โพลียูรีเทน

เดือนเพ็ญ วนิชพิมลอนันต์
จิราวรรณ หาญวัฒนกุล

โพลียูรีเทน (polyurethane) เป็นพอลิเมอร์ (polymer) ที่มีความหลากหลายและมีความสำคัญต่อการประยุกต์ใช้ในรูปต่างๆ กัน ได้แก่ โฟม (foams), เส้นใย (fibers), อิลาสโตเมอร์ (elastomer), กาว (addhesive) และสารเคลือบ (coating materials) โพลิยูรีเทนหมายถึงสารที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยา สเตป-แอดดิชั่น (step-addition) โดยไดไอโซไซยาเนต (diisocyanates) หรือโพลิไอโซไซยาเนต (polyisocyanates) ทำปฏิกิริยากับไดออล (diols) หรือโพลิออล (polyols) ในทางการค้า โพลิยูรีเทนได้รวมไปถึงสารที่ได้จากปฏิกิริยาของไอโซไซยาเนตกับสารอื่นๆ ที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เกิดเป็นสารที่มีความหลากหลายตั้งแต่เทอร์โมพลาสติกที่มีความยืดหยุ่น (flexible thermoplastics) จนถึงเทอร์โมเซทซึ่งมีโครงสร้างแบบตาข่ายที่หนาแน่นสูง (highly cross-linked thermosets)

ปฏิกิริยาที่สำคัญของไอโซไซยาเนต กับสารต่างๆ ที่สำคัญมีดังนี้

A. ทำปฏิกิริยากับโพลิออล เกิดเป็นโพลิยูรีเทน

$$(HO\text{-}R\text{-}OH)_n + (OCN\text{-}R'\text{-}NCO)_n \rightleftharpoons \left(\begin{matrix}O & H & H & O\\ \| & | & | & \|\\ C\text{-}N\text{-}R'\text{-}N\text{-}C\text{-}O\text{-}R\text{-}O\end{matrix}\right)_n$$

B. ทำปฏิกิริยากับไพมารี่หรือเซคั่นดารี่ เอมีน (primary or secondary amines) เกิดเป็นยูเรีย (ureas) ทำปฏิกิริยากับไดเอมีน (diamine) เกิดเป็นโพลิยูเรีย (polyureas)

$$(H_2N\text{-}R\text{-}NH_2 + (OCN\text{-}R'\text{-}NCO)_n \rightleftharpoons \left(\begin{matrix}H & O & H & H & O & H\\ | & \| & | & | & \| & |\\ R'\text{-}N\text{-}C\text{-}N\text{-}R\text{-}N\text{-}C\text{-}N\end{matrix}\right)_n$$

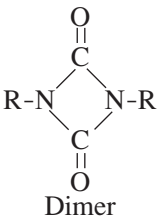
C. ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ และเอมีน (amine) ในขั้นตอนแรก และต่อมาเกิดเป็น ยูเรีย หรือ โพลิยูเรีย

$$2(HOH) + OCN\text{-}R'\text{-}NCO \longrightarrow H_2N\text{-}R'\text{-}NH_2 + CO_2$$

$$H_2N\text{-}R'\text{-}NH_2 + 2(OCN\text{-}R\text{-}NCO) \longrightarrow \left(\begin{matrix}H & O & H & H & O & H\\ | & \| & | & | & \| & |\\ OCN\text{-}R\text{-}N\text{-}C\text{-}N\text{-}R'\text{-}N\text{-}C\text{-}N\text{-}R\text{-}NCO\end{matrix}\right)$$

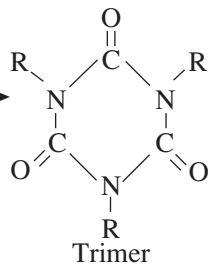
D. ทำปฏิกิริยากับ ไอโซไซยาเนต เกิดเป็นไดเมอร์และไตรเมอร์ (dimers, trimers) และไซคลิกโพลิไอโซไซยาเนต (Cyclic polyisocyanates)

$$2(R\text{-}NCO) \rightleftharpoons$$



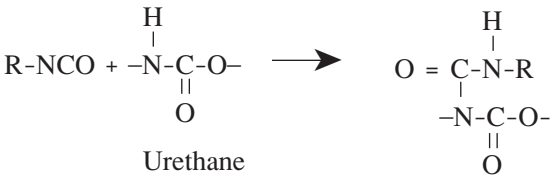
Dimer

$$3(R\text{-}NCO) \longrightarrow$$

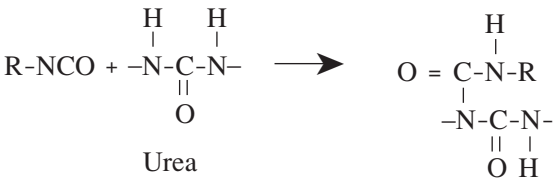


Trimer

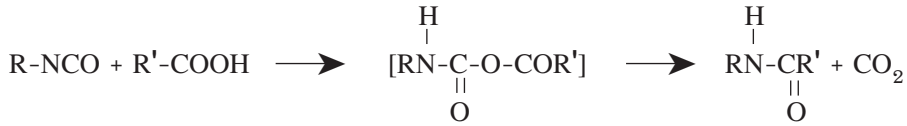
E. ทำปฏิกิริยากับยูรีเทน (Urethane) เกิดเป็น อัลโลฟาเนต (Allophanate)



F. ทำปฏิกิริยากับยูเรีย เกิดเป็นไบยูเรต (Biuret)

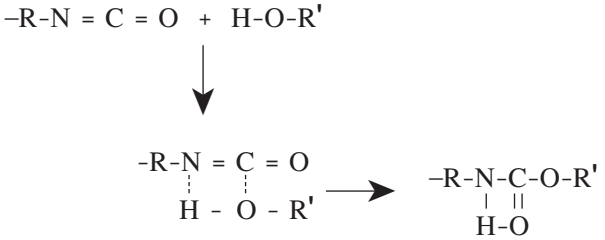


G. ทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิค เกิดเป็นเอไมด์ (Amide)



ปฏิกิริยาที่นำไปสู่การผลิตโพลิยูรีเทนแบบเส้นตรง (linear polyurethane) จะใช้ ไดไอโซไซยาเนตกับไดออล ซึ่งสารตั้งต้นมีหมู่ที่ว่องไวในปฏิกิริยา (functional group) 2 หมู่ ถ้าจะเตรียมโครงสร้างแบบตาข่าย (cross-linked structure) จะใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่ที่ว่องไว ในปฏิกิริยามากกว่า 2 หมู่ โครงสร้างแบบตาข่ายอาจเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ของสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ หมู่ R ในไดออล หรือ R' ในไอโซไซยาเนต จะเป็นตัวกำหนดสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เช่น ความแข็ง (rigidity) และความสามารถในการโค้งงอ (flexibility) เป็นตัวกำหนดการนำโพลิยูรีเทนไปใช้งาน

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของโพลิยูรีเทนไม่มีการปลดปล่อยโมเลกุลเล็กๆ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากธรรมชาติของคาร์บอนอะตอมในหมู่ไอโซไซยาเนตมีลักษณะเป็นอิเลคโตรฟิลลิค (electrophillic) สูง จึงมีแนวโน้มในการทำปฏิกิริยากับสารนิวคลีโอฟิลลิค (nucleophillic reagent) เช่น แอลกอฮอล (alcohol), กรด (acids), น้ำ (water), เอมีน (amines) และเมอร์แคปเทน (mercaptane) ได้



ความเป็นอิเลคโตรฟิลลิคของคาร์บอนในหมู่ไอโซไซยาเนตจะเพิ่มขึ้น ถ้า R มีโครงสร้างเป็นแบบวงแหวน (aromatic ring) ซึ่งสามารถคอนจุเกต (conjugate) กับหมู่ไอโซไซยาเนต ดังนั้น อะโรมาติคไดไอโซไซยาเนต (aromatic diisocyanate) จึงว่องไวมากกว่า อะลิฟาติคไดไอโซไซยาเนต (aliphatic diisocyanates)

บ่อยครั้งที่โพลิยูรีเทนถูกเตรียม ขึ้นโดย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการผลิตพรีโพลิเมอร์ (prepo-lymer) ขั้นตอนที่สองเป็นการขยายโซ่ (chain extension reaction) ในขั้นตอนแรก ไดไอโซไซยาเนตทำปฏิกิริยากับโพลิอีเทอร์หรือโพลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซีอยู่ตรงปลายของโซ่ (dihydroxy-terminated short chain polyether or polyester) เช่น poly (ethyl adipate), poly (ε-caprolactone), หรือ poly-(tetramethylene glycol) ซึ่งจะมีมวลโมเลกุลประมาณ 1000-3000 ในขั้นตอนนี้จะใช้ไดไอโซไซยาเนตมากเกินพอ เพื่อให้เกิดหมู่ไอโซไซยาเนต อยู่ตรงปลายโซ่ (isocyanate end-capped blocks) แล้วสารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาขยายโซ่ในขั้นตอนที่ 2 โดยทำปฏิกิริยากับไดออลโซ่สั้น เช่น ethylene glycol หรือ 1, 4 butane diol ถ้าทำปฏิกิริยากับไดเอมีนจะเกิดพันธะยูเรีย และโครงสร้างโพลิยูรีเทนโคยูเรีย (poly (urethane-co-urea) structure) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตอื่นๆ นำไปสู่การเกิดไบยูเรต

โครงสร้างของโพลิยูรีเทนที่มาจากไอโซไซยาเนต มัก

จะเป็นส่วนที่เรียกว่า “hard segment” และ ส่วนที่มาจากโพลิออล มักจะเป็นส่วนที่เรียกว่า “soft segment”

โพลิยูรีเทนใช้มากในการผลิตโฟมซึ่งมีทั้งโฟมแข็ง (rigid foams) และโฟมยืดหยุ่น (flexible foams) ปฏิกิริยาขยายโซ่ที่บรรยายข้างต้นปกติใช้กับผลิตภัณฑ์ที่เป็นพวกอิลาสโตเมอร์ แต่สำหรับโฟมแล้วจะไม่ใช้โมเลกุลที่ขยายโซ่และจะใช้โพลิออล ที่มีหมู่ที่ว่องไวในปฏิกิริยาเฉลี่ยมากกว่า 3 ปฏิกิริยา ใช้คะตะลิสที่เป็นเบส โดยเทอเชียรี่-เอมีน (tertiary amines) หรือสารประกอบอินทรีย์ทิน (organotin compound) เช่น stannous octanoate และจะต้องเติมสารที่ทำให้เกิดโฟม (blowing agent) ในของผสมของปฏิกิริยาซึ่งสามารถทำโดยเติมน้ำในปริมาณที่ควบคุมในระบบ และปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$-RNCO + H_2O \longrightarrow -R\text{-}\underset{H}{N}\text{-}\underset{O}{C}\text{-}OH \longrightarrow -RNH_2 + CO_2$$

โดยที่น้ำทำปฏิกิริยากับหมู่ไอโซไซยาเนตเกิดเป็นกรดคาร์บามิค (carbamic acid) ที่ไม่เสถียร จะสลายตัวให้เอมีนและคาร์บอนไดออกไซด์ ก๊าซที่ปล่อยออกมาเป็นทรงกลม ซึ่งจะเพิ่มขนาด และอาจมีการชนกันเกิดขึ้น เกิดเป็นโครงสร้างเซลหลายด้าน (polyhedral cell structure) ในเนื้อพอลิเมอร์ อาจจะใช้ของเหลวที่ระเหยได้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งสำหรับใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดโฟม เช่น ฟรีออน (freon ($CFCl_3$)) ซึ่งมีจุดเดือด 294 K เมื่อถูกใส่ลงไปในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชั่น ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งจะปล่อยความร้อนประมาณ 80 kJ/mol ความร้อนนี้เพียงพอที่จะระเหยฟรีออน และเกิดเป็นโฟมขึ้น แต่ปัจจุบันการใช้คลอโรฟลูออโรคาร์บอน (chlorofluorcarbon) ถูกระงับไปเนื่องจากเชื่อว่ามันทำลายชั้นโอโซนในชั้นสตาโตสเฟีย (stratosphere) โดยมันจะแตกตัวให้อะตอมคลอรีน (chlorine atoms) โดยแสงอาทิตย์ และคลอรีนอะตอม จะทำปฏิกิริยาลูกโซ่ทำลายโอโซน

$$Cl\cdot + O_3 \longrightarrow ClO\cdot + O_2 \text{ Then } ClO\cdot + O \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

ถ้าต้องการโฟมที่มีลักษณะยืดหยุ่น (flexible) จะใช้โพลิออลที่โซ่ยาว และมีลักษณะยืดหยุ่น (flexible) และใช้โมโนเมอร์ที่มีหมู่ที่ว่องไวในปฏิกิริยา 3 หมู่ ถ้าต้องการโฟมที่แข็งขึ้น จะต้องใช้โพลิออลโซ่สั้น เพื่อให้เกิดความหนาแน่นของโครงสร้างแบบตาข่าย (crosslink density) มากขึ้น

ถ้าไม่มีสารทำให้เกิดโฟม และสภาวะเหมาะสำหรับเกิดโซ่แบบเส้นตรง จะได้เทอร์โมพลาสติก โพลิยูรีเทนอิลาสโตรเมอร์ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีสมบัติหลากหลายโดยการแปรเปลี่ยนอัตราส่วน ของ hard และ soft block ของไดไอโซไซยาเนต และไดออล

บริษัทหรือหน่วยงานใดต้องการตรวจสอบว่าพอร์ลิเมอร์ใช่โพลิยูรีเทนหรือไม่ส่งมาตรวจสอบได้ที่โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม กรมวิทยาศาสตร์บริการ

เอกสารอ้างอิง

Cowie, **J.M.G. Polymer : chemistry & physics of modren materials.** 2nded. Glasgow : Blackie Academic & Professional, 1991.

Woods, G. **Polyurethane, materials, processing and applications.** Oxford : Pergamon Press, 1987.