

บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 ความหมายหรือคำนิยามของโฟม

โฟม (foam) หรือ โฟมพลาสติก (plastic foam) หรือ เซลลูลาร์พอลิเมอร์ (cellular polymer) หรือ เอกซ์แพนเดดพลาสติก (expanded plastic) หมายถึง วัสดุที่มีโพรงขนาดเล็ก ๆ มากมายกระจายอยู่ในเนื้อพลาสติก หรือพลาสติกที่ทำให้ขยายตัวโดยเกิดจากสารเคมีที่เรียกว่า สารฟู (blowing agent) ซึ่งทำหน้าที่ลดความหนาแน่นของเนื้อพลาสติก ทำให้มีน้ำหนักเบา ลักษณะทั่วไปคล้ายกับฟองน้ำธรรมชาติ (sponge) อาจมีได้ตั้งแต่โฟมชนิดแข็ง (rigid foam) ไปจนถึงชนิดยืดหยุ่น (flexible foam) [1-4]

โฟมจัดว่าเป็นวัสดุเชิงประกอบ (composite material) ชนิดหนึ่ง เนื่องจากโฟมประกอบด้วยองค์ประกอบอย่างน้อยที่สุด 2 ส่วน (phase) คือ ส่วนของพอลิเมอร์เมทริกซ์ (polymer matrix phase) และส่วนของกาซ (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

โฟมเป็นวัสดุที่สามารถผลิตออกมาให้มีความหนาแน่นต่าง ๆ แล้วแต่การใช้งานซึ่งสามารถทำให้มีความหนาแน่นตั้งแต่ 1.6 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (kg/m^3) จนถึงมากกว่า 960 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร เนื่องจากโดยทั่วไปสมบัติเชิงกล (mechanical properties) ของโฟมจะขึ้นกับความหนาแน่น ดังนั้นในการเลือกโฟมมาใช้งานจะพิจารณาที่ความหนาแน่นเป็นสำคัญ อาทิเช่น โฟมชนิดแข็งสำหรับเป็นวัสดุรับแรง (load-bearing) ต้องมีความหนาแน่นสูง ๆ ในขณะที่โฟมชนิดแข็งที่มีความหนาแน่นต่ำ มักใช้ในงานฉนวนความร้อน (thermal insulation) ส่วนโฟมชนิดยืดหยุ่นความหนาแน่นต่ำ (ประมาณ 30 kg/m^3) มักใช้ในงานเบาะรถยนต์ นวม หรือหมอน (cushioning) และวัสดุดูดซับเสียง (sound absorption) เป็นต้น โดยปกติแล้วโฟมชนิดแข็งจะมีลักษณะโครงสร้างเซลล์แบบปิด (closed-cell) และโฟมชนิดยืดหยุ่นจะมีโครงสร้างเซลล์แบบเปิด (open cell) การที่โฟมชนิดยืดหยุ่นต้องมีโครงสร้างเซลล์แบบเปิดนั้น เนื่องจากต้องการให้มีความสามารถในการยืดหยุ่นที่สูง (high flexibility) ซึ่งขณะที่โฟมถูกกดอากาศจะสามารถหนีออกไปได้ [3]

2.2 การจำแนกประเภทของโฟม

โฟมสามารถจำแนกประเภทได้หลายลักษณะขึ้นอยู่กับวิธีการพิจารณา โดยส่วนมากมักจำแนกตามลักษณะทางกายภาพของโฟมซึ่งสามารถแบ่งได้เป็น โฟมชนิดยืดหยุ่น โฟมชนิดแข็ง และโฟมชนิดกึ่งแข็ง แต่ถ้าจำแนกตามลักษณะของเซลล์โฟมจะแบ่งออกเป็น โฟมเซลล์เปิด และ โฟมเซลล์ปิด นอกจากนี้หากพิจารณาตามประเภทของพลาสติกหลักที่ใช้ ยังสามารถแบ่งออกเป็น โฟมเทอร์โมเซต และ โฟมเทอร์โมพลาสติกดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งโฟมแต่ละประเภทจะมีลักษณะและรายละเอียดแตกต่างกันออกไปดังนี้ [1-5]

2.2.1 ประเภทของโฟมจำแนกตามลักษณะของเซลล์

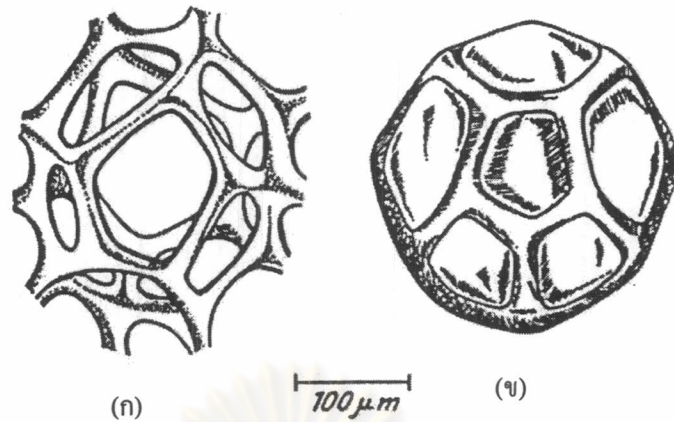
1) โฟมเซลล์เปิด (open cell foam)

เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ซึ่งก๊าซสามารถผ่านจากเซลล์หนึ่งไปยังเซลล์อื่น ๆ ได้ภายใต้การกระทำของแรงขับ (driving force) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ก) โดยทั่วไป โฟมเซลล์เปิดจะเตรียมจากเทคนิคความดันต่ำ (low-pressure technique) ภายใต้ภาวะบรรยากาศ ซึ่งโฟมที่มีพื้นฐานโครงสร้างแบบนี้จะยืดหยุ่นเหมาะในการนำไปใช้ทำเบาะนั่งในรถยนต์ เฟอ์นิเจอร์ ที่นอน บรรจุภัณฑ์ และวัสดุกันกระแทก เป็นต้น

2) โฟมเซลล์ปิด (closed-cell foam)

พื้นฐานโครงสร้างของเซลล์จะประกอบด้วยเยื่อบาง ๆ เรียกว่า หน้าต่างเซลล์ ทำให้ก๊าซไม่สามารถผ่านไปมาระหว่างเซลล์ได้ แต่การเคลื่อนที่ของก๊าซจะกระทำโดยการแพร่ (diffusion) ผ่านผนังเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 (ข) โดยปกติโฟมเซลล์ปิดจะเตรียมโดยใช้เทคนิคความดันสูง (high-pressure technique) และโฟมแบบนี้จะแข็ง และเหมาะในการนำไปใช้งาน เช่น ฉนวนความร้อน ทุ่นลอย หรือใช้ในเสื้อชูชีพ เป็นต้น

ในทางปฏิบัติโครงสร้างของเซลล์ทั้ง 2 ชนิดจะอยู่ร่วมกัน ซึ่งจะไม่เป็นโฟมเซลล์เปิดหรือเซลล์ปิดโดยสมบูรณ์ ความแตกต่างระหว่างโฟมเซลล์เปิดและโฟมเซลล์ปิดจะอยู่ที่โฟมเซลล์เปิดจะประกอบด้วยโครงสร้างเป็นแกนคล้าย ๆ เสาค้ำ (strut) ขณะที่โฟมเซลล์ปิดจะมีหน้าต่าง (window) หรือเยื่อบาง ๆ (membrane) เชื่อมปิดระหว่างแกน พฤติกรรมเชิงกลของระบบขึ้นอยู่กับสัดส่วนของเซลล์เปิดต่อเซลล์ปิด เช่น ถ้าโฟมมีสัดส่วนของเซลล์ปิดที่สูงจะทำให้โฟมมีค่าความแข็งตึง (stiffness) และความแข็งแรง (strength) ที่สูง



รูปที่ 2.1 สัณฐานโครงสร้างของโฟม [2]

(ก) เซลล์เปิด (ข) เซลล์ปิด

2.2.2 ประเภทของโฟมจำแนกตามลักษณะทางกายภาพ

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

1) โฟมชนิดยืดหยุ่น (flexible foam)

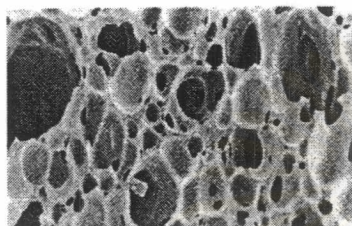
โฟมชนิดนี้พอลิเมอร์เมทริกซ์จะมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature : T_g) ที่ต่ำ มีลักษณะอ่อนนุ่ม ยืดหยุ่น และคืนตัวเมื่อถูกกดได้ง่าย เช่น โฟมยาง (elastomeric foam) โฟมพลาสติกไซดพอลิไวนิลคลอไรด์ (plasticized PVC foam) และโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น เป็นต้น

2) โฟมชนิดแข็ง (rigid foam)

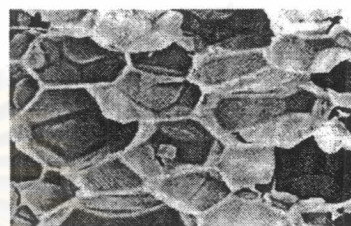
โฟมชนิดนี้พอลิเมอร์เมทริกซ์จะอยู่ในสถานะผลึก (crystalline state) หรือถ้าอยู่ในสถานะอสัณฐาน (amorphous state) จะมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ที่สูง มีลักษณะที่แข็ง ไม่คืนตัวเมื่อถูกกด หรือบีบ เช่น โฟมพอลิโอเลฟินส์ (polyolefin foam) โฟมพอลิสไตรีน (polystyrene foam) โฟมพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate foam)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

3) โฟมชนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid foam)

มีลักษณะอยู่ระหว่างโฟมชนิดแข็งและชนิดยืดหยุ่น กล่าวคือโฟมชนิดนี้จะมีอีลาสติคโมดูลัส (elastic modulus) ที่สูงกว่าโฟมชนิดยืดหยุ่น แต่มีพฤติกรรมทางความเค้น-ความเครียด (stress-strain behavior) คล้ายกับโฟมชนิดยืดหยุ่นมากกว่าโฟมชนิดแข็ง



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.2 ตัวอย่างสัณฐานวิทยาของโฟมบางชนิด [5]

(ก) ชนิดยืดหยุ่น (ข) ชนิดกึ่งแข็ง

2.2.3 ประเภทของโฟมจำแนกตามประเภทของพลาสติก

1) โฟมเทอร์โมเซต (thermoset foam)

เป็นโฟมพลาสติกที่สามารถนำกลับมาใช้หรือรีไซเคิล (recycle) ได้ยาก เพราะต้องอาศัยการรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อน โฟมชนิดนี้ที่รู้จักกันดี ได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทน โฟมอีพอกซี (epoxy foam) และ โฟมฟีนอลิก (phenolic foam) เป็นต้น

2) โฟมเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic foam)

โฟมประเภทนี้สามารถนำกลับมาใช้หรือรีไซเคิลได้ง่าย เช่น โฟมพอลิสไตรีน โฟมพอลิไวนิลคลอไรด์ และ โฟมพอลิเอทิลีน เป็นต้น

ตารางที่ 2.1 ประเภทของโฟมที่มีการใช้งานในปัจจุบัน [3]

Foam	Type	Cell	Density (kg/m ³)	Maximum service temperature (degree C)
<i>Thermoset :</i>				
1. Polyurethane	Rigid	Closed	24-640+	93-121
2. Polyurethane	Flexible	Open	14.5-320	66-93
3. Polyisocyanurate	Rigid	Closed	24-320+	149+
4. Phenolic	Rigid	Open or closed	5.1-352	149+
5. Urea Formaldehyde	Semi- Rigid	Partially closed	13-19	49
6. Epoxy-Blown	Rigid	Closed	32-320+	177
7. Epoxy-Syntactic	Rigid	Closed	224-640+	To 260
8. Silicone	Rigid	Closed	160-544	204-343
9. Silicone Sponge	Flexible	Open or closed	154-496	232-288
10. Polyimide Blown	Rigid	Open or closed	32-640	260
11 Polyimide-Syntactic	Rigid	Closed	224-640	316
<i>Thermoplastic :</i>				
1. Polystyrene	Rigid	Closed	16-160	79
2. Polyethylene	Semi- Rigid	Closed	21-800	82
3. Polyvinyl Chloride	Rigid	Closed	32-64	93
4. Polyvinyl Chloride	Flexible	Open or closed	64-960	62-107
5. Abs	Rigid	Closed	160-896	82
6. Polycarbonate	Rigid	Closed	800-1120	132
7. Polyester	Rigid	Closed	800-1120	149
8. Nylon	Rigid	Closed	640-960	149
9. Acetal	Rigid	Closed	800-1120	104
10. Polysulfone	Rigid	Closed	720-1040	171

2.3 กระบวนการการเกิดโฟม (foam formation) [2, 6]

โฟมพลาสติกสามารถเตรียมได้หลายวิธี โดยวิธีที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย คือกระบวนการเอกซ์แพนชัน (expansion process) ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ได้แก่

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดฟอง (bubble formation or initiation)

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนแรกของกระบวนการเกิดโฟม โดยทำให้เกิดฟองก๊าซขึ้นและขยายตัวต่อไปในสารละลายหรือพอลิเมอร์เหลว กระบวนการการเกิดฟองนี้จะเรียกว่า nucleation ซึ่งมีอยู่ 2 แบบด้วยกัน คือ

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

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดฟอง ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และความชื้น ความเรียบของผิวหน้าวัสดุ คุณลักษณะของผิวของอนุภาคตัวเติม ผลของความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวหรือขนาดของ nucleator ขนาดและปริมาณของฟองที่เกิดขึ้น อัตราการเกิดก๊าซ 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 คือพื้นที่ผิวสัมผัสรวมทั้งหมด (total interfacial area) โดยที่ค่าแรงตึงผิวต่ำจะทำให้เกิดฟองได้ง่าย

การทำให้พลาสติกเกิดโครงสร้างโฟมหรือฟองก๊าซ [6]

การทำให้พลาสติกเกิดโครงสร้างโฟมหรือฟองก๊าซมีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่

- 1) การสลายตัวทางความร้อนของสารฟูทางเคมี (thermal decomposition of a chemical blowing agent) จากการผสมสารฟูที่เป็นของแข็งกับพอลิเมอร์ (ปกติพอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะของเหลว) และให้ความร้อนทำให้สารฟูสลายตัวเกิดเป็นก๊าซขึ้น เช่น ก๊าซไนโตรเจน (N_2) ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นต้น
- 2) การเกิดฟองก๊าซเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี (blowing due to an 'in situ' chemical reaction) ก๊าซจะเกิดขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมี 2 ชนิด ซึ่งก๊าซจะปล่อยออกมาพร้อมกับการพอลิเมอไรเซชันและการเชื่อมขวาง เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยาเนต (isocyanate) กับน้ำ ได้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลิตภัณฑ์ ในกระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน เป็นต้น
- 3) การลดความดัน (low pressure release of a gas) เป็นการขยายตัวของก๊าซ (gas expansion) ในเนื้อพอลิเมอร์โดยการลดความดันในระบบพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การอัดรีด (extrusion) เอกซ์แพนเดดพอลิสไตรีน (expanded polystyrene : EPS)
- 4) การกลายเป็นไอของของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำในเนื้อพลาสติก (blowing by vapor from a volatile liquid) ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาคายความร้อนหรือการให้ความร้อนกับสารฟูที่เป็นของเหลว ตัวอย่างของสารฟูที่เป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ ได้แก่ ฟลูออโรคาร์บอน (fluorocarbon) เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) เป็นต้น
- 5) การใช้ฟิลเลอร์ชั่วคราว (use of a temporary filler) วิธีนี้ไม่มีการผลิตก๊าซขึ้นแต่จะใช้อนุภาคของแข็งผสมกับพอลิเมอร์ แล้วขึ้นรูปเป็นพลาสติกแข็ง จากนั้นชะ (leach) ฟิลเลอร์ออกด้วยตัวทำละลาย (solvent) ที่เหมาะสม ทำให้ได้ชิ้นงานที่มีเซลล์เปิดเกิดขึ้น วิธีนี้มักใช้ในการเตรียมโฟมพอลิเตตระฟลูออโรเอทิลีน (polytetrafluoroethylene foam : PTFE foam) เนื่องจาก PTFE เป็นพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดการขยายตัวได้ยาก
- 6) การเก็บกักก๊าซเชิงกล (mechanical entrapment of gas) คือการทำให้เกิดฟองก๊าซโดยการกวนเชิงกลในระบบพอลิเมอร์เหลว หรือสารละลายพอลิเมอร์ หรือสารแขวนลอยพอลิเมอร์ แล้วทำให้แข็งตัวโดยสารเร่งปฏิกิริยาและ/หรือความร้อน ทำให้เกิดการกักฟองก๊าซไว้ในเนื้อพลาสติก 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)

การเพิ่มขนาดของฟองเกิดจากการแพร่ของก๊าซจากเฟสของเหลวหรือสารละลายพอลิเมอร์เข้าไปสู่ฟองก๊าซ ฟองที่เกิดขึ้นในขั้นแรกจะมีลักษณะเป็นทรงกลม (sphere) ซึ่งจะขยายตัวต่อไปภายใต้ภาวะที่กำหนด และสามารถควบคุมได้โดยอาศัยความแตกต่างของค่าความดันระหว่างภายในและภายนอกฟองก๊าซหรือเซลล์ (ΔP) แรงตึงผิวที่สัมผัส (γ) และรัศมีของฟอง (r) ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวแสดงดังสมการที่ 2.2

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

ค่าความแตกต่างของความดันจะมีค่ามากในฟองที่มีขนาดเล็ก (ที่ค่าแรงตึงผิวค่าหนึ่ง) ฟองที่เล็กกว่ามีแนวโน้มที่จะทำให้ค่าความแตกต่างของความดันเท่ากันได้โดยการขยายตัวหรือเพิ่มขนาดขึ้น (growing) การแตกของผนังเซลล์ (breaking the wall separating cells) หรือการแพร่ของสารฟุ้งจากฟองที่มีขนาดเล็กไปยังฟองที่มีขนาดใหญ่ สามารถแสดงความสัมพันธ์ดังกล่าวได้ดังสมการที่ 2.3

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

เมื่อ $\Delta P_{1,2}$ คือค่าความแตกต่างของความดันระหว่างฟอง 2 ฟอง ซึ่งมีขนาดรัศมีของฟองเท่ากับ r_1 และ r_2 ตามลำดับ

ในขณะที่เกิดการขยายตัวของฟองในโพลีพลาสติก สมบัติต่าง ๆ ของวัสดุจะเปลี่ยนไปอย่างมาก โดยอัตราการขยายตัวของฟองจะขึ้นกับสมบัติวิสโคอีลาสติก (viscoelastic) ของพอลิเมอร์เฟส ความดันที่เกิดเนื่องจากสารฟุ้ง ความดันภายนอกที่เกิดบนโพลีพลาสติก ขนาดของเซลล์ อัตราการซึมผ่านของสารฟุ้งในเฟสพอลิเมอร์ และการเปลี่ยนแปลงความหนืดของของไหลซึ่งมีอิทธิพลต่ออัตราการขยายตัวของเซลล์ และการไหลของพอลิเมอร์จากผนังเซลล์สู่บริเวณเชื่อมต่อกันของเซลล์ซึ่งนำไปสู่การยุบตัว (collapse) ของโพลีพลาสติก

ขั้นตอนที่ 3 ความเสถียรหรือการคงรูปของฟอง (bubble stability)

ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนสุดท้ายและสำคัญที่สุดในกระบวนการเกิดโฟม ซึ่งฟองที่เกิดขึ้นในเฟสพอลิเมอร์เหลวอาจจะไม่เสถียรและยุบตัวภายใต้แรงโน้มถ่วง ความเสถียรของโครงสร้างโฟมขึ้นกับปัจจัยหลายอย่าง ซึ่งปัจจัยหนึ่ง คือการถ่ายเท (drainage) ของของเหลวจากผนังเซลล์ไปยังรอยต่อระหว่างเซลล์ (cell junction) โดยขณะที่ฟองกำลังขยายตัวจะเกิดการสัมผัสกันของเซลล์ทำให้เกิดผนังเซลล์และสัน (ribs) ของเซลล์ขึ้น เมื่อการขยายตัวเกิดต่อไปอีก ของเหลวจะเกิดการถ่ายเทไปยังรอยต่อระหว่างเซลล์มากขึ้น ถ้าการถ่ายเทของเหลวในลักษณะนี้ยังคงเกิดต่อไป จะทำให้เกิดรอยแตกขึ้นที่ผนังเซลล์ และถ้าทำให้ระบบโฟมขณะนี้เสถียรจะทำให้ได้โฟมพลาสติกแบบเซลล์เปิด

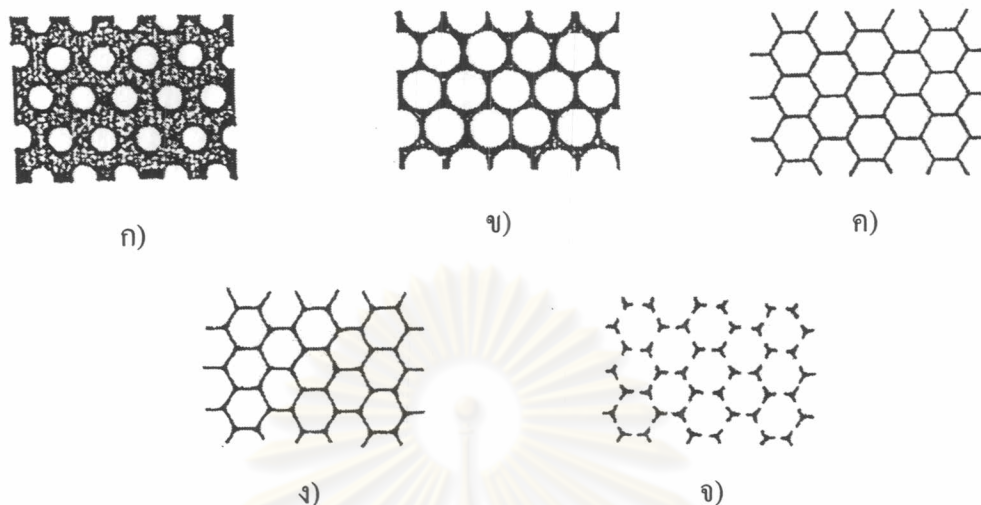
การป้องกันการเกิดรอยแตกของผนังเซลล์ ทำได้โดยทำให้ระบบโฟมเกิดการเสถียรก่อนที่จะเกิดรอยแตกขึ้นที่ผนังเซลล์ สำหรับในระบบโฟมพอลิเมอร์สามารถทำได้โดยการเพิ่มความหนืดของเฟสพอลิเมอร์ซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดต่อความเสถียรของโฟม การเพิ่มความหนืดจะเป็นการลดผลของการถ่ายเทของของเหลวไปรอยต่อระหว่างเซลล์ (drainage effect) ซึ่งการทำให้ความหนืดของเฟสพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลระหว่างการพอลิเมอไรเซชันหรือการเชื่อมขวาง (crosslinking) หรือการลดอุณหภูมิ

นอกจากนี้มีปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อความเสถียรของโฟม ได้แก่

- 1) การขยายตัวของฟองที่มากเกินไป (excessive expansion) ทำให้เกิดสัณฐานโครงสร้างแบบเซลล์เปิดที่มากเกินไปความต้องการ 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) ของฟองก๊าซ และการขยายตัวของก๊าซในระบบพอลิเมอร์เหลวสามารถแสดงขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แผนภาพขั้นตอนต่างๆ ในกระบวนการเกิดโฟม [4]

- ก) การเกิดฟองในระบบพอลิเมอร์เหลว โดยฟองจะมีรูปร่างทรงกลม
- ข) การเติบโตของฟองก๊าซ
- ค) ฟองก๊าซขยายตัวและสัมผัสกันระหว่างฟองทำให้รูปร่างของฟองเปลี่ยนเป็นทรง pentagonal dodecahedron
- ง) โฟมพลาสติกจะมีลักษณะเป็นแบบเซลล์ปิดซึ่งอาจจะเกิดการแตก (rupture) ของผนังเซลล์ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ เช่น ความหนืด พลังงานอิสระ เป็นต้น
- จ) ผลจากการขาดของผนังเซลล์ของฟองทำให้สัณฐานโครงสร้างโฟมเป็นแบบเซลล์เปิด

2.4 โครงสร้างเซลล์ (cellular structure) [2, 6]

ในการศึกษาโครงสร้างเซลล์ของโฟมพอลิเมอร์ สามารถศึกษาได้ 2 วิธี คือ

ก) การศึกษาจากรูปภาพ (graphic approach) วิธีนี้เป็นการพิจารณาหาเหตุผลเพื่ออธิบายสมบัติมหภาค (macroscopic properties) ของโฟมพอลิเมอร์จากตัวแปรต่างๆ ทางด้านรูปร่างและโครงสร้างของเซลล์ เช่น geometry and stereometry ของเซลล์ ที่มีขนาด รูปร่าง และลักษณะเซลล์ต่างๆ กัน

ข) การศึกษาทางเคมีกายภาพ (physicochemical) วิธีนี้เป็นการอธิบายและทำนายรูปร่างลักษณะของพอลิเมอร์โฟมจากองค์ประกอบทางเคมีของพอลิเมอร์และกลไกในการเกิดโฟม

โดยทั่วไปในระบบเซลล์ลาร์หรือโพลีเมอร์แบบจำลอง (model) รูปร่างและโครงสร้างของเซลล์ได้มาจากการจำลองจากระบบจริง (real system) ของโพลีเมอร์ซึ่งเป็นรูปแบบอย่างง่าย และสามารถจำแนกได้หลายแบบ โดยข้อมูลเหล่านี้ได้มาจากการใช้จินตนาการและวิธีวิเคราะห์ทางสถิติ ซึ่งในการจำแนกประเภทของโพลีเมอร์จะต้องพิจารณาถึงชนิด ขนาด และรูปร่างของเซลล์ ลักษณะการจัดตัว (packing) ของเซลล์ ขนาดและรูปร่าง (configuration) ของช่องว่างระหว่างเซลล์ (intercellular cell) ซึ่งก็คือเนื้อโพลีเมอร์ที่ก่อตัวเป็นผนังเซลล์และ ribs ของเซลล์ซึ่งมีผลกับสมบัติต่าง ๆ ของโพลีเมอร์

แบบจำลองรูปร่างและโครงสร้างของโพลีเมอร์สามารถจำแนกโดยอาศัยลักษณะการจัดเรียงตัวที่แตกต่างกันของลูกบอล หรือทรงกลม (spheres) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากัน โดยบอลหรือทรงกลมแต่ละอันจะแทนเซลล์จริงที่เกิดในโพลีเมอร์ อย่างไรก็ตามรูปแบบโครงสร้างแบบนี้ไม่สามารถนำมาอธิบายถึงสมบัติต่าง ๆ ของระบบจริงได้ โครงสร้างของโพลีเมอร์สามารถสรุปได้ 2 รูปแบบ คือ

- ก) โครงสร้างของโพลีเมอร์ที่ระบบประกอบด้วยเซลล์ที่มีลักษณะทรงกลมทั้งหมด
- ข) โครงสร้างของโพลีเมอร์ที่ขณะเริ่มต้นในระบบประกอบด้วยเซลล์ทรงกลมที่จะเปลี่ยนรูปร่างเป็นรูปหลายเหลี่ยม (polygons) ที่มีขนาด และรูปร่างต่าง ๆ กัน

สำหรับการวิเคราะห์รูปร่างของเซลล์ในระบบโพลีเมอร์ จะอาศัยรูปแบบทางเรขาคณิตในการอธิบายโดยใช้การวัดขนาดเซลล์และการวิเคราะห์เชิงสถิติด้วยวิธีเหมาะสมเข้าช่วย หรือใช้การประเมินรูปร่าง (shape) เซลล์ส่วนใหญ่ด้วยการคาดคะเนทางสายตา สำหรับวิธีวิเคราะห์วิธีแรก รูปร่างของเซลล์จะสรุปได้ในเชิงปริมาณ (รูปร่างส่วนใหญ่) ในขณะที่วิธีที่สองนั้นจะได้ข้อมูลเชิงคุณภาพ เช่น รูปร่างเซลล์แบบทรงกลม วงรี (ellipse) หรือรูปหลายเหลี่ยม เป็นต้น ในระบบโพลีเมอร์โครงสร้างเซลล์จะประกอบด้วยเซลล์หลายรูปร่างและขนาด ซึ่งมีความซับซ้อนเกินกว่าจะสามารถคำนวณค่าการกระจายตัวของรูปร่าง (cell size distribution) ออกมาได้ ในขณะที่การคำนวณขนาดเซลล์มีได้หลายวิธี ดังนั้นการประเมินความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติการนำไปใช้งานของโพลีเมอร์จากรูปร่างเซลล์ (หรือขนาด) จะใช้รูปร่างเซลล์เฉลี่ยจากข้อมูลทางสถิติ หรือจากรูปร่างทางอุดมคติอย่างง่ายซึ่งจำลองมาจากโครงสร้างเซลล์ในระบบจริง (ข้อมูลได้มาจากการวิเคราะห์เชิงคณิตศาสตร์สัญฐานวิทยาของโพลีเมอร์นั้น) ตัวอย่าง เช่น mono-dispersed spheres, spheroids, cubes, hexagons, rhombic dodecahedrons, oblong pentagonal dodecahedrons, complex polyhedrons, capillaries เป็นต้น


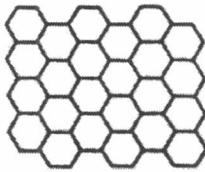
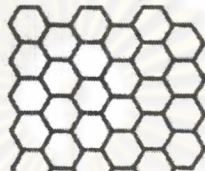
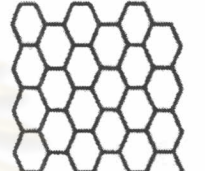
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของโฟมพลาสติก (structure properties relationship)

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

โดยทั่วไปโฟมพลาสติกมีมาตรฐาน โครงสร้าง 2 แบบ คือแบบเซลล์เปิดและแบบเซลล์ปิดขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีของเฟสพอลิเมอร์และภาวะการเกิดโฟม ความแตกต่างทางโครงสร้างทางกายภาพนี้ทำให้พอลิเมอร์โฟมมีสมบัติแตกต่างกันไป โดยสมบัติจะแปรผันไปตามสัดส่วนของเซลล์แบบเปิด เมื่อเปรียบเทียบโฟมแบบเซลล์เปิดกับโฟมแบบเซลล์ปิด พบว่าโฟมแบบเซลล์เปิดมีสมบัติการดูดซับน้ำและความชื้น การซึมผ่าน (permeability) ของก๊าซและไอน้ำ และความสามารถในการดูดซับเสียงได้ดีกว่า แต่จะมีสมบัติความเป็นฉนวนความร้อนและไฟฟ้าที่ด้อยกว่าโฟมแบบเซลล์ปิด โดยทั่วไปโฟมพอลิเมอร์ที่มีมาตรฐาน โครงสร้างแบบเซลล์เปิด ได้แก่ โฟมฟีนอลิก (phenolic foam) โฟมคาร์บาไมด์ (carbamide foam) และโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น เป็นต้น สำหรับโฟมพอลิเมอร์ที่มีมาตรฐาน โครงสร้างแบบเซลล์ปิด ได้แก่ โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โฟมอีพอกซี โฟมซิลิโคน โฟมพีวีซี และโฟมพอลิสไตรีน เป็นต้น

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นและสัดส่วนของเซลล์แบบเปิดและเซลล์แบบปิดเป็นดังนี้คือ เมื่อสัดส่วนของเซลล์แบบเปิดเพิ่มขึ้นความหนาแน่นของโฟมพลาสติกจะลดลง เนื่องจากโครงสร้างเซลล์แบบเปิดจะเกิดได้ก็ต่อเมื่อค่าเฉลี่ยของขนาดเซลล์เพิ่มขึ้นจนกระทั่งทำให้เกิดรอยแตกที่ผนังเซลล์ในขั้นสุดท้ายของกระบวนการเกิดโฟม นอกจากนี้โครงสร้างเซลล์แบบเปิดสามารถทำให้เกิดได้โดยการเปลี่ยนโครงสร้างเซลล์แบบปิดด้วยกระบวนการบางอย่าง เช่น กระบวนการไฮโดรลิซิส (hydrolysis) กระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) การเพิ่มหรือลดความดันในระบบโฟม การใช้ความร้อนหรือวิธีปฏิบัติเชิงกล (mechanical treatment) เป็นต้น

สมบัติที่ขึ้นกับทิศทาง (anisotropy) ของรูปร่างเซลล์จะสัมพันธ์กับทิศทางการยืดหรือการขยายตัวของเซลล์ฟองก๊าซในเฟสพอลิเมอร์ โดยเซลล์จะขยายตัวในทิศทางที่มีความเค้นเชิงกลต่ำ ความเค้นเหล่านี้เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการเกิดโฟม ซึ่งจะกระจายตัวอย่างไม่เป็นระเบียบตลอดทั่วทั้งปริมาตรของพอลิเมอร์ โดยทิศทางการขยายตัวของเซลล์สามารถขยายได้หลายทิศทาง และทำมุมต่าง ๆ กันกับแนวระนาบ ตัวอย่างเช่น การขยายตัวของ dodecahedral cell ดังแสดงในรูปที่ 2.4

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

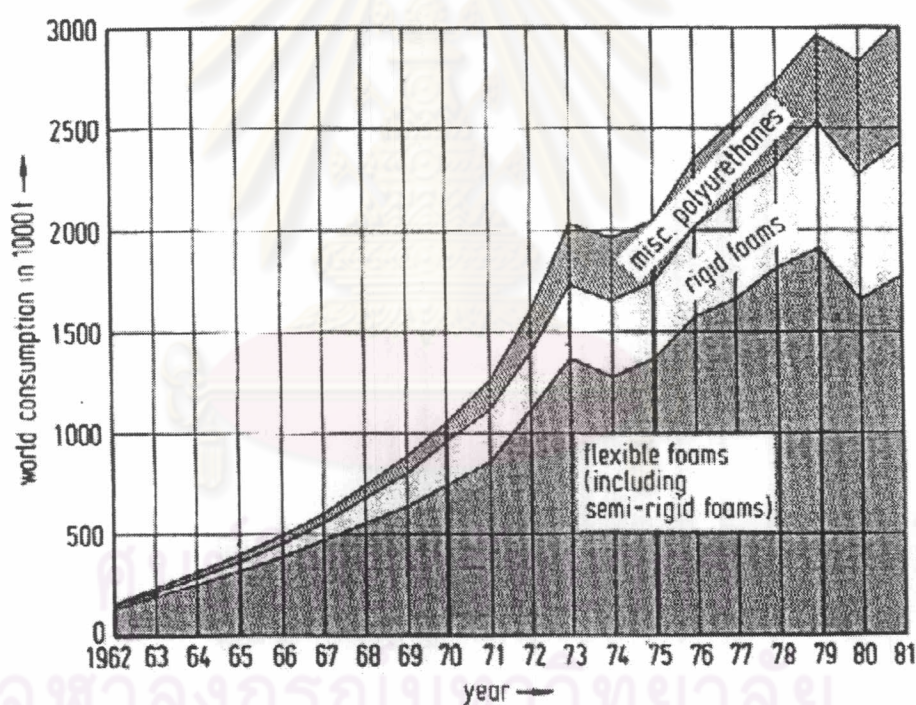
รูปที่ 2.4 การขยายตัวของ dodecahedral cell ในทิศทางตั้งฉาก และขนานกับทิศทางการเกิดโฟม [4]

สมบัติที่ขึ้นกับทิศทางของรูปร่างเซลล์ของโฟมพลาสติกจะมีผลต่อความแข็งแรง ความเป็นฉนวน สมบัติความร้อนเชิงกายภาพ (thermophysical) และสมบัติอื่น ๆ ซึ่งสมบัติที่ขึ้นกับทิศทางนี้จะมีอิทธิพลต่อความแข็งแรงของโฟมพลาสติกมากกว่าปัจจัยอื่น ๆ ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของพอลิเมอร์ ความหนาแน่นของโฟมพลาสติก หรือปริมาณเซลล์แบบเปิดในโฟมพลาสติก

ภายใต้ภาวะเงื่อนไขการเกิดโฟมที่คล้ายคลึงกัน (องค์ประกอบทางเคมี ความหนาแน่น การจัดตัวของเซลล์ เป็นต้น) ขนาดของเซลล์จะมีอิทธิพลต่อสมบัติของโฟมพลาสติกได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น ค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อนของโฟมจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเซลล์มีขนาดใหญ่ เพราะเมื่อเซลล์มีขนาดเพิ่มขึ้นจะทำให้การถ่ายเทความร้อนด้วยการแผ่รังสีความร้อน และการพาความร้อนเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ขนาดเซลล์ที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่ามอดูลัสของยัง (Young's modulus) เพิ่มขึ้นทั้งในโฟมแบบยืดหยุ่น และโฟมแบบแข็ง

2.6 โฟมพอลิยูรีเทน

โฟมพอลิยูรีเทน (polyurethane foam) เป็นโฟมที่สามารถประยุกต์ในงานต่าง ๆ ได้หลากหลาย และมีปริมาณการใช้ที่เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง (ดังแสดงในรูปที่ 2.5) เนื่องจากโฟมประเภทนี้ผลิตได้หลายชนิดคือ ชนิดยืดหยุ่น (flexible) ชนิดแข็ง (rigid) และชนิดกึ่งแข็ง (semi-rigid) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับภาวะของการเตรียม องค์ประกอบ รวมทั้งอัตราส่วนขององค์ประกอบที่ใช้ สำหรับการใช้งานของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นนั้น ได้แก่ อุตสาหกรรมเฟอร์นิเจอร์ เบาะรถยนต์ (cushioning) วัสดุกันกระแทก บรรจุภัณฑ์ (packaging) และอุตสาหกรรมสิ่งทอ ในขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจะนิยมใช้ในงานก่อสร้าง ฉนวนความร้อน (insulator) งานโครงสร้าง ใช้ทำเฟอร์นิเจอร์แทนไม้ กระดานโต้คลื่น (surfboard) และส่วนประกอบของเรือ เป็นต้น [5, 7]



รูปที่ 2.5 ปริมาณการบริโภคพอลิยูรีเทนในโลกตั้งแต่ปี 1962 ถึง 1981 [7]

2.6.1 วิวัฒนาการของพอลิยูรีเทน

บางส่วนของการพัฒนาพอลิยูรีเทนทั้งในส่วนของพลาสติกพอลิยูรีเทน อีลาสโตเมอร์ โฟม และอื่น ๆ แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 วิวัฒนาการและการพัฒนาพอลิยูรีเทนที่สำคัญ [5]

1937-40	Otto Bayer and co-workers made polymers by polyaddition processes from various diisocyanates with glycols and/or diamines.	1960	ICI introduces the first polymeric MDI-based semi-rigid energy absorbing foam for vehicles.
1940-5	Development of millable polyurethane elastomers and adhesives in Germany (I.G. Farben), U.K. (ICI) and the U.S.A. (du Pont). Polyurethane coatings for barrage balloons (ICI), synthetic polyurethane bristles (I.G. Farben).	1960-5	Rigid foam blowing by chlorofluoromethanes.
1945-7	Manufacture of millable polyurethane elastomers, coatings and adhesives.	1962	First production line moulded 'deep seat' flexible polyurethane car cushions at Austin-Morris (U.K.).
1950	Cast elastomers from polyester diols, diisocyanate prepolymers and chain extenders.	1963	ICI demonstrates production line manufacture of refrigerators using MDI-based polyurethane foam.
1953	First flexible polyurethane foam manufacture with a Bayer system using a high pressure machine, a polyester polyol and TDI.	1963	First cold-store built entirely from metal-faced polyurethane rigid foam laminate made continuously (Australia).
1956	First manufacture of polyether-based flexible polyurethane foam in the U.S.A. using a two stage or 'pre-polymer' process.	1964	ICI inverse- and floating-platen systems for the continuous manufacture of rigid polyurethane foam-cored building boards in production.
1957	ICI introduces the first commercially available polymeric MDI composition for rigid polyurethane foam manufacture.	1965	First commercial production of self-skinning flexible foam (Soc. Quillery, France).
1959	ICI introduces the first rigid foam system based on polymeric MDI and a polyether polyol.	1968	ICI introduces isocyanurate rigid foams.
1959	'One-shot' system for flexible polyether-based foam introduced in the U.S.A.	1968	General Motors make the first polyurethane microcellular bumper for the Pontiac G.T.O.
		1973	MDI-based 'soft-face' bumpers made by RIM system for Chevrolet taxis.
		1979	ICI introduces wholly-MDI-based systems for flexible foam moulding.
		1983	ICI introduces system to make dual-hardness, moulded seating from MDI-based, flexible foam.

2.6.2 องค์ประกอบสำคัญหรือวัตถุดิบที่ใช้ในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน

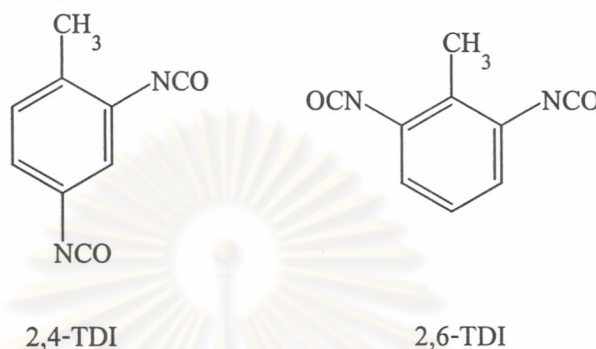
สามารถสรุปได้ดังนี้ คือ

1. ไอโซไซยานต (isocyanate)

ไอโซไซยานตตัวที่นิยมใช้คือ โทลูอินไดไอโซไซยานต (toluene diisocyanate : TDI) และ 4,4'-ไดฟีนิลมีเทน ไดไอโซไซยานต (4,4'-diphenylmethane diisocyanate : MDI) ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1.1) โทลูอินไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate : TDI)

โทลูอินไดไอโซไซยาเนตมีสถานะเป็นของเหลว ระเหยง่าย และมีความเป็นพิษ (toxic) ต่อระบบทางเดินหายใจ ตัวที่นิยมใช้หรือมีจำหน่ายในปัจจุบันจะเป็นของผสมระหว่าง 2 ไอโซเมอร์ คือ 2,4-TDI และ 2,6-TDI ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังในรูปที่ 2.6



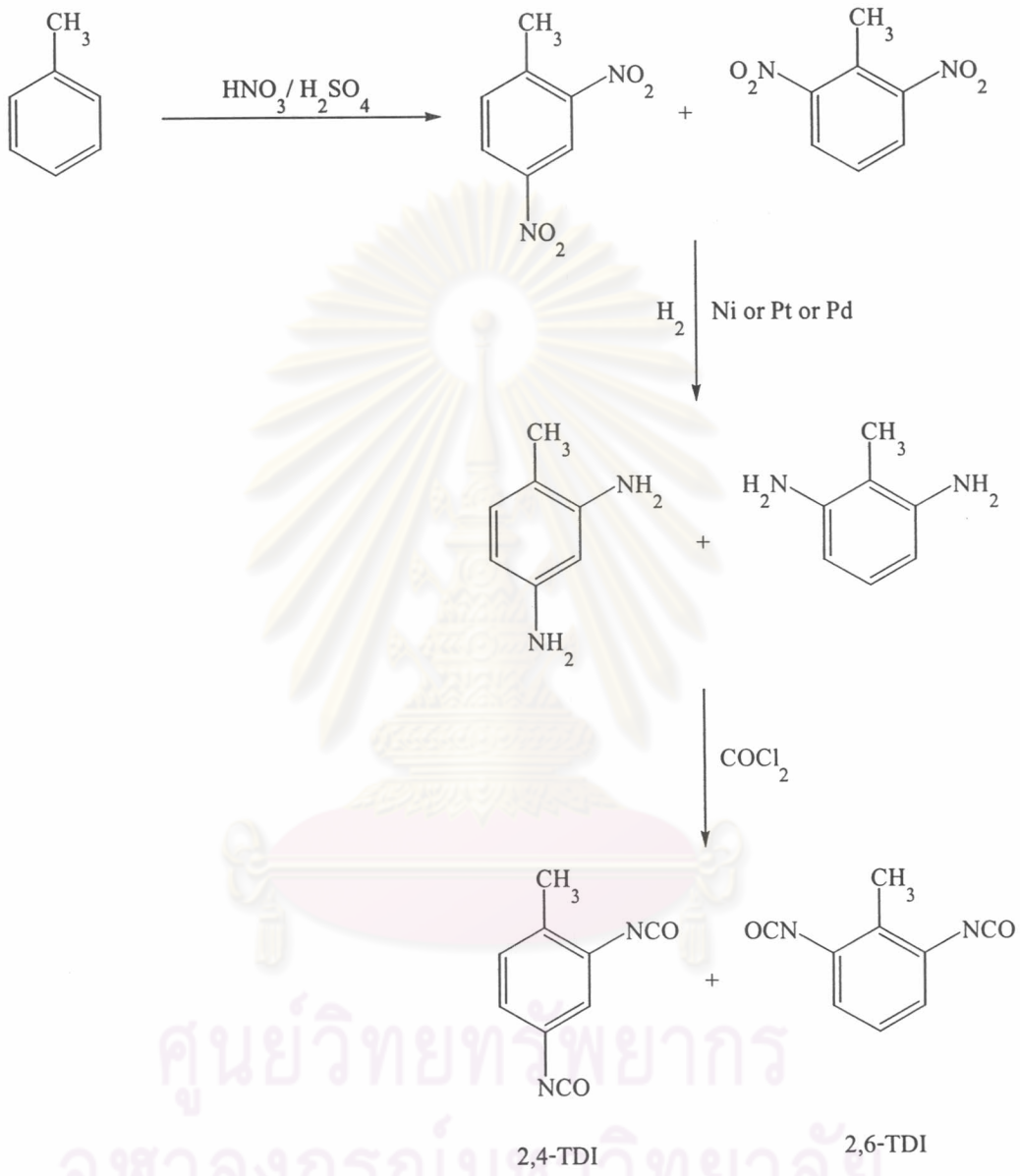
รูปที่ 2.6 โครงสร้างของ 2,4-TDI และ 2,6-TDI [5]

TDI-ไอโซเมอร์ ที่ใช้ส่วนมากจะเป็นของผสมระหว่าง 2,4-TDI กับ 2,6-TDI ในอัตราส่วน 80 : 20 (เรียกว่า TDI-80) และเป็นส่วนน้อยที่เป็นของผสมระหว่าง 2,4-TDI กับ 2,6-TDI ในอัตราส่วน 65 : 35 (เรียกว่า TDI-65) แต่ก็มีอยู่บ้างที่จำหน่ายในรูปของ TDI-บริสุทธิ์ (เรียกว่า TDI-100) โดยปกติการใช้ TDI ควรกระทำในภาวะเฉื่อย หรือบรรยากาศไนโตรเจน เพื่อป้องกันการสัมผัสกับอากาศเพราะถ้า TDI สัมผัสกับอากาศจะตกตะกอนและจับตัวเป็นผลึก อุณหภูมิที่ไว้เก็บควรอยู่ที่ประมาณ 21-30 องศาเซลเซียส

กระบวนการผลิตโทลูอินไดไอโซไซยาเนต [8]

TDI ใช้สำหรับการผลิตพอลิยูรีเทนโดยเฉพาะโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น และมีการใช้งานในโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งบางประเภท พอลิยูรีเทนได้พัฒนาขึ้นในประเทศเยอรมันนีในระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 แต่ในช่วงนั้นปริมาณการผลิตของ TDI มีปริมาณไม่มากนัก การพัฒนาครั้งสำคัญของพวกพอลิยูรีเทนได้เกิดขึ้นในช่วงทศวรรษ 1950s และทำให้การผลิต TDI ในสเกลขนาดใหญ่ได้เริ่มขึ้นตั้งแต่นั้นมา สหรัฐอเมริกามีปริมาณการผลิต TDI ปีละประมาณ 310,000 ตัน

การผลิต TDI ในสเกลขนาดใหญ่เป็นกระบวนการที่ยุ่งยากและซับซ้อน ดังนั้นจึงมีผลทำให้มีจำนวนบริษัทที่ทำการผลิต TDI ในจำนวนจำกัด กระบวนการผลิตเป็นดังรูปที่ 2.7



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.7 กระบวนการผลิต TDI [8]

จากกระบวนการผลิต TDI จะเห็นได้ว่าในขั้นตอนแรกจะเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างโทลูอิน และไนเตรดิงมิกซ์เจอร์ที่เรียกว่า ปฏิกิริยาหรือกระบวนการไนเตรชัน ซึ่งโดยปกติกระบวนการไนเตรชัน จะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน โดยในขั้นตอนแรกจะทำให้เกิดโมโนไนเตรชัน (mononitration) ขึ้นก่อน โดยให้โทลูอินทำปฏิกิริยากับไนเตรดิงมิกซ์เจอร์ (nitrating mixture) ซึ่งประกอบด้วย 19 %

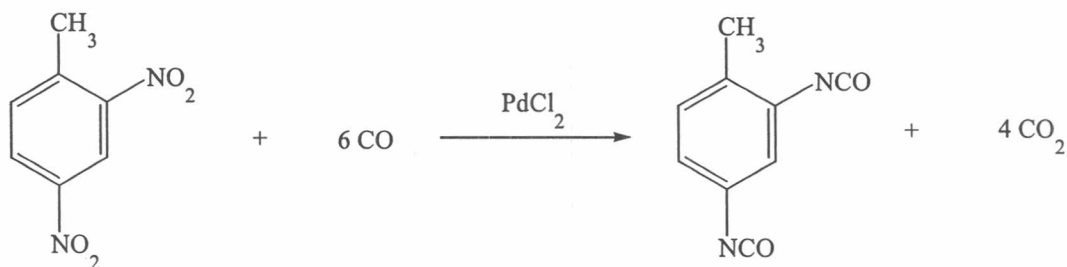
ของ HNO_3 , 60 % ของ H_2SO_4 และ 21 % ของ H_2O ที่อุณหภูมิ 30-45 องศาเซลเซียส ต่อจากนั้นก็ให้ โมโนไนโตรโทลูอินทำปฏิกิริยากับไนเตรดิงมิทซ์เจอร์ต่อที่ภาวะที่รุนแรงขึ้น คือใช้ในเตรดิง-มิทซ์เจอร์ซึ่งประกอบด้วยประมาณ 35 % ของ HNO_3 และ 65 % ของ H_2SO_4 ที่อุณหภูมิ 65-80 องศาเซลเซียสจนเกิดเป็นไดไนโตรโทลูอิน

ภายหลังจากกระบวนการไนเตรชันไดไนโตรโทลูอินจะเข้าสู่ปฏิกิริยาหรือกระบวนการที่เรียกว่า กระบวนการไฮโดรจิเนชัน ซึ่งในขั้นนี้ไดไนโตรโทลูอินจะทำปฏิกิริยากับกาซไฮโดรเจนที่ ความดันต่ำเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดในวัฏภาคของเหลวโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาจำพวกนิกเกิล (Ni) แพลทินัม (Pt) หรือแพลเลเดียม (Pd) เกิดเป็นโทลูอินไดเอมีน ตัวอย่างเช่น กระบวนการไฮโดรจิเนชันของไดไนโตรโทลูอินชนิดหนึ่งที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ความดัน 50 บรรยากาศในสารละลายของเมทานอล และใช้เรนีนิกเกิล (Raney nickel) ในสภาพ สารแขวนลอยเป็นสารเร่งปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาในขั้นตอนสุดท้ายจะเป็นปฏิกิริยาระหว่างโทลูอินไดเอมีนกับฟอสจีน (คาร์บอนิลคลอไรด์) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคของเหลวในสารละลายที่เจือจางของตัวทำละลายชนิดเฉื่อย เช่น คลอโรเบนซีน หรือ ออร์โท-ไดคลอโรเบนซีน ซึ่งโดยทั่วไปปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นแบบกวน (stirred flow reactors) ต่อกันแบบอนุกรม และทำให้อุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มจาก ประมาณ 20 เป็น 190 องศาเซลเซียส TDI ที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่นภายใต้ สุญญากาศ กระบวนการนี้ให้ผลผลิตอยู่ในช่วง 75-88 % โดยคิดจากโทลูอิน

ปัญหาสำคัญของกระบวนการเตรียม TDI ก็คือ กระบวนการมี 3 ขั้นตอน และแต่ละขั้นตอนมีสารที่เกี่ยวข้องด้วยซึ่งจัดเป็นสารอันตราย เช่น ไนโตรโทลูอินเป็นสารพิษ และสามารถระเบิดได้ กาซไฮโดรเจนสามารถติดไฟได้ดี โทลูอินไดเอมีน ฟอสจีน และ TDI ทุกตัวเป็นสารพิษ กระบวนการนี้ให้ 4 โมลของไฮโดรเจนคลอไรด์ต่อทุก ๆ โมลของ TDI ที่ผลิตได้ ฉะนั้นกระบวนการนี้จะมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์มากน้อยเพียงไรก็ขึ้นกับราคาของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงดังกล่าวด้วย

จากความซับซ้อนในกระบวนการผลิตดังกล่าวจึงได้มีผู้ที่พยายามหาวิธีที่ดีกว่าสำหรับใช้เตรียม TDI จากไดไนโตรโทลูอินโดยตรง เช่น ปฏิกิริยาคาร์บอนิเลชัน (carbonylation reaction) ของไดไนโตรโทลูอินในวัฏภาคของเหลวในแบบกึ่งแข็งกึ่งเหลวในตัวทำละลายออร์โท-ไดคลอโรเบนซีนดังแสดงในรูปต่อไป



ภาวะของปฏิกิริยาคือ :

อุณหภูมิ	250 องศาเซลเซียส
ความดัน	200 บรรยากาศ
ตัวเร่ง	PdCl ₂
การเปลี่ยน	63 %
ผลผลิต	- TDI 22 % - โมโนไอโซไซยานเนต 56 % (นำกลับไปทำปฏิกิริยาอีก)

นอกจาก TDI-บริสุทธิ์ และ TDI-ไอโซเมอร์ที่กล่าวแล้วข้างต้น ยังมี TDI ที่มีการปรับปรุงให้มีสมบัติดีขึ้น เช่น ลดการระเหยของไอซึ่งเป็นพิษต่อระบบทางเดินหายใจ ลดความว่องไวต่อปฏิกิริยา หรือเพิ่มค่าฟังก์ชันนอลิตีในโมเลกุล ซึ่ง TDI ปรับปรุงที่กล่าวถึง คือ

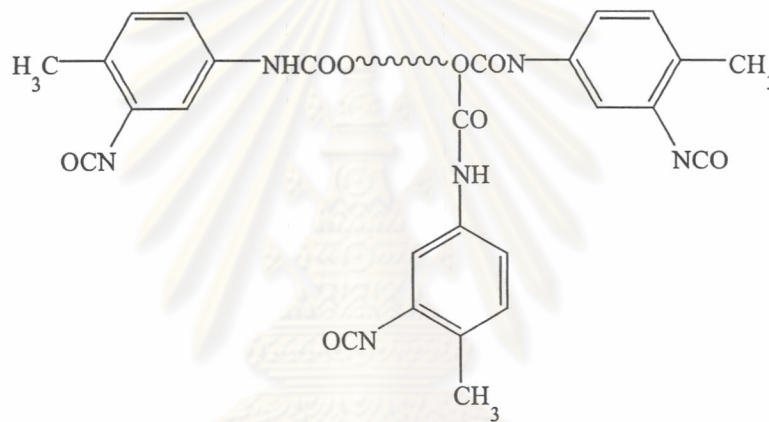
- ครูดโทลูอินไดไอโซไซยานเนต [crude (undistilled) TDI] [9]

เป็นของผสมระหว่าง 2,4-TDI 2,6-TDI และพอลิเมอร์หรือสารปนเปื้อนอื่น ๆ เช่น ไบยูเรต (biuret) ไอโซไซยานูเรต (isocyanurate) และอนุพันธ์ของฟอสจีนูเรีย (phosgenated urea derivatives) ซึ่งสารปนเปื้อนเหล่านี้ทำให้ค่าฟังก์ชันนอลิตีเพิ่มขึ้นนั่นคือ crude-TDI มีค่าฟังก์ชันนอลิตีประมาณ 2.2

- โทลูอินไดไอโซไซยานเนตพรีพอลิเมอร์ (TDI prepolymer) [9]

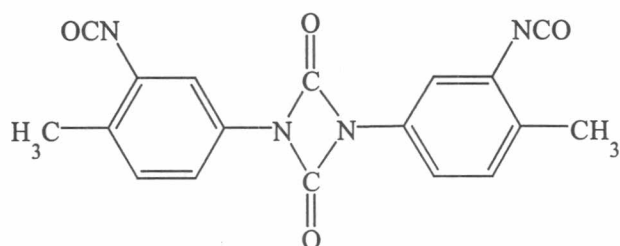
มีด้วยกัน 2 ชนิด คือชนิดที่ประกอบไปด้วยหมู่ยูรีเทน (urethane group) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาของโอลิโกออกซีพโรพิลีนไดออล (oligooxypropylene diols) และไตรออล (triols) หรือของผสมอื่นกับ TDI ที่มากเกินไป (excess TDI) (ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 70-90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง) โดยโทลูอินไดไอโซไซยานเนตพรีพอลิเมอร์ที่ได้จะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1,000 หรือมากกว่า การป้องกันการเกิดกิ่งสาขา (branching) ในสายโซ่ทำได้โดยการลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้ต่ำกว่า 70 องศาเซลเซียส และเติมสารประกอบ based-neutralizing เช่น กรดไฮโดรคลอริก (HCl) หรือเอซิลคลอไรด์ (acyl chloride) ลงไปประมาณ 0.1 %

ส่วนโทลูอินไดไอโซไซยานาตพรีพอลิเมอร์อีกชนิดประกอบด้วยหมู่อัลโลฟาเนต (allophanate group) คือถ้านำโทลูอินไดไอโซไซยานาตพรีพอลิเมอร์ที่มีไอโซไซยานาตอิสระที่มากเกินไป มาเติม alkylating agent เช่น ไดเมทิลซัลเฟต (dimethyl sulphate) ประมาณ 0.01-0.1 % ลงไป แล้วให้ความร้อน หมู่อัลโลฟาเนตก็จะเกิดขึ้นโดยไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียง หรือถ้าใส่เกลือของแมงกานีส (Mn) โคบอลต์ (Co) หรือ สังกะสี (Zn) เช่น acetylacetonate ลงไป แล้วให้เกิดปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง ก็จะได้โทลูอินไดไอโซไซยานาตพรีพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยหมู่ไอโซไซยานาต 3-4 หมู่ต่อโมเลกุล โดยปกติผลิตภัณฑ์ที่ได้จะประกอบด้วย trifunctional prepolymer ประมาณ 50 % ซึ่งมีโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.8

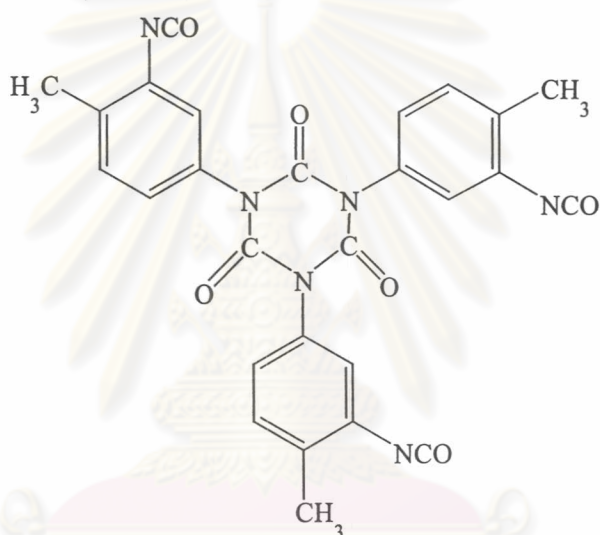


รูปที่ 2.8 สูตรโครงสร้างของ trifunctional prepolymer [9]

นอกจากนี้ยังมี TDI-dimer หรือ urethidinediones ซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีเหลืองอ่อน อุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ที่ 145-150 องศาเซลเซียส และโครงสร้างมีหมู่ไอโซไซยานาต 2 หมู่ในโมเลกุลซึ่งแสดงดังในรูปที่ 2.9 อย่างไรก็ตามยังมี TDI อีกชนิดหนึ่งคือ TDI-trimer หรือไอโซไซยานูเรต (isocyanurate) ที่เกิดจากปฏิกิริยาไตรเมอร์ไรเซชัน (trimerization reaction) ของ TDI ที่โมเลกุลมีหมู่ไอโซไซยานาต 3 หมู่ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 สูตรโครงสร้างของ TDI-dimer (หรือ urethidinediones) [9]



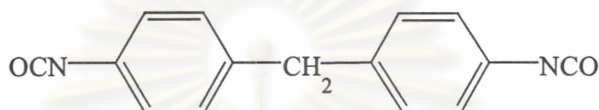
รูปที่ 2.10 สูตรโครงสร้างของ TDI-trimer (หรือไอโซไซยานูเรต) [9]

ข้อควรระวังในการใช้โทลูอีนไดไอโซไซยานูเรต [10]

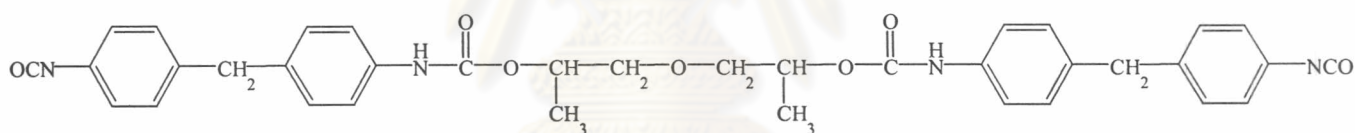
การใช้งาน TDI ต้องมีความระมัดระวังอย่างมากเนื่องจาก TDI มีความเป็นพิษสูง โดยไอระเหยและฝุ่นละอองของ TDI จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อเยื่อทางเดินหายใจตอนบนและตอนล่าง แม้จะได้รับไอนั้นในช่วงเวลาสั้น ๆ ก็ตาม อาจส่งผลให้เกิดอาการหายใจไม่ออก หรือหายใจไม่สะดวก แสบคอ ไอ หรือถึงขั้นเกิดแผลถาวรในปอด และอาจเป็นมะเร็งได้ นอกจากนี้ยังอาจเกิดอาการอาเจียน และเจ็บช่องท้อง หากมีการสัมผัสทางผิวหนังกับ TDI นาน ๆ จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง เกิดเป็นผื่นแดง บวม หรือเป็นแผลไหม้ และหากไอระเหยของ TDI เข้าตาจะทำให้มีน้ำตาไหลและแสบตา ยิ่งถ้าไอของ TDI มีความเข้มข้นสูง จะเกิดอาการปวดตาและระคายเคืองอย่างรุนแรงถึงขั้นทำให้ตาอักเสบเรื้อรังได้

1.2) 4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (4,4'-diphenylmethane diisocyanate)

4,4'-ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (4,4'-MDI) หรือ MDI บริสุทธิ์ (รูปที่ 2.11) มีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง [อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) ประมาณ 38 องศาเซลเซียส] ซึ่งยากต่อการใช้งานจึงได้มีการพัฒนา MDI มาเป็น polymeric MDI หรือ modified MDI (รูปที่ 2.12) ที่มีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องที่สามารถใช้งานได้ง่ายขึ้น ซึ่งวิธีการเตรียม polymeric MDI อาจทำจากปฏิกิริยาของ MDI กับ อะลิฟาติกไดออล (aliphatic diol) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของMDI บริสุทธิ์ (4,4'-MDI) [5]



รูปที่ 2.12 โครงสร้าง polymeric MDI [5]

2. พอลิออล (polyols)

ทำหน้าที่ทำให้โฟมที่ผลิตได้มีโครงสร้างเชื่อมโยงกันเป็นหมู่ยูรีเทน โดยทั่วไปจะมี 2 ชนิดคือพอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyol) และพอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyol) ซึ่งลักษณะโฟมที่ผลิตได้จะขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้พอลิออลแต่ละชนิดกล่าวคือ ขนาด และความยืดหยุ่น ตลอดจนจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลของพอลิออลจะเป็นตัวควบคุมดัชนีของการเชื่อมขวาง หรือความแข็ง (stiffness) ของโฟมที่ผลิตได้ นั่นคือ โฟมที่ยืดหยุ่นจะมีดัชนีของการเชื่อมขวางต่ำ และเตรียมจากพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 1,000–6,500 มีฟังก์ชันนอลิตี 2.0–3.0 ในขณะที่โฟมชนิดแข็งจะมีดัชนีของการเชื่อมขวางสูง ซึ่งจะเตรียมจากพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่า คือระหว่าง 150–1,600 และมีฟังก์ชันนอลิตีระหว่าง 3.0–8.0 เพื่อลดความยาวของสายโซ่โมเลกุล และมีการเชื่อมขวางที่สูงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความแข็งแรงมากขึ้น

ตารางที่ 2.3 ความแตกต่างระหว่างพอลิเอทิลีนสำหรับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่นและชนิดแข็ง [5]

Characteristic	Flexible foams and elastomers	Rigid foams, rigid plastics and stiff coatings
Molecular weight range	1,000-6,500	150-1,600
Functionality range	2.0-3.0	3.0-8.0
Hydroxyl value range (mg KOH/g)	28-160	250-1,000

หมายเหตุ

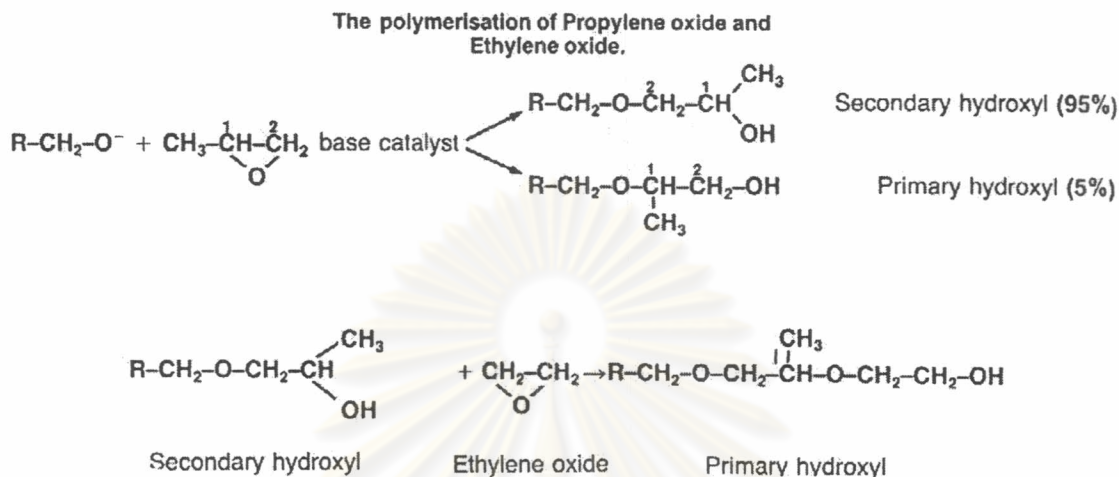
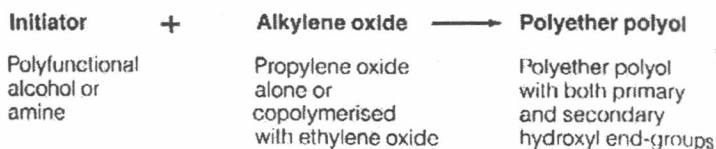
ค่าไฮดรอกซิล หรือไฮดรอกซิลนัมเบอร์ (hydroxyl value : OHV หรือ hydroxyl number) เป็นค่าที่ใช้วัดความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตต่อหน่วยน้ำหนักของพอลิเอทิลีน ซึ่งมีหน่วยเป็น mgKOH/g โดยปกติพอลิเอทิลีนที่มีจำหน่ายในท้องตลาดจะแสดงค่าไฮดรอกซิลไว้แล้วเพื่ออำนวยความสะดวกในการออกสูตรโฟมของลูกค้า สำหรับค่าไฮดรอกซิล (OHV) สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Hydroxyl value (OHV)} = \frac{56.1 \times \text{functionality}}{\text{molecular weight}} \times 1000 \quad (2.4)$$

$$\text{OHV} = \frac{56.1 \times 1000}{\text{Equivalent weight}} \quad (2.5)$$

2.1) พอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีน (polyether polyol)

โดยทั่วไปแล้วประมาณ 90% ของโฟมพอลิยูรีเทนจะเตรียมจากพอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีน เนื่องจากมีราคาถูกกว่าพอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีน มีความหนืดต่ำ ง่ายต่อการควบคุม ได้โฟมที่มีการคืนตัวที่ดี และทนต่อการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) สำหรับการผลิตพอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีนส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน (ring-opening reaction) ของอัลคิลีนออกไซด์ (alkylene oxide) เช่น pure propylene oxide หรือ ethylene-propylene oxide copolymer กับตัวริเริ่ม (initiator) จำพวกพอลิฟังก์ชันนอลแอลกอฮอล์หรือเอมีน (polyfunctional alcohol หรือ amine) ซึ่งสมการการเตรียมพอลิเอทิลีนพอลิเอทิลีนแสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ปฏิกริยาการเตรียมพอลิเอเทอร์พอลิโออล [5]

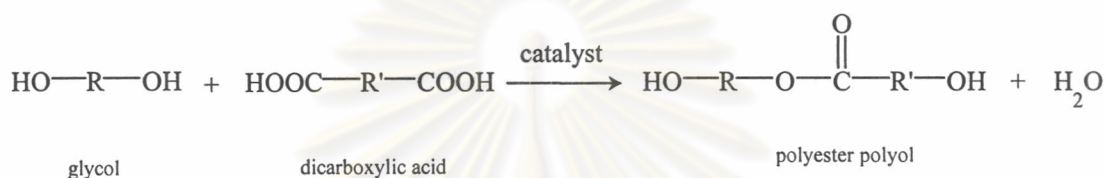
ในส่วนของพอลิเอเทอร์พอลิโออลสำหรับการทำโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจะมี equivalent weight ที่ต่ำกว่าชนิดที่ใช้ทำโฟมพอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น โดยพอลิเอเทอร์พอลิโออลที่เตรียมจากตัวริเริ่มประเภทเอมีน (amine) จะว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซไซยานูมากกว่าที่เตรียมจากประเภทแอลกอฮอล์ โดยพอลิเอเทอร์พอลิโออลสำหรับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากตัวริเริ่มต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้ง 2 ประเภทและฟังก์ชันนอลิตี [5]

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) พอลิเอสเทอร์พอลิโออล (polyester polyol)

พอลิเอสเทอร์พอลิโออลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าและให้โฟมที่มีสมบัติเชิงกลที่ดีกว่าพอลิอีเทอร์พอลิโออล แต่พอลิเอสเทอร์พอลิโออลเปลี่ยนสีเป็นสีเหลืองได้ง่ายเมื่อโดนแสงแดด และละลายได้น้อยในสารละลายอินทรีย์ (organic solvent) อย่างไรก็ตาม พอลิเอสเทอร์พอลิโออลมีราคาแพงกว่า และมีความหนืดสูง ซึ่งยากต่อการควบคุมในการใช้งาน ดังนั้นพอลิเอสเทอร์พอลิโออลจึงนิยมใช้ในงานที่ต้องการสมบัติที่ดีมากเท่านั้น เช่น งานทำเบาะรถยนต์ และงานปรับปรุงสมบัติความต้านทานความร้อนของโฟมชนิดแข็งบางประเภท เป็นต้น



รูปที่ 2.14 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเอสเทอร์พอลิโออล

ปกติพอลิเอสเทอร์พอลิโออลเตรียมจากปฏิกิริยาควบแน่น (condensation reaction) ระหว่างไกลคอล (glycol) และไดคาร์บอกซิลิกแอซิด (di-carboxylic acid) ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ส่วนการเพิ่มกิ่งสาขาในสายโซ่ทำได้โดยการเติมไตรออล (triol) ลงไปเล็กน้อย เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification proceed) จึงมีการปลดปล่อยน้ำออกมาซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิโออลที่ได้จากกระบวนการผลิตจึงมีร้อยละผลผลิต (% yield) สูงที่สุดไม่เกิน 85 % ของวัตถุดิบที่ใช้ ซึ่งเป็นข้อแตกต่างกับพอลิอีเทอร์พอลิโออลที่สามารถผลิตได้ถึง 100 % ของวัตถุดิบที่ใช้ ณ จุดนี้เองทำให้พอลิเอสเทอร์พอลิโออลมีราคาแพงกว่าพอลิอีเทอร์พอลิโออล

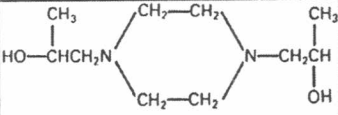
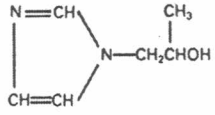
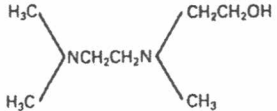
3. สารเร่งปฏิกิริยา (catalyst)

ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานเนตกับพอลิโออล และระหว่างไอโซไซยานเนตกับน้ำ ได้แก่ สารประเภทเทอร์เชียรีเอมีน (tertiary amine) ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เช่น ไตรเอทิลีนไดเอมีน (triethylene diamine) และ diazabiscyclooctane: DABCO หรือ สารประกอบออร์กาโนเมทัลลิก (organometallic compound) โดยเฉพาะสารประกอบดีบุก เช่น แสตนนัส ออกโทเอท (stannous octoate) ตัวอย่างของสารเร่งปฏิกิริยากับการใช้งานพอลิยูรีเทนแสดงดังตารางที่ 2.5-2.8

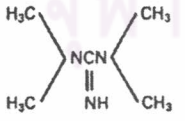
ตารางที่ 2.5 สารเร่งปฏิกิริยาประเภท Unreactiveamine [9]

Name	Use
<i>N,N</i> -Dimethylcyclohexylamine	TDI-Based polyesterurethane foams
<i>N,N</i> -Dicyclohexylmethylamine	MDI-Based rigid and semi-rigid foams Polyesterurethane foams, Semi-rigid foams
<i>N,N</i> -Dimethylbenzylamine (DMBA)	Polyesterurethane foams
<i>N,N</i> -Dimethylcetylamine	as above
<i>N,N</i> -Dimethyldodecylamine	as above
<i>N,N</i> -Dimethylhexadecylamine	as above
Diazabiscyclooctane (DABCO) also as a 33% dipropylene glycol solution	Polyurethane foams (PURF)
Dimethylpiperazine	Semi-rigid PURF
Diethylpiperazine	Flexible RIM-moulded block PURF
3-Dimethylamino- <i>N,N</i> -dimethylpropionamide	PURF HR
2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)-ethyl-3-(<i>N,N</i> -dimethylamino) propyl ether	as above
<i>N</i> -(2-Dimethylaminoethyl)morpholine	as above
Bis(2-dimethylaminoethyl) ether	as above
<i>N</i> -Ethylmorpholine	PURF, semi-rigid foams
<i>N</i> -Methylmorpholine	as above
Methylene-bis(dimethylcyclohexylamine)	Polyesterurethane foams
<i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> -dimethylaminoethylpiperazine	Flexible PURF
Di- <i>N,N'</i> -(ethylenemorpholine)	All purpose
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylenetriamine	Flexible and semi-rigid PURF
2,4,6-Tri(dimethylaminomethyl)phenol	PURF HR, Trimerization
Triethylamine	HR foams, cold cure PUR
<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldipropylentriamine	PURF block oligoetherols Semi-rigid moulded PURF
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,3-butylendiamine	Flexible PURF
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylhexamethylenediamine	Polyester PURF, microcellular PUR
<i>N,N,N',N'</i> -Tetra(3-dimethylaminopropyl)diaminomethane	PURF RIM
1,3,5-Tri(dialkylaminomethyl)hexahydrotriazine	Trimerization of -NCO groups
<i>N,N',N'''</i> -Tri(dimethylaminopropyl)s-hexahydrotriazine	PUR, PIR foams
2-Azabicyclo(2,2,1)heptane (2-azonorbornane)	PURF

ตารางที่ 2.6 สารเร่งปฏิกิริยาประเภท Low-odour reactive amine [9]

Formula	Name	Uses
1	2	3
	<i>N,N'</i> -Bis(2-hydroxypropyl)piperazine	Flexible PUR foams
$(\text{CH}_3)_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2]_{1-2}\text{OH}$	<i>N,N</i> -Dimethylaminoethoxyethanol	Flexible polyether foams
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	3,3-Diamino- <i>N</i> -methyldipropylamine	Catalytic chain extender: microcellular elastomers, RIM poromerics, semi-rigid foams
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Polyoxyethylated hydroxyethyl dimethylamines	PUR foams
	1-(2-Hydroxypropyl)imidazole	Polyether foams
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<i>N,N</i> -Tetramethyl-1,3-diamino-2-propanol	Flexible PUR foams, microcellular elastomers
	<i>N,N,N'</i> -Trimethyl- <i>N'</i> -ethylol-ethylenediamine (DABCO T)	Flexible microcellular elastomers PUR foams HR

ตารางที่ 2.7 สารเร่งปฏิกิริยาประเภท Low-odour reactive amine (ต่อ) [9]

Formula	Name	Uses
1	2	3
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	<i>N,N,N'</i> -Trimethyl- <i>N'</i> -ethanol-oxydiethylenediamine	PUR foams
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CHOH})_2$	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N',N'</i> -di(propylol-2)propylene-1,3-diamine	PUR foams
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	<i>N</i> -Propylol-2-di(propylene-3-dimethylamine)	PUR foams
	Tetramethylguanidine (dipropylene glycol solution)	Semi-rigid PUR foams
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N',N'</i> -diisopropanol-1,3-propylenediamine	PUR foams
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$	<i>N,N,N'',N''</i> -Tetramethyl- <i>N</i> -isopropanol-1,3-dipropylene-triamine	PUR foams
$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CHOH}$	3,3'-Di(dimethylaminopropyl)isopropanolamine	PUR foams

ตารางที่ 2.8 สารเร่งปฏิกิริยาประเภทออกาโนเมทัลลิก (organometallic catalyst) [9]

Name	Use
Tin(II) dicaprylate	Polyether block PURF, polyester PURF, moulded PURF, elastomers
Dibutyltin diacetate	PURF HR and rigid sprayed foams
Dibutyltin dilaurate	Elastomers, RIM, 2-component moulding systems
Dibutyltin dicaprylate	As above, highest reactivity
Dimethyltin dilaurate	As above
Dibutyltin dimaleate	Cold-cure, RIM
Dimethyltin dimaleate	As above, Me derivative is highly reactive
Dibutyltin thiocarboxylates	Delayed-action catalysts, RIM and PURF HR
Dioctyltin thiocarboxylates	Delayed-action catalysts, esp. for large RIM moulded products
Dimethyltin thiocarboxylates	As above, Me derivatives are highly reactive
Dibutyltin mercaptides	Hydrolysis-resistant catalysts suitable for storing in 2-component systems
Dimethyltin mercaptides	As above, very active
Zinc laurate, m.p. 130°C	For large parts
Zinc hydroxystearate, m.p. 150°C	As above
Phenylmercury propionate	Delayed, powder, sparingly-soluble catalyst and biocide
Lead(II) dicaprylate	Chain extending catalyst, now seldom used
Bismuth tri(2-ethyl capronate)	Catalytically active in presence of acids
Sodium hydrogen carbonate	Isocyanate group polymerization catalyst in semi-rigid and HR PURF

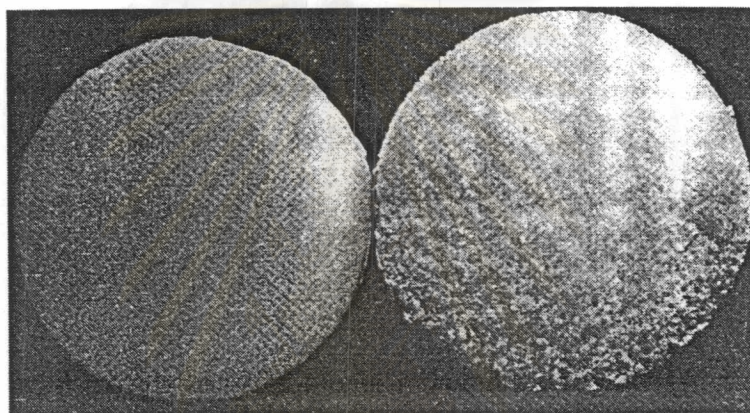
4. สารฟู (blowing agent)

ทำหน้าที่ทำให้เกิดฟองหรือรูเล็ก ๆ ขึ้นในโครงสร้าง ได้แก่ น้ำ และคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (chlorofluorocarbon : CFCs) หรือที่รู้จักกันในนาม “ฟรียอน” (Freon) โดยที่น้ำจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานเนตเกิดเป็นกาซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ออกมา โดยทั่วไปอัตราส่วนระหว่างน้ำ และพอลิเอทิลีนเทอริโพลีเอทิลีนที่ใส่จะต่างกันไปขึ้นกับชนิดของพอลิเอทิลีน นั่นคือ อัตราส่วนระหว่างน้ำ และพอลิเอทิลีนเทอริโพลีเอทิลีน คือ 3-5 : 100 ในขณะที่อัตราส่วนระหว่างน้ำและพอลิอีเทอร์พอลิเอทิลีนจะเป็น 1.8-5 : 100 สำหรับ CFCs นั้นเป็นของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำและกลายเป็นไอได้โดยอาศัยปฏิกิริยาคายความร้อนระหว่างไอโซไซยานเนตกับพอลิเอทิลีน แต่เนื่องจากปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อม

ที่เรียกว่า Greenhouse Effect ซึ่งเกิดจากการที่ฟริออนไปทำลายชั้นโอโซนในบรรยากาศ ทำให้การผลิตโฟมพอลิยูรีเทนได้หันมาใช้สารฟลูออโรคาร์บอนที่ไม่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น สารไฮโดรคาร์บอนหรือ ไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (hydrofluorocarbons : HFCs) เป็นต้น

5. สารลดแรงตึงผิว (surfactants หรือ stabilizers)

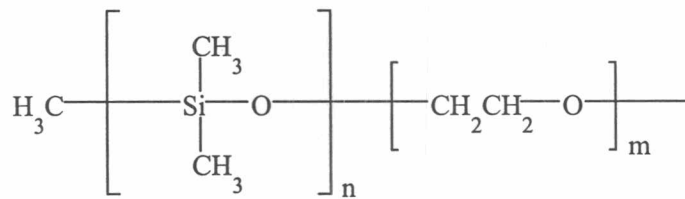
ทำหน้าที่ช่วยในการเกิดโฟม (foam-forming process) ช่วยในการควบคุมขนาดของเซลล์โฟม (cell size) และความสม่ำเสมอของเซลล์ (cell uniformity) พร้อมทั้งลดแรงตึงผิว และยังช่วยควบคุมปริมาณเซลล์ปิด ซึ่งผลของการใส่สารลดแรงตึงผิวในโฟมพอลิยูรีเทน แสดงดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ผลของสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อขนาดของเซลล์โฟม [10]

(ซ้าย : ใส่สารลดแรงตึงผิว ขวา : ไม่ใส่สารลดแรงตึงผิว)

ในสมัยแรก ๆ สารลดแรงตึงผิวจะเป็นพวกนอนไอออนิก (non-ionic surfactants) แต่ในปัจจุบันจะใช้ออร์กาโนซิลิโคน (organosilanes) หรือสารลดแรงตึงผิวที่มีซิลิโคนเป็นองค์ประกอบ (silicon-based surfactants) โดยสารชนิดที่มีความสำคัญและใช้งานมากจะเป็นสารประเภทพอลิอีเทอร์ไซลอกเซนที่สามารถละลายน้ำได้ (water-soluble polyether siloxane) ตัวอย่างของสารลดแรงตึงผิว เช่น พอลิไดเมทิลไซลอกเซน {poly(dimethyl siloxanes): PDMS, [-Si-(CH₃)₂-O-]} และพอลิฟีนิลเมทิลไซลอกเซน [poly(phenylmethyl siloxanes)] สำหรับโฟมที่เตรียมจากพอลิอีเทอร์พอลิออลจะนิยมใช้สารลดแรงตึงผิวที่เป็นบล็อกโคพอลิเมอร์ของพอลิอีเทอร์และพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (รูปที่ 2.16) ในขณะที่โฟมที่เตรียมจากพอลิเอสเทอร์พอลิออลจะนิยมใช้สารลดแรงตึงผิวที่เป็นแบบแอนไอออนิก



รูปที่ 2.16 โครงสร้างของบล็อกโคพอลิเมอร์ระหว่างพอลิอีเทอร์และพอลิไดเมทิลไซลอกเซน [9]

การเพิ่มระดับของสารลดแรงตึงผิวในการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนทำให้อัตราการฟุ้งตัวของโฟมลดลง ซึ่งการปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เพิ่มขึ้นจะไปทำให้ความเข้มข้นของ functional group ลดลง ฉะนั้นอัตราการฟุ้งตัว อุณหภูมิการฟุ้งตัว และอัตราของปฏิกิริยาทั้งหมดจึงลดลง

6. สารเชื่อมขวาง และเซนเอกซ์เทนเดอร์ (crosslinking agents และ chain extenders)

ทำหน้าที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (crosslinking) หรือทำให้เกิดหมู่ฟังก์ชันที่พิเศษในส่วนของสายโซ่โมเลกุล โดยที่สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ จะทำหน้าที่เป็น chain extender ทำให้โฟมมีความยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น ในขณะที่สารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันมากกว่า 2 หมู่ขึ้นไปจะทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมขวาง เพิ่มความแข็ง หรือความสามารถในการรับแรง สารที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นพอลิออล หรือเอมีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol), 1,4-บิวเทนไดออล (1,4-butanediol), เอทิลีนไดเอมีน (ethylene diamine) และสารอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.9 อย่างไรก็ตาม สารเหล่านี้จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาที่สูง ดังนั้นการเลือกใช้จะต้องคำนึงถึงธรรมชาติของพอลิออล ระบบของสารเร่งปฏิกิริยา รวมถึงความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ด้วย

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.9 สารเชื่อมขวางและเซนเอกซ์เทนเดอร์สำหรับโพลียูรีเทน [5]

Additive	Functionality	Mole weight	OH value (mg KOH/g)	Weight of diisocyanate (g per 100 g of required additive)	
				TDI	MDI
Ethylene glycol $C_2H_4(OH)_2$	2	62.07	1801	280	401
Diethylene glycol $O(C_2H_4OH)_2$	2	106.12	1057	164	235
Propylene glycol $C_3H_6(OH)_2$	2	76.11	1474	229	329
Dipropylene glycol $O(C_3H_6OH)_2$	2	134.18	836	130	186
1,4-Butane diol $C_4H_8(OH)_2$	2	90.12	1245	193	278
Polypropylene glycol 400	2	400	280	43.5	62
<i>m</i> -Phenylene diamine $C_6H_4(NH_2)_2$	2	108.15	1037	161	231
Diethyl toluene diamine $C_6HCH_3(C_2H_5)_2(NH_2)_2$	2	178.27	629	97.7	140
Dimethylthio toluene diamine $C_6HCH_3(SCH_3)_2(NH_2)_2$	2	214.34	523	81.2	116
Water HOH	2	18.01	6230	968	1389
Diethanolamine $HN(CH_2CH_2OH)_2$	3	105.14	1601	248	357
Triethanolamine $N(CH_2CH_2OH)_3$	3	149.19	1128	175	252
Glycerol $CH_2OHCHOHCH_2OH$	3	92.11	1827	284	407
'Daltolac' C4	3	168	1000	155	223
'Daltolac' C5	3	150	1125	175	251
'Daltolac' 50	4	468	480	75	107
'Uropol' G 790	4	280	800	124	178

7. สารเติมแต่งอื่น ๆ (miscellaneous additives)

สารเติมแต่งในโพลีเอทิลีนมีหลายชนิดซึ่งทำหน้าที่แตกต่างกันไปดังนี้

7.1) สารหน่วงไฟ (flame retardants) ได้แก่ โมเลกุลที่มีฟอสฟอรัส หรือสารประกอบฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ โดยปกติจะเติมประมาณ 2 ส่วนต่อ 100 ส่วนของพอลิเอทิลีน ถ้าเกินจากนี้ก็จะเกิดผลเสียต่อสมบัติทางกายภาพได้ สารหน่วงไฟที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ คลอรีเนตฟอสเฟสเอสเทอร์ (chlorinated phosphate ester) และ อลูมิเนียมไตรไฮดรเอต (aluminium trihydrate) เป็นต้น

7.2) สารสี (coloring agents) ได้แก่ เขม่าดำ (carbon black) หรือผงสีต่าง ๆ ใช้เพื่อแยกความแตกต่างของผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด และเพื่อความสวยงาม สารสีต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้น ต้องมีความเสถียรที่อุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยา และไม่มีการปนเปื้อนของสิ่งแปลกปลอมที่มีผลต่อการเกิดโพลีเมอร์ ในงานที่เกี่ยวข้องกับโพลีเอทิลีนชนิดยืดหยุ่นจะใช้สารสีเป็นตัวแยกเกรด และความหนาแน่นของโพลีเมอร์ ตรงข้ามกับโพลีเอทิลีนชนิดแข็งซึ่งจะมีสีน้ำตาลจาก MDI และส่วนมากไม่มีการเติมสี ปกติการเติมสีจะอยู่ในรูปที่เป็น paste ซึ่งจะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานเนต และเสถียรที่อุณหภูมิการบ่ม (curing) สูง โดยมากจะเติมประมาณ 0.1 ส่วนต่อ 100 ส่วนของพอลิเอทิลีน สีข้อมจะไม่นิยมใช้ถึงแม้จะข้อมได้ง่ายเพราะจะเสียดำใช้ง่ายในการทำให้น้ำโพลีเอทิลีนแห้งและแข็งตัวค่อนข้างสูงสำหรับโพลีเอทิลีนที่เตรียมจากอะโรมาติกไอโซไซยานเนตมีแนวโน้มที่จะกลายเป็นสีเหลืองเมื่อโดนแสงแดด การเติมผงสีโดยเฉพาะเขม่าดำจะช่วยป้องกันโพลีเอทิลีนจากแสงอัลตราไวโอเล็ตได้ ตัวอย่างอื่นๆ นอกจากเขม่าดำ ได้แก่ ไททาเนียมไดออกไซด์ (titanium dioxide) ไอออนออกไซด์ (iron oxide) ซึ่งเป็นผงสีอินทรีย์ หรือฟทาโลไซยานีน (phthalocyanines) ซึ่งเป็นผงสีอินทรีย์ เป็นต้น

7.3) ฟิลเลอร์ (filler) มีทั้งที่เป็นแบบผง และเส้นใย โดยมีวัตถุประสงค์ในการเติมที่แตกต่างกันไป เช่น เส้นใยแก้วที่ใช้เพื่อเป็นสารเสริมแรง หรือการเติมฟิลเลอร์เพื่อลดต้นทุน เช่น ดินขาว (kaolin) หินปูน (calcium carbonate) เป็นต้น โดยที่ฟิลเลอร์ที่มีลักษณะเป็นผงนั้นมีแนวโน้มที่จะลดการติดไฟ เพิ่มความต้านทานแรงกด ในขณะที่ฟิลเลอร์ที่มีลักษณะเป็นเส้นใยนั้นมีแนวโน้มที่จะเพิ่มความแข็งแรง เสริมความต้านทานความร้อน และความทนแรงดึง ตัวอย่างของฟิลเลอร์ และเส้นใยเสริมแรงที่นิยมใช้ในโพลีเอทิลีน แสดงดังตารางที่ 2.10-2.11

ตารางที่ 2.10 ฟิลเลอร์บางชนิดที่ใช้ในงานพอลิยูรีเทน [5]

Filler	Typical applications
Calcium carbonate, (Ground chalk, ground limestone, whiting)	Flexible foams, semi-rigid foams, binder compositions, rigid self- skinning mouldings.
Barium sulphate, (Barytes)	Flexible foams, semi-rigid foams, especially for sound-absorbing.
Clays (China clay, kaolins, etc.)	Flexible systems
Expanded silicas, colloidal silicas	Flexible foams, cast elastomers
Clay balls, vermiculite, expanded mica, etc.	Rigid foams
Glass micro-spheres	Flexible, microcellular foams, RIM
Glass flakes	Elastomeric RIM
Silicates, cements	Rigid foams, sealants, grouting compounds
Short fibres, milled and chopped glass-fibre, Aramid fibres, carbon fibres, conducting fibres, (aluminium, coated glass, steel)	Elastomeric RIM, rigid foams
Glass cloths and scrim, wire mesh, organic fibres, etc.	Encapsulation in rigid foams, reinforcement of low density flexible foam mouldings.

ตารางที่ 2.11 เส้นใยเสริมแรงบางชนิดที่ใช้ในงานพอลิยูรีเทน [5]

Fibre	Young's modulus (ε)	Specific gravity (s.g.)	ε/s.g.
'E'-glass fibre	70	2.55	27
Aluminium	70	2.7	26
Aramid fibre 'Kevlar' 29	80	1.3	61
'Kevlar' 49	120	1.4	86
Carbon fibre (PAN)	250-400	1.8-1.9	140-210
Carbon fibre (Pitch)	200	1.9	105
Steel	200	7.8	26
Alumina fibres	350	4.0	88
Polyethylene fibres	30-70	0.96	31-73
Boron fibres	400	2.5	160

7.4) ยูวีสเตบิไลเซอร์ (UV stabilizers หรือ light protection agents) โฟมพอลิยูรีเทนที่เกิดจากอะโรมาติกไอโซไซยานตจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีเข้มขึ้นเมื่อโดนแสงแดด ดังนั้นจึงควรมีการใส่ยูวีสเตบิไลเซอร์เพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน และยืดอายุการใช้งาน ตัวอย่างของยูวีสเตบิไลเซอร์ที่ใช้ในโฟมพอลิยูรีเทน เช่น ไฮดรอกซีเบนโซโทรอะโซล (hydroxybenzotriazole) ซิงค์ไดบิวทิลไทโอคาร์บาเมต (zinc dibutyl thiocarbamate) บิส-เบนโซซอะโซล (bis-benzoxazole) และอนุพันธ์ของควมาริน (cumarin derivatives) เป็นต้น

2.6.3 ปฏิกิริยาเคมีของโฟมพอลิยูรีเทน (chemistry of polyurethane foam) [1-5, 7-11]

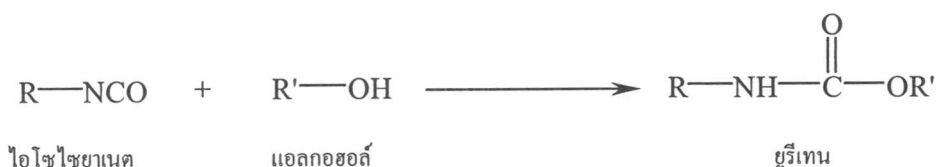
ปฏิกิริยาเคมีของโฟมพอลิยูรีเทนเป็นปฏิกิริยาที่ซับซ้อน ซึ่งจะขึ้นกับหมู่ไอโซไซยานตกับไฮโดรเจนที่ว่องไวในสารประกอบ โฟมพอลิยูรีเทนส่วนมากจะเป็น “Step addition polymer” ที่เกิดจากปฏิกิริยาคายความร้อนระหว่าง ได- หรือ พอลิฟังก์ชันนอลไอโซไซยานาต (di- หรือ polyfunctional isocyanate) และ ได- หรือ พอลิฟังก์ชันนอลไฮดรอกซิล (di- หรือ polyfunctional hydroxyl) สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเคมีของโฟมพอลิยูรีเทนอธิบายได้จากการทำปฏิกิริยาของไอโซไซยานตกับสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว ดังนี้

หลักการพื้นฐานทางปฏิกิริยาเคมีของโฟมพอลิยูรีเทน แบ่งได้เป็น 3 ส่วนคือ

1. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยานต (primary reaction of isocyanate)
2. ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยานต (secondary reaction of isocyanate)
3. ปฏิกิริยาการเกิดไดเมอร์และไตรเมอร์ของไอโซไซยานต (isocyanate dimer and trimer formation reaction)

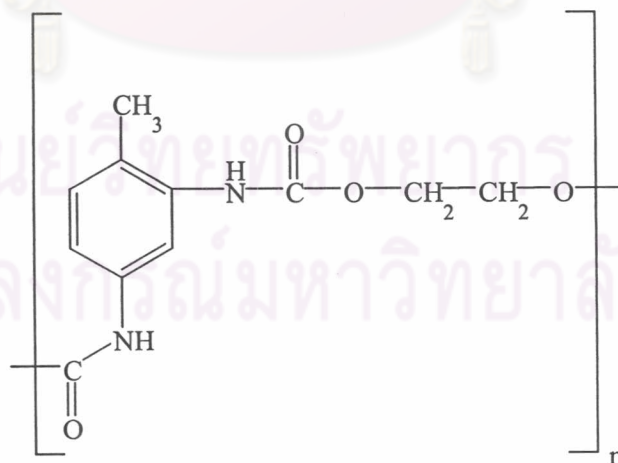
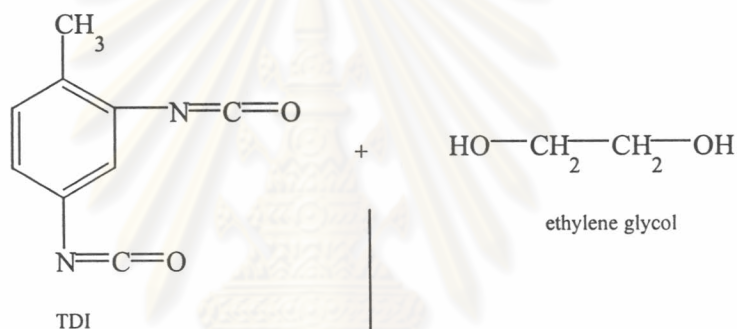
1. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของไอโซไซยานต

1.1) ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานตกับสารประกอบไฮดรอกซิล (แอลกอฮอล์ ไดออล หรือพอลิออล) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเกิดหมู่ยูรีเทนซึ่งเป็นปฏิกิริยาหลักในการเกิดพอลิยูรีเทน ดังแสดงในสมการ

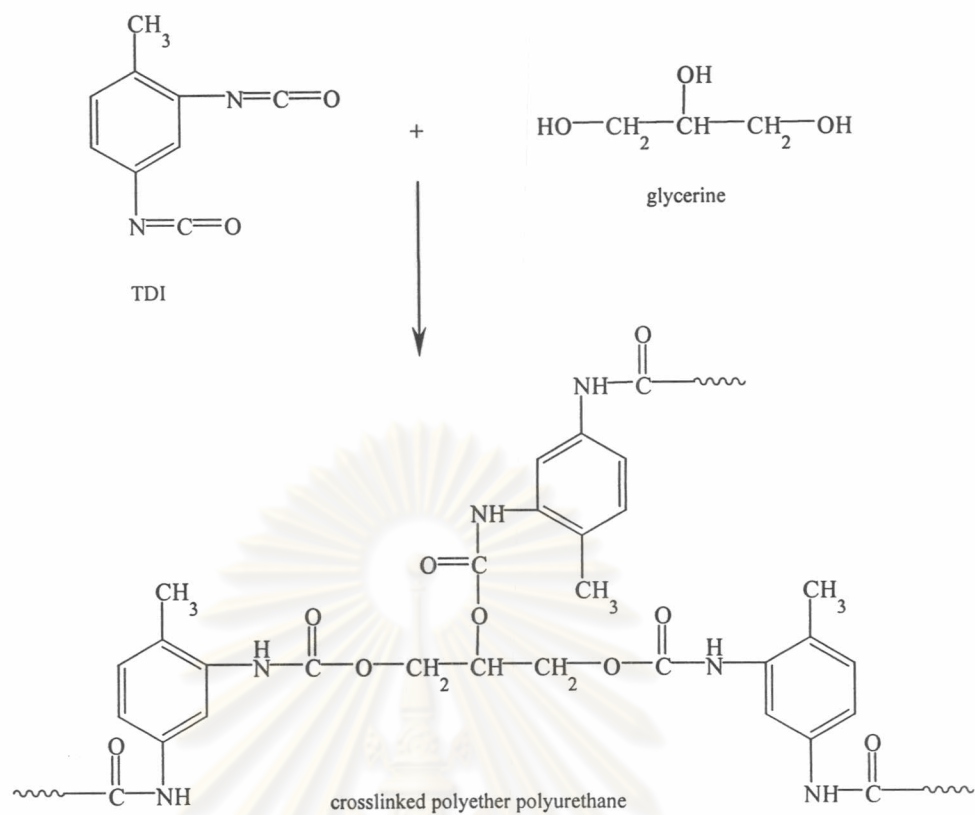


ปฏิกิริยาข้างต้น เรียกว่า ปฏิกิริยาการเกิดเจล (gelling reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) และต้องมีการควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งการลดการคายความร้อนอาจทำได้โดยใช้พอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ แทนการใช้มอนอเมอร์ หรืออาจใช้ไอโซไซยาเนตพรีพอลิเมอร์แทนไอโซไซยาเนตปกติเพื่อลดความว่องไวของปฏิกิริยาลง สำหรับอัตราการเกิดปฏิกิริยาหรืออัตราการพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นกับโครงสร้างของไอโซไซยาเนต พอลิออล และสารเร่งปฏิกิริยา (โดยปกติต้องมีการใส่สารเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วขึ้น)

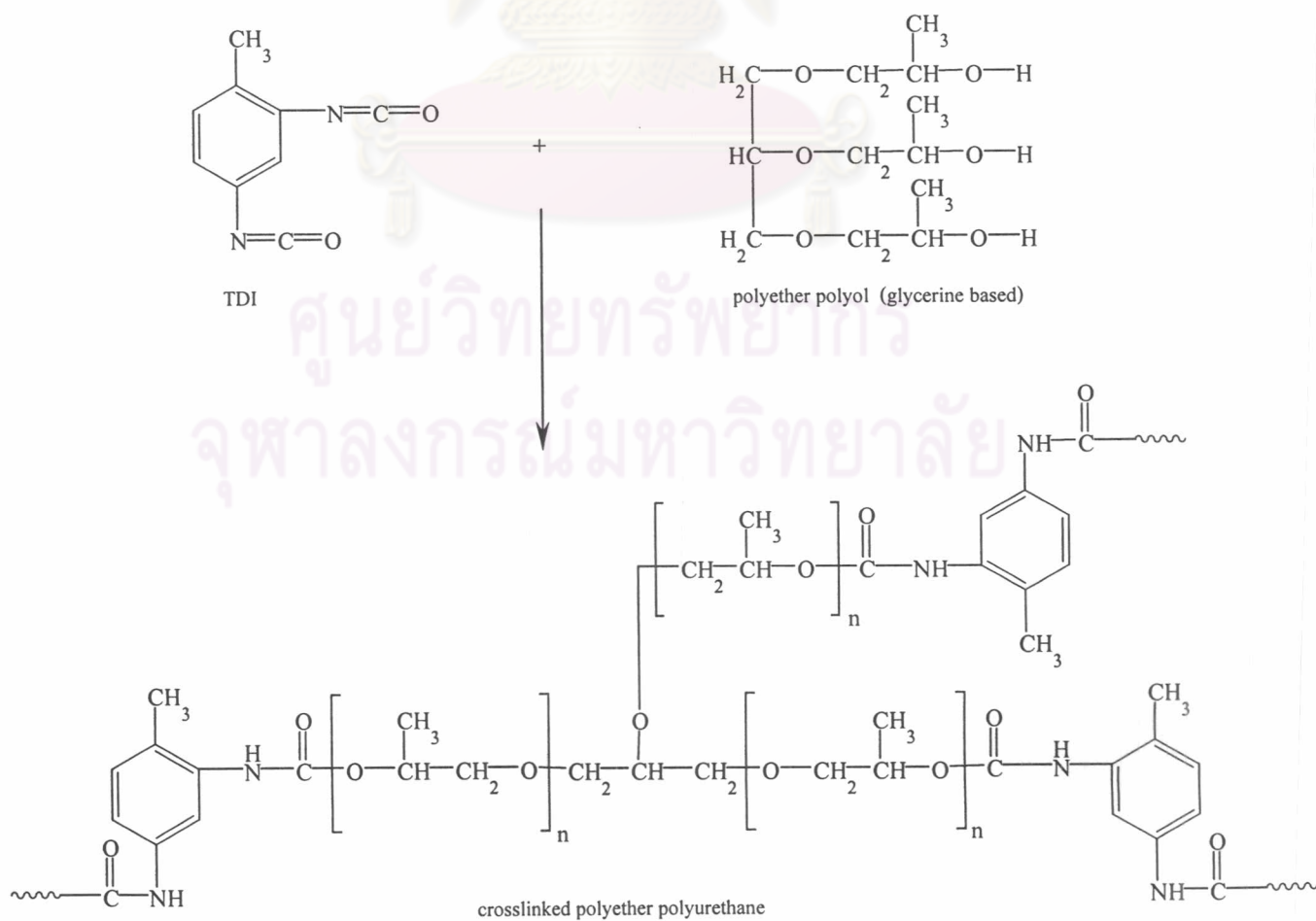
นอกจากนี้ ชนิดของไดออลหรือพอลิออลที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะมีผลกับการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์ทั้งแบบเส้นตรง (linear polymer) และแบบโครงร่างตาข่าย (crosslinked polymer) โดยจะพิจารณาที่ตำแหน่ง และจำนวนหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา ดังตัวอย่างต่อไปนี้ [3]



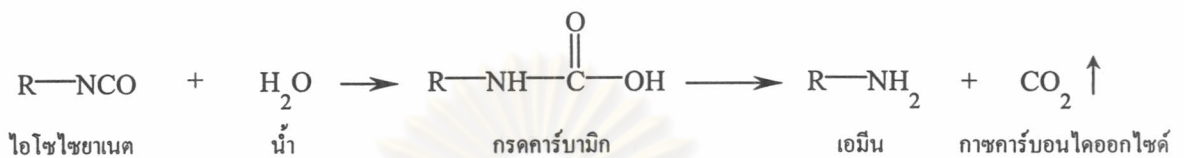
linear polyether polyurethane



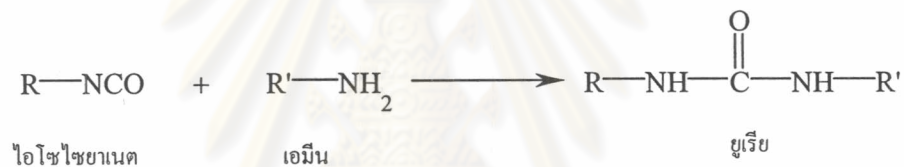
หรือ



1.2) ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับน้ำ ซึ่งปฏิกิริยานี้เรียกว่าปฏิกิริยาการฟุ้งตัว (blowing reaction) โดยน้ำจะทำปฏิกิริยากับไอโซไซยานาตเกิดเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แยกตัวออกมาทำให้พลาสติก (พอลิยูรีเทน) เกิดเป็นโฟมได้ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะเกิดผ่านทางกรดคาร์บามิก (carbamic acid) ที่ไม่เสถียรจากนั้นจะได้เอมีน และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ดังสมการ



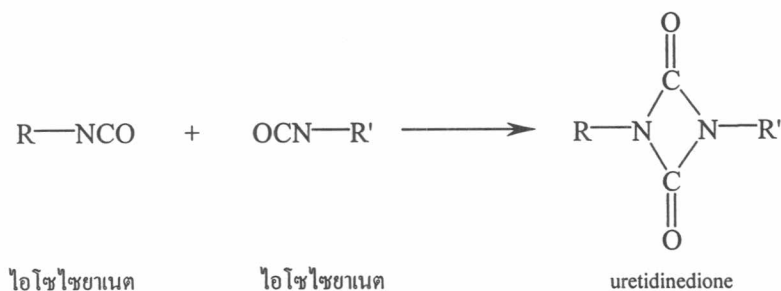
1.3) ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับเอมีน ซึ่งจะได้สารประเภทยูเรีย (urea linkage) ดังสมการ



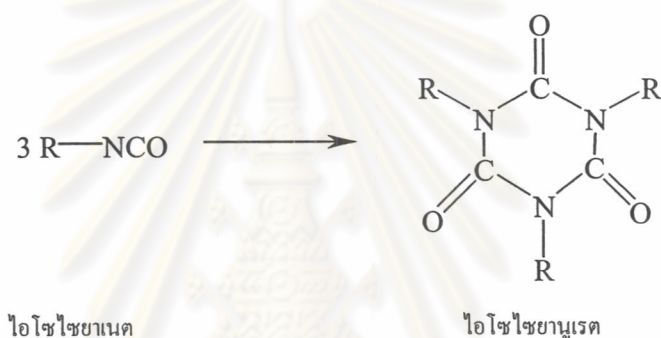
อัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับเอมีนจะเกิดเร็วกว่ากับแอลกอฮอล์ (พอลิออล) ประมาณ 100-1,000 เท่า ดังนั้นสารประเภทเอมีนจึงนิยมใช้เป็นเซนเอกซ์เทนเดอร์ (chain extender) หรือสารเชื่อมขวาง (crosslinking agent) ในการผลิตพอลิยูรีเทน เนื่องจากเหตุผลดังกล่าวในกระบวนการ Reaction Injection Moulding (RIM) จึงนิยมใช้ amine-terminated polyester หรือ amine-terminated polyether เป็นวัตถุดิบเพื่อลดรอบเวลาการทำงาน (cycle time)

2. ปฏิกิริยาอันดับสองของไอโซไซยานาต

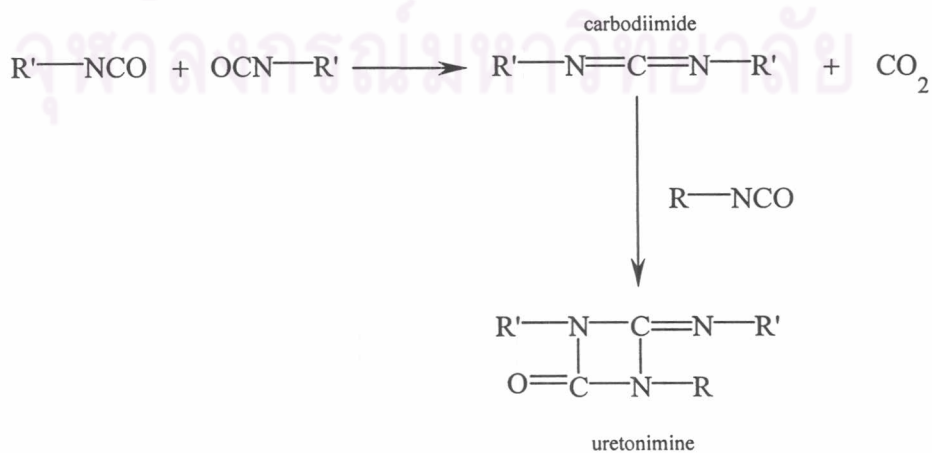
ไอโซไซยานาตสามารถทำปฏิกิริยากับอะตอมของไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาของยูรีเทนและยูเรียภายใต้ภาวะที่เหมาะสมเกิดเป็นไบยูเรต (biuret linkage) และอัลโลฟานาต (allophanate linkage) ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาการเกิดโซ่เชื่อมขวาง (crosslinkage reaction) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานาตกับหมู่ยูเรียจะเกิดเร็วกว่าและเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่เกิดกับหมู่ยูรีเทน



และ

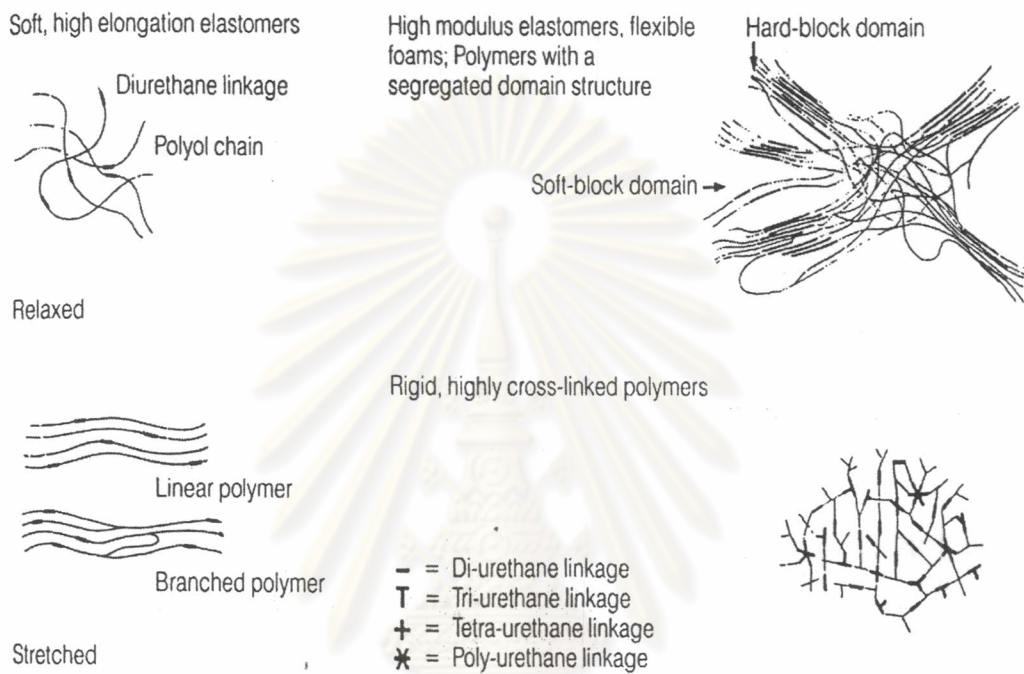


อย่างไรก็ตามไอโซไซยานตไดเมอร์สามารถเกิดได้จากอะโรมาติกไอโซไซยานตเท่านั้น แต่ไอโซไซยานตไตรเมอร์สามารถเกิดได้ทั้งจากอะลิฟาติกและอะโรมาติกไอโซไซยานต นอกจากนี้ หากมีการเติมสารเร่งปฏิกิริยาชนิดพิเศษลงไปจะทำให้ไอโซไซยานตสามารถเกิดการควบแน่น (condensation) โดยมีการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ออกมา เกิดเป็น carbodiimide ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อกับไอโซไซยานตได้เป็น uretonimine ดังสมการ



2.6.4 การเกิดโซ่เชื่อมขวางในพอลิยูรีเทน

โครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทนมีได้หลากหลายตั้งแต่การเชื่อมกันแบบร่างแหไปจนถึงแบบเส้นตรง ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 โครงสร้างโมเลกุลของพอลิยูรีเทน [5]

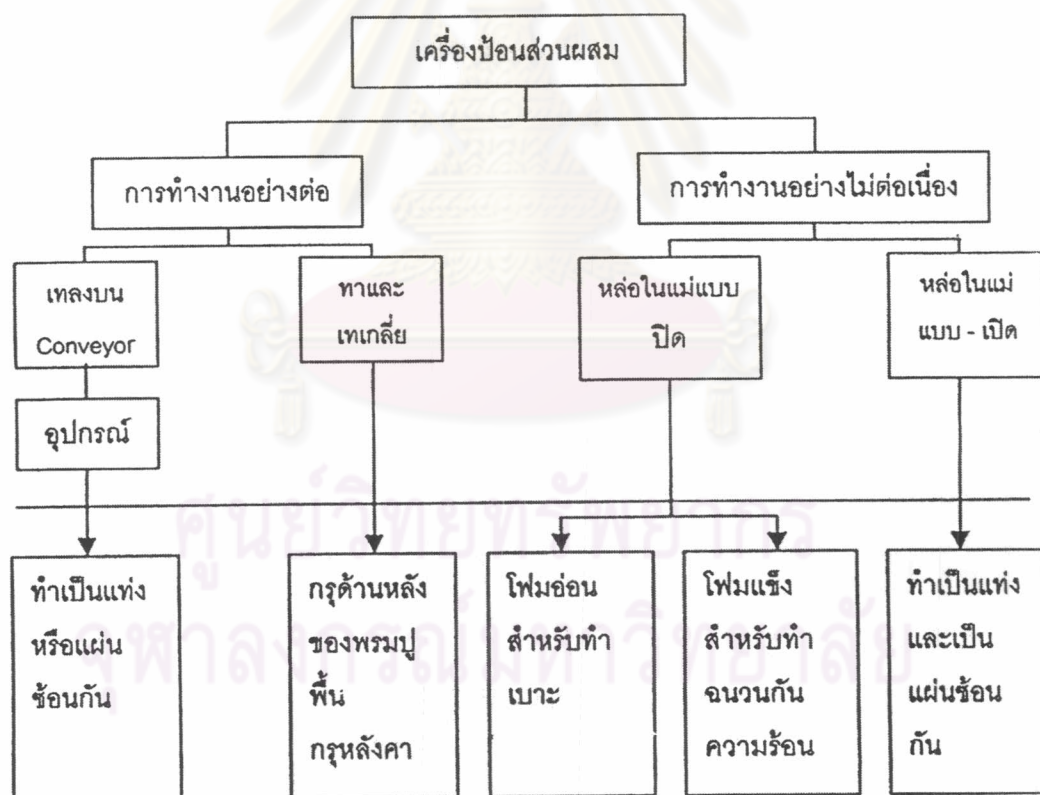
- พอลิยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น หมายถึง โฟมชนิดยืดหยุ่นและอีลาสโตเมอร์ซึ่งจะมีโครงสร้างที่ประกอบไปด้วย ส่วนอ่อน (soft segment) ที่เป็นสายโซ่ยาวที่ยืดหยุ่น (long chain flexible) เชื่อมกับส่วนแข็ง (hard segment) ของอะโรมาติกพอลิยูรีเทน-พอลิยูเรีย (polyurethane-polyurea segment) สมบัติของพอลิยูรีเทนชนิดนี้ส่วนใหญ่จะขึ้นกับพันธะไฮโดรเจน (H-bond) ของหมู่ที่มีขั้ว (polar group) ในสายโซ่ซึ่งเกิดขึ้นระหว่างหมู่ NH (proton donor) กับหมู่คาร์บอนิล (electron donor) ของหมู่ยูรีเทนและหมู่ยูเรีย นอกจากนี้ยังมีพันธะไฮโดรเจนที่เกิดระหว่างหมู่ NH ของยูรีเทนและยูเรีย กับอะตอมของออกซิเจนที่หมู่คาร์บอนิลของสายโซ่พอลิเอสเตอร์ ส่วนพันธะไฮโดรเจนระหว่างอะตอมของออกซิเจนของสายโซ่พอลิเอสเตอร์กับหมู่ NH นั้นเป็นแรงยึดเหนี่ยวที่อ่อนมากเมื่อเทียบกับแรงที่เกิดจากอะตอมออกซิเจนของคาร์บอนิล

- พอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โครงสร้างจะมีความหนาแน่นของพันธะเชื่อมขวาง (พันธะโควาเลนต์) ที่สูง ซึ่งเป็นผลจากการใช้สารตั้งต้นที่มีกิ่งสาขา เช่น พอลิฟังก์ชันนอลแอลกอฮอล์ เอมีน และไอโซไซยาเนต อีกประการหนึ่งเกิดจากการใช้พอลิไอโซไซยาเนตที่มากเกินไปทำปฏิกิริยากับ สารเร่งปฏิกิริยาไตรเมอไรเซชัน (trimerization catalyst) ทำให้เกิดการเชื่อมขวางขึ้น

ส่วนใหญ่สารตั้งต้นที่ใช้ทำพอลิยูรีเทนจะสังเคราะห์จากน้ำมัน (oil) คือในการผลิตพอลิยูรีเทนปกติจะใช้อะโรมาติกไอโซไซยาเนตมาทำปฏิกิริยากับอะลิฟาติกพอลิออล ยกเว้นบางกรณีในการทำโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีการใช้พอลิออลที่สังเคราะห์จากธรรมชาติ เช่น ซูโครส (sucrose) ซึ่งเป็นพอลิออลที่มีค่าฟังก์ชันนอลิตีสูงถึง 8.0

2.6.5 กรรมวิธีการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน [12]

โฟมพอลิยูรีเทน (PUFs) สามารถจะผลิตเป็นชิ้นงานได้ด้วยกรรมวิธีในรูปที่ 2.18

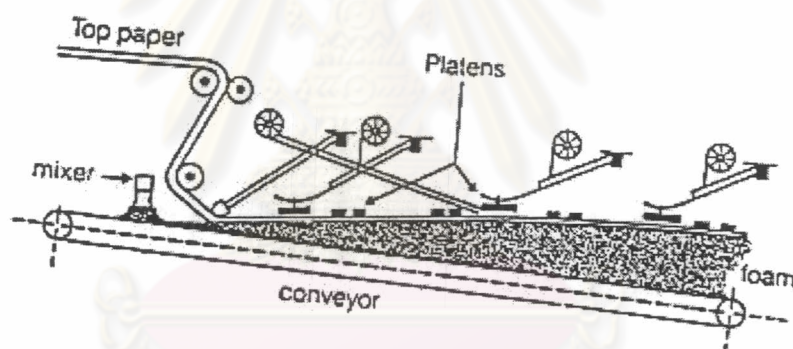


รูปที่ 2.18 แผนผังกรรมวิธีการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน [12]

กรรมวิธีการผลิตโฟมอย่างต่อเนื่อง

การทำโฟมพอลิยูรีเทนอย่างต่อเนื่องนั้นสามารถทำได้ทั้งโฟมแข็งและโฟมอ่อน ซึ่งส่วนผสมในการทำปฏิกิริยาจะประกอบด้วยไอโซไซยาเนต พอลิอล และสารเติมแต่งต่าง ๆ ผสมกันในถังผสมแล้วปล่อยให้ไหลลงสายพานลำเลียง (conveyor) ซึ่งส่วนผสมจะเกิดปฏิกิริยาทำให้เกิดก๊าซขึ้นระหว่างอยู่บนสายพานลำเลียง หลังจากนั้นเมื่อโฟมเย็นตัวจะใช้เครื่องมือตัดที่เหมาะสมตัดให้เป็นแท่ง หรือเป็นแผ่นตามต้องการ

ในรูปที่ 2.19 เป็นลักษณะของเครื่องผลิตโฟมแท่งระบบ Hennecke ซึ่งจะได้โฟมแท่งทรงเหลี่ยมมุมฉาก โดยในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา สายพานด้านข้างจะถูกยกสูงขึ้นมาด้วย เพื่อป้องกันการลื่นของโฟมที่ขอบ ความกว้างของแท่งโฟมระบบนี้มีถึงประมาณ 2 เมตร ความหนาของโฟมทำได้ถึง 1 เมตร อุณหภูมิภายในก้อนโฟมจะต้องรักษาไม่ให้สูงเกินไป ถ้าความร้อนสูงมากเกินไปจะทำให้เกิดการสลายตัวของเซลล์โฟมได้



รูปที่ 2.19 เครื่องทำโฟมแท่งระบบ Hennecke [12]

สำหรับกรรมวิธีการผลิตโฟมแบบไม่ต่อเนื่องจะมีลักษณะดังกรรมวิธีการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่ใช้เป็นโครงสร้างหลักของกระดานได้คลื่น ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไปในข้อ 2.6.7.3

2.6.6 ปัจจัยที่มีผลกับการเตรียมโพลีเอทิลีน [5]

1. การควบคุมอุณหภูมิ (temperature control)

การควบคุมอุณหภูมิโดยเฉพาะอุณหภูมิที่ใช้ในการเก็บสารตั้งต้นมีผลโดยตรงกับความหนืดของสารตั้งต้น ปฏิกิริยาเคมีระหว่างพอลิเอทิลีนกับไอโซไซยานเนต และความหนาแน่นของชิ้นงาน ปกติการเก็บสารตั้งต้นจะเก็บในแทงก์ที่มีผนัง 2 ชั้น ซึ่งระหว่างผนังของแทงก์จะมีของเหลวที่พาความร้อน (heat transfer fluid) ไหลเวียนอยู่

2. สิ่งปนเปื้อน (contaminates)

โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะต้องเก็บไว้ในบรรยากาศไนโตรเจนเพื่อป้องกันการสัมผัสกับไอน้ำของไอโซไซยานเนต และป้องกันการเกิดออกซิเดชัน (oxidation) ของพอลิเอทิลีน อีกทั้งยังต้องระวังการปะปนของเศษโลหะหนักจำพวกทองแดง (copper) หรือทองเหลือง (brass) เพราะโลหะเหล่านี้สามารถไปทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นได้

3. การชั่งตวง (metering)

น้ำหนักหรือปริมาตรของสารตั้งต้นมีผลกับสมบัติและลักษณะของโพลีเอทิลีน ซึ่งการชั่งตวงสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการแบบกะ (batch process) มักชั่งด้วยเครื่องชั่ง (weighing) ซึ่งเป็นวิธีที่แม่นยำที่สุด ส่วนในกระบวนการแบบต่อเนื่อง (continuous process) มักใช้การฉีดของปั๊ม โดยใช้การวัดปริมาตรเป็นเกณฑ์ (volumetric feed pump) ซึ่งมีทั้งที่ใช้ในกระบวนการผลิตเล็ก ๆ (low output) ที่มีการแยกแทงค์ของสารตั้งต้นออกเป็น 2 แทงค์ คือแทงค์หนึ่งจะเป็นไอโซไซยานเนต และอีกแทงค์หนึ่งเป็นของผสมระหว่างพอลิเอทิลีนกับสารเติมแต่งต่าง ๆ สำหรับในกระบวนการผลิตขนาดใหญ่ (high output) ที่ผลิตประมาณ 100-500 กิโลกรัม/นาที่ จะใช้หลาย ๆ แทงค์แยกกันระหว่างสารตั้งต้นและสารเติมแต่งแต่ละชนิด

4. การผสม (mixing)

มีด้วยกัน 2 ระบบ คือ

4.1) *Static mixer* ซึ่งเป็นการผสมแบบใช้ความดันสูง (high pressure) ที่ใช้แรงดันจากหัวฉีด (jet) ซึ่งฉีดสารตั้งต้นเข้าผสมกันด้วยแรงดันประมาณ 100-200 บาร์ (bar) โดยฉีดเข้าไปในถ้วยหรือพื้นที่แคบ ๆ สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงก็คือ ความหนืดของสารตั้งต้นที่ฉีดผสมกันต้องใกล้เคียงกัน ซึ่งส่วนมากมักใช้กับสารที่มีความหนืดต่ำ ๆ และผสมกันด้วยอัตราส่วน 1 : 1 นอกจากนี้ ยังต้องควบคุมขนาดของท่อส่ง และความดันให้เหมาะสมด้วย

4.2) *Mechanical mixer* มักใช้กับสารตั้งต้นที่มีความหนืดสูง ๆ หรือสารตั้งต้นที่มีความหนืดแตกต่างกันมาก ซึ่งการผสมแบบนี้จะใช้เครื่องปั่นผสมที่มีใบพัดในการกวนโดยอัตราเร็วในการกวนจะอยู่ที่มีประมาณ 1,500-10,000 รอบต่อนาที แล้วแต่ชนิดและขนาดของเครื่อง สิ่งสำคัญระหว่างการปั่นผสมจะมีความร้อนเกิดขึ้นอย่างแน่นอน ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องควบคุมอัตราเร็วและเวลาในการกวนผสมให้เหมาะสม เพราะความร้อนจะส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดโฟมได้

5. การบ่ม (curing)

ปฏิกิริยาการเกิดโฟมส่วนใหญ่จะอยู่ที่ประมาณ 5 นาทีซึ่งโฟมจะฟูตัว และได้ออกมาเป็นชิ้นงานในเวลาต่อมา แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวยังไม่สมบูรณ์ดังนั้นจึงต้องมีการตั้งชิ้นงานทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง หรือนำชิ้นงานไปอบ เพื่อให้ชิ้นงานเกิดการบ่ม (curing) และเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ซึ่งปกติการบ่มชิ้นงานควรใช้เวลามากกว่า 48 ชั่วโมง แต่ในอุตสาหกรรมเพื่อความรวดเร็วจึงมักทำการบ่มเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมงเท่านั้น

6. ความปลอดภัย (safety)

หลักการด้านความปลอดภัยที่สำคัญมีดังนี้

6.1) ผู้ปฏิบัติงานต้องได้รับการฝึกฝนและดูแลสุขภาพอย่างสม่ำเสมอเพราะสารตั้งต้นที่ใช้โดยเฉพาะไอโซไซยาเนตเป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย

6.2) ต้องมีการควบคุมการระเหยของไอโซไซยาเนตไม่ให้เกินระดับที่เป็นอันตรายมากต่อผู้ใช้งาน ซึ่งสถานที่ทำงานต้องมีการระบายอากาศที่ดีและมีอุปกรณ์วัดปริมาณไอโซไซยาเนตที่อาจเกินมาตรฐาน อย่างไรก็ตาม ผู้ปฏิบัติงานต้องมีการสวมเครื่องป้องกัน เช่น หน้ากากป้องกันสารพิษ (protection mask) ถุงมือ หรือชุดที่รัดกุม เพื่อให้เกิดความปลอดภัยมากที่สุด

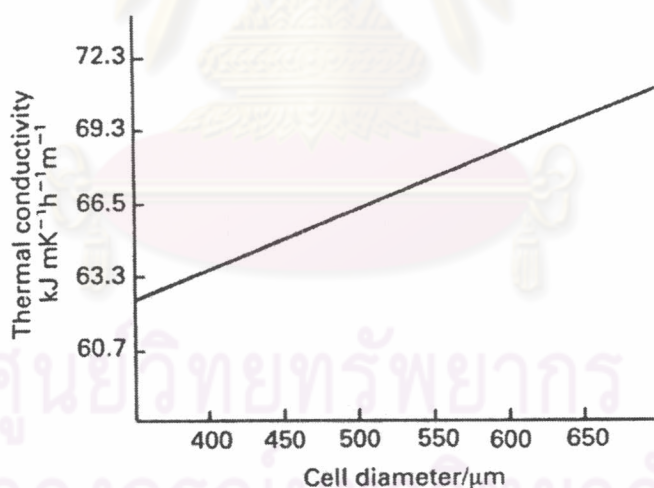
6.3) หากมีการกระจายของไอโซไซยาเนตต้องพยายามทำให้มีภาวะเป็นกลาง เพื่อลดความรุนแรงที่อาจเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่สุด โดยการใช้สารเคมีประเภทกรดต่าง ๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6.7 โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (rigid polyurethane foam) [9]

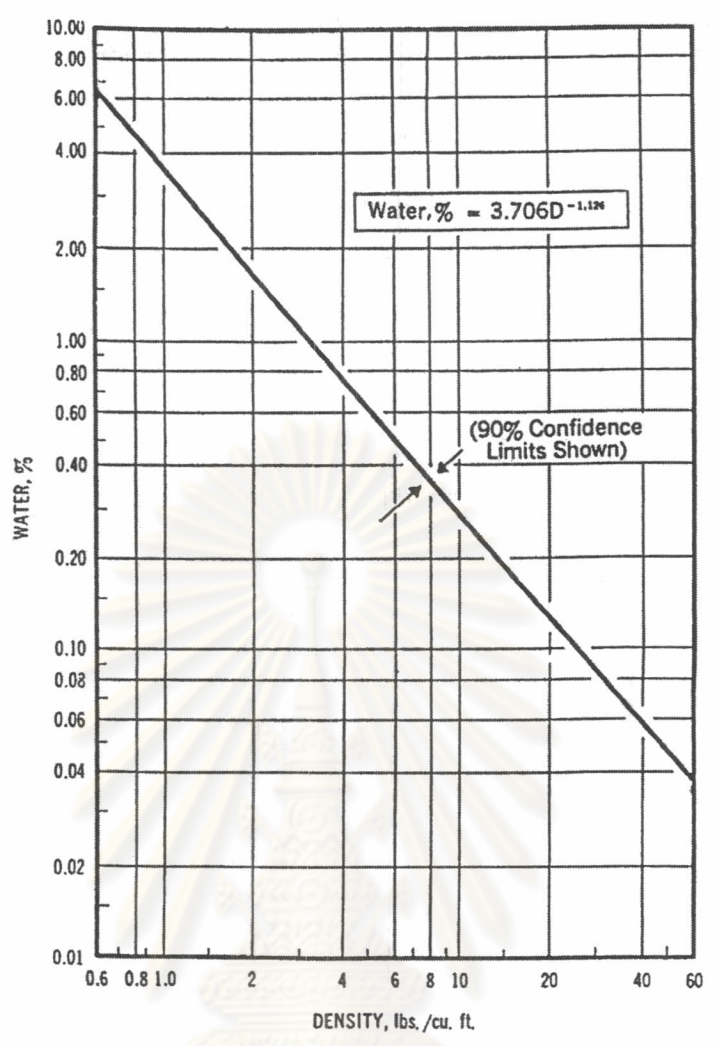
โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งส่วนใหญ่มีอุณหภูมิกลาสทรานซิชันสูงกว่า 20 องศาเซลเซียส และมีค่า elongation ไม่เกิน 10 % โฟมชนิดนี้สามารถทำให้มีความหนาแน่นได้ตั้งแต่ 10-600 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร ซึ่งสามารถเตรียมได้จากพอลิฟังก์ชันนอลแอลกอฮอล์ หรือพอลิโอลที่มีไฮดรอกซิลนัมเบอร์สูง ๆ (เช่น OHV = 450-550) การที่พอลิโอลมีค่าไฮดรอกซิลที่สูง จะยิ่งทำให้กระบวนการขึ้นรูปกระทำไต่ยาก แต่ในการตรงกันข้ามกลับทำให้สมบัติทางกายภาพของชิ้นงานดีขึ้น สำหรับไอโซไซยาเนตที่ใช้ในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งส่วนมากจะเป็นพอลิเมอร์ไอโซไซยาเนต (polymeric isocyanate) เช่น crude-TDI, TDI prepolymer หรือ crude-MDI เป็นต้น

นอกจากการใช้งานส่วนใหญ่ที่เกี่ยวกับฉนวนความร้อนแล้วนั้น โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งยังใช้ทำวัสดุโครงสร้าง (structural material) อีกด้วย กระบวนการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีทั้งการผลิตแบบ single batch process, injection moulding หรือ spraying ขึ้นกับลักษณะของงาน ซึ่งโฟมชนิดนี้จะมีโครงสร้างเซลล์แบบปิด และขนาดของเซลล์โฟมก็มีผลกับสมบัติการนำความร้อนหรือความเป็นฉนวนความร้อนของชิ้นงาน ดังแสดงในรูปที่ 2.20

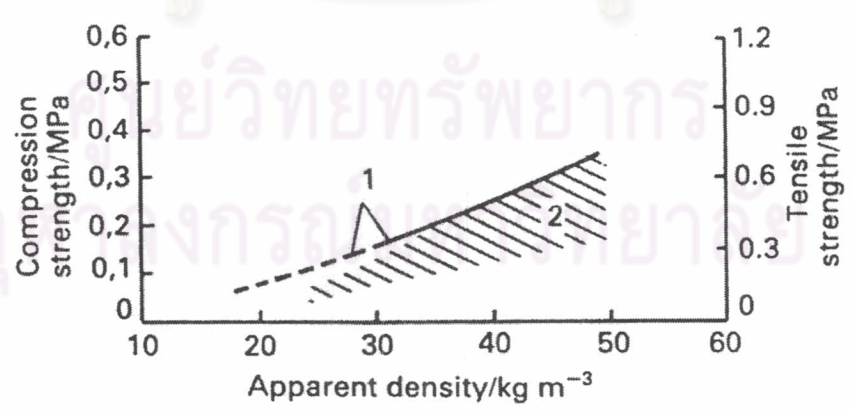


รูปที่ 2.20 ผลของขนาดของเซลล์โฟมต่อความสามารถในการนำความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง [9]

สำหรับหลักเกณฑ์ในการพิจารณาเลือกโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งไปใช้งานมักจะพิจารณาจากความหนาแน่นซึ่งสารฟูที่ใช้โดยเฉพาะน้ำมีผลกับความหนาแน่นของโฟม ดังแสดงในรูปที่ 2.21 และที่สำคัญความหนาแน่นของโฟมส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของโฟมดังแสดงในรูปที่ 2.22-2.24

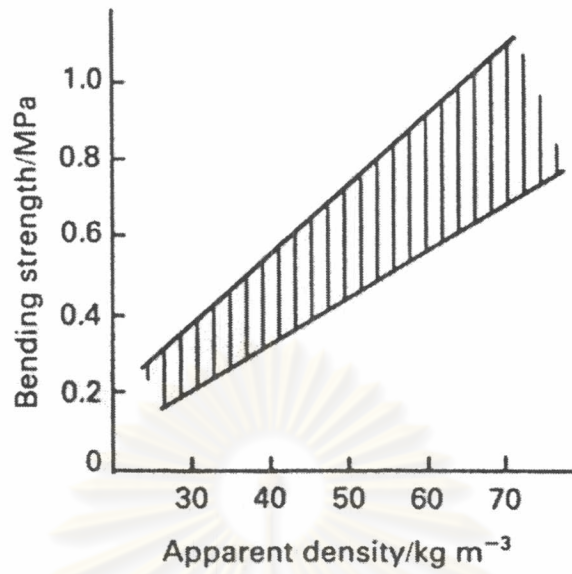


รูปที่ 2.21 ผลของปริมาณของน้ำ (สารฟู) ต่อความหนาแน่นของโฟม [1]

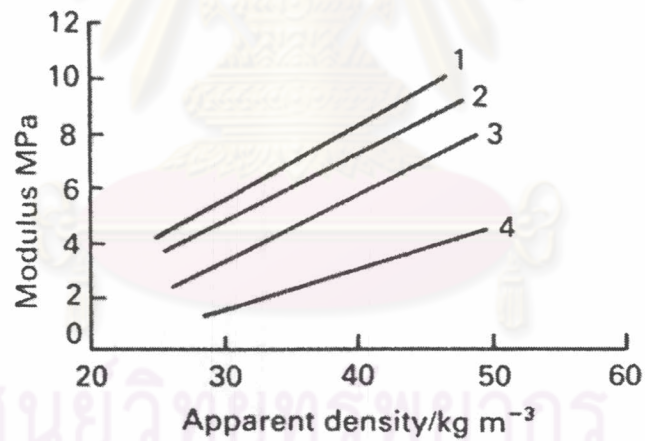


รูปที่ 2.22 ผลของความหนาแน่นต่อ

(1) สมบัติความต้านทานแรงกด และ (2) ความต้านทานแรงดึงของโฟม [9]



รูปที่ 2.23 ผลของความหนาแน่นต่อสมบัติความต้านทานแรงดัดโค้งของโฟม [9]



รูปที่ 2.24 ผลของความหนาแน่นต่อมอดูลัสของโฟมที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ความชื้นสัมพัทธ์ 55 % [9]

- | | |
|-------------------------|-------------------------|
| (1) elastic modulus | (2) modulus of rigidity |
| (3) compression modulus | (4) shear modulus |

2.6.7.1 ข้อดีของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง [4, 13]

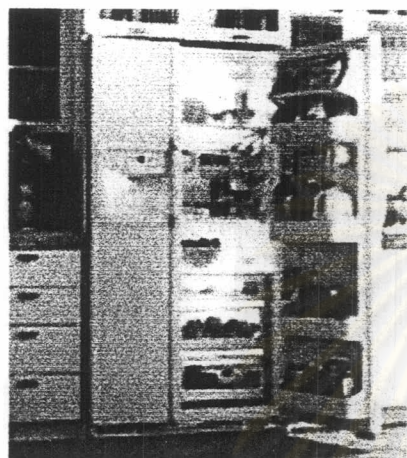
โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีสมบัติเฉพาะตัวที่มีประโยชน์กว่าวัสดุอื่น ๆ หลายประการคือ

1. ประสิทธิภาพของการเป็นฉนวน (insulating efficiency) โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีความเป็นฉนวนดีกว่าวัสดุประเภทอื่น ทั้งนี้เนื่องจากการนำความร้อนที่ต่ำของวัฏภาคก๊าซ โดยเฉพาะเมื่อใช้สารประเภทฟลูออโรคาร์บอนเป็นสารฟู อีกทั้งโฟมบางชนิดยังมีค่าสัมประสิทธิ์การนำความร้อน (K) ต่ำเพียง 0.019 kcal/m.h^oC ซึ่งเหมาะกับอุตสาหกรรมห้องเย็น (cold storage industry) เป็นอย่างมาก
2. น้ำหนักเบา (light weight) สามารถใช้งานในลักษณะประกบเป็นแผ่นได้ (sandwich construction) ซึ่งช่วยเพิ่มความแข็งแรงของโครงสร้าง ในขณะที่วัสดุมีน้ำหนักเบา
3. สามารถทำเป็นรูปร่างต่าง ๆ ได้ตามต้องการ (mold ability) เนื่องจากส่วนผสมของยูรีเทนสามารถขยายตัวเข้าไปในช่องว่างของแม่แบบที่มีรูปร่างซับซ้อนได้ จึงเป็นการปกปิดช่องว่างในการตกแต่งได้อีกด้วย
4. การยึดติด (adhesion) ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิยูรีเทน โฟมสามารถติดแน่นกับวัสดุต่าง ๆ ได้อย่างดี เช่นติดกับโลหะ ไม้ กระจก พลาสติก หรือหิน เป็นต้น
5. สมบัติในการลอยตัว (buoyancy) เนื่องจากโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งมีโครงสร้างส่วนใหญ่เป็นเซลล์ปิดจึงดูดซึมน้ำหรืออมน้ำได้น้อยมาก อีกทั้งมีน้ำหนักเบาและมีความหนาแน่นต่ำซึ่งช่วยในเรื่องของการลอยตัวได้อย่างดี และมีอัตราส่วนความแข็งแรง (rigidity) ต่อน้ำหนัก และความแข็งแรง (strength) ต่อน้ำหนักที่สูง บางชนิดสามารถรับน้ำหนักได้ถึง 25 เท่าของน้ำหนักโฟมในน้ำ
6. การทำงานขั้นตอนเดียว (single step process) การเตรียมหรือผลิตชิ้นงานทำได้ง่าย โดยเริ่มต้นจากส่วนผสมหลักที่เป็นของเหลว นำมาผสมกันในขั้นตอนเดียวโดยไม่ต้องมีการทำ post curing หรือขั้นตอนอื่น ๆ ในกระบวนการผลิต

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.6.7.2 ประโยชน์และการนำไปใช้งานของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง [14]

โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน ดังแสดงในรูปที่ 2.25-2.26



(1)



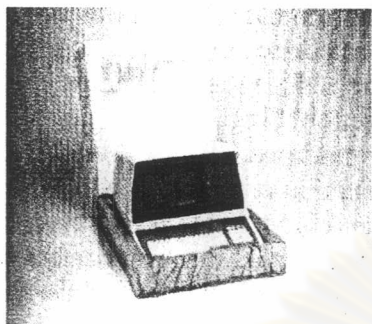
(2)



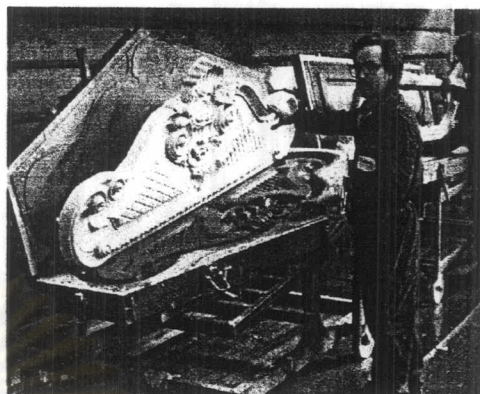
(3)

รูปที่ 2.25 ประโยชน์ของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง [14]

- (1) ทำฉนวนความร้อนในตู้เย็น
- (2) ทำฉนวนความร้อนในอาคารโดยการสเปรย์
- (3) ใช้งานเกี่ยวกับท่อขนส่งในโรงงานเคมี



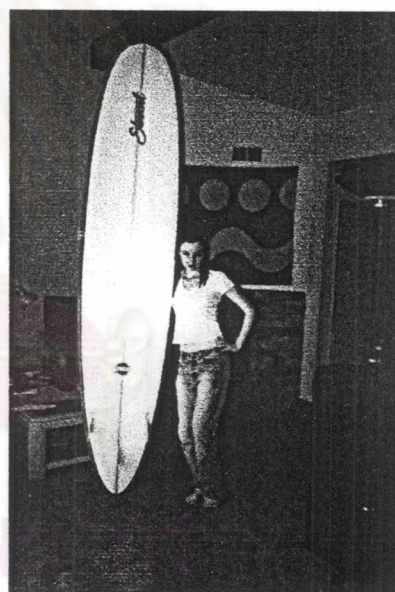
(1)



(2)



(3)



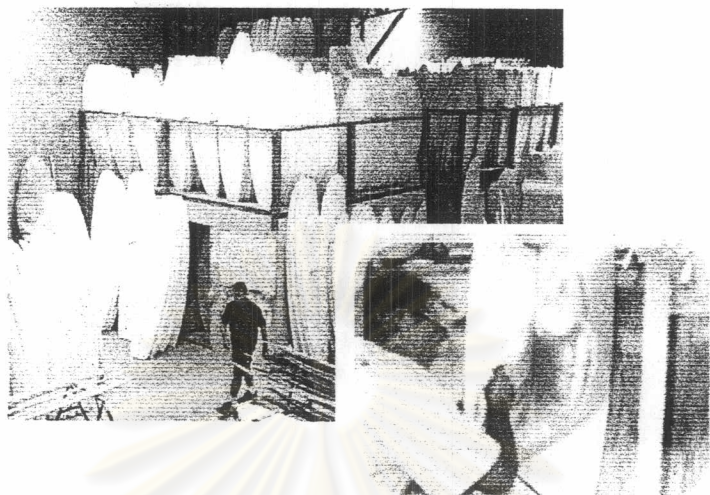
(4)

ศูนย์วิทยพั
จุฬาลงกรณ์มหาวิทาลัย

รูปที่ 2.26 ประโยชน์ของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (ต่อ) [14]

- (1) ทำบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ
- (2) ทำเฟอร์นิเจอร์แทนไม้
- (3) เป็นส่วนประกอบของเรือ
- (4) เป็นโครงสร้างหลักของกระดานโต้คลื่น

2.6.7.3 กรรมวิธีการผลิตกระดานโต้คลื่นจากโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

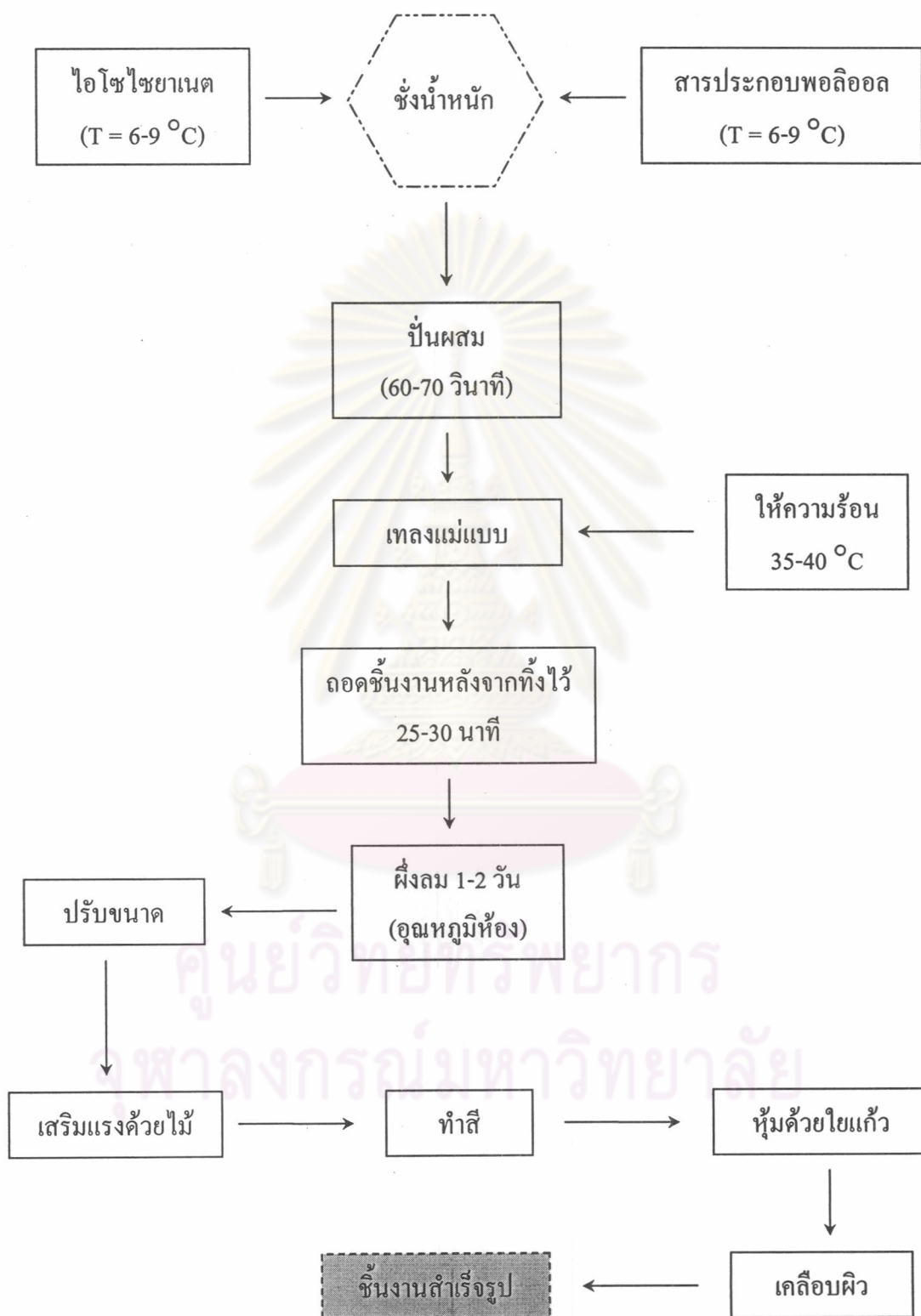


รูปที่ 2.27 ภายในโรงงานผลิตกระดานโต้คลื่น

สำหรับวิธีการผลิตโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่ใช้เป็นโครงสร้างหลักของกระดานโต้คลื่นนั้นสามารถเตรียมได้โดยการผสมสารเคมีต่าง ๆ ในสถานะ ปั่นผสมให้เข้ากัน เเทลงในแม่แบบ จากนั้นให้ความร้อนประมาณ 35-40 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 25-30 นาที เพื่อเป็นการอบโฟม สุดท้ายนำโฟมออกมาผึ่งลมเป็นเวลา 1-2 วัน ก่อนนำไปปรับขนาด เสริมแรงด้วยแกนไม้ทำสี แล้วหุ้มด้วยเส้นใยแก้ว และเคลือบทับด้วยพอลิเอสเทอร์เรซินที่ผิวด้านนอก การที่โฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งนี้นิยมใช้เป็นโครงสร้างหรือองค์ประกอบหลักของกระดานโต้คลื่นนั้น เนื่องจากสมบัติที่ดีหลายประการ อาทิเช่น น้ำหนักเบา มีความแข็งตึง (stiffness) ความต้านทานแรงกดทะลุ (puncture-proof buoyancy) และความต้านทานแรงกระแทก (impact resistance) ที่ดีรวมทั้งมีโครงสร้างเซลล์แบบปิดซึ่งจะช่วยในเรื่องของการลอยตัวอีกด้วย

อย่างไรก็ตาม เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดโฟมพอลิยูรีเทนนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อนซึ่งเกิดขึ้นในทันที (spontaneous) เมื่อผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกัน ดังนั้นในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนนี้จึงมีปัจจัยต่าง ๆ มากมายที่ควรระวังและมีผลต่อสมบัติของผลิตภัณฑ์ เช่น อุณหภูมิซึ่งมีผลโดยตรงต่อความหนืด ความหนาแน่น ความไวต่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ภาวะในการเก็บสาร การปนเปื้อนของสารแปลกปลอม เช่น น้ำ จาระบี น้ำมัน ตลอดจนความแม่นยำในการวัดอัตราส่วนขององค์ประกอบต่าง ๆ เป็นต้น

แผนผังกรรมวิธีการผลิตกระดาษไต้กลั่นจากโพลีเอทิลีนชนิดแข็ง แสดงดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 แผนผังกรรมวิธีการผลิตกระดาษไต้กลั่นจากโพลีเอทิลีนชนิดแข็ง

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

จากการค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง พบว่าโดยส่วนใหญ่จะนำไปใช้ทำฉนวนความร้อน สำหรับการทำกระดานโต้คลื่นนั้นม้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องไม่มากนัก ดังนี้

ในปี 1996 T.J. Green [15] แห่งบริษัท BASF Corporation ได้จดสิทธิบัตร (5,552,447) เกี่ยวกับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีโครงสร้างแบบเซลล์ปิด เพื่อใช้เป็นวัสดุช่วยในการลอยตัวของเรือ (watercraft) ซึ่งโฟมที่เตรียมได้นี้มีเสถียรภาพทางขนาด (dimensional stability) ที่ดีเยี่ยม โดยเตรียมจากทั้ง MDI, TDI, ของผสมระหว่าง MDI และ TDI กับพอลิออลหลายชนิด โดยมีน้ำ และ 1,1,1,2-tetrafluoroethane เป็นสารฟู และมีสารอื่นอีกหลายชนิด เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา สารหน่วงไฟ สารลดแรงตึงผิว โดยโฟมที่เตรียมได้มีอัตราส่วนระหว่างความทนแรงกดต่อความทนแรงดึง (compressive strength : tensile strength) 0.5 : 1 หรือมากกว่า และมีค่าความเครียดที่จุดขาด (elongation at break) 10 % หรือน้อยกว่า มีโครงสร้างแบบเซลล์ปิด นั่นคือมีปริมาณเซลล์ปิดต่อเซลล์เปิดมากกว่า 85 % นอกจากนี้ ยังมีสมบัติอื่นที่เหมาะสมตรงตามความต้องการของ U.S. Coast Guard ก็คือ ไม่สูญเสียแรงลอยตัวเกิน 5 % (ASTM D-2842) หลังจากแช่ลงในตัวกลางหลายชนิดในระยะเวลาหนึ่ง ๆ เช่น ก๊าซโซลีน น้ำมัน หรือสารละลาย trisodium phosphate เข้มข้น 5 % ที่อุณหภูมิ -20°F , 158°F , 200°F ที่ความชื้นบรรยากาศ และ 100°F , 158°F ที่ 100%RH โดยใช้เวลาในการทดสอบ 28 วัน ซึ่งโฟมจะต้องมีเสถียรภาพทางขนาดที่ดี มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรน้อยกว่า 7 % นั่นคือไม่ดูดซับตัวกลางเหล่านั้น ทำให้เมื่อเวลาใช้งานจะไม่เพิ่มน้ำหนักของเรือ

ในปี 2000 G. Knorr [16] และ คณะ ได้จดสิทธิบัตร (6,040,349) เกี่ยวกับการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่มีความหนาแน่นต่ำระหว่าง MDI และพอลิออลหลายชนิด โดยใช้น้ำเป็นสารฟู และมีการใช้สารฟูผสมระหว่างไซโคลเพนเทน (cyclopentane) และ propane, n-butane, isobutane, cis-2-butane และ/หรือ trans-2-butane ซึ่งอาจใช้แยกกัน หรือผสมกันก็ได้ เช่น propane และ butane จากการศึกษาพบว่า การเปลี่ยนชนิดของสารฟูมีผลต่อความหนาแน่นของโฟมที่เตรียมได้ โดยเฉพาะสารฟูที่มีความดันไอสูง (high vapor pressure) จะให้โฟมที่มีความหนาแน่นต่ำ แต่อาจส่งผลให้ความทนแรงกดลดลง อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยนี้พบว่า โฟมที่ผลิตได้จากการใช้สารฟูเหล่านี้มีความหนาแน่นที่ต่ำ มีความทนแรงกดที่ดี มีเสถียรภาพทางขนาดในระยะยาวที่ดี โดยสามารถผลิตโฟมชนิดแข็งที่มีความหนาแน่นระหว่าง 27.0–30.5 ก.ก./ลบ.ม.

ในปี 2001 H.C. Jung [17] และคณะ ได้ทำการศึกษาการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจาก MDI และพอลิเอสเทอร์พอลิออล โดยมีสารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคน และใช้ไฮโดรคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (hydrochlorofluorocarbon: HCFC) และน้ำเป็นสารฟู่ ผลการศึกษาพบว่าความหนาแน่นของโฟมที่มีน้ำ และ/หรือ HCFC เป็นสารฟู่ ลดลงจาก 175.7 เป็น 28.2 กก/ม³ เมื่อปริมาณสารฟู่เพิ่มมากขึ้น จากภาพถ่าย SEM พบว่า ขนาดของเซลล์โฟมที่มีน้ำเป็นสารฟู่เพิ่มขึ้นจาก 150 μm เป็น 290 μm เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมากขึ้น และจาก DSC พบว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของโฟมที่มีน้ำเป็นสารฟู่เพิ่มจาก 85.7 °C เป็น 101.7 °C เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นในขณะที่เมื่อใช้ HCFC เป็นสารฟู่พบว่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของโฟมไม่เปลี่ยนแปลงไปตามปริมาณของ HCFC ที่เพิ่มขึ้น สำหรับความทนแรงกด และค่ามอดูลัสของโฟมที่ใช้น้ำ และ HCFC เป็นสารฟู่ร่วมกันนั้นจะมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.13 เป็น 0.25 MPa และจาก 3.00 เป็น 7.23 MPa ตามลำดับที่ความหนาแน่นของโฟม 44.0 กก/ม³ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของสมบัติเชิงกลนี้ก็มีความสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของค่าอุณหภูมิกลาสทรานสิชันของโฟมจาก 86.0 °C เป็น 100.9 °C นั่นเอง

ในปี 2002 J.F. Jin [18] และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์โรซินพอลิเอสเทอร์พอลิออล (rosin-based polyester polyols) จากโรซินมาเลอิกแอนไฮไดรด์ไฮโดรด์แอคติก (rosin maleic anhydride adduct : RMA), ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol), เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) และสารเร่งปฏิกิริยา โดยการใส่และไมใส่กรดอะดิปิก (adipic acid) กับพทาติกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) ซึ่งพอลิออลทั้ง 2 ชนิดที่สังเคราะห์ขึ้นนี้ จะใช้ในการทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานาต (diisocyanate) เพื่อเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โดยโฟมที่เตรียมได้จะนำมาเปรียบเทียบกับสมบัติกับโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากพอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyol) ทางอุตสาหกรรม (ชื่อทางการค้าว่า Daltolac™ P744) ซึ่งจากผลการทดลอง พบว่าพฤติกรรมการเกิดโฟม (foaming behavior) ของโฟมที่เตรียมจากโรซินพอลิเอสเทอร์พอลิออล มีความคล้ายกับโฟมทางอุตสาหกรรม ส่วนค่าความต้านทานแรงกด (10 % compression strength) ทั้งในแนวนอนและแนวตั้งฉากกับทิศทางการเกิดโฟม (foaming rise direction) ของโฟมที่เตรียมขึ้น (rosin-modified rigid PU foam) จะมีค่าสูงกว่าโฟมที่เตรียมทางอุตสาหกรรม อีกทั้งเสถียรภาพทางรูปร่าง (dimensional stability) ของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากโรซินพอลิเอสเทอร์พอลิออล (rosin-modified rigid PU foam) ที่สภาวะ 100 องศาเซลเซียส และ -30 องศาเซลเซียส ให้ค่าที่ใกล้เคียงหรือบางค่าที่ดีกว่าโฟมทางอุตสาหกรรม ยิ่งไปกว่านั้น โฟมที่เตรียมจาก rosin-based polyol ยังมีความสามารถในการนำความร้อน (thermal conductivity) ที่ต่ำกว่า และมีพลังงานกระตุ้น (activation energy) ระหว่างกระบวนการ Pyrolysis ที่สูงกว่ามาก อย่างไรก็ตามสมบัติทางกายภาพทั้งหมดของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เตรียมจากโรซินพอลิเอสเทอร์พอลิออลจะขึ้นกับโครงสร้างของโฟมดังกล่าว

ในปี 1998 R. Alfani [19] และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์และตรวจสอบสมบัติของโฟมพอลิยูรีเทนที่มีการผสมแป้ง (Starch-based polyurethane foam) โดยสังเคราะห์จากปฏิกิริยาระหว่างของผสมของแป้งกับพอลิคาร์โพรแลคโตนไตรออล (polycarprolactone triol) กับอะลิฟาติกไดไอโซไซยาเนต (aliphatic diisocyanate) ซึ่งใช้น้ำเป็นสารฟู (blowing agent) โดยโฟมบางสูตรที่เตรียมขึ้นมีการเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (PEG) ลงไปด้วย การผสมแป้งเข้าไปในโฟมพอลิยูรีเทน ทำให้ความหนืดสูงขึ้น เนื่องจากแป้งมีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง ดังนั้นการผสมแป้งลงไปจะมีผลกับปฏิกิริยาจลน์ (kinetic reaction) ของระบบ โฟมพอลิยูรีเทนเมื่อทำการผสมแป้งแล้วจะทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชันสูงขึ้นแต่มีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำลง และสมบัติเชิงกลของโฟมจะขึ้นอยู่กับปริมาณของแป้ง พอลิคาร์โพรแลคโตนไตรออล และพอลิเอทิลีนไกลคอลในองค์ประกอบ โดยเมื่อปริมาณแป้งเพิ่มมากขึ้นจะทำให้โฟมมีมอดุลัสที่สูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันความหนาแน่นกลับลดลง หากเพิ่มปริมาณของ PEG ขึ้น พบว่าโฟมมีความยืดหยุ่นมากขึ้น และยังทำให้ค่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน ของโฟมมีค่าลดลงด้วย ทั้งนี้เนื่องจากลักษณะโครงสร้างของ PEG นั้นเอง

ในปี 1998 K.S. Chian และ L.H. Gan [20] ได้ทำการพัฒนาโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งจากน้ำมันปาล์มซึ่งได้รับการสนับสนุนจาก Nanyang Technological University research agent โดยทำการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนจากปฏิกิริยาระหว่าง polymeric diphenyl methane diisocyanate (polymeric MDI) กับพอลิออลธรรมชาติที่พัฒนามาจากน้ำมันปาล์มเป็น derivatized refined-bleached-deodorized (RBD) palm oil ซึ่งเป็นการนำวัสดุธรรมชาติมาทดแทนสารปีโตรเคมี ในงานวิจัยนี้จะใช้น้ำเป็นสารฟูทำให้เกิดกาซคาร์บอนไดออกไซด์เกิดเป็นโฟมขึ้นมา ซึ่งพบว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่ได้ มีความหนาแน่นประมาณ 200-300 ก.ก./ลบ.ม. และค่าความต้านทานแรงกดสูงกว่า 1 MPa

ในปี 2000 Y. Zhang [21] และคณะ ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับสัณฐานวิทยา สมบัติเชิงกล และเสถียรภาพทางความร้อนของโฟมชนิดแข็งแบบร่างแหของพอลิยูรีเทน (PU)-อีพอกซี (ER) (polyurethane-Epoxy resin Interpenetrating polymer network rigid foam : PU/ER IPNFs) โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การวัดความต้านทานแรงกด (compression test) การวิเคราะห์ทางความร้อน (TGA) และการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ผลปรากฏว่าจากภาพถ่าย SEM โครงสร้างเซลล์ของ PU/ER IPNFs เป็นเนื้อเดียวกันได้น้อยลงเมื่อปริมาณอีพอกซีเรซินเพิ่มมากขึ้น อีกทั้งความเปราะของผนังเซลล์ก็เพิ่มมากขึ้น และเวลาในการบ่ม (cure time) ของ PU/ER IPNFs จะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณอีพอกซีเรซินเพิ่ม

มากขึ้น ส่วนค่าความต้านทานแรงกดและค่ามอดูลัสของโฟมจะเพิ่มขึ้นสูงสุดในช่วงแรกและค่อย ๆ ลดต่ำลงเมื่อปริมาณอีพอกซีเรซินสูงขึ้น และเสถียรภาพทางความร้อนของ PU/ER IPNFs ก็เช่นกัน จะสูงขึ้นเมื่อปริมาณอีพอกซีเรซินเพิ่มขึ้น โดยดูได้จากผลของ TGA curve พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนัก (weight loss) 2 ส่วน จึงได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบว่าการสูญเสียน้ำหนักขั้นแรกเกิดจากการสลายตัวของสายโซ่พอลิโออลในพอลิยูรีเทน ส่วนการสูญเสียน้ำหนักในขั้นที่ 2 เกิดจากการสลายตัวของอีพอกซีเรซิน และสายโซ่ไอโซไซยานาตในพอลิยูรีเทน

ในปี 2003 W.J. Seo [22] ได้ทำการทดสอบสมบัติเชิงกล ตรวจสอบสัณฐานวิทยา และสมบัติทางความร้อนของโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่ใช้เป็นสารฟู โดยทำการเตรียมโฟมจาก polymeric 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (PMDI), พอลิอีเทอร์พอลิโออล, 1,4-บิวเทนไดออล, สารลดแรงตึงผิวประเภทซิลิโคน และน้ำกลั่น พบว่าความหนาแน่นของโฟมพอลิยูรีเทนลดลงจาก 173.7 ถึง 41.7 ก.ก./ลบ.ม. เมื่อปริมาณน้ำกลั่นเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ถึง 3.0 ส่วนต่อ 100 ส่วนโดยน้ำหนักของพอลิโออล (php : part per hundred polyols) ตามลำดับ (ที่ 1,4-บิวเทนไดออล 0 php) และขนาดของเซลล์โฟมเพิ่มขึ้นจาก 115 ถึง 258 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณน้ำกลั่นเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ถึง 3.0 php ตามลำดับ (ที่ 1,4-บิวเทนไดออล 10 php) จากผลการทดลองยังพบว่าอุณหภูมิกลาสทรานซิชันของโฟมตัวอย่างเพิ่มขึ้นจาก 49.5 ถึง 80.8 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำกลั่นจาก 0.5 ถึง 3.0 php ตามลำดับ (ที่ 1,4-บิวเทนไดออล 0 php) นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความหนาแน่นของชิ้นงานเท่ากัน โฟมจะมีสมบัติเชิงกลที่สูงขึ้นเมื่อปริมาณน้ำกลั่นเพิ่มขึ้น ส่วนผลของสารลดแรงตึงผิวที่มีต่อโฟมพอลิยูรีเทน สังเกตเห็นว่าขนาดของเซลล์โฟมลดลงจาก 360 ถึง 146 ไมโครเมตร เมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 0.33 php ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ขนาดของเซลล์โฟมจะไม่มีเปลี่ยนแปลงอีกเมื่อใส่ปริมาณสารลดแรงตึงผิวจนถึง 0.33 php

และในปี 2004 C. Takanori (Osaka, JP) [23] ได้จดสิทธิบัตร (6,713,521) เกี่ยวกับวิธีการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งและองค์ประกอบของโฟมดังกล่าว เพื่อปรับปรุงสมบัติทางการนำความร้อน (thermal conductivity) โดยในการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งนี้มีองค์ประกอบที่ใช้คือ อะโรมาติก พอลิไอโซไซยานาตพอลิโออล สารฟู ตัวเร่ง สารลดแรงตึงผิว และสารอื่นที่จำเป็น ซึ่งสารฟูที่ใช้จะเป็นการผสมกันระหว่าง โซโคลเพนเทนกับน้ำ และพอลิโออลส่วนใหญ่ที่ใช้จะเป็นพอลิอีเทอร์พอลิโออลที่เตรียมจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเติม (addition polymerization) ของอัลคีนออกไซด์ ซึ่งมี o-toluenediamine และ diathanolamine เป็นตัวเริ่ม (initiator) พบว่าสามารถปรับปรุงสมบัติการนำความร้อนของโฟมให้ต่ำลงได้ อีกทั้งความหนาแน่นก็แปรผันตามการนำความร้อนอีกด้วย ดังนั้นจึงสามารถเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนที่มีสมบัติเป็นฉนวนที่ดี และมีน้ำหนักเบาได้ ผลการทดลองบางส่วนแสดงไว้ในตารางที่ 2.12

ตารางที่ 2.12 ตัวอย่างผลการทดลองในสิทธิบัตร (6,713,521) [23]

	Comparative		Comparative		
	Example 1	Example 2	Example 1	Example 2	Example 3
Polyol A	--	--	--	--	30
Polyol B	--	--	--	--	25
Polyol C	--	--	--	--	20
Polyol D	--	--	--	--	10
Polyol E	--	--	--	--	15
Polyol F	7	7	--	--	--
Polyol G	2	2	--	--	--
Polyol H	--	--	15	--	--
Polyol J	20	10	--	--	--
Polyol K	--	--	40	50	--
Polyol L	71	81	--	--	--
Polyol M	--	--	45	40	--
Polyol N	--	--	--	10	--
Cyclopentane	19.1	19.6	15.5	11.2	21
Water	0.5	0.5	1.3	2.0	0.5
Polymeric MDI	122	127	123	140	170
Compression strength (kg/cm ²)	1.7	1.9	1.5	2.0	2.0
Foam core density (kg/cm ³)	32	32	32	35	35
Thermal conductivity x 10 ⁻⁴ (kcal/mh/degree. C.)					
25.degree. C.	161	162	163	173	163
10.degree. C.	152	158	158	168	154
0.degree. C.	150	152	156	166	150
Compatibility of pentane	dissolved	dissolved	dissolved	dissolved	not dissolved

เมือ

Polyol A

Polyol prepared by adding ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) (a weight ratio of EO to PO is from 20:80) to sorbitol as a starting material, having a hydroxyl value of 550 mg KOH/g.

Polyol B

Polyol prepared by adding PO to glycerin as a starting material, having a hydroxyl value of 520 mg KOH/g.

Polyol C

Polyol prepared by adding EO to trimethylolpropane as a starting material, having a hydroxyl value of 550 mg KOH/g.

Polyol D

Polyol prepared by adding PO to trimethylolpropane as a starting material, having a hydroxyl value of 865 mg KOH/g.

Polyol E

Polyester polyol prepared from polyethylene terephthalate, having a hydroxyl value of 315 mg KOH/g

Polyol F

Polyol prepared by adding PO to trimethylolpropane as a starting material, having a hydroxyl value of 870 mg KOH/g.

Polyol G

Glycerin

Polyol H

Polyester polyol prepared from phthalic acid and diethylene glycol, having a hydroxyl value of 420 mg KOH/g.

Polyol J

Polyester polyol prepared from phthalic acid and diethylene glycol, having a hydroxyl value of 235 mg KOH/g.

Polyol K

Polyol prepared by adding PO to m-toluenediamine/diethanolamine (molar ratio of 75:25) as a starting material, having a hydroxyl value of 450 mg KOH/g.

Polyol L

Polyol prepared by adding PO to o-toluenediamine/diethanolamine (molar ratio of 75:25), having a hydroxyl value of 450 mg KOH/g.

Polyol M

Polyol prepared by adding PO to sugar/propylene glycol (molar ratio of 80:20) as a starting material, having a hydroxyl value of 380 mg KOH/g.

Polyol N

Polyol prepared by addition-polymerizing PO to propylene glycol as a starting material, having a hydroxyl value of 500 mg KOH/g



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย