สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

เรซินสำหรับโลหะหนัก

นายปริญญา สุกสวรรณวิทย์

นายสุรเดช เอี่ยมประภาพร

นายอนุชิต เดชไพบูลย์ยศ

ปพ.
ว1585
2536

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วัน.เดือน.ปี.....

b12529348

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารฯลาดกระบัง

พ.ศ.2536

Ion Exchange Resin for Heavy Metal Removal

Mr.Parinya Suksawanvit

Mr.Suradej Eiamprapaporn

Mr.Anuchit Dechpaiboonyos

A Special Project Submitted in Partial Fullfillment of the

Requirememt for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1993

หัวข้อโครงงานพิเศษ เรซินสำหรับโลหะหนัก

โดย นายปริญญา สุกสวรรณวิทย์

นายสุรเดช เอี่ยมประภาพร

นายอนุชิต เดชไพบูลย์ยศ

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล

อ.พิสมัย ชัยรัตน์อุทัย

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้นับโครงงานพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต

รักษาการหัวหน้าภาค

(ผศ.นงนุช เภตรานุวัฒน์)

คณะกรรมการโครงการพิเศษ

ประธานกรรมการ

(ผศ.นงนุช เภตรานุวัฒน์)

กรรมการ

(อ.กรองแก้ว ทิพยศักดิ์)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษา

(อ.พิสมัย ชัยรัตน์อุทัย)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	เรซินสำหรับโลหะหนัก	
นักศึกษา	นายปริญญา	สุกสวรรณวิทย์
	นายสุรเดช	เอี่ยมประภาพร
	นายอนุชิต	เดชไพบูลย์ยศ
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.นิพนธ์	วงศ์วิเศษสิริกุล
	อ.พิสมัย	ชัยรัตน์อุทัย
ภาควิชา	เคมี	
พ.ศ.	2536	

บทคัดย่อ

โครงงานพิเศษนี้ ได้ทำการสังเคราะห์เรซินที่ใช้สำหรับดูดซับโลหะหนักจากน้ำเสีย โดยทำการสังเคราะห์ตามขั้นตอนซึ่งมี 4 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนแรกเป็นการสังเคราะห์พอลิเมอร์ร่วมระหว่างพอลิสไตรีนกับไดไวนิลเบนซินโดยควบคุมองศาการเชื่อมโยงประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ขั้นตอนสองเป็นการเติมหมู่คลอโรเมทิลลงบนวงเบนซิน โดยใช้คลอโรเมทิลเมทิลอีเธอร์เป็นรีเอ-เจนต์ ขั้นตอนต่อมาเป็นการเปลี่ยนหมู่คลอโรเมทิลเป็นหมู่ไอโซไทโอยูโรเนียม โดยนำเรซินคลอโรเมทิลมาทำปฏิกริยากับไทโอยูเรีย ขั้นตอนสุดท้ายเป็นการปรับปรุงสภาพของหมู่ฟังก์ชั่นโดยนำมาทำปฏิกริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะได้เรซินที่มีหมู่เมอร์แคปโตเมทิลหรือหมู่ไทออล ใช้สำหรับดูดซับไอออนของโลหะปรอท

การวิเคราะห์หาปริมาณการดูดซับไอออนโลหะ 4 ชนิด คือ ปรอท,แคดเมียม,นิกเกิล และตะกั่วสามารถทำได้โดยใช้เรซิน Amberlite IRC-718 มาบรรจุลงในคอลัมน์ แล้วผ่านตัวอย่างสารละลายไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ เพื่อวัดความเข้มข้นหลังจากผ่านเรซินแล้ว ความเข้มข้นนี้สามารถหาได้จากการสร้างกราฟระหว่างค่าแอ็บซ็อบแบนซ์ (Absorbance) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานแล้วเปรียบเทียบค่าแอ็บซ็อบแบนซ์ของสารละลายตัวอย่างกับกราฟมาตรฐาน โดยใช้เครื่องอะตอมมิกแอ็บซ็อบชั่นสเปกโตรมิเตอร์

เมื่อนำสารละลาย แคดเมียมไนเตรด , นิกเกิลไนเตรด , เลดไนเตรด และเมอร์คิวริกคลอไรด์ ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 1.910 ,0.899,0.325 และ 44.300 ppm. ตามลำดับมาผ่านคอลัมน์ที่บรรจุเรซินแล้ว และ หาความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหลังผ่านเรซิน จะพบว่าความเข้มข้นหลังผ่านเรซินของไอออนโลหะทั้ง 4 ชนิด มีค่าเป็น 0.029 ,0.067,0.030 และ 2.513 ppm.ตามลำดับ จากผลการทดลองพิสูจน์ให้เห็นว่า Amberlite IRC-718 มีประสิทธิภาพในการดูดซับไอออนโลหะสูง

Special Project Title	Ion Exchange Resin for Heavy Metal Removal
Name	Mr.Parinya Suksawanwit
	Mr.suradej Eiamprapaporn
	Mr.Anuchit Dechpaiboonyos
Special Project Adviser	Dr.Nipon Wongvisetsirikul
	Pitsamai Chairat-utai
Department	Chemistry
Year	1993

Abstract

In this study, ion exchange resin for heavy metal removal from waste water is synthesized by 4 step-reactions. Firstly,the uniformly microbeads is formed by the copolymerization of styrene monomer and 5% divinylbenzene (DVB). Secondly, the PS-DVB copolymer is functionalized by using chloromethylated resin. Thirdly, this resin is reacted with thiourea in order to change the functional group into isothiouronium group. Finally, the isothiouronium functionalized crosslinked polystyrene is treated with sodiumhydroxide to obtain mercaptomethyl resin which selectively use for mercury and gold removal.

The adsorption of metal ions by Amberlite IRC-718 is quantitatively determined by packing this specific resin into the column and then introducing the sample solution of metal ions especially mercury, lead, nickel and cadmium ions into the prepared column. After that the concentration of effluent is calculated by making standard curve of absorbance and concentration of standard solution of each metal ions by using atomic adsorption spectrometer.

After introducing the sample solution of cadmium, nickel, lead and mercury ions, it's shown that the concentration of effluence were 0.029, 0.067, 0.030 and 2.513 ppm. respectively while the concentration of influence were 1.910, 0.899, 0.325 and 44.300 ppm. respectively. From the experiment, it's proved that Amberlite IRC-718 could absorbed metal ions effectively.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.นิพนธ์ วงศ์วิเศษสิริกุล เป็นอย่างสูงที่ให้คำปรึกษาช่วยเหลือในการดำเนินโครงงานพิเศษนี้มาโดยตลอด รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขรายงานโครงการพิเศษนี้ให้มีความถูกต้องยิ่งขึ้น ขอขอบคุณ อ.พิสมัย ชัยรัตน์อุทัย ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือให้รายงานโครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณ บริษัท วอเตอร์เร็กซ์ จำกัด และ บริษัท บายเออร์ จำกัด ที่เอื้อเฟื้อเรซิน, เอกสารและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อโครงงานพิเศษนี้เป็นอย่างยิ่ง

นายปริญญา สุกสวรรณวิทย์

นายสุรเดช เอี่ยมประภาพร

นายอนุชิต เดชไพบูลย์ยศ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญตาราง	ง
สารบัญรูป	จ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมา	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 วิธีการดำเนินงานโดยย่อ	2
บทที่ 2 ทฤษฎี และ หลักการที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบเพิ่ม	3
2.1.1 ขั้นตอนในการเกิด	3
2.1.2 เทคนิคการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเพิ่ม	4
2.2 การเติมหมู่ที่ว่องไวลงบนเรซินพอลิสไตรีนชนิดเชื่อมโยง	7
2.2.1 การกำจัดสิ่งเจือปนที่ติดอยู่บนผิวเรซิน	8
2.2.2 ฮาโลจีเนชัน	8
2.2.3 คลอโรเมทิลเลชัน	9
2.2.4 ลิทิเอชัน	11
2.2.5 ฟอร์มิลเลชัน	13
2.2.6 เอซิลเลชัน และ คาร์บอกซิเลชัน	13
2.2.7 ฟอสฟิเนชัน	15
2.2.8 ซัลโฟเนชัน	16

2.2.9 ไนเตรชัน และ แอมมิเนชัน 16

2.2.10 การใส่หมู่ฟังก์ชันอื่นๆ 17

2.2.11 เรซินคีเลต 19

2.3 ลักษณะการจับของลิแกนด์ในโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ 20

2.3.1 ลักษณะการจับโลหะ 20

2.3.2 รูปแบบของหมู่ฟังก์ชันที่เกิดพันธะกับไอออนโลหะ 21

2.3.2.1 หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจน 21

2.3.2.2 หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยไนโตรเจน 23

2.3.2.3 หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์ 26

2.3.2.4 หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยฟอสฟอรัสและอาร์เซนิก 29

2.4 คุณสมบัติและปัจจัยที่มีผลต่อเรซินแลกเปลี่ยนไอออน 30

2.4.1 สี ความหนาแน่น และ ความทนทานเชิงกล 30

2.4.2 ขนาดของเรซิน 30

2.4.3 คุณสมบัติของหมู่ว่องไว 30

2.4.4 ความจุไอออน 33

2.4.5 ความเฉพาะเจาะจง 33

2.4.6 องศาการเชื่อมโยง 34

2.4.7 ความพรุน 35

2.4.8 การบวมตัว 36

2.4.9 การทนทานต่อสารเคมี 37

2.4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเรซิน 37

2.4.11 พฤติกรรมของเรซินในตัวทำละลาย 37

บทที่ 3 การทดลอง และ การดำเนินการ 39

3.1 สารเคมี 39

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ 40

3.3 การสังเคราะห์เรซินพอลีสไตรีนโคพอลิเมอร์กับไดไวนิลเบนซีน 41

3.4 การสังเคราะห์เรซินที่มีหมู่เมอร์แคปโตเมทิล 41

3.5 การทดสอบการดูดซับโลหะของเรซิน 42

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ 44

4.1 ผลการทดลอง 44

4.2 วิจารณ์ผลการทดลอง 46

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 47

5.1 สรุปผลการทดลอง 47

5.2 ข้อเสนอแนะ 48

ภาคผนวก 49

เอกสารอ้างอิง 57

บรรณานุกรม 59

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของลิแกนด์ที่มีหลายหมู่ว่องไวบนโครงร่างตาข่ายตำแหน่งเดียว 20

รูปที่ 2.2 แสดงลักษะของลิแกนด์ที่มีหมู่ว่องไวชนิดเดียวกันบนโครงร่างตาข่ายหลายตำแหน่ง 20

รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะของลิแกนด์ที่มีหลายหมู่ว่องไวบนโครงร่างตาข่ายหลายตำแหน่ง 20

รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะระหว่างสายโซ่ 21

รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะภายในสายโซ่ 21

รูปที่ 2.6 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะในลักษณะสะพานเชื่องโยง 21

รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของออกซิเลท 22

รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของมาโลเนต 22

รูปที่ 2.9 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของไดคีโตน 22

รูปที่ 2.10 แสดงความเสถียรในการจับไอออนโลหะของไดคีโตน 23

รูปที่ 2.11 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของเอทีลีนไดเอมีน 24

รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของเอทีลีนไดเอมีน 24

รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของฟีแนนโทรลีน 25

รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะโครงสร้างของ 2,2-ไบพีรีดิล 25

รูปที่ 2.15 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของอิมมิโนไดอะซิติกเอซิด 25

รูปที่ 2.16 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของเมทิลไกลออกซีม 26

รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะโครงสร้างของ 4-chlorobenzene-1,2-dithiol 27

รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะการจับไอออนพาลาเดียมของ 4-chlorobenzene-1,2-dithiol 27

รูปที่ 2.19 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของแซนแทรด 27

รูปที่ 2.20 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของ o-methylmercaptobenzoic acid 27

รูปที่ 2.21 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของ dithiol oxamide 28

รูปที่ 2.22 แสดงลักษณะการจับไอออนปรอทของหมู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์ 28

รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะสองชนิดของ o-methylmercaptobenzoic â 29

รูปที่ 2.24 แสดงลักษณะโครงสร้างของหมู่ฟอสฟอรัสและอาร์เซนิก 29

รูปที่ 2.25 แสดงกราฟการไทเทรตของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน 31

รูปที่ 2.26 แสดงกราฟการไทเทรตของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มีหมู่ว่องไวสองหมู่ 31

รูปที่ 2.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไวนิลเบนซีนและความจุของเรซินชนิดต่าง ๆ 34

รูปที่ 2.28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำและปริมาณไดไวนิลเบนซีนของเรซินต่าง ๆ 35

รูปที่ 2.29 แสดงขนาดของรูพรุนของเรซินชนิดต่าง ๆ 35

รูปที่ ผ-1 แสดงโครงสร้างของเรซิน 52

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากเรซินคลอโรเมทิล	10
ตารางที่ 2.2 แสดงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากเรซินลิเทียม	12
ตารางที่ 2.3 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสของหมู่ว่องไว	32
ตารางที่ 2.4 แสดงการบวมตัวของเรซินในตัวทำละลายแต่ละชนิด	38
ตารางที่ 4.1 แสดงความเข้มข้นของสารละลายก่อนและหลังผ่านเรซินแคทไอออน Amberlite IRC-718	44
ตารางที่ 4.2 แสดงอัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะแต่ละชนิด	45
ตารางที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าระหว่างค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมและความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหลังผ่าน Amberlite IRC-718	45
ตารางที่ ผ-1 แสดงคุณสมบัติของเรซิน Amberlite IRC-718	50
ตารางที่ ผ-2 แสดงสภาวะการใช้งานของเรซิน Amberlite IRC-718	50
ตารางที่ ผ-3 แสดงไอออนโลหะที่เรซินสามารถดูดซับได้ที่สภาวะกรด-เบส	51
ตารางที่ ผ-4 แสดงเรซินชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตในสหรัฐอเมริกา	52
ตารางที่ ผ-5 แสดงเรซินชนิดต่าง ๆ ที่ผลิตในยุโรปหรือญี่ปุ่น	53
ตารางที่ ผ-6 แสดงเรซินเชิงพาณิชย์	53
ตารางที่ ผ-7 แสดงความเฉพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิด	54
ตารางที่ ผ-8 แสดงหมู่ฟังก์ชันและความเหมาะสมในการจับไอออนโลหะ	55

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมา

ปัญหามลภาวะทางน้ำกำลังเป็นปัญหาสำคัญของประเทศ ซึ่งมีผลต่อคุณภาพชีวิตของมนุษย์และเศรษฐกิจของประเทศชาติ ปัญหามลภาวะทางน้ำเกิดจากปริมาณสิ่งเจือปนในน้ำมีมากเกินไป (ตามมาตรฐานที่กำหนดโดยกระทรวงอุตสาหกรรม) ซึ่งสามารถจำแนกเป็น 2 ชนิด คือ ปริมาณสารอินทรีย์และปริมาณสารอนินทรีย์ในน้ำ ปริมาณสารอินทรีย์ที่มากเกินไปจะทำให้จุลินทรีย์ที่ใช้ออกซิเจนในการย่อยสลายไม่สามารถย่อยสลายได้หมดจึงเกิดมลภาวะขึ้น ส่วนปริมาณสารอนินทรีย์นั้นไม่สามารถย่อยสลายได้แต่สามารถกำจัดได้โดยวิธีการทางเคมีเท่านั้น เช่น วิธีการแปรสภาพของโลหะหนักโดยการตกตะกอน หรือการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin)

เรซินแลกเปลี่ยนไอออน เป็นวิธีหนึ่งในการกำจัดปริมาณอินทรีย์จำพวกโลหะหนัก ซึ่งเรซินนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (regeneration) ทำให้ไม่สิ้นเปลืองค่าใช้จ่าย จึงได้มีการคิดชนิดของเรซินเพื่อใช้ในการดูดซับไอออนโลหะให้ได้มากที่สุด และคิดค้นเรซินเพื่อใช้ดูดซับไอออนโลหะที่เฉพาะเจาะจงเพื่อผลประโยชน์ด้านการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ ไอออนโลหะแต่ละชนิดจะสามารถก่อสร้างพันธะกับเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มีความแข็งแรงแตกต่างกันขึ้นอยู่กับหมู่ฟังก์ชันของเรซินนั้น

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์เรซินที่ใช้สำหรับดูดซับโลหะหนัก

1.2.2 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์เรซินที่ใช้ดูดซับโลหะหนัก เพื่อประโยชน์ทางเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อมของประเทศไทย

1.2.3 เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนัก

1.2.4 เพื่อศึกษาปริมาณการดูดซับของเรซินกับไอออนโลหะชนิดต่าง ๆ

1.3 ประโยชน์คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 สามารถทราบถึงวิธีการสังเคราะห์เรซินที่ใช้ดูดซับโลหะหนัก

1.3.2 ปัญหาสิ่งแวดล้อมทางน้ำในประเทศไทยจะสามารถบำบัดให้มีคุณภาพดี และสามารถนำน้ำมาใช้ประโยชน์ได้

1.3.3 สามารถค้นพบหมู่ฟังก์ชันใหม่ ๆ ที่สามารถดูดซับโลหะหนักได้

1.3.4 ลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียและการนำโลหะหนักมาใช้ใหม่

1.3.5 สามารถเลือกหมู่ฟังก์ชันในการดูดซับโลหะหนักชนิดใดชนิดหนึ่งโดยเฉพาะเจาะจงได้

1.3.6 สามารถส่งเสริมการนำเรซินไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม

1.4 วิธีการดำเนินงานโดยย่อ

1.4.1 การสังเคราะห์เรซิน

1.4.1.1 เตรียมเรซินโคพอลิเมอร์ระหว่างมอนอเมอร์สไตรีน และไดไวนิลเบนซีน

1.4.1.2 นำเรซินที่ได้มาทำปฏิกริยากับสารละลายคลอโรเมทิลเมทิลอีเธอร์ จะได้เรซินที่มีหมู่คลอโรเมทิล

1.4.1.3 นำเรซินที่มีหมู่คลอโรเมทิลมาทำปฏิกริยากับไทโอยูเรียได้เรซินที่มีหมู่เมอแคปโตเมทิล

1.4.2 การทดสอบการดูดซับโลหะหนัก

1.4.2.1 เตรียมสารละลายมาตรฐานของปรอท,ตะกั่ว,นิกเกิล และ แคดเมียม

1.4.2.2 เตรียมสารละลายแบลงค์และตัวอย่างสารละลายโลหะหนักแต่ละชนิด

1.4.2.3 ทดสอบการดูดซับโลหะของเรซินโดยใช้คอลัมน์

1.4.2.4 วิเคราะห์หาปริมาณการดูดโลหะหนัก ด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอบชันสเปกโตรมิเตอร์

1.4.2.5 คำนวณอัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะ และ เปอร์เซ็นต์การดูดซับของเรซิน

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

2.1 พอลิเมอไรเซชันแบบเพิ่ม (Addition polymerization)

พอลิเมอไรเซชันแบบเพิ่มเป็นปฏิกริยาการสังเคราะห์พอลิเมอร์ โดยผ่านสารตัวกลางซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปเรื่อยๆ จนเกิดเป็นสารพอลิเมอร์ สารตัวกลางมี 3 ชนิด คือ อนุมูลอิสระ, ไอออนิกและโคออดิเนต

2.1.1 ขั้นตอนในการเกิดพอลิเมอไรเซชันแบบเพิ่ม มี 3 ขั้นตอนดังนี้

2.1.1.1 ขั้นริเริ่มปฏิกิริยา (initiation) เป็นขั้นตอนในการเกิดตัวกลางที่ว่องไวโดยตัวริเริ่มจะแตกตัวให้หมู่ที่ว่องไว ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปเป็นแบบอนุมูลอิสระ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ขึ้นอยู่กับอัตราการแตกตัวของตัวริเริ่มซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิตัวทำละลาย และความเสถียรของอนุมูลอิสระ โดยส่วนใหญ่แล้วตัวริเริ่มมักเป็นสารจำพวกสารประกอบเปอร์ออกไซด์ หรือสารประกอบเอโซ

2.1.1.2 ขั้นแผ่ขยาย (propagation) เป็นขั้นตอนในการเพิ่มจำนวนสายโซ่ โดยการทำปฏิกริยาต่อไปเรื่อยๆ ของหมู่ที่ว่องไวกับมอนอเมอร์ ดังสมการ

$$IM\cdot + nM \longrightarrow I\text{-}[M]_n\text{-}M\cdot$$

2.1.1.3 ขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (termination) เป็นขั้นตอนการกำจัดหมู่ที่ว่องไว สามารถกำจัดได้โดยการย้ายสายโซ่ (disproportionation) หรือ การรวมตัวของสายโซ่ที่ว่องไว (recombination) ดังสมการ

การย้ายสายโซ่ $2I\text{-}[M]_n\text{-}M\cdot \longrightarrow I\text{-}[M]_n\text{-}M + I\text{-}[M]_n\text{-}M\cdot$

การรวมตัวของสายโซ่ $2I\text{-}[M]_n\text{-}M\cdot \longrightarrow I\text{-}[M]_n\text{-}M\text{-}M\text{-}[M]_n\text{-}I$

สายโซ่ที่เกิดจากการย้ายสายโซ่ที่ว่องไวจะสั้นกว่าสายโซ่ที่เกิดการรวมตัวของสายโซ่ที่ว่องไว ซึ่งสายโซ่ที่ว่องไวอาจเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดได้โดย ตัวริเริ่ม, มอนอเมอร์, ตัวทำละลาย หรือ สายโซ่พอลิเมอร์ที่สิ้นสุดแล้ว

2.1.2 เทคนิคในการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบเพิ่ม

2.1.2.1 พอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ (bulk polymerization) เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดเนื่องจากใช้มอนอเมอร์เพียงอย่างเดียวโดยไม่มีตัวทำละลาย และตัวริเริ่มในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ถ้าสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่ละลายในมอนอเมอร์ พอลิเมอร์ที่ได้จะตกตะกอน แต่ถ้าสายโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นละลายในมอนอเมอร์จะทำให้สารละลายมีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆ ข้อดีของเทคนิคนี้คือจะได้พอลิเมอร์ที่บริสุทธิ์และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง ส่วนข้อเสียคืออาจเกิดการระเบิดได้เมื่อสารละลายมีความหนืดมาก เนื่องจากการสะสมความร้อนของพอลิเมอร์ที่หนืด

2.1.2.2 พอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) เทคนิคนี้จะใช้ตัวทำละลายที่เฉื่อยต่อปฏิกริยาเพื่อช่วยระบายความร้อนที่เกิดจากปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชัน และทำให้การเข้าทำปฏิกริยาระหว่างมอนอเมอร์กับตัวริเริ่มเป็นไปได้สะดวกขึ้น ข้อเสียคือความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์จะสั้นเนื่องจากเกิดการย้ายสายโซ่พอลิเมอร์กับตัวทำละลายได้

2.1.2.3 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) เทคนิคนี้ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นเม็ด,ทรงกลม และมีพื้นที่ผิวมาก โดยใช้ตัวริเริ่มที่ละลายในมอนอเมอร์และทำให้แขวนลอยในตัวทำละลายโดยใช้สารช่วยแขวนลอย ขนาดของเม็ดพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับปริมาณของสารช่วยแขวนลอย,ความเร็วในการปั่นกวน,อุณหภูมิ และตัวริเริ่ม และช่องว่างภายในเม็ดพอลิเมอร์จะขึ้นกับปริมาณของสารเชื่อมโยง

2.1.2.4 พอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization) เทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่ใช้ผลิตพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นเม็ด,ทรงกลมที่มีพื้นที่ผิวมาก แต่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ตามเทคนิคนี้จะมีขนาดเล็กกว่าเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย

องค์ประกอบหลักในการทำปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน คือ มอนอเมอร์, สารช่วยกระจาย,สารช่วยผสม (emulsifier) และตัวริเริ่ม

- สารช่วยกระจายในปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการกระจายตัวของกลุ่มมอนอเมอร์ โดยส่วนใหญ่จะใช้เป็นน้ำ น้ำที่ใช้ในการทำปฏิกริยาควรเป็นน้ำที่ปราศจากไอออนเนื่องจากไอออนเหล่านี้อาจไปขัดขวางขบวนการแตกตัวของตัวริเริ่ม และขัดขวางการทำงานของสารช่วยผสม

- ตัวริเริ่มที่ใช้ในปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันจะต้องสามารถละลายในน้ำ และ

แตกตัวเมื่อได้รับความร้อน เช่น แอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต,ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์

- สารช่วยผสม เป็นสารที่ทำให้ของผสมที่แยกกันรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากสารช่วยผสม ประกอบด้วย 2 ส่วนคือ ส่วนที่ชอบน้ำ (hydrophilic) และ ส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (hydropholic) ลักษณะการจัดเรียงตัวของสารช่วยผสมในน้ำจะเป็นแบบไมเซล (micelle) คือส่วนที่ไม่ชอบน้ำจะรวมกันอยู่ภายในและส่วนที่ชอบน้ำจะหันออกสู่น้ำ มีลักษณะเป็นทรงกลม เมื่อเติมมอนอเมอร์ลงในสารละลายมอนอเมอร์เดี่ยว หรือรวมกันเป็นกลุ่มเล็ก ๆจะซึมเข้าไปภายในไมเซล ในขณะเดียวกับตัวริเริ่มที่ละลายน้ำก็จะผ่านเข้าไปภายในไมเซล โดยที่ไมเซลจะทำหน้าที่เสมือนหม้อปฏิกรณ์ในการเกิดปฏิกริยา ขนาดของไมเซลจะใหญ่ขึ้นเมื่อปฏิกริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ เนื่องจากมอนอเมอร์ที่มีขนาดเล็กที่อยู่ในสารละลายจะซึมผ่านเข้าไปภายในไมเซล ส่วนกลุ่มของมอนอเมอร์ที่มีขนาดใหญ่จะกระจายอยู่ในสารละลายในรูปของหยดมอนอเมอร์ เพราะฉะนั้นในสารละลายจะประกอบด้วยไมเซลที่เกิดปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชัน, ไมเซลที่ไม่เกิดปฏิกริยาพอลิเมอไรเซชันและกลุ่มของมอนอเมอร์ที่มีขนาดใหญ่

ข้อดีของพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน

1.สามารถควบคุมปัจจัยทางกายภาพในขณะดำเนินปฏิกิริยาได้ง่าย เช่น ความร้อน, ความหนืด เนื่องจากปัจจัยเหล่านี้มีผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ไม่มากเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ

2.สามารถลดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้โดยการเติมรีเอเจนต์ เพื่อย้ายสายโซ่หรือการเพิ่มอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชัน

3.สามารถเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้ โดยการลดอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันซึ่งสามารถทำได้โดยการลดความเข้มข้นของตัวริเริ่ม หรือลดอุณหภูมที่ใช้ทำปฏิกริยา

ส่วนข้อเสียของพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันมีเพียงอย่างเดียว คือ สามารถกำจัดสิ่งเจือปนออกจากพอลิเมอร์ได้ยาก

ความแตกต่างของเทคนิคแขวนลอยและเทคนิคอิมัลชัน

1.พื้นที่ผิวในการเกิดพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์แบบแขวนลอยมีน้อยกว่า แบบอิมัลชัน เนื่องจากมอนอเมอร์ในการเกิดปฏิกริยาแบบแขวนลอยอยู่ในรูปของหยดมอนอเมอร์ ส่วนแบบอิมัลชันอยู่ในรูปไมเซล

2.ตัวริเริ่มของปฏิกริยาแบบแขวนลอย สามารถแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้น้อยเนื่องจากตัวริเริ่มละลายในมอนอเมอร์ ส่วนตัวริเริ่มของปฏิกริยาอิมัลชันแตกตัวให้อนุมูลอิสระได้มากเนื่องจากมีน้ำเป็นตัวทำละลาย

2.2 การเติมหมู่ที่ว่องไวลงบนเรซินพอลิสไตรีนชนิดเชื่อมโยงโดยวิธีทางเคมี

ในปัจจุบันเรซินพอลิสไตรีนชนิดเชื่องโยงที่มีหมู่ฟังก์ชัน (FCPS resins) กำลังได้รับความสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานได้มากมายทั้งทางด้านเคมีและชีวเคมี ชนิดของพอลิเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำและมีคุณสมบัติทางกายภาพ และมีเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงที่ต่างกันเป็นสารตั้งต้นในการเติมหมู่ที่ว่องไวลงในโครงสร้างมีอยู่ 3 ชนิดคือเรซินชนิดบวมตัว (solvent swellable beads), เรซินชนิดรูพรุนมาก (macroreticular bead) และเรซินชนิดป็อปค่อรน (popcorn resin) ปฏิกิริยาที่ใช้ในการเติมและเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชัน มักเป็นปฏิกิริยาที่ง่ายและสะดวก ได้แก่ halogenation, chloromethylation, methylation, formylation, acylation, carboxylation, phosphination, nitration, amination และ ปฏิกิริยาการใส่หมู่ hydroxy, anhydride และ sulfur

ชนิดของเรซินที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเติมหมู่ฟังก์ชันมี 3 ชนิด ดังนี้

A. เรซินชนิดบวมตัว (solvent swellable beads)

เรซินชนิดนี้จะประกอบด้วยไดไวนิลเบนซิน 1-5 เปอร์เซ็นต์ องศาการบวมจะแปรผกผันกับเปอร์เซ็นต์การเชื่อมโยงของเรซิน ตัวทำละลายจะเป็นสารจำพวก halogenated hydrocarbon เช่น ไดคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม หรือเป็นสารจำพวกอะโรมาติก เช่น เบนซิน โทลูอีน หรือ พิริดีน หรืออาจเป็นอีเทอร์ เช่น ไดออกเซน, เตตระไฮโดรฟิวแรน

องศาการบวมตัวของเรซินมีผลต่อการเข้าทำปฏิกิริยากับโครงร่างตาข่ายของรีเอเจนต์ เรซินชนิดบวมตัวทำปฏิกิริยาได้ไม่ดีนัก ถ้าใช้รีเอเจนต์กับเรซินที่มีองศาการบวมตัวต่ำ และสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโครงร่างตาข่ายอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด ที่องศาการเชื่อมโยงของไดไวนิลเบนซีนในช่วง 1 - 2 เปอร์เซ็นต์

B. เรซินชนิดรูพรุนมาก (macroreticular or macroporous resin)

จากปัญหาที่เกิดขึ้นกับการบวมตัวของเรซิน ดังนั้นทางเลือกทางหนึ่งเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหา คือ เพิ่มเนื้อที่สัมผัส และลดปัญหาการแพร่เข้าไปในส่วนที่เป็นเจล ซึ่งวิธีนี้ คือการนำเรซินที่มีรูพรุนที่มีความแข็งและองศาการเชื่อมโยงค่อนข้างสูง พอลิเมอร์นี้จะมีรูพรุนมากมาย ทำให้มี

พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพมากกว่าเรซินที่เตรียมแบบแขวนลอยถึง 100 เท่า และมักนำเรซินชนิดไปใช้งานในคอลัมน์ เนื่องจากปริมาตรของเรซินจะไม่เปลี่ยนแปลงระหว่างการใช้งาน สาเหตุจากการบวมตัวแต่เรซินชนิดนี้สามารถแตกละเอียดได้ง่าย

C. เรซินชนิดป็อปคอร์น(popcorn resin)

พอลิเมอร์ที่มีความหนาแน่นต่ำมีปริมาณไดไวนิลเบนซีน 0.1-0.5 เปอร์เซ็นต์ในเรซินไม่บวมในตัวทำละลายและรีเอเจนต์สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโครงร่างตาข่ายได้ง่ายและว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่าเรซินชนิดบวมตัว แต่ยากต่อการใช้งาน

การเติมหมู่ฟังก์ชันโดยการปรับปรุงทางเคมี

2.2.1 การกำจัดสิ่งเจือปนที่ติดอยู่บนพื้นผิวของเรซิน

สารเจือปนที่ผิวของเรซิน เกิดจากสารที่หลงเหลือจากปฏิกิริยาในการเตรียมเรซินแบบอิมัลชัน เช่น stabilizing agent M สารจำพวกนี้จะทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของรีเอเจนต์เป็นไปได้ยากขึ้น การกำจัดสิ่งเจือปนเหล่านี้ทำได้โดยการกลั่นด้วยไอน้ำ เพื่อกำจัดมอนอเมอร์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาและสารปนเปื้อนพวกอะโรมาติกแล้วล้างด้วยกรดเบส และสกัดด้วยตัวทำละลายอินทรีย์หลาย ๆ ชนิด ส่วนเรซินชนิดรูพรุนมากไม่จำเป็นต้องทำความสะอาดพื้นที่ผิวเนื่องจากพื้นที่ผิวมาก ทำให้ไม่มีผลต่อปฏิกิริยามากนัก

2.2.2 ฮาโลจิเนชัน (halogenation)

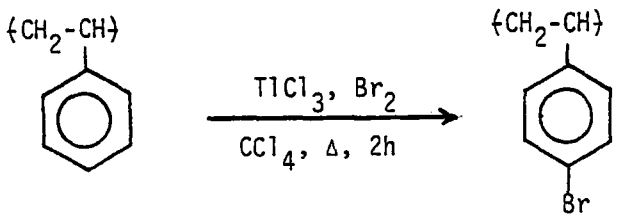
2.2.2.1 โบรมิเนชัน[1] (bromination) เป็นปฏิกิริยาการเติมโบรมีนลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซินมี 3 วิธี ดังนี้

ก. ใช้เฟอริกคลอไรด์เป็นคะตะลิสต์ในคาร์บอนเตตระคลอไรด์และสารละลายโบรมีนจะได้พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยอะตอมโบรมีน 2.2 - 3.9 meq/g เรซินที่ได้ไม่แน่นอนและมีสีเข้มแต่สามารถทำให้เป็นเนื้อเดียวกันตลอดได้โดยการรีฟลักซ์ระยะหนึ่งในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เราสามารถควบคุมปริมาณการเข้าทำปฏิกิริยาของโบรมีนได้ โดยการปรับอัตราส่วนปริมาณของโบรมีนและเรซิน แต่สามารถควบคุมระดับการเข้าทำปฏิกิริยาของโบรมีน ได้ในช่วง 0.9 - 1 meq/g เท่านั้น

ข. ใช้เกลือทัลเลียม (thallium (III) salt) ในปริมาณเกินพอ เช่น ทัลเลียมโบรมีน (thallum bromine) จะสามารถเตรียมเรซินที่มีอะตอมโบรมีน ในปริมาณ

1 meq/g และเรซินที่ได้จะมีสีขาวใส และผลิตภัณฑ์ที่ได้ (reproductivity) แน่นอนกว่าวิธีแรก ในการเกิดปฏิกิริยาบนวงเบนซีนจะเกิดปฏิกิริยาการแทนที่ที่ตำแหน่งพาราของวงเบนซีน แต่ข้อเสียสำหรับวิธีนี้ คือ จะต้องล้างเรซินที่ได้เนื่องจากเกลือทัลเลียมละลายได้ง่ายและเป็นพิษ อีกทั้งทัลเลียมอะซิเตท (thallium acetate) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังมีราคาแพงอีกด้วย ปริมาณการเข้าปฏิกิริยาของโบรมีนขึ้นอยู่กับปริมาณของเกลือทัลเลียมเป็นปฏิกิริยาสมมูล (stoichiometric)

ค. ใช้เกลือทัลเลียมในปริมาณน้อย เป็นการขจัดข้อเสียในข้อ ข. โดยการใช้ปริมาณเกลือทัลเลียมน้อย ปริมาณการเข้าทำปฏิกิริยาของโบรมีนบนโครงร่างตาข่ายจะไม่ขึ้นกับปริมาณเกลือทัลเลียม แต่สามารถควบคุมได้โดยจำกัดปริมาณโบรมีนที่ใช้ ข้อดีของวิธีนี้คือล้างเรซินได้ง่าย เนื่องจากใช้ปริมาณเกลือทัลเลียมน้อยและสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ทัลลิคคลอไรด์ (thallic chloride) แทน ทัลลิกอะซิเตท (thallic acetate) ซึ่งมีราคาแพงได้ และจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ใกล้เคียงกัน และไม่มีสี ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ

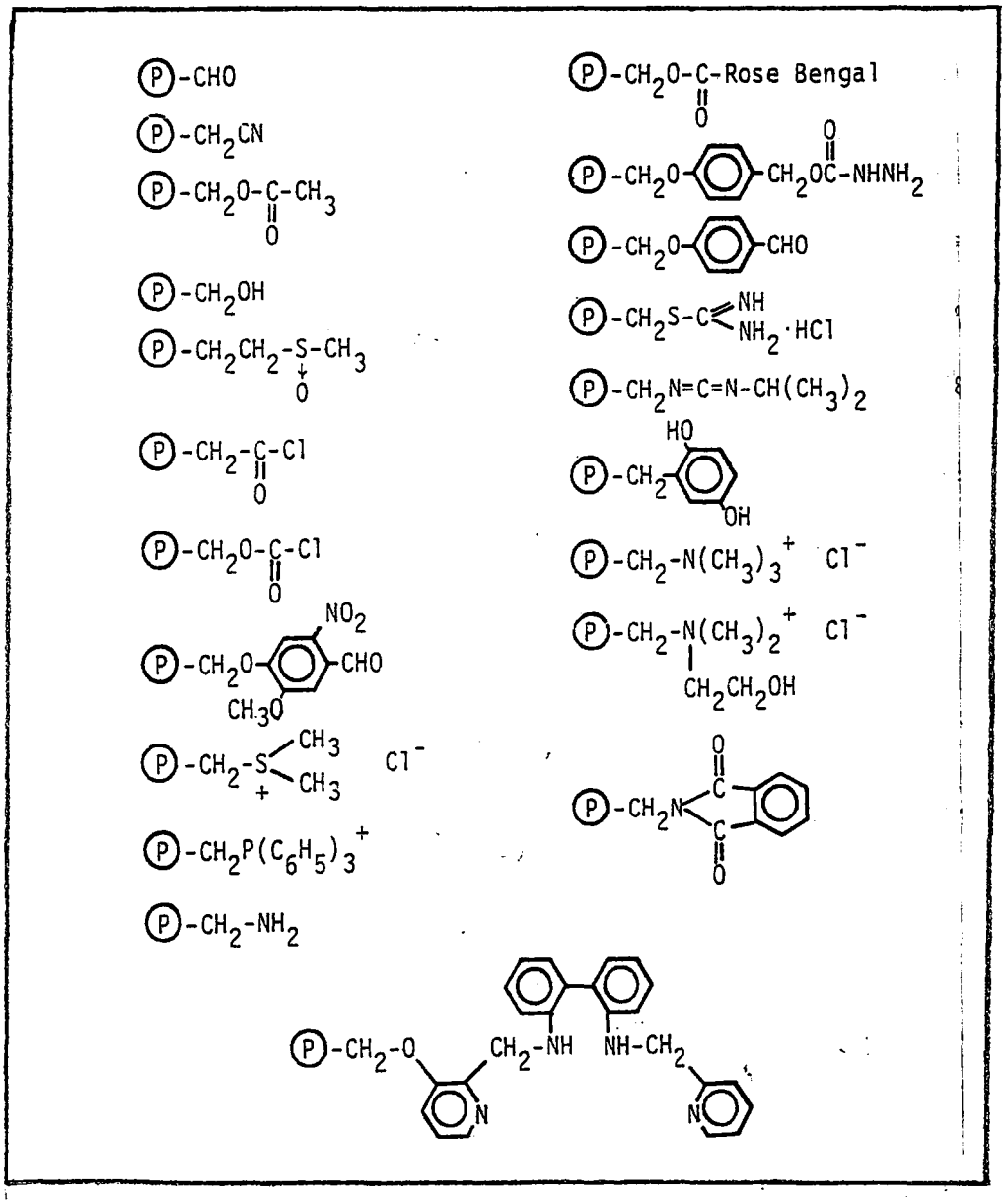


2.2.2.2 ไอโอดิเนชัน (iodination) เป็นปฏิกิริยาการเติมไอโอดีนลงบนโครงร่างตาข่าย แต่การเติมหมู่ไอโอดีนไม่เป็นที่นิยมนัก เนื่องจากจะต้องใช้เกลือทัลเลียมจำนวนมาก และจะต้องล้าง ทัลเลียมไอโอดีนออกอย่างมาก อีกทั้งทัลเลียมไตรฟลูออโรอะซิเตทยังแพงมากอีกด้วย ส่วนอีกวิธีหนึ่ง คือ ทำเรซินให้บวมในไนโตรเบนซีนและผสมไอโอดีน, ไอโอดีนเพนทอกไซด์ และกรดซัลฟิวริกลงทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 C ประมาณ 50 ชั่วโมงจะได้ปริมาณการเข้าทำปฏิกิริยาของไอโอดีนเท่ากับ 0.33 meq/ml แต่การควบคุมการเข้าทำปฏิกิริยาของไอโอดีนทำได้ยากลำบากมาก

2.2.3 คลอโรเมทิลเลชัน (chloromethylation)[2-8] เป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่คลอโรเมทิล

($-CH_2Cl$)ลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซินโดยนำเรซินมาทำปฏิกิริยากับพาราฟอร์มอลดีไฮด์ และกรดไฮดรอคลอริก หรือใช้เรซินทำปฏิกิริยากับคลอโรเมทิลเมทิลอีเธอร์ในอลูมิเนียมคลอไรด์ หรือซิงค์คลอไรด์ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของรีเอเจนต์ที่เข้าทำปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา , ระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

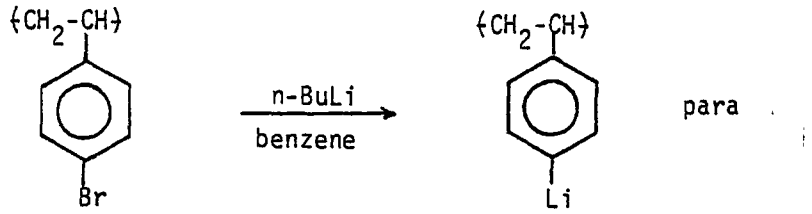
เรซินคลอโรเมทิลสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง รวมทั้งการนำมาเป็นสารตั้งต้นในการเปลี่ยนหมู่ฟังก์ชันตามต้องการ



ตารางที่ 2.1 แสดงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากเรซินคลอโรเมทิล

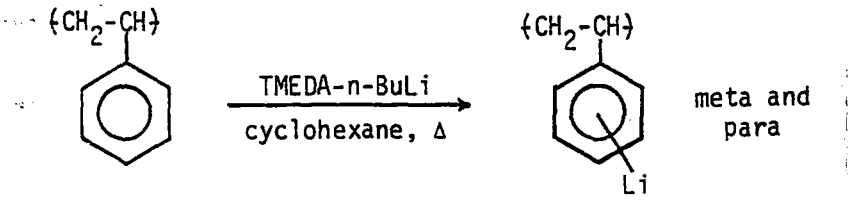
2.2.4 ลิทิเลชัน (lithiation)[1,9] เป็นปฏิกิริยาการเติมเกลือลิเทียมลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซิน วิธีการเติมเกลือลิเทียมลงในโครงร่างตาข่ายมี 2 วิธี คือ

2.2.4.1 ใช้เรซินฮาโลเจนทำปฏิกิริยากับ n - BuLi ที่มากเกินพอ ปริมาณของเกลือลิเทียมที่เข้าทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดของเรซิน, ปริมาณโบรมีนในเรซินฮาโลเจน และตัวทำละลายที่ใช้ ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ



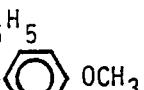
เมื่อนำเรซินชนิดบวมตัวที่มีปริมาณโบรมีนอยู่มากมาทำปฏิกิริยากับ n-BuLi ที่เกินพอในเบนซีน หรือ โทลูอีน จะสามารถเกิดปฏิกิริยา lithiation ได้อย่างสมบูรณ์ แต่ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเตตระไฮโดรฟิวแรนปฏิกิริยา lithiation จะเกิดได้เพียงเล็กน้อย เนื่องจากไอออนของตัวทำละลายที่มีขั้วสูงจะเข้าไปจำกัด และหยุดปฏิกิริยา lithiation แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยา lithiation จะเกิดได้ดี ถ้าปฏิกิริยาดำเนินไปในตัวทำละลายที่มีขั้วอ่อนหรือไม่มีขั้ว เช่น เบนซีน หรือ ไซโคลเฮกเซน

2.2.4.2 เตรียมจากเรซินทำปฏิกิริยากับ ของผสม ระหว่าง n-BuLi และ N,N,N',N'-tetramethylenediamine (TMEDA) ในอัตราส่วน 1:1ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1-2 วัน ที่อุณหภูมิ 60 C หลังจากนั้นนำเรซินที่ได้มาทำปฏิกริยากับคาร์บอนไดออกไซด์จะได้เรซินที่มีหมู่ลิเทียม 0.9 mequiv./g ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ



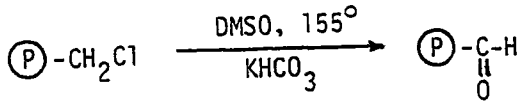
เรซินชนิดบวมตัวที่มีไดไวนิลเบนซีน 2 เปอร์เซ็นต์เมื่อทำปฏิกิริยาตามวิธีนี้จะมีลิเทียมในเรซินมากกว่า 1.5 mequiv/g เปอร์เซ็นต์การเข้าทำปฏิกิริยาของลิเทียมกับโครงร่างตาข่ายของเรซินขึ้นอยู่กับองศาการบวมของเรซิน ถ้าเรซินบวมไม่มากพอ ปฏิกิริยาการเติมหมู่ลิเทียมก็จะเกิดเฉพาะที่ผิวหน้าของเรซินเท่านั้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีทั้งการแทนที่ที่ตำแหน่งพารา และ เมตา ในอัตราส่วน 1 : 2

เมื่อเปรียบเทียบวิธีการทั้งสองพบว่า การทำปฏิกิริยา Lithiation โดยตรงจะรวดเร็วกว่าแต่ตำแหน่งของลิเทียมในวงเบนซีนจะไม่แน่นอน คือ เกิดการแทนที่ทั้งตำแหน่งพาราและเมตา ส่วนวิธี bromination-lithiation จะสามารถควบคุมตำแหน่งการแทนที่และปริมาณลิเทียมในเรซินได้

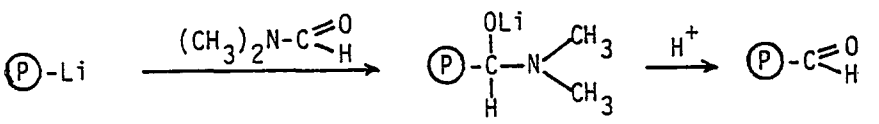
P-COOH	P-CHO
P-SH	P-$P(C_6H_5)_2$
P-SCH_3	P-$Si(CH_3)_2Cl$
P-CH_2CH_2Br	P-$C(C_6H_5)_2OH$
P-CH_2CH_2OH	P-$C(C_6H_5)_2$- 
P-$CONHC_6H_5$	P-$B(OH)_2$
P-$SnBu_2Cl$	
P-$SnHBu$	
P-MgBr	

ตารางที่ 2.2 แสดงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากเรซินลิเทียม

2.2.5 ฟอร์มิลเลชัน (formylation) เป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟอร์มิลลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซิน ปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟอร์มิลลงบนโครงร่างตาข่าย ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเรซินคลอโรเมทิลด้วยไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (DMSO) กับ โปแตสเซียมไบคาร์บอเนต ที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ดังสมการ



การใช้เรซินเริ่มต้นชนิดบวมตัวที่มีไดไวนิลเบนซีนเท่ากับ 1-2 เปอร์เซ็นต์นั้น DMSO จะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 3-4 ชั่วโมง แต่ถ้าใช้เรซินชนิดรูพรุนมากจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาได้ยาก (เปอร์เซ็นต์ไดไวนิลเบนซีนมากทำให้โครงสร้างแข็งแรง) ปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟอร์มิลยังสามารถสังเคราะห์ได้จากเรซินลิเทียมทำปฏิกิริยากับไดเมทิลฟอร์มามายด์ที่มากเกินพอ ซึ่งวิธีนี้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกับเรซินชนิดบวมตัว และ ชนิดรูพรุนมาก วิธีนี้ยังสามารถหลีกเลี่ยงการใช้รีเอเจนต์ที่เป็นสารก่อมะเร็ง เช่น พวกคลอโรเมทิลอีเธอร์อีกด้วย ดังสมการ



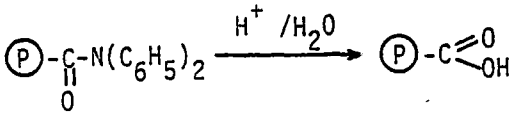
2.2.6 เอซิลเลชัน (acylation) และคาร์บอกซิลเลชัน (carboxylation)[10]

2.2.6.1 เอซิลเลชันเป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่เอซิลลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซินโดยผ่านปฏิกิริยา Fridel - Craft โดยมีกรดลิวอีสจำพวกอลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในตัวทำละลายไนโตรเบนซีน หรือ คาร์บอนไดซัลไฟด์ ปฏิกิริยาเอซิลเลชันจะเกิดได้ดีในตัวทำละลายและชนิดของเรซินที่แตกต่างกัน เช่น ในตัวทำละลายคาร์บอนไดซัลไฟด์ปฏิกิริยาเอซิลเลชันเกิดขึ้นได้ดีในเรซินที่มีองศาการเชื่อมโยงสูงๆ ส่วนในตัวทำละลายไนโตรเบนซีน ปฏิกิริยาเอซิลเลชัน

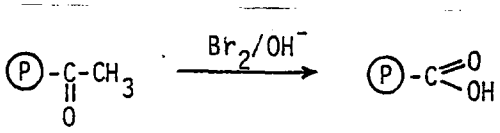
เกิดได้ดีกับเรซินชนิดป็อปคอร์นซึ่งมีองศาการเชื่อมโยงต่ำ เรซินเอซิลยังอาจเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาของเรซินลิเทียมกับเอซิลเฮไลด์ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรนบริสุทธิ์ ซึ่งจะให้ผลิตภัณฑ์ปริมาณมาก เรซินเอซิลมักใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมเรซินที่มี หมู่กรดคาร์บอกซิลิก , เปอร์เอซิด และ เอซิลคลอไรด์

2.2.6.2 คาร์บอกซิลเลชันเป็นปฏิกิริยาการเติม หมู่คาร์บอกซิล ลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซิน วิธีการเตรียมเรซินคาร์บอกซิลมีหลายวิธีดังนี้

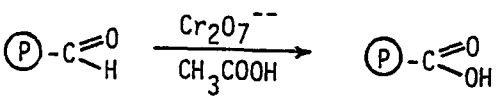
A. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซีสของเรซินที่มีหมู่เอไมด์เตรียมจากปฏิกริยา Fridel-Craft ของเรซินชนิดป็อปคอร์นกับไดฟีนิลคาร์บามิลคลอไรด์ ดังสมการ



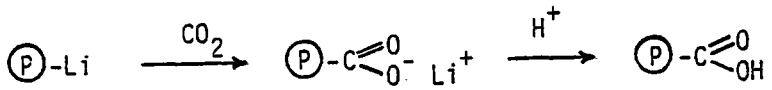
B. ปฏิกิริยา Fridel-Craft เพื่อเพิ่มหมู่อะซิเตตลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซินชนิดป็อปคอร์น หรือ ชนิดบวมตัว หลังจากนั้นออกซิเดชันด้วยไฮโปโบรไมท์ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่คาร์บอกซิลิก 0.74 mequiv/g สำหรับเรซินชนิดป็อปคอร์น และ 1.5 mequiv/g สำหรับเรซินชนิดบวมตัว ดังสมการ



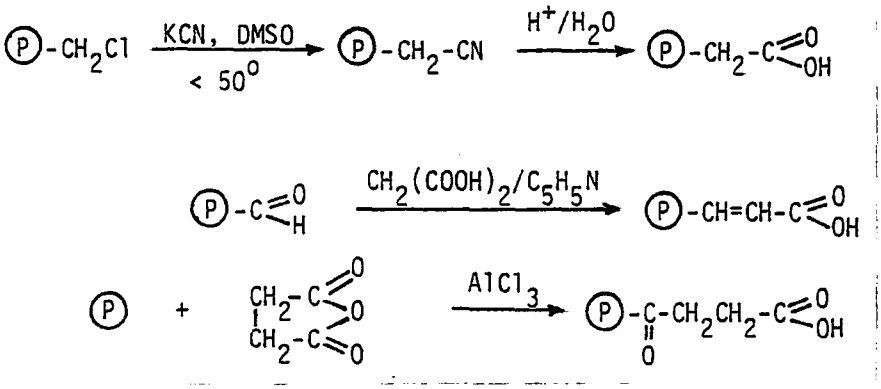
C. โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเรซินฟอร์มิลกับโซเดียม หรือ โปแตสเซียมไดโครเมตในกรดอะซิติก ดังสมการ



D. เรซินลิเทียมทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มากเกินพอ เพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการ เช่น คีโตน หรือ เทอร์เทียรีแอลกอฮอล์ เรซินคาร์บอกซิลที่เกิดจากปฏิกิริยานี้จะมีปริมาณมากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ ดังสมการ

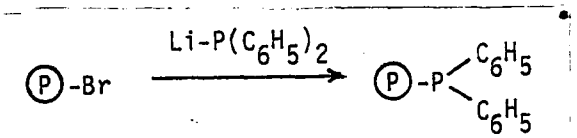


E. ปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่ใช้เตรียมเรซินคาร์บอกซิลมีสมการต่อไปนี้

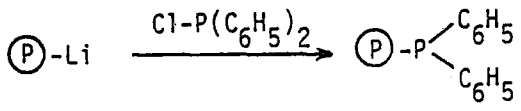


2.2.7 ฟอสฟิเนชัน (phosphination) เป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่ฟอสฟอรัสลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซิน เรซินฟอสฟิเนตสามารถเตรียมได้หลายวิธีดังนี้

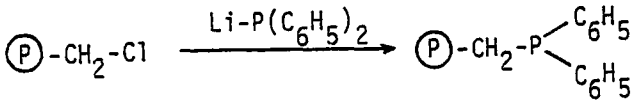
2.2.7.1 ปฏิกิริยาของเรซินโบรมีนกับโซเดียม หรือ ลิเทียมไดฟีนิลฟอสฟอไนด์ ดังสมการ



2.2.7.2 ปฏิกิริยาของเรซินลิเทียม กับ คลอโรไดฟีนิลฟอสฟีนดังสมการ



2.2.7.3 ปฏิกิริยาของเรซินคลอโรเมทิลกับลิเทียมหรือโซเดียมไดฟีนิลฟอสฟอไนด์ ดังสมการ

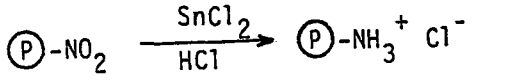


2.2.8 ซัลโฟเนชัน (sulfonation) เป็นปฏิกิริยาการเติมหมู่ซัลโฟเนตลงบนโครงร่างตาข่ายของเรซิน[11,12] เรซินซัลโฟเนตใช้เป็นเรซินแคทไอออนอย่างแพร่หลายในการกำจัดไอออนโลหะ เนื่องจากใช้งานได้ทุกสภาวะและหาได้ง่ายในเชิงพาณิชย์ วิธีการเตรียมเรซินซัลโฟเนตมี 3 วิธี คือ การทำปฏิกิริยาของเรซินกับ 1) กรดซัลฟิวริกโดยตรง 2) กรดซัลฟิวริกและเปอร์คลอโรเอทิลีน 3) ใช้กรดคลอโรซัลโฟนิกเอซิดในเมทิลีนคลอไรด์ หมู่ซัลโฟเนตจะเข้าแทนที่ที่ตำแหน่งพาราของโครงร่างตาข่ายของเรซิน

2.2.9 ไนเตรชัน (nitration) และแอมมิเนชัน (amination)

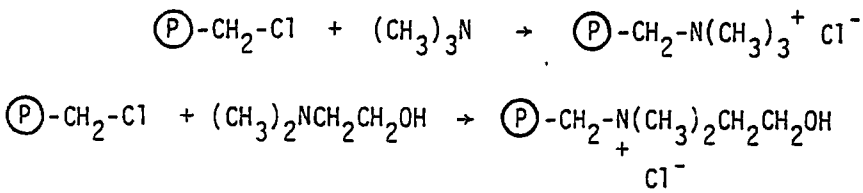
ปฏิกิริยาไนเตรชันเป็นปฏิกิริยาการปรับปรุงเรซินขั้นต้น เพื่อใช้ในการเตรียมเรซินที่มีหมู่อะมิโน และ อนุพันธ์ของอะมิโน เรซินไนเทรตสามารถเตรียมได้โดยการทำปฏิกิริยาของเรซินกับสารละลายผสมระหว่างกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริก

ปฏิกิริยาแอมมิเนชันเป็นปฏิกริยาการเติมหมู่อะมิโน โดยเปลี่ยนหมู่ไนเทรตเป็นหมู่อะมิโน โดยนำเรซินไนเทรตมาทำปฏิกิริยารีดักชันกับทินคลอไรด์ในตัวกลางที่เป็นกรด เรซินอะมิโนจะไวต่อแสงและอากาศ เมื่อเตรียมเรซินได้จะต้องนำมาใช้ทันที ปฏิกิริยาแสดงดังสมการ



สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

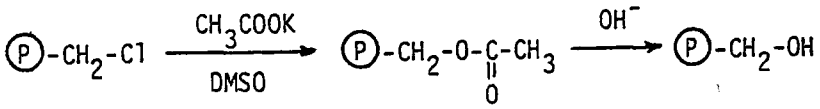
เรซินอะมิโนยังสามารถเตรียมได้จากการนำเรซินคลอโรเมทิลมาทำปฏิกิริยากับไตรเมทิลลามีน หรือ ไดเมทิลเอทาดาไมด์ จะได้เรซินแอนไอออนดังสมการ



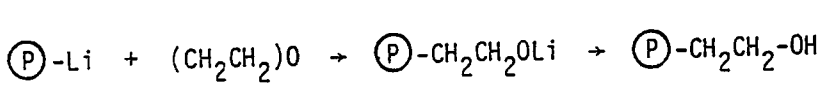
2.2.10 การใส่หมู่ฟังก์ชันอื่น ๆ

2.2.10.1 หมู่แอลกอฮอล์

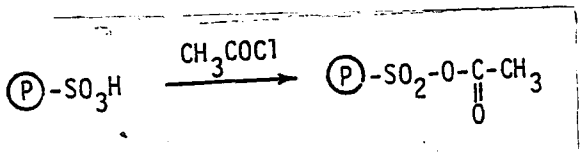
ปฏิกิริยาการเตรียมเรซินที่มีหมู่ไฮดรอกซีเมทิลสามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาของเรซินคลอโรเมทิล กับ ไอออนอะซิเตต และทำการไฮโดรไลซีสด้วยเบส ดังสมการ



การเตรียมหมู่ฟีนิลเอทานอลที่เป็นกิ่งก้านในสายโซ่พอลิเมอร์ สามารถเตรียมได้จากเรซินลิเทียมทำปฏิกิริยากับเอทิลีนออกไซด์แล้ว ทำให้เป็นกรดผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นสารจำพวกอัลกอกไซด์ดังสมการ



2.2.10.2 หมู่แอนไฮดรายด์ วิธีเตรียมหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่ซัลโฟนิกอะซิติก และแอนไฮดรายด์ผสมกันสามารถเตรียมได้โดยนำเรซินซัลโฟเนตมาทำปฏิกิริยากับอะซิทิลคลอไรด์ ดังสมการ



2.2.10.3 หมู่ไทออลซัลไฟด์ และ เกลือซัลโฟเนียม[13,14,15]

การเตรียมเรซินที่มีหมู่ไทออลซัลไฟด์สามารถเตรียมได้จากเรซินลิเทียมทำปฏิกิริยากับกำมะถันในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรน ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในขั้นนี้จะมีหมู่ไดซัลไฟด์อยู่ หลังจากนั้นทำปฏิกิริยารีดักชันด้วย ลิเทียมอะลูมิเนียมไฮดรายด์ เรซินไทออลซัลไฟด์จะมีปริมาณมาก จะต้องเตรียมเรซินลิเทียมจากเรซินโบรมิเนต ดังสมการ

$$Ⓟ\text{-Br} \xrightarrow{\text{n-BuLi}} Ⓟ\text{-Li} \xrightarrow[2)\ LiAlH_4]{1)\ S_8} Ⓟ\text{-SH}$$

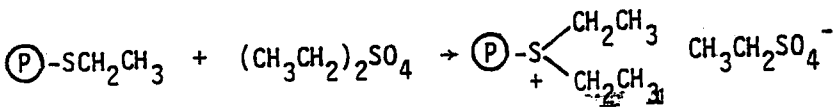
ส่วนการเตรียมเรซินที่มีหมู่ซัลไฟด์สามารถเตรียมโดยใช้ เรซินโบรมิเนตเป็นสารตั้งต้น และทำปฏิกิริยากับ n-BuLi จะได้เรซินลิเทียม หลังจากนั้นเติม ไดเมทิลไดซัลไฟด์ จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่ซัลไฟด์ดังสมการ

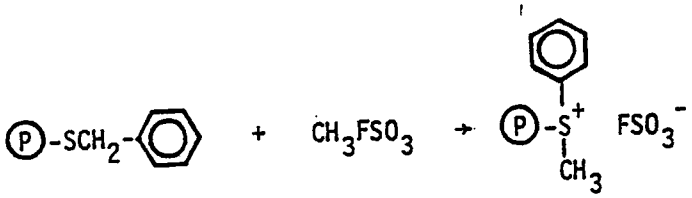
$$Ⓟ\text{-Br} \xrightarrow{\text{n-BuLi}} Ⓟ\text{-Li} \xrightarrow{CH_3S\text{-}SCH_3} Ⓟ\text{-}SCH_3$$

ปฏิกิริยาลักษณะนี้สามารถใช้เตรียมเรซินซัลไฟด์ตัวอื่น ๆ ได้โดยเปลี่ยนรีเอเจนต์ ดังสมการ

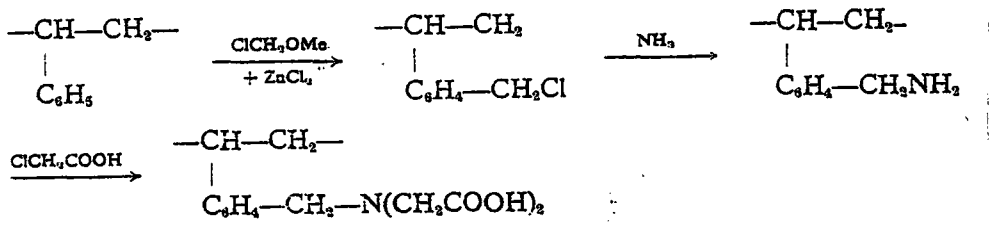
$$Ⓟ\text{-}SCH_2CH_3 \qquad Ⓟ\text{-}SCH_2\text{-}\bigcirc \qquad Ⓟ\text{-S-}\bigcirc \qquad Ⓟ\text{-S-}C(CH_3)_3$$

ปฏิกิริยาการเตรียมเรซินที่มีหมู่เกลือซัลโฟเนียม สามารถเตรียมจากเรซินซัลไฟด์ ทำปฏิกิริยากับ อัลคิลเลชันเอเจนต์ที่แตกต่างกัน เช่น ไดอัลคิลซัลเฟต, อัลคิลฟลูโอโรซัลโฟเนต ดังสมการ





2.2.11 เรซินคีเลต (Chelating resin) นิยมกันอย่างแพร่หลายคือเรซินที่มีหมู่อิมมิโนไดอะซิติกเอซิด (iminodiacetic acid) สามารถเตรียมได้ดังสมการ



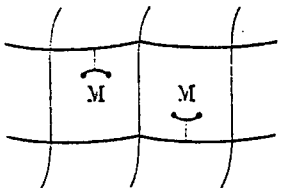
2.3 ลักษณะการจับของลิแกนด์บนโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์

2.3.1 ลักษณะการจับโลหะของลิแกนด์บนโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์มีหลายรูปแบบ คือ

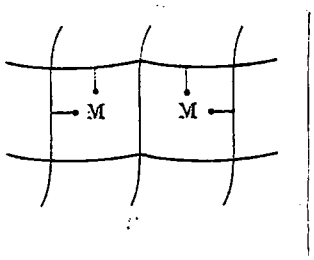
1) ลิแกนด์อยู่บนโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ที่ตำแหน่งเดียว แต่มีหลายหมู่ที่ว่องไว[16] ดังรูปที่ 2.1

2) ลิแกนด์มีหมู่ว่องไวชนิดเดียวแต่เกาะอยู่ที่โครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์หลายตำแหน่งดังรูป 2.2

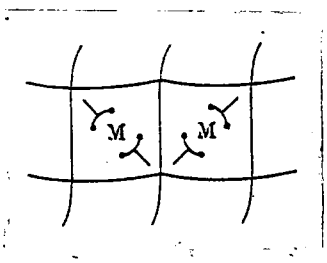
3) ลิแกนด์มีหมู่ว่องไวหลายตำแหน่งและเกาะอยู่ในโครงร่างพอลิเมอร์หลายตำแหน่ง ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.1 แสดงลักษณะของลิแกนด์ที่มีหลายหมู่ว่องไวบนโครงร่างตาข่ายตำแหน่งเดียว

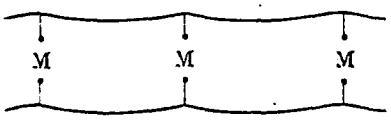


รูปที่ 2.2 แสดงลักษณะของลิแกนด์ที่มีหมู่ว่องไวชนิดเดียวกันบนโครงร่างตาข่ายหลายตำแหน่ง

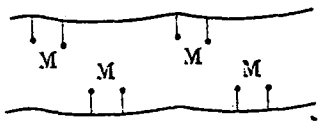


รูปที่ 2.3 แสดงลักษณะลิแกนด์ที่มีหลายหมู่ว่องไวบนโครงร่างตาข่ายหลายตำแหน่ง

ลักษณะการจับของลิแกนด์ในพอลิเมอร์สายโซ่ตรงจะจับอยู่ระหว่างสายโซ่หรืออยู่ภายในสายโซ่เดียวกัน ดังรูปที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ

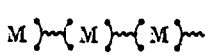


รูปที่ 2.4 แสดงลักษะการจับไอออนโลหะระหว่างสายโซ่



รูปที่ 2.5 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะภายในสายโซ่

ลักษณะการจับของลิแกนด์อีกแบบหนึ่งของลิแกนด์ที่มีลักษณะเป็นมอนอเมอร์ หรือกลุ่มของโอลิโกเมอร์ (Oligomeric) จะจับไอออนโลหะในรูปของสะพานไอออน (bridge form) ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการจับไอออนโลหะในลักษณะสะพานเชื่องโยง

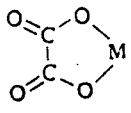
2.3.2 รูปแบบของหมู่ที่เกิดพันธะกับไอออนโลหะ

2.3.2.1 หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยออกซิเจน

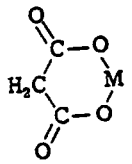
หมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบที่ใช้ในการจับโลหะไอออนมีมากมายซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้สามารถจับไอออนโลหะได้โดยการสูญเสียไฮโดรเจนออกไป และเกิดพันธะกับไอออนโลหะแทน หมู่ฟังก์ชันจะมีส่วนที่ว่องไวที่ใช้จับกับไอออนโลหะ 2 ส่วน (bidentate) ลักษณะการจับจะอยู่ในรูปของวง 4,5 หรือ 6 เหลี่ยมตามโครงสร้างของสารประกอบ แต่จะพบอยู่ในรูปวงสี่เหลี่ยมน้อยเนื่องจากไม่เสถียร

ตัวอย่างหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ

A. ไอออนไดคาร์บอกซิเลท (dicarboxylate Ions) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่คาร์บอกซิเลท 2 หมู่ ทำให้สามารถเกิดพันธะกับไอออนโลหะได้ 2 ตำแหน่ง(bidentate) การจับไอออนโลหะของไดคาร์บอกซิเลท จะอยู่ในรูปวง 5 หรือ 6 เหลี่ยม ขึ้นอยู่กับชนิดไดคาร์บอกซิเลท เช่น ไอนออออกซิเลทจะเกิดสารเชิงซ้อนในรูปของวง 5 เหลี่ยมดังรูป 2.7 และอยู่ในรูปของวง 6 เหลี่ยม เมื่อเกิดสารเชิงซ้อนกับไอออนมาโลเนต (malonate Ion) ดังรูป 2.8

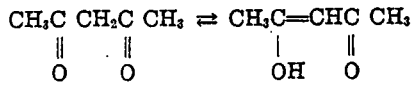


รูปที่ 2.7 แสดงการจับไอออนโลหะของออกซิเลท

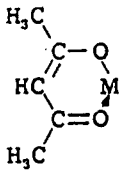


รูปที่ 2.8 แสดงการจับไอออนโลหะของมาโลเนต

B. เบตาไดคีโตน (β-diketone) เป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีหมู่คีโตน 2 หมู่และสามารถเปลี่ยนรูปไปอยู่ในรูป อีนอลได้ (keto - enol tautomerism) ดังสมการ

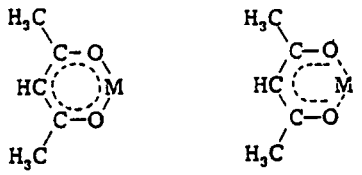


ในการเกิดพันธะกับโลหะ หมู่ไดคีโตนจะอยู่ในรูปของอีนอลและไฮโดรเจนที่เกาะกับออกซิเจนจะหลุดออกและเกิดพันธะกับไอออนโลหะแทน สารเชิงซ้อนที่ได้จะอยู่ในรูปวง 6 เหลี่ยม ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงการจับไอออนโลหะของไดคีโตน

ความเสถียรของสารเชิงซ้อนขึ้นอยู่กับความสามารถในการเคลื่อนที่ ของอิเลคตรอนผ่าน d-ออร์บิทอล (d-orbital) ของโลหะถ้าอิเลคตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่าน d-ออร์บิทอลของโลหะได้ดีเท่ากับเคลื่อนที่ผ่าน d-อิเลคตรอน(d-electron)สารเชิงซ้อนจะเสถียรแต่ถ้า d-อิเลคตรอนของโลหะสามารถเคลื่อนที่ได้น้อยกว่าไพอิเลคตรอน(- electron)จะทำให้สารเชิงซ้อนไม่เสถียร ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แสดงความเสถียรในการจับไอออนโลหะของไดคีโตน

C. ไฮดรอกซีคาร์บอกซีลิกเอซิด (hydroxy carboxylic acid)เป็นสารที่ประกอบด้วยสองหมู่ฟังก์ชันคือ หมู่ไฮดรอกซีและหมู่คาร์บอกซีเลต การเกิดสารเชิงซ้อนสามารถเกิดได้โดยหมู่ทั้งสองนี้จะปล่อยโปรตอนออกมาและเกิดพันธะร่วมกับไอออนโลหะแทน ซึ่งสารที่มีหมู่ฟังก์ชันทั้งสองนี้จะเกิดสารเชิงซ้อนที่มีความเสถียรมากกว่าสารเชิงซ้อนระหว่างคาร์บอกซิเลทสายโซ่ตรงกับไอออนโลหะ

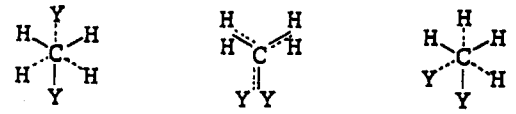
D. ออร์โธไดฟีนอล (o-diphenol) เป็นสารที่ประกอบด้วย หมู่ไฮดรอกซีสองหมู่บนวงเบนซีนในตำแหน่งที่ติดกับโลหะ ในการเกิดสารเชิงซ้อนหมู่ไฮดรอกซีจะปลดปล่อยโปรตอนออกเกิดเป็นประจุลบที่อะตอมของออกซิเจนทั้งสองอะตอมบนวงเบนซีนซึ่งจะใช้ในการเกิดสารเชิงซ้อน

ตัวอย่างสารประกอบที่มีหมู่ฟังก์ชันอื่นที่สามารถเกิดสารเชิงซ้อนได้ เช่น อัลดีไฮด์ , ไดออล (diols) เป็นต้น

2.3.2.2 <u>หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วย ไนโตรเจน</u>

หมู่ไนโตรเจนที่ใช้ในการจับโลหะที่สำคัญ คือ เอทีลีนไดเอมีน ซึ่งเป็นสารที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ตรงในรูปของ YCH_2CH_2Y เมื่อ Y คือหมู่เอมีน การจัดเรียงตัวแบบทรานส์จะมีความ

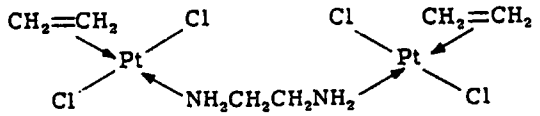
เสถียรกว่าการจัดเรียงตัวแบบซีส ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการจัดเรียงตัวของเอทีลีนไดเอมีน

ในการจับไอออนโลหะหนักของเอทีลีนไดเอมีนนั้น เอทีลีนไดเอมีนจะอยู่ในรูปของ high spin ถ้าโลหะหนักมีการจัดเรียงตัวแบบ d^4, d^5, d^6, d^7 และ d^8 อย่างไรก็ตาม เอทีลีนไดเอมีนอาจจะอยู่ในรูป low spin ได้ในบางกรณี

เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของเอทีลีนไดเอมีนแล้ว จะพบว่ามีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ (bifunction)ดังนั้นการจับโลหะหนักจึงอาจเกิดการเชื่อมโยงต่อกันไปเรื่อย ๆ ได้ดังรูป 2.12



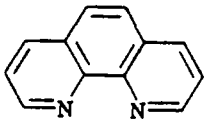
รูปที่ 2.12 แสดงการจับไอออนโลหะของเอทีลีนไดเอมีน

ในโลหะที่มีประจุ 2 บวก นั้น ความสามารถในการจับโลหะของเอทีลีนไดเอมีนจะเป็นดังนี้

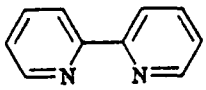
$$Mn < Fe < Co < Ni < Cn > Zn$$

ฟีแนนโทรลีนและ 2,2-ไบพีรีดิลสามารถใช้จับไอออนโลหะหนักได้ เนื่องจากมีการจัดเรียงตัวของอิเลคตรอนในโมเลกุลเป็นแบบ Sp^2 ทำให้มีอิเลคตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ 1 คู่ ซึ่งทำให้

มีความสามารถให้อิเลคตรอนได้ นอกจากนี้ลิแกนด์ประเภทนี้ยังสามารถรับอิเลคตรอนได้อีกด้วย เนื่องจากอิเลคตรอนสามารถเคลื่อนที่ไปบนไพออร์บิทอลของวงอะโรมาติกได้

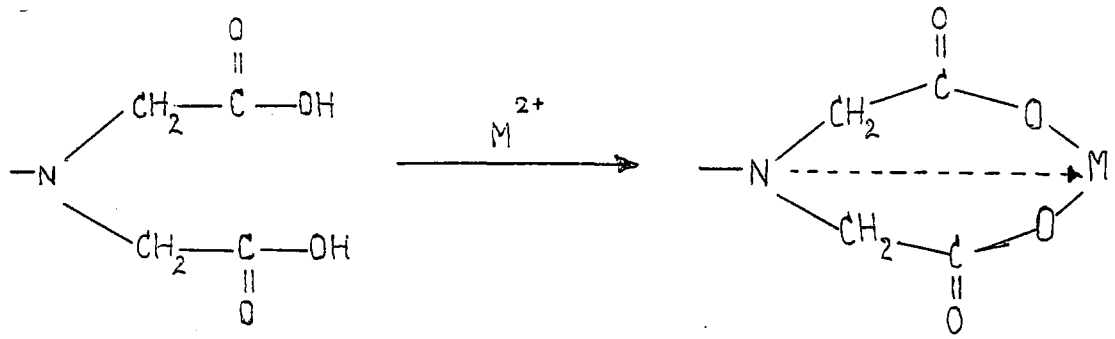


รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของฟีแนนโทรลีน



รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะโครงสร้างของ 2,2-ไบพีรีดิล

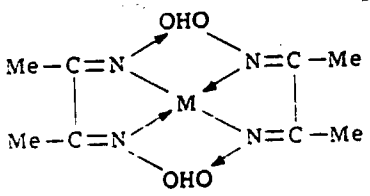
ไนโตรเจนเมื่อสร้างพันธะกับออกซิเจนจะมีความสามารถในการจับไอออนโลหะหนักได้มากมาย เช่น aminocarboxylic acids โดยการสร้างพันธะโคเวาเลนต์กับไอออนโลหะเหล่านั้น ตัวอย่าง เช่น การจับโลหะของอิมมิโนไดอะซิติกเอซิด (iminodiacetic acid) จะมีการจับโลหะโดยใช้หมู่ฟังก์ชันสองหมู่ (bifunctional) ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงการจับไอออนโลหะของอิมมิโนไดอะซิติกเอซิด

นอกจากนี้สารประกอบที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบที่สามารถจับโลหะหนักได้มีอีกมากมาย เช่น ไดเมทิลไกลออกซิม (dimethyl glyoxime), ไบกัวไนด์ (biguanide) หรือ

กัวนิลยูเรีย (guanyl urea)[17] เป็นต้น



รูปที่ 2.16 แสดงการจับไอออนโลหะของไดเมทิลไกลออกซิม

2.3.2.3 <u>หมู่ฟังก์ชันที่ประกอบด้วยซัลเฟอร์</u>

2.3.2.3.1 หมู่ซัลเฟอร์ 2 หมู่

ซัลเฟอร์เมื่อจับกับโลหะหนักจะสามารถแบ่งลักษณะการจับได้ 2 ชนิด

ก. เกิดพันธะโคเวาเลนต์กับโลหะโดยอนุพันธ์ของซัลเฟอร์ เช่น เมอร์แคปไทด์ (Mercaptide) หรือ แซนเทรต (Xanthate)[18]

ข. เกิดพันธะร่วมของซัลเฟอร์ เช่น ไทโออีเธอร์ (thioethers)

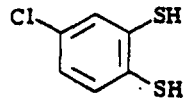
ในการเกิดพันธะของซัลเฟอร์กับโลหะจะมี 2 พันธะ และพันธะจะมีลักษณะเป็นรูปตัววี ไทโออีเธอร์จะจับกับโลหะได้ไม่แข็งแรงนักยกเว้นโลหะ Pd , Pt และ Hg เมอร์แคปไทด์หรือไทออล เมื่อจับโลหะจะกำจัดโปรตอนออกแล้วจึงก่อพันธะกับโลหะ จะได้พันธะที่แข็งแรงมากโดยเฉพาะโลหะพวก Pd,Pt,Cd และ Hg

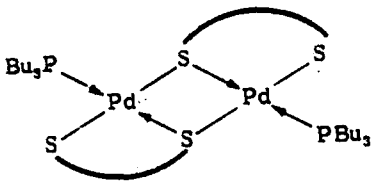
ลักษณะการจับโลหะของไดไทออลจะมีลักษณะการเชื่อมโยงต่อกันไปเรื่อย ๆ เช่น 4-chlorobenz-1,2-dithiol ดังรูปที่ 2.18

ลักษณะการจับไอออนโลหะของพวกแซนเทรตจะฟอร์มตัวเป็นวงสี่เหลี่ยมกับโลหะดังรูป 2.19

2.3.2.3.2 หมู่ซัลเฟอร์-ออกซิเจน

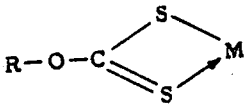
ลิแกนด์ที่มีหมู่ซัลเฟอร์และออกซิเจนเป็นหมู่จับโลหะนั้น จะอยู่ในจำพวกไทโอไกลโคเลท ($-S-CH_2CO_2^-$), S-alkylthioglycolate ($RS-CH_2CO_2^-$), การเกิดสารเชิงซ้อนของ





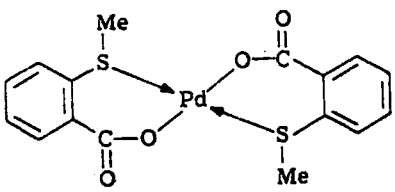
รูปที่ 2.17 แสดงลักษณะโครงสร้างของ 4-chlorobenzene-1,2-dithiol

รูปที่ 2.18 แสดงลักษณะการจับไอออนพาลาเดียมของ 4-chlorobenzene-1,2-dithiol



รูปที่ 2.19 แสดงการจับไอออนโลหะของแซนแทรต

ไอออนโลหะจะมีรูปร่างเป็นสะพานเชื่อมโยง โดยมีซัลเฟอร์เป็นตัวเชื่อม ดังตัวอย่าง เช่น การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ Pd กับ o-methylmercaptobenzoic acid ดังรูปที่ 2.20

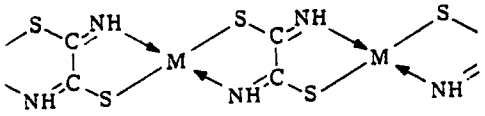


รูปที่ 2.20 แสดงการจับไอออนโลหะของ o-methylmercaptobenzoic acid

จากรูปจะเห็นว่า การจับไอออนโลหะแบบเป็นวงมีความแข็งแรงกว่า การจับแบบสายโซ่ตรง

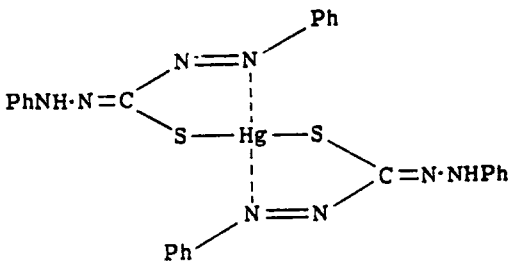
2.3.2.3.3 หมู่ซัลเฟอร์-ไนโตรเจน

การฟอร์มตัวของสารประกอบเชิงซ้อนของหมู่ซัลเฟอร์-ไนโตรเจน จะอยู่ในรูปสะพานเชื่อมโยงเช่นเดียวกับซัลเฟอร์-ออกซิเจนเช่นการจับตัวของ dithiooxamide กับ Ni และ Cu ดังรูปที่ 2.21



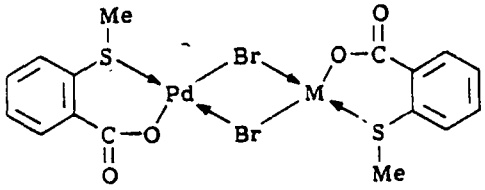
รูปที่ 2.21 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะของ dithiol oximide

ในการใช้หมู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์จับโลหะปรอทนั้นพบว่า ความแข็งแรงของซัลเฟอร์กับโลหะจะแข็งแรงกว่าพันธะของไนโตรเจนกับโลหะดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงลักษณะการจับไอออนปรอทของหมู่ไนโตรเจน-ซัลเฟอร์

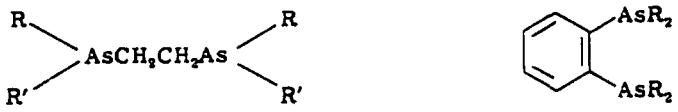
ทั้งนี้เนื่องจากระยะทางระหว่างพันธะไนโตรเจนและไอออนปรอทยาวกว่าปกติ ทำให้เกิดการเสียรูปร่างของเตตระฮีดรอล อย่างไรก็ตามในกรณีของทองแดงพบว่าสารประกอบนี้จะมีโครงสร้างทรงเหลี่ยมสี่หน้า ทั้งไนโตรเจนและซัลเฟอร์ นอกจากนี้การจับโลหะสองชนิดในขณะเดียวกัน (binuclear) ยังสามารถเกิดขึ้นได้ในกรณีของ o-methylmercaptobenzoic acid ดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 แสดงลักษณะการจับไอออนโลหะ 2 ชนิดของ o-methylmercaptobenzoic acid

2.3.2.4 <u>หมู่ฟังก์ชันที่มีฟอสฟอรัสและอาร์เซนิก</u> [19]

ฟอสฟอรัสและอาร์เซนิก มีทั้งแบบสายโซ่ตรงและอะโรมาติก ดังรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แสดงลักษณะโครงสร้างของหมู่ฟอสฟอรัสและอาร์เซนิก

สารพวกนี้สามารถจับไอออนโลหะทรานสิชันได้เกือบทั้งหมด โดยเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน การจัดเรียงตัวของอิเลคตรอนมีทั้งแบบ low-spin และ high-spin ทำให้สารพวกนี้สามารถจับโลหะที่มีเลขออกซิเดชันไม่ปกติได้ เช่น Tc(v),Ni(o),Ni(III),Ni(IV) และ Re(V)

โดยในกรณีของไอออนโลหะเลขออกซิเดชันต่ำ การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนจะเกิดพันธะไพกับลิแกนด์ ในทางกลับกันโลหะเลขออกซิเดชันสูงจะเกิดพันธะซิกม่า สารที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองแบบดังกล่าวนี้ได้ดีคือ สารพวกไดอาร์ซีน (diarsine)

2.4 คุณสมบัติของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนและปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

2.4.1 สี ความหนาแน่นและความทนทานเชิงกล

สีจะแตกต่างกันตามชนิดและเกรดของเรซิน ซึ่งเรซินแคทไอออนชนิดกรดแก่และกรดอ่อนที่ใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมจะมีสีน้ำตาล และเกรดที่ใช้ห้องปฏิบัติการจะมีสีเหลืองอ่อนถึงขาว ส่วนเรซินแอนไอออนจะมีสีเหลืองชีดจนถึงสีน้ำตาล ขึ้นอยู่กับปริมาณการเชื่อมโยงข้ามโซ่โมเลกุลของเรซิน

ความหนาแน่นของเรซินที่บวมน้ำ จะขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่ฟังก์ชันที่ว่องไวของเรซิน ความจุการบวมและองศาการเชื่อมโยง เช่น แคทไอออนชนิดกรดแก่ที่บวมน้ำจะมีความหนาแน่นเท่ากับ 1.3 กรัมต่อมิลลิลิตร และ 1.1 กรัมต่อมิลลิลิตร สำหรับแอนไอออนิกชนิดเบสแก่ที่ความชื้นของเรซินบวมน้ำประมาณ 40 - 60 เปอร์เซ็นต์ จะมีความหนาแน่นของเรซินที่บวมน้ำประมาณ 0.7 - 0.8 กิโลกรัมต่อลิตร

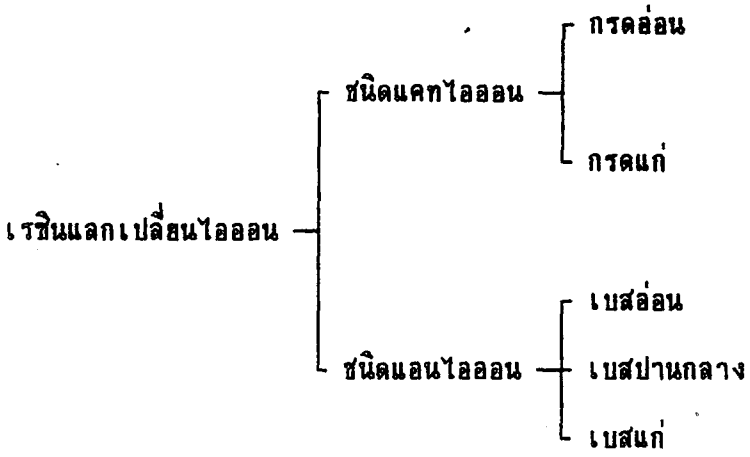
ความทนทานต่อแรงทางเชิงกลของเรซิน จะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่นำมาผลิตเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

2.4.2 ขนาดของเรซิน

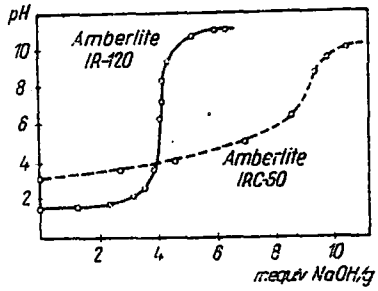
เนื่องจากการเตรียมเรซิน มี 2 แบบ คือ แบบควบแน่นและแบบเพิ่ม เพราะฉะนั้นขนาดของเรซินที่เตรียมได้จึงแตกต่างกัน เรซินที่ได้จากการเตรียมแบบควบแน่นจะมีขนาดที่ไม่เท่ากัน ค่าเฉลี่ยของเส้นผ่าศูนย์กลางของเรซินประมาณ 0.2 - 0.8 นาโนเมตร ส่วนเรซินที่ได้จากการเตรียมแบบเพิ่มขนาดของเรซินจะเล็กและใกล้เคียงกัน จึงนิยมที่ใช้เรซินแบบเพิ่มเนื่องจากสามารถบรรจุลงในคอลัมน์ได้ง่าย เรซินขนาด 16 - 50 mesh จะเป็นขนาดที่ใช้ในการผลิตเป็นเรซิน

2.4.3 คุณสมบัติของหมู่ที่ว่องไว

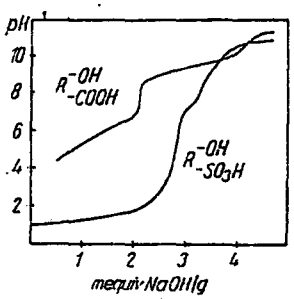
เรซินแลกเปลี่ยนไอออน สามารถแบ่งได้ตามหมู่ที่ว่องไวได้ ดังนี้



จากคุณสมบัติของหมู่ที่ว่องไว เราสามารถทราบความเป็นกรดแก่เบสแก่หรือกรดอ่อนเบสอ่อนได้จากกราฟการไทเทรต โดยเครื่องโพเทนทิโอเมตริก ดังรูป 2.25 และ 2.26



รูปที่ 2.25 แสดงกราฟการไทเทรตของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน



รูปที่ 2.26 แสดงกราฟการไทเทรตของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มีหมู่ว่องไว 2 หมู่

ค่าคงที่ในการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชัน จะมีผลต่อค่าความแข็งแรงในการจับไอออนโลหะของเรซินชนิดกรดอ่อนและเบสอ่อน ส่วนเรซินชนิดกรดแก่และเบสแก่ค่าคงที่การแตกตัวจะไม่สำคัญ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันสามารถแตกตัวได้หมด ($K -- \alpha$) ค่าคงที่ในการแตกตัวของหมู่ฟังก์ชันไม่สามารถนำมาใช้ในการหาค่าความแข็งแรงของพันธะที่เกิดกับไอออนได้โดยตรง แต่สามารถหาได้จากสมการ ดังนี้

$$P_a = \log K_a \qquad p_b = \log K_b$$

P_a คือค่าความแข็งแรงของพันธะระหว่างเรซินชนิดกรดอ่อนกับไอออนโลหะ

P_b คือค่าความแข็งแรงของพันธะระหว่างเรซินชนิดเบสอ่อนกับไอออนโลหะ

K_a คือค่าคงที่ของการแตกตัวของกรดอ่อน

K_b คือค่งคงที่ของการแตกตัวของเบสอ่อน

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าความเป็นกรด-เบสของหมู่ที่ว่องไว

Active group	P_a	Active group	P_b
$-SO_3H$	<1	$-NR_3OH$	<1
$-COOH$	4–5	$-NHR_2$, $-NR_2$	3–5
	9–10	$-NH_2$	6–9

เรซินชนิดกรดอ่อน จะมีความเฉพาะเจาะจงในการเกิดพันธะกับไอออนโลหะมากกว่าเรซินชนิดกรดแก่ แต่เรซินชนิดกรดอ่อนสามารถดูดซับไอออนโลหะได้ช้า เนื่องจากความสามารถในการแตกตัวมีค่าต่ำ อีกทั้งเรซินชนิดกรดอ่อนจะไม่ว่องไวในสภาวะค่าความเป็นกรด-เบสน้อยกว่าเจ็ดเนื่องจากหมู่ที่ว่องไวจะไม่สามารถแตกตัวได้ดี ทำให้เรซินไม่สามารถเกิดพันธะกับไอออนโลหะ ในขณะที่เรซินชนิดกรดแก่สามารถเกิดพันธะกับไอออนโลหะได้ในช่วงความเป็นกรด-เบสที่กว้าง เนื่องจากหมู่ที่ว่องไวสามารถแตกตัวและเกิดพันธะกับไอออนโลหะได้ และจากข้อดีข้อเสียของเรซินชนิดกรดแก่ และกรดอ่อน จึงได้มีการเตรียมเรซินชนิดกรดแก่ปานกลางขึ้นเพื่อรวมข้อดีของเรซินทั้งสองไว้ด้วยกัน

2.4.4 ความจุไอออน (capacity)

ความจุไอออนทั้งหมด (Total capacity) คือปริมาณไอออนที่แลกเปลี่ยนระหว่างไอออนโลหะกับเรซิน ต่อ 1 หน่วยน้ำหนักที่อบแห้งที่ 105 องศาเซลเซียส หรือ 1 หน่วยปริมาตรของเรซินที่บวมน้ำ มีหน่วยเป็น meq/g หรือ meq/ml

วิธีหาค่าความจุของเรซินสามารถหาได้จากการไทเทรตเรซิน ชนิดกรดแก่ด้วยเบสโดยการวัดค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายเมื่อถึงจุดสมดุล วัดปริมาตรของเบสที่ใช้นำมาคำนวณหาค่าความจุของเรซินได้

2.4.5 ความเฉพาะเจาะจง (selectivity)

เนื่องจากความแข็งแรงในการเกิดพันธะของเรซิน กับ ไอออนโลหะแต่ละชนิดไม่เท่ากัน เรซินจะสามารถเกิดพันธะกับไอออนโลหะที่มีประจุเดียว (monovalent metal ion) ได้แข็งแรงกว่าไอออนโลหะที่มีหลายประจุ (multivalent metal ion)

ลำดับความแข็งแรงของพันธะระหว่างไอออนโลหะที่มีประจุเดียวกัน กับเรซินชนิดกรดแก่มีดังนี้

$Li^{+} < H^{+} < Na^{+} < NH_4^{+} < K^{+} < Rb^{+} < Cs^{+} < A_g^{+} < Tl^{+}$

$Mn^{2+} < Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$

$Al^{3+} < Sc^{3+} < Y^{3+} < En^{3+} < Sm^{3+} < Nd^{3+} < Pr^{3+} < Ce^{3+} < La^{3+}$

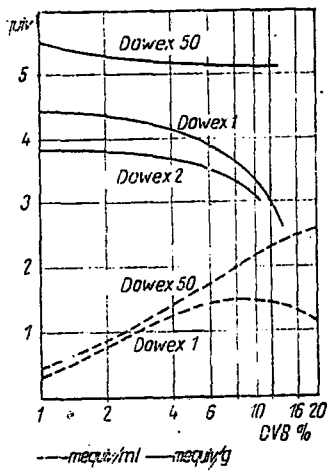
ลำดับในการเกิดพันธะกับไอออนโลหะของหมู่ฟังก์ชันจะเปลี่ยนไปตามชนิดของหมู่ฟังก์ชัน และการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน (Complex formation) ของหมู่ฟังก์ชันของเรซิน

เนื่องจากการเกิดพันธะของไอออนไฮโดรเจนกับเรซินชนิดกรดอ่อน สามารถเกิดได้ดีที่สุด เพราะฉะนั้น ถ้าปริมาณไอออนไฮโดรเจนมีเกินเพียงเล็กน้อยในสารละลายไอออนไฮโดรเจนจะสามารถแทนที่ไอออนโลหะที่เรซินจับอยู่ได้ ฉะนั้นเรซินชนิดกรดอ่อนจึงไม่เหมาะสมที่จะใช้ในการจับไอออนที่มีประจุเดียว

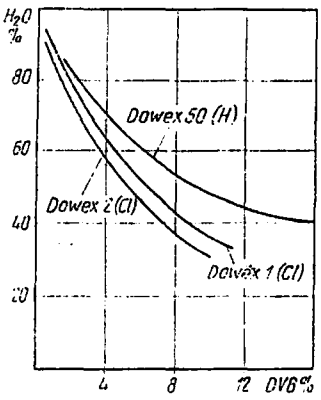
2.4.6 องศาการเชื่อมโยง (degree of crosslink)

องศาการเชื่อมโยงมีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและเชิงกลของเรซิน ที่องศาการเชื่องโยงต่ำเมื่อนำเรซินมาแช่น้ำจะบวมน้ำมาก หรืออาจจะละลายน้ำได้ ส่วนเรซินที่มีองศาการเชื่อมโยงสูงจะแข็งและมีความทนทานต่อแรงเชิงกลมาก

และเมื่อองศาการเชื่อมโยงสูงจะทำให้มีคุณสมบัติทางกายภาพ ดังนี้ คือจะทำให้ความเฉพาะเจาะจงสูง ขนาดของช่องว่างภายในเม็ดเรซิน (pore size) เล็ก ความจุในการบวมน้ำต่ำอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ และความจุไอออนของเรซินมีค่าต่ำ



รูปที่ 2.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไวนิลเบนซีนและความจุของเรซินชนิดต่าง ๆ

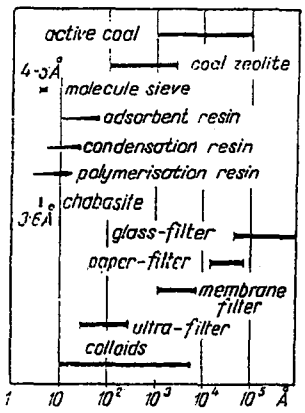


รูปที่ 2.28 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำและปริมาณไดไวนิลเบนซีนของเรซินชนิดต่าง ๆ

2.4.7 ความพรุน (porosity)

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนมีโครงสร้างที่เป็นรูพรุน เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสกับไอออนจะเป็นการเพิ่มความจุไอออนของเรซิน ขนาดของรูพรุนมีบทบาทสำคัญต่อความเฉพาะเจาะจงของเรซินในการเกิดพันธะกับไอออน เนื่องจากขนาดของรูจะทำหน้าที่กรองไอออนที่มีขนาดเหมาะสมผ่านรูเพื่อเกิดพันธะกับไอออนนั้น ๆ ส่วนไอออนที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของเรซิน จะไม่ถูกดูดซับ

การหาค่าขนาดรูพรุน สามารถวิเคราะห์ได้โดยผ่านไอออนที่รูขนาดต่าง ๆ กัน เช่น อัลคิลอลูมิเนียม (alumenium alkyl) ลงในเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดแคทไอออนวัดปริมาณของอัลคิลอลูมิเนียมที่ออกมาก็จะทราบว่าขนาดของรูพรุนได้



รูปที่ 2.29 แสดงขนาดของรูพรุนของเรซินชนิดต่าง ๆ

2.4.8 การบวมตัว (swelling)

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนสามารถเปลี่ยนแปลงปริมาตรได้ โดยการรับหรือปล่อยตัวทำละลายเรซินชนิดที่มีซิลิเกตเป็นสายโซ่หลักจะสามารถบวมได้น้อย เนื่องจากโครงสร้างเป็นแบบโครงผลึก (lattice) แต่ในการสังเคราะห์เรซิน โดยทั่วไปจะมีค่าความจุในการบวมมากกว่าเนื่องจากโครงสร้างของสารตั้งต้นเป็นแบบ elastic gel

การบวมตัวเกิดจากความพยายามที่จะลดความเข้มข้นของไอออน ที่อยู่ภายในโมเลกุลของเรซิน จึงเกิดแรงดันออสโมติค (osmotic pressure) ขึ้น เพื่อดูดตัวทำละลายเข้าไปภายในโมเลกุล เพื่อให้เกิดสมดุลซึ่งกันและกัน

ปัจจัยที่มีผลต่อการบวมตัว

- ความหนาแน่นของประจุภายในเรซิน (ความจุไอออน) ค่าการบวมตัวจะเพิ่มขึ้นเมื่อประจุภายในเรซินเพิ่มขึ้น เนื่องจากแรงดันออสโมติคจะมากตามประจุภายในเรซิน โดยที่แรงดันออสโมติคจะดึงน้ำเข้ามาภายในเรซินเพื่อปรับความเข้มข้นของประจุภายในเรซิน

- ชนิดของประจุที่เกิดพันธะกับเรซิน

การบวมของเรซินจะลดลง เมื่อประจุของโลหะที่เกิดพันธะเพิ่มขึ้น เช่นเรซินที่มีประจุเดียวบวมได้มากกว่าเรซินที่มี 2 ประจุ และเรซินที่มี 3 ประจุ

- โครงสร้างของเรซินและระดับการเชื่อมโยง (degree of crosslink)

การบวมตัวของเรซินจะลดลงเมื่อระดับการเชื่อมโยงภายในเรซินเพิ่มขึ้น เนื่องจากโครงสร้างที่แข็งแรง จะเห็นได้จากรูปที่ 2.28

- ความเข้มข้นของอิเลคโตรไลต์ (electrolyte) ภายนอก

การบวมของเรซิน ซึ่งอยู่ในสารละลายที่มีการแตกตัวสูงจะมีค่าการบวมตัวลดลงเนื่องจากความแตกต่างของแรงดันออสโมติคระหว่างภายในกับภายนอกมีน้อย ทำให้เรซินดูดน้ำเข้าไปภายในโมเลกุลน้อย เพื่อให้ความเข้มข้นของไอออนภายในและภายนอกสมดุลกัน

- ความมีขั้วของตัวทำละลาย

การบวมตัวของเรซินจะขึ้นอยู่กับองศาการเกิดพันธะกับตัวทำละลาย ระดับของการเกิดพันธะกับตัวทำละลาย จะขึ้นอยู่กับชนิดและความมีขั้วของตัวทำละลายนั้น ๆในตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วต่ำก็จะมีค่า การเกิดพันธะกับตัวทำละลายต่ำ เป็นผลให้เรซินมีการบวมตัวน้อยด้วย ในทาง

กลับกันตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วสูง ค่าการบวมตัวของเรซินก็จะสูง

2.4.9 ความทนทานสารเคมี

เรซินที่ไม่ได้อยู่ในรูปของไอออนไฮโดรเจนหรือไอออนไฮดรอกไซด์ จะมีความเสถียรต่อกรดแก่ เบสแก่ และสารออกซิไดส์ที่แรง ๆ เช่น กรดไนตริกที่ร้อน คลอรีน ไฮโปคลอไรท์ โปแตสเซียมเปอร์แมงกาเนต

เมื่อเรซินอยู่ในรูปของไอออนไฮดรอกไซด์จะสามารถถูกออกซิไดส์ได้ที่สายโซ่พอลิเมอร์และหมู่ฟังก์ชัน โดยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์หรือออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นสารออกซิไดส์ที่อ่อน โดยปฏิกิริยาจะดำเนินไปช้า ๆ เรซินที่เตรียมโดยวิธีควบแน่น จะสามารถถูกออกซิไดส์ได้ง่าย เนื่องจากมีหมู่ phenolic hydroxyl

เรซินชนิดกรดแก่สามารถถูกออกซิไดส์ที่โครงร่างตาข่ายของเรซินได้ เพื่อป้องกันการถูกออกซิไดส์ของสายโซ่ในเรซิน สามารถทำได้โดยการเพิ่มระดับการเชื่อมโยงภายในเรซิน ส่วนฟังก์ชันของเรซินชนิดกรดแก่จะไม่ถูกออกซิไดส์

2.4.10 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อเรซิน

ความร้อนมีผลต่อการเสื่อมคุณภาพของเรซินใน 2 ลักษณะ คือความร้อนทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ขาดออก พอลิเมอร์ที่มีระดับการเชื่อมโยงสูงสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีระดับการเชื่อมโยงต่ำ และความร้อนทำให้เกิดการสลายตัวของหมู่ฟังก์ชัน พฤติกรรมของเรซินเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความเฉพาะเจาะจงในการเกิดพันธะกับไอออนจะลดลง อัตราการแลกเปลี่ยนไอออนสูงขึ้นและการเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น

2.4.11 พฤติกรรมของเรซินในตัวทำละลาย

เรซินแลกเปลี่ยนไอออนจะสามารถเกิดพันธะกับ ไอออนได้ในสารละลายที่ตัวทำละลายไม่ใช่น้ำ สารตัวอย่างควรจะแตกตัวเป็นไอออนในตัวทำละลายและตัวทำละลายจะต้องไม่ละลายเรซิน

การแตกตัวเป็นไอออนของสารที่วิเคราะห์ และการบวมของเรซินขึ้นอยู่กับความมีขั้ว และ dielectric constant ของตัวทำละลาย ดังตารางที่ 2.4

Solvent	Di-electric con-stant	Dipole moment, 10^{-18} dyne$^{\frac{1}{2}}$ cm	Swelling, %							
			Resin	IR-120		IRC-50		IRA-400		IR-4B	
			Form	H	Na	H	Na	OH	Cl	OH	Cl
Water	80	1·84		43	73	48	202	37	45	23	73
Ethanol	26	1·72		38	0	98	0	63	63	18	5
Pyridine	12·5	2·25						30	28	3	3
Glycerine	43	2·56		24	5		6				
Acetone	21·4	2·79		18	0	0	1	25	20	0	0
Glacial acetic acid	7	1·73		8	0	0					
Benzene	2·3	0·08		0	0	0	3	18	11	3	3
Petroleum ether	1·9	0		0	0	0	1	5	5	3	0

ตารางที่ 2.4 แสดงการบวมตัวของเรซินในตัวทำละลายแต่ละชนิด

ค่าความจุไอออนของเรซินในตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำมีค่าต่ำกว่าค่าความจุไอออนของเรซินในตัวทำละลายที่เป็นน้ำ เนื่องจากอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนในน้ำมีค่าสูงกว่าตัวทำละลายที่ไม่ใช่น้ำ เนื่องจากการแตกตัวเป็นไอออนของเรซินจะมีค่าลดลง

บทที่ 3
อุปกรณ์และสารเคมี

3.1 สารเคมี

3.1.1 มอนอเมอร์สไตรีน (styrene monomer)

3.1.2 มอนอเมอร์ไดไวนิลเบนซีน (divinylbenzene monomer)

3.1.3 น้ำกลั่น 3 ครั้ง (deionized water)

3.1.4 ก๊าซไนโตรเจน (nitrogen gas)

3.1.5 โปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต

3.1.6 โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 10 และ 25 เปอร์เซ็นต์(w/v) (ชั่งเกล็ดโซดาไฟ 10 และ 62.5 กรัม ละลายในน้ำกลั่นให้มีปริมาตร 100 และ 250 มิลลิลิตรจะได้ 10% NaOH และ 20% NaOH ตามลำดับ)

3.1.7 คลอโรเมทิล เมทิลอีเธอร์ (CH_3OCH_2Cl)

3.1.8 เฟอริกคลอไรด์ ($FeCl_2$)

3.1.9 เมทานอล (CH_3OH)

3.1.10 เตตระไฮโดรฟิวแรน (tetrahydrofuran)

3.1.11 ไทโอยูเรีย (thiourea)

3.1.12 Amberlite IRC-718 ของบริษัทอาอเตอร์เร็กซ์

3.1.13 สารละลายมาตรฐานของเมอร์คิวริกคลอไรด์ (Std. $HgCl_2$)เข้มข้น 1000 ppm

3.1.14 สารละลายมาตรฐานของแคดเมียมไนเตรต (Std. $Cd(NO_3)_2$) เข้มข้น 1000 ppm

3.1.15 สารละลายมาตรฐานของนิกเกิลไนเตรต (Std. $Ni(NO_3)_2$)เข้มข้น 1000 ppm

3.1.16 สารละลายมาตรฐานของเลดไนเตรต (Std. $Pb(NO_3)_2$) เข้มข้น 1000 ppm

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1 หม้อปฏิกริยาขนาด 2,000 มิลลิลิตร (Pyrex)

3.2.2 คอนเดนเซอร์และสายยาง

3.2.3 เครื่องทำความเย็น

3.2.4 เครื่องปั่นกวน

3.2.5 เทอร์โมมิเตอร์

3.2.6 เครื่องควบคุมอุณหภูมิ

3.2.7 นาฬิกาจับเวลา

3.2.8 กรวยแยกขนาด 150 มิลลิลิตร

3.2.9 บีกเกอร์

3.2.10 ปิเปต

3.2.11 แท่งแก้วคน

3.2.12 กระบอกน้ำกลั่น

3.2.13 ขาตั้งและขาหนีบ

3.2.14 ขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร

3.2.15 เครื่องอะตอมมิกแอบซอบชันสเปกโตรมิเตอร์ (SHIMADSU AA-680)

3.2.16 คอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.1 เซ็นติเมตร (บิวเรต)

3.2.17 ขวดวัดปริมาตร

3.3 การสังเคราะห์เรซินพอลิสไตรีนโคโพลีเมอร์กับไดไวนิลเบนซีน (20-24)

โพลิสไตลีนที่มีโครงร่างตาข่ายเตรียมโดยปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์สไตรีนและไดไวนิลเบนซีน (DVB) การสังเคราะห์เริ่มจากการเซตเครื่องมือสำหรับปฏิกริยาอิมัลชั่นโดยใช้อัตราการหมุน 400 รอบ/นาที และอุณหภูมิ 80 องศาเซสเซียส จากนั้นใส่น้ำกลั่น 1450 มิลลิลิตร ลงในหม้อปฏิกริยาขนาด 2000 มิลลิลิตรและปั่นกวนเพื่อไล่ก๊าซออกซิเจนประมาณ 30 นาที โดยจะต้องปล่อยก๊าซไนโตรเจนลงไปในหม้อปฏิกริยาตลอดเวลา เมื่อปั่นกวนจนไม่มีก๊าซออกซิเจนแล้วให้เติมของผสมของมอนอเมอร์สไตรีน 113.27 กรัม และมอนอเมอร์ DVB 6.73 กรัม ทำการปั่นกวนต่อไป 20 นาทีจากนั้นเติมตัวริเริ่มที่มีเข้มข้น 0.0014 โมล/ลิตร และน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร เมื่อใส่ตัวริเริ่มแล้วให้เริ่มต้นจับเวลา เมื่อเวลาผ่านไป 60,96,123,147,165, 183,204,231 นาที ให้เติม DVB ลงไป 2.73,2.51,2.31,2.13,1.97,1.88,1.67,1.55 กรัมตามลำดับ จากนั้นปั่นกวนต่อจนครบ 300 นาที จะได้เรซินพอลิสไตรีนโคพอลิเมอร์กับไดไวนิลเบนซีนที่มีเปอร์เซ็นต์ DVB ประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ มอนอเมอร์สไตรีนและ DVB ก่อนนำมาใช้จะต้องสกัดด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10 เปอร์เซ็นต์ 1 ครั้งและ น้ำกลั่น 4 ครั้ง ตัวริเริ่มที่มีความเข้มข้น 0.0014 โมลต่อลิตรจะเตรียมโดยชั่งโปแตสเซียมเปอร์ซัลเฟต 0.571 กรัม ละลายในน้ำกลั่น 30 มิลลิลิตร

3.4 การสังเคราะห์เรซินที่มีหมู่เมอร์แคปโตเมทิล (25)

การสังเคราะห์แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

3.4.1 การสังเคราะห์เรซินคลอโรเมทิล

ใส่คลอโรเมทิลเมทิลอีเธอร์ 740 ส่วนโดยน้ำหนัก และ เรซินพอลิสไตรีนโครงร่างตาข่าย 146 ส่วนโดยน้ำหนักลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีคอนเดนเซอร์ติดอยู่ ทำการกวนตลอดเวลา จากนั้นใส่เฟอริกคลอไรด์ 44 ส่วนโดยน้ำหนักและปั่นกวนที่ 50.5 องศาเซสเซียส ประมาณ 3 ชั่วโมง ทำให้ของผสมเย็นตัวลงที่ 13 องศาเซสเซียส และล้างเรซินที่ได้ด้วยเมทานอลหลาย ๆ ครั้ง

3.4.2 การสังเคราะห์เรซินไอโซไทโอยูโรเนียม

นำเรซินคลอโรเมทิล 50 มิลลิลิตรใส่ลงในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตรมาแช่ให้

เรซินบางในเตตระไฮโดรฟูแรน 200 มิลลิลิตร นานประมาณ 40 นาที โดยกวนตลอดเวลา และใส่คอนเดนเซอร์ จากนั้นใส่สารละลายไทโอยูเรียและกวนประมาณ 14ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง เมื่อครบ 14 ชั่วโมงให้ปั่นกวนที่ 50 องศาเซสเซียส ประมาณ 8 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวอย่างช้าๆที่อุณหภูมิห้อง ล้างเรซินด้วยเมทานอล 100 มิลลิลิตร ประมาณ 3 ครั้งและน้ำกลั่น 150 มิลลิลิตร ประมาณ 3 ครั้ง

3.4.3 การสังเคราะห์เรซินเมอร์แคปโตเมทิล

นำเรซินไอโซไทโอยูโรเนียมมา 90 มิลลิลิตร,น้ำ 90 มิลลิลิตร, โซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 25 เปอร์เซ็นต์ 180 มิลลิลิตร ใส่ในขวดสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่ 45 องศาเซสเซียส ประมาณ 3 ชั่วโมงล้างเรซินด้วยน้ำหลายๆครั้ง เรซินเมอร์แคปโตเมทิลที่ได้จะสามารถดูดปรอทและทองคำได้

3.5 การทดสอบการดูดซับโลหะของเรซิน

การทดสอบการดูดซับโลหะของเรซินจะทดสอบในคอลัมน์ และใช้เครื่องอะตอมมิกแอ็บซ็อบชันสเปคโตรมิเตอร์ ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะ

3.5.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐานของเมอร์คิวรีคลอไรด์

นำสารละลายมาตรฐานของเมอร์คิวรีคลอไรด์มา 1,2,3,4,5 มิลลิลิตรและเจือจางด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้งจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตรจะได้สารละลายมาตรฐานของเมอร์คิวรีคลอไรด์ที่มีความเข้มข้น 10,20,30,40 และ 50 ppm ตามลำดับ

3.5.2 การเตรียมสารละลายมาตราฐานแคดเมียมไนเตรด

นำสารละลายมาตรฐานของแคดเมียมไนเตรด มา 1,2,3,4 และ 5 มิลลิลิตรมาเจือจางด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้งจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตรจะได้สารละลายมาตรฐานของแคดเมียมไนเตรดที่มีความเข้มข้น 0.03,0.06,0.09,0.12 และ 0.15 ppm ตามลำดับ

3.5.3 การเตรียมสารละลายมาตรฐานของนิกเกิลไนเตรด

นำสารละลายมาตรฐานของนิกเกิลไนเตรดมา 2,4,6,8 และ 10 มิลลิลิตรเจือจางด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้งจนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร จะได้สารละลายมาตรฐานของนิกเกิลไนเตรดที่มีความเข้มข้น 0.2,0.4,0.6,0.8 และ 1.0 ppm ตามลำดับ

3.5.4 การเตรียมสารละลายมาตรฐานของเลดไนเตรต

นำสารละลายมาตรฐานของเลดไนเตรตมา 2,4,6,8 และ 10 มิลลิลิตรมาเจือจางด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง จนมีปริมาตร 100 มิลลิลิตรจะได้สารละลายมาตรฐานเลดไนเตรตที่มีความเข้มข้น 0.08,0.16,0.24,0.32 และ 0.4 ppm ตามลำดับ

3.5.5 การเตรียมคอลัมน์และทดสอบการดูดซับโลหะ

ใส่ Amberlite IRC-718 ลงในคอลัมน์ให้มีความสูงประมาณ 20 เซ็นติเมตร วัดเส้นผ่าศูนย์กลางของคอลัมน์ และบันทึกเวลาที่สารละลายตัวอย่าง 20 มิลลิลิตร ของโลหะทั้งสี่ชนิดไหลผ่านเรซินเพื่อใช้ในการคำนวนอัตราการไหลน้ำที่ผ่านเรซิน แล้วนำสารละลายมาตรฐานความเข้มข้นต่างๆ และสารละลายของโลหะทั้ง 4 ชนิดมาหาปริมาณโลหะด้วย เครื่องอะตอมมิกแอ็บซ็อบชัน

หลังจากการผ่านสารละลายตัวอย่างแต่ละครั้งแล้ว ให้ทำการชะล้างเรซินด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง และนำไปวัดหาปริมาณโลหะเพื่อทดสอบว่าเรซินดูดซับโลหะหรือไม่

บทที่ 4
ผลการทดลองวิจารณ์

4.1 ผลการทดลอง

ตารางที่ 4.1. ตารางแสดงความเข้มข้นของสารละลายก่อนและหลังผ่านเรซินแคทไอออน Amberlite IRC-718 โดยใช้คอลัมน์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.1 เซ็นติเมตร ความสูงของเรซิน 20 เซ็นติเมตร

ชนิดของไอออน	ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)			
	ก่อนการผ่านเรซิน	หลังการผ่านเรซิน	น้ำชะล้างเรซิน	% การดูดซับของเรซิน
Cd^{2+}	1.910	0.029	0.001	98.4
Ni^{2+}	0.899	0.067	0.003	92.5
Pb^{2+}	0.325	0.030	0.004	91
Hg^{2+}	44.300	2.513	0.005	94

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงอัตราการไหลของสารละลายไอออนโลหะแต่ละชนิด

ชนิดของไอออน	ระยะเวลาที่สารละลายไหลผ่าน (นาที)	อัตราการไหล (cm^3/hr)
Cd^{2+}	2 นาที 55 วินาที	391.8
Ni^{2+}	2 นาที 50 วินาที	404.4
Pb^{2+}	2 นาที 45 วินาที	414.0
Hg^{2+}	3 นาที	379.8

ตารางที่ 4.3 ตารางเปรียบเทียบค่าระหว่างค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม[26] และความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะหลังผ่าน Amberlite IRC-718

ชนิดของไอออน	ความเข้มข้นของสารละลาย (ppm)	
	ค่ามาตรฐานน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม	สารละลายหลังผ่านเรซิน
Cd^{2+}	0.03	0.029
Ni^{2+}	0.20	0.067
Pb^{2+}	0.20	0.030
Hg^{2+}	0.005	2.513

4.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

4.2.1 จากผลการทดลองจะพบว่าเรซิน Amberlite IRC 718 สามารถดูดซับโลหะไอออนได้ดี เนื่องจากเรซินชนิดนี้มีหมู่ อิมมิโนไดอะซิติกเอซิด (iminodiacetic acid) ซึ่งสามารถดูดจับไอออนของโลหะหนักเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ด้วยเหตุนี้เองทำให้น้ำชะล้างเรซินมีความเข้มข้นของไอออนโลหะน้อยมากจนแทบไม่ต้องคำนึงถึง

4.2.2 เนื่องจากการศึกษานี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับปริมาณการดูดซับโลหะหนักของเรซิน ดังนั้นความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายไอออนโลหะจึงมีค่ามาก

4.2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักโดยใช้คอลัมน์ในครั้งนี้ เป็นการวิเคราะห์อย่างคร่าว ๆ เท่านั้นมิได้คำนึงถึงการหมุนเวียนของสารละลายโลหะหนักภายในเรซิน ประสิทธิภาพในการดูดโลหะของเรซินจะเพิ่มขึ้นถ้ามีการคำนึงถึงการหมุนเวียนด้วย ดังจะเห็นได้จากความเข้มข้นก่อนและหลังผ่านเรซินของสารละลายไอออนปรอท ซึ่งมีค่าความเข้มข้นหลังผ่านเรซินสูงกว่าระดับมาตรฐาน

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการดูดซับไอออนโลหะหนัก 4 ชนิดคือไอออนแคดเมียม (Cd^{2+}),ไอออนนิกเกิล (Ni^{2+}), ไอออนตะกั่ว (Pb^{2+}) และไอออนปรอท (Hg^{2+}) ของเรซิน Amberlite IRC-718 ซึ่งประกอบด้วยหมู่อิมมิโนไดอะซิติกเอซิด (Iminodiacetic acid) บนโครงร่างตาข่ายของโคพอลิเมอร์พอลีสไตรีนไดไวนิลเบนซิน โดยที่หมู่ฟังก์ชันนี้จะทำหน้าที่ดูดซับโลหะหนักและเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน โดยทำการทดลองผ่านสารละลายไอออนโลหะแคดเมียม, นิกเกิล, ตะกั่วและปรอท ที่มีความเข้มข้น 1.91, 0.899, 0.325 และ 44.30 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าความเข้มข้นเกินระดับมาตรฐานของน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมลงในคอลัมน์ ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1.1 เซ็นติเมตร ซึ่งบรรจุเรซินสูง 20 เซ็นติเมตร ความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักที่ผ่านคอลัมน์แล้วเท่ากับ 0.029, 0.067, 0.03 และ 2.513 ตามลำดับ คิดเป็นเปอร์เซ็นต์การดูดซับโลหะหนักของเรซินเท่ากับ 98.4, 92.5, 91 และ 94 ตามลำดับ

ความเข้มข้นของสารละลายไอออนโลหะแคดเมียม,นิกเกิล และตะกั่ว หลังผ่านคอลัมน์จะมีความเข้มข้นของโลหะหนักต่ำกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งกระทรวงอุตสาหกรรม ส่วนความเข้มข้นของสารละลายไอออนปรอทที่ผ่านคอลัมน์มีความเข้มข้นสูงกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งกระทรวงอุตสาหกรรม เนื่องจากความเข้มข้นเริ่มต้นก่อนการบำบัดมีค่ามากกว่าค่ามาตรฐานน้ำทิ้งกระทรวงอุตสาหกรรมมากเกินไป เรซินไม่สามารถดูดจับได้ทันภายในระยะเวลาที่ทดลอง

จากการวิเคราะห์ปริมาณโลหะจากน้ำชะล้างเรซินพบว่า ปริมาณโลหะมีค่าน้อยมากซึ่งแสดงให้เห็นว่า เรซินจับไอออนโลหะอย่างแข็งแรงอยู่ภายในโครงร่างตาข่ายของเรซิน ไอออนโลหะมิได้เกาะอยู่เพียงแค่ผิวหน้าของเรซินเท่านั้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรดำเนินการวิจัยต่อไปในแง่ของการใช้งานในอุตสาหกรรม โดยคำนึงถึงต้นทุนการผลิตและแก้ไขข้อบกพร่องที่จะเกิดขึ้นเมื่อเพิ่มประมาณการผลิตเพื่อพัฒนาสู่การดำเนินงานทางธุรกิจในประเทศไทยต่อไป

5.2.2 ควรศึกษาทดลองหาหมู่ฟังก์ชันใหม่ ๆ ที่ใช้ในการดูดซับโลหะหนัก

5.2.3 หมู่ฟังก์ชันใหม่ ๆ ควรมีความเฉพาะเจาะจง(selectivity) กับไอออนโลหะชนิดใดชนิดหนึ่งเพื่อประโยชน์ในการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

5.2.4 ควรทำการศึกษาในการนำเรซินไปใช้ในการบำบัดน้ำเสียในโรงงานอุตสาหกรรม เพื่อเลือกใช้เรซินแต่ละชนิดให้มีประสิทธิภาพในการดูดซับให้มากที่สุด

5.2.5 ในการวิจัยครั้งต่อไปควรทำการทดสอบการดูดซับกับน้ำเสียจากโรงงาน และใช้คอลัมน์ขนาด 3 นิ้ว เพื่อใช้ในการศึกษาเปอร์เซ็นต์การดูดซับและการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

ภาคผนวก

การคำนวณค่าอัตราการไหล

เส้นผ่าศูนย์กลางของคอลัมน์ = 1.1 เซ็นติเมตร

ความสูงของเรซิน = 20 เซ็นติเมตร

ปริมาตรเรซิน = $\pi r^2 h$

= $3.14 \times (0.55)^2 \times 20$

= 19.014

= 19 cm^3

ตัวอย่างการคำนวณอัตราการไหล

สมมุติให้สารละลายโลหะไหลผ่านเรซิน y นาที

สารละลายโลหะหนักไหลผ่านเรซิน 19 cm^3 ใช้เวลา y นาที

สารละลายโลหะหนักไหลผ่านเรซิน 1 cm^3 ใช้เวลา $\frac{y}{19}$ นาที

อัตราการไหล = $\frac{19 \times 60}{y}$ $cm^3/hr.$

คุณสมบัติของเรซิน Amberlite IRC-718

เรซิน Amberlite IRC-718 เป็นเรซินจาก บริษัท วอเตอร์เร็กซ์ จำกัด มีความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะอัลคาไลน์ และ อัลคาไลน์เอิร์ท เรซินนี้ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชั่นประเภท อิมมิโนไดอะซิติกเอซิด ฐานของเรซินสังเคราะห์จากพอลิสไตรีนโคพอลิเมอร์กับไดไวนิลเบนซีน ทำให้เรซินมีรูพรุนมากมาย คุณสมบัติและการนำไปใช้ของเรซินนี้สรุปดังตาราง ผ-1,ผ-2 และ ผ-3

Appearance	Hydrated, opaque beads
Shipping Weight	42 lbs./ft.^{3} (Na form)
Screen Grading (wet)	16 to 50 mesh (U.S. Standard Screen)
Moisture Content	62 to 68% (Na form)
Swelling	40% H → Na
Cation Exchange Capacity	1.1 meq/ml wet resin

ตาราง ผ-1 แสดงคุณสมบัติของเรซิน Amberlite IRC-718

pH (minimum pH depends on application)	1.5 to 14.0
Maximum Temperature	190°F. (90°C) (Na) 160°F. (70°C) (H)
Service Flow Rate	1.0 to 4.0 gpm/ft.^{3} (8.0 to 32.0 BV/hr.)
Regeneration	5 to 15% HCl or H_2SO_4 0.25 to 0.50 gpm/ft.^{3} (2.0 to 4.0 BV/hr.) 6 to 12 lbs. acid/ft.^{3}
Neutralization (if necessary)	1 to 3% sodium hydroxide or ammonium hydroxide 0.25 to 0.50 gpm/ft.^{3} (2.0 to 4.0 BV/hr.) 2 to 4 lbs./ft.^{3}
Pressure Drop	See Figures 1 and 2
Hydraulic Expansion During Backwash	See Figures 3 and 4

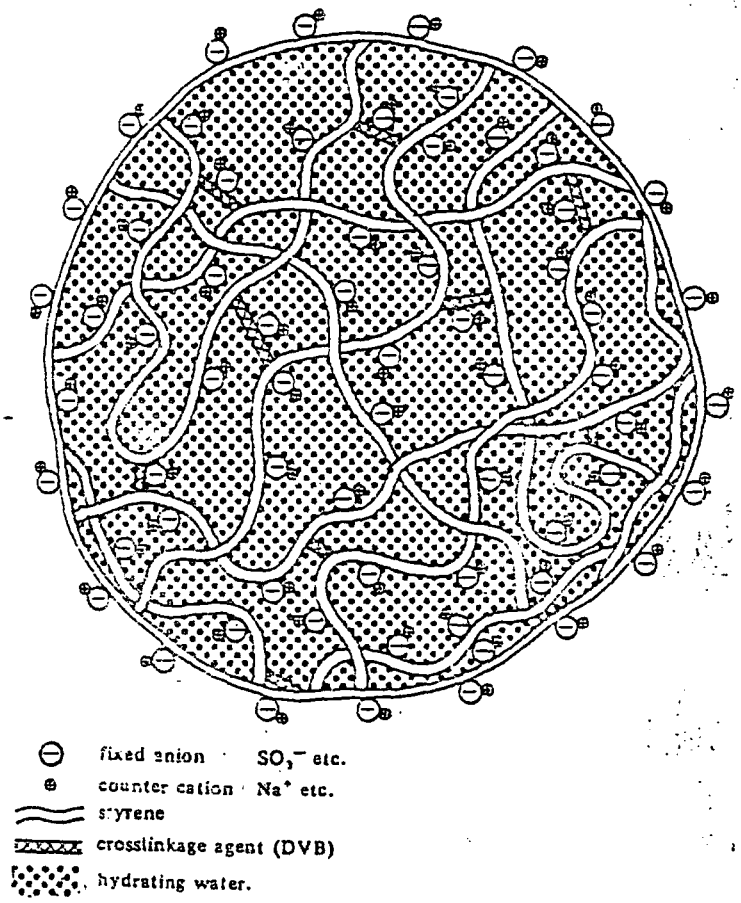
ตาราง ผ-2 แสดงสภาวะการใช้งานของเรซิน Amberlite IRC-718

pH = 2 Metal Ion	K^{M}_{Ca}
Fe^{+++}	325,000
Cu^{++}	130,000
Hg^{++}	> 43,000
Au^{+++}	> 8,100
Ag^{+}	4,600
Ni^{++}	3,200
Cd^{++}	620
Fe^{++}	190
Mn^{++}	120
Zn^{++}	120
Al^{+++}	50
Mg^{++}	20
Ca^{++}	1.0

pH = 4 Metal ion	K^{M}_{Ca}
Hg^{++}	2,800
Cu^{++}	2,300
Pb^{++}	1,200
Ni^{++}	57
Zn^{++}	17
Cd^{++}	15
Co^{++}	6.7
Fe^{++}	4.0
Mn^{++}	1.2
Ca^{++}	1.0

ตาราง ผ-3 แสดงไอออนโลหะที่เรซินสามารถดูดซับได้ที่สภาวะกรด-เบส ต่าง ๆ

รูปและตาราง



รูป ผ-1 แสดงโครงสร้างของเรซิน

Company	Trade name	Manufacturing location(s)
Dow Chemical	Dowex	Midland, Michigan
Sybron Chemical	Ionac	Birmingham, New Jersey
Rohm & Haas	Amberlite	Philadelphia, Pennsylvania
	Duolite	Redwood City, California

ตาราง ผ-4 แสดงเรซินต่าง ๆ ที่ผลิตในประเทศสหรัฐอเมริกา

Company	Trade name	Location
Chemolimpex-Nitrokemia	Varion	Budapest, Hungary
Dow Chemical	Dowex	Fombio, Italy
		Stade, FRG
Farbenfabriken Bayer	Lewatit	Leverkusen, FRG
Mitsubishi Chemical	Diaion	Tokyo, Japan
Permutit, AG	Permutit	West Berlin, FRG
Purolite	Purolite	Pontyclun, Wales
Sybron	Relite	Binasco, Italy
Rohm and Haas	Amberlite	Jarrow, UK
		Lauterbourg, France
		Mozzanica, Italy
		Tokyo, Japan
	Duolite	Chauny, France
Spolek pro Chem. a Hutni Vyrobu	Ostion	Usti n/Labem, Czechoslovakia
VEB Chemiekombinat Bitterfeld	Wofatit	Wolfen, GFR

ตาราง ผ-5 แสดงเรซินต่าง ๆ ที่ผลิตในยุโรปและญี่ปุ่น

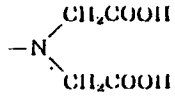
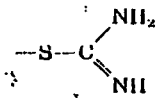
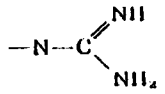
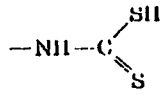
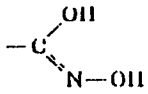
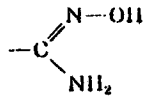
Active structure	Manufacturer	Trade names	Special metal selectivity
iminodiacetic	Duolite International	Duolite ES-466	
acid	Dow Chemical	Dowex A-1	
	Mitsubishi	Diaion CR-10	
	Rohm & Haas	Amberlite IRC-718	
	Unitica	Unicellex UR-10	
	Bio-Rad	Chelex 100	
	Veb Chemie Kombriat Bitterfeld, GDR	Wofatit CM-50	
	Bayer	Lewatit TP-207	
isothiouronium	Ayalon	Srafion NMRR	Au, Pt metals at low pH
	Sybron-Chemical Division	Ionac SR-3	
amino	Duolite International	Duolite ES-467	Pb, Cu, Zn
phosphoric	Sumitomo	Sumichelate MC-90	Ca, Mg
carbamate	Nippon Soda	Nisso ALM-525	Hg, Cd, Zn, Pb, Cu
pyridine types	Sumitomo	Sumichelate CR-2	Mo, Au
	Dow Chemical	Dowex XF-4195	Cu, Ni, Fe
		Dowex XF-4196	
polyamine	Mitsubishi	Diaion CR-40	Cu
		Diaion CR-20	
thiol	Akzochemie	IMAC-TMR	Hg
	Duolite International	Duolite ES-465	
phosphoric acid	Duolite International	Duolite C-63	
		Duolite C-65	
amidoxime	Duolite International	Duolite ES-346	U

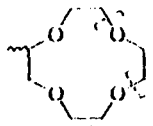
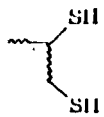
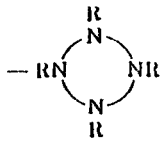
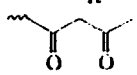
ตาราง ผ-6 แสดงเรซินเชิงพาณิชย์

Ions	Chelating group	Refs.
alkali metal	crown ethers	50,81
aluminum	8-hydroxyquinoline	13
arsenic	fluorone	21
beryllium	diallyl phosphate	82
bismuth	pyrogallol, thioglycolate	83,84
boron	*N*-methylglucamine (C)[a]	55
calcium	diallyl phosphate, iminodiacetic acid (C)[a]	12,82
cesium	resorcinol–formaldehyde	86
chromium	β-diketone, casein–formaldehyde	50,87
cobalt	8-hydroxyquinoline, iminodiacetic acid (C)[a]	12,13
copper	8-hydroxyquinoline, iminodiacetic acid (C)[a] aminomethylpyridine (C)[a], aminomethylphenol	12,13,29,73
germanium	pyrogallol–formaldehyde, fluorone	21,88
gold	polyisothiouronium, polypyrrolidine	76,89
iron	hydroxamic acids, oxamines, aminomethylphenol	18,32,90
lead	pyrogallol (C)[a], thioglycolate, dithiocarbamate (C)[a]	17,83,84
magnesium	alginic acid, phenyldiaminoacetic acid	58,91,92
mercury	thiol (C)[a], polyisothiouronium (C)[a], dithiocarbamate (C)[a]	17,23,76
molybdenum	diphenylphosphonate–aldehyde	93
nickel	iminodiacetic acid (C)[a], thiol (C)[a], 8-hydroxyquinoline	12,13,23
palladium	aminophenol and nitro groups, guanidine, polyisothiouronium (C)[a]	13,75
platinum	polyisothiouronium (C)[a], guanidine	16,76
potassium	dipicrylamine	94
ruthenium	bipyridyl	95
silver	aminocarboxylic, polyisothiouronium (C)[a]	76,96
strontium	diallyl phosphate, resorcinol–formaldehyde	82,86
sulfate	polyamines (C)[a]	97
thorium	arsonic acid	83
titanium	chromatropic acid	98
tungsten	8-hydroxyquinoline	13
uranium	amidoximes, imidoximes, phosphoric acid, polyhydroxamic acids	19,20,74
vanadium	polyhydroxamic acids	99
zinc	anthranilic acid, phosphoric acid	53,100
zirconium	phosphoric acid, 1,8-naphthylenedioxydiacetic acid	101,102

[a] (C) indicates commercially available resins.

ตาราง ผ-7 แสดงความเฉพาะเจาะจงในการจับไอออนโลหะของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิด

Ligand	Active structure	Target metals	Polymer backbones	Comments
iminodiacetic acid derivatives		most multivalent metals	mainly polystyrene	very important commercial resins, but relatively nonselective
8-hydroxyquinoline		Cu, Ni, Zn, Co	mainly condensation	many experimental polymers have been produced
polyamines	$NH_2(CH_2CH_2NH)_nCH_2CH_2NH_2$	Cu, Ni, Zn, Co complex metal anions	polystyrene, polyacrylic acids, polyethyleneimine	commercial and experimental resins with many structural variations
thiourea		Au, Hg, and platinum metals	polystyrene	commercial resins have high selectivity and capacity in acidic solutions
guanidine		platinum metals	polystyrene	commercial resins have high selectivity and capacity in acidic solutions
dithiocarbamate		Hg, Cd, Zn, Pb	polyethyleneimine	commercially available resins
hydroxamic acid		Fe, U, V	polyacrylates	mainly experimental resins, high selectivity
amidoximes		Cu, Au, U	polyacrylonitrile	some very stable complexes formed

crown ethers		alkali metals	mainly polystyrene	variety of experimental resins
amino phosphoric	$-CH_2-NHCH_2-P(=O)(OH)_2$	Pb, Cu, Zn	polystyrene	commercially available resins
mercapto groups		Pb, Hg	polystyrene and polycondensation resins	mainly experimental resins; condensation polymers; many structural variations
cyclic polyamines, eg, porphorins		Fe, Co, Mg	polyaddition and polycondensation resins	some very stable complexes formed
1,3-dicarbonyl compounds		Cu, U, Fe, Cr	polystyrene poly(vinyl alcohol) polyacrylates	many experimental polymers

เอกสารอ้างอิง

1. Farrall,M.J., and Freichet,J.M.J.,J. Org. Chem.,41(24),3877-3882 ,1976.
2. Dardoize,F., Gandemar,M., and Goasdone,N., Syn. Comm., August 1977. 567.
3. Warshawsky, A., and A. Deshe. J. Polym. Sci.:Poly.Chem. Ed., 23, 1839-1841, 1985.
4. Warshawsky, A., U.S. Pat. 4,568, 700 (1986).
5. Basavaiah, D., Syn. Comm., 18(12), 1988. p. 4111-1414.
6. Amato,J.S., Syn.Com., p. 970-971, 1979.
7. Wright, M.E., Macromolecnles. 24, 1991. p. 5879-5880.
8. Sparrow,J.T., Tetrahedron Letters. 52, 1975. p. 4637-4638.
9. Hodge,P., Polymer. 1990, vol. 31. p. 140-144.)
10. Morris,J.,and Fritz,J.S.,Chromotogr,J., 602 (1992) 111-7.
11. Sullivan, M.J., and Weiss, R.A., Polym. Eng. Sci., 1992, 32 (8). 517-523.
12. Kenichiro Arai. J. Appl. Polym. Sci., 38, 1989, 969-973.
13. Lanth, M., React. Polym., 13, 1990, 73-81.
14. Ritter, J.A., and Bibler, J.P., Wat. Sci. Tech. 25 (3), 1992, 165-172.
15. Lanth, M., React. Polym., 13, 1990, 63-71.
16. Lin, W., U.S. Pat. 5,028,259 (1991).
17. Macromolecules. 1991, 24, 6365-6366.

18. Ajayaghosh,A., and Das,A.,.J. Appl. Polym. Sci., 45,1992, 1617-1622.

19. Alexandratos, S.D., and Quillen, D.R., React. Polym.,,1990, 13, 255-265.

20. Kobayashi, K., and Senna, M., J. Appl. Polym. Sci., 46, 1992, 24-40.

21. Zou, D., J. Polym. Sci.:Part A, 28, 1990, 1909-1921.

22. Ching, Q., Polym. Bull., 28, 1992, 569-576.

23. Ugelstad, J., Elsevier Science Publishers. B. V. Amsterdam, 1990, 1-9.

24. Zheng-You Ding,et al.J. Polym. Sci.:Part B., 30,1992, 1189-1194.

25. Schneider, H.P., U. S. Pat. 4,895,905 (1988).

26. ประกาศราชกิจจานุเบกษา 7 ตอนที่ 33 (ฉบับพิเศษ แผนกราชกิจจานุเบกษา) 5 มีนาคม 2525 หน้า 7-12

บรรณานุกรม

1. ผรงค์ วุทธเสถียร, การปรับสภาพน้ำในอุตสาหกรรมและหม้อไอน้ำ, โครงการสนับสนุนเทคนิคอุตสาหกรรมสมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น),กรุงเทพฯ,พิมพ์ครั้งที่ 1, 2526,หน้า 185-252.
2. "Encyclopedia of Science and Technology", McGraw-Hill Inc.,(3),1971, p. 363-381.
3. "Encyclopedia of Science and Technology", McGraw-Hill Inc.,(8),1971, p. 341-393.
4. Mellor, D.P. and Dwyer, F.P., Chelating Agents and Metal Chelates. Academic Press, New York, 1964. P. 283-333, 95-141.
5. Rieman, W., and Watton, W.F., Ion Exchange in Analytical Chemistry. Pergamon Press, London, 1970. P. 1-53.
6. San Tokh S:LABANA,Chemistry and Properties of Crosslinked Polymers. Academic Press, New York, 1977. P. 59-83.
7. Inczedy, J., Analytical Application of Ion Exchangers. Pergamon Press, London, 1966. p. 1-130.
8. Abelah, A., and Moet, A., Functionalized Polymers and Their Applications. Thomson Press, New York, 1990. p. 5-11.
9. Hava Hornung , Estuarine, Coastal and Shelf Sciences ., 29, 1989, 43-56.
10. ชงชัย พรรณสวัสดิ์. คู่มือวิเคราะห์น้ำเสีย. สมาคมวิศวกรสิ่งแวดล้อมไทย,กรุงเทพฯ, พิมพ์ครั้งที่ 2, 2535, p 118-157.