม HTNR โดยใช้สารออกซิไดซ์คือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ผ่านการการลดขนาดโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Depolymerization) ด้วยรังสี UV หรือแสงอาทิตย์ จากนั้นจึงทำให้หมู่ปลายของยางเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxylation) จากการวิเคราะห์พบว่า HTNR ที่เตรียมได้มีฟังก์ชันแนลลิตี (Functionality) ต่ำกว่า 2 เล็กน้อยและกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่คาดว่าจะเกิดขึ้นในการเตรียม HTNR แสดงไว้ในรูปที่ 2.3 นอกจากนี้ Kebir และคณะ [2] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิไอโซพรีนที่มีหมู่

ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPI) และศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทน ด้วยการเตรียมผ่านปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของพอลิไอโซพรีน จากนั้นจึงทำปฏิกิริยารีดักชันของพอลิไอโซพรีนอีพอกไซด์ (EPI) และพอลิไอโซพรีนที่มีหมู่คาร์บอนิลที่ตำแหน่งปลาย (CTPI) ตามลำดับซึ่ง HTPI นั้นมีน้ำหนักโมเลกุล ($\bar{M}_n$) ตั้งแต่ 2,400 – 5,000 g.mol^{-1} และมีค่า functionality ประมาณ 2



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ HTNR [11]

2.2.3 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (Carboxyltelechelic liquid natural rubber, CTNR)

ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลายสามารถเตรียมได้จากหลายเทคนิค ก่อนหน้านี้ Phetphaisit, C.W. และ Phinyocheep, P [12, 13] ได้ทำการเตรียม CTNR ด้วยการนำยางลาเท็กซ์ผ่านการออกซิเดชันด้วยโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) อีกทั้งยังได้ทำการเตรียม CTNR จากการตัดสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติอีพอกไซด์ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) ร่วมกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ทั้งนี้ CTNR ที่เตรียมได้นี้สามารถใช้สำหรับการเตรียม HTNR ได้โดยนำไปผ่านการรีดักชันด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH_4) และจากนั้นจึงไฮโดรไลซิสด้วยน้ำจึงจะได้เป็น HTNR ที่มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณอยู่ในหลักพัน และเหมาะสมกับการเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมพอลิยูรีเทนทั้งแบบ พอลิยูรีเทนโฟมและพอลิยูรีเทนแบบแข็ง [19, 23]

2.2.4 ยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่เอพอกไซด์อยู่บนโมเลกุล (Epoxidized liquid natural rubber, ENR)

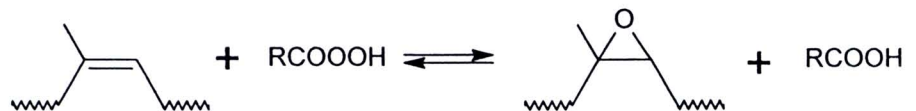
ENR เป็นสารอนุพันธ์ของยางธรรมชาติซึ่งผลิตได้จากกระบวนการตัดแปรทางเคมีโดยผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า อีพอกซิเดชัน (Epoxidation) จากการศึกษาของ Gelling และคณะ [14] พบว่ากรดเปอร์อะซิติก (Peracetic acid : CH_3COOOH) มีประสิทธิภาพในการทำให้เกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์และสามารถหลีกเลี่ยงปฏิกิริยาการเปิดวง (Ring opening reaction) ที่มักเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงได้ ด้วยการปรับความเข้มข้นของกรดและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาให้เหมาะสม นอกจากนั้นแล้ว Gelling ยังได้พัฒนาวิธีการสังเคราะห์ ENR ด้วยกระบวนการที่เรียกว่า in-situ ผ่านการอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) และกรดฟอร์มิก (HCOOH) ซึ่งจะเกิดเป็นกรดเปอร์ฟอร์มิก (HCOOOH) ดังรูปที่ 2.4 วิธีนี้ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างที่ปราศจากปฏิกิริยาการเปิดวงของอีพอกไซด์ (Secondary ring opening) เป็นผลให้เขาได้จดสิทธิบัตรผลงานวิจัยในปี ค.ศ. 1982 ซึ่งเป็นที่มาของการตั้งโรงงานผลิต ENR ในเชิงการค้าเป็นครั้งแรกที่มาเลเซีย งานวิจัยจำนวนมากได้ทำการสังเคราะห์ ENR ด้วยวิธีนี้

โดยทั่วไปสารประเภทเปอร์แอซิดได้ถูกนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติลาเท็กซ์เนื่องจากเปอร์แอซิดเป็นสารที่มีขั้วจึงสามารถละลายเข้ากันได้กับระบบที่เป็นน้ำ (aqueous) ซึ่งปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันถูกคาดว่าจะเกิดดังสมการซึ่งแสดงในรูปที่ 2.4

ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด



ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดเปอร์แอซิด (Peracid) และปฏิกิริยาอีพอกซิเดชัน [1]

ในการเติมออกซิเจน (O_2) เข้าไปในโมเลกุลของยางจะทำให้ความเป็นขั้วของโมเลกุลเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าอุณหภูมิแปรผ่านสภาพแก้ว (T_g) ของ ENR เพิ่มขึ้นตามระดับการเกิดปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันโดยค่า T_g จะเพิ่มขึ้นประมาณ 1°C เมื่อมีการเพิ่มขึ้นทุกๆ 1 mol% ของการเกิดอีพอกซิเดชันเนื่องด้วย T_g มีค่าสูงขึ้นทำให้สมบัติเชิงกลบางอย่างของ ENR เช่น สมบัติด้านการดึงยึด (Tensile property) ความยืดหยุ่น (Fatigue behavior) และ ด้านทานความชื้น (damping)

property) จะมีการเปลี่ยนแปลงในทางที่ดีขึ้นด้วย และเนื่องจาก ENR มีหมู่อีพอกไซด์ (Epoxide) อยู่ในลักษณะเป็นวงสามเหลี่ยม (Tree-membered ring) ในโมเลกุล ทำให้มันมีความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยามาก โดยจะเกิดปฏิกิริยาเปิดวงได้ง่ายโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3 จลนพลศาสตร์ของการสลายพอลิเมอร์ [12]

ปฏิกิริยาการสลายของพอลิเมอร์ (Polymer degradation) ไม่ว่าจะเกิดจากการเสื่อมสลายด้วยความร้อน หรือปฏิกิริยาทางเคมีก็ตาม ปฏิกิริยาดังกล่าวจะส่งผลให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีค่าลดลง ซึ่งจะนิยามความสัมพันธ์การลดลงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ ค่อนำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์นั้นว่า องศาการสลายพอลิเมอร์ (Degree of depolymerization) ดังสมการที่ 2.1

$$DP_n = \frac{\bar{M}_n}{M_{monomer}} \tag{2.1}$$

เมื่อ	
DP_n	คือ องศาการสลายพอลิเมอร์
$\bar{M}_n$	คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์
$M_{monomer}$	คือ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำของพอลิเมอร์

ทั้งนี้จากความสัมพันธ์ดังกล่าวซึ่งค่าองศาการสลายพอลิเมอร์นั้นมีแนวโน้มที่ลดลงเป็นฟังก์ชันกับเวลาของปฏิกิริยาหรือความร้อนที่ได้รับ ซึ่งจะสอดคล้องกับสมการอัตราการศึกษาในปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ทั้งนี้จะสามารถหาค่าคงที่อัตราได้จากเทคนิคอินทิกรัล (Integral Method) สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และสองแสดงดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ตามลำดับ

ปฏิกิริยาการสลายพอลิเมอร์อันดับหนึ่ง

$$\ln \frac{DP_n(t_0)}{DP_n(t)} = kt \tag{2.2}$$

ปฏิกิริยาการสลายพอลิเมอร์อันดับสอง

$$\left(\frac{1}{DP_n(t)} - \frac{1}{DP_n(t_0)} \right) = kt \tag{2.3}$$

กำหนดให้

$DP_{n(t_0)}$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาเริ่มต้น
$DP_{n(t)}$	คือ	องศาการสลายพอลิเมอร์ที่เวลาใดๆ
k	คือ	ค่าคงที่อัตรา
t	คือ	เวลาในการทำปฏิกิริยา

เมื่อไม่นานมานี้ Phinyocheep, P และคณะ[12] ได้ศึกษาการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติโดยผ่านกระบวนการออกซิเดชันด้วยสารออกซิไดซ์คือโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต ($K_2S_2O_8$) และได้ศึกษาเกี่ยวกับจลนพลศาสตร์ของการสลายโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากการสังเกตพฤติกรรมการลดลงของความหนืดและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของยางธรรมชาติเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น โดยตรวจวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยเทคนิค GPC และได้ใช้ความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2.1 และ 2.3 คำนวณหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาดังกล่าว พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง นอกจากนี้ยังสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้สำหรับการสลายของยางในระบบนี้จากสมการของอาร์เรเนียส

2.4 พอลิยูรีเทน (Polyurethane)

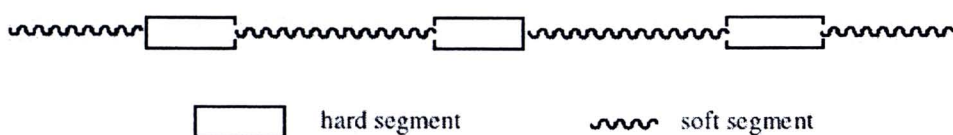
พอลิยูรีเทนเป็นสารประกอบพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต (Thermosetting polymer) เกิดจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติม (Addition polymerization) ระหว่างไดไอโซไซยานาตและพอลิออล และเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) โดยปฏิกิริยาทั่วไปคือการเติมที่ตำแหน่งคาร์บอนในไตรเจนพันธะคู่ของหมู่ไอโซไซยานาตเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน (Urethane group) ดังสมการที่ 2.4



ทั้งนี้พอลิยูรีเทนถูกค้นพบครั้งแรกโดย Dr. Otto Bayer ในปี 1937 โดยวัสดุแรกที่เตรียมได้นั้นเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบไดเอมีนและอะลิฟาติกไดไอโซไซยานาต และต่อมาได้มีการสังเคราะห์พอลิยูรีเทนด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างพอลิออลและไดไอโซไซยานาต ซึ่งได้มีการนำมาใช้เป็นวัสดุประเภทโฟมเบอร์ และเริ่มมีการผลิตพอลิยูรีเทนอิลาสโตเมอร์จากพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากออกมาใช้งานเป็นครั้งแรก ซึ่งในปัจจุบันมีการนำพอลิยูรีเทนมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางทั้งในรูปแบบของโฟม (Foam) ยกตัวอย่างเช่น พอลิยูรีเทนโฟมแข็ง (Rigid foam)

ถูกนำมาประยุกต์ใช้สำหรับ ลำตัวเครื่องบิน ฉนวนกันความร้อนในอาคาร และวัสดุก่อสร้าง โฟมแบบยืดหยุ่น (Flexible foam) ใช้ในงาน เบาะรองนั่งทั่วไป เก้าอี้นุ่ม ที่นอน วัสดุกันกระแทก และโฟมกึ่งแข็ง (Semi-rigid foam) ใช้ในงาน ชิ้นส่วนรถยนต์ เป็นต้น หรือแบบไม่ใช่โฟม (Non-foam) ก็เป็นพอลิยูรีเทนแข็งใช้ประโยชน์อย่างเช่น สารยึดติด สารเคลือบผิว เป็นต้น

ทั้งนี้ด้วยโครงสร้างของพอลิยูรีเทนนั้นอาจเรียกได้ว่ามีลักษณะเป็นแบบ “Diblock” ซึ่งประกอบด้วยส่วนนิ่ม (Soft segment) คือพอลิเอทเธอร์ และส่วนแข็ง (Hard segment) คือไอโซไซยาเนต ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งสถานศึกษาการแยกภูมิภาค เป็นส่วนนิ่มและแข็งนั้น เป็นลักษณะของโมเลกุลเข้ากันทางเทอร์โมไดนามิก ทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนในส่วนแข็งซึ่งเกี่ยวข้องกับหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน C=O และ N-H บนสายโซ่ของพอลิเมอร์ [4] นอกจากนี้สมบัติการยืดหยุ่น (Elastomeric) ของเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนมีความแปรผันกับน้ำหนักโมเลกุลของส่วนนิ่มและความเข้มข้นของส่วนแข็ง ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงของพันธะไฮโดรเจนที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปส่วนนิ่มนั้นเป็นสารที่มีอุณหภูมิลายแก้วที่ต่ำเช่น พอลิอีเทอร์ พอลิเอสเทอร์พอลิเอทเธอร์ หรือ พอลิอีทเธอร์ไดออล ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ $400 - 5,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ในทางตรงกันข้ามส่วนประกอบแข็งนั้นมีอุณหภูมิลายแก้วที่สูงอย่างเช่น ไอโซไซยาเนต เป็นต้น



รูปที่ 2.5 ส่วนนิ่ม (Soft segment) และส่วนแข็ง (Hard segment) ของพอลิยูรีเทน

2.4.1 ชนิดของพอลิยูรีเทน

พิจารณาสมบัติเฉพาะของพอลิยูรีเทนและการใช้ประโยชน์ ทำให้สามารถแบ่งชนิดของพอลิยูรีเทนออกได้เป็น 2 ชนิดหลักๆคือพอลิยูรีเทนโฟมและพอลิยูรีเทนแข็ง

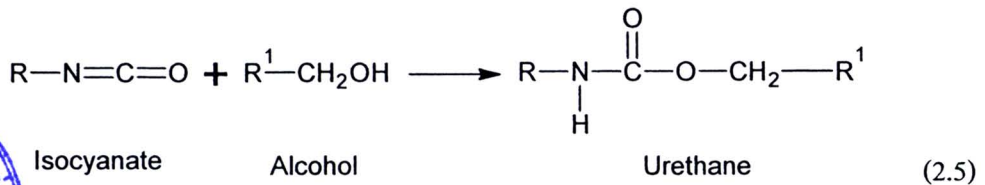
2.4.1.1 พอลิยูรีเทนโฟม (Polyurethane Foam) [22]

พอลิยูรีเทนโฟมมีการใช้งานประมาณ 90 % พอลิยูรีเทนทั้งหมด การผลิตโฟมครั้งแรกผลิตโดย Otto Bayer ปี 1947 ในพอลิยูรีเทนโฟมชนิดยืดหยุ่นนั้นหมู่ไฮโดรเจนที่ว่องไวคือ หมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลายอย่างเช่น พอลิอีเทอร์ พอลิเอสเทอร์ หรือ พอลิไดอินที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลที่ปลายซึ่งถูกทำปฏิกิริยากับ ไอโซไซยาเนตดังปฏิกิริยาที่ 2.4 เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของการเกิด พอลิเมอร์แบบเติม (Addition Polymerization) ทั้งนี้การเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมชนิดนั้น ระหว่างกระบวนการสัมพันธ์กับสองปฏิกิริยาซึ่งเกิดขึ้นพร้อมกัน ปฏิกิริยาการเกิด

พอลิเมอร์ (Gelling Reaction) และปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ (Blowing Reaction) ซึ่งอธิบายด้านล่าง

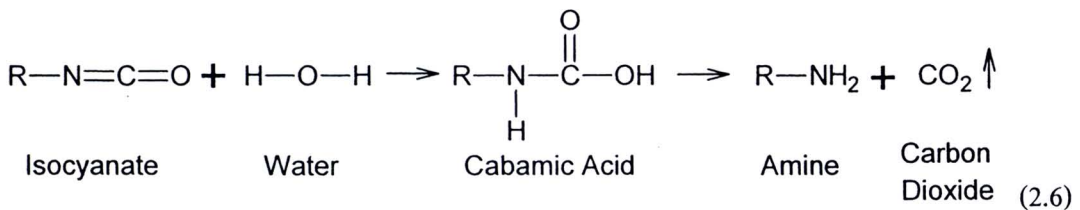
ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization Reaction)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติมระหว่างไอโซไซยานาตและพอลิแอล เรียกว่า “Gelling Reaction” ดังสมการที่ 2.5 โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Tertiary Amine และ Tin catalyst ช่วยเร่งปฏิกิริยาระหว่างหมู่ไอโซไซยานาต ($-N=C=O-$) และหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-OH$) ให้เกิดดียิ่งขึ้น ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับลักษณะโครงสร้างทางเคมีของไอโซไซยานาตและพอลิแอล ทั้งนี้ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นแบบคายความร้อนและเกิดเป็นหมู่ฟังก์ชันยูรีเทน เกิดการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ และเกิดเป็นโครงข่ายพันธะโควาเลนต์ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์



ปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส (Gas-Producing Reaction)

ในกระบวนการเกิดโฟมนั้นเนื้อของพอลิเมอร์จะต้องมีการขยายตัวหรือการเกิดการเป่า (Blow) เป็นโฟมขึ้น สำหรับโฟมพอลิยูรีเทนนั้นแก๊สที่ใช้เป็นสารในการเกิดโฟมคือ CO_2 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของหมู่ฟังก์ชันไอโซไซยานาต (NCO) กับน้ำ (H_2O) ดังสมการที่ 2.6 ซึ่งเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “Blowing Reaction” ทั้งนี้ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมาก ไม่เฉพาะการปล่อยแก๊สและความร้อนเท่านั้น แต่จะมีผลกับการเชื่อมต่อของพันธะระหว่างพอลิเมอร์ ทั้งพันธะโควาเลนต์และพันธะไฮโดรเจน ในสายโซ่ของพอลิเมอร์อีกด้วย



โดยทั่วไปแล้วพอลิยูรีเทนโฟมนั้นมีด้วยกันสองแบบคือ แบบยืดหยุ่น และแบบแข็ง แต่อย่างไรก็ตามหากมองในแง่ของการใช้งานนั้น สามารถแบ่งออกเป็นสามชนิดดังนี้

1. พอลิยูรีเทนโฟมแบบยืดหยุ่นความหนาแน่นต่ำ (Low density flexible foams)

โฟมชนิดนี้มีความหนาแน่นอยู่ในช่วง $10 - 80 \text{ kg.m}^{-3}$ เป็นโฟมที่ทำจากพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางน้อยและมีลักษณะเป็นแบบโฟมเซลล์เปิด และไม่มีผนังเซลล์กั้นระหว่างเซลล์ ซึ่งเป็นผลจากความต่อเนื่องในเนื้อโฟม จึงส่งผลให้อากาศสามารถซึมผ่านภายในโครงสร้างได้ง่าย และรวดเร็ว โฟมชนิดนี้เป็นวัสดุที่มีความยืดหยุ่นสูง การนำมาใช้งานจึง เหมาะสำหรับการนำมาใช้ทำเบาะนั่ง เบาะรถ แผ่นโฟม เป็นต้น

2. พอลิยูรีเทนโฟมแข็งความหนาแน่นต่ำ (Low density Rigid foams)

เป็นโฟมที่มีการเชื่อมขวางของพอลิเมอร์ที่มากและโดยทั่วไปมีโครงสร้างแบบเซลล์ปิด และมีความหนาแน่นประมาณ $28 \text{ ถึง } 50 \text{ kg.m}^{-3}$ แต่ละเซลล์ของโฟมถูกแยกออกจากกันด้วยผนังเซลล์ ซึ่งปิดกั้นการไหลผ่านของอากาศ จึงมีสมบัติจึงมีความแข็งแรงและทนต่อแรงสูงและน้ำหนักเบา ประกอบกับมีความเป็นฉนวนที่ดี โดยทั่วไปเซลล์โฟมนั้นประกอบไปด้วยแก๊สผสมขึ้นกับธรรมชาติของพอลิเมอร์และสัมพันธ์กับสัดส่วนของโฟม ซึ่งเป็นผลให้โฟมจะมีความสามารถในการนำความร้อนที่แตกต่างกัน ได้มีการนำมาใช้งาน เพื่อให้ประสิทธิภาพของการเป็นฉนวนที่ดีโฟมที่ได้จะต้องมีประมาณ 90% เป็นเซลล์ปิด ซึ่งลักษณะดังที่กล่าวมาเหมาะแก่การนำมาทำชิ้นส่วนเครื่องบิน และเรือ ที่สำคัญคือมีสมบัติในการนำความร้อนต่ำมาก จึงมักใช้เป็นฉนวนสำหรับอาคาร รถยนต์ของแช่เย็น ชิ้นส่วนรถยนต์ ตู้เย็น โฟมหลังคา ผนังอาคาร เป็นต้น

3. พอลิยูรีเทนโฟมยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง (High density flexible foams)

พอลิยูรีเทนโฟมชนิดยืดหยุ่นความหนาแน่นสูง ซึ่งเป็นโฟมที่มีความหนาแน่นมากกว่า 100 kg.m^{-3} ซึ่งประกอบด้วยเซลล์ฟลิกนนิ่ง (Self-skinning) และไมโครเซลล์ูลาร์อีลาสโตเมอร์ (Microcellular elastomer) เหมาะสำหรับการใช้ทำแม่พิมพ์ โดย self-skinning มีการใช้ประโยชน์ใช้ทำแม่พิมพ์มีสองชนิดคือ มีเซลล์เปิดที่ตรงกลางและมีความหนาแน่นประมาณ 450 kg.m^{-3} และอีกอย่างคือเป็นเซลล์เปิดมาก หรือ ไมโครเซลล์ูลาร์ ที่ตรงกลางและมีความหนาแน่นประมาณ 500 kg.m^{-3} นอกจากนี้ไมโครเซลล์ูลาร์อีลาสโตเมอร์เป็นอีกทางเลือกที่มีความหนาแน่นในช่วง $400-800 \text{ kg.m}^{-3}$ และโดยส่วนใหญ่เป็นแบบเซลล์ปิด การประยุกต์ใช้ self-skinning โฟมและไมโครเซลล์ูลาร์อีลาสโตเมอร์คือใช้เป็นแม่พิมพ์สำหรับ บุนวมและตกแต่งยานพาหนะ เป็นต้น

2.4.1.2 พอลิยูรีเทนแบบแข็ง (Solid Polyurethane)

เช่นเดียวกับพอลิยูรีเทนโฟม พอลิยูรีเทนแบบแข็งนั้นเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตและพอลิอลเพียงแต่ไม่มีการเติมสารเกิดฟองลงไปในปฏิกิริยา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบแข็งนั้นได้แก่ สารยึดติด สารเคลือบผิว และอีลาสโตเมอร์ ซึ่งนำมาประยุกต์ใช้ได้หลายรูปแบบ ซึ่งแบ่งชนิดของพอลิยูรีเทนโฟมแบบแข็งตามการใช้งานดังต่อไปนี้

1. พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (Polyurethane elastomers)

โดยส่วนใหญ่พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์มีความสามารถต้านทานต่อน้ำมัน น้ำมันปิโตรเลียม และสารละลายที่ไม่มีขั้ว และทนต่อการขีดข่วน ซึ่งเหมาะในงานที่ต้องการสมบัติเฉพาะทั้งนุ่มและแข็ง ยึดหยุ่นสูงหรือต่ำ ของแข็งหรือเซลลูลาร์ เป็นต้น

ชนิดของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ในทางการค้านั้นประกอบด้วย เทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ในรูปของเทอร์โมพลาสติก แม่พิมพ์อีลาสโตเมอร์ที่ได้จากการผสมและหล่อขององค์ประกอบที่ว่องไว อีลาสโตเมอร์กไฟเบอร์ และ อีลาสโตเมอร์เคลือบผิว ซึ่งโดยรวมแล้วมีสมบัติแบบยางพอลิยูรีเทนสามารถใช้ทดแทนในอุตสาหกรรมยางได้

โดยส่วนใหญ่พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์นั้นประกอบด้วยองค์ประกอบเป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีส่วนนุ่มและส่วนแข็ง โคนส่วนนุ่มคือสายโซ่ของพอลิอีเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์ ส่วนแข็งคือ องค์ประกอบที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตและไดออลหรือไดอามีน โดยทั่วไป อีลาสโตเมอร์นั้นเหนียว ต้านทานการขีดข่วน ต้านทานต่อตัวทำละลายไม่มีขั้ว

เทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ (TPU) โดยทั่วไปเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์ (TPE) หรือยางเทอร์โมพลาสติก [8, 9] เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่รวมเอาสมบัติของยางและพลาสติกเข้าด้วยกัน TPE จะมีสมบัติคล้ายยางเทอร์โมเซต (Thermoset rubber) คือมีสมบัติพลาสติก โดยทั่วไป TPE จะสามารถเปลี่ยนแปลงรูปได้ง่ายเมื่อได้รับแรงกระทำจากภายนอก และสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อแรงกระทำนั้นหมดไป ในขณะเดียวกัน TPE ก็มีสมบัติของเทอร์โมพลาสติกด้วย โดยจะหลอมได้เมื่อได้รับความร้อนและจะกลับมาแข็งตัวเมื่อเย็นลง จึงสามารถทำการขึ้นรูป TPE ได้ด้วยกระบวนการทางความร้อนทั่วไปที่ใช้ในการขึ้นรูปเทอร์โมพลาสติกได้ เช่น กระบวนการอัดรีด (Extrusion) กระบวนการฉีดเข้าแม่พิมพ์ (Injection molding) เป็นต้น ดังนั้นเราสามารถนำ TPE ที่ใช้แล้วมารีไซเคิล หรือนำเศษยาง (Scrap) ที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการขึ้นรูปมาขึ้นรูปใหม่ได้ ซึ่งต่างจากยางเทอร์โมเซตที่ไม่สามารถนำมารีไซเคิลได้ โดยเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน (TPU) เป็น TPE ประเภทโคพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมมากและจัดเป็นชนิดแรกที่ถูกคิดค้นขึ้นในเชิงพาณิชย์ TPU นั้นจะประกอบไปด้วยพอลิยูรีเทนเป็นส่วนประกอบที่แข็ง (Hard segment) และพอลิอีเทอร์เป็นส่วนประกอบที่อ่อน (Soft segment) สมบัติเด่นของ TPU คือมีความทนทานต่อการขีดสีและการฉีกขาดได้ดีมากเหนียวและแข็งแรง ทนทาน มีความยืดหยุ่นแม้ใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ ทนต่อตัวทำละลายและสารไฮโดรคาร์บอน (TPU ประเภทพอลิเอสเทอร์) ทนต่อน้ำและไม่เกิดเชื้อรา (TPU ประเภทพอลิอีเทอร์) TPU จึงนิยมนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์กันกระแทก ลูกกลิ้ง เฟือง ท่อส่งน้ำมันและสารเคมี ปะเก็น (Gasket) ยางกันรั่วซึม ในเครื่องจักรต่างๆ เป็นต้น

Cast polyurethane elastomer สามารถทำโดยการผสมและเทสารที่ได้ลงในเบ้าหล่อ ได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยสายโซ่ตรงของพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์และมีสมบัติทางกายภาพคล้ายกับเทอร์โมพลาสติกอีลาสโตเมอร์

Polyurethane fibre (Spandex) [25] พอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ไฟเบอร์เตรียมได้จากการปั่น (spinning) โดยใช้ตัวทำละลายซึ่งโดยทั่วไปใช้เป็นไดเมทิลฟอมาไมด์ (Dimethylformamide, DMF) หรือ จากการอีตริคด้วยอีลาสโตเมอร์หลอม กระบวนการที่มีสารละลายนั้นประกอบด้วยสองรูปแบบ อย่างแรกคือมีการใช้อีลาสโตเมอร์ที่เตรียมเสร็จแล้วละลายในตัวทำละลายพร้อมกับไฟเบอร์และดึงเอาตัวทำละลายออกในภายหลัง อย่างที่สองคือการนำไอโซไซยาเนตและพอลิออลผสมใน DMF และปั่นกวนไฟเบอร์เข้ากับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น โดยทั่วไปแล้วผลิตภัณฑ์ดังกล่าวใช้เป็นเครื่องนุ่งห่ม โดยที่ไฟเบอร์นี้จะมีการใช้แทนยางธรรมชาติ

Elastomeric Polyurethane coating สารเคลือบผิวพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์มีความต้านทานต่อการขีดข่วนและเปื้อนต่อสิ่งสกปรกสูง ทำให้มีการนำมาใช้เป็นสารเคลือบผ้าหนัง วัสดุต้านทานน้ำ และงานตกแต่งที่ต้องการความสวยงาม นอกจากนี้การเคลือบผิวบางๆ เป็นที่นิยมใช้เพื่อปรับปรุงพื้นผิวและตกแต่งผ้าหรือสิ่งทอ อีกทั้งพอลิเมอร์มีรูพรุน (Poromeric material) คือไมโครพอร์สพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ใช้สำหรับเคลือบลงบนสิ่งทอ และใช้ทำเป็นรองเท้า เป็นต้น

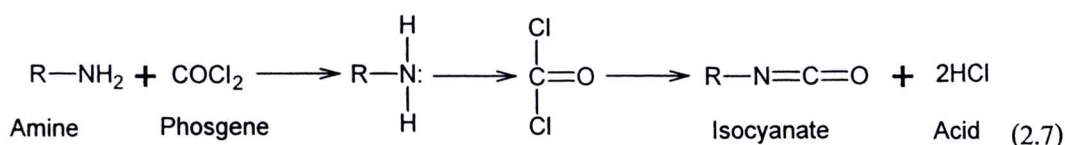
2. สารยึดติด สารเคลือบผิว กาว สี (Adhesives, binders, coating and paint)

พอลิยูรีเทนได้มีการนำมาใช้ในงานเคลือบแบบฟิล์มบางและยึดหยุ่นสำหรับสิ่งทอ และการใช้งานดังกล่าวจะให้การป้องกันแรงขีดข่วนของพื้นผิวอย่างเช่นพื้นหรือผิวของเครื่องบิน และมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในงานที่ต้องการรายละเอียดของยานพาหนะ นอกจากนี้พอลิยูรีเทนสามารถรวมกับวัตถุดิบอื่นเพื่อเสริมความแข็งแรง ด้านทานการขีดข่วน และยึดติดกับพื้นผิว หรือเพื่อการใช้งานที่อุณหภูมิที่กว้าง

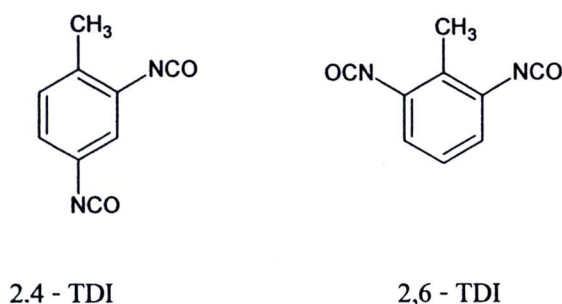
2.4.2 วัตถุดิบ

2.4.2.1 ไอโซไซยาเนต (Isocyanate)

ไอโซไซยาเนตประมาณ 95% ของไอโซไซยาเนตที่ใช้กันอย่างแพร่หลายคือ โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (TDI) และ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต (MDI) ซึ่งการเตรียมไอโซไซยาเนตนั้นทำได้จากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบเอมีนกับฟอสจีนเกิดเป็นไอโซไซยาเนตกับกรด ดังแสดงในสมการที่ 2.7



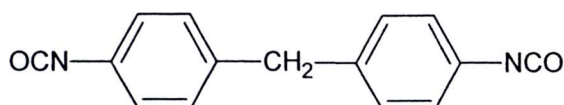
1. โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (Toluene diisocyanate, TDI) การผลิตสารนี้เกิดจากปฏิกิริยาของไดอะมีโนโทลูอิน (Diamino toluene) กับฟอสจีน (Phosgene) โดย TDI จะเกิดปฏิกิริยากับพอลิเอเทอร์หรือพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ใช้ในการผลิตพอลิยูรีเทน และโดยทั่วไปในทางพาณิชย์พบว่า TDI ที่นำมาใช้เป็นของผสมที่มีอัตราส่วนของ 2,4 และ 2,6 ไอโซเมอร์ TDI เท่ากับ 80:20 และ 65:35 ตามลำดับ ซึ่งโครงสร้างของ TDI แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ไอโซเมอร์ของ TDI [18]

เนื่องจาก TDI เป็นสารที่ระเหยได้ง่ายเพราะมีความดันไอสูง ซึ่งเกิดอันตรายจากการเกิดไฟไหม้ได้ง่าย ส่งผลทำให้การขนส่งและจัดเก็บทำได้ยาก ด้วยเหตุนี้ปัจจุบันจึงนิยมหันมาใช้ MDI มากกว่าเนื่องจากมีความดันไอที่ต่ำและอันตรายน้อยกว่า

2. ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (Diphenylmethane diisocyanate, MDI) เกิดจากการปฏิกิริยาการควบแน่น (Condensation) ของ แอนิลิน (Aniline) และฟอมาลดีไฮด์ (Formaldehyde) ได้เป็นไดฟีนิลมีเทนไดเอมีน (Diphenylmethane diamine) จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยากับฟอสจีน (Phosgene) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น MDI บริษัทที่มีลักษณะเป็นผลึกแข็งที่อุณหภูมิห้อง ด้วยเหตุนี้เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปใช้ประโยชน์จึงต้องค่อยๆ ให้ความร้อนในการปรับเปลี่ยนรูปไปเป็นรูปแบบที่ต้องการ ซึ่งจะได้เป็นได้เป็นของเหลวที่มีความหนืดสูง โดยทั่วไปในทางพาณิชย์ที่พบบ่อยคือ 4,4 ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยาเนต (4,4 diphenylmethane diisocyanate) โดยโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างของ MDI [18]

2.4.2.2 พอลิออล (Polyol)

พอลิออลเป็นสารพอลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวบน โครงสร้าง ซึ่งก็คือหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ในปัจจุบันอยู่ที่ใช้ในการบวนการผลิตพอลิยูรีเทนนั้น มีสองชนิดที่สำคัญคือ พอลิอีเทอร์พอลิออลและพอลิเอสเทอร์พอลิออล ซึ่งรายละเอียดของพอลิออลที่ใช้ในเชิงพาณิชย์แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 รายละเอียดเชิงพาณิชย์ของพอลิออลแสดงความสัมพันธ์กับปริมาณหมู่ไฮดรอกซิล [4]

Alcohol	Chemical Structure	Functionality
Ethylene glycol [EG]	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
Diethylene glycol [DEG]	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
Glycerol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	3
Trimethylol propane[TMP]	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HC}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	3
Pentaethritol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	4
Sorbitol	$\text{HO}-\text{CH}_2-[\text{CHOH}]_4-\text{CH}_2-\text{OH}$	5

1. พอลิอีเทอร์ พอลิออล (Polyether Polyols)

ประมาณ 90% ของพอลิออลที่นำมาใช้ผลิตโฟมพอลิยูรีเทน เป็นพอลิอีเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลายเนื่องจากมีราคาต่ำและง่ายต่อการผลิตเนื่องจากมีความหนืดที่ต่ำ จึงเหมาะแก่การทำให้พอลิยูรีเทนโฟมที่ผลิตได้มีความความยืดหยุ่นและความต้านทานต่อการแยกสลายด้วยน้ำดีกว่าโฟมที่ผลิตจากพอลิเอสเทอร์พอลิออล ทั้งนี้สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงของอัลคิลีนออกไซด์โดยใช้พอลิฟังก์ชันแนลหรือ initiator จึงมีการนำเอทิลีนและโพรพิลีน - ออกไซด์ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.8 มาใช้ในกระบวนการผลิตพอลิออลชนิดนี้มากที่สุด



รูปที่ 2.8 แสดงโครงสร้างของเอทิลีนออกไซด์และโพรพิลีนออกไซด์ [18]

2. พอลิเอสเทอร์พอลิโออล (Polyester Polyols)

โดยทั่วไปเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิอีเทอร์พอลิโออลจะพบว่าพอลิเอสเทอร์พอลิโออล มักจะมีใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนมากกว่า ทั้งนี้โฟมที่ผลิตจากพอลิเอสเทอร์พอลิโออลจะมีสมบัติทางกลที่ดี และการละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้น้อย ด้วยเหตุนี้จึงเป็นวัตถุดิบที่มีราคาแพงกว่า อีกทั้งมีความหนืดที่มากเมื่อเทียบกับพอลิอีเทอร์จึงทำให้ยากต่อการดูแล ดังนั้นจึงมีการนำมาปรับปรุงเพื่อผลิตเป็นโฟมที่มีลักษณะสมบัติดีขึ้นพบว่าโดยส่วนใหญ่จะนำมาใช้ในการผลิตโฟมประเภทยืดหยุ่นซึ่งนำมาใช้ประโยชน์ในการผลิตเสื้อผ้า เบาะรถ เพราะว่าพอลิเอสเทอร์มีความสามารถในการขยายตัวที่ดีและทนต่อการชักล้างด้วยตัวทำละลาย และการปรับปรุงให้มีลักษณะสมบัติเป็นโฟมแข็งที่มีความทนทานต่อความร้อน รวมไปถึงการผลิตวัสดุลดแรงกระแทก มักจะใช้พอลิเอสเทอร์พอลิโออล ทั้งนี้สารดังกล่าวสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาควนแน่นระหว่างไดออล (Diols) หรือไตรออล (Triols) กับกรดคาร์บอกซิลิก (Dicarboxylic acid) ดังรูปที่ 2.9

3. สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (Hydroxyl Terminate Hydrocarbon)

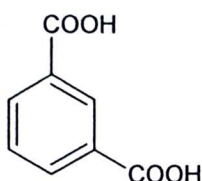
สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย มีลักษณะคล้ายกับยางเหลว สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเรดิคัล (Radical Polymerization) ของไดอิน อย่างเช่นพอลิบิวทาไดอินที่มีหมู่ไฮดรอกซิลตำแหน่งปลาย (HTPB) ซึ่งสารดังกล่าวเป็นพอลิโออลที่มีการใช้ในเชิงพาณิชย์ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกิดพอลิเมอร์แบบเรดิคัล ของบิวทาไดอินสารดังกล่าวถูกนำมาเป็นสารตั้งต้นสสำหรับการผลิตเป็นพอลิยูรีเทน โดยมีการใช้งานที่หลากหลายอย่างเช่น เป็นสารยึดติด สารเคลือบผิว หรือเตรียมเป็นพอลิยูรีเทนโฟม เป็นต้น



Adipic acid



Sebacic acid



m Phthalic acid

รูปที่ 2.9 อลิฟาติกส์และอะโรมาติกส์กรดคาร์บอกซิลิกในการผลิตพอลิเอสเทอร์พอลิโออล [18]

4. พอลิโออลจากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติ (Renewable Source Polyol)

พอลิโออลชนิดนี้ผลิตจากแหล่งวัตถุดิบจากธรรมชาติซึ่งเป็นวัสดุที่ยั่งยืน โดยจะนำมาใช้เพื่อทดแทนแหล่งวัตถุดิบที่ได้จากกระบวนการทางปิโตรเคมี ซึ่งปัจจุบันที่นิยมนำมาผลิต

เป็นพอลิออลคือ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ซึ่งโมเลกุลดังกล่าวประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและพันธะคู่ของ กรดไขมัน ซึ่งพันธะคู่นี้เองสามารถเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ หรือเปลี่ยนเป็นหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวอย่างเช่นหมู่ไฮดรอกซิลได้อีกด้วย ยกตัวอย่างเช่น การเตรียมพอลิอีเทอร์พอลิออลจากกรดไขมันและน้ำมัน พอลิออลจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น

2.4.2.3 สารเติมแต่ง (Additive)

ในการเตรียมพอลิยูรีเทนนั้นต้องเติมสารเติมแต่งเพื่อปรับเปลี่ยนคุณสมบัติของพอลิยูรีเทน อย่างเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารคงรูป สารเกิดฟอง สารต้านการคิดไฟ และสารป้องกันการเสื่อมสลายของพอลิยูรีเทนจากความร้อนหรือแสง เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเติม สารพวกฟิลเลอร์ (Filler) และพิกเมนต์ (pigment) และสารเติมแต่งอื่นๆตามความต้องการของผู้ใช้งาน

2.4.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำเพื่อช่วยเรื่องการฟุ้งตัวของโฟม (Blowing Catalyst) จะเป็นพวก Ternary Amine และตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับพอลิออลเพื่อช่วยเรื่องการเกิดเป็นพอลิเมอร์โฟม (Jelling Catalyst) จะเป็นพวกตัวเร่งโลหะผสม อย่างเช่น Dibutyl Tin Diluarate เป็นต้น

2.4.2.5 สารเชื่อมโยงพันธะ (Cross-linker)

เป็นสารจำพวกพอลิออลที่มี functional น้อยๆและมีหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาอยู่ 2 หมู่เช่น ไกลคอล ไดอะมิน หรือไฮดรอกซิลเอมีน เป็นต้น สารเหล่านี้เมื่อทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตจะเกิดพันธะยูรีเทนและพอลิยูรีนในโครงสร้างของโฟมพอลิยูรีเทน เนื่องจากตัวนี้มีหน้าที่คอยเชื่อมโยงสายโซ่โมเลกุลของพอลิยูรีเทนซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นตรงและไม่เป็นระเบียบให้เรียงตัวกันอย่างมีระเบียบ จึงทำให้โฟมที่ได้มีความแข็งแรงยิ่งขึ้น

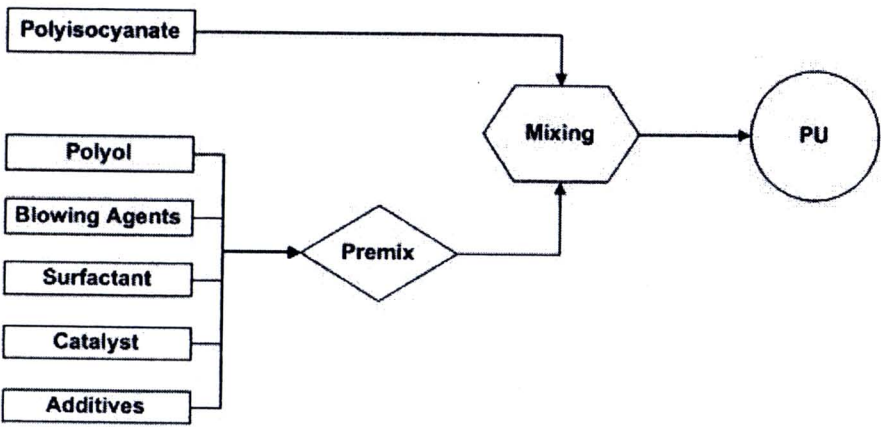
2.4.3 วิธีการเตรียมพอลิยูรีเทน

พอลิยูรีเทนนั้นการเกิดจากทั้งปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบเติม (Addition) และแบบควบแน่น (Condensation) ในคราวเดียวกัน การวิธีการเตรียมพอลิยูรีเทนโดยไม่ใช้ตัวทำละลายนั้นมีการใช้งานทั้งการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมแบบยืดหยุ่นและแบบแข็ง อีลาสโตเมอร์ และเทอร์โมพลาสติกพอลิยูรีเทน ซึ่งมีด้วยกันสองวิธีคือ one-shot process และ prepolymer process

2.4.3.1 One-shot method

เป็นวิธีการที่ให้ปฏิกิริยาต้องเกิดอย่างรวดเร็ว ทำให้ระบบนี้ต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย โดยทั่วไปวิธีการนี้ใช้ในการเตรียมพอลิยูรีเทนโฟมและพอลิยูรีเทนอีลาสโตเมอร์ เป็นการผสมโดยตรงระหว่างสารตั้งต้นหลักคือไอโซไซยานาตและพอลิออล พร้อมๆกันกับการเติม สารเกิดโฟม ตัวเร่งปฏิกิริยา สารลดแรงตึงผิว และสารเติมแต่งอื่นๆ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเป็นแบบคายความร้อนอย่างรวดเร็ว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับเลือกใช้ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา โดย

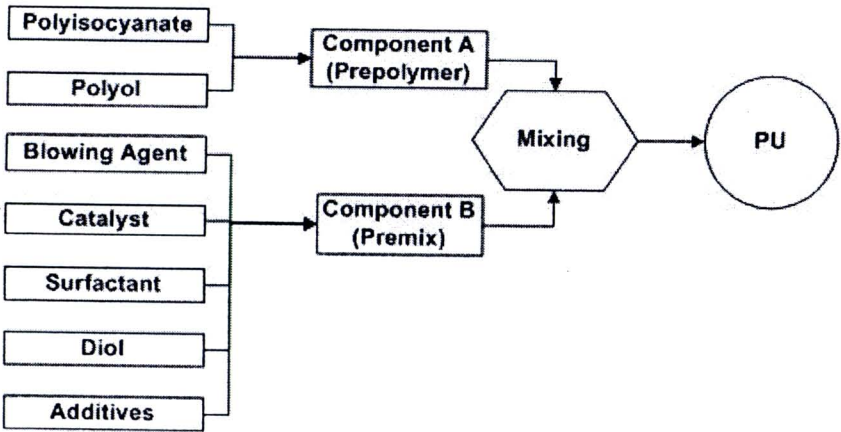
ส่วนมากแล้วปฏิกิริยาจะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาภายใน 2-30 นาที และจะได้พอลิยูรีเทนสำเร็จด้วยเวลา 24 – 48 ชั่วโมง โดยส่วนมากแล้ววิธีการนี้จะใช้สำหรับการเตรียมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นซึ่งแผนภาพกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ One-shot method [28]

2.4.3.2 Prepolymer method

เป็นกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนโดย เตรียมเป็นพรีพอลิเมอร์ (Prepolymer) คือ ขั้นแรกจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตและพอลิเอทอลซึ่งโดยทั่วไปใช้พอลิเอทอร์ได-ออล (Polyetherdiol) เกิดปฏิกิริยาเป็นรูปของ isocyanate – terminate polyether จากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาและสารลดแรงตึงผิวที่มีการผสมกันก่อนแล้ว จึงเกิดได้เป็นพอลิยูรีเทน ซึ่งแผนภาพกระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แผนผังกระบวนการเตรียมพอลิยูรีเทนแบบ Prepolymer method [28]

2.5 ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid)[16]

ของไหลเหนือวิกฤต (SCF) คือสารประกอบที่มีสถานะเหนืออุณหภูมิวิกฤต (T_c) และความดันวิกฤต (P_c) ตารางที่ 2.3 แสดงสถานะวิกฤตของสารต่างๆ ที่มีการนำมาใช้ใน SCF เทคโนโลยีอย่างกว้างขวาง อย่างเช่น ใช้เป็นตัวทำละลายในกระบวนการสกัดสารอินทรีย์แทนที่ตัวทำละลายอินทรีย์ และถูกนำมาใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมี อย่างเช่น ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ เป็นต้น จะเห็นได้ว่า CO_2 ถูกเลือกนำมาใช้งานจากมีอุณหภูมิวิกฤตมากกว่าอุณหภูมิห้องเพียงเล็กน้อย และความดันวิกฤตที่ต่ำ ทำให้ประหยัดพลังงานในกระบวนการ นอกจากนี้ คาร์บอนไดออกไซด์นั้นยังมีสมบัติคือ ไม่ติดไฟ ไม่เป็นอันตราย ที่สำคัญคือมีราคาที่ถูกถึงแม้ว่าฟลูออโรฟอร์ม (CHF_3) และ ไดฟลูออโรมีเทน (CH_2F_2) จะมี T_c และ P_c ที่ต่ำกว่าแต่สารทั้งสองมีราคาที่แพงกว่า CO_2

ตารางที่ 2.3 แสดงสมบัติวิกฤตของสารบริสุทธิ์ชนิดต่างๆ [16]

สารประกอบ	$T_c (^{\circ}\text{C})$	$P_c (\text{bar})$	$\rho_c (\text{g.ml}^{-1})$
CH_4	-82.5	46.4	0.16
CHF_3	26.2	48.5	0.62
CH_2F_2	78.1	57.8	0.42
NH_3	132.5	112.8	0.24
CO_2	31.1	73.8	0.47
H_2O	374.2	220.5	0.32
C_2H_6	32.4	48.8	0.20



โดยทั่วไปของไหลเหนือวิกฤตนั้น มีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างทั้งของเหลวและแก๊สดังตารางที่ 2.4 ซึ่งได้แสดงเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของสารบริสุทธิ์ที่สถานะต่างๆ ซึ่งพบว่าค่าความหนาแน่นของ SCF มีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของของเหลวแต่มากกว่าแก๊สถึงสองเท่า แสดงให้เห็นว่าของไหลเหนือวิกฤตนั้นมีความสามารถในการละลายที่ดี เหมาะแก่การนำไปใช้แผ่นสกัด และมีความหนืดระหว่างของเหลวและแก๊ส และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ใกล้เคียงกับแก๊สซึ่งทำให้ของไหลเหนือวิกฤตนั้นมีการแพร่ที่ดีเข้าไปในเนื้อของสารต่างๆ โดยสมบัติทั้งสามประการดังกล่าวนี้แปรผันกับความดันและอุณหภูมิซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนได้ตามความต้องการที่ใช้งาน

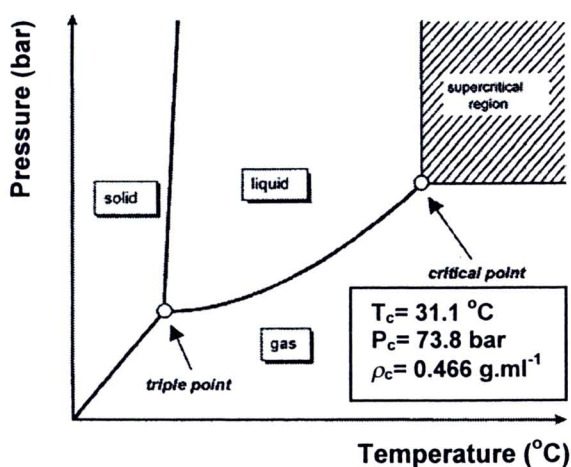
ตารางที่ 2.4 เปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพของ แก๊ส ของไหลเหนือวิกฤต และของเหลว [16]

สมบัติทางกายภาพ (หน่วย)	แก๊ส	ของไหลเหนือวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	10^{-3}	0.2	1
ความหนืด (Pa.s)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}
สัมประสิทธิ์การแพร่ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	0.1	10^{-3}	5×10^{-6}

2.5.1 การประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตกับปฏิกิริยาเคมี

การใช้ประโยชน์จากของไหลเหนือวิกฤตเป็นสื่อ (Media) ในปฏิกิริยาเคมีเริ่มมีความน่าสนใจ นำมาทดแทนตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีอันตราย โดยใช้ข้อดีของการระเหยตัวเป็น gas-like และ liquid-like ซึ่งสมบัติ liquid-like นี้เองจะเป็นจุดแข็งที่ดีโดยเป็น บ่งชี้ถึงสมบัติความหนาแน่น ซึ่งจะสอดคล้องกับสมบัติการละลายของของไหลเหนือวิกฤต และสามารถควบคุมได้ โดยการควบคุมความดันของระบบ ที่สำคัญสามารถแยกสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากของไหลเหนือวิกฤตได้ง่าย

ของไหลเหนือวิกฤตมีความน่าสนใจสำหรับปฏิกิริยาทางเคมีเพราะว่าความพิเศษของสมบัติเฉพาะ โดยส่วนใหญ่สมบัติที่สำคัญคือสมบัติทางกายภาพ และสมบัติการถ่ายเทมวล ซึ่งมีอิทธิพลโดยตรงกับปฏิกิริยาทางเคมี คือเป็นตัวกลางระหว่างของเหลวและแก๊ส โดยทั่วไปสารตั้งต้นและของไหลเหนือวิกฤตจะสังเกตเห็นได้เป็นวัฏภาคเดียวกัน ของไหลเหนือวิกฤตแสดงสมบัติของวัฏภาคแก๊ส โดยสามารถละลายเข้ากับแก๊สอื่นได้ดี มีความหนืดที่ต่ำ และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูง ด้วยเหตุนี้เองจะช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายเทความร้อน และสคัญสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดเร็วของไหลเหนือวิกฤตเป็นประโยชน์อย่างยิ่งสำหรับปฏิกิริยาเคมีสำหรับปฏิกิริยา Diffusion-control ที่เกี่ยวข้องกับระบบแก๊สอย่างเช่น ไฮโดรเจนและออกซิเจน [5]



รูปที่ 2.12 แผนภาพวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์ [16]

2.5.2 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO₂)

แผนภาพแสดงเฟสไดอะแกรมของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) บริสุทธิ์ดังรูปที่ 2.12 แสดงสถานะของ CO₂ เป็นฟังก์ชันของความดันและอุณหภูมิ สถานะของแข็ง ของเหลวและก๊าซถูกแยกออกจากกันด้วยเส้นหลอมเหลว (Melting line) เส้นการระเหิด (Sublimation line) และเส้นการระเหย (Evaporation line) ตามลำดับ จุดสมดุลที่มีสามสถานะคือจุดสามร่วม (triple point) โดยจุดวิกฤตคือจุดที่มีอุณหภูมิมากกว่าเส้นระเหยเรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต (T_c) เท่ากับ 31.1 °C และความดันวิกฤต (P_c) เท่ากับ 73.8 bar

2.5.2.1 การใช้ประโยชน์ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ก. ตัวเร่งปฏิกิริยา [26]

โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาคือเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) นั้นจะมีความว่องไวและค่าการเลือกเกิดที่สูง ในทางตรงกันข้าม ตัวเร่งปฏิกิริยาคือเนื้อเดียวนั้นจะมีความว่องไวที่น้อยกว่า แต่มีข้อดีคือแยกออกจะผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ Eckert และ Pollet ได้ศึกษาเทคนิคสำหรับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาคือเนื้อเดียวโดยประยุกต์ใช้กับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยการปรับเปลี่ยนความดันของ CO₂ ในปฏิกิริยา นอกจากนี้ Toghiani และคณะได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นสื่อ (Media) ในกระบวนการออกซิเดชันของพันธะคู่ในไขมันและได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดและอีพอกไซด์ (Epoxide)

ข. วัสดุนาโนเทคโนโลยี

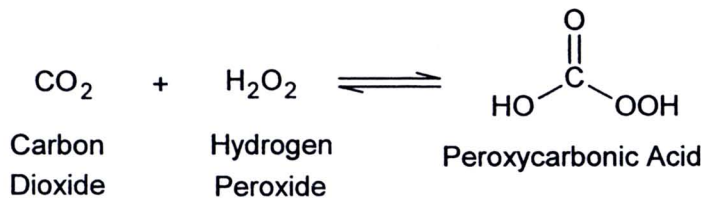
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีการใช้งานเป็นตัวทำละลายสำหรับกระบวนการผลิตวัสดุนาโน (Nanomaterial) อย่างเช่นแอโรเจล (Aerogel) ของ AlO₃, SiO₂, TiO₂ และ ZrO₂ เป็นต้น วัสดุนาโนเหล่านี้โดยทั่วไปจะมีสมบัติที่เด่น อย่างเช่น ขนาดของรูพรุน และพื้นที่ผิวที่มากใช้ประโยชน์อย่างเช่นวัสดุไบโอ (biomaterial) และตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเซลล์เชื้อเพลิง (fuel cell) และ เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) นอกจากนี้ที่น่าสนใจคือการทำแห้งด้วย scCO₂ สำหรับการเตรียมแอโรเจล ซึ่งทำให้ได้พื้นที่ผิวที่สูงและสามารถคงโครงสร้างนาโนไว้ได้ เนื่องจาก scCO₂ นั้นมีคุณสมบัติแบบแรงตึงผิวที่ต่ำ

ค. ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์

ก่อนหน้านี้ De Simone และคณะ [26] ได้แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่า scCO₂ นั้นสามารถใช้เป็นสื่อ (Media) เพื่อช่วยสำหรับปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ทั้งแบบ free-radical cationic และ step - growth นอกจากนี้พบว่าการก่อเกิดอนุมูลอิสระของ AIBN (Azobisisobutyronitrile) แสดงค่าผลสำเร็จใน scCO₂ มากกว่าในเบนซีนเนื่องจากผลของความหนืดของ scCO₂

ง. ปฏิกิริยาออกซิเดชันในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันใน scCO_2 มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่ง scCO_2 ทำหน้าที่เป็นตัวกลาง (Media) ของปฏิกิริยาทั้งแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีปฏิกิริยา [15, 17, 21] เมื่อไม่นานมานี้ Shane A. Nolen และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบโอเลฟินส์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ภายใต้สภาวะของคาร์บอนไดออกไซด์ (scCO_2) โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรดเปอร์ออกซี ซึ่งในงานวิจัยนี้เขาได้ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันในเวลาเดียวกัน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้น เป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่างไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ปฏิกิริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิก [24]

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ravindran และคณะ [11] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) โดยการใช้รังสี UV มาใช้ในการลดน้ำหนักโมเลกุลของยาง (Depolymerization) จากนั้นนำยางที่ได้มาทำปฏิกิริยากับ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) โดยใช้เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) หรือ เมทานอล (Methyl Alcohol) เป็นตัวกลาง ได้ผลเป็น HTNR ที่มีความเข้มหมู่ไฮดรอกซิล (Functionality) น้อยกว่า 2 เล็กน้อย

Kebir N. และคณะ [2] ได้ศึกษาการเตรียมพอลิยูรีเทน (PU) โดยใช้ cis-1,4-polyisoprene ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTPI) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ กรดเมทาคลอโรเปอร์เบนโซอิกกับ cis-1,4-polyisoprene โดยใช้ไดคลอโรมีเทน (CH_2Cl_2) เป็นตัวทำละลาย ได้ผลเป็นพอลิไฮโซพรีนที่มีหมู่ไฮดรอกไซด์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์นี้มาทำปฏิกิริยาคาร์บอกซิเลชัน (Carboxylation) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) โดยใช้ THF เป็นตัวกลาง ได้ผลเป็นพอลิไฮโซพรีนที่มีหมู่คาร์บอกซิลตำแหน่งปลาย (CTPI) จากนั้นทำปฏิกิริยาไฮดรอกซิเลชัน (Hydroxylation) ด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์ (NaBH_4) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วย NaCl และ MgSO_4 จากนั้นระเหยตัวทำละลายด้วยการอบ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น HTPI ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $1,600 \text{ g.mol}^{-1}$ จากนั้นนำ HTPI ไปทำปฏิกิริยากับโทลูอินไดไอโซไซยานเนต (TDI) ได้เป็นพอลิยูรีเทน (PU)

Phetphaisit, C.W. และคณะ[5] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติเหลวให้มีหมู่คาร์บอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (CTNR) โดยการทำให้ปฏิกิริยาจะใช้ยางธรรมชาติเหลวอีพอกซิเดชัน (ELNR) ซึ่งเตรียมได้จากการทำให้ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของยางธรรมชาติ (Epoxidation) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก (H_5IO_6) จากนั้นนำยาง LENR ไปทำปฏิกิริยากับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น CTNR

P. Kimpituksa และ K. Teykeaw [20] ได้ศึกษาการเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเหลวที่มีหมู่ไฮดรอกซิลจากตำแหน่งปลายจากการตัดสลายน้ำยางโปรตีนต่ำและจากนั้นประยุกต์ใช้ในการทำโพลียูรีเทน โดยขั้นแรกเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำจากการย่อยสลายด้วยเอนไซม์ KAP 4.3G ที่อุณหภูมิ 37°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นเตรียมยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ปลายคาร์บอนิลจากการตัดสลายโซ่โมเลกุลยางธรรมชาติโปรตีนต่ำด้วย 1 phr โฟแทสเซียมเปอร์ซัลเฟตร่วมกับ 15 phr โพรพานอล ที่อุณหภูมิ 60°C เป็น เวลา 10 ชั่วโมง หลังจากนั้นรีดิวซ์ยางธรรมชาติโปรตีนต่ำที่มีหมู่ปลายคาร์บอนิล ได้เป็นยางธรรมชาติโปรตีนต่ำเหลวที่มีหมู่ปลายไฮดรอกซิลด้วย 1 w/v% ของโซเดียมบอโรไฮไดรด์ใน THF ที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่า HTNR ที่ได้ มีค่าไฮดรอกซิล 86.78 mgKOH/g และมีน้ำหนักโมเลกุล $17,000 \text{ g.mol}^{-1}$ เตรียมโพลียูรีเทนโดยนำ HTNR ที่ได้ทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตชนิด TDI

Anuwat Saetung และคณะ[4] ได้ศึกษาการเตรียมโพลียูรีเทนโพลีเอเธอร์จากยางธรรมชาติที่มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ตำแหน่งปลาย (HTNR) ซึ่งด้วยการนำยางธรรมชาติในรูปน้ำยางมาผ่านกระบวนการทำให้ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันด้วยเปอร์แอซิด จากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันเปิดวงอีพอกไซด์ให้เป็นยางธรรมชาติที่มีหมู่คาร์บอนิลที่ปลาย (CTNR) ด้วยกรดเปอร์ไอโอดิก และสุดท้ายจึงรีดิวซ์และไฮโดรไลซิสด้วยโซเดียมบอโรไฮไดรด์และน้ำตามลำดับจะได้เป็น HTNR จากนั้นเตรียมเป็นโพลียูรีเทนโพลีเมตริกด้วยเทคนิค one – shot method จาก HTNR ที่เตรียมได้

Shane A. Nolen และคณะ[24] ได้ศึกษาปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันของสารโอเลฟินส์โดยใช้ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่รุนแรง และยังกระทบกับสิ่งแวดล้อมน้อยร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (scCO_2) ซึ่ง scCO_2 ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและสารตั้งต้นในเวลาเดียวกัน ปฏิกิริยาอีพอกซิเดชันเกิดผ่านระบบแบบสองวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์และวัฏภาคที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ผลที่ได้นั้นสามารถให้หมู่เอพอกไซด์ออกมาปริมาณน้อยเนื่องจากสารตั้งต้นไม่ละลายเข้ากัน ควรมีการเติมตัวทำละลายร่วมจึงจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น