

บทที่ 2

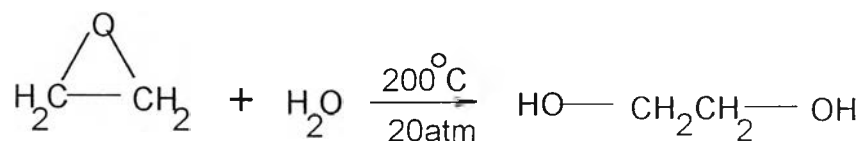
วารสารปริทัศน์

2.1 เพต [PET : Poly(ethylene terephthalate)]

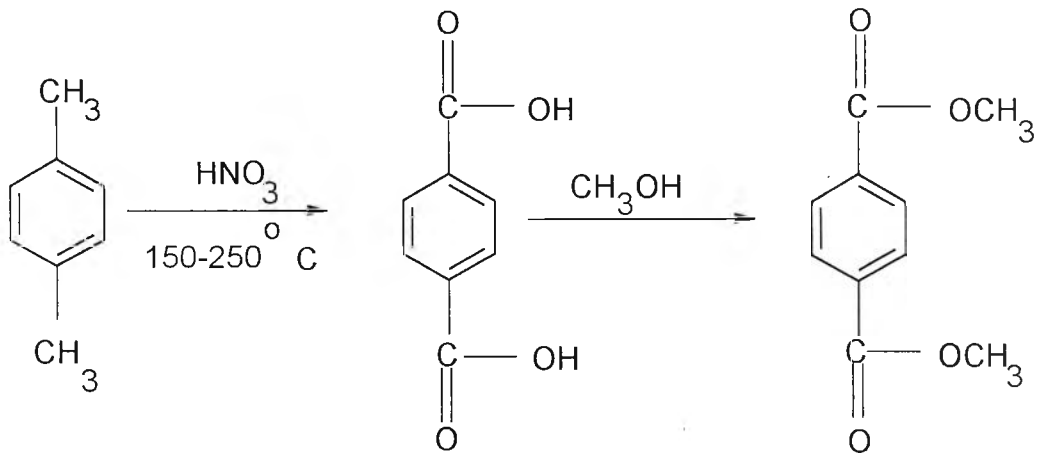
เพตถูกสังเคราะห์โดย Whinfield และ Dickson ในปี ค.ศ. 1941 ซึ่งประสบความสำเร็จในการทำเส้นใย (ได้แก่ Terylene และ Dacron) ตามด้วยฟิล์มพลาสติก (ได้แก่ Melinex และ Milar) เพตเป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดอิ่มตัวแบบเส้น (linear saturated polyester) มีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) ปัจจุบันนิยมใช้เพตในงานบรรจุภัณฑ์เนื่องจากมีสมบัติเด่นในด้านความใส ความแข็งแรง ความทนแรงกระแทก สามารถเก็บรักษาแก๊สได้ดี น้ำหนักเบา จึงนิยมนำไปใช้ทำขวดน้ำอัดลม ขวดน้ำดื่ม และขวดน้ำมันพืช เป็นต้น

2.1.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์เพต

1. เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197°C สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการเพิ่มน้ำให้กับเอทิลีนออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 200°C และความดัน 20 บรรยากาศ ดังสมการ



2. ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate ; DMT) สามารถสังเคราะห์ได้จากพาราไซลีน (p-xylene) โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยกรดไนตริกที่อุณหภูมิ $150-250^{\circ}\text{C}$ ตามด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วยเมทานอล ดังสมการ



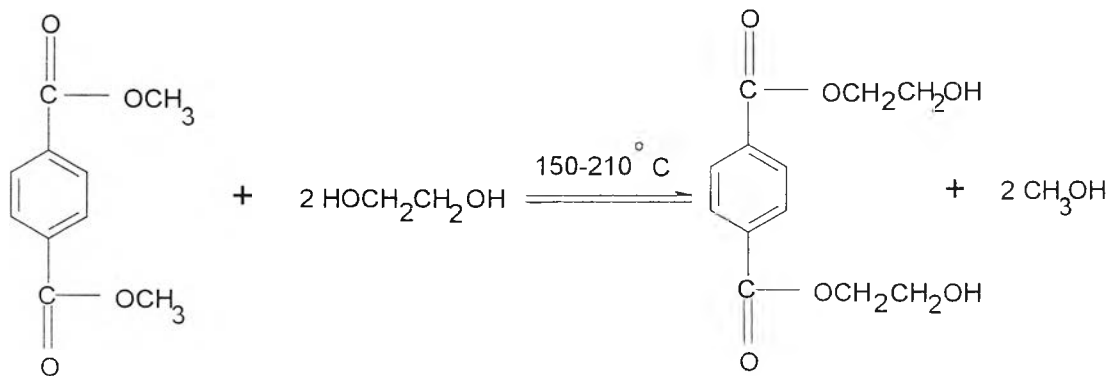
เนื่องจากกรดเทรฟทาลิกมีจุดหลอมตัวสูงจึงทำให้บริสุทธิ์ได้ยากและละลายในตัวทำละลายทั่วไปได้น้อยแต่ในขณะที่ไดเมทิลเทรฟทาลेटสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ง่ายโดยการกลั่นแบบลดความดันหรือการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งไดเมทิลเทรฟทาลेटยังสามารถละลายได้ดีในเอทิลีนไกลคอลทำให้พอลิเมอร์ไรเซชันเกิดได้ดีในระยะเริ่มแรกของปฏิกิริยาและผลพลอยได้จากกระบวนการควบแน่นระหว่างเอทิลีนไกลคอลและไดเมทิลเทรฟทาลेटคือเมทานอลจะถูกกำจัดออกได้ง่ายกว่าน้ำ ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการควบแน่นระหว่างเอทิลีนไกลคอลและเทรฟทาลิกแอซิดเพราะจุดเดือดของเมทานอลต่ำกว่าน้ำ ดังนั้นในอุตสาหกรรมจึงนิยมใช้ไดเมทิลเทรฟทาลेटแทนกรดเทรฟทาลิก แม้ว่าพेटจะสามารเตรียมได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นโดยตรงระหว่างเอทิลีนไกลคอลและกรดเทรฟทาลิกก็ตาม

2.1.2 การสังเคราะห์เพต

นิยามสังเคราะห์เพตจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ระหว่างเอทิลีนไกลคอลและไดเมทิลเทเรฟทาเลต โดยสามารถแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์

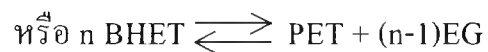
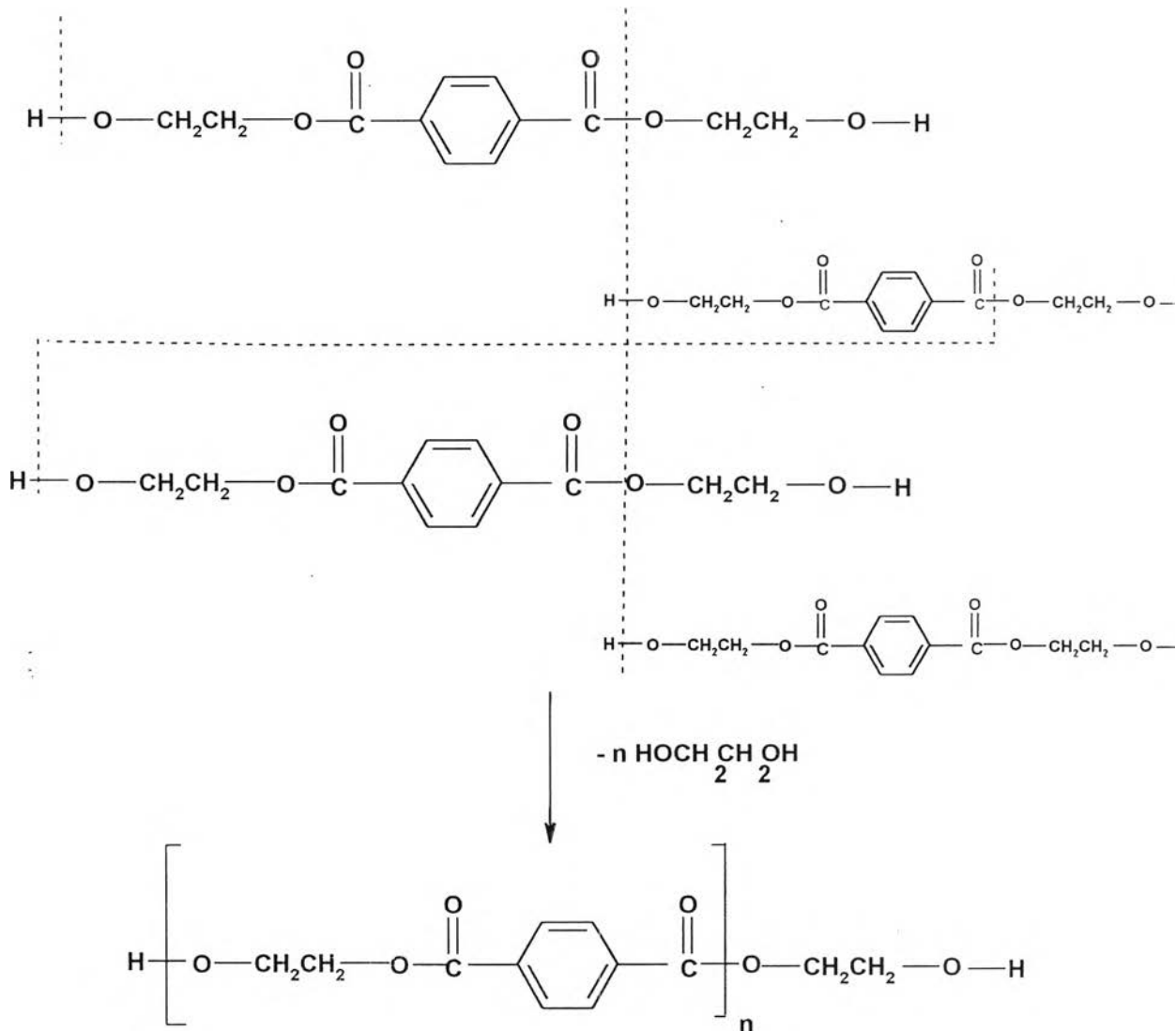
ผสมไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนจำนวนโมล 1:2.1-2.2 จากนั้นให้ความร้อนกับของผสมดังกล่าวที่อุณหภูมิ 150-210° C โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็น BHET [bis(2-hydroxyethyl terephthalate)] นอกจากนี้ยังอาจเป็นไดเมอร์ (dimer) ไตรเมอร์ (trimer) และอื่นๆรวมเรียกว่า โอลิโกเมอร์ (oligomer) [1] ขั้นตอนแสดงได้ดังสมการ



ผลพลอยได้จากปฏิกิริยา คือ เมทานอล และเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้จึงต้องมีการกำจัดเมทานอลออกจากปฏิกิริยาและเติมไกลคอลให้มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

ขั้นตอนที่ 2 การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

ให้ความร้อนกับของผสมที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิ 270-285° C เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังสมการ



เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้จึงต้องมีการกำจัดเอทิลีนไกลคอลส่วนเกินออกจากปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนนี้จะต้องมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาคั่ว

ขั้นตอนแรกของปฏิกิริยาเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution-polymerization) แต่ขั้นตอนที่ 2 เป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบหลอมเหลว (melt-polymerization) เพราะอุณหภูมิของขั้นตอนนี้จะสูงกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในขั้นตอนแรก ได้แก่ เกลืออะซีเตตของโลหะ เช่น มังกานีส สังกะสี แคลเซียม โคบอลต์ หรือแมกนีเซียม และปกติใช้แอนติโมนี (III) ออกไซด์ [antimony (III) oxide] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับขั้นตอนที่ 2

PET เป็นสารแข็งเกร็งไม่มีสี และเป็นพอลิเมอร์แบบเส้นที่มีโครงสร้างสม่ำเสมอ จึงสามารถเกิดผลึกได้ แต่จะมีอัตราการเกิดผลึกค่อนข้างช้า PET ถูกใช้ครั้งแรกในรูปของเส้นใย มี T_m สูงกว่าในลอนเล็กน้อย ซึ่งเมื่อพอลิเมอร์หลอมเหลวถูกอัดรีดผ่านสปินเนอร์เข้าไปในอากาศ เส้นใยจะเย็นอย่างรวดเร็ว โครงสร้างจึงเป็นอสัณฐานและไม่แข็งแรง แต่เมื่อนำเส้นใยไปดึงที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g จะทำให้โมเลกุลมีการจัดเรียงตัวและความแข็งแรงเพิ่มขึ้น และสุดท้ายจึงนำเส้นใยไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้งแรงดึง เพื่อให้เส้นใยมีความคงรูป และเกิดผลึกได้มากที่สุด ซึ่งการทำฟิล์มก็เช่นเดียวกัน จะมีการอัดรีด การจัดเรียงโมเลกุล และการทำให้คงรูป

PET ที่ใช้ทำขวด มักเป็นโคพอลิเมอร์ซึ่งผลิตจากไกลคอลมากกว่า 1 ชนิด และ/หรือไดเบสิกแอซิดมากกว่า 1 ชนิด ที่เรียกว่า “PETG” เช่น การใช้ isophthalic acid (IPA) เป็นโคโมโนเมอร์ร่วมกับ TPA และใช้ cyclohexanedimethanol (CHDM)/diethylene glycol (DEG) ร่วมกับ EG เป็นต้น ทำให้ความสม่ำเสมอของโครงสร้างลดลง (เป็นอสัณฐานมากขึ้น) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะใส และขึ้นรูปได้ง่ายขึ้น สามารถใช้ในงานเป่า งานอัดรีด และใช้ทำฟิล์มได้

2.1.3 การย่อยสลายเพด

สามารถทำได้ด้วยกระบวนการทางเคมีหลายวิธี [2] คือ

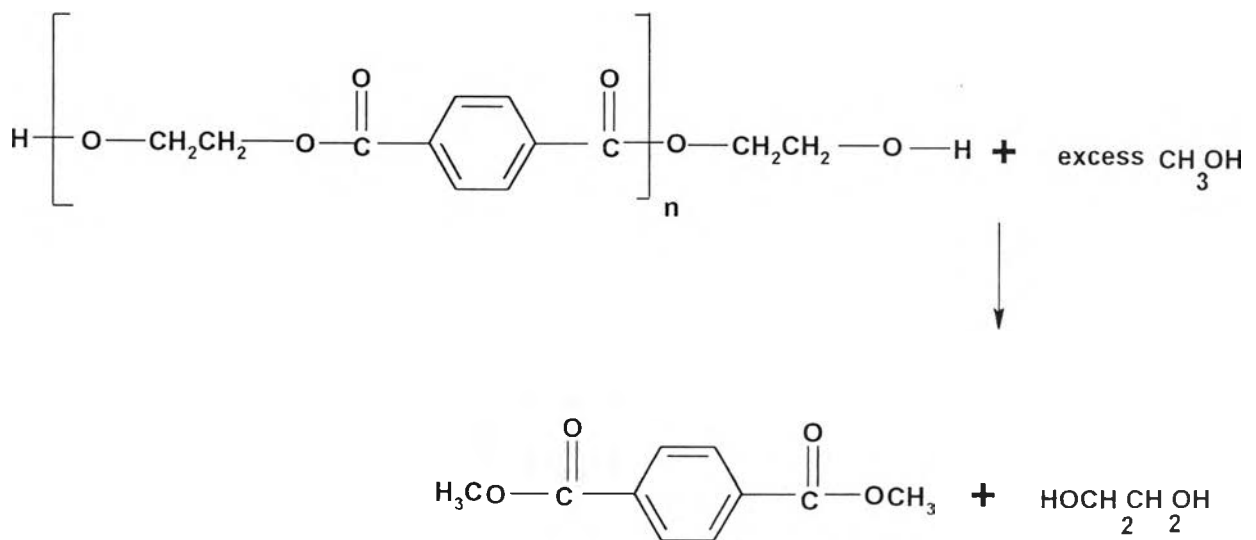
1. ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) แบ่งเป็น 3 แบบ คือ การไฮโดรลิซิสด้วยกรด (acid hydrolysis) การไฮโดรลิซิสด้วยด่าง (alkaline hydrolysis) และการไฮโดรลิซิสด้วย

น้ำหรือไอน้ำ (neutral hydrolysis) โดยที่ทั้ง 3 แบบจะให้ผลิตภัณฑ์คือ กรดเทเรฟทาลิก กับเอทิลีนไกลคอล

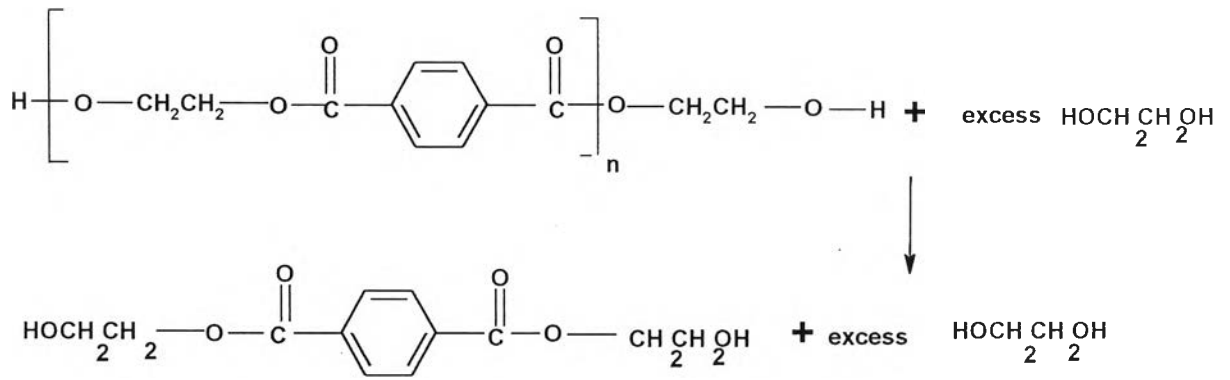
2. อะมิโนลิซิส (Aminolysis) วิธีนี้เพตจะถูกละลายด้วยสารละลาย primary amine เช่น เมทิลเอมีน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอทิลีนไกลคอล และ ไคเอไมด์ของ กรดเทเรฟทาลิก

3. แอมโมโนลิซิส (Ammonolysis) กระบวนการนี้จะใช้แอนไฮดรัส แอมโมเนีย (anhydrous ammonia) ในเอทิลีนไกลคอลในการย่อยสลายเพต ผลิตภัณฑ์ที่ได้ เป็นสารประกอบเอไมด์ของกรดเทเรฟทาลิก

4. เมทาโนลิซิส (Methanolysis) คือการย่อยสลายเพตด้วยเมทานอล ภายใต้ ภาวะอุณหภูมิ และความดันสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล ดังสมการ



5. ไกลโคลิซิส (Glycolysis) คือการย่อยสลายด้วยไกลคอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ BHET ดังสมการ



วิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้และมีประสิทธิภาพในการย่อยสลายพेट เนื่องจากเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อน สามารถย่อยสลายพेटได้โดยไม่ต้องใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ไม่มีสารที่ก่อให้เกิดการกักกร่อนในระบบและให้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปสังเคราะห์สารชนิดอื่นได้

Vaidya และ Nadkarni [3] ได้ศึกษาถึงการย่อยสลายพेटโดยกระบวนการไกลโคไลซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินไปในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างพेटกับโพรพิลีนไกลคอลเท่ากับ 37.5:62.5 50:50 และ 62.5:37.5 โดยใช้ซิงก์อะซิเตต (zinc acetate) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าไกลโคไลซ์โพรดักส์ (glycolysed products) ที่ได้ประกอบด้วย BHET ไดมเมอร์ และ ไตรเมอร์ โดยส่วนใหญ่จะประกอบด้วย BHET นอกจากนี้ยังพบว่าปฏิกิริยาจะดำเนินไปได้มากขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของโพรพิลีนไกลคอล

Baliga และ Wong [4] ได้ศึกษาถึงอะซิเตตของโลหะชนิดต่างๆที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการย่อยสลายพेट พบว่าซิงก์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะเร่งปฏิกิริยาให้เกิดผลมากที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าผงสีที่ใส่อยู่ในขวดพेटไม่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยวิธีไกลโคไลซิส

6. อื่นๆ เช่น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายพेटด้วยเอสเทอร์ของไกลคอลหรือคาร์บอกซิลิกแอซิดสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์อัลคิเดเรซินที่ใช้ใน

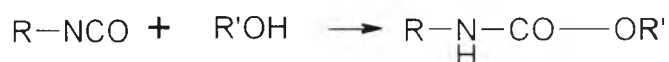
อุตสาหกรรมสี ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายพेटด้วยไตรเมทิลอล โพรเพน (trimethylol propane) สามารถนำมาใช้ในการผลิตสีที่มีของแข็งปริมาณสูง

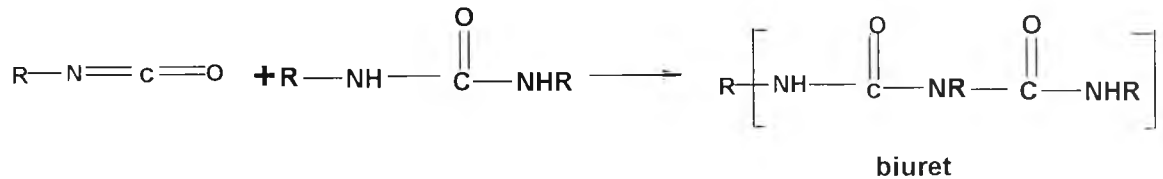
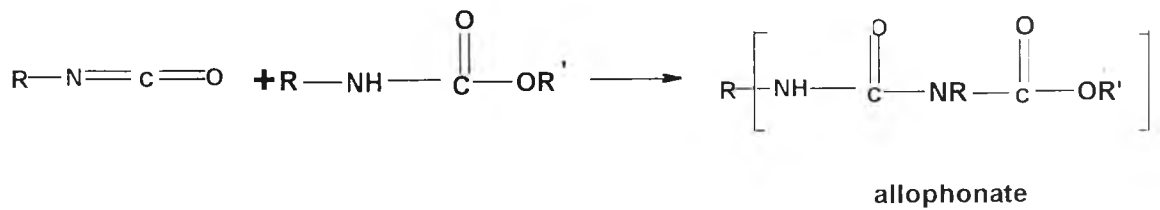
Fujita , Sato และ Murakami [5] ได้นำเศษพอลิเอสเตอร์ต่างๆทั้งที่เป็น เส้นใย พิล์ม และพลาสติกที่ส่วนใหญ่เป็นพेट มาย่อยสลายโดยวิธีทางเคมีร่วมกันเพื่อให้ได้ BHET ที่มีคุณภาพสูงเพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเอสเตอร์ตัวใหม่ โดยใช้เอทิลีนไกลคอล และใช้อุณหภูมิ 215 -200 °C ถ้านำเศษพอลิเอสเตอร์ทั้งหมดใส่เข้าไปพร้อมกันจะเกิดปัญหา การแข็งตัวของสารทำให้ไม่สามารถกวนสารต่อไปได้ เกิดความไม่สม่ำเสมอภายในระบบ จึงต้องใช้เวลาในการย่อยสลายและปริมาณเอทิลีนไกลคอลมากขึ้น ซึ่งเป็นข้อเสียในทาง ปฏิบัติ และจะทำให้พอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางกายภาพที่ลดลง โดยเฉพาะ จุดอ่อนตัว

2.2 โฟมพอลิยูรีเทน (Polyurethane foam)

พอลิยูรีเทนคือพอลิเมอร์ที่เป็นอนุพันธ์เอสเตอร์แอมิดของกรดคาร์บอนิกที่ สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแบบรวมตัว(addition reaction)ระหว่างไดหรือพอลิไอโซไซยานต (di- or polyisocyanate) กับ ไดหรือพอลิไฮดริกแอลกอฮอล์ (di- or polyhydric alcohol) หรือ สารประกอบอื่นที่มีอะตอมไฮโดรเจนที่ว่างไว้อต่อปฏิกิริยาอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล

โฟมพอลิยูรีเทนจะมีปฏิกิริยาที่สำคัญ 2 ส่วน คือ ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานตกับ สารประกอบไฮดรอกซิล และ ปฏิกิริยาระหว่างไอโซไซยานตกับน้ำ ดังสมการ

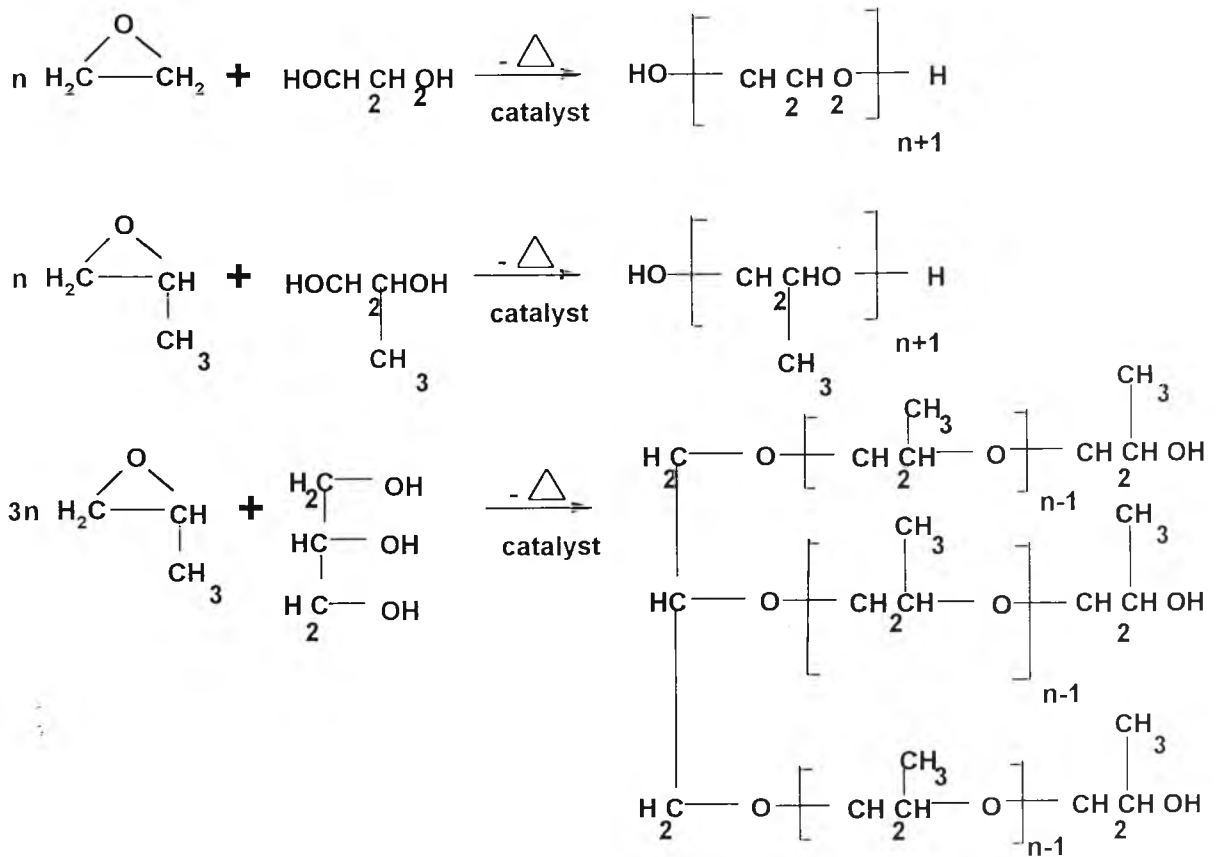




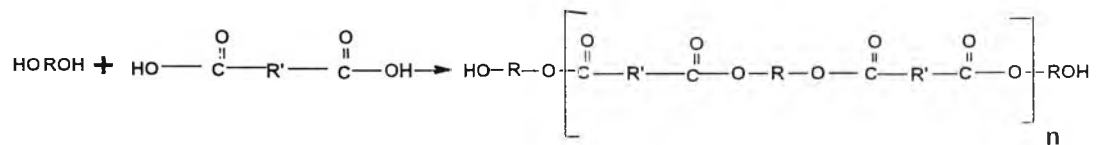
2.2.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทน

1. พอลิออล (Polyols) เป็น พอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยาของโฟมพอลิยูรีเทน ดังนั้นสมบัติต่างๆและความยากง่ายในการขึ้นรูปโฟมพอลิยูรีเทนจึงขึ้นอยู่กับทางเลือกใช้พอลิออล

พอลิออลที่นิยมใช้อาจเป็นพวกพอลิอีเทอร์พอลิออล (polyether polyols) หรือ พอลิเอสเทอร์พอลิออล (polyester polyols) โดยพอลิอีเทอร์พอลิออลเป็นพอลิออลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (ring-opening polymerization) ของแอลคิลีนออกไซด์ เช่น



ในขณะที่พอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ใช้ นั้นจะใช้น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 1000-2000 และต้องให้มีหมู่ไฮดรอกซิลที่ปลายโมเลกุลเพื่อให้ทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิออลลักษณะนี้สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาของกรดโคเบสิก เช่น กรดอะดิพิก กรดเซบาซิก กับไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล หรือ พอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ เช่น กลีเซอรอล ดังสมการ



จากการศึกษาของ Vaidya และ Nadkarni [6] พบว่าพอลิเอสเทอร์พอลิโออลสามารถสังเคราะห์ได้จากไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้จากการไกลโคไลซ์ขวดเพตในอัตราส่วน โดยน้ำหนักของขวดเพตต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 37.5:62.5 โดยใช้ซิงก์อะซิเตตในปริมาณ 0.5% ของน้ำหนักขวดเพตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ได้มาทำปฏิกิริยากับกรดอะดิพิค ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิโออลที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นของเหลวที่ไหลได้ที่อุณหภูมิห้อง และจากการที่ปฏิกิริยาการสังเคราะห์เป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ ดังสมการ



จะเห็นว่าปฏิกิริยานี้มีน้ำเกิดขึ้นดังนั้นต้องมีการกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาตลอดเวลาเพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวาของสมการ และได้พอลิเอสเทอร์พอลิโออลมากขึ้น และถึงแม้ว่าจะไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปตัวใดแอสิดเองก็สามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้

นอกจากนี้จากผลการศึกษาของทั้งสองยังพบว่าการใช้ BHET บริสุทธิ์ทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไดแอสิดเพื่อให้ได้พอลิเอสเทอร์พอลิโออลนั้น อัตราการดำเนินไปของปฏิกิริยาจะต่ำกว่าการใช้ไกลโคไลซ์โพรดักส์ที่ไม่ได้ทำการแยกส่วนมาทำปฏิกิริยาโดยตรงกับไดแอสิด

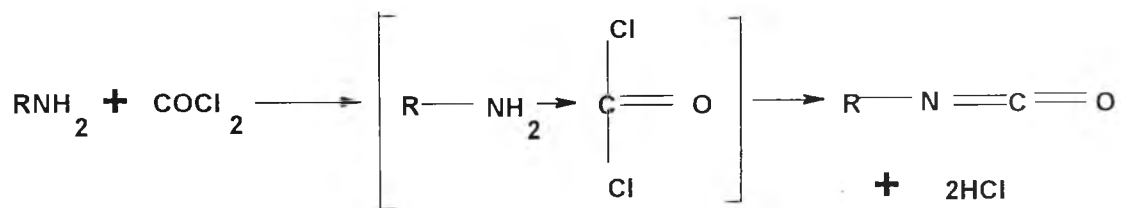
Thayer [7] ได้กล่าวถึงการนำพेटกลับมาใช้งานใหม่โดยวิธีทางเคมีเพื่อผลิตเป็นพอลิเมอรัอีกครึ่งหนึ่ง โดยบริษัท Eastman Chemical และ Freeman Chemical ได้ทำการวิจัยพบว่ามี 3 วิธีด้วยกันคือนำผลที่ได้มาใช้ในการผลิตพอลิโออล (polyols) สำหรับทำโฟมพอลิยูรีเทน นำมาทำเป็นพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว หรือทำเป็นสารตั้งต้นแล้วนำมาพอลิเมอไรซ์เป็นพेटอีกครึ่งหนึ่ง ในการทำโฟมจะได้จากการนำขวดเพตมาย่อยสลายด้วยไดเอทิลีนไกลคอลโดยใช้มังกานีสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้พอลิโออลโมเลกุลสั้นๆแล้ว

นำไปผสมกับพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจะใช้โพรพิลีนไกลคอลในการไกลโคไลซ์ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะประกอบด้วย BHET และ bis-(hydroxypropyl) terephthalate ซึ่งสารเหล่านี้จะมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ส่วนปลายของโมเลกุล จึงสามารถทำปฏิกิริยากับพวกไดเบสิกแอซิดได้เป็นพอลิเอสเตอร์ชนิดที่ไม่อิ่มตัว

เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร และ อมร เพชรสม [8] ได้ศึกษาถึงการนำกลับมาใช้ใหม่ของพेटด้วยการย่อยสลายทางเคมีโดยการไกลโคไลซ์ในไกลคอลปริมาณมากเกินพอ เช่น เอทิลีนไกลคอลและไดเอทิลีนไกลคอล โดยมีซิงก์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 190 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน ผลที่ได้จากปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเป็น BHET และเมื่อนำผลที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับมาลิกแอนไฮไดรด์และผสมกับสไตรีนโมโนเมอร์จะได้พอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งสามารถทำให้แข็งได้ โดยการใช้เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และโคบอลต์ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพอลิเอสเตอร์เรซินที่สังเคราะห์ได้จากขวดพेटจะมีสมบัติด้านความแข็ง ความทนการดัดโค้ง และจุดอ่อนตัวสูงกว่าพอลิเอสเตอร์ที่ใช้งานกันอยู่ทั่วไป เรซินที่ได้จากขวดพेटที่ใช้แล้วจึงสามารถนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้ด้วยกรรมวิธีการหล่อเช่นเดียวกับพอลิเอสเตอร์เรซินทั่วไป

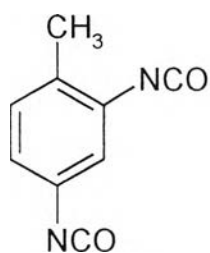
2. สารไอโซไซยาเนต (isocyanates) เป็นสารที่มีหมู่ไอโซไซยาเนต (NCO) ที่จะทำปฏิกิริยากับหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ของพอลิเอสเตอร์ น้ำ และสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง ซึ่งปัจจุบันนี้สารไอโซไซยาเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะมีหมู่ไอโซไซยาเนตอย่างน้อย 2 หมู่ต่อโมเลกุล

สารไอโซไซยาเนตส่วนใหญ่จะผลิตมาจากฟอสจีน (phosgene) และแอมีนดั่งสมการ

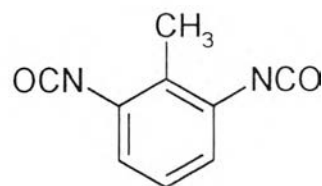


สารไอโซไซยานตที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์โฟมพอลิยูรีเทนมี 2 ชนิดคือ โทลูอินไดไอโซไซยานต (toluene diisocyanate : TDI) และ ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานต (diphenylmethane diisocyanate : MDI)

ตัวอย่างของ TDI ที่นิยมใช้ ได้แก่ 2,4 - toluene diisocyanate และ 2,6-toluene diisocyanate

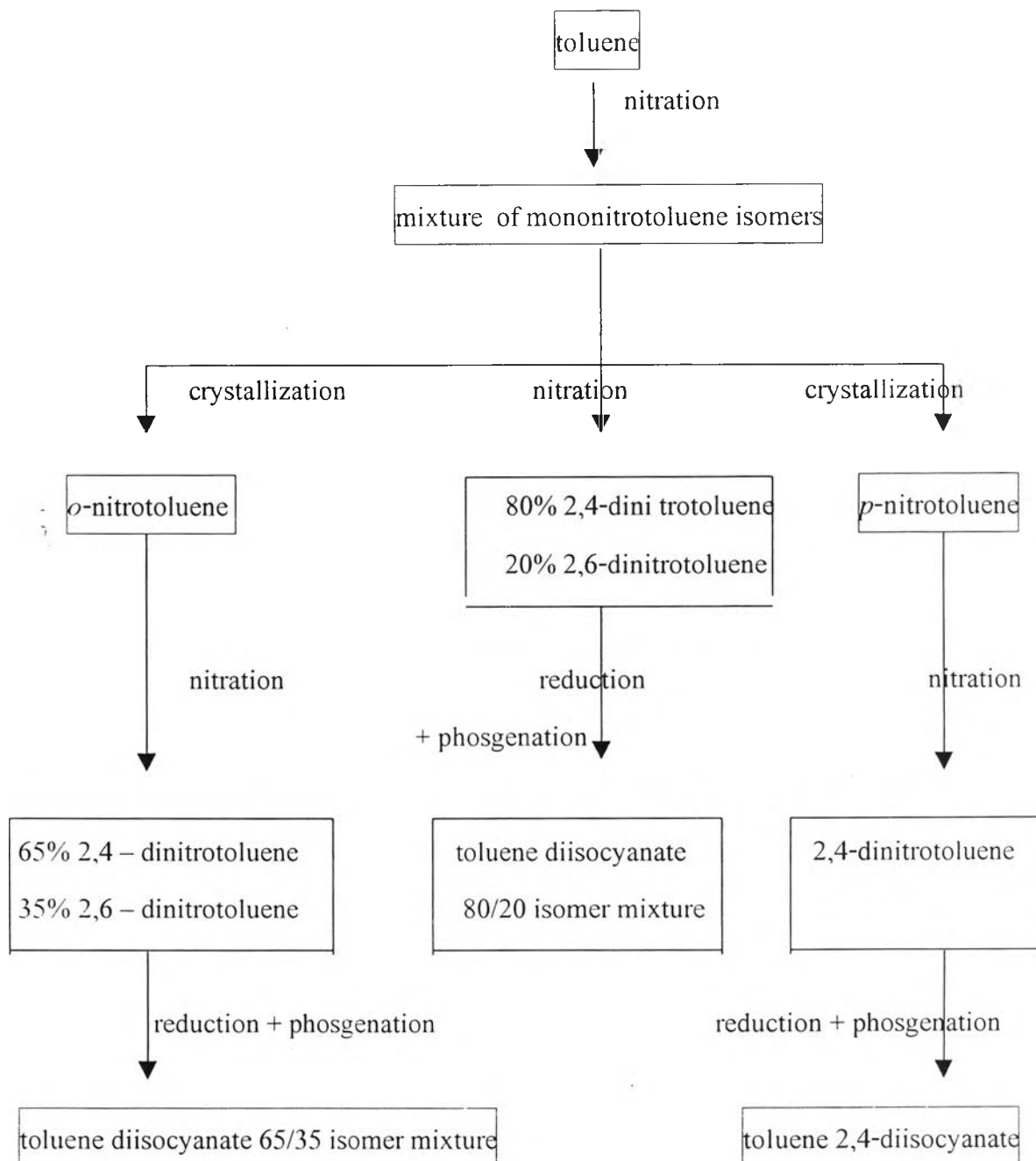


2,4 - toluene diisocyanate



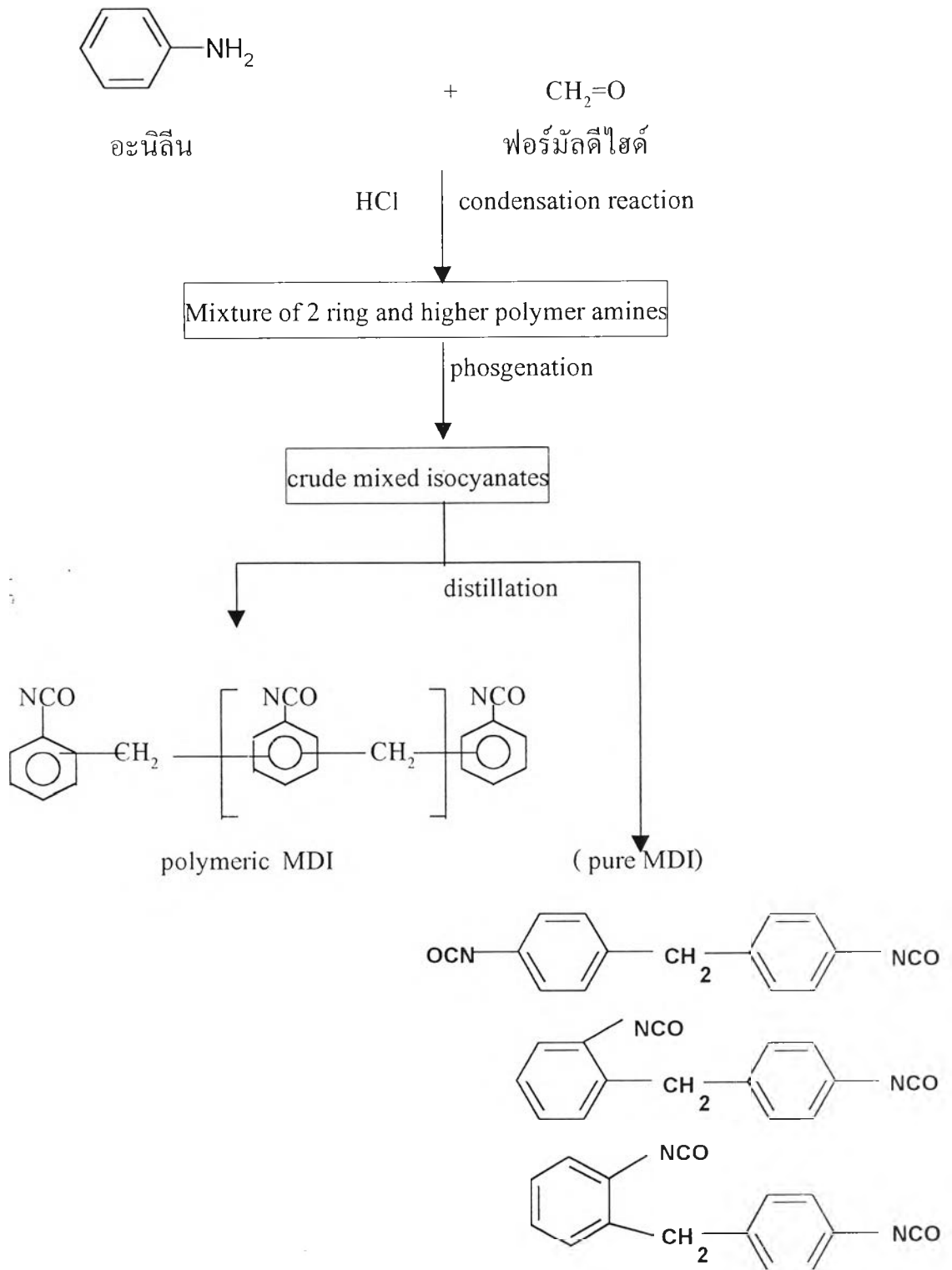
2,6 - toluene diisocyanate

กระบวนการผลิตของ TDI แสดงได้ดังนี้



กระบวนการผลิตของTDI คือ TDI แบบของผสม 80/20 ไอโซเมอร์ (80/20 isomer mixture) จะผลิตโดยผ่านกระบวนการไนเตรชัน (nitration) 2 ครั้งติดต่อกัน จากนั้นจะทำการรีดิวซ์ (reduction) เพื่อให้ได้เอมีน และตามด้วยกระบวนการฟอสจีนเนชัน (phosgenation) เพื่อให้ได้ไดไอโซไซยานต ในขณะที่ TDI ที่เป็น 2,4-diisocyanate บริสุทธิ์และแบบของผสม 65/35 ไอโซเมอร์ (65/35 isomer mixture) จะผ่านกระบวนการไนเตรชัน 1 ครั้ง จากนั้นจะผ่านกระบวนการเกิดผลึก (crystallization) ซึ่งจะทำให้ได้เป็น ออร์โทไนโตรโทลูอินบริสุทธิ์ (pure *o*-nitrotoluene) หรือพาราไนโตรโทลูอินบริสุทธิ์ (pure *p*-nitrotoluene) แล้วจึงจะผ่านกระบวนการไนเตรชัน รีดิวซ์ และ ฟอสจีนเนชัน ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิห้องนั้น 2,4-toluene diisocyanate จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า 2,6-toluene diisocyanate เนื่องจากผลกระทบจากตำแหน่งของหมู่แทนที่ (steric hindrance effect) แต่ที่อุณหภูมิใกล้ 100°C ผลกระทบจากตำแหน่งของหมู่แทนที่ที่ไม่มีผลต่อความว่องไวต่อปฏิกิริยา ทำให้ไอโซเมอร์ทั้ง 2 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเท่ากัน ซึ่งการใช้งาน TDI จะต้องมีความระมัดระวังอย่างมากเนื่องจาก TDI มีความเป็นพิษ โดยไอระเหยและฝุ่นละอองของ TDI จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อเยื่อทางเดินหายใจตอนบนและตอนล่าง แม้จะได้รับไอในช่วงเวลาสั้นๆก็ตาม ส่งผลให้เกิดการระคายเคือง หายใจไม่ออก เกิดอาการแสบคอ ไอ หรือเป็นแผลถาวรในปอด นอกจากนี้ยังเกิดอาการอาเจียน และเจ็บช่องท้อง รวมทั้งทำให้ปอดทำงานผิดปกติ และถ้ามีการสัมผัสกับ TDI นานๆ จะทำให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง เกิดการเป็นผื่นแดง บวม เป็นแผลหรือไหม้ นอกจากนี้ไอระเหยของ TDI แม้ความเข้มข้นต่ำ แต่ถ้าโดนจะทำให้หน้าตาไหลและแสบตาเล็กน้อย และถ้าโดนสารที่มีความเข้มข้นสูงจะปวดและแสบตาอย่างมาก ถ้า TDI เข้าตาจะปวดตาอย่างมาก เกิดการระคายเคืองอย่างรุนแรงและทำให้ตาอักเสบเรื้อรังได้ [9]

ในขณะที่ไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยานต(diphenylmethane diisocyanate: MDI) จะสามารถสังเคราะห์ได้จากฟอร์มัลดีไฮด์ อะนิลีน และฟอสจีนโดยการผลิต MDI แสดงได้ดังต่อไปนี้



MDI บริสุทธิ์จะเป็นของแข็งและราคาสูงจึงไม่ค่อยนิยมใช้ในการทำโฟมพอลิยูรีเทน ในขณะที่พอลิเมอร์ MDI เป็นของเหลวและมีความดันไอต่ำกว่า TDI จึงนิยมใช้พอลิเมอร์ MDI ในการทำโฟมพอลิยูรีเทนมากกว่า MDI บริสุทธิ์

3. สารเติมแต่งอื่นๆ ได้แก่

1. สารตัวเติม (filler) สารตัวเติมที่ใช้จะเป็นพวกสารตัวเติมอนินทรีย์ที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา (inert inorganic fillers) จุดประสงค์ของการเติมสารตัวเติมคือ เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและลดต้นทุน สารเติมแต่งที่นิยมใช้คือ แบเรียมซัลเฟต (barium sulphate) และแคลเซียมคาร์บอเนต (calcium carbonate) โดยแคลเซียมคาร์บอเนตจะมีผลกระทบต่อการเกิดเจล ในขณะที่สารตัวเติมที่เป็นพวกแร่ (mineral fillers) จะทำให้เกิดการสึกกร่อนของเครื่องจักรได้ โดยทั่วไปอัตราส่วนของสารเติมแต่งที่ใช้คือ 20-150 part per hundred parts polyol

2. สารลดแรงตึงผิว (surfactant) หน้าที่ของสารลดแรงตึงผิวสำหรับโฟมพอลิยูรีเทนคือ ลดแรงตึงผิว ช่วยให้ส่วนผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้โฟมพอลิยูรีเทนมีเสถียรภาพ โดยการลดความเข้มข้นของความเค็มที่ผนังเซลล์ของฟองอากาศ และทำปฏิกิริยากับส่วนที่จะทำให้เกิดการลดลงของการเกิดฟองอากาศ

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ที่นิยมใช้มี 2 ชนิดคือ

1.แอมีน (amine) โฟมพอลิยูรีเทนที่ใช้แอมีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโฟมที่ต้องการให้เกิดสมดุลของการเกิดเจล (gelling) กับปฏิกิริยาการเกิดฟองอากาศ ทำให้สามารถควบคุมกระบวนการผลิตได้ แต่แอมีนมีข้อเสียคือจะมีกลิ่นเหลืออยู่ทำให้มีข้อจำกัดในการนำโฟมไปใช้งานซึ่งมักจะแก้ไขโดยใช้แอมีนที่ระเหยได้แต่จะทำให้ลดการเกิดการบ่มตัว (cure) ส่งผลให้การหายไปของตัวเร่งเกิดเร็วขึ้นและอาจเกิดปัญหาด้านการเก็บรักษา

2. สารประกอบโลหะอินทรีย์ (organometallic compound) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือสารประกอบดีบุก โดยที่สารประกอบนั้นจะทำหน้าที่คล้ายลูอิสแมชชีด (Lewis acid) ทำปฏิกิริยากับส่วนที่เป็นเบสของสารไดไอโซไซยานาตและพอลิออล

4. สารที่ทำให้เกิดฟอง (blowing agent) โดยทั่วไปนิยมใช้น้ำทำปฏิกิริยากับสารไดไอโซไซยานาตให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังอาจใช้ไตรคลอโรโมโนฟลูออโรมีเทน (trichloromonofluoromethane) หรือเมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) หรือของผสมของทั้ง 2 ตัวกับน้ำ

5. ยูวีสเตบิไลเซอร์ (UV stabilizer) โฟมพอลิยูรีเทนที่เป็นอะโรมาติกไดไอโซไซยานาตจะเกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีที่เข้มขึ้นเมื่อเก็บในที่ถูกแสง จึงต้องใส่ยูวีสเตบิไลเซอร์เพื่อยืดอายุการใช้งาน ตัวอย่างของยูวีสเตบิไลเซอร์ เช่น ไฮดรอกซีเบนโซโทรอาโซล (hydroxybenzotriazoles) ซิงค์ไดบิวทิลไทโอคาร์บาเมต (zinc dibutyl thiocarbamate)

นอกจากนี้อาจมีการเติมสี (colorant) พลาสติไซเซอร์ สารหน่วงไฟ (flame retardant) หรือ สารป้องกันการเกิดประจุ (antistatic) ทั้งนี้การเลือกเติมสารเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับการนำไปใช้งานของโฟมนั้น

2.2.2 กระบวนการเตรียมโฟมพอลิยูรีเทน โดยทั่วไปมี 3 วิธี

1. การเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนในขั้นตอนเดียว (one-shot process) ทั้งพอลิอีเทอร์พอลิออลและพอลิเอสเทอร์พอลิออลสามารถเตรียมโฟมพอลิยูรีเทนได้ด้วยวิธีนี้ โดยพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ใช้นั้นจะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 2000 และของผสมทั้งหมดซึ่งได้แก่พอลิเอสเทอร์พอลิออล สารไอโซไซยานาต สารที่ทำให้เกิดฟอง (blowing agent) ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวตัดแปรต่างๆ จะถูกผสมกันและผ่านในเตาปฏิกรณ์ประมาณ 2-3 นาที โฟมจะเกิดเต็มที่ ในขณะที่พอลิอีเทอร์พอลิออลนั้นเมื่อผสมของผสมทั้งหมดซึ่งได้แก่

พอลิเอเทอร์พอลิออล สารไอโซไซยานเนต สารที่ทำให้เกิดฟอง ตัวเร่งปฏิกิริยา และ สเตบิลไลเซอร์ (stabilizer) แล้ว ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นพร้อมกันและต่อเนื่องได้โฟมออกมา จากนั้นต้องนำไปอบ 10-24 ชั่วโมงก่อนจึงจะนำไปใช้งาน

2. กระบวนการพรีพอลิเมอร์ (prepolymer process) สามารถทำได้ทั้ง พอลิเอสเทอร์พอลิออลและพอลิเอเทอร์พอลิออล แต่นิยมใช้พอลิเอเทอร์พอลิออลมากกว่า ทำได้โดยให้พอลิออลทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซยานเนตที่มากเกินไปก่อนจะได้พรีพอลิเมอร์ ปลายโมเลกุลเป็นไอโซไซยานเนตซึ่งเสถียรในสภาวะที่แห้งและเมื่อเติมสารที่ทำให้เกิดฟอง ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวตัดแปรลงไปจะเกิดโฟมออกมา

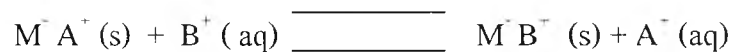
3. ควอสิพรีพอลิเมอร์ (Quasi-prepolymer) วิธีนี้คล้ายวิธีที่ 2 แต่ใช้ปริมาณ ไดไอโซไซยานเนตมากๆ ทำปฏิกิริยากับพอลิออล ได้พอลิยูรีเทนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมี ไดไอโซไซยานเนตอิสระเหลืออยู่มาก จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับพอลิออลต่อใน ขั้นตอนที่ 2 พร้อมเติมสารที่ทำให้เกิดฟอง ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวตัดแปรลงไปจะได้ โฟมพอลิยูรีเทนตามต้องการ

2.3 วัสดุที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange materials)

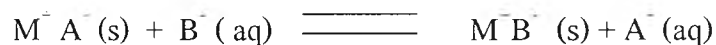
หมายถึง วัสดุที่เป็นของแข็งที่ไม่ละลาย และบรรจุสารที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวก หรือ ไอออนลบ หรือทั้ง 2 อย่างไว้ ซึ่งวัสดุเหล่านี้จะมีโครงสร้างเป็นรูพรุน เมื่อพอลิเมอร์บรรจุสารจำพวก SO_3^- , RCOO_2^- , PO_3^- , AsO_3^- , ฯลฯ พอลิเมอร์เหล่านี้จะเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ (cation exchanger) และถ้าพอลิเมอร์บรรจุสารจำพวก NH_4^+ , NH_2^+ , N^+ , S^+ , ฯลฯ พอลิเมอร์เหล่านี้จะเป็นพอลิเมอร์ที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนลบได้ (anion exchanger)

กระบวนการไอออนเอ็กซ์เชนจ์ (ion exchange) คือ กระบวนการที่มีการเปลี่ยนแปลงแบบผันกลับ (reversible interchange) ของไอออนที่อยู่ในวัฏภาคที่เป็นของแข็ง (solid phase) ซึ่งก็คือวัสดุที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ กับไอออนที่อยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลว (liquid phase) ซึ่งก็คือไอออนที่อยู่ในสารละลาย

ถ้าให้ M^+A^- เป็นวัสดุที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ ซึ่ง A^- เป็นหมู่ที่สามารถดึงไอออนจากสารละลายมาแลกเปลี่ยนกับไอออนที่เป็นแบบเดียวกันที่อยู่บนวัสดุได้ เมื่อวัสดุนี้จุ่มอยู่ในสารละลายที่มี B^+ ละลายอยู่ก็จะเกิดการแทนที่กันดังสมการ



ในทำนองเดียวกัน ถ้าวัสดุมีหมู่ที่สามารถดึงไอออนออกจากสารละลายเป็นหมู่ลบ เมื่อจุ่มอยู่ในสารละลายที่มีไอออนแบบเดียวกันก็จะเกิดการแลกเปลี่ยนระหว่างหมู่ลบในสารละลายกับหมู่ลบบนวัสดุดังสมการ



วัสดุที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนส่วนใหญ่จะเป็นพอลิเมอร์ที่มีสภาพยืดหยุ่น 3 มิติ (elastic three – dimensional polymer) ทำให้ไม่สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนที่แน่นอนได้ จนกว่าจะเกิดการบวมตัว (swollen) ในตัวทำละลายที่เหมาะสม เช่น น้ำ การบวมตัวของวัสดุที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในน้ำเกิดจากการที่หมู่ฟังก์ชันเกิดการรวมตัวกับน้ำ (hydration) ปริมาณการบวมตัวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนของหมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำ (hydrophilic functional groups) ที่จะทำปฏิกิริยากับเนื้อพอลิเมอร์ (polymer matrix) แต่จะเป็นสัดส่วนผกผันกับอัตราส่วนการเกิดการเชื่อมขวาง ดังนั้นเมื่ออัตราการเกิดการเชื่อมขวางต่ำ โครงร่างของพอลิเมอร์จะเกิดการขยายตัวได้ง่าย การบวมตัวจะใหญ่ วัสดุจะสามารถทำการแลกเปลี่ยนไอออนที่เล็ก ๆ ได้รวดเร็ว และจะปล่อยไอออนที่ใหญ่ให้ผ่านไป

ในขณะที่ถ้าอัตราการเชื่อมขวางสูง พอลิเมอร์จะมีการยืดหยุ่นต่ำ รูปทรงของพอลิเมอร์จะแคบ กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนจะช้า ทำให้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนที่มีขนาดใหญ่ได้มากขึ้น

พอลิเมอร์ที่นิยมใช้เป็นวัสดุที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออน คือ เจลที่เป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน (DVB) ถ้าปริมาณของไดไวนิลเบนซีนน้อย (ประมาณ 0.25%) อัตราการเชื่อมขวางก็จะน้อย เจลที่ได้จะมีการบวมตัวมากและนุ่ม แต่ถ้าปริมาณไดไวนิลเบนซีนมาก (ประมาณ 25 %) เจลที่ได้จะมีอัตราการเชื่อมขวางสูง การบวมตัวก็จะน้อยและค่อนข้างเหนียว

นอกจากเจลที่เป็นโคพอลิเมอร์ของสไตรีนและไดไวนิลเบนซีนแล้วยังสามารถใช้พอลิเมอร์ตัวอื่นเป็นวัสดุที่ทำการแลกเปลี่ยนไอออน เช่น โฟมพอลิยูรีเทน โคพอลิเมอร์ของอะครีลิก หรือเมทาครีลิกกับไดไวนิลเบนซีน โดย Bowen [10] ได้ศึกษาถึงการใส่โฟมพอลิยูรีเทนในการดูดซึมไอออนของโลหะออกจากสารละลายพบว่า โฟมพอลิยูรีเทนจะสามารถดูดซึมไอออนของโลหะจากสารละลายตัวกลางด้วยความจุประมาณ 0.5-1.5 โมล/กิโลกรัม ซึ่ง Bowen กล่าวว่าสามารถทำการแยกปรอทและทองจาก 0.2 M กรดไฮโดรคลอริก แยกทองออกจาก 0.2 M กรดไฮโดรโบรมิกและจาก 0.2 M กรดไฮโดรคลอริก แยกเหล็ก เรเนียม ทังสเตียม พลวง และ โมลิบดีนัม จากกรดไฮโดรคลอริก และแยกยูรีเนียมจากสารละลายอะลูมิเนียมไนเตรตอิ่มตัว (saturated aluminium nitrate solution) โดยที่ไม่ต้องใส่สารใดลงไปในโฟมพอลิยูรีเทน

จากการศึกษาของ Braun , Bakos และ Szabo [11] พบว่าสามารถทำการแยกเหล็ก โคบอลต์ นิกเกิลและ ทองแดง ออกจาก 4 M หรือ 0.01 M กรดไฮโดรคลอริกสำหรับทำการแยกแบบคอลัมน์ และ 8.4 M กรดไฮโดรคลอริกสำหรับการแยกแบบอ่าง (batch) โดยโฟมพอลิยูรีเทนนั้นมีการใส่ไตรบิวทิลฟอสเฟตเป็นสารช่วยทำการแยกไอออนลงในโฟมพอลิยูรีเทน

จากการศึกษาของ Maloney Moody และ Thomas [12] พบว่า โฟมพอลิยูรีเทนสามารถรับสารที่ทำการสกัด (extractants) ไอออนของโลหะไว้ในโครงสร้างได้หลายชนิดด้วยวิธีต่างๆกัน พวกเขาได้ศึกษาด้วยการนำสารที่จะทำการสกัดไอออนของโลหะซึ่งได้แก่ ไตรบิวทิลฟอสเฟต (tributyl phosphate) สารแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบ(anion exchanger) และ 1-(2-ไพริดีลลาโซ)-2-แนฟทอล [1-(2-pyridylazo)-2-naphtol :PAN] มาเคลือบบนโฟมพอลิยูรีเทนและนำโฟมที่ผ่านการเคลือบนั้นไปทำการสกัดไอออนของโลหะออกจากสารละลาย ซึ่งปรากฏว่าโฟมพอลิยูรีเทนที่เคลือบด้วยไตรบิวทิลฟอสเฟตสามารถดูดซับบิสมัทและนิกเกิลจากสารละลายที่ประกอบด้วยไทโอยูเรีย 3 % โมล/ปริมาตร (mol/v) โซเดียมเปอร์คลอเรต 1% โมล/ปริมาตร เปอร์คลอริกแอซิด 0.1M ในขณะที่โฟมพอลิยูรีเทนที่มีสารแลกเปลี่ยนไอออนประจุลบสามารถดูดซับแคดเมียม โคบอลต์ เหล็ก ทองแดง ดีบุก พรอท นิกเกิล ตะกั่ว และสังกะสีออกจากสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ส่วนโฟมพอลิยูรีเทนเคลือบด้วย PAN สามารถดูดสังกะสี ทองแดง และพรอทจากสารละลายที่มีค่าความเป็นกรดต่างอยู่ในช่วง 8-9

จากการศึกษาของ Katragadda Gesser และ Chow [13] พบว่า โฟมพอลิยูรีเทนที่มีกรดฟอสฟอนิก (phosphonic acid) อยู่สามารถทำการสกัดยูเรเนียมออกจากสารละลายได้ พวกเขาได้ทำการศึกษาโดยทำโฟมพอลิยูรีเทนที่มีการฝัง (imbedded) กรดฟอสฟอนิกอยู่ในโฟมพอลิยูรีเทนโดยไม่เกิดพันธะกับโฟม ซึ่งหลังจากนำส่วนผสมต่างๆ ซึ่งได้แก่ ฟรีฟอลิเมออร์ น้ำ และ กรดฟอสฟอนิกมาผสมและคนให้เข้ากัน จากนั้นรอจนเกิดปฏิกิริยาได้โฟมพอลิยูรีเทนที่สมบูรณ์ แล้วจึงนำโฟมพอลิยูรีเทนที่ได้ไปแช่ในไนโตรเจนเหลวเพื่อให้โฟมพอลิยูรีเทนแข็งและเปราะ จากนั้นนำมาบดให้เป็นผง แล้วจึงนำผงโฟมพอลิยูรีเทนเหล่านี้ไปแช่ในสารละลายที่มียูเรเนียมพร้อมทั้งเขย่าตลอดเวลาไม่ต่ำกว่า 5 ชั่วโมง พบว่าโฟมพอลิยูรีเทนเหล่านี้สามารถทำการแยกยูเรเนียมได้ที่ค่าความเป็นกรดต่างตั้งแต่ 3-10และทำการแยกได้ดีที่สุดที่ค่าความเป็นกรดต่างในช่วง 5.3-8.2 อีกทั้งยังสามารถทำการแยกยูเรเนียมได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 4 °C ถึง 70 °C