

หลักเบื้องต้นของ ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์

BASIC PRINCIPLES *of* POLYMERISATION

พิมพ์ครั้งที่ 1

อุทัย มีคำ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์

สาขาวิชาวิศวกรรมพอลิเมอร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

2545

คำนำ

หนังสือเล่มนี้เรียบเรียงขึ้นมาโดยมีจุดประสงค์หลักคือ ใช้สำหรับเป็นคู่มือประกอบการเรียน วิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์(Polymer Science) วิชา เคมีพอลิเมอร์(Polymer Chemistry) วิชา หลักปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์เบื้องต้น (Principles of Polymerisation) และ วิชา ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ และ กรรมวิธีการผลิตพอลิเมอร์ (Polymerisation Processes and Polymer Manufacturing) ของนักศึกษาสาขาวิชา วิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชา วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี โดยที่เนื้อหาสาระละเอียดวิชา จะมุ่งเน้นไปที่การออกแบบ และ การควบคุมขนาดน้ำหนักโมเลกุล ของพอลิเมอร์ ที่จะเตรียม จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาหลักที่สำคัญ 2 ระบบ คือ กลไก ปฏิกิริยาการกลั่นตัว(Condensation Polymerisation) และ กลไกปฏิกิริยาแบบเพิ่ม(Addition Polymerisation) สำหรับในกลไกปฏิกิริยาแบบเพิ่มนี้ อาจจะแยกย่อยออกไปได้อีก ตามชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ใช้ และ ในตอนท้ายของหนังสือจะเป็นกระบวนการกรรมวิธีในการผลิตวัสดุพอลิเมอร์ในอุตสาหกรรม โดยในแต่ละหัวข้อทางผู้เขียน พยายามสอดแทรกตัวอย่าง การคำนวณเพื่อที่จะช่วยให้ผู้อ่าน เกิดภาพ และ เข้าในถึงทฤษฎีมากขึ้น นอกจากนี้ ทางผู้เขียนได้พยายามรวบรวม โจทย์การคำนวณ ในหลายรูปแบบ ไว้ในส่วนของคำถามท้ายบท เพื่อที่ผู้อ่านจะได้ทดลองฝึกฝน ทำความเข้าใจเพิ่มเติมได้

และ เนื่องจากว่าศาสตร์ทางด้านพอลิเมอร์ เป็นศาสตร์ที่ค่อนข้างใหม่ เมื่อเปรียบเทียบกับศาสตร์อื่น ดังนั้นศัพท์ภาษาอังกฤษบางคำ ยังไม่ได้กำหนด หรือ บัญญัติไว้ในพจนานุกรมภาษาไทย ทำให้บางครั้งต้องมีการเขียนชื่อ หรือ ศัพท์เชิงวิชาการบางคำ เป็นภาษาอังกฤษ ซึ่งผู้เขียนมีความเห็นว่าการใช้ศัพท์ภาษาอังกฤษโดยตรง อาจจะก่อให้เกิดความเข้าใจ มากกว่าการพยามแปล/เรียบเรียง ออกมาให้เป็นภาษาไทย

ผู้เขียนหวังว่าจะได้รับคำแนะนำ และ คำติชม และ ข้อเสนอแนะที่ดี สำหรับใช้ในการปรับปรุงหนังสือ ในโอกาสต่อไป และ หวังเป็นอย่างยิ่งว่า ผู้อ่านจะสนุก และ ได้ความรู้ และ ความเข้าใจ เกี่ยวกับ พอลิเมอร์มากขึ้น

ผู้ช่วยศาสตราจารย์. ดร. อุทัย มีคำ

10 ตุลาคม 2545

สารบัญ

หน้า

บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 เกี่ยวกับพอลิเมอร์	1
1.2 การเรียกชื่อวัสดุพอลิเมอร์	3
1.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และการกระจายน้ำหนักโมเลกุล	5
1.4 การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์	11
คำถามท้ายบท	26
บทที่ 2 ปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัว	29
2.1 ลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยา	29
2.2 ค่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของหมู่เคมี	31
2.3 สมการคาร์โรเธอร์	32
2.4 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์	37
2.5 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยใช้ปริมาณสัมพันธ์	41
2.6 จลศาสตร์ของปฏิกิริยา	46
2.7 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลในระบบใช้ตรง	52
2.8 คุณสมบัติเฉพาะของปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว	56
2.9 ปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัวที่สำคัญ	57
2.10 ปฏิบัติการแบบกลั่นตัวของพอลิเมอร์ที่ไม่ใช่ใช้ตรง	71
2.11 อนุพันธ์ทางสถิติของการคำนวณการเกิดเจล	73
คำถามท้ายบท	81
บทที่ 3 ปฏิบัติการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยอนุมูลอิสระ	92
3.1 ลักษณะทั่ว ๆ ไปของปฏิกิริยาแบบเพิ่ม	92

	หน้า
3.2 การเกิดพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาของหมู่อิสระ	94
3.3 จลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้อนุมูลอิสระ	101
3.4 ดีกรีของการเกิดปฏิกิริยา และ การถ่ายโอนของโซ่	109
3.5 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์	116
3.6 อุณหภูมิของปฏิกิริยาแบบเพิ่ม	123
คำถามท้ายบท	129
บทที่ 4 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยใช้หมู่เอออน	140
4.1 ความรู้เบื้องต้น	140
4.2 ปฏิกิริยาจากหมู่เริ่มต้นประจุบวก	142
4.3 จลศาสตร์ของปฏิกิริยาของตัวเริ่มปฏิกิริยาประจุบวก	145
4.4 การเตรียมเทเลเคลติกพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาการใช้ประจุบวก	149
4.5 การเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุบวก	150
4.6 การเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุลบ	153
4.7 “Living ” พอลิเมอร์	159
4.8 จลศาสตร์และค่าการกระจายโมเลกุลของพอลิเมอร์ในระบบ “Living ” แอนไอออน	160
4.9 ปฏิกิริยาแบบเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุลบ	171
คำถามท้ายบท	173
บทที่ 5 ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์	178
5.1 ลักษณะทั่วไปของโคพอลิเมอร์	178
5.2 องค์ประกอบลอยเลื่อน	181
5.3 สมการทางจลศาสตร์ของการเตรียมโคพอลิเมอร์	182
5.4 ปัจจัยของโครงสร้างที่มีต่อค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์	199
5.5 The Q-e Scheme	201
5.6 การทดลองหาค่า Reactivity Ratio (r)	204
คำถามท้ายบท	207

บทที่ 6 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยใช้สารประกอบ 216

เชิงซ้อนโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

6.1 บทนำเบื้องต้น	216
6.2 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler – Natta	217
6.3 กลไกจลศาสตร์ปฏิกิริยาในระบบ 2 วัฏภาค	220
6.4 อัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง Ziegler – Natta	226
6.5 ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์	233
6.6 การใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler – Natta ในอุตสาหกรรม	240
6.7 กลไกการควบคุมการเกิด Isotactic และ Syndiotactic	243
6.8 Metathesis Polymerisation	246
6.9 ปฏิกิริยาแบบการโอนถ่ายหมู่เคมี	248

บทที่ 7 ระบบการเตรียมพอลิเมอร์ 251

7.1 ระบบแบบไม่มีตัวทำละลาย	251
7.2 ระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบวัฏภาคก๊าซ	257
7.3 ระบบผลิตพอลิเมอร์แบบใช้ตัวทำละลาย	259
7.4 การผลิตพอลิเมอร์แบบกลั่นตัวระหว่างวัฏภาค	261
7.5 การผลิตพอลิเมอร์แบบแขวนลอย	263
7.6 ระบบการผลิตพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน	267
คำถามท้ายบท	271

บรรณานุกรม 272

“...CLAY POT WAS DISCOVERED BY
HUMAN KIND FOR CENTURIES, THEY
THEN WENT FOR STRONGER MATERIAL
KNOWN AS IRON. IT WAS NOT SATISFIED
BY THE MOST DEMANDING LIFE FORMS.
THEN, THEY GO FOR LIGHTER AND, PERHAPS,
STRONGER SYNTHETIC PLASTICS. WHERE DO
THEY GO FOR NEXT...”

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

บทที่ 1

บทนำ

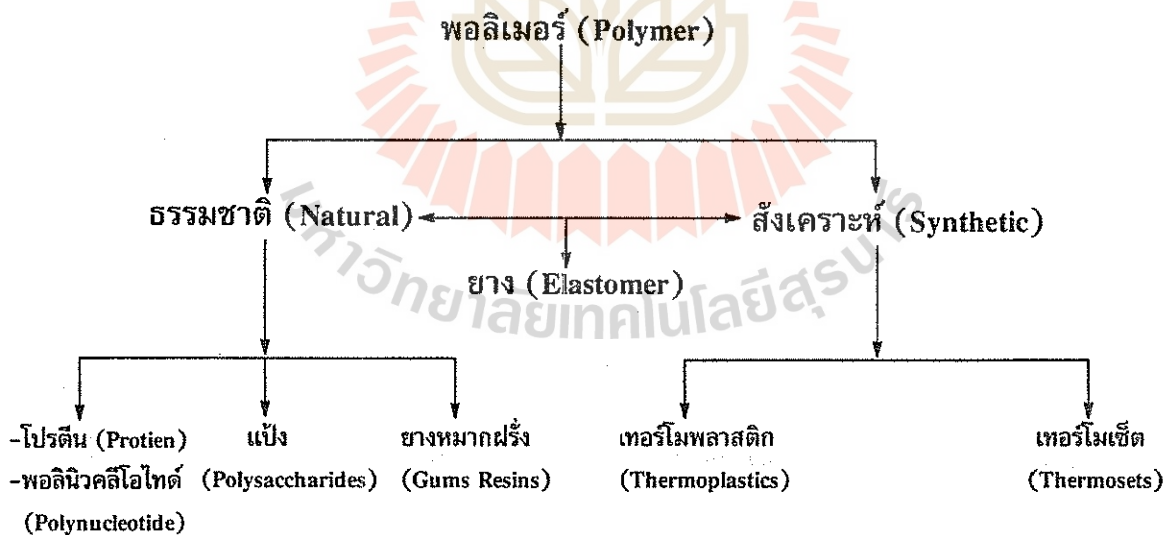
(INTRODUCTION)

1.1 แนวคิดเบื้องต้นเกี่ยวกับพอลิเมอร์ (Basic Concept of Polymer)

พอลิเมอร์คืออะไร เป็นคำถามที่หาคำตอบที่ชัดเจนได้ค่อนข้างลำบากมากโดยเฉพาะเมื่อถูกถามจากบุคคลที่มีพื้นฐานความรู้ทางวิทยาศาสตร์จำกัด โดยปกติเรามักจะตอบไปแบบกำปั้นทุบดินว่า พอลิเมอร์ ก็คือ พลาสติก ซึ่งคำตอบดังกล่าวก็ยังไม่ใช่ว่าคำตอบที่ถูกที่สุดมากนัก จริงอยู่ที่สารประกอบ หรือ วัสดุ จำพวกพลาสติกทุกชนิดเป็นพวกสารพอลิเมอร์ แต่ในทางตรงกันข้าม สารพอลิเมอร์บางชนิดก็ไม่ใช่ว่าพวกพลาสติกเสมอไป อาทิเช่น พวกยางธรรมชาติ (Natural Rubbers) หรือ ยางสังเคราะห์(Synthetic Rubbers) และ พวกสารประกอบเมลามีน(Melamine) หรือ พวกอีพอกซี(Epoxy) ซึ่งเป็นสารพอลิเมอร์ประเภท เทอร์โมเซต(Thermoset Polymers) ซึ่งมีคุณสมบัติทางเคมี (Chemical Properties) สมบัติทางกายภาพ(Physical Properties) และ/หรือ คุณสมบัติเชิงกล(Mechanical Properties) ก็จะแตกต่างจากวัสดุพลาสติกทั่วไปที่เราจัดเป็นอย่างมาก ซึ่งเราจะได้ศึกษาในรายละเอียดในหัวข้อต่อไป

ในบางครั้ง เราอาจจะพบคำอื่นอีก ที่ใช้เรียกชื่อสารประกอบพอลิเมอร์ เช่น สารโมเลกุลขนาดใหญ่(Macromolecule) สารโมเลกุลขนาดใหญ่ยักษ์(Giant Molecule) ซึ่งก็เป็นคำที่มีความหมายตรงตัวที่บอกถึงขนาด(Size) และ น้ำหนักโมเลกุล(Molecular Weight) ของสารประกอบพอลิเมอร์ว่า มีขนาดใหญ่ และ แตกต่างจากสารประกอบทั่วไปอย่างมาก โดยปกติแล้ววัสดุพอลิเมอร์จะมีค่าน้ำหนักโมเลกุลตั้งแต่ 1000 g.mol^{-1} ขึ้นไป จนถึงมากกว่า $1,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$ แต่ในวงการอุตสาหกรรมพอลิเมอร์แล้ว เราอาจจะกล่าวสรุปได้ว่า “สารพอลิเมอร์ คือ สารประกอบที่มีขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่ที่ประกอบขึ้นมาจากหน่วยของโมเลกุลขนาดเล็กที่เรียกว่าโมโนเมอร์ (Monomer) โดยที่สารโมโนเมอร์ดังกล่าวมาต่อเชื่อมกันด้วยพันธะเคมีแบบโควาเลนต์(Covalent Bond) อย่างมีลำดับที่แน่นอน”

โดยปกติทั่วไปแล้วเราสามารถแบ่งชนิดของสารพอลิเมอร์ออกได้เป็นกลุ่ม ๆ ได้หลายกลุ่มขึ้นอยู่กับเกณฑ์ที่จะใช้ในการแบ่งกลุ่ม เช่น ถ้าเราใช้เกณฑ์ทางพื้นฐานทางเคมี เราสามารถแบ่งแยกชนิดของพอลิเมอร์ออกเป็น พอลิเมอร์อินทรีย์(Organic Based Polymers) กับ พอลิเมอร์อนินทรีย์(Inorganic Based Polymers) แต่ถ้าเราจะใช้เกณฑ์ที่เกี่ยวข้องกับแหล่งที่ได้ หรือ แหล่งกำเนิด ของสารพอลิเมอร์ เราอาจจะแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ได้ 2 กลุ่ม คือ สารพอลิเมอร์เกิดขึ้นในธรรมชาติ(Natural Polymers) กับ ที่ได้จากการสังเคราะห์(Synthetic Polymers) แต่ถ้ามองในเชิงของประโยชน์การใช้งานของสารพอลิเมอร์แล้ว เราอาจจะแบ่งได้เป็น สารพอลิเมอร์ที่ใช้โดยทั่วไป(General Purpose Polymers) กับ สารพอลิเมอร์ที่ใช้ในงานวิศวกรรม(Engineering Polymers) ไม่ว่าเราจะใช้หลักเกณฑ์อันใดอันหนึ่งในการจัดหมวดหมู่ของสารพอลิเมอร์ เราก็ไม่สามารถแยกชนิดของสารพอลิเมอร์แต่ละชนิด ออกไปเป็นกลุ่ม ๆ แยกกันอย่างชัดเจนได้ เนื่องจากความหลากหลาย และ เทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับศาสตร์ของสารจำพวกนี้ได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ มา แต่ในที่นี้เราอาจลองแยกกลุ่มสารพอลิเมอร์โดยใช้แผนภาพดังแสดงข้างล่างนี้ และ เราจะอธิบายในรายละเอียดในตอนท้ายของบทนี้อีกครั้ง



1.2 การเรียกชื่อวัสดุพอลิเมอร์ (Polymer Nomenclature)

ในการเรียกชื่อวัสดุประเภทพอลิเมอร์ในภาษาไทย เราจะเรียกทับศัพท์ในภาษาอังกฤษเลย และ เพื่อให้เกิดการสับสนน้อยที่สุด และ มีความยุ่งยากน้อยที่สุดนั้น วิธีการที่ดีที่สุดก็คือการเรียกตามชื่อสามัญ(Common Name) ของชื่อมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ชนิดนั้น ๆ และ เติมคำนำหน้าว่า "พอลิ "(Poly) เช่น เราจะเรียกสารพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก เอทิลีนมอนอเมอร์(Ethylene Monomer) ว่า พอลิเอทิลีน(Polyethylene) หรือ เรียก พอลิสไตรีน (Polystyrene) สำหรับพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก สไตรีนมอนอเมอร์(Styrene Monomer) เป็นต้น บ่อยครั้งที่ชื่อของมอนอเมอร์เป็นชื่อที่ค่อนข้างยาว หรือ มีมากกว่า 2 พยางค์ขึ้นไป ในการเรียกชื่อ หรือ เขียนชื่อพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากมอนอเมอร์ดังกล่าวในภาษาอังกฤษเราจะใช้คำว่า Poly และ ตามด้วยชื่อของมอนอเมอร์นั้นในวงเล็บ เช่น Poly (Vinyl Chloride), Poly(Methylmethacrylate), Poly(Ethylene Oxide) เป็นต้น

IUPAC(The International Union of Pure and Applied Chemistry) ได้พยายามที่จะกำหนดให้มีการเรียกชื่อพอลิเมอร์ โดยอาศัยกฎเกณฑ์พื้นฐานเดิมที่กล่าวผ่านมา เพียงแต่จะเรียกชื่อของมอนอเมอร์โดยอาศัยหลักเกณฑ์ของ IUPAC ในการเรียกชื่อสารเคมีโดยทั่วไป แต่การเรียกชื่อดังกล่าวไม่ค่อยได้รับความนิยมมาก เนื่องจากสารพอลิเมอร์บางตัวมีสูตรโครงสร้างทางเคมี(Chemical Structure) ค่อนข้างซับซ้อนจึงยากแก่การเรียกชื่อ และ การจดจำ ในตารางที่ 1.1 แสดงถึงตัวอย่างการเรียกชื่อ และ สูตรโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ที่รู้จักกันค่อนข้างดี

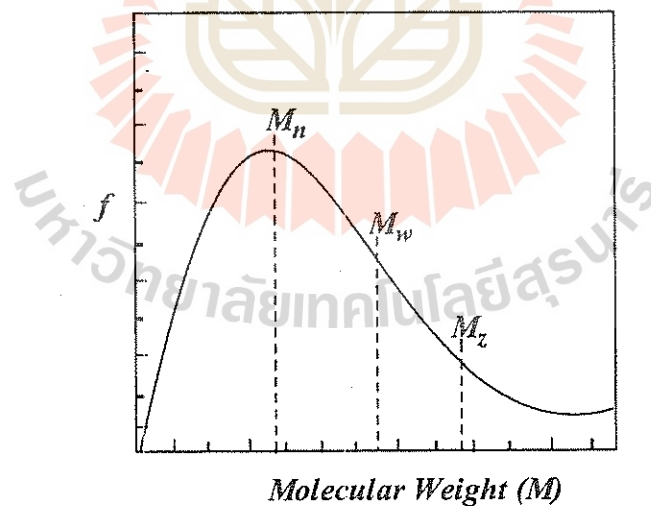
โดยทั่วไปในเชิงพาณิชย์แล้ว จะนิยมเรียกชื่อของพอลิเมอร์โดยใช้อักษรย่อภาษาอังกฤษมากกว่า โดยจะใช้อักษรตัวแรกซึ่งมักจะเป็น "P" และ ตามด้วยอักษรตัวแรกของชื่อมอนอเมอร์อีกอย่างน้อย 1 ตัวอักษร ขึ้นอยู่กับความยาวของชื่อมอนอเมอร์นั้น ๆ ตัวอย่างเช่น พอลิสไตรีน(Polystyrene) จะใช้ชื่อย่อว่า PS, พอลิไวนิลคลอไรด์(Poly(Vinyl Chloride)) จะใช้ชื่อย่อว่า PVC เป็นต้น แต่มีสารโคพอลิเมอร์บางตัวที่ไม่เรียกชื่อแรก หรือ ใช้คำนำหน้าชื่อเป็น พอลิ (Poly...) แต่จะใช้ชื่อย่อตามชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ อาทิเช่น อะคริโลไนไตร์บิวทาไดอีนสไตรีนโคพอลิเมอร์(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer) จะใช้ชื่อย่อว่า ABS

ชื่อ IUPAC	สูตรโครงสร้างทางเคมี (Chemical Structure)	ชื่อสามัญ (Common Name)	ชื่อย่อ (Abbreviation)
Poly(methylene)	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right]_n$	Polyethylene	PE
Poly(1,1-Dimethylethylene)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Polyisobutylene	PIB
Poly(1-Phenylethylene)	$\left[\begin{array}{c} \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Polystyrene	PS
Poly(1-Chloroethylene)	$\left[\begin{array}{c} \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Poly(Vinylchloride)	PVC
Poly(1-(Methoxycarbonyl)-1-Methy-Ethylene)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	Poly(Methylmethacrylate)	PMMA
Poly(Oxyphenylene)	$\left[\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \right]_n$	Poly(Phenyleneoxide)	PPO
Poly(Difluoromethylene)	$\left[\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	Poly(Tetrafluoroethylene)	PTFE

ตารางที่ 1-1 ชื่อ IUPAC สูตรโครงสร้างทางเคมี ชื่อสามัญ และ ชื่อย่อ ของพอลิเมอร์บางชนิด

1.3 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weights and Molecular Distributions)

สิ่งที่เด่นชัดที่สุดที่ใช้ออกถึงความแตกต่าง ระหว่าง สารสังเคราะห์พอลิเมอร์ กับ สารสังเคราะห์อื่น ๆ ก็คือน้ำหนักโมเลกุล(Molar Mass or Molecular Weight) โดยปกติแล้วเราสามารถบอกน้ำหนักโมเลกุลของ สารประกอบมีเทน (Methane, CH_4) ได้อย่างแน่นอน ว่ามีค่าเท่ากับ 16 g/mole ซึ่งก็ได้จากการคำนวณของผลบวกของ ค่าน้ำหนักอะตอม(Atomic Number) ของธาตุคาร์บอน กับ ค่าน้ำหนักอะตอมของธาตุไฮโดรเจนทั้ง 4 ตัวรวมกัน ฉะนั้นไม่ว่าเราจะสุ่มหยิบโมเลกุลใดของมีเทนขึ้นมา มันก็จะมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 16 g/mole แต่สำหรับสารพอลิเมอร์แล้ว เนื่องจากการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาเคมีของมอนอเมอร์(Polymerisation Reaction) เป็นแบบสุ่ม(Random Event) ฉะนั้นความยาวของสายโซ่พอลิเมอร์(Polymer Chain) ที่เตรียมได้ ก็จะมีความยาวแตกต่างกันออกไป และสายโซ่ที่เตรียมได้ก็จะประกอบไปด้วย ส่วนผสมของโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวของโซ่ต่าง ๆ กัน เราจึงต้องอาศัยหลักทางสถิติ(Statistical Method) มาคำนวณการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล(Molecular Distribution) และ เราจะต้องรายงานผลค่าน้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์เป็นค่าเฉลี่ย(Average Molecular Weight) รูปที่ 1-1 ประกอบ



รูปที่ 1-1 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สังเคราะห์ โดยที่ f คือความถี่ของจำนวนโซ่พอลิเมอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M

ในการประมาณค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์เรานิยมรายงานออกมาเป็นค่าเฉลี่ยหลัก ๆ อยู่ 3 ค่า ตามวิธีการที่ใช้สำหรับทดสอบ และ การคำนวณ โดยค่าเฉลี่ยทั้ง 3 ค่าคือ ค่าเฉลี่ยโดยจำนวน(Number Average Molecular

Weight, \overline{M}_n) ค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (Weight Average Molecular Weight, \overline{M}_w) และ ค่าเฉลี่ย Z (Z-Average Molecular Weight, \overline{M}_z)

ถ้าเราใช้วิธีวิเคราะห์ทดสอบหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยอาศัยคุณสมบัติทางด้านคอลลิเกทีฟ (Colligative Properties) อย่างเช่น วิธีวัดค่าความดันออสโมติก (Osmotic Pressure) ซึ่งจะเป็นวิธีที่ขึ้นอยู่กับ จำนวนของตัวถูกละลาย (Solute) ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย (Solvent) หรือ อีกนัยหนึ่งว่า ความเข้มข้น (Concentration) ผลการวิเคราะห์หาค่าน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีดังกล่าว จะได้ผลออกมาเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\overline{M}_n) ซึ่งสามารถคำนวณด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ได้ดังนี้

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (1.1)$$

โดยที่ N_i คือจำนวนโมเลกุลของสายโพลีเมอร์ i ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i

เมื่อพิจารณาน้ำหนักเป็นกรัม (w_i) ของโซ่โพลีเมอร์ i ที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุล M_i แล้ว จะคำนวณได้จาก $w_i = N_i M_i / N_A$ โดยที่ N_A เป็นค่าตัวเลขคงที่ของอะโวกาโด (Avogadro's constant) เมื่อแทนค่า w_i ลงในสมการที่ 1.1 แล้วจะได้รูปสมการใหม่คือ

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i w_i N_A}{\sum_i \left(\frac{w_i N_A}{M_i} \right)} = \frac{N_A \sum_i w_i}{N_A \sum_i \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} \quad (1.2)$$

ในการทดลองหาค่าน้ำหนักเฉลี่ยของโพลีเมอร์โดยวิธีการวัดค่าการกระจายของแสง (Light Scattering) ซึ่งเป็นวิธีการที่ขึ้นอยู่กับขนาด (Size) ของโพลีเมอร์โมเลกุล ซึ่งสัมพันธ์ กับ น้ำหนักเป็นกรัม ของโซ่นั้น ๆ ฉะนั้นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ได้ทดสอบได้จากวิธีการดังกล่าว จะเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\overline{M}_w) ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์ดังนี้

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (1.3)$$

จากสมการ 1.2 เราสามารถเปลี่ยนพจน์ของ N_i ให้อยู่ในรูปของ w_i และ จะได้รูปสมการที่ 1.3 เป็นสมการที่ 1.4 ดังนี้

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} \quad (1.4)$$

ในบางครั้งเราอาจจะต้องแยกขนาดของโซ่พอลิเมอร์(Fractionation) โดยอาศัยวิธีการตกตะกอนด้วยใช้แรงเหวี่ยง (Centrifugal Sedimentation) น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่แยกได้จะเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยค่า Z (\overline{M}_z) และ เราสามารถคำนวณค่า \overline{M}_z โดยวิธีการทางคณิตศาสตร์ได้จากสมการ 1.5

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} \quad (1.5)$$

และ ค่า \overline{M}_z ยังสัมพันธ์ไปถึงค่า \overline{M}_{z+1} ซึ่งเป็นค่าที่จำเป็นที่ใช้อธิบายถึงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ (Mechanical Properties) โดยที่ค่า \overline{M}_{z+1} คำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} = \frac{\sum_i w_i M_i^3}{\sum_i w_i M_i^2} \quad (1.6)$$

ในการสังเคราะห์สารประกอบพอลิเมอร์นั้น เนื่องจากปฏิกิริยาการที่เกิดเป็นพอลิเมอร์เป็นแบบสุ่ม(Random) ฉะนั้น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ก็จะมีค่าการกระจาย ซึ่งจะมาก หรือ น้อย ก็ขึ้นกับปัจจัยหลายปัจจัย อาทิเช่น ปฏิกิริยาที่ใช้เตรียม ชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา(Initiator) อัตราส่วนระหว่างปริมาณของมอนอเมอร์ และ ปริมาณของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และ ปัจจัยทางกายภาพอื่น ๆ ในทางทฤษฎีแล้ว เราจะบอกถึงค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยดูจากลักษณะของกราฟ(ดูรูปที่ 1-1 ประกอบ) โดยทั่วไปแล้ว ค่าของ $\overline{M}_n \geq \overline{M}_w$

$> \overline{M}_z$ เสมอ ฉะนั้นถ้าเราคำนวณอัตราส่วนระหว่าง $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ จะได้ตัวเลขที่มีค่า ≥ 1.00 ขึ้นไป ซึ่งตัวเลขดังกล่าวจะ

บอกถึงลักษณะความกว้างของกราฟการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล หรือ ที่เรามักจะเรียกว่า ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล(Molecular Weight Distribution) หรือ บางครั้งมันอาจจะถูกเรียกว่า Polydispersity, DP, ซึ่งค่าจะมากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยที่ควบคุมค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว ตารางที่ 1-2 จะแสดงถึงค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้น

พอลิเมอร์ (polymer)	ช่วงของค่า DP
Monodisperse living polymers	1.01 - 1.05
Addition polymers(Terminated by coupling)	1.5
Addition polymers(Terminated by disproportionation)	2.0
Condensation polymers	2.0
High conversion vinyl polymers	2.0 - 5.0
Polymers made with autoacceleration	5.0 - 10.0
Addition polymers(by coordination polymerisation)	8.0 - 30.0
Branched polymers	20.0 - 50.0

ตารางที่ 1-2 ค่าอัตราส่วน $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$, DP ของพอลิเมอร์สังเคราะห์โดยทั่วไป

ตัวอย่างที่ 1-1 สมมุติว่าในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ตัวอย่างขึ้นมาครั้งหนึ่งพบว่าประกอบด้วยสายโซ่ขนาดใหญ่ที่มีขนาดของน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอนเป็น 1×10^6 , 2×10^6 , 5×10^6 และ 10×10^6 โดยมีอัตราส่วนโดยจำนวนของแต่ละสายโซ่เป็น 1:5:3:1 จงหาค่า \overline{M}_n , \overline{M}_w , \overline{M}_z และ DP

วิธีทำ จากสมการ 1.1

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

ฉะนั้น
$$\overline{M}_n = \frac{(1 \times 10^6) + (5 \times 2 \times 10^6) + (3 \times 5 \times 10^6) + (10 \times 10^6)}{1 + 5 + 3 + 1} = \underline{3.6 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}}$$

และ จากสมการ 1.3

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

ฉะนั้น
$$\overline{M}_w = \frac{[1 \times (1 \times 10^6)^2] + [5 \times (2 \times 10^6)^2] + [3 \times (5 \times 10^6)^2] + [1 \times (10 \times 10^6)^2]}{(1 \times 1 \times 10^6) + (5 \times 2 \times 10^6) + (3 \times 5 \times 10^6) + (1 \times 10 \times 10^6)}$$

$$= \underline{5.45 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}}$$

และ จากสมการ 1.5

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2}$$

ฉะนั้น
$$\overline{M}_z = \frac{[1 \times (1 \times 10^6)^3] + [5 \times (2 \times 10^6)^3] + [3 \times (5 \times 10^6)^3] + [1 \times (10 \times 10^6)^3]}{[1 \times (1 \times 10^6)^2] + [5 \times (2 \times 10^6)^2] + [3 \times (5 \times 10^6)^2] + [1 \times (10 \times 10^6)^2]}$$

$$= \underline{7.22 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}}$$

และ จาก
$$DP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{5.45 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}}{3.60 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}} = \underline{1.51}$$

ตัวอย่างที่ 1-2 พอลิเมอร์โซ่ตรง A และ B ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดเดียวกัน มีค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบ Monodisperse และมีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 100,000 และ 400,000 ตามลำดับ ถ้าเราเตรียมพอลิเมอร์ผสมระหว่าง A และ B ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน โดยที่พอลิเมอร์ผสมแรกเตรียมโดยใช้ 1 ส่วน (โดยน้ำหนัก) ของ A ผสมกับ 2 ส่วนของ B ส่วนพอลิเมอร์ผสมที่ 2 เตรียมจาก 2 ส่วนของ A และ 1 ส่วนของ B จงคำนวณหาค่า \overline{M}_w และ \overline{M}_n ของพอลิเมอร์ผสมที่ 1 และ 2

วิธีทำ สำหรับพอลิเมอร์ผสม 1 $N_A = \frac{1}{100,000} = 1 \times 10^{-5}$

$$N_B = \frac{2}{400,000} = 0.5 \times 10^{-5}$$

ฉะนั้น
$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{(1 \times 10^{-5})(10^5) + (0.5 \times 10^{-5})(4 \times 10^5)}{1 \times 10^{-5} + 0.5 \times 10^{-5}}$$

$$= 2.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

และ
$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{1 \times (1 \times 10^5) + 2 \times (4 \times 10^5)}{3}$$

$$= 3 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

ในทำนองเดียวกันกับพอลิเมอร์ผสมที่ 1 เราสามารถคำนวณค่า \overline{M}_n และ \overline{M}_w ของพอลิเมอร์ผสมที่ 2 ได้เป็น 1.33×10^5 และ 2.0×10^5 g/mol ตามลำดับ

ในบางครั้งเราสามารถที่จะบอกถึงความยาวเฉลี่ยของโซ่พอลิเมอร์ แทนการบอกเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุล โดยค่าที่เราจะใช้วัดก็คือค่า Average Degree of Polymerisation หรือค่าความยาวไว้(x) โดยจะคำนวณหาค่า x จากสมการ 1.7 และ ค่าที่พบเห็นบ่อยมากที่สุด ก็จะเป็นค่าความยาวโซ่เฉลี่ยโดยจำนวน(x_n)

$$x = \frac{M}{M_o} \quad (1.7)$$

โดยที่ค่า M_o คือ น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์ และ M คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ เพราะฉะนั้น ถ้านำน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่นำมาคำนวณเป็น \overline{M}_n เราจะได้ค่า x เป็น x_n ดังสมการ

$$x_n = \frac{\overline{M}_n}{M_o} \quad (1.8)$$

1.4 การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ (Classification of Polymers)

ในหัวข้อที่ผ่านมาเราได้พูดถึง การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ไปบ้างเล็กน้อยแล้ว ในหัวข้อนี้เราจะจำแนกแบ่งชนิดของพอลิเมอร์ออกเป็นกลุ่มที่ชัดเจนมากขึ้น และ ลงลึกถึงรายละเอียดปลีกย่อยลงไป โดยเราจะแบ่งชนิดของพอลิเมอร์ตามเกณฑ์เงื่อนไข 7 เงื่อนไขดังนี้

1.4.1 แบ่งประเภทตามแหล่งกำเนิดของพอลิเมอร์ (Classified by Origin)

สารพอลิเมอร์สามารถแบ่งตามแหล่งที่มา หรือ แหล่งกำเนิดของพอลิเมอร์ได้เป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

- (1) พอลิเมอร์อินทรีย์สังเคราะห์(Synthetic Organic Polymers)
- (2) พอลิเมอร์ชีวภาพ(Biopolymers)
- (3) พอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์(Semi-synthetic Polymers)

และ (4) พอลิเมอร์อนินทรีย์(Inorganic Polymer)

โดยที่พอลิเมอร์แต่ละกลุ่มชนิดมีคุณสมบัติที่เฉพาะตัวดังต่อไปนี้

1.4.1.1 พอลิเมอร์อินทรีย์สังเคราะห์(Synthetic Organic Polymers)

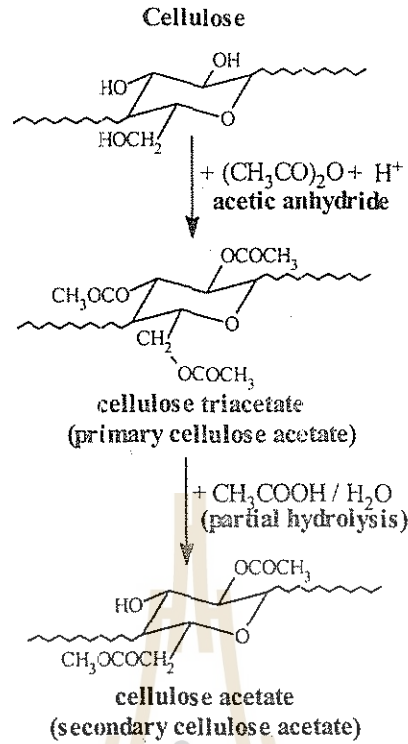
สารประกอบพอลิเมอร์ชนิดนี้ เป็นพอลิเมอร์ที่กลุ่มที่สำคัญที่สุดในบรรดาพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ ยกตัวอย่างเช่น พอลิสไตรีน(Polystyrene, PS) พอลิพโรพิลีน(Polypropylene, PP) พอลิไวนิลคลอไรด์(Poly(vinylchloride), PVC) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีพอลิเมอร์ที่มีองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่เป็นหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน(Repeated Unit) มากกว่า 2 ชนิดขึ้นไปที่เราเรียกว่า โคพอลิเมอร์(Copolymer) อาทิเช่น ยางสไตรีนบิวทาไดอีน(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) ซึ่งเตรียมได้มาจากมอนอเมอร์ 2 ตัวคือ สไตรีน และ บิวทาไดอีนมอนอเมอร์ เป็นต้น ข้อสังเกตที่สำคัญของพอลิเมอร์อินทรีย์อีกอย่างหนึ่งก็คือ ภายในโซ่หลัก(Main Chain or Chain Backbone) จะประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุ C, H, N, O เท่านั้น

1.4.1.2 พอลิเมอร์ชีวภาพ(Biopolymers)

เป็นพอลิเมอร์ที่ได้มา หรือ เกิดขึ้น จากธรรมชาติ หรือ อีกนัยหนึ่งก็คือ เป็นสารโมเลกุลใหญ่ที่เกิดขึ้นในธรรมชาติ เช่น แป้ง(Starch) ซึ่งเป็น พอลิแซคคาไรด์(Polysaccharides) โปรตีน ซึ่งเป็น พอลิอะมิโนแอซิด(Poly(Amino Acid)) พอลินิวคลีโอไทด์(Polynucleotides) เช่น DNA หรือ RNA และ ยางธรรมชาติ (Rubber) เป็นต้น จุดเด่นของพอลิเมอร์ชีวภาพโดยเฉพาะพวกโปรตีน และ พอลินิวคลีโอไทด์ก็คือ การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล จะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบ “Monodispersity”

1.4.1.3 พอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์(Semi-synthetic Polymers)

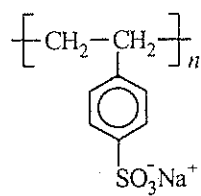
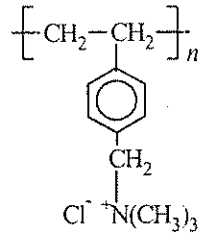
วัสดุพอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์ เตรียมได้มาจากการนำเอา พอลิเมอร์ชีวภาพ ไปทำปฏิกิริยา กับสารบางชนิด เพื่อให้คุณสมบัติที่ดีขึ้น พอลิเมอร์ที่เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม เช่น เซลลูโลสอะซิเตท(Cellulose Acetate) เซลลูโลสเอสเทอร์(Cellulose Ester) ซึ่งเตรียมจากการทำปฏิกิริยาแทนที่(Substitution Reaction) หมู่ไฮดรอกซี(Hydroxy) ของโซ่เซลลูโลส(Cellulose Chains) โดยใช้สารอะซิดิกแอนไฮไดรด์(Acetic Anhydride) เป็นต้น รูปที่ 1-2 แสดงตัวอย่างขั้นตอนการเตรียมเซลลูโลสอะซิเตท จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเซลลูโลส กับ อะซิดิกแอนไฮไดรด์



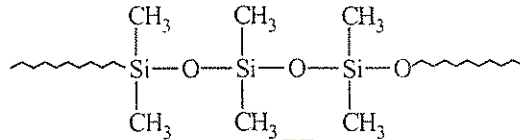
รูปที่ 1-2 แผนภาพแสดงการเตรียมเซลลูโลสอะซิเตทจากปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยอะซิติกแอนไฮไดรด์

1.4.1.4 อนินทรีย์พอลิเมอร์(Inorganic Polymer)

คำจำกัดความของคำว่า พอลิเมอร์อนินทรีย์ค่อนข้างที่จะกำกวมอยู่ในตัวเอง โดยที่ถ้าเราพิจารณาองค์ประกอบของสายโซ่พอลิเมอร์ที่เป็นโซ่หลัก(Main Chain or Chain Backbone) เราจะเรียกพอลิเมอร์ที่โซ่หลักไม่ได้ประกอบไปด้วยอะตอม C, N, O ว่าเป็นอนินทรีย์พอลิเมอร์ ฉะนั้นพอลิเมอร์บางพวกที่ภายในโซ่หลักประกอบด้วยอะตอม C, N, O แต่ที่โซ่รอง(Side Chain) หรือ หมู่เคมีที่ยื่นออกมาจากโซ่หลัก(Side Group) ประกอบด้วยอะตอมของสารอนินทรีย์ เช่น โมเลกุลของเซลลูโลสโซเดียมแซนเทท(Cellulose Sodium Xanthate, I) ซึ่งมีการใช้เป็นเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-exchange Resin) ส่วนสารพอลิเมอร์ที่เป็นตัวอย่างสำหรับ พอลิเมอร์อนินทรีย์ ก็คือพวกแก้ว(Silicates) และ พอลิซิลอกเซน(Polysiloxane, II) หรือชื่อสามัญทั่วไปก็คือ ซิลิโคน(Silicone)

(I) cellulose sodium xanthate
(for cation exchange)

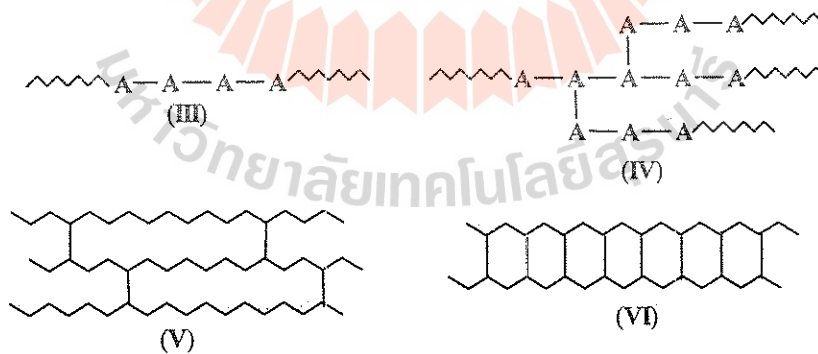
for anion exchange



(II) poly(dimethyl siloxane) or silicone

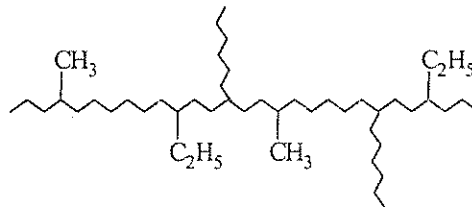
1.4.2 แบ่งประเภทตามโครงสร้างของสายโซ่ (Classified by Chain Structure)

เราสามารถแบ่งกลุ่มชนิดของพอลิเมอร์ตามลักษณะการจัดเรียงโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์ได้เป็น 4 ชนิดที่แตกต่างกัน คือ แบบโซ่ตรง (Linear Chains, III) แบบโซ่กิ่ง (Branched Chains, IV) แบบร่างแห (Network Polymers, V) และ แบบขั้นบันได (Ladder Polymers, VI)



ตัวอย่างวัสดุพอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของสายโซ่เป็นแบบเส้นตรงได้แก่ พอลิสไตรีน (PS) พอลิโพรพิรีน (Polypropylene, PP) โดยถ้าเราสังเกต ในระดับโครงสร้างทางเคมีแล้วจะพบว่า บนโซ่หลักของพอลิเมอร์โซ่ตรงส่วนมากจะมีหมู่ทางเคมีที่ยื่นออกมาจากโซ่หลัก เราจะไม่นับว่า หมู่ที่ยื่นมาเหล่านี้เป็นโซ่รอง (Side Chain) โดยทั่วไปแล้ว ลักษณะของพอลิเมอร์แบบโซ่กิ่งนั้น ในส่วนของโซ่รองจะเป็นสายโซ่พอลิเมอร์สั้น ๆ ที่มีโครงสร้างเหมือน หรือ อาจจะ

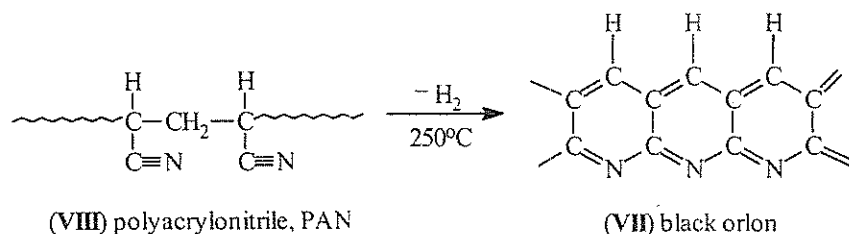
แตกต่างจากโซ่หลักก็ได้ ตัวอย่างที่พบบ่อยในชีวิตประจำวันก็คือ สารพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ(Low Density Polyethylene, LDPE, VI) ซึ่งจะมีความเป็นพอลิเมอร์โซ่กิ่งมากกว่า และ ขนาดของโซ่กิ่งจะมีความยาวกว่า โซ่กิ่งของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง(High Density Polyethylene, HDPE)



(VI) low density polyethylene, LDPE

เมื่อพิจารณาถึงโครงสร้างทางเรขาคณิต(Geometrica Structure) ของพอลิเมอร์แบบร่างแหแล้ว เราอาจจะบอกได้ว่า รูปร่างของเรขาคณิตของพอลิเมอร์ชนิดนี้อาจเป็น 2 มิติ(Two Dimensional) หรือ 3 มิติ(Three Dimensional) ก็ได้ ถ้าเป็นแบบ 2 มิติแล้ว ลักษณะของการจัดวางโมเลกุลจะอยู่ในแนวระนาบแบน(Platelets) เช่น โมเลกุลของกราไฟท์(Graphite) และ ไมก้า(Mica) ซึ่งเป็นโมเลกุลของพอลิเมอร์อินทรีย์ และ พอลิเมอร์อนินทรีย์ ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ภายใต้อิทธิพลของพอลิเมอร์ร่างแหที่เตรียมได้จากการทำปฏิกิริยาจากพอลิเมอร์สายตรง หรือ มอนอเมอร์ ที่มีหมู่ไวโนล ไม่อิ่มตัว(Unsaturated Vinyl Groups) กับ สารเคมีเกิดปฏิกิริยาร่างแห หรือ ตัวทำแข็ง(Crosslinking Agents or Curing Agents) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ร่างแหที่ได้จากการสังเคราะห์ เช่น ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนส์เซชัน(Vulcanisation) หรือ สารประกอบอีโบบไนท์(Ebonite) หรือ พลาสติกอีพอกซีพอลิเมอร์(Epoxy Based Polymers) โครงสร้างร่างแหของมันจะไม่เป็นระเบียบ เหมือนกับโครงสร้างของกราไฟท์ การที่โครงสร้างร่างแหเหล่านี้มีจำนวนของสะพานเชื่อมระหว่างสายโซ่หลัก(Crosslinkage Brigde) แตกต่างกัน จะขึ้นอยู่กับปริมาณ และ ชนิดของปฏิกิริยาการเกิดร่างแห และ จำนวนหมู่ไวโนลไม่อิ่มตัว ที่มีอยู่ ตัวอย่างของสารที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาร่างแหของยางธรรมชาติที่นิยมใช้ และ เป็นที่รู้จักกันมากก็คือ สารกำมะถัน(Sulphur)

ส่วนพอลิเมอร์ชนิดชั้นบันไดเราจะไม่ค่อยพบเห็นมากเท่ากับพอลิเมอร์แบบเส้นตรง และ แบบร่างแห ประโยชน์ของพอลิเมอร์แบบชั้นบันไดจะเป็นการประยุกต์ใช้ในกิจกรรมพิเศษ เช่น ผลิตเป็นสารทนความร้อนในยานอวกาศ เป็นต้น โดยปกติแล้วสารพอลิเมอร์ชนิดนี้จะเตรียมจากการเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุล(Intramolecular Reaction) ของโมเลกุลพอลิเมอร์สายตรง เช่น การเตรียม สารทนไฟ(Flame Resistant) ออลอนดำ(Black Orion, VII) จากปฏิกิริยาความร้อน(Thermal reaction) ของ พอลิอะครีโลไนไทรล์(Polyacrylonitrile, PAN, VIII) เป็นต้น



1.4.3 แบ่งประเภทตามพฤติกรรมทางความร้อน (Classified by Thermal Behaviour)

ถ้าเรามองถึง กระบวนการขึ้นรูปของวัสดุพอลิเมอร์ (Polymer Processing) เพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชิ้นหนึ่ง ๆ แล้ว ในกระบวนการขึ้นรูปเราต้องมีการเปลี่ยนสถานะของเม็ดพอลิเมอร์ จากของแข็งไปเป็นของเหลวโดยอาศัยพลังงานความร้อน เพื่อที่จะทำให้พอลิเมอร์เกิดการไหลเข้าไปในแม่พิมพ์ (Mold) หรือ หัวฉีด (Die) ได้อย่างต่อเนื่อง และ สมบูรณ์ วัสดุพอลิเมอร์หลายตัวที่ชนิดที่ไม่สามารถทำให้เกิดการหลอมเหลวได้โดยใช้ความร้อน หรือ เกิดการในสารละลาย (Solvents) ใด ๆ ทั้งสิ้น ฉะนั้นในการแบ่งประเภทของพอลิเมอร์โดยอาศัยคุณสมบัติทางด้านความร้อน จึงมีความสำคัญอย่างมาก และ เราก็สามารถแบ่งกลุ่มชนิดของพอลิเมอร์ออกได้เป็น 2 กลุ่มชนิดใหญ่ ๆ คือ พวกเทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics) และ พวกเทอร์โมเซต (Thermosets or Thermosetting)

1.4.3.1 เทอร์โมพลาสติก (Thermoplastics)

มากกว่า 90 % ของวัสดุพอลิเมอร์ที่ใช้ในการขึ้นรูป เป็นพอลิเมอร์พวกเทอร์โมพลาสติก สารพอลิเมอร์ชนิดนี้จะถูกหลอมเหลวเป็นของไหลหนืด (Viscous Fluid) เมื่อได้รับความร้อน ของไหลหนืดนี้สามารถทำให้เป็นรูปร่างอย่างใดก็ได้ขึ้นอยู่กับรูปร่างของแม่พิมพ์ และ เมื่อปล่อยให้เย็นตัวลง ก็จะเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็งได้ และ เมื่อเราให้ความร้อนในปริมาณที่เหมาะสมเข้าไปอีกครั้ง พอลิเมอร์ดังกล่าวก็จะเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวไหลได้อีก และสามารถฉีดเข้าไปในแม่พิมพ์อื่นที่มีรูปร่างแตกต่างกันออกไป และ เมื่อถูกทำให้เย็นตัวลงอีกครั้ง ก็จะแข็งตัวได้ผลิตภัณฑ์ตัวใหม่ออกมา โดยที่เราสามารถเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์ ด้วยความร้อนเช่นนี้ สลับไปมาหลาย ๆ ครั้ง โดยที่คุณสมบัติทางเคมี (Chemical properties) และ คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ดังกล่าวแทบจะไม่เปลี่ยน หรือ เปลี่ยนแปลงน้อยที่สุด ทำให้เราสามารถที่จะนำพอลิเมอร์ชนิดนี้กลับมาใช้ใหม่ หรือ ขึ้นรูปใหม่ได้ (Recycling Processes or

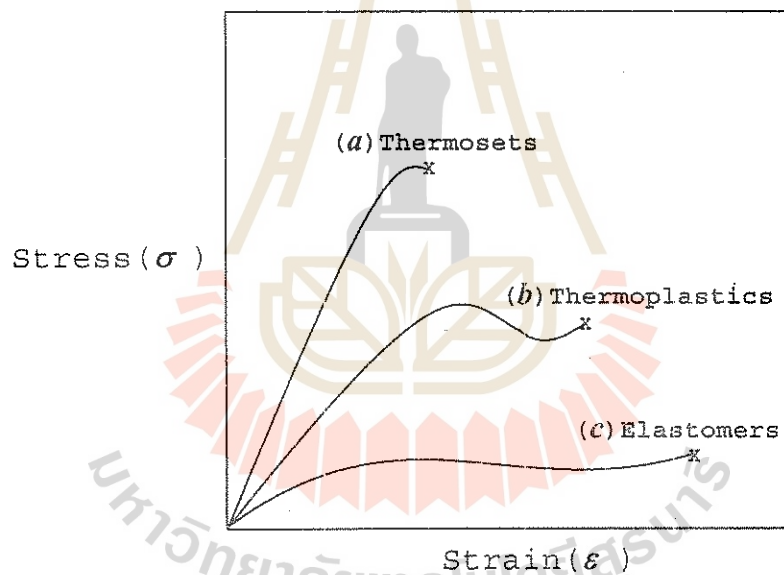
Reprocessable) เราจะเรียกพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวว่า เทอร์โมพลาสติก(Thermoplastics) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดนี้เช่น PS, PVC, PAN, PE เป็นต้น

1.4.3.2 เทอร์โมเซต(Thermosets)

เทอร์โมเซตพอลิเมอร์ จะเตรียมได้จากสารมวลโมเลกุลต่ำที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง(High Reactive Low Molecular Weight Compounds) หรือ การเกิดปฏิกิริยา ระหว่างสารพอลิเมอร์ขั้นต้น(Prepolymer) กับ สารที่ทำให้พอลิเมอร์แข็งตัว หรือ เซ็ตตัว(Curing Agents) โดยที่เราจะเอาของผสมของสารทั้งสองตัว ในอัตราส่วนที่เหมาะสมข้างต้น มาหลอมละลายในแม่พิมพ์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ $200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$ ของผสมดังกล่าวก็จะละลายผสมกัน และ ขณะเดียวกันก็เกิดปฏิกิริยาโดยการเกิดการต่อเชื่อมต่อของพันธะของร่างแห(Crosslinking) หรือ กระบวนการแข็งตัว(Curing Process) ได้เป็นผลิตภัณฑ์ของสารพอลิเมอร์ในสถานะของแข็งที่มีโครงสร้างเป็นแบบร่างแห(Network)ในรูป 3 มิติ โดยที่ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้ไม่สามารถที่จะนำมาหลอมละลายใหม่โดยใช้ความร้อน หรือ ละลายได้ในสารละลายใด ๆ ได้อีก นั่นหมายความว่าเราไม่สามารถนำพอลิเมอร์ดังกล่าวกลับมาใช้ในการขึ้นรูปใหม่ได้ (Non-reprocessable) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้แก่ อีพอกซีเรซิน(Epoxy Resin) เมลามีน(Melamine) สารฟีนอลิกเรซิน(Phenolic Resin) และ ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนส์เซชัน เป็นต้น

นอกจากเราใช้เงื่อนไขทางด้านพฤติกรรมตอบสนองต่อพลังงานความร้อน ของวัสดุพอลิเมอร์ประเภท Thermoplastics และ Thermosets แล้ว เราอาจจะใช้พฤติกรรมของวัสดุทั้งสองที่ตอบสนองต่อแรงเชิงกล(Mechanical Forces) ที่เรามักจะพบในการทดสอบแบบดึงยืด(Tensile Test) โดยใช้เครื่องมือทดสอบที่เรานิยมเรียกว่า “Universal Testing Machine” เมื่อเราหาความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุทดสอบ(Deformation) หรือที่เรียกว่า ความเครียด(Strain, ϵ) กับ แรงที่ใช้ดึงขึ้นทดสอบ หรือ ความเค้น(Stress, σ) ของพอลิเมอร์ทั้งสองประเภทแล้ว จะพบว่า จะมีลักษณะของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้น กับ ความเครียด ที่แตกต่างกันอย่างเห็นได้เจน โดยที่พอลิเมอร์ประเภท Thermoplastic จะมีช่วงที่เป็นการเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบ “Plastic Deformation” ที่กว้างชัดเจนกว่าพอลิเมอร์ประเภท Thermosets ซึ่งจะไม่มีส่วนที่เป็น Plastic Deformation (ดูรูปที่ 1- 3 ประกอบ) เนื่องจาก ขึ้นทดสอบจะขาดแยกออกจากกันก่อน เมื่อผ่านระยะที่เป็น “Elastic Deformation” ไปแล้ว และ โดยทั่วไปพอลิเมอร์ประเภท Thermosets จะมีความแข็งแรงต่อแรงดึง(Tensile Strength) สูงกว่าพอลิเมอร์ชนิด Thermoplastics

ในการทดสอบแบบ Tensile นี้ นอกจากเราจะสามารถบอกความแตกต่างระหว่าง Thermoplastics และ Thermosets ได้แล้ว เรายังสามารถแยกประเภทพอลิเมอร์ที่มีค่าความยืดหยุ่นสูงเหมือนยาง ออกมาได้อีกประเภทหนึ่ง คือ พวก “Elastomers” โดยที่พอลิเมอร์พวกนี้อาจจะมีโครงสร้างที่เป็นแบบ เส้นตรง แบบกึ่ง หรือ แบบร่างแห ก็ได้ โดยพอลิเมอร์พวกนี้จะมีค่า เปอร์เซ็นต์การยืด-หดตัว(%-Elongation) สูงกว่าพอลิเมอร์ชนิด Thermoplastics หลายสิบเท่า แต่มีค่าความแข็งแรงในแนวแรงดึงต่ำกว่ามากๆ โดยทั่วไปแล้ว เราจะรู้จักกันในนามของวัสดุประเภทยาง(Rubber Materials) ซึ่งในปัจจุบันสามารถเตรียมได้จากธรรมชาติ(Natural Rubbers) เช่น ยางพารา หรือ เตรียมได้โดยการสังเคราะห์ขึ้น(Synthetic Rubbers) เช่น ยาง SBR ที่เราได้ทราบมาในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 1-3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Stress และ Strain ของวัสดุพอลิเมอร์ชนิด (a)

Thermoplastics, (b) Thermosets และ (c) Elastomers

1.4.4 แบ่งประเภทตามองค์ประกอบของมอนอเมอร์ (Classified by Monomer Composition)

การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ชนิดนี้ จะอาศัยสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมี (Chemical Composition) ของสายโซ่ โดยจะดูถึงการจัดเรียงลำดับของมอนอเมอร์ที่มากเกิดเป็นสายโซ่พอลิเมอร์ โดยปกติแล้วถ้าพอลิเมอร์ประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียวในสายโซ่นั้นเราจะเรียก พอลิเมอร์ชนิดนั้นว่าเป็น โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymers) แต่ถ้าพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์มากกว่า 2 ชนิดขึ้นไป และ ได้สายโซ่ที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์มากกว่า 1 ชนิดขึ้นไปไปว่า โคพอลิเมอร์ (Copolymers) ถ้าเราให้อักษรภาษาอังกฤษ A, B และ C แทนมอนอเมอร์ A, B และ C ตามลำดับ เราจะสามารถแบ่งชนิดของพอลิเมอร์ตามองค์ประกอบของมอนอเมอร์ได้ดังนี้

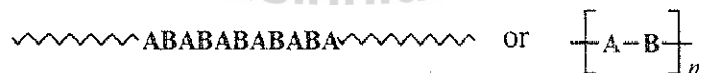
โฮโมพอลิเมอร์ (Homopolymers)



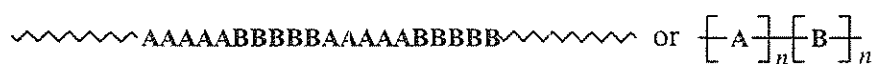
โคพอลิเมอร์แบบสุ่ม (Random Copolymers)



โคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternative Copolymers)



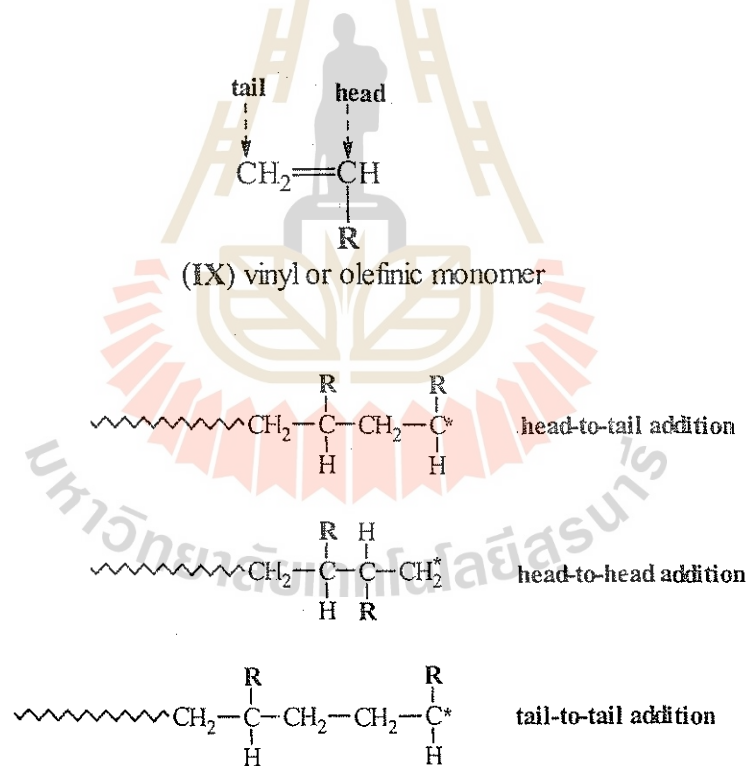
โคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymers)



- (1) การจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์(Monomer Orientation)
- (2) ไอโซเมอร์ริซึมทางเรขาคณิตของโซ่(Geometric Isomerism of Chains)
- (3) สเตอริโอไอโซเมอร์ริซึม หรือ แทคติกซิตี(Stereoisomerism or Tacticity)

1.4.6.1 การจัดเรียงตัวของมอนอเมอร์(Monomer Orientation)

ในการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม หรือ แบบรวมตัว(Addition polymerisation) จากมอนอเมอร์ชนิด ไวนิล หรือ โอลิฟินิก(Olefinic, IX) ถ้าเรากำหนดว่าด้านที่มีหมู่ R เป็นด้านหัว(Head) และ ด้านที่อยู่ตรงกันข้ามกับหมู่ R เป็นด้านหาง(Tail) ในการเกิดปฏิกิริยาแบบรวมตัว โซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการที่มอนอเมอร์แต่ละตัวมาต่อกันด้วยพันธะเคมี จะมีโอกาสเกิดได้ 3 ลักษณะคือ หัว ต่อ หาง(Head-to-Tail) หัว ต่อ หัว(Head-to-Head) และ หาง ต่อ หาง(Tail-to-Tail)

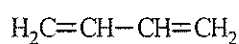


ภายใต้สภาวะปกติ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยารวมตัวนี้จะชอบเกิดเป็นแบบ หัว ต่อ หาง(Head-to-Tail) มากที่สุด เนื่องจากหมู่เคมี R จะไปทำหน้าที่รักษาเสถียรภาพ(Stabilise) ของอนุมูลอิสระ(Radical) ของหมู่ -CHR* สำหรับพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบ หัว ต่อ หัว(Head-to-Head) นั้นไม่ค่อยที่จะพบมากนัก โดยเฉพาะเมื่อมอนอเมอร์ที่มีหมู่ R เป็นหมู่ที่มีขนาดใหญ่ และ มีความเกะกะมาก(Bulkiness) จะทำให้เกิดการผลักกัน(Steric

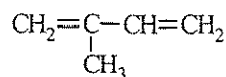
Hindrance) และ ทำให้เกิดการแตกของพันธะเคมีด้วยความร้อน(Thermal Degradation)ได้ง่าย และ ในทำนองเดียวกันสำหรับกรณี หาง ต่อ หาง(Tail-to-Tail) เมื่อเกิดปฏิกิริยาแบบ หาง ต่อ หางแล้ว ในจังหวะ หรือ ขั้นตอนปฏิกิริยาต่อเนื่องต่อไปก็ต้องเป็น ปฏิกิริยาแบบ หาง ต่อ หาง

1.4.6.2 ไอโซเมอร์ริซึมทางเรขาคณิตของโซ่ หรือ *cis*-, *trans*- ไอโซเมอร์ริซึม (Geometric Isomerism of Chains or *cis*-, *trans*- Isomerism)

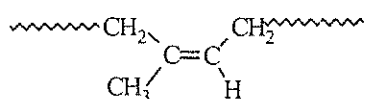
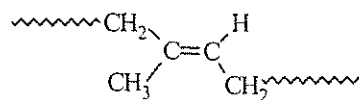
สารประกอบพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่ สลับกับ พันธะเดี่ยว(Conjugated Diene Monomers) เช่น บิวทาดิเอน(Butadiene, X) และ ไอโซพรีน(Isoprene, XI) ถ้าเข้าทำปฏิกิริยารวมตัว และ เกิดปฏิกิริยาในตำแหน่ง 1,4(1,4-Addition) ผลผลิตพอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้ยังคงมีพันธะคู่(Double Bond) เหลืออยู่อีก 1 พันธะบนสายโซ่หลัก ทำให้สายโซ่หลักสามารถจัดเรียงโครงสร้างของโมเลกุล(Molecular Configuration) โดยมีรูปทรงทางเรขาคณิต(Geometric) ได้เป็น 2 แบบ คือ จัดอยู่ในรูป *cis* หรือ *trans* สำหรับพอลิไอโซพรีน(Polyisoprene) ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างเป็น *cis* (Poly(*cis*-1,4-Isoprene), XII) จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์มีลักษณะหักงอ(Bent Conformation) ส่วนโมเลกุลที่มีการจัดโครงสร้างเป็นแบบ *trans* (Poly(*trans*-1,4-Isoprene), XIII) จะได้โซ่โมเลกุลที่สามารถจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมากกว่า และ ทำให้สายโซ่มีการจัดเรียงลำดับแบบชิด(Close Packing) ได้ดีกว่า โครงสร้างแบบ *cis* พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงโครงสร้างแบบทั้งสองชนิดนี้ มีคุณสมบัติเชิงกลแตกต่างกันอย่างสิ้นเชิง ตัวอย่างของ Poly(*cis*-1,4-Isoprene) ได้แก่ ยางธรรมชาติ ที่มีความอ่อนนุ่มเหมือนยาง (Elastomeric Rubber) ส่วน Poly(*trans*-1,4-Isoprene) เป็นยางสังเคราะห์จากปฏิกิริยาของ กัทตา-เปอร์ชา(Gutta-Percha's Reaction) ที่มีลักษณะแข็ง และ เหนียวมาก(Stiff Rubber)



(X) butadiene

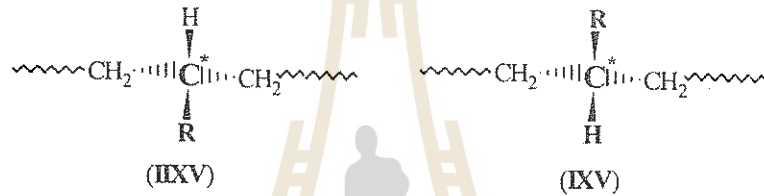


(XI) isoprene

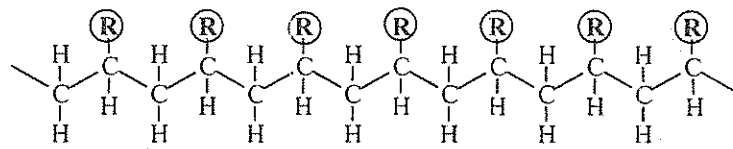
(XII) poly(*cis*-1,4-isoprene)
(natural rubber)(XIII) poly(*trans*-1,4-isoprene)
(Gutta-Percha stiff rubber)

1.4.6.3 สเตอริโอไอโซเมอริซึม หรือ แทคติกซิตี (Stereoisomerism or Tacticity)

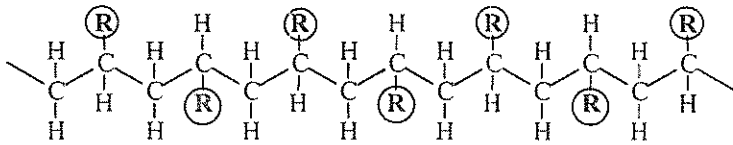
ในการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ ชนิด ไวนิล อะตอมของคาร์บอน แบบตติยภูมิ (Tertiary Carbon Atom) ที่มีหมู่ R เป็นหมู่แทนที่อยู่ (Substituent) จะมีลักษณะการจัดวางแบบ อสมมาตร (Asymmetric) หรือ ที่เราเรียกว่า จุดศูนย์กลางไครอล (Chiral Centers) โมเลกุลของพอลิเมอร์ 2 โมเลกุล (IIIXV, IXV) ที่มีหมู่ของ R อยู่สลับที่กัน จะนำมาวางซ้อนทับกับไม่สนิท (Unsuperimpose) ไม่ว่าเราจะหมุน (Rotation) ของส่วนของโซ่พอลิเมอร์ (Chain Segment) นี้ (โดยไม่มีการแตกพันธะ) ไปเป็นมุมเท่าใดก็ตาม



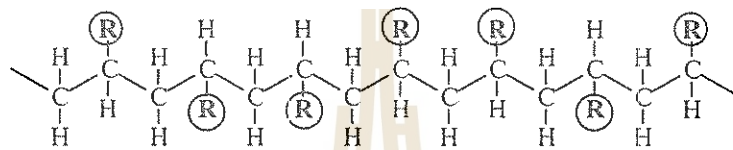
อย่างไรก็ตามถ้าเราพิจารณาดังตำแหน่งของหมู่ R ที่ยื่นออกมาจากโซ่หลักแล้ว เราจะแบ่งชนิดของโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ได้เป็น 3 แบบคือ ไอโซแทคติก (Isotactic, XV) ซินดีโอแทคติก (Syndiotactic, XVI) และ อะแทคติก (Atactic, XVII) โดยที่ ถ้าหมู่ R วางอยู่ในแนวเดียวกันหมดบนโซ่หลักเราจะเรียกโซ่พอลิเมอร์นั้นว่า มีโครงสร้างเป็น Isotactic แต่ถ้าหมู่ R วางอยู่อย่างสลับกัน บน-ล่าง อย่างเป็นระเบียบเราจะได้โซ่ที่มีการจัดโครงสร้างเป็น Syndiotactic สุดท้าย ถ้าหมู่ R จัดวางตัวบนโซ่หลักแบบสุ่ม (Random) เราจะได้โครงสร้างของโซ่เป็นแบบ Atactic โครงสร้างของพอลิเมอร์ทั้ง 3 แบบ แสดงเป็นแผนภาพภายในรูปที่ 1-3 พอลิเมอร์ชนิดเดียวกันแต่มี Tacticity ต่างกัน คุณสมบัติของพอลิเมอร์โดยเฉพาะคุณสมบัติทางกล และ คุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Properties) ก็จะต่างกัน อย่างสิ้นเชิง เราสามารถที่จะเตรียมพอลิเมอร์ที่มี Tacticity ต่างกันได้ โดยการเปลี่ยนสภาวะแวดล้อมของการเกิดปฏิกิริยา (ตัวทำละลาย อุณหภูมิ และ ความดัน) ชนิดของตัวเร่ง (Catalysts) และ ชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator) ซึ่งเราจะได้ดูในรายละเอียดในบทต่อไป



(XV) isotactic chain



(XVI) syndiotactic chain



(XVII) atactic chain

รูปที่ 1-3 แสดงโครงแบบโมเลกุล(molecular configuration) 3 แบบของโซ่พอลิเมอร์

1.4.7 แบ่งประเภทตามการประยุกต์ใช้ (Classified by Applications)

เมื่อเราพิจารณาถึงการประยุกต์ใช้ของวัสดุพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์(Synthetic Polymers) และ พอลิเมอร์กึ่งสังเคราะห์(Semi-synthetic Polymers) เราจะพิจารณาถึง ลักษณะอุตสาหกรรมของการนำพอลิเมอร์เหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ได้ออกเป็น 4 ประเภทวัสดุใหญ่ๆ คือ

- (1) พลาสติก(รวมถึงแผ่นพลาสติก)(Plastics Including Plastic Films and Sheets)
- (2) ไยสังเคราะห์ และ เส้นใยกึ่งสังเคราะห์(Synthetic Fibers and Semi-synthetic Fibers)
- (3) ยาง และ วัสดุยืดหยุ่นได้(Rubbers and Elastomeric Materials)
- (4) สารเคลือบผิว และ กาว(Coatings and Adhesives)

โดยที่วัสดุที่เป็นพวกพลาสติกที่สำคัญได้แก่ พอลิเอทิลีน(PE) โดยรวมไปถึงทั้งชนิดความหนาแน่นต่ำ(LDPE) และ ความหนาแน่นสูง(HDPE) พอลิสไตรีน(PS) พอลิโพรพิลีน(PP) และ อื่นๆ อีกมากมาย ในกลุ่มพวกวัสดุพลาสติกนี้เรายังแบ่งย่อยออกเป็น พลาสติกที่ใช้งานทั่วไป(General Purpose Plastics) เช่น PE, PVC, PS เป็นต้น

และ พลาสติกวิศวกรรม(Engineering Plastics) เช่น พวกลโพลิเอทิลีนน้ำหนักโมเลกุลสูงพิเศษ(Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, UHMPE) ที่ใช้มากในอุตสาหกรรมรถยนต์ พอลิคาร์บอเนต(Polycarbonate, PC) ที่ใช้ทำกระจกนิรภัย(Safety Glass) และ พอลิเอไมด์(Polyamides) หรือ ที่เรียกทั่วไปว่า ไนลอน(Nylon) ซึ่งใช้ทำเป็น พวกลฟันเฟืองขนาดเล็ก(Mini Gears) ในชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ต่าง ๆ เป็นต้น

ส่วนพวกลเส้นใย(Fibers) ได้แก่พวกลเส้นใยไนลอน 6,6(Nylon 6,6) ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวของสารประกอบไดเอมีน(Diamine Compounds) กับ สารประกอบไดเอซิด(Diacids) พวกลเส้นใยสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ (Polyester Fibers) ซึ่งส่วนมากจะเป็นพวกลโพลิเอทิลีนเทเรฟทาเลท(Poly(Ethylene Terephthalate, PET) และ พวกลเส้นใยสังเคราะห์พวกลเซลลูโลสอะซิเตท(Cellulose Acetate) หรือ เส้นใยเรยอง(Rayon) เป็นต้น

พวกลสารหืดหยุ่น และ ยางก็เห็นกันอยู่ทั่วไปเช่น ยางธรรมชาติ(Poly(cis-1,4-Isoprene)) ยางสังเคราะห์สไตรีน-บิวทาไดเอิน(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) ที่ใช้สำหรับผลิตยางรถยนต์ พวกลโพลิบิวทาไดเอินที่มีโครงสร้างทางเรขาคณิตเป็นแบบ cis-(Poly(cis-1,4-Butadiene)) ที่ใช้เป็นส่วนผสมหลักในการผลิตเป็นแก้มยางรถยนต์(Tyre Tube) ของยางรถยนต์ เป็นต้น

พวกลสุดท้ายเป็นพวกลสารเคลือบผิว และ กาว ก็ได้แก่ พอลิเมททาครีเลท(Poly(Methyl Methacrylate), PMMA) ที่เตรียมจากปฏิกิริยาอิมัลชัน(Emulsion Polymerisation) ที่ใช้ผลิตในอุตสาหกรรมกาว ส่วนในอุตสาหกรรมสีทาบ้านนิยมใช้พอลิไวนิลอะซิเตท(Poly(Vinyl Acetate), PVAC) ที่เตรียมจากปฏิกิริยาอิมัลชันด้วย

คำถามท้ายบท (Exercises)

1. พอลิเมอร์ผสม 3 ชนิดเตรียมจากตัวอย่างของ PS ที่เป็น Monodisperse ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 10,000, 30,000 และ 100,000 g/mol โดยที่แต่ละของผสมมีวิธีการผสมดังนี้

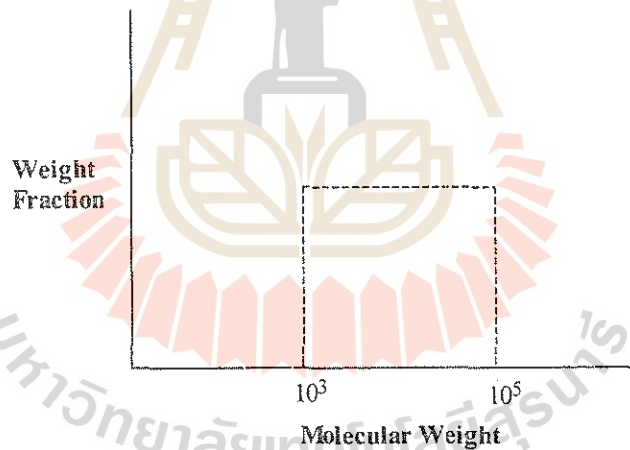
 - (a) ใช้ตัวอย่างแต่ละตัวในปริมาณโดยจำนวนโมเลกุลเท่ากัน
 - (b) ใช้ตัวอย่างแต่ละตัวในปริมาณโดยน้ำหนักเท่ากัน
 - (c) ผสมสารตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 10,000 และ 100,000 g/mol ในอัตราส่วน 0.145: 0.855

จงคำนวณค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และค่าอัตราส่วนของ (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ของแต่ละพอลิเมอร์ผสม
2. ถ้าเราต้องการสร้างแบบจำลองของ PE ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 170,000 g/mol (เป็นน้ำหนักโมเลกุลของ PE โดยทั่วไปที่ผลิตขาย) โดยใช้ที่หนีบกระดาษแทนหน่วยซ้ำ (Repeating unit) เราจะต้องใช้จำนวนที่หนีบกระดาษกี่ตัว
3. จงคำนวณค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และค่า Polydispersity ของ พอลิเมอร์ตัวอย่างที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 30,000, 60,000 และ 90,000 g/mol ในปริมาณเท่า ๆ กัน
4. จากข้อ 3 ถ้าเปลี่ยนคำว่า “ในปริมาณที่เท่ากัน” เป็น “ในปริมาณโดยน้ำหนักที่เท่ากัน” ค่าที่คำนวณได้จะแตกต่างกันหรือไม่ อย่างไร
5. ถ้าผสมพอลิเมอร์ตัวอย่างที่เป็น Polydisperse 2 ชนิด (A และ B) เข้าด้วยกันในปริมาณโดยมวลที่เท่า ๆ กัน โดยที่ A มีค่า \bar{M}_n เป็น 100,000 และค่า \bar{M}_w เป็น 200,000 g/mol ส่วน B มีค่า \bar{M}_n เป็น 200,000 g/mol และค่า \bar{M}_w เป็น 400,000 g/mol จงคำนวณหาค่า \bar{M}_n และ \bar{M}_w ของพอลิเมอร์ผสม (เฉลย 133,000 และ 300,000 g/mol ตามลำดับ)
6. ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบ Monodisperse โดยมีค่าน้ำหนักโมเลกุลดังตาราง ถ้านำพอลิเมอร์ตัวอย่างทั้ง 3 ตัวอย่างมาผสมกันโดยอัตราส่วนคิดเป็นน้ำหนัก (g) จงคำนวณ

- (1) ค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และ \bar{M}_z ตามลำดับ
- (2) ถ้าเริ่มต้นด้วย 1.0 kg ของตัวอย่าง “A” แต่ต้องการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) เป็น 80,000 g/mol จำนวน 5.0 kg จะทำนำพอลิเมอร์แต่ละตัวอย่างมาผสมกันได้ที่วิธี ใดบ้าง (จงแสดงวิธีคำนวณอย่างละเอียด)

พอลิเมอร์ตัวอย่าง	ค่าน้ำหนักโมเลกุล(g/mol)	น้ำหนัก(g)
A	10,000	1
B	50,000	2
C	100,000	2

7. พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการตกตะกอนแยก(Fractionation) เมื่อนำไปวิเคราะห์หาค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลโดยใช้เทคนิค Gel Permeable Chromatography(GPC) ได้ผลการวิเคราะห์ดังแสดงในภาพข้างล่าง จากข้อมูล จงคำนวณหาค่า \bar{M}_n , \bar{M}_w และ \bar{M}_z ของพอลิเมอร์ดังกล่าว



8. จงเขียนโครงสร้างของพอลิเมอร์ต่อไปนี้
- (1) Poly(propylene-co-methyl methacrylate)
 - (2) Poly(styrene-block-(butadiene-alt-vinyl acetate))
 - (3) Polystyrene-graft-Polybutadiene
9. จงแบ่งประเภท(Classification) พอลิเมอร์ต่อไปนี้ออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ
- (1) Silicone Rubber
 - (2) Melamine Moulding Resin
 - (3) Nylon 6,6
 - (4) Neoprene
 - (5) Acrylic Fibers

10. จงอธิบายคำจำกัดความ(Definition) อย่างสั้น ๆ แต่ได้ใจความ ของคำต่อไปนี้

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| (1) Thermoplastics | (2) Elastomers |
| (3) Thermosets | (4) Engineering Plastics |
| (5) Graft Copolymers | (6) Block Copolymer |
| (7) Addition Polymers | (8) Polymeric Materials |



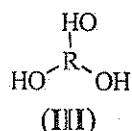
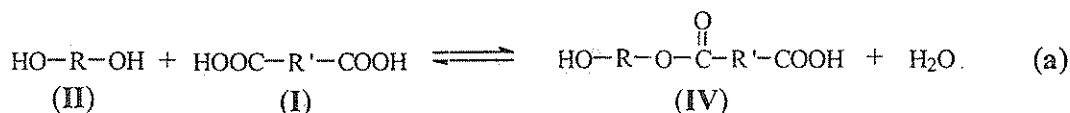
บทที่ 2

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัว (CONDENSATION POLYMERISATION)

2.1 ลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยา (General Reaction)

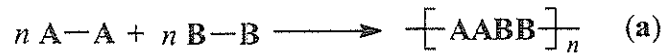
นอกจากจะใช้คำว่า ปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว(Condensation Polymerisation) แล้วเราอาจจะมีคำอื่นอีก ที่มีความหมายเดียวกันกับปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว ก็คือ “Step-growth Polymerisation” หรือ “Stepwise Polymerisation” ในปี 1929 W.H. Carothers ได้ให้คำนิยามถึงข้อแตกต่างระหว่าง “ปฏิกิริยาการกลั่นตัว” และ “ปฏิกิริยาการรวมตัว” (Addition Polymerisation หรือ Chain Reaction) ว่าในปฏิกิริยาการกลั่นตัวจะมีลักษณะที่บ่งชี้ว่า เป็นปฏิกิริยาแบบการกลั่นตัวคือ เมื่อมอนอเมอร์สองเข้าทำปฏิกิริยากัน จะมีการกำจัด(Eliminate) สารโมเลกุลขนาดเล็ก เช่น น้ำ หรือ กรดไฮโดรคลอริก ออกมาทุกครั้ง ส่วนการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จาก ปฏิกิริยาการรวมตัว จะไม่มีการสูญเสียโมเลกุลเล็กออกมาเลย ในปัจจุบันหลักทฤษฎีนี้ใช้ไม่ได้กับมอนอเมอร์บางชนิด ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์โดยผ่านปฏิกิริยาการกลั่นตัว ซึ่งเราจะได้เห็นในหัวข้อต่อไป

ในการเตรียมโซ่ตรงของพอลิเมอร์โมเลกุล หรือ โมเลกุลแบบร่างแห(Network) ของพอลิเมอร์นั้น จะถูกกำหนดโดยค่า ฟังก์ชันนอลลิตี(Functionality) ซึ่งเป็นจำนวนหมู่เคมีที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวได้ ต่อ 1 โมเลกุลของมอนอเมอร์ โดยปกติถ้ามอนอเมอร์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น(Reactants) ที่มีค่า “Functionality” เป็น 2 เช่น พวาคไดแอซิด(diacid, I) ไดออล(diols, II) พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากมอนอเมอร์ดังกล่าว จะเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรง(Linear Chain) แต่ถ้าค่า Functionality ของมอนอเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งมีค่ามากกว่า 2 เช่น ไตรออล(triol, III) ที่มีค่า Functionality เท่ากับ 3 พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ก็จะเป็นโซ่กิ่ง(Branched Chain) หรือ โครงสร้างแบบร่างแห โดยขึ้นอยู่กับ อัตราส่วนโดยปริมาตรจำนวนโมล ของไตรออล กับ มอนอเมอร์ตัวอื่นๆ ที่มาทำปฏิกิริยากัน โดยเราจะได้อธิบายในรายละเอียดในหัวข้อต่อไป



จากปฏิกิริยา (a) เราเรียกว่าปฏิกิริยา Esterification โดยได้ผลผลิตสุดท้ายเป็นสารประกอบไฮดรอกซีลแอซิด (Hydroxy-Acid Compounds, IV) ที่มีค่า Functionality เท่ากับ 2 ซึ่งสารประกอบดังกล่าว สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว กับ ไดออลตัวใหม่ หรือ ไดแอซิดตัวใหม่ ต่อไปได้ หรือ แม้แต่เข้าทำปฏิกิริยากับสารไฮดรอกซีลแอซิดโมเลกุลอื่นอีก ไปเรื่อย ๆ จนได้โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ขึ้น จนสุดท้ายได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวมาก ๆ เราจะเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า Polyesterification จากปฏิกิริยา (a) ตามหลักทางสถิติแล้ว การเพิ่มขึ้นของความยาวโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นแบบพหุคูณ “Exponential” โดยที่มอนอเมอร์จะเข้าทำปฏิกิริยากันเป็นคู่ ๆ ก่อน ฉะนั้นความยาวของโมเลกุลที่ได้จากการเข้าทำปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นเริ่มจาก 1 เป็น 2, 4, 8, 16,... ไปเรื่อยจนถึงอนันต์ (Infinity) ซึ่งในทางปฏิบัติ นั้น อาจจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้เสมอไป นอกจากนี้ถ้าเราจะสังเกตกลไกปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นว่า ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่อยู่ในระบบสมดุล (Equilibrium) ถ้าเราดึงเอาโมเลกุลของน้ำออกจากปฏิกิริยา ก็จะทำให้ปฏิกิริยาขยับไปทางขวามือ และ เกิดเป็นผลิตภัณฑ์สุดท้ายมากขึ้น ซึ่งในเชิงอุตสาหกรรมแล้วเราสามารถทำได้โดยการ ใช้ระบบสุญญากาศช่วย (ในกรณีที่เป็นโมเลกุลของน้ำ) หรือ ใช้การสะเทิน (Neutralisation) กับเบส (กรณีที่เป็นกรดไฮดรอกซีลแอซิด) เป็นต้น

มอนอเมอร์ที่มีค่า Functionality มากกว่า หรือ เท่ากับ 2 ขึ้นไป ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ในปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวนี้ มีอยู่ 2 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ มอนอเมอร์ที่มีหมู่เคมีที่เหมือนกันมากกว่า 2 กลุ่ม ต่อ 1 โมเลกุลของมอนอเมอร์ (Polyfunctional Monomers) เช่น โมเลกุลของ ไดออล ไดแอซิด และ ไตรออล ส่วนกลุ่มที่ 2 ได้แก่มอนอเมอร์ที่มีหมู่เคมีที่ต่างกันอย่างมากกว่า 2 หมู่ ต่อ 1 โมเลกุล เช่น สารไฮดรอกซีลแอซิด (IV) ซึ่งถ้าเราใช้อักษร A และ B แทน Functional Group ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 กลุ่มนี้ เราอาจเขียนเป็นสัญลักษณ์ง่ายของมอนอเมอร์ได้ดังนี้ A-A หรือ B-B สำหรับ Polyfunctional Monomers และ A-B สำหรับมอนอเมอร์กลุ่มที่ 2 เป็นต้น และ เมื่อมอนอเมอร์ทั้งสองกลุ่มทำปฏิกิริยา Polycondensation กัน เราจะได้พอลิเมอร์ที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีที่สามารถเขียนเป็นสูตรโครงสร้างอย่างง่าย ๆ ดังนี้



โดยที่ในปฏิกิริยา(a) เราเรียกว่าเป็น ปฏิกิริยาแบบ “Bimolecular System” ส่วนปฏิกิริยาของ(b) นั้นเราเรียกว่าเป็นแบบ “Unimolecular System” พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว หรือ Step-growth Polymerisation จะไม่มีโครงสร้างพื้นฐาน ดังแสดงเป็นแผนภาพข้างล่างนี้



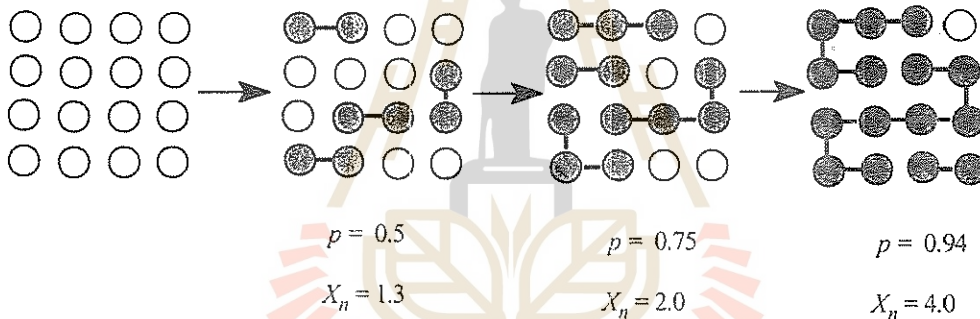
โดยที่ R คือ $\text{---}(\text{CH}_2)_x\text{---}$ หรือ  และ $\text{---} \square \text{---}$ คือ พันธะเคมีที่เชื่อมต่อ(Linkage Group) หมู่ใดหมู่หนึ่ง โดยทั่วไปที่พบมากที่สุดในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ ได้แก่ พันธะดังแสดงข้างล่างนี้



2.2 ค่าความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของหมู่เคมี (Reactivity of Functional Groups)

คณะวิจัยของ Flory ได้ให้ข้อสมมุติฐานว่า ในการวิเคราะห์ และ คำนวณทางจลศาสตร์เคมี(Chemical Kinetics) ของปฏิกิริยาแบบ Step-growth Polymerisation เราจะให้ข้อสมมุติฐานว่า ค่าความว่องไวของการเข้าทำปฏิกิริยาของหมู่เคมีเดียวกัน ที่เข้าเกิดปฏิกิริยา จะมีค่าเท่ากันหมด โดยจะไม่ขึ้นอยู่กับความยาว หรือ ขนาดของโมเลกุล ที่เข้าทำปฏิกิริยา นั่นก็หมายความว่า มอนอเมอร์สามารถเข้าทำปฏิกิริยา กับ มอนอเมอร์ด้วยกันเอง หรือ เข้าทำปฏิกิริยากับพอลิเมอร์ ด้วยอัตราเร็วเท่ากัน ฉะนั้นถ้าเราเขียนแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ ดังแสดงในแผนภาพที่ 2-1 เราจะพบว่า เมื่อปฏิกิริยาเกิดไปแล้ว 50%(% Conversion) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย(Average

Chain Length, X_n) โดยดูจากการคำนวณจากสมการที่ 2.3 จะมีค่าเท่ากับ 1.3 ซึ่งมีค่าน้อยกว่า 2 (ไดเมอร์โมเลกุล) นั่นก็หมายความว่า โมเลกุลส่วนใหญ่ในถังปฏิกิริยา(Reactor) ยังคงเป็นโมเลกุลของมอนอเมอร์เริ่มต้น เป็นส่วนใหญ่ และ เมื่อให้ปฏิกิริยาเกิดไปแล้ว 75% และ 94% เราพบว่าค่า X_n มีค่าเท่ากับ 2.0 และ 4.0 ตามลำดับ นั้นแสดงให้เห็นว่า ในการเตรียมพอลิเมอร์โดยปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวนี้ ในช่วงแรก ๆ ของปฏิกิริยานั้น มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์รอบ ๆ ตัวที่ใกล้เคียงกัน ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพวก ไดเมอร์(Dimers) ไตรเมอร์(Trimers) หรือ จตุเมอร์(Tetramers) เป็นส่วนใหญ่ โดยที่ถ้าเราต้องการจะเตรียมโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวโซ่มาก ๆ (โดยทั่วไป พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในอุตสาหกรรมมีค่า X_n มากกว่า 100) ก็ต่อเมื่อค่าเปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยา หรือ ค่า Extent of Reaction (p) มีค่าเข้าใกล้ 100% ณ จุดที่ค่า Extent of Reaction มีค่าเข้าใกล้ 100 โซ่พอลิเมอร์สั้น ๆ ก็จะเข้ามาทำปฏิกิริยากันเอง เกือบจะพร้อม ๆ กัน ทำให้ได้เป็นโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวอย่างเห็นได้ชัด(ดูรูปกราฟที่ 2-4 ในหัวข้อที่ 2.5)



รูปที่ 2-1 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบ Step-growth Polymerisation

2.3 สมการคาร์โรเธอร์ (Carother's Equation)

ผู้ที่เป็นคนบุกเบิกเริ่มต้นของการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว หรือ Step-growth Polymerisation ก็คือ W.H. Carothers เขาได้คิดสมการที่ง่าย ๆ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความยาวของโซ่เฉลี่ย(X_n) และ ค่า Extent of Reaction(p) ของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โซ่ตรง จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวไว้ ดังนี้

ถ้าให้ N_0 เป็นจำนวนโมเลกุลเริ่มต้นของมอนอเมอร์ A-B และ N คือ จำนวนโมเลกุลทั้งหมด(นับรวมจำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นด้วย) ที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยา หลังจากเวลาที่เกิดปฏิกิริยาไปแล้ว t ใดๆ จำนวนหมู่เคมีที่สามารถเกิดปฏิกิริยาแบบก่อกวนตัวได้(Functional Groups) A หรือ B (นับจำนวน หรือ จำนวนโมล หมู่ใดหมู่หนึ่งเท่านั้น แต่ถ้าเป็นระบบ A-A กับ B-B ก็ให้นับหมู่ใดหมู่หนึ่งเช่นกัน แต่จำนวนหมู่จะจำนวนเป็น 2 เท่าตัว ของจำนวนมอนอเมอร์) ที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา จะเท่ากับ $N_0 - N$ ฉะนั้นค่า Extent of Reaction (p) ที่เวลา t จะคำนวณหาได้จากสมการ

$$p = \frac{(N_0 - N)}{N_0} \text{ or } N = N_0(1 - p) \quad (2.1)$$

หรือ เมื่อเราพิจารณาหน่วยของ N_0 และ N เป็นค่าหน่วยของความเข้มข้น(Concentration, c) เราจะเปลี่ยนรูปสมการที่ 2.1 ได้เป็น

$$p = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \text{ or } c = c_0(1 - p) \quad (2.2)$$

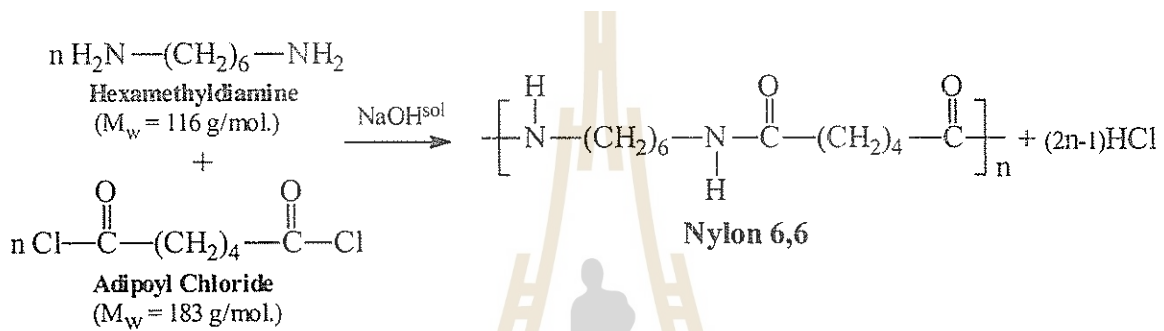
จากบทที่ 1 ที่ผ่านมา เราทราบว่าค่า $X_n = N_0/N$ เมื่อแทนค่าดังกล่าวในสมการ 2.1 เราจะได้ สมการของคาร์โรเธอร์ (Carothers Equation) เป็น

$$X_n = \frac{1}{(1 - p)} \quad (2.3)$$

สมการของคาร์โรเธอร์นี้สามารถประยุกต์ใช้กับปฏิกิริยาของ A-A กับ B-B ได้ด้วยโดยที่เราจะพิจารณาว่า ในปฏิกิริยาเริ่มต้นด้วยโมเลกุลทั้ง 2 โมเลกุลจำนวน $2N_0$ โมเลกุล และ เมื่อ 1 ของโมเลกุล A-A ทำปฏิกิริยากับ 1 โมเลกุลของ B-B ที่ 50% จะได้เป็น 1 โมเลกุล A-AB-B ทั้งหมด ซึ่งก็เทียบได้กับ โมเลกุลของมอนอเมอร์ A-B นั้นเอง และ จากนี้ก็สามารถใช้การคำนวณของคาร์โรเธอร์ได้

ตัวอย่างที่ 2-1 ในการเตรียม Nylon 6,6 จาก Hexamethyldiamine จำนวน 110.0 g ทำปฏิกิริยากับ Adipoyl Chloride จำนวน 180.0 g ในระบบที่เป็น Interfacial Reaction โดยมี NaOH ทำหน้าที่เป็น Catalyst จงคำนวณ

- (1) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยโดยจำนวน ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าตั้งขอสสมมุติให้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ (100% Conversion)
- (2) คำนำน้หนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปเพียง 95%
- (3) ให้พล็อตกราฟระหว่าง ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย กับ ค่า %Conversion ของปฏิกิริยา



วิธีทำ คำนวณหาจำนวนโมลของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่ใช้

$$\text{จำนวนโมลของ Hexamethyldiamine} = \frac{110.0}{116.0} = 0.9483 \text{ mol}$$

และ จำนวนโมลของ Adipoyl Chloride = $\frac{180.0}{183.0} = 0.9836 \text{ mol}$

- (1) จากกลไกการปฏิกิริยาการเตรียม Nylon 6,6 จะเป็นว่า เป็นปฏิกิริยา 1:1 ฉะนั้น Hexamethyldiamine ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่า ก็จะทำหน้าที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา(Limiting Agent) ณ. เวลาที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์(100% Conversion) Hexamethyldiamine จะถูกใช้หมดไป แต่จะเหลือ Adipoyl Chloride อยู่เท่ากับ

$$\begin{aligned}
 &= 0.9836 - 0.9483 \\
 &= 0.0353 \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

และ จากสมการของ Carothers เราสามารถหาค่า Extent of Reaction ได้จาก

$$p = \frac{(N_o - N)}{N_o} \text{ และ } X_n = \frac{1}{(1 - p)}$$

โดยที่ N_0 คือปริมาณเป็นโมลของ Adipoyl Chloride เริ่มต้น

และ N คือ ปริมาณเป็นโมลของ Adipoyl Chloride ที่เหลือเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด

เมื่อแทนค่าลงในสมการข้างต้นเราจะได้

$$p = \frac{0.9836 - 0.0353 \text{ mol}}{0.9836 \text{ mol}} = 0.9641$$

$$X_n = \frac{1}{(1-p)} = \frac{1}{1-0.9641} = 28$$

ตอบ

(2) จากข้อ (1) จะเห็นว่า เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ นั้นมีค่า p สูงสุดเป็น 0.9641 ดังนั้นที่ 95% Conversion นั้น ทั้ง Hexamethyldiamine และ Adipoyl Chloride จะเหลืออยู่ ดังนั้นเราสามารถหาค่า p ได้โดย คำนวณจาก ปริมาณของสารตัวใดตัวหนึ่งก็ได้ เช่น

$$p_{\text{Amine}} = \frac{0.9483 - (1.00 - 0.95) \times 0.9483}{0.9483 \text{ mol}} = 0.95$$

หรือ

$$p_{\text{Acid}} = \frac{0.9836 - (1.00 - 0.95) \times 0.9836}{0.9836} = 0.95$$

ข้อสังเกต ไม่ว่าจะคำนวณจากมอนอเมอร์ตัวไหน ก็จะได้ค่า p เท่ากับ และ ค่า p จะเท่ากับค่า %

Conversion ทารด้วย 100 เสมอ

ฉะนั้นเราสามารถคำนวณค่า ความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 95% ได้เป็น

$$X_n = \frac{1}{(1-0.95)} = 20$$

และ ค่า \bar{M}_n จะหาได้จาก $\bar{M}_n = X_n \times M_0$

เมื่อ M_0 เป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำ (Repeated Unit) ของพอลิเมอร์

จากแผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาค่า M_0 ของ Nylon 6,6 มีค่าเป็น 226 g/mol ฉะนั้นค่า \bar{M}_n ของ Nylon 6,6 ที่เตรียมได้ ที่ 95% Conversion มีค่าเป็น

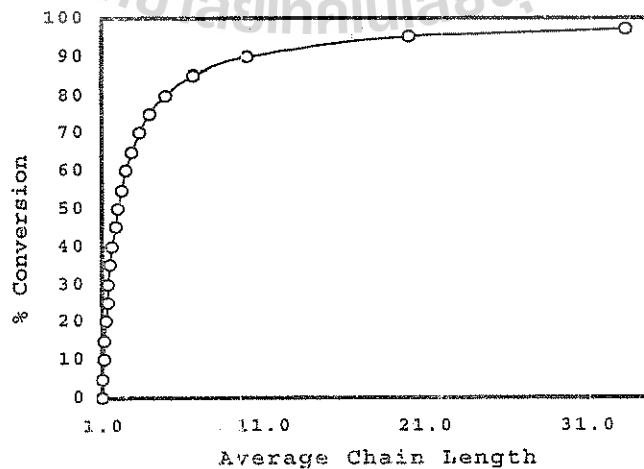
$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= 20 \times 226 \text{ g/mol.} \\ &= 4520 \text{ g/mol.} \quad \text{ตอบ}\end{aligned}$$

(3) จากข้อ (2) เราจะเห็นว่าถ้าใช้ปริมาณสาร Diamine และ Diacid ในปริมาณดังกล่าว ปฏิกิริยาจะสิ้นสุดที่ p เท่ากับ 0.9641 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 96.41 % Conversion (เนื่องจากมีปริมาณ Diacid เหลือ) ดังนั้นเราจะพล็อตกราฟระหว่างค่า %Conversion กับ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยจาก 0 ถึง 96.41% ได้ดังนี้

%Conversion ($p \times 100$)	X_n^*	%Conversion ($p \times 100$)	X_n^*	%Conversion ($p \times 100$)	X_n^*
5	1.1	35	1.5	65	2.9
10	1.1	40	1.7	70	3.3
15	1.2	45	1.8	75	4.0
20	1.3	50	2.0	80	5.0
25	1.3	55	2.2	85	6.7
30	1.4	60	2.5	96	25.0

*คำนวณจากสมการ 2.3

เมื่อเรานำข้อมูลจากตารางไปพล็อตกราฟเราจะได้ลักษณะกราฟดังต่อไปนี้



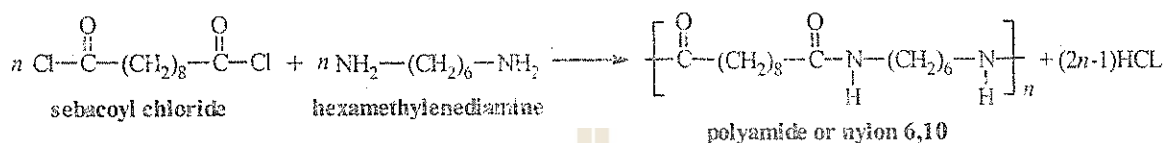
จากสมการของคาร์โรเธอร์เราสามารถใส่สมการทางคณิตศาสตร์คำนวณความสัมพันธ์ระหว่างค่า X_n และ ค่า p ที่เราได้อธิบายในตอนต้นที่ผ่านมา จากสมการของคาร์โรเธอร์เราจะเห็นว่า เมื่อค่า $p = 0.95$ (95% Conversion) เราจะคำนวณค่า X_n ได้เท่ากับ 50 แต่เมื่อ $p = 0.99$ เราจะได้ค่า $X_n = 100$ แต่ในทางปฏิบัติแล้วเราจะพบว่า สำหรับไนลอน 6,6 (Nylon 6,6) ที่มีหมู่ซ้ำ (Repeated Unit) เป็น $[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]_n$ เราคำนวณหาค่า \overline{M}_n ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เมื่อเกิดปฏิกิริยาไปแล้ว 95% ได้เท่ากับ $50 \times 226 = 11,300 \text{ g.mol}^{-1}$ ซึ่งไม่สามารถนำไปใช้สำหรับทำเป็นเส้นใยที่มีดี "Tenacity" สูง (High Tenacity Fiber) ได้ เส้นใยชนิดดังกล่าว ต้องการไนลอนที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงประมาณ 22,200 ถึง $24,500 \text{ g.mol}^{-1}$ ($X_n = 106$ ถึง 116) ซึ่งในทางทฤษฎีจะสามารถเตรียมได้เมื่อค่า p ของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerisation) มีค่ามากกว่า 0.99 (มากกว่า 99% Conversion) ซึ่งในทางปฏิบัติทำได้ยากมาก โดยเฉพาะเมื่อความบริสุทธิ์ (Purity) ของมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมมีค่าน้อยกว่า 100% ซึ่งเราจะมาดูเหตุผลในหัวข้อต่อไป

2.4 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Control of Molecular Mass)

เป็นที่ทราบกันดีจากบทที่ 1 แล้วว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์มีความสำคัญมากเป็นอันดับหนึ่ง สำหรับคุณสมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ และ จากหัวข้อที่ผ่านมาเราทราบว่า การที่จะควบคุมขนาดของพอลิเมอร์ เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ นั้นทำได้ไม่ง่ายมากนัก วิธีหนึ่งที่เราสามารถทำได้ตามทฤษฎีก็คือ การควบคุมค่า p หรือ % Conversion ซึ่งการที่จะได้ปฏิกิริยาที่มีค่า p สูงๆ เข้าใกล้ 1.0 นั้นสารเริ่มต้นโดยเฉพาะมอนอเมอร์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ต้องมีค่าความบริสุทธิ์ (Purity) ที่สูงมากๆ หรือ ใช้การควบคุมปริมาณสัมพันธ์ของส่วนผสมที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ต้องมีถูกต้องแม่นยำ ในการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบก้อนตัว หรือ Step-growth Polymerisation ที่สำคัญมีชนิดของปฏิกิริยาอยู่ 4 ชนิดใหญ่ๆ คือ (1) Schotten-Baumann Reaction (2) Salt Dehydration (3) Ester Interchange และ (4) Step Polyaddition โดยที่แต่ละชนิดของปฏิกิริยาสามารถผลิตพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า $25,000 \text{ g.mol}^{-1}$ รายละเอียดของแต่ละปฏิกิริยามีดังต่อไปนี้

Schotten-Baumann Reaction: เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการใช้ ไดแอซิดคลอไรด์ (Diacid Chloride) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ (Esterification) หรือ เอมิเดชัน (Amidation) โดยมี สารประกอบไดออล (Diol) หรือ ไดเอมีน (Diamine) ตามลำดับ เป็นตัวร่วมในการเข้าทำปฏิกิริยา ตัวอย่างของปฏิกิริยาดังกล่าวได้แก่ ปฏิกิริยา "Nylon Rope

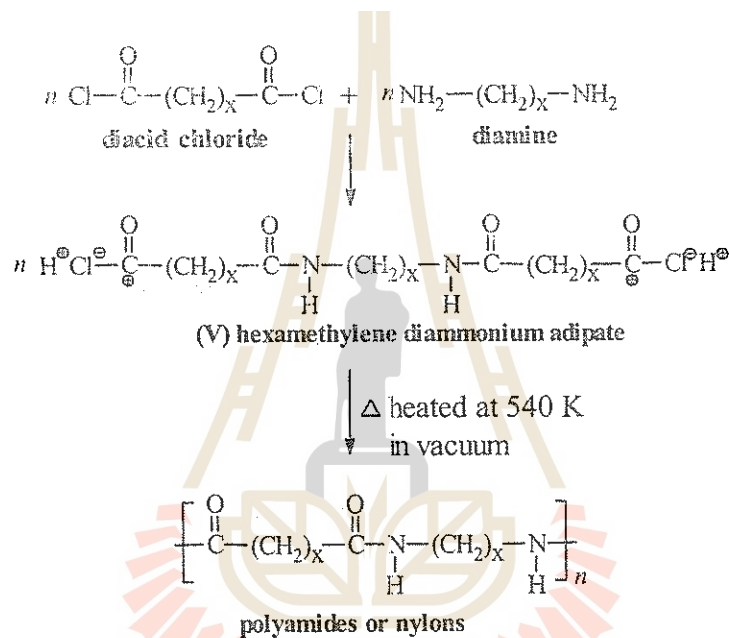
Trick" ซึ่งเป็นการเตรียม ไนลอนแบบง่าย ที่ใช้สารเซบาโคอิลคลอไรด์ (Sebacoyl Chloride) ซึ่งเป็นสารประกอบไดอะซิดคลอไรด์ กับ สารเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน (Hexamethylenediamine) ซึ่งเป็นสารในตระกูล ไดเอมีน มาทำปฏิกิริยากัน ณ หน้าผิวสัมผัสของสารละลาย (Interfacial) และ เกิดเป็น พอลิเอไมด์ (Polyamide) หรือ ที่เรารู้จักกันดีในชื่อ ไนลอน 6,10



โดยเริ่มต้น เราจะนำสารละลายของ ไดอะซิดคลอไรด์ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (Carbon Tetrachloride, CCl₄) ใส่ในภาชนะบีกเกอร์ (Beaker) จากนั้นจึงเติมสารละลายของไดเอมีนที่ละลายในน้ำที่มีสภาพเป็นด่าง (ปกติเป็นสารละลายของ NaOH) สารละลายต่างของไดเอมีนก็จะลอยอยู่ชั้นบน ของสารละลายไดอะซิดคลอไรด์ และ ไนลอน 6,10 ก็เกิดขึ้นในระหว่างชั้นของสารละลายทั้งสองชั้นที่ ซึ่งเราสามารถดึงเอาพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นออกมาจากสารละลายได้อย่างต่อเนื่องเรื่อย ๆ จนกว่าตัวไดเอมีน และ ไดอะซิดที่ละลายอยู่จะถูกใช้หมดไป ปฏิกิริยาการเตรียมไนลอนดังกล่าวเหมาะที่จะใช้สาธิต การเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริการกลั่นตัว มากกว่าที่จะมาใช้เตรียมไนลอนในเชิงอุตสาหกรรม สาเหตุก็เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีค่าต่ำ และ ในปฏิกิริยาต้องการสารเริ่มต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก เพื่อจะให้ได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ นอกจากนี้เนื่องปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นแบบ Direct Esterification มักจะมีความสามารถการเกิดปฏิกิริยาไม่มากกว่า 98%

Salt Dehydration: เนื่องจากปัญหาการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบ Direct Esterification ข้างต้น ดังนั้นการที่จะเตรียมไนลอน ให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ จากไดอะซิดคลอไรด์ และ ไดเอมีนนั้น ในขั้นแรกเราจะเตรียมเกลือของไนลอน (Nylon Salt) ของเฮกซะเมทิลีน ไดแอมโมเนียม อะดิเปท (Hexamethylene Diammonium Adipate, V) ขึ้นมาจากการทำปฏิกิริยาของสารทั้งสองตัวโดยใช้ 0.5 โมล ของไดเอมีนในสารละลาย 95% เอทานอล (Ethanol) ในน้ำกลั่น แล้วจึงค่อย ๆ เติม 0.5 โมล ของไดอะซิดที่ละลายอยู่ใน 95% เอทานอล จากนั้นก็ทำการคนสารผสมดังกล่าวเป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ ในระหว่างนี้เกลือสีขาวของไนลอนจะตกตะกอนออกมา ซึ่งสามารถแยกออกมาจากสารละลายได้ โดยการกรอง และ ทำการทำให้บริสุทธิ์มากขึ้นโดยการตกผลึกใหม่ (Recrystallisation) ในเอทานอล เกลือของไนลอนดังกล่าว จะมีจุดหลอมเหลวที่

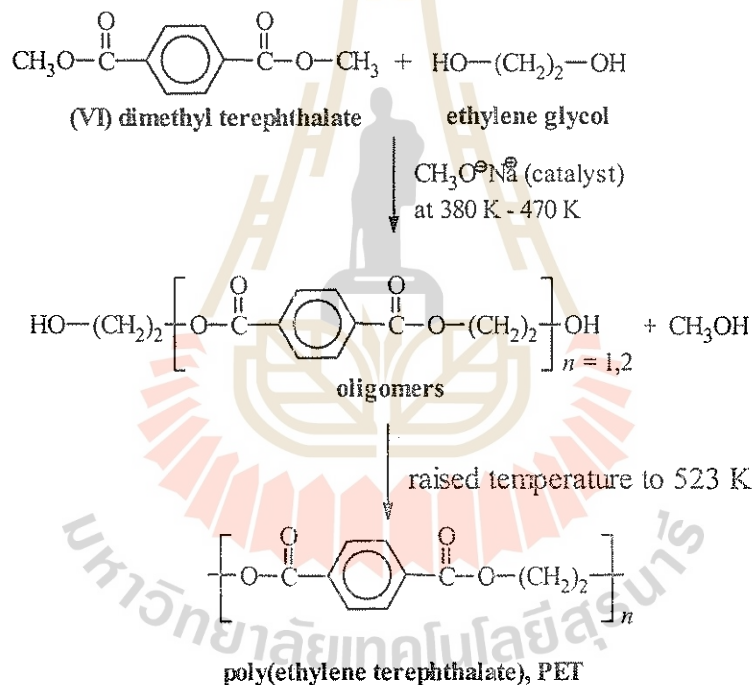
183°C (456 K) จากนั้นนำเกลือของไนลอนที่เตรียมได้นี้ ไปเปลี่ยนเป็น พอลิเอไมด์ (Polyamide) หรือ ไนลอน โดยการให้ความร้อนภายใต้ระบบสุญญากาศที่ปิด ที่อุณหภูมิประมาณ 267°C (540 K) ในขั้นตอนนี้ จะมีการเติมไดเอซิดลงไปอีกประมาณ 5.5% ของเกลือที่มีอยู่ และ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น จะถูกควบคุมโดยการเติม โมโนแอซิด (Monofunctional Acid) หรือ โมโนไฮดรอกซ์ (Monofunctional Hydroxy) ลงไป เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวยุคความยาวโซ่ปฏิกิริยา (Chain Terminator) ในการเตรียมไนลอนโดยวิธีนี้ เราจะได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงมาก และสามารถควบคุมความยาวของโซ่ โดยการใช้การใส่ปริมาณของ Chain Terminators ที่เติมลงไป



รูปที่ 2-2 แผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาเตรียมไนลอนระหว่าง Diacid Chloride และ Diamine โดยผ่านกระบวนการ Salt Dehydration

Ester interchange: เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ได้ดี สำหรับการเตรียมพอลิเอสเตอร์ (Polyester) เพราะว่าเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้รวดเร็ว และ สะดวกต่อกระบวนการที่ทำให้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีความบริสุทธิ์สูง ในปฏิกิริยา Ester Interchange นี้ จะเริ่มต้นจากสารประกอบไดออล (Diol Compounds) เช่น เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) และ สารประกอบไดเอสเตอร์ (Diester Compounds) เช่น ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl Terephthalate, VI) มาทำปฏิกิริยาแบบ Trans-esterification โดยมี โซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium Methoxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ในการเตรียมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(Ethylene Terephthalate), PET) จากปฏิกิริยาแบบ Ester

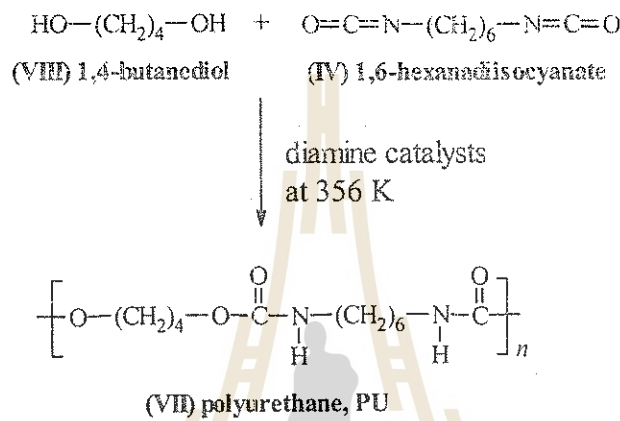
Interchange ของ เอทิลลีนไกลคอล กับ ไดเมทิลเทเรฟทาเลท นั้นจะเกี่ยวข้องกับ 2 ขั้นตอนที่สำคัญ (รูปที่ 2-3 ประกอบ) คือ ขั้นตอนแรก จะเป็นการเตรียมไดเมอร์(Dimers) หรือ ไตรเมอร์(Trimers) ของสารประกอบไดไฮดรอกซี (Dihydroxy Compounds) ที่อุณหภูมิระหว่าง 380 K ถึง 470 K ในขั้นตอนนี้ สารประกอบเมทานอลที่เกิดขึ้น จะถูกแยกออกมาโดยการกลั่นระเหยภายใต้ความดัน (Vacuum Distilled) ในขั้นที่ 2 ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ เพื่อให้ได้โพลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้น โดยการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 530 K และ สารโอลิโกเมอร์(Oligomers) ที่มีอยู่ก็ จะเข้าทำปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวด้วยตัวเอง และ ได้สารโพลิเมอร์ที่มีความยาวโซ่สูงขึ้น ในการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์จากปฏิกิริยา Ester Interchange ก็ทำได้ โดยการเติม Chain Terminator ลงไปในขั้นตอนที่ 2 ของปฏิกิริยา



รูปที่ 2-3 แผนภาพปฏิกิริยาการเตรียม Poly(Ethylene Terephthalate), PET, จากปฏิกิริยา Ester Interchange

Step polyaddition(Urethane formation): พอลิยูเรเทน(Polyurethanes, PU, VII) ที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง ๆ สามารถเตรียมได้จากวิธีการที่เรียกว่า “Wurtz Alcohol Test” วิธีดังกล่าว ประกอบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง (Basic Catalysts) เช่น สารพวกไดเอมีน(Diamine Compounds) ไดออล เช่น 1,4-บิวเทนไดออล(1,4-Butanediol, VIII) และ สารประกอบไดไอโซไซยานาต(Diisocyanate Compounds) เช่น 1,6-เฮกเซนไดไอโซไซยานาต(1,6-Hexanediisocyanate, IX) เมื่อสารทั้งหมดเกิดปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิประมาณ 353 K จะได้พอลิยูเรเทน(PU) ที่มี

การจัดเรียงตัวของโครงสร้างเป็นผลึกสูง(Highly Crystalline Polyurethane) ปฏิกิริยาการเตรียม PU นี้ ได้นำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตผลิตภัณฑ์ PU โดยใช้ขบวนการฉีดเข้าแบบ ชนิดเกิดปฏิกิริยาภายใน(Reaction Injection Molding, RIM) ซึ่งเป็นการเตรียม PU แบบขั้นตอนเดียว(Single Shot Synthesis) จากกลไกปฏิกิริยาจะเห็นว่า การเกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว หรือ Polyaddition ในกรณีของ Polyurethane นี้ จะไม่มีการสูญเสียสารโมเลกุลเล็ก ๆ ออกมา เหมือนกับปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวที่เห็นโดยทั่วไป



2.5 การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยการใช้ปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric Control of Average Molecular Weight)

ในการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย เป็นโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆนั้น ไม่ได้ง่ายอย่างที่เห็นในปฏิกิริยาการเตรียมสารประกอบโดยทั่วไป ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำๆ สาเหตุที่ทำให้การเตรียมพอลิเมอร์เป็นไปได้ไม่ง่ายนักเนื่องจาก

- (1) ความไม่แน่นอนของการกำหนดให้ ปริมาณของหมู่เคมี(Functional Groups) ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากันของสารเริ่มต้น ให้มีสัดส่วนที่เท่ากันพอดี โดยเฉพาะเมื่อต้องใช้นมอนอเมอร์เริ่มต้นมากกว่า 2 มอนอเมอร์ขึ้นไป ทำได้ยาก
- (2) จำนวนครั้ง(Frequency) ของหมู่ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากัน มาเจอกัน และ เกิดปฏิกิริยาด้วยกัน มีจำนวนลดลง เมื่อความเข้มข้นของมอนอเมอร์ลดลง

- (3) ต่อเนื่องจากข้อ (2) เมื่อจำนวนมอนอเมอร์ลดลง แต่ละสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยากัน(อาจจะเป็นโซ่พอลิเมอร์สั้น ๆ (Short Chain Polymers) หรือพวกอลิโกเมอร์(Oligomer)) มีจำนวนมากขึ้น ทำให้มอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ ชอบที่จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง(Side Reaction) กับ ผลิตภัณฑ์พวกนี้ ได้ เป็นผลิตภัณฑ์อื่น ที่ไม่ใช่พอลิเมอร์ที่เราต้องการ

ในบางครั้งเพื่อเป็นการป้องกันไม่ให้โซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น มีขนาดน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมากนัก จะต้องมีการหยุดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์นั้น โดยการทำให้เกิดการเย็นลงอย่างรวดเร็ว(Quenching) หรือ ทำการเติมสารหยุดปฏิกิริยาจำพวก Monofunctional ในปริมาณที่ได้คำนวณไว้อย่างพอดีแล้ว ลงไป เราก็จะได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีขนาดน้ำหนักโมเลกุล ตามที่เราต้องการ ซึ่งในการคำนวณหาปริมาณของ Monofunctional ที่จะต้องเติมลงไปนั้น เราจะได้ศึกษาในตอนท้ายของหัวข้อนี้

ในการคำนวณปริมาณสัมพันธ์(Stoichiometric Ratio(r)) ของมอนอเมอร์ที่จะต้องใช้ ในการเตรียมพอลิเมอร์ เพื่อให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่ต้องการนั้น เราสามารถหาสมการความสัมพันธ์ได้ โดยเริ่มต้นที่สมการของคาร์โรเธอร์(Carothers Equation) ดังนี้

พิจารณา ปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวที่เป็นระบบ Bimolecular



เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โอกาส(Probability = Extent of Reaction(p)) ที่หมู่ A หรือ หมู่ B (หมู่ใดหมู่หนึ่ง) ที่เกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว (Reacted Groups) ไป จะคำนวณหาได้จาก

$$p = \frac{\text{moles reacted of A group}}{\text{total moles of A group}} = \frac{N_A}{N_{A0}} \quad (2.4)$$

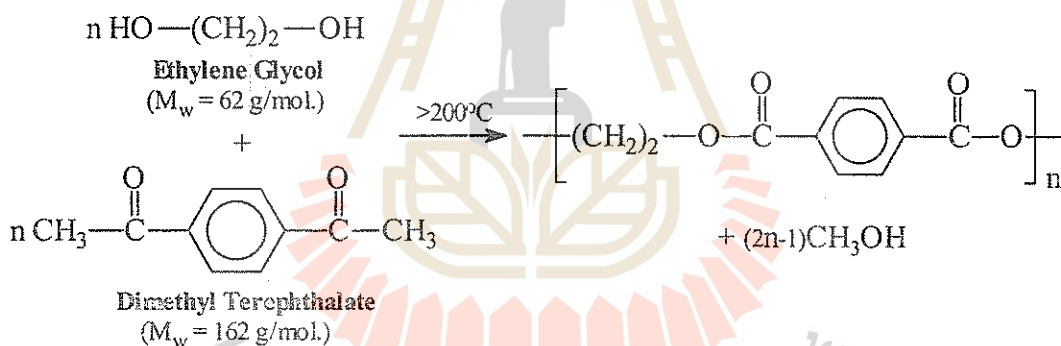
เมื่อแทนความสัมพันธ์ดังกล่าวลงในสมการของ Carothers(2.3) เราจะได้สมการสุดท้ายใหม่ ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์(r) และ ค่า Extent of Reaction(หรือ % Conversion) กับ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย ดังสมการ 2.4

$$X_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} \quad (2.4a)$$

โดยที่ $r = \frac{N_{AA}}{N_{BB}} = \frac{\text{number of molecules(or moles) A - A}}{\text{number of molecules(or moles) B - B}}$

หมายเหตุ A-A จะต้องเป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา(Limiting Agent)

ตัวอย่างที่ 2-2 จงคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน(\bar{M}_n)ของ PET ซึ่งเตรียมจาก 1.05 โมล ของ Dimethyl Terephthalate และ 1.00 โมลของ Ethylene Glycol เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นไป 99.9%



วิธีคำนวณ จากสมการ 2.4a ได้ว่า $X_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)}$

ฉะนั้น $r = \frac{N_{AA}}{N_{BB}} = \frac{1.00}{1.05} = 0.952$ และ $p = 0.999$

แทนค่า r และ p ใน 2.4a จะได้ $X_n = \frac{(1+0.952)}{(1+0.952-2 \times 0.999 \times 0.952)} \approx 39$

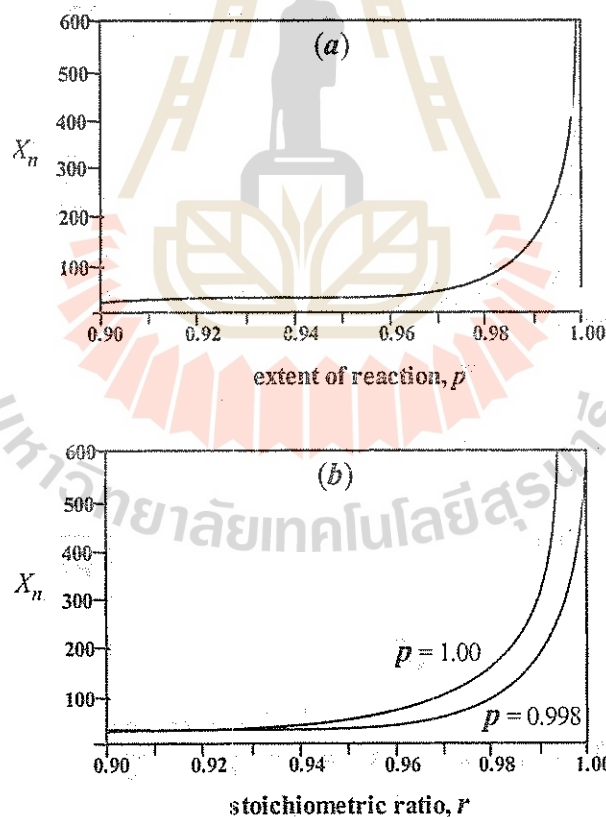
ฉะนั้น $\bar{M}_n = X_n \times M_o = 39 \times 192 = 7,488 \text{ g.mol}^{-1}$ ตอบ

ข้อสังเกต ลองใช้วิธีการคำนวณดังกล่าว กลับไปใช้ในตัวอย่างที่ 2-1 ที่ผ่านมา

จากตัวอย่างที่ 2.2 ถ้าเราเปลี่ยนค่า r เป็น 1.0 นั้นหมายความว่า เราใช้ปริมาณของมอนอเมอร์ทั้งสองตัวในปริมาณที่เท่ากันแล้ว เราจะได้ค่า X_n เท่ากับ 1000 และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\overline{M}_n) ของ PET ที่เตรียมได้ก็จะมีค่าเท่ากับ $192,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ซึ่งจะเห็นว่า ค่าที่คำนวณได้จะต่างจากเมื่อเราใช้อัตราส่วน $r=0.952$ อย่างเห็นได้ชัด

รูปที่ 2-4 จะเป็นรูปกราฟแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า X_n , r และ p ของการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว หรือ ที่เราเรียกกันติดปากว่า Step-growth Polymerisation โดยที่ (a) แสดงกราฟของ p ที่คำนวณได้จากสมการ 2.2 ส่วน (b) เป็นกราฟที่แสดงให้เห็นค่าของ X_n ที่คำนวณได้จากสมการ 2.4a เมื่อกำหนดให้ค่า p เป็น 1.00 และ 0.998 ตามลำดับ

ในทางปฏิบัติแล้วเป็นการยากที่จะได้ปฏิกิริยาที่มีค่า $p = 1.0$ หรือ การที่จะดวงวัตสารมอนอเมอร์เริ่มต้น เพื่อให้ได้ค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ r ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัวให้มีค่าเท่ากับ 1.0 พอดี



รูปที่ 2-4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Degree of Polymerisation, X_n , กับ (a) ค่า Extent of Reaction, p , ที่คำนวณได้จากสมการ 2.2 และ (b) ค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ r ณ จุดที่ค่า $p = 1.00$ และ $p = 0.998$ ตามลำดับ

จากสมการ 2.4a ถ้าเราเติมสารประกอบที่เป็น Monofunctional (N_B) เพื่อทำหน้าที่ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลงไปในปฏิกิริยา ดังนั้นค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ (r) ในสมการ 2.4a ก็จะมีค่าเท่ากับ

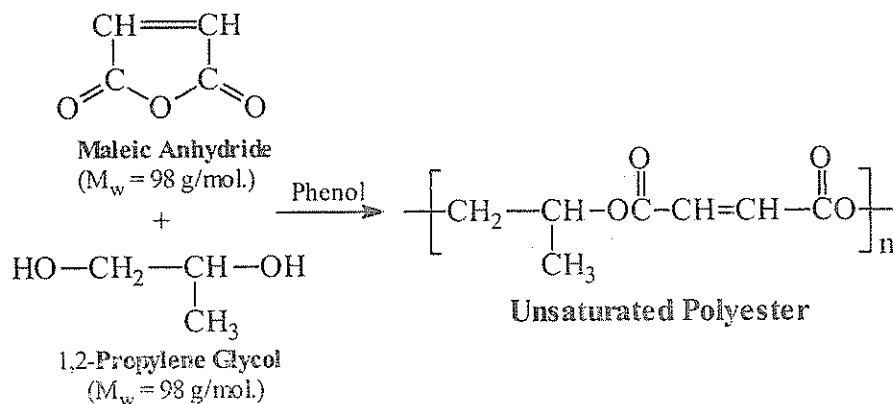
$$r = \frac{N_{AA}}{(N_{BB} + 2N_B)} \quad (2.5a)$$

ถ้าใช้ Monofunctional B เติมลงไป แต่ในทางตรงกันข้ามกันถ้าเราใช้ Monofunctional A (N_A) เติมลงไป เราก็จะคำนวณค่า r ได้เป็น

$$r = \frac{(N_{AA} + 2N_A)}{N_{BB}} \quad (2.5b)$$

สาเหตุที่เป็น $2N_A$ หรือ $2N_B$ เนื่องจาก Monofunctional ที่เติมลงไป จะไปหยุดปฏิกิริยา(Termination) โดยการเข้าทำปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวกับหมู่เคมีที่ปลายโซ่ทั้ง 2 ข้างของพอลิเมอร์

ตัวอย่างที่ 2-3 ในการเตรียม Unsaturated Polyester โดยเตรียมจาก 0.995 mole ของ Maleic Anhydride กับ 0.990 mole ของ 1,2-Propylene Glycol ให้มีความยาวโซ่เฉลี่ย (X_n) เท่ากับ 20.0 โดยการเติม Phenol (Chain Terminator) ลงไปในถึงปฏิกิริยาจำนวน 0.001 mole จงคำนวณว่า เราจะต้องให้ปฏิกิริยาเกิดไปกี่ % จึงจะได้พอลิเมอร์ที่มีความยาวโซ่ตามต้องการ



วิธีทำ ก่อนอื่นเรากำหนดค่า r จากสมการที่ 2.5b (โดยกำหนดให้ A-A เป็นหมู่ Alcohol ส่วน B-B เป็นหมู่ Acid และ Diol ทำหน้าที่เป็น Limiting Agent ในปฏิกิริยา) ดังนี้

$$r = \frac{(N_{AA} + 2N_A)}{N_{BB}}$$

$$r = \frac{0.990 + (2 \times 0.001) \text{ mol.}}{0.995 \text{ mol.}}$$

$$= 0.997$$

เมื่อแทนค่า r และค่า X_n ลงในสมการ 2.4a เราก็จะได้

$$X_n = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)}$$

$$20 = \frac{(1+0.997)}{(1+0.997-2 \times 0.997 \times p)}$$

$$p = 0.951$$

ฉะนั้นต้องให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 95.1% จึงจะได้ Unsaturated Polyester ที่มีความยาวโซ่เฉลี่ยเป็น 20 ตอบ

2.6 จลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยา (Kinetics of Reaction)

จากการกำหนดข้อสมมุติที่ว่า ค่าความสามารถของการเกิดปฏิกิริยา(Reactivity) ของหมู่ที่เกิดปฏิกิริยา(Functional Group) จะไม่ขึ้นอยู่กับขนาด หรือ ความยาวของโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนั้น หมายความว่า ทั้งมอนอเมอร์ โอลิโกเมอร์ และ โซ่สั้น และ โซ่ยาวของพอลิเมอร์ จะมีความสามารถในการเข้าเกิดปฏิกิริยาเท่า ๆ กัน ถ้าเราพิจารณาปฏิกิริยา Polyesterification ของไดแอซิด และ ไดออล ซึ่งเป็นกลไกที่มีการให้โปรตอน(Protonation) จากกรดแอซิด และ เข้าทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ ไดเอสเตอร์ และ น้ำ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องผลิตภัณฑ์สุดท้าย ก็จะได้พอลิเอสเตอร์ และ น้ำ โดยโมเลกุลของน้ำจะถูกกำจัดออกจากถังปฏิกิริยา(Reactor) ตลอดเวลา โดยที่ปริมาณของน้ำที่ได้ออก

มาจากปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์กับค่า Extent of reaction(p) ดังนั้นเราจึงอาจจะใช้ปริมาณของน้ำที่ถูกกำจัดออก จากตั้งปฏิกิริยา เป็นตัวบ่งชี้ถึง จลศาสตร์ของปฏิกิริยา(Kinetics of Reaction) ของ Polyesterification ได้ วิธีการอีก วิธีหนึ่ง ที่นิยมใช้ในการศึกษาจลศาสตร์ของการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวก็ คือการวัดปริมาณการ หายไปของแอซิด โดยการใช้วิธีการ สะเทิน(Titration Methods) กับ สารละลายเบส(ปกติจะใช้สารละลายของ NaOH หรือ KOH)

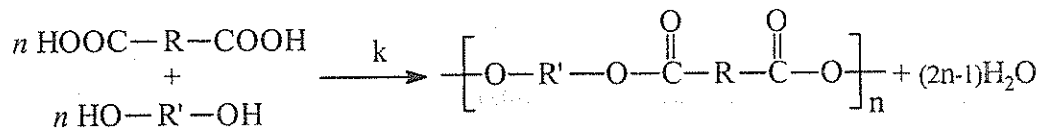
สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัวนั้น จะมีลักษณะกลไกการเกิดปฏิกิริยาอยู่ 2 แบบ ตามลักษณะกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยา(Catalyst) นั้นก็คือ

(1) Self-catalyzed Reaction

กับ (2) Acid-catalysed Reaction

โดยที่ทั้ง 2 กลไกปฏิกิริยา จะมีสมการทางจลศาสตร์(Kinetic Equation) ที่แตกต่างกัน โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

(1) *Self-catalysed Reaction*: จะพบในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเอสเตอร์จาก ไดแอซิด กับ ไดออล โดยจะ *ไม่* มี การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารประกอบประเภทกรดอินทรีย์ ลงไปในตั้งปฏิกิริยา แต่ปฏิกิริยาสามารถเกิดดำเนิน ไปอย่างมีประสิทธิภาพได้ เนื่องจากมอนอเมอร์ที่เป็นสารประกอบของกรดอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารเริ่มต้น จะทำหน้าที่ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ฉะนั้นสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา(Rate of Reaction) ณ เวลาใดๆ ก็จะได้จากอัตราการ หายไปของหมู่กรดอินทรีย์(-COOH) และสามารถเขียนสมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (2.6)$$

เมื่อ k คือ ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา จากสมการจะเห็นว่า สมการจลศาสตร์เป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 2 เมื่อเทียบกับ $[\text{COOH}]$ ก็เนื่องมาจาก การที่กรดอินทรีย์ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย จากหัวข้อที่ผ่านมาเราทราบว่า ถ้าเราต้องการพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และ ความคมปฏิกิริยาได้ง่าย เราจะต้องทำให้ค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric Ratio) ของมอนอเมอร์มีค่าเท่ากัน ($r = 1.0$) ฉะนั้น ถ้ากำหนดให้ความเข้มข้นของไดแอซิด และ ไดออลมีค่าเท่ากัน และ มีค่าเท่ากับ c ฉะนั้นสมการ 2.6 เราจะเขียนได้ใหม่เป็น

$$\frac{-dc}{dt} = kc^3 \quad (2.7)$$

เมื่อเราทำการอินทิเกรตสมการ 2.7 ภายใต้เงื่อนไขว่า $c = c_0$ เมื่อเวลา $t = 0$ จะได้

$$-\int_{c_0}^c \frac{1}{c^3} dc = \int_{t=0}^{t=t} k dt \quad (2.8a)$$

และได้ผลลัพธ์เป็น

$$2kt = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2} \quad (2.8b)$$

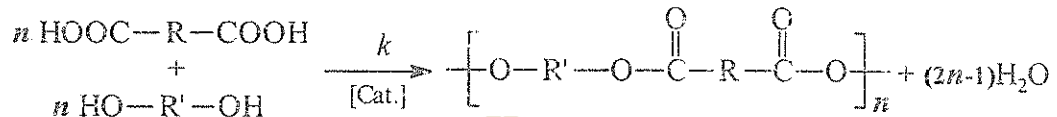
โดยที่โมเลกุลของน้ำ ที่เกิดจากปฏิกิริยาจะถูกกำจัดออกจากถังปฏิกิริยาตลอดเวลา ดังนั้นเราจึงไม่ต้องนำมาคิดคำนวณ จากสมการของคาโรเธอร์ (สมการ 2.2) เราได้ว่า $c = c_0(1-p)$ เมื่อแทนค่าลงไปในสมการ 2.8b เราจะได้สมการของอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว โดยมีกรดอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารมอนอเมอร์เริ่มต้น ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น

$$2c_0^2 kt = \frac{1}{(1-p)^2} - 1 \quad (2.9)$$

หรือ ถ้าเขียนในรูปความสัมพันธ์ของ X_n จากสมการ 2.3 จะได้

$$(X_n)^2 = 2c_0^2 kt + 1 \quad (2.10)$$

(2) *Acid-catalysed Reaction*: ข้อเสียสำหรับการเกิดปฏิกิริยาแบบ Self-catalysed ก็คือ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างจะช้า และ ถ้าจะเตรียมพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง(ค่า X_n สูง) จะต้องใช้เวลานาน ดังนั้นจึงนิยมเติมตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทสารประกอบของกรดอินทรีย์(Acid Catalysts) ลงไปในปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น เพราะฉะนั้นสมการจลศาสตร์ของปฏิกิริยาในลักษณะนี้ ก็จะเขียนใหม่ได้เป็นดังนี้



$$\frac{-d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{catalyst}][\text{COOH}][\text{OH}] \quad (2.11)$$

เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่ง(Catalyst) ไม่มีการเปลี่ยนแปลง กับ เวลาของการเกิดปฏิกิริยา ฉะนั้นค่า $k[\text{catalyst}] = k'$ จะได้

$$\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k'[\text{COOH}][\text{OH}] \quad (2.12)$$

และ เช่นเดียวกับปฏิกิริยาแบบ Self-catalysed ถ้าเราให้ความเข้มข้นของ โดแอซิด และ ไดออลมีค่าเท่ากัน และ มีค่าเท่ากับ c แล้ว เราจะได้สมการของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแบบกลับตัว โดยมีแอซิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

$$-\frac{dc}{dt} = k'c^2 \quad (2.13)$$

เมื่อเราทำการอินทิเกรตสมการ 2.13 โดยให้ $c = c_0$ เมื่อเวลา $t = 0$ แล้ว เราจะได้

$$-\int_{c_0}^c \frac{1}{c^2} dc = \int_{t=0}^t k' dt$$

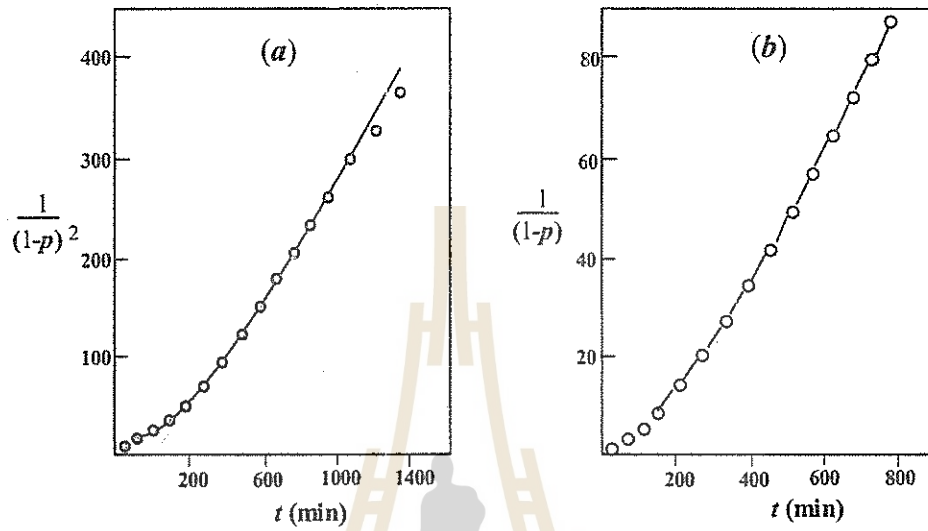
$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k't \quad (2.14)$$

และ เมื่อแทนค่า p ในสมการของคาร์เธอร์ (สมการ 2.2 และ 2.3) จะได้

$$c_0 kt = \frac{1}{(1-p)} - 1 \quad (2.15)$$

หรือ $X_n = c_0 k't + 1 \quad (2.16)$

จากสมการอัตราเร็วของทั้งสองกลไกปฏิกิริยา ถ้าเราทำการทดลองเพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเราจะพบว่า เมื่อเราพล็อตกราฟระหว่างค่าเวลาของการเกิดปฏิกิริยา (t) กับ ค่า $1/(1-p)^2$ สำหรับ Self-catalysed Reaction หรือ กราฟระหว่าง t กับ $1/(1-p)$ สำหรับกรณีที่เป็น Acid-catalysed Reaction แล้ว เราจะได้กราฟเส้นตรงดังแสดงในรูปกราฟรูปที่ 2-5

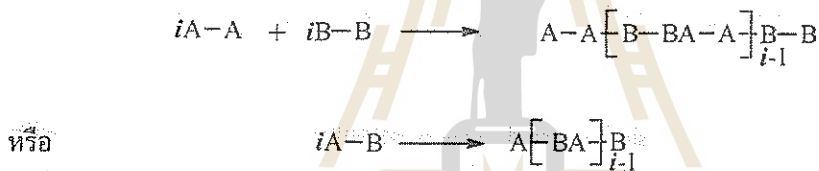


รูปที่ 2-5 (a) Self-catalysed Polyesterification ระหว่าง อะดิปิกแอซิด(Adipic Acid) กับ เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ที่ 439 K (b) Polyesterification ระหว่าง อะดิปิกแอซิด(Adipic Acid) กับ เอทิลีนไกลคอล(Ethylene Glycol) ที่ 382 K โดยมี 0.4 โมลของ พาราโทลูอินซัลโฟนิกแอซิด(*p*-Toluene Sulphonic Acid) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.7 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลในระบบโซ่ตรง (Molar Mass Distribution in Linear System)

ในการเตรียมโซ่ยาวของพอลิเมอร์ โดยการเข้าต่อเชื่อมกันของมอนอเมอร์ด้วยพันธะโควาเลนต์ ซึ่งเป็นกระบวนการแบบสุ่ม(Random Process) ทำให้ได้โซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น มีขนาดความยาวที่ไม่เท่ากัน ฉะนั้นการหาน้ำหนักโมเลกุล หรือ ความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จึงต้องรายงานเป็นค่า การกระจายของความยาวโซ่(Chain Length Distribution) หรือ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย(Average Chain Lengths) ซึ่งการคำนวณดังกล่าว ต้องอาศัยหลักทางสถิติมาช่วยอธิบาย

เมื่อพิจารณาความน่าจะเป็น หรือ โอกาส(Probability) ที่จะพบโซ่พอลิเมอร์ ที่ประกอบด้วย i หน่วยโครงสร้าง (หน่วยมอนอเมอร์) ในสารละลายของปฏิกิริยา ณ เวลา t ของ 2 ปฏิกิริยาหลักต่อไปนี้



ถ้าเราพิจารณาอย่างง่าย ๆ ว่า มอนอเมอร์ A-B คือ สารประกอบไฮดรอกซีแอซิด(ω -Hydroxy Acid) เพราะฉะนั้นค่าโอกาส ที่หมู่ไฮดรอกซี(-OH) ในมอนอเมอร์ตัวที่ 1 ที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่แอซิด(-COOH) ของมอนอเมอร์ตัวที่ 2 จะมีค่าเท่ากับ p (Extent of Reaction, ดูแผนภาพประกอบในรูปที่ 2-1) โดยที่เรายังยึดหลักของ Flory ที่ว่า “ค่าความสามารถของการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยากัน จะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล (Equal Reactivity)” ในทำนองเดียวกันกับมอนอเมอร์ตัวที่ 2 ค่าโอกาสที่หมู่ไฮดรอกซี จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวที่ 3 ก็เท่ากับ p เช่นเดียวกัน ฉะนั้นโอกาสที่มอนอเมอร์ i โมเลกุล จะเข้าทำปฏิกิริยากัน $i-1$ ครั้ง(เหลือหมู่สุดท้าย(End Group) ของโซ่อยู่ 1 หมู่) ได้เป็นโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวของโซ่เท่ากับ $i-1$ หน่วยมอนอเมอร์นั้น ให้มีค่าเท่ากับ P_i โดยจะสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$P_i = (1-p)p^{i-1} \quad (2.17)$$

โดยที่เทอมของ $(1-p)$ ในสมการ 2.17 เป็นผลอันเนื่องมาจากหมู่ $-OH$ ในหน่วยที่ i ของโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ไม่ได้เกิดปฏิกิริยา เราจะเรียกความสัมพันธ์ดังกล่าวว่า *Flory-Schulz Distribution* และ ความสัมพันธ์ดังกล่าว จะเท่ากับอัตราส่วนโดยจำนวน (Number Fraction, n_i) ของโซ่พอลิเมอร์ ที่มีความยาวโซ่ i (N_i) กับ จำนวนโซ่ทั้งหมดที่มีอยู่ในระบบ (N) โดยที่ค่า n_i จะมีค่าเท่ากับ

$$n_i = \frac{N_i}{N} = (1-p)p^{i-1} \quad (2.18)$$

เมื่อ N_i คือ จำนวนโซ่พอลิเมอร์ ที่มีความยาวของโซ่ i หน่วย และ N คือ จำนวนโซ่ของพอลิเมอร์ทั้งหมด ($N_1+N_2+N_3+\dots$) ที่เกิดขึ้น ดังนั้นเราจะได้ว่า

$$N_i = N(1-p)p^{i-1} \quad (2.19)$$

เมื่อแทนค่า N จากสมการของคาร์เธอร์จากหัวข้อที่ผ่านมา ($N=N_o(1-p)$) เราจะเขียนสมการ 2.19 ได้ใหม่เป็น

$$N_i = N_o(1-p)^2 p^{i-1} \quad (2.20)$$

โดยที่ N_o คือ จำนวนโมเลกุล (หรือ จำนวนโมล) ของมอนอเมอร์ที่ใช้เริ่มต้น

ฉะนั้นจำนวนของหน่วยมอนอเมอร์ทั้งหมด (Total Monomer Base Units, N_o) ในระบบ หรือ ในถังปฏิกิริยา ที่เรากำลังสนใจอยู่ จะมีค่าเท่ากับ

$$N_o = \sum (i \times N_i) \quad (2.21)$$

เมื่อแทนสมการที่ 2.21 ในสมการของคาร์เธอร์ ($X_n = N_o/N$) เราจะได้

$$\begin{aligned} X_n &= \frac{\sum (i \times N_i)}{N} = \frac{N_1}{N} + \frac{2N_2}{N} + \frac{3N_3}{N} + \dots = n_1 + 2n_2 + 3n_3 + \dots \\ &= \sum (i \times n_i) \end{aligned} \quad (2.22)$$

และ เมื่อแทนสมการ 2.18 ลงในสมการ 2.22 ก็จะได้

$$X_n = \sum(i \times n_i) = \sum[i \times (1-p)p^{i-1}] = (1-p) \sum(i \times p^{i-1}) \quad (2.23)$$

และ เมื่อใช้ทฤษฎีของลิมิตทางคณิตศาสตร์ เราจะได้ว่า $\sum_{i=1}^{\infty} (i \times p^{i-1}) = \frac{1}{(1-p)^2}$ ซึ่งเมื่อแทนลงในสมการ 2.23 ทำให้ได้

$$X_n = \frac{1-p}{(1-p)^2} = \frac{1}{(1-p)} \quad (2.24)$$

โดยที่สมการ 2.24 ก็คือ สมการของคาโรเธอร์นั่นเอง และ เราเรียกค่า X_n ว่าเป็น Number Average Degree of Polymerisation หรือ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย(Average Chains Length) แต่ ถ้าเราเปลี่ยนตัวแปรของการคำนวณ จากการคิดเป็นสัดส่วนโดยจำนวน เป็นการคิดเป็นสัดส่วนโดยมวล(Mass Fraction, w_i) ของโซ่พอลิเมอร์ i ที่เราเตรียมขึ้นมา เราจะได้ว่า

ถ้าให้ $w_i = \frac{i \times N_i}{N_o}$ แล้วแทนลงในสมการ 2.20 เราจะได้

$$w_i = i \times (1-p)^2 p^{i-1} \quad (2.25)$$

และให้ $X_w = \frac{\text{total weight of polymer with the chain length } i (W_i)}{\text{total weight of all polymer chains } (W)} = \frac{\sum(i \times W_i)}{W}$ โดยที่ $W =$

$W_1+W_2+W_3+\dots$ และ ถ้าให้ $w_i = W_i/W$ เราจะได้ว่า

$$X_w = \frac{\sum i \times W_i}{W} = \frac{W_1}{W} + \frac{2W_2}{W} + \frac{3W_3}{W} + \dots = \sum(i \times w_i) \quad (2.26)$$

เมื่อแทนสมการ 2.25 ลงใน 2.26 จะได้

$$X_w = \sum_{i=1}^{\infty} [i \times i(1-p)^2 p^{i-1}] = (1-p)^2 \sum_{i=1}^{\infty} i^2 p^{i-1} \quad (2.27)$$

จากทฤษฎีของลิมิตทางคณิตศาสตร์ เราทราบว่า $\sum_{i=1}^{\infty} i^2 p^{i-1} = \frac{1+p}{(1-p)^3}$ เมื่อแทนค่าลงไปในสมการ 2.27 ทำให้ได้

$$X_w = (1-p)^2 \times \frac{(1+p)}{(1-p)^3} = \frac{1+p}{1-p} \quad (2.28)$$

ค่า X_w ที่คำนวณได้จากสมการที่ 2.28 เราจะเรียกว่า Weight Average Degree of Polymerisation ฉะนั้นเมื่อเราต้องการคำนวณหาค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (Molar Mass Distribution, D , หรือบางครั้งเรียกว่า Heterogeneity Index) ของพอลิเมอร์สายตรงที่เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว เราสามารถคำนวณได้จากค่า อัตราส่วนระหว่างค่า X_w และ ค่า X_n ได้ดังแสดงข้างล่างนี้

$$D = \frac{X_w}{X_n} = \frac{1+p}{1-p} \times (1-p) = 1+p \quad (2.29)$$

จากสมการ 2.29 จะเห็นว่า ค่า D ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวจะมีค่าเข้าใกล้ 2.0 เสมอ (จากหัวข้อที่ผ่านมาเราทราบว่าถ้าต้องการน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สูง ๆ เราจะต้องให้ค่า p เข้าใกล้ 1.0)

ตัวอย่างที่ 2-4 จงคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (\overline{M}_w) และ ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของ PET ซึ่งเตรียมจาก 1.05 โมลของ Dimethyl Terephthalate และ 1.04 โมลของ Ethylene Glycol เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นไป 98% และ ลั่นสุดปฏิกิริยา ตามลำดับ

วิธีทำ จากกลไกการเตรียม PET ในตัวอย่างที่ 2-2 เป็นปฏิกิริยา 1:1 โดยจากที่โจทย์กำหนดแสดงว่า Ethylene Glycol ทำหน้าที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (มี Dimethyl Terephthalate เหลือเมื่อปฏิกิริยาลั่นสุด)

ฉะนั้นที่ 98% Conversion ค่า p ของการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเท่ากับ 0.98 ดังนั้นจึงคำนวณค่า X_w จากสมการ 2.28

$$\begin{aligned} X_w &= \frac{1+p}{1-p} \\ &= \frac{1+0.98}{1-0.98} \\ &= 99 \end{aligned}$$

และ ค่า D จากสมการ 2.29

$$\begin{aligned} D &= 1 + p \\ &= 1 + 0.98 \\ &= \mathbf{1.98} \end{aligned}$$

และ ค่า p เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุด คำนวณจากสมการ 2.1 (ดูตัวอย่างที่ 2-1 ประกอบ) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.990 ซึ่งเมื่อนำไปคำนวณค่า X_w และ D ได้ในทำนองเดียวกัน โดยมีค่าที่คำนวณเป็น 1.99 และ 1.99 ตามลำดับ **ตอบ**

จากตัวอย่างจะเห็นว่าค่า D ที่ %Conversion ต่าง ๆ กันจะแตกต่างกันไม่มากนัก ซึ่งผิดกับค่า X_n และ X_w ที่แตกต่างกันอย่างมาก

2.8 คุณลักษณะจำเพาะของปฏิกิริยาแบบก่อก้อนตัว (Characteristics of Step-growth Polymerisation)

มาถึงตรงนี้ เราอาจจะสรุปคุณลักษณะที่สำคัญของปฏิกิริยาแบบก่อก้อนตัวได้เป็นข้อ ๆ ได้ดังนี้

- (1) เกิดจากโมเลกุล 1 หรือ 2 ชนิดที่แตกต่างกัน แต่มีค่า Functionality มากกว่า 2 มาทำปฏิกิริยากัน
- (2) ในตอนต้น ๆ ของปฏิกิริยา ค่าความยาวของโซ่พอลิเมอร์จะไม่ขึ้นอยู่กับค่าเปอร์เซ็นต์ของการเกิดปฏิกิริยา (Extent of Reaction) แต่ในตอนท้ายของปฏิกิริยา ค่าความยาวของโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยไม่ขึ้นกับเวลาของการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Time)
- (3) อัตราเร็ว และ กลไกการเกิดปฏิกิริยา ในขั้นตอน Initiation, Propagation และ Termination จะเหมือนกัน
- (4) ความยาวของโซ่พอลิเมอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างช้า และ ค่อนข้างคงที่ในตอนเริ่มต้น แต่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในตอนสุดท้ายของปฏิกิริยา
- (5) ในการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ จะต้องใช้เวลาของการเกิดปฏิกิริยานาน และ เปอร์เซ็นต์ของการเกิดปฏิกิริยาต้องสูงด้วย

- (6) อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างช้าที่อุณหภูมิห้อง แต่การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้สูงขึ้นได้ โดยการเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่การเพิ่มอุณหภูมิ จะมีผลต่อค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เล็กน้อย
- (7) ค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา (Activation Energy) สูงปานกลาง ทำให้ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัว เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) ไม่มากนัก

2.9 ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัวที่สำคัญ (Distinct Step-growth Polymerisations)

โดยปกติปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวจะถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 420 ถึง 520 K เพื่อที่จะให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างรวดเร็ว และสามารถกำจัดสารโมเลกุลเล็กที่ได้จากปฏิกิริยา ออกได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยทั่วไปแล้วค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว จะมีค่าโดยประมาณเท่ากับ $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ปัจจุบันมีกลุ่มของพอลิเมอร์ที่เป็นที่รู้จักกัน อย่างดี และ มีความสำคัญในเชิงพาณิชย์ ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว อยู่จำนวน 7 กลุ่มหลัก ๆ ดังนี้

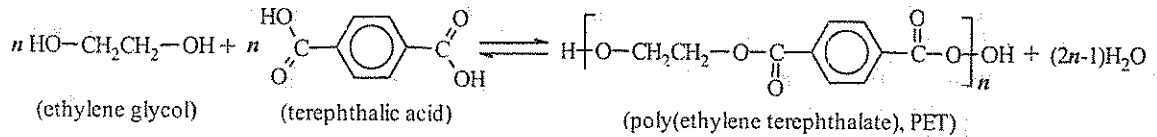
2.9.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyesters)

กลุ่มพอลิเอสเทอร์ที่เราคุ้นเคยกันค่อนข้างดีได้แก่ PET พอลิบิวทิลเทเรฟทาเลต (Poly(Butyl Terephthalate), PBT) พอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (Unsaturated Polyester) และ พอลิคาร์บอเนต (Polycarbonate, PC) โดยที่พอลิเมอร์ดังกล่าว ผลิตโดยของปฏิกิริยาการผลิต ที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมดังต่อไปนี้

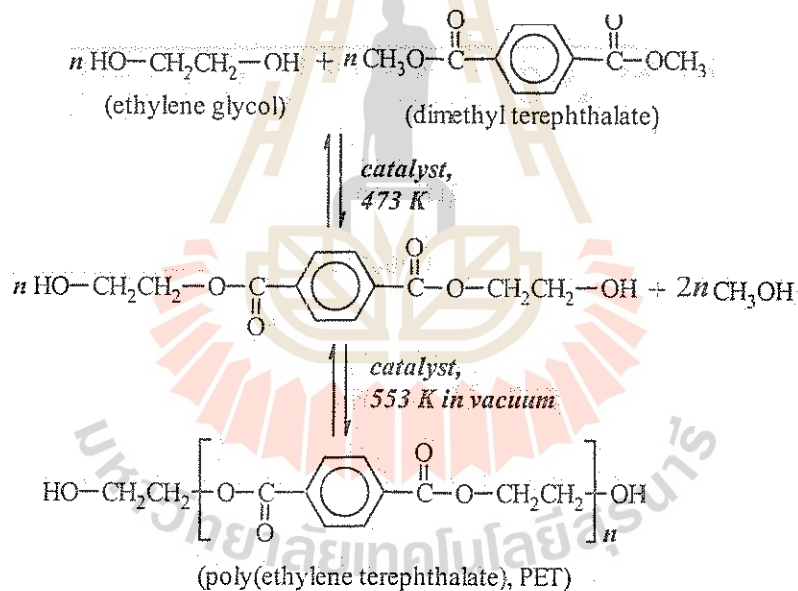
พอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate), PET)

สามารถเตรียมได้จาก ๑ ขั้นตอนปฏิกิริยาใหญ่ ๆ คือ Direct Polyesterification และ Ester Interchange มีรายละเอียด ดังแสดงไว้ข้างล่างนี้

Direct Esterification: เตรียมจากปฏิกิริยาของ เทเรพธาลิกแอซิด(Terephthalic Acid) และ เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) ภายใต้สภาวะสุญญากาศเพื่อจะกำจัดน้ำที่ได้จากปฏิกิริยา ออกไปจากระบบ



Ester Interchange: ในปฏิกิริยาจะใช้ ไดเมทิลเทเรพธาลเอต(Dimethyl Terephthalate) ทำปฏิกิริยากับ เอทิลีนไกลคอล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบ Ester Interchange โดยที่ PET จะถูกแยกออกเป็น 2 ขั้นตอนย่อยๆ ที่ใช้อุณหภูมิที่แตกต่างกัน และ ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ดังได้อธิบายในตอนต้นที่ผ่านมา

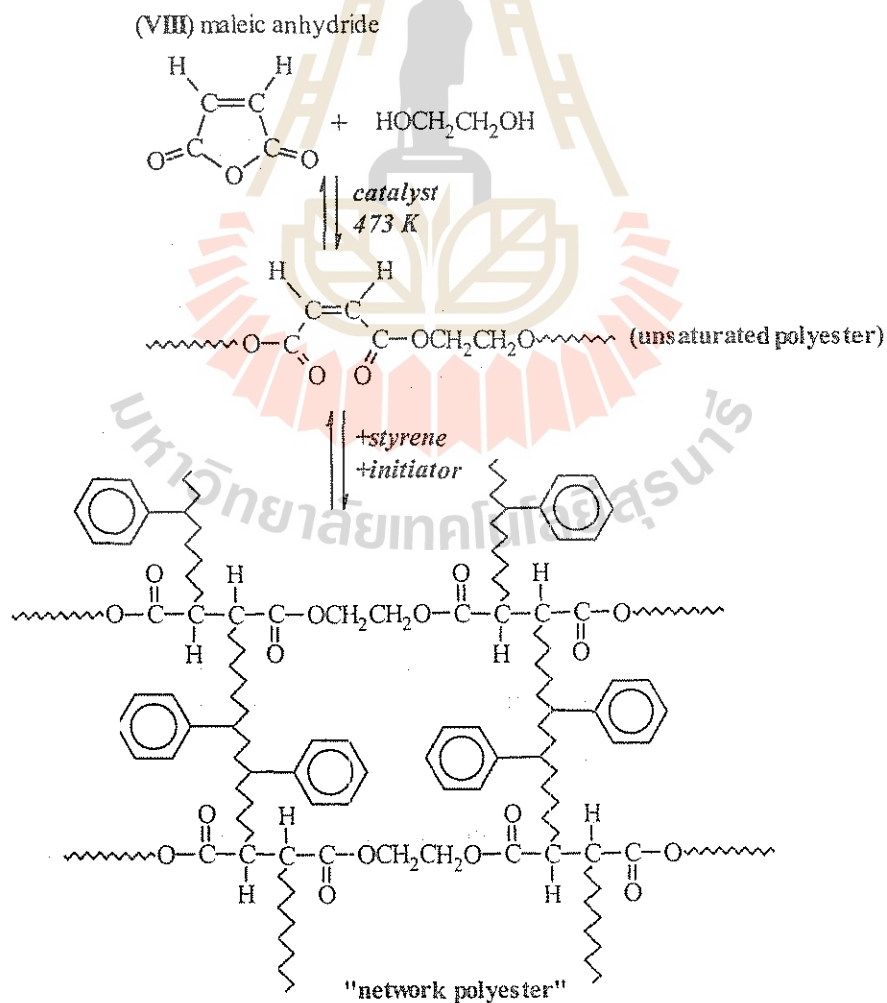


พอลิบิวไทลีน เทเรพธาลเอต(Poly(Butylene Terephthalate), PBT)

เป็นพอลิเมอร์ที่เป็นที่รู้จักจักไม่แพร่หลายเท่าไร ใช้มากในงานทางวิศวกรรม มีโครงสร้าง และ วิธีการสังเคราะห์ คล้ายกับ PET เพียงแต่ว่ามีจำนวน $-\text{CH}_2-$ เพิ่มเข้าไปในโมเลกุลของไดออลอีก 1 หมู่ มักจะถูกจัดอยู่ประเภทพอลิเมอร์วิศวกรรม(Engineering Polymers) และ สามารถขึ้นรูปได้ง่าย

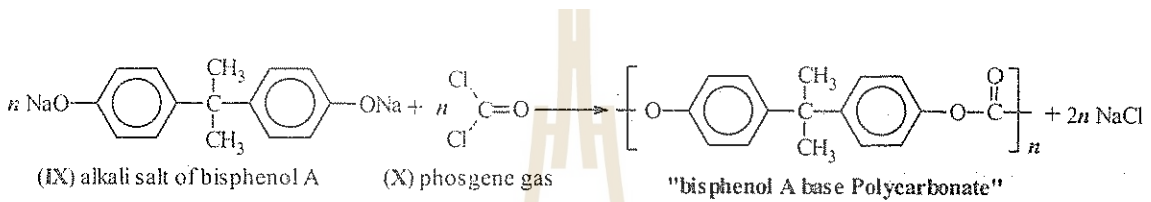
พอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว(Unsaturated Polyesters)

สารพอลิเมอร์พวกนี้จะใช้มาก สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมเซต(Thermosets) และ จะใช้เป็นสารยึด (Matrix) สำหรับงานการผลิตพอลิเมอร์เชิงประกอบ(Polymer Based Composites) ในสายโซ่หลักของพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว จะมีพันธะคู่(Double Bond) ของ C=C เหลืออยู่ ซึ่งได้มาจากไดแอซิดไม่อิ่มตัว(Unsaturated Diacids) ที่ใช้เป็นสารเริ่มต้นในการเตรียม เช่น พวกลิสิก แอนไฮไดรด์(Maleic Anhydride, VIII) และ พันธะคู่นี้เองที่ถูกใช้ในการเชื่อมต่อระหว่างโซ่พอลิเมอร์(Crosslinking) โดยมีสารประกอบเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบร่างแห(Network Polymers) และ มีคุณสมบัติเป็น เทอร์โมเซตพอลิเมอร์ แผนภาพการเตรียมพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว แสดงไว้ในแผนภาพข้างล่างนี้



พอลิคาร์บอเนต(Polycarbonate, PC)

เป็นพอลิเมอร์ที่ถูกจัดอยู่ในกลุ่มของพลาสติกวิศวกรรม ที่มีค่าความแข็งแรงเหนียว (Toughness) ที่ดีมาก เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกั่นตัวระหว่างเฟส(Interfacial Polycondensation) โดยผ่านกลไกปฏิกิริยาแบบ Schotten-Baumann Reaction ดังได้อธิบายในหัวข้อที่ผ่านมา โดยที่ปฏิกิริยาจะเริ่มจาก เกลือต่าง ของบิสฟีนอลเอ(Alkali Salt of Bisphenol A, IX) กับ ก๊าซฟอสจีน(Phosgene Gas, X) โดยมี เมทิลีนคลอไรด์(Methylene Dichloride) เป็นตัวทำละลาย แผนภาพปฏิกิริยาของการเตรียม PC แสดงไว้ข้างล่างนี้

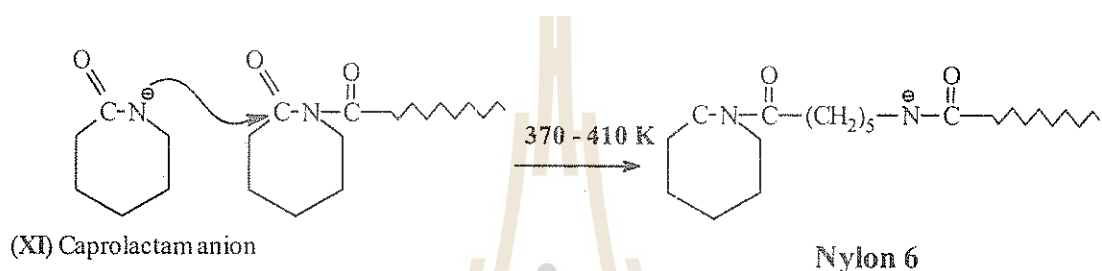


ล่าสุดได้มีการคิดค้นวิจัยโดยกลุ่มนักวิจัยจากบริษัท General Electric (GE) ในการเตรียม PC จากกระบวนการเปิดวงแหวนโดยใช้สารเริ่มต้นแบบประจุลบ(Anionic Ring-opening Polymerisation) ของสารวงแหวนคาร์บอเนต (Cyclic Oligocarbonates) ซึ่งจะสามารถควบคุมปฏิกิริยา และ น้ำหนักโมเลกุลได้ง่ายกว่า ปฏิกิริยาแบบกั่นตัวธรรมดา นอกจากนี้ยังมีการใช้ของแข็งบิสฟีนอลไตรฟอสจีน(Solid Triphosgene) ที่สะดวกต่อการเก็บรักษา(Storage) และการตวงวัด(Measurment) ทดแทนก๊าซฟอสจีน ที่มีอันตรายต่อ ระบบการหายใจของมนุษย์ และ ยังยากที่จะควบคุมปริมาณที่ใช้ในแต่ละครั้งด้วย เนื่องจากมีสถานะเป็นก๊าซ

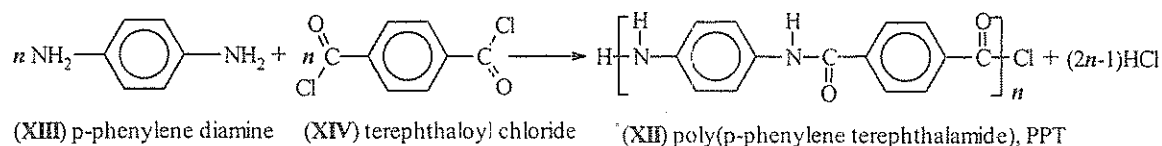
2.9.2 พอลิเอไมด์ (Polyamides)

พอลิเอไมด์ที่เราคุ้นเคยกันดีได้แก่ พอลิเมอร์ตระกูลไนลอน(Nylons) ไม่ว่าจะเป็น ไนลอน 6,6 หรือ 6,10 เริ่มแรก ไนลอน 6,6 และ 6,10 จะเตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกั่นตัวระหว่างเฟส(Interfacial Polycondensation) ของสารมอนอเมอร์เริ่มต้น ไดเอมีน และ ไดแอซิด ซึ่งมีข้อจำกัดในเรื่องของการควบคุม น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้ ในปัจจุบันไนลอน 6, 6 นิยมเตรียมจากปฏิกิริยาแบบกั่นตัวของ เกลือไนลอน(Nylon Salt) ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ โดยการตกตะกอนซ้ำ(Recrystallisation) กระบวนการดังกล่าวได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 2.4 ที่ผ่านมาแล้ว

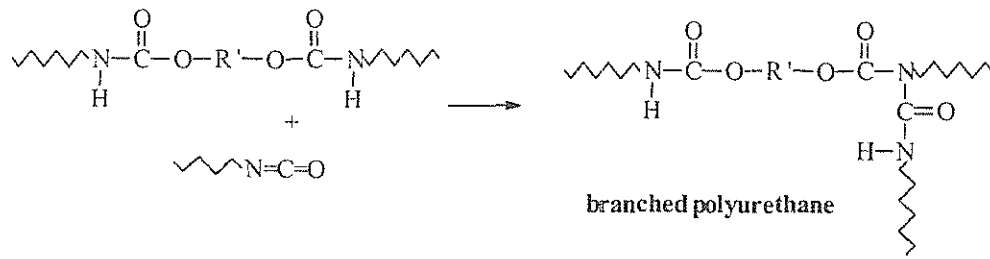
ไนลอน 6 (Nylon 6): เป็นพอลิเมอร์อีกตัวหนึ่ง ที่นิยมนำมาใช้ประโยชน์ในรูปของเส้นใย (Fibers) ไนลอนชนิดนี้เตรียมจากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนคาโปแลคแตม (ϵ -Caprolactam, XI) ที่อุณหภูมิประมาณ 520 K โดยมีกลไกของปฏิกิริยา จะเป็นแบบการเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุลบ (Anionic Ring-opening Polymerisation) โดยมีน้ำ หรือต่างแก่ เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiators) แผนภาพข้างล่างนี้ แสดงกลไกง่าย ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาเพื่อเตรียมไนลอน 6 (จะได้ดูในรายละเอียดในบทต่อไป)



อะโรมาติกพอลิเอไมด์ (Aromatic Polyamides): เป็นพอลิเมอร์ที่กำลังเป็นที่สนใจมากในปัจจุบัน เนื่องจากพอลิเมอร์กลุ่มดังกล่าวมีความสามารถในการทนความร้อนสูง (Heat Stability) และมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี การเตรียมพอลิเมอร์ชนิดนี้ จะเหมือนการเตรียมไนลอนที่ได้กล่าวมา เพียงแต่มอนอเมอร์เริ่มต้นที่ใช้ จะเป็นสารประกอบอะโรมาติก (Aromatic Compounds) แทนที่จะเป็นสารประกอบประเภทอะลิฟาติก (Aliphatic Compounds) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ดังกล่าวได้แก่ พอลิพาราฟีนิลีนเทเรฟธาลาไมด์ (Poly(*p*-Phenylene Terephthalamide), PPT, XII) มีชื่อทางการค้าว่า **Aramid™** ที่เตรียมจาก เทเรฟธาลอยล์คลอไรด์ (Terephthaloyl Chloride, XIII) กับ พาราฟีนิลีนไดเอมีน (*p*-Phenylene diamine, XIV) ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



PPT เป็นพอลิเมอร์ที่ค่าความแข็งแรงสูงมาก (High Strength and Modulus) และยังสามารถนำไปทำเป็นเส้นใยที่มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลที่ดี (High Oriented Fibers) ได้ด้วย



เราสามารถควบคุมการเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมต่อกัน ของพอลิยูเรเทนได้ โดยการใช้สารประกอบประเภทไตรออล (Triols) และ สารฟู(Blowing Agents) เช่น น้ำ(เมื่อทำปฏิกิริยากับไอโซไซยาเนทที่มากเกินพอ จะให้ก๊าซ CO₂ ออกมา) หรือ สารประกอบอัลเคน(Alkane Compounds) ที่มีจุดเดือดต่ำ ๆ เช่น เพนเทน(Pentane) หรือ เฮพเทน (Heptane) เราจะได้ผลิตภัณฑ์โฟม ของพอลิยูเรเทน(Polyurethane Foam) ที่ใช้ในอุตสาหกรรมรถยนต์ อุตสาหกรรม เครื่องทำความเย็น และ อื่น ๆ อีกมากมาย

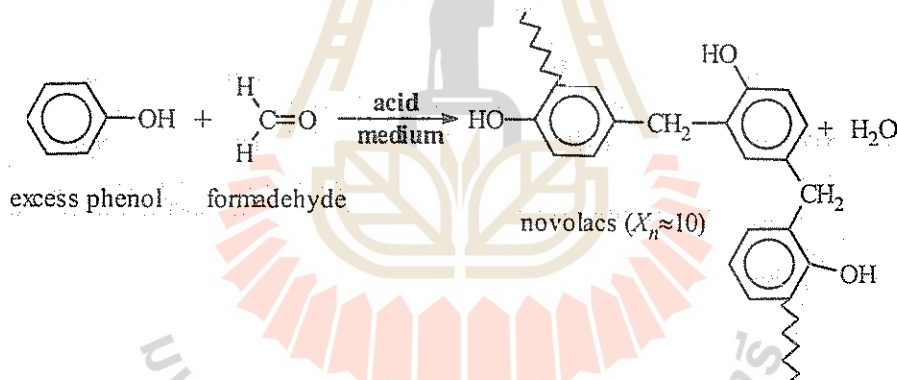
2.9.4 อีพอกซีเรซิน (Epoxy Resins)

สารประกอบอีพอกซี จะมีการใช้มากในรูปของเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ ในอุตสาหกรรมประเภท สารเคลือบผิว (Coatings) กาว(Adhesives) การหุ้มวงจรอิเล็กทรอนิกส์(Encapsulating) และ พอลิเมอร์เชิงประกอบเสริมแรง (Reinforced Composites) ในขั้นตอนแรกของการเตรียมอีพอกซีเรซิน จะเป็นการเตรียมโซ่ตรงสั้น(Linear Short Chains) โดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง บิสฟีนอลเอ(Bisphenol A) กับ อีพิกลอโรไฮดริน(Epichlorohydrin) ที่มากเกินพอ ในตัวกลางที่เป็นต่าง แต่ถ้าไม่ใช้ปริมาณของอีพิกลอโรไฮดรินในปริมาณที่มากเกินพอมาก ๆ หมู่อีพอกซีสุดท้าย (Epoxy End Group) ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้จะเข้าทำปฏิกิริยาเปิดวงแหวนกับหมู่ -OH ของบิสฟีนอลเอ ทำให้ได้โซ่ตรงของพอลิเมอร์ที่มีความยาวไซไม่มากนัก(Low Molar Mass Prepolymer) ดังแผนภาพ

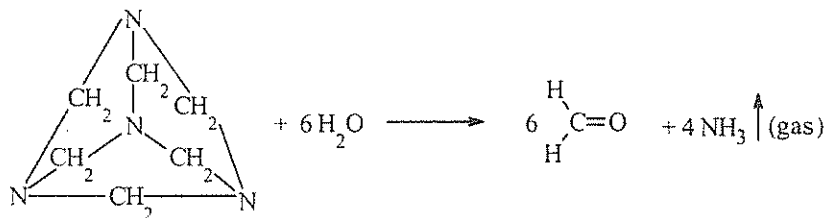
2.9.5 ฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เรซิน (Phenol-formaldehyde Resins)

ฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ เรซิน เป็นพอลิเมอร์ชนิดเทอร์โมเซต ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นใช้ในเชิงธุรกิจตั้งแต่ปี ค.ศ 1907 โดยบริษัท Baekeland ในปัจจุบันถูกใช้มากในอุตสาหกรรมแลคเกอร์(Lacquers) กาว(Adhesives) สารเคลือบผิว (Coatings) และ อุตสาหกรรมพอลิเมอร์เชิงประกอบ(Composites) โดยปกติ เราสามารถเตรียมฟอร์มัลดีไฮด์เรซินได้ 2 วิธีการ คือ วิธีการแบบ 2 ขั้นตอน(Two-step Route) และ วิธีการแบบ 1 ขั้นตอน(One-step Route) โดยจะขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยาที่ใช้เตรียม

ในกระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน จะเริ่มจากการทำปฏิกิริยาของฟีนอลที่มากเกินไป กับ ฟอร์มัลดีไฮด์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำของฟีนอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ ที่เราเรียกว่า *Novolacs*TM



ในขั้นตอนแรกของปฏิกิริยานั้น ฟอร์มัลดีไฮด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับฟีนอล ได้หมู่ $-\text{CH}_2\text{OH}$ บนวงแหวน จากนั้น หมู่ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ดังกล่าว ก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับ วงแหวนฟีนอลใหม่ โดยมีการสูญเสียน้ำออกมา 1 โมเลกุล และ เกิดเป็นพันธะเมทิลีน(Methylene Bonding) เชื่อมต่อวงแหวน 2 วงเข้าด้วยกัน เรียกว่า *Novolacs*TM ในขั้นตอนที่ 2 เมื่อให้ความร้อนแก่ *Novolacs*TM ภายใต้สภาวะที่มีปริมาณของฟอร์มัลดีไฮด์มากเป็นพิเศษ ก็จะเกิดปฏิกิริยาการเชื่อมต่อกันระหว่าง *Novolacs*TM ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กันด้วยพันธะเมทิลีน ในขั้นตอนที่ 2 นี้ โมเลกุลของน้ำจะถูกกำจัดออก โดยการทำปฏิกิริยากับ เฮกซะเมทิลีนเตตระอะมีน(Hexamethylene Tetramine, XVIII) และ เกิดการสลายตัวได้เป็นฟอร์มัลดีไฮด์ และ เอมโมเนีย โดยฟอร์มัลดีไฮด์ที่เกิดขึ้น ก็จะถูกนำกลับไปใช้ใหม่ จะเห็นว่าโดยสรุปแล้ว จะไม่มีการสูญเสียจากปฏิกิริยาดังกล่าวเลย



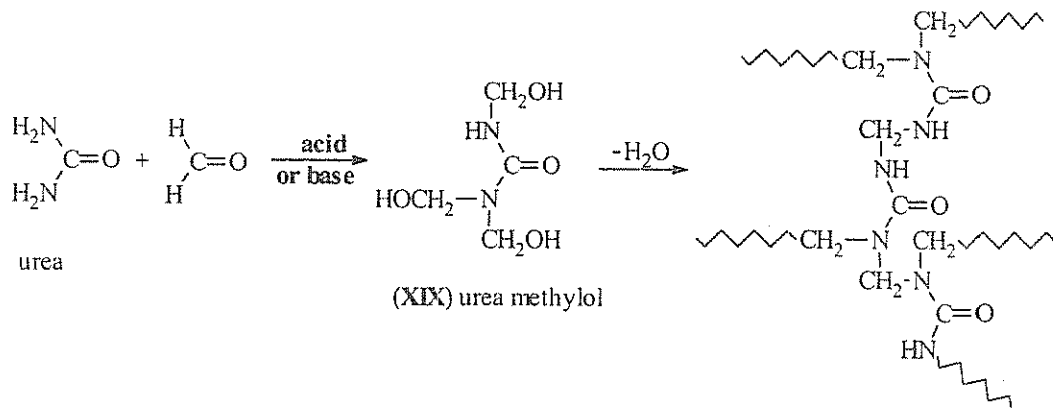
(XVIII) hexamethylene tetramine

ในปฏิกิริยาที่เป็นแบบขั้นตอนเดียวนั้น จะใช้ฟอร์มาดีไฮด์ที่มากเกินไป ทำปฏิกิริยากับฟีนอลโดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Base Catalysts) ภายใต้สภาวะดังกล่าว จะได้เรซินที่เรียกว่า *ResolsTM* ซึ่งเกิดจากการต่อเชื่อมกันของฟีนอล ด้วยพันธะของไดเมทิลอีเธอร์ (Dimethylene Ether Linkage) โดยที่สะพานเชื่อมต่อกันของไดเมทิลอีเธอร์นี้ ไม่เสถียรในสภาวะที่เป็น “กรด” (ในปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอนที่กล่าวมาตอนต้น)

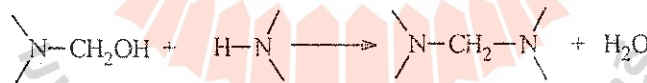


2.9.6 อะมิโนเรซิน (Amino Resins)

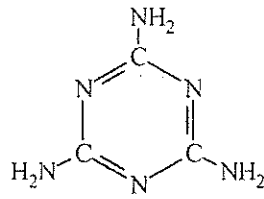
อะมิโนแอซิดเรซิน เป็นเทอร์โมเซตพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวของ ยูเรีย (Urea) หรือ เมลามีน (Melamine) กับ ฟอร์มาดีไฮด์ พอลิเมอร์ประเภทนี้นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์เชิงประกอบ อุตสาหกรรมการเคลือบผิว กาว เครื่องใช้ในครัวเรือน (Kitchen Wares) และ ฉนวนโฟม (Insulating Foams) ปฏิกิริยาการเตรียมอะมิโนเรซิน จะคล้ายกับปฏิกิริยาการเตรียมฟีนอล-ฟอร์มาดีไฮด์เรซินที่เราได้กล่าวมา ในหัวข้อที่แล้ว



เมื่อพิจารณาโมเลกุลของยูเรียจะเห็นว่า มีจำนวนไฮโดรเจนที่สามารถทำปฏิกิริยา(Active Hydrogen) ได้ถึง 4 ที่(ฟีนอลมี 3 ไฮโดรเจน) ผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนแรกของปฏิกิริยา จะได้ยูเรียเมทิลอล(Urea Methylol, XIX) เมื่อทำปฏิกิริยาต่อไป ก็จะได้พรีพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ(Low Molar Mass Prepolymer) และมีจำนวนหมู่ของ $-CH_2OH$ มากมาย ซึ่งเมื่อผ่านกระบวนการแข็งตัว(Curing Process) ด้วยความร้อน ก็จะมีการสร้างพันธะเมทิลลีนเชื่อมต่อกันระหว่างโซ่(Methylene Bridges) และ โมเลกุลของน้ำก็จะถูกกำจัดออกมา เช่นเดียวกับการเตรียมฟีนอล-ฟอร์มาดีไฮด์ โดยโมเลกุลของน้ำก็จะเข้าทำปฏิกิริยากับเฮกซะเมทิลลีนเตตระเอมีน และได้ พอร์มาดีไฮด์ และ แอมโมเนีย ตามลำดับ



ในทำนองเดียวกันกับ ปฏิกิริยาการเตรียมฟีนอล-ฟอร์มาดีไฮด์ ถ้าเราทำให้เกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่เป็นต่าง เราจะได้พันธะเชื่อมของไดเมทิลลีนอีเธอร์(Dimethylene Ether Bridges) เป็นพันธะเชื่อมระหว่างโซ่พอลิเมอร์ ในกรณีที่ เราใช้เมลามีน แทนยูเรีย เราจะได้ระบบร่างแหที่ดี และได้พอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงมากกว่า เพราะว่าในโมเลกุลของเมลามีน(Melamine, XX) มีจำนวนไฮโดรเจนที่สามารถทำปฏิกิริยาได้(Active Hydrogen) ถึง 6 ตัว โดยที่ กลไกปฏิกิริยาโดยรวมยังเหมือนกับปฏิกิริยาที่ใช้ยูเรีย

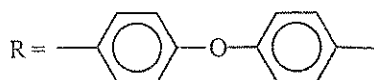
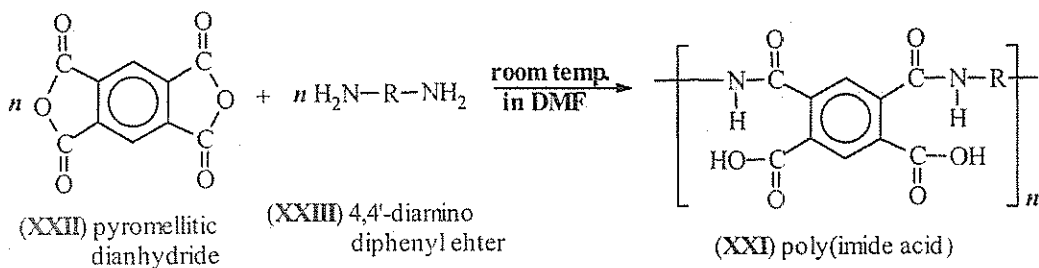


(XX) malamine

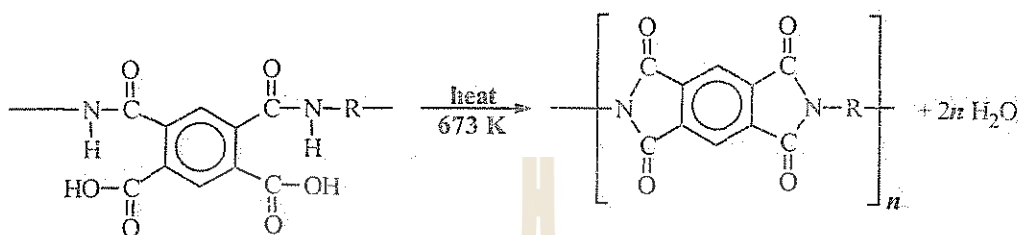
2.9.7 พอลิเมอร์พิเศษแบบใหม่ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว (Special and New Condensation Polymers)

ในระยะเวลา 4-5 ปีที่ผ่านมาได้มีการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ๆ ออกมาเพื่อจะสนองตอบต่อความต้องการ ที่มากมายของวัสดุประเภทนี้ ไม่ว่าจะเป็นความต้องการให้มี ค่าความต้านทานต่อความร้อน(Heat Resistant) คุณสมบัติการนำไฟฟ้า(Electrical Properties) และ อื่น ๆ ที่ดีขึ้น ซึ่งเป็นที่ต้องการของอุตสาหกรรมขั้นสูง แต่ก็มีพอลิเมอร์เพียงไม่กี่ชนิด ที่สามารถมาผลิตออกมาใช้ในเชิงพาณิชย์ได้(Commercial Production) ในที่นี้เราจะมาศึกษากระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวเพียง 3 ชนิดเท่านั้น พอลิเมอร์เหล่านี้มีคุณสมบัติทางกายภาพ (Physical Properties) และ เทคนิคปฏิกิริยาการเตรียม(Polymerisation Techniques) ที่น่าสนใจ

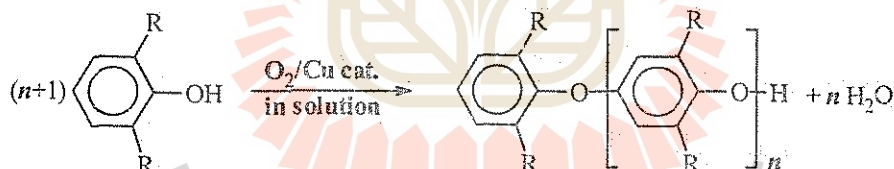
พอลิไอไมด์(Polyimides): เป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว ของหมู่ฟังก์ชันนอลเท่ากับ 6 (Tetrafunctional Groups) กับ สารวงแหวนเอมีน(Aromatic Amines) เช่น การเตรียมพอลิไอไมด์แอซิด(Poly (Imide Acid), PIA, XXI) จาก ไพโรเมลลิติก ไดแอนไฮไดรด์(Pyromellitic Dianhydride, XXII) ทำปฏิกิริยากับ 4,4'-ไดอะมีโนไดฟีนีลอีเธอร์(4,4'-Diamino Diphenyl Ether, XXIII)



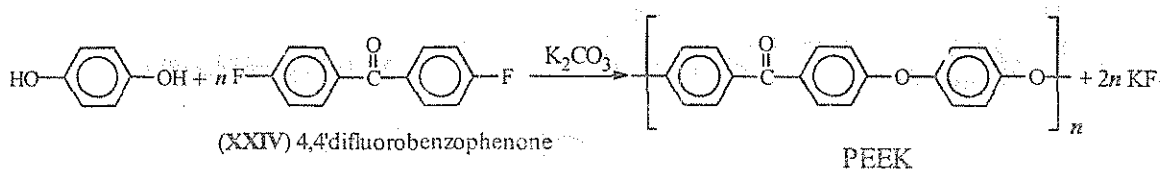
พอลิเอไมด์แอซิด อาจจะถูกใช้เป็นสารกึ่งกลาง(Intermediat) สำหรับการเตรียมฟิล์มบาง(Thin Films) เพื่อเคลือบผิววัสดุ โดยการเอาพอลิเมอร์ไปละลายในตัวทำละลาย แล้วเทใส่แม่พิมพ์ที่วางไว้ให้แห้ง และ จากนั้นก็นำไปผ่านกระบวนการเกิดปฏิกิริยาปิดวงแหวน(Cyclisation Reaction) ภายใต้ความร้อนที่ 673 K จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นพอลิเมอร์ ที่ไม่ละลายในตัวทำละลายทั่ว ๆ ไป



พอลิฟีนิลีนอีเธอร์(Poly(Phenylene Ether), PPE): เป็นพอลิอีเธอร์วงแหวน ที่เตรียมมาจากการทำ Oxidative Coupling Polymerisation ของ 2,6-Disubstituted Phenols ภายใต้สภาวะที่ปานกลาง(Mild Conditions) โดยใช้สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อน(Complex Solution) ของโลหะทองแดง(Copper) และ ตติยภูมิเอมีน (Tertiary Amines) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



พอลิอีเธอร์อีเธอร์คีโตน(Poly(Ether Ether Ketone), PEEK): เป็นพอลิเมอร์ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีค่าคุณสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม PEEK เตรียมจากปฏิกิริยาการแทนที่ แบบนิวคลีโอฟิลิก ของสารประกอบวงแหวน(Nucleophilic Aromatic Substitution) ของ 4,4'-ไดฟลูโอโรเบนโซฟีโนน(4,4'-Difluorobenzophenone, XXIV) กับ สารประกอบวงแหวนไดออล(Aromatic Diol) ที่อุณหภูมิสูง ในตัวทำละลายที่มีขั้ว(Polar Solvents) โดยมี K_2CO_3 เป็นตัวจับ กรดฟลูอริก(HF)



2.10 ปฏิกริยาแบบกลั่นตัวของพอลิเมอร์ที่ไม่ใช่โซ่ตรง (Non-linear Step-growth Polymerisation)

จากหัวข้อที่ผ่านมาเราทราบว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมมาจากมอนอเมอร์ ที่มีจำนวนหมู่ที่ทำปฏิกิริยาได้เท่ากับ 2 (Bifunctional Monomers) จะมีค่ามาก หรือ น้อย จะขึ้นอยู่กับค่า Extent of Reaction (p) ถ้าเราพิจารณาในระบบที่ใช้ มอนอเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลเท่ากับ 3 (Trifunctional Monomers) เต็มลงไปในระบบ จะทำกลไกการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไปอย่างมาก ซึ่งสามารถจะแสดงโดยวิธีการคำนวณ ให้เห็นการเปลี่ยนแปลงเหล่านี้ได้ โดยการปรับเปลี่ยนสมการของคาร์โรเธอร์ เริ่มต้นจากถ้าเรากำหนดให้ ค่าฟังก์ชันนอลลิตีแฟกเตอร์ (Functionality Factor, f_{av}) เป็นค่าเฉลี่ยของจำนวนของหมู่ฟังก์ชันนอลที่มีอยู่ในระบบ ต่อ 1 หน่วย ของมอนอเมอร์ เราจะได้ว่า

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{av}} \quad (2.30)$$

โดยที่ N_0 คือ จำนวนโมเลกุลเริ่มต้น และมีจำนวนเท่ากับหมู่เคมี A และ B

$N_0 f_{av}$ คือ จำนวนหมู่ฟังก์ชันนอลทั้งหมด

และ $2(N_0 - N)$ คือ จำนวนหมู่เคมีที่เกิดปฏิกิริยาไปในช่วงเวลา t ใดๆ และได้ผลิตภัณฑ์จำนวน N โมเลกุล

เมื่อเราเอาค่า N_0 หาคัดลอกของสมการ 2.30 เราจะได้เทอมของสมการใหม่ในรูปของ X_n ดังนี้

$$X_n = \frac{2}{(2 - pf_{av})} \quad (2.31)$$

สมการที่ 2.31 จะใช้ได้เฉพาะเมื่อ จำนวนหมู่ฟังก์ชันนอล A และ B มีจำนวนเท่ากัน ($f_{av} = 2$) และ เมื่อเราลองคำนวณระบบของกรดฟอสฟอริก กับ เอทิลีนไกลคอล เราจะได้ค่า $X_n = 20$ เมื่อ $p = 0.95$ อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลเป็น 3 (Trifunctional) ลงไปในระบบ เช่น กลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งเป็นไตรออล ในอัตราส่วน เช่น 2 โมล ไดเอซิด 1.4 โมล ไดออล และ 0.4 โมล ของกลีเซอรอล ค่า f_{av} จะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 2.1 ดังแสดง

$$f_{av} = \frac{(2 \times 2 + 1.4 \times 2 + 0.4 \times 3)}{(2 + 1.4 + 0.4)} = 2.1$$

แล้วค่าของ X_n จะเพิ่มขึ้นเป็น 400 ที่ p เท่าเดิม (= 0.95) แต่ถ้าเพิ่มค่า p ขึ้นไปเล็กน้อย เช่น เพิ่มเป็น 0.9523 ค่า X_n จะเข้าสู่อนันต์ (Infinity) ซึ่งเป็นการเพิ่มขึ้นอย่างมากมาย ผลดังกล่าว ก็เนื่องมาจากการเติมสาร ที่มีหมู่ฟังก์ชันนอลเป็น 3 ลงไปนั่นเอง โดยที่สารเหล่านี้ จะไปเพิ่มจำนวนหมู่ที่สามารถทำปฏิกิริยาได้อีก 1 หมู่ บนสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ และ หมู่ที่เพิ่มขึ้นมานี้ จะสามารถเข้าทำปฏิกิริยาต่อไป ได้เป็นโซ่กิ่งจำนวนมาก สุดท้ายเมื่อปฏิกิริยาเกิดไปเรื่อย ๆ ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นพอลิเมอร์ ที่มีโครงสร้างเป็นร่างแห 3 มิติ (Three-dimensional Network) ซึ่งจะไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ ซึ่งเราจะสังเกตได้จากการทดลอง และ เราจะเรียกจุดที่เกิดเป็นโครงสร้างร่างแหนี้ว่า จุดเกิดเจล (Gel Point)

ถ้าค่าปริมาณสัมพันธ์ของสารที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ ไม่เป็นสัดส่วนที่สมดุลกัน ค่า f_{av} จะถูกเปลี่ยนเป็น f' ซึ่งคำนวณได้จาก

$$f' = \frac{2r f_A f_B f_C}{[f_A f_C + r \times p \times f_A f_B + r(1-p) f_B f_C]} \quad (2.32)$$

เมื่อ มอนอเมอร์ A และ C มีหมู่ฟังก์ชันนอลเหมือนกัน แต่มีค่า Functionality ต่างกัน และ f_A , f_B และ f_C คือค่า Functionality ของมอนอเมอร์ A, C และ B ตามลำดับ ค่าของ r และ p คำนวณได้จาก

$$r = \frac{(n_A f_A + n_C f_C)}{n_B f_B} \leq 1 \quad (2.33)$$

และ

$$p = \frac{n_C f_C}{(n_A f_A + n_C f_C)} \quad (2.34)$$

โดยที่ n_A , n_B และ n_C คือ จำนวนโมลของแต่ละมอนอเมอร์

โดยปกติในระบบที่เราศึกษาทั่วไปแล้วค่า $f_A = f_B$ และ $f_C > 2$ ฉะนั้น เราสามารถทำนายจุดเกิดเจล จากสมการ 2.31 ได้ เมื่อเราทราบว่าค่าลิมิตของ p ที่ทำให้ค่า X_n เข้าใกล้ค่าอินฟินิตี(∞) เราจะได้ว่า

$$p = \left(\frac{2}{f_{av}}\right) - \left(\frac{2}{X_n f_{av}}\right) \quad (2.35)$$

จาก 2.35 เราจะได้ค่าของ p ที่ทำให้เกิดจุดเกิดเจลได้ (p_c) เป็น

$$p_c = \frac{2}{f_{av}} \quad (2.36)$$

สำหรับกรณีทั่วไป เมื่อปริมาณสัมพันธ์ของมอนอเมอร์ที่ใช้ไม่สมดุลกัน เราจะได้ค่าวิกฤตของจุดเกิดเจล (Critical Extent of Reaction) เป็น

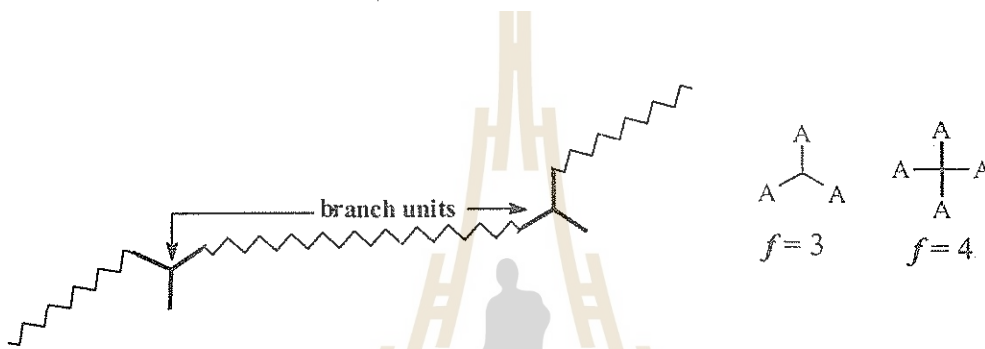
$$p_c = \frac{(1-\rho)}{2} + \frac{1}{2r} + \frac{\rho}{f_c} \quad (2.37)$$

2.11 อนุพันธ์ทางสถิติของการคำนวณการเกิดเจล (Statistical Derivation of Gel Point)

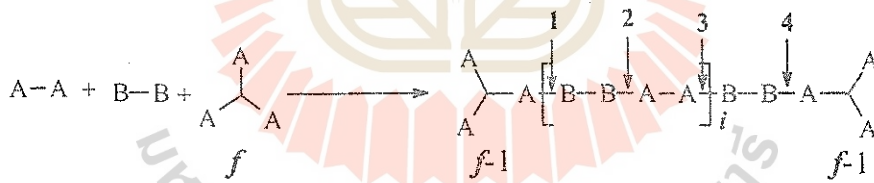
เราสามารถคำนวณจุดเกิดเจลได้ โดยอาศัยหลักทางสถิติ ในขั้นตอนแรกเราต้องกำหนด ค่าสัมประสิทธิ์ของการเกิดโซ่กิ่ง (Branching Coefficient, ξ) ซึ่งเป็นค่าโอกาส (Probability) ที่มอนอเมอร์ที่เป็นพหุฟังก์ชันนอล (Multifunctional Monomer, $f > 2$) ชอบที่จะเข้าต่อเชื่อม กับ พอลิเมอร์โซ่ตรง หรือ จะเข้าทำปฏิกิริยาต่อเชื่อมโดยตรงกับมอนอเมอร์ที่เป็นพหุฟังก์ชันนอลอีกโมเลกุลหนึ่ง (หรือ จุดกิ่ง (Branched Point)) มากกว่าที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับส่วนของโซ่ที่ทำให้ปฏิกิริยาหยุด หรือ สิ้นสุดลง ฉะนั้นค่าวิกฤตของสัมประสิทธิ์ของการเกิดโซ่กิ่ง ณ. จุดเกิดเจล (ξ_c) จะคำนวณได้จากโอกาส ที่อย่างน้อยหนึ่งโซ่พอลิเมอร์ที่มีค่า Functionality เป็น $f - 1$ เกิดการต่อเชื่อมขยายของหน่วยโซ่กิ่ง (Branch Unit) กับ อีกหนึ่งหน่วยโซ่กิ่งอื่น ซึ่งมีค่าเท่ากับ $(f - 1)^{-1}$ ดังนั้น เราจะได้ว่า

$$\xi_c = \frac{1}{(f - 1)} \quad (2.38)$$

โดยที่ f ในสมการ 2.38 คือค่า Functionality ของหน่วยกิ่ง (Branch Unit) ไม่ใช่ค่าเฉลี่ย ของจำนวนหมู่ Functional (f_{av}) แต่ ถ้าระบบที่เราศึกษาอยู่ ใช้มอนอเมอร์ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันนอลมากกว่า 1 ชนิดของมอนอเมอร์ขึ้นไป ค่า f ที่จะใช้คำนวณในสมการ 2.38 ก็จะเป็นค่าเฉลี่ย ซึ่งจะต้องมีค่ามากกว่า 3 อย่างแน่นอน



เราลองมาพิจารณาการคำนวณหาจุดเกิดเจล ของปฏิกิริยาที่เริ่มต้นด้วยสารประกอบดังนี้



ถ้าเราให้ p_A และ p_B คือ ค่าโอกาสที่จะพบหมู่ A และ B ที่เข้าทำปฏิกิริยาไปแล้ว ตามลำดับ และ ค่า $(1-\rho)$ คือ สัดส่วน (Fraction) ของหมู่ A ทั้งหมดในโมเลกุลของ A-A ฉะนั้นค่าโอกาสที่จะพบพันธะที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแบบกลับตัว ของระบบที่ไม่เป็นเส้นตรง จะสรุปได้ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2-2 ดังนั้นค่าโอกาสที่จะพบโซ่พอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยพันธะที่ 1, 2, 3 และ 4 คือ

$$p_A [p_B (1 - \rho) p_A]^i p_B \rho \quad (2.39)$$


จากสมการ 2.39 ค่าของ i มีค่าได้ตั้งแต่ 0 ถึง ∞ ดังนั้น ค่าโอกาสที่พบโซ่ที่มีความยาวเท่ากับ i หน่วย โดยที่ปลายทั้งสอง มีหน่วยกิ่งเกาะอยู่ทั้งสองด้าน โดยจะคำนวณได้จากผลบวก(Summation) ตั้งแต่ 0 ถึง ∞ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ของการเกิดโซ่กิ่ง (ξ)

$$\xi = \sum_{i=0}^{\infty} p_A [p_B(1-\rho)p_A]^i p_B \rho = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1-\rho)} \quad (2.40)$$

จากหัวข้อที่ผ่านมาเราทราบว่า r มีค่าเท่ากับ อัตราส่วนของจำนวนหมู่ A และ หมู่ B เริ่มต้น ($\frac{N_{A_0}}{N_{B_0}}$) และ จากสมการของคาร์โรเธอร์เราจะได้

$$p_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \quad \text{และ} \quad p_B = \frac{N_{B_0} - N_B}{N_{B_0}} \quad (2.41)$$

โดยที่ $(N_{A_0}-N_A)$ และ $(N_{B_0}-N_B)$ คือ จำนวนหมู่ของ A และ B ที่เกิดปฏิกิริยาไปแล้ว

อันดับพันธะ*	ค่าโอกาสที่จะเกิดพันธะ	ชนิดของพันธะที่เกิด
1	p_A	หมู่ A ทำปฏิกิริยากับ หมู่ B
2	$p_B(1-\rho)$	หมู่ B ทำปฏิกิริยากับ หมู่ A ของ A-A
3	p_A	หมู่ A ทำปฏิกิริยากับ หมู่ B
4	$p_B \rho$	หมู่ B ทำปฏิกิริยากับ หมู่ A ของ 

* ดูรูปข้างบนประกอบ

ตารางที่ 2-2 ค่าโอกาสที่แต่ละหมู่ฟังก์ชันนอลจะทำปฏิกิริยากับหมู่อื่น ๆ

ถ้าเรากำหนดปริมาณสัมพันธ์ของหมู่ A และ หมู่ B เริ่มต้น ให้มีปริมาณเท่ากัน ดังนั้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปค่าของ $(N_{A_0}-N_A)$ และ $(N_{B_0}-N_B)$ จะเท่ากัน ดังนั้นเราจะได้ความสัมพันธ์ของ p_A และ p_B ในรูปของค่า r ดังนี้

$$p_B = \frac{N_{A_0}}{N_{B_0}} p_A = r \times p_A \quad (2.42)$$

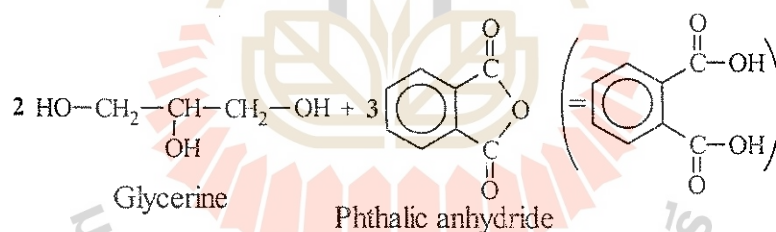
เมื่อแทนค่าจากสมการที่ 2.42 ลงในสมการที่ 2.40 เราจะได้สมการที่ดูไม่ยุ่งยากมากนักดังนี้

$$\xi = \frac{r \times p_A^2 \rho}{1 - r \times p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{r - p_B^2 (1 - \rho)} \quad (2.43)$$

เพราะฉะนั้น ณ จุดเกิดเจล(Gel Point) ค่าของ ξ จะเท่ากับค่า ξ_G ซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ 2.38 เมื่อแทนลงในสมการที่ 2.43 ฉะนั้นเราจะคำนวณค่า p_G ได้คือ

$$p_G = \frac{1}{[r + r \times \rho(f - 2)]^{1/2}} \quad (2.44)$$

ตัวอย่างที่ 2-5 จงคำนวณหาค่าจุดเกิดเจล(Gel Point) ของปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย 2 โมลของ โกลเซอริน (Glycerine) และ 3 โมลของ ฟาธาสิกแอนไฮไดรด์(Phthalic Anhydride)



วิธีทำ จากปฏิกิริยาข้างต้นเรากำหนดให้ A = -OH และ $f = 3$ ดังนั้นจะคำนวณหาค่า ξ_G จากสมการ 2.38 ได้คือ

$$\xi_G = \frac{1}{3 - 1} = 0.5$$

และค่า r คำนวณจาก

$$r = \frac{2 \times 3 \text{ (of A)}}{3 \times 2 \text{ (of B, acid group)}} = 1$$

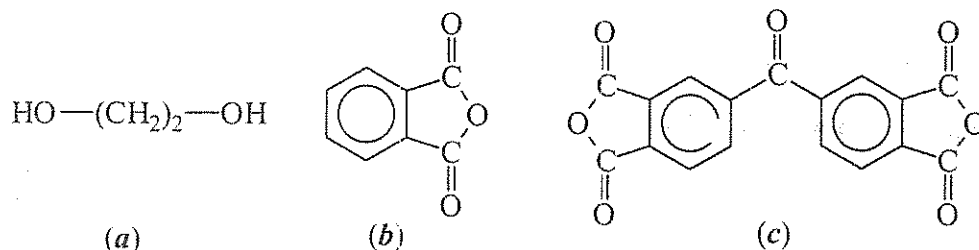
คำนวณค่า ρ จาก 2.34 จะได้ $\rho = \frac{2 \times 3}{(2 \times 3 + 0)} = 1$

เมื่อแทนค่าต่างๆลงในสมการที่ 2.44 จะได้

$$p_G = \frac{1}{[1 + 1 \times 1(3 - 2)]^{1/2}} = 0.707 \quad \text{ตอบ}$$

ในการทำการทดลองจริงๆในห้องปฏิบัติการ เราจะวัดค่าความหนืด (η) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย (X_n) หรือ ค่า p กับ เวลา (t) ของการเกิดปฏิกิริยา แล้ว นำมาเขียนกราฟ จะพบว่า ที่จุดเกิดเจล ความหนืดของสารละลาย หรือ ค่าความยาวของโซ่เฉลี่ย จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วอย่างเห็นได้ชัด และ ที่จุดเกิดเจลเราจะเห็นเจลพอลิเมอร์ในของผสมปฏิกิริยา ในดังปฏิกิริยา ถ้าเรามาพิจารณาตัวอย่างกราฟในรูปที่ 2-6 ของระบบที่เป็นที่รู้จักกันดี และ แพร่หลาย ของปฏิกิริยา ระหว่าง ไดเอทิลลีนไกลคอล(แทนค่าเป็นหมู่ B) ซัคซินิกแอซิด(Succinic Acid, หมู่ A) และ 1,2,3-โพรเพนไตรคาร์บอกซิลิกแอซิด(1,2,3-Propanetricarboxylic Acid, หมู่ C) เราจะเห็นว่า ทั้งจากการทดลองที่เราเริ่มต้นด้วย 0.985 โมลของ A, 1.00 โมลของ B และ 0.01 โมลของ C เราจะได้ค่า p_G เท่ากับ 0.9925 ซึ่งจะเท่ากับ ค่าที่ได้จากการคำนวณ เมื่อเราเปลี่ยนแปลงค่าอัตราส่วนของมอนอเมอร์ A, B และ C หรือ ค่า r เป็นค่าอื่นๆ ค่า p_G ที่ได้จาก การทดลอง และ การคำนวณก็จะสอดคล้องกันเป็นอย่างดีซึ่งดูได้จากตารางที่ 2-3

ตัวอย่างที่ 2-6 จงคำนวณปริมาณเป็นโมลที่น้อยที่สุด(Minimum Number of Moles) ของ Ethylene Glycol(*a*) ที่ต้องใช้ ที่จะทำให้เกิดเจล(Gel Point) เมื่อ 1 โมล ของ Phthalic Anhydride(*b*) ทำปฏิกิริยากับ 1 โมล ของ Benzophenone tetracarboxylic Dianhydride(BTDA) (*c*)



วิธีทำ จากโครงสร้างโมเลกุลจะเห็นว่า BTDA ซึ่งมีค่า Functionality เท่ากับ 4 ($= f$) ซึ่งทำหน้าที่ Crosslinking Agent โดยการแตกตัวเป็นหมู่ Acid จำนวน 4 หมู่ ดังนั้น (a) เป็น BB, (b) เป็น AA และ (c) A_4

จากปฏิกิริยาจะเห็นว่า ถ้าต้องการใช้ปริมาณเป็นโมลของ (a) น้อยที่สุด หมู่ A ของสาร (b) ต้องถูกใช้หมดไปพอดี ณ จุดที่ปฏิกิริยาจะเริ่มเกิดเจล ซึ่งสาร (b) จะทำหน้าที่เป็น สารกำหนดปฏิกิริยา(Limiting Agent) ดังนั้น

$$(p_B)_{max} = 1.0 \quad \text{ถ้าต้องการใช้ (a) ในปริมาณน้อยที่สุด}$$

จากสมการ 2.38 เราสามารถคำนวณค่า Branch Coefficient ณ จุด Gel Point ได้

ฉะนั้น

$$\zeta_c = \frac{1}{f-1}$$

$$= \frac{1}{4-1}$$

$$= \frac{1}{3}$$

ดังนั้น

$$\rho = \frac{\text{mole of A on (c)}}{\text{mole of A on (b) + (c)}}$$

$$= \frac{4}{2+4}$$

$$= \frac{2}{3}$$

หาคำนวณจำนวนโมลของ Ethylene Diol ($N_{(a)}$) ที่ต้องใช้ จากสมการ 2.43 โดยที่ค่า $p_B = 1$ และ $\rho = 2/3$

ฉะนั้น

$$\frac{1}{3} = \frac{r \times p_A^2 \rho}{1 - r \times p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{1 - p_B^2 (1 - \rho)}$$

$$r = \frac{7}{3} = \frac{N_{A0}}{N_{B0}}$$

$$N_{B0} = \frac{18}{7}$$

แต่ $N_{B0} = N_{(a)}$ เพราะว่า 2 โมลของ B(Hydroxy Group) มาจาก 1 โมล ของ Ethylene Glycol ดังนั้นจำนวนโมลของ Ethylene Glycol ที่ทำให้เกิดเจลจะมีค่าเป็น

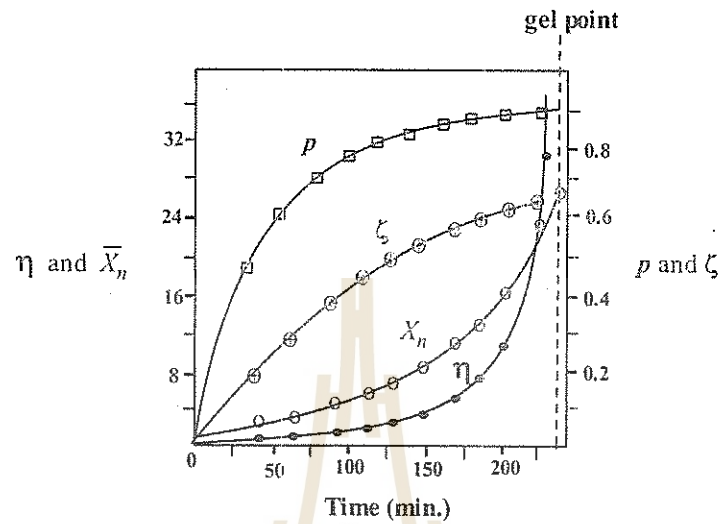
$$N_{(a)} = \frac{N_{B0}}{2} = \frac{9}{7} \text{ mole} \quad \text{ตอบ}$$

ตั้งแต่ต้นของเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว เราจะเห็นว่าไม่ว่าพอลิเมอร์ที่เราเตรียมได้จะเป็นพอลิเมอร์โซ่ตรง หรือ แบบร่างแห เราจะพบว่า การควบคุมปัจจัยต่าง ๆ โดยเฉพาะน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เราจะต้องเริ่มต้นด้วยสมการของคาร์โรเธอร์ และการคำนวณทฤษฎี ที่ได้มาจากผลการทดลองจริง และการใช้ข้อมูลมาตรฐานทางสถิติก็จะสอดคล้องกันเป็นอย่างดี จากการคำนวณจากสมการเหล่านั้น ทำให้เราสามารถที่จะทำนายค่าน้ำหนักโมเลกุล และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เมื่อเราทราบถึงค่า Extent of Reaction และ ค่าอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่ใช้ พอลิเมอร์ที่เราเตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวนี้ จะมีการประยุกต์ใช้ในงานวิศวกรรมต่าง ๆ ตั้งแต่สิ่งที่ใกล้ตัวมากที่สุด เช่น พวกเสื้อผ้าเครื่องนุ่งห่ม ไปจนถึงอุปกรณ์สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมหนัก เช่น พวกอุตสาหกรรมรถยนต์ หรือ แม้แต่อุตสาหกรรมอวกาศ เป็นต้น ในเนื้อหาของบทต่อไปเราจะมาพูดถึงการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง ที่มีลักษณะของปฏิกิริยา และ สารมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมแตกต่างกันไปจากมอนอเมอร์ที่ใช้ในปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว

อัตราส่วนมอนอเมอร์		ค่า p_G		
r	ρ	การทดลอง	จากสมการ 2.37	จากสมการ 2.44
0.800	0.375	0.991	1.063	0.955
1.000	0.293	0.911	0.951	0.879
1.002	0.404	0.894	0.933	0.843

ตารางที่ 2-3 ค่า p_G ของปฏิกิริยาระหว่าง 1,2,3-โพรเพนไตรคาร์บอกซาลิกแอซิด ไดเอทิลีนไกลคอล และ

ซัคซินิกแอซิด ที่ได้จากการคำนวณ และ จากการทดลอง



รูปที่ 2-6 กราฟระหว่างความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนืด(η) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย(X_n) ค่า Extent of Reaction (p) และค่าสัมประสิทธิ์ของการเกิดกิ่ง(ζ) กับเวลา(t) ของการเกิดปฏิกิริยาของระบบ ที่ประกอบด้วยไดเอทิลซีนไกลคอล ซัคซินิกแอซิด และ 1,2,3-โพรเพนไตรคาร์บอกซาลิกแอซิด

คำถามท้ายบท (Exercises)

- ในการเตรียม Nylon 6,6 จาก Hexamethyldiamine จำนวน 116.0 g ทำปฏิกิริยากับ Adipoyl Chloride จำนวน 183.0 g ในระบบที่เป็น Interfacial Reaction โดยใช้ NaOH ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่สารเคมีที่ใช้ทั้ง 2 สาร มีค่าความบริสุทธิ์(Purity) เพียง 98% และ 99% ตามลำดับ จงคำนวณ
 - ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยโดยจำนวน ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าสมมุติว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์
 - ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปเพียง 96% Conversion
 - จงพล็อตกราฟระหว่างค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) กับ ค่า %Conversion ของปฏิกิริยา ดังกล่าว
- บริษัทแห่งหนึ่ง ต้องการควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยา Polycondensation โดยการเติม Monofunctional Group B ลงไปในระบบที่เตรียมจาก A-A และ B-B ที่ทำปฏิกิริยาในปริมาณเป็นโมลเท่ากัน(Equimolar) จงหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวโซ่เฉลี่ยมากที่สุด(Maximum Number-average Chain Length, $(X_n)_{max}$) เมื่อ N_B เป็นจำนวนโมล ของ B ที่เติมลงไปจนถึงปฏิกิริยา ต่อ ปริมาณเป็นโมล ของ A-A หรือ B-B
- ถ้า 1 โมลของ Hydroxy Acid(HO-R-COOH) เกิดปฏิกิริยาไป 50% Conversion จะเหลือจำนวนมอนอเมอร์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ในตั้งปฏิกิริยาอยู่ที่โมล
- จงตอบคำถาม หรือ แสดงวิธีการคำนวณต่อไปนี้
 - จากตัวอย่าง 2-6 จงคำนวณหาค่า จำนวนโมลมากที่สุด($N_{(a),max}$) ของ Ethylene Glycol ที่ทำให้ เกิดเจล เมื่อเริ่มต้นด้วย 1 โมล ของ Phthalic Anhydride และ 1 โมล ของ BTDA
 - ให้เขียนรูปกราฟ(ดูรูป 2-6 ประกอบ) เปรียบเทียบ ณ จุดที่ปฏิกิริยาเกิดสูงสุด(Maximum Conversion) ระหว่างระบบ ที่ได้จาก (1) และ ระบบที่ได้จากตัวอย่างที่ 2-6 และ กำหนดบริเวณที่เกิดเจล และ บริเวณที่ยังไม่เกิดเจลบนรูปกราฟที่เขียนได้ด้วย

- (3) จงอธิบายคร่าว ๆ พอสังเขปว่าเราจะสามารถป้องกันไม่ให้พอลิเมอร์เกิดเป็นเจล ได้อย่างไรในระบบดังกล่าว

5. จงตอบคำถาม หรือ แสดงวิธีการคำนวณต่อไปนี้

- (1) จากสมการ 2.43 ถ้าเราต้องการปรับปรุงให้สมการใช้ได้กับระบบที่มีการเติม Monofunctional B ลงไปในถึงปฏิกิริยาที่มี A_f (Crosslinking Agent ที่มีค่า Functionality เป็น f), A-A และ B-B โดยที่กำหนดให้ค่าปริมาณสัมพันธ์อีกตัวหนึ่งขึ้นมาเป็น β โดยที่ β คือ

$$\beta = \text{Fraction of Total B on the B-B Molecule}$$

- (2) สีน้ำมัน (Oil-base Paint) ที่ทำจากปฏิกิริยาการกลั่นตัวของ Glycerine, Phthalic Anhydride และ Drying Oil โดยที่ Drying Oil เป็นสารไม่อิ่มตัวของ Monoorganic Acid (Unsaturated Monoorganic Acid, เช่น Linseed Oil) เมื่อเราทาสีดังกล่าวในลักษณะฟิล์มบาง ลงบนพื้นผิว มันจะเกิดปฏิกิริยาเกิดร่างแห (Crosslinked) ของ พันธะคู่ของ Drying Oil (Addition Polymerisation) แต่ในทางปฏิบัติแล้ว เราจะให้เกิดเจล (Crosslinked) หลังจากที่จะทาสีลงพื้นผิวแล้วเท่านั้น ดังนั้นถ้าเราใช้อัตราส่วนระหว่าง Glycerine ต่อ Phthalic Anhydride เป็น 2:3 แล้ว จงคำนวณหาปริมาณที่น้อยที่สุดของ Drying Oil ที่จะเติมลงไป เพื่อไม่ให้เกิดเจลระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวของ Glycerine และ Phthalic Anhydride (*Hint: Drying Oil ทำหน้าที่เป็น Chain Terminator ในปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว*)

6. จงตอบคำถาม หรือ แสดงวิธีการคำนวณต่อไปนี้

- (1) จงคำนวณว่าจะต้องใช้ A กี่โมล ที่จะต้องเติมลงไปถึงปฏิกิริยาที่มี 1 โมล ของ B-B และ 1 โมล ของ A_3 เพื่อไม่ให้พอลิเมอร์เกิดการ Crosslink ณ จุดที่ %Conversion มีค่าสูงสุด
 (2) ลองเขียนกราฟ (เหมือนรูป 2-6) คร่าว ๆ สำหรับระบบ (1) โดยให้ระบุบริเวณที่เริ่มเกิดเจล และบริเวณที่ยังไม่เกิดเจลด้วย

7. จากตารางที่ 2-2 ซึ่งเป็นตารางของการเกิด Bond-probability ของระบบที่มี A_3 เป็น Crosslinking Agent ให้ปรับปรุงตารางดังกล่าว ให้ใช้ได้กับระบบที่มี A-A, B-B และ A_f อยู่ โดยที่จำเป็นต้องเพิ่มตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับปริมาณสัมพันธ์ อีกตัวหนึ่งลงไป ได้แก่

$$a = \text{Fraction of A Group on the Monofunctional A}$$

8. จากตัวอย่าง 2-5 ถ้าใช้ 1 โมล ของ Glycerine จงหา ช่วง ปริมาณเป็นโมล ของ Phthalic Anhydride ที่จะทำให้เกิดเจลได้
9. จงคำนวณขอบเขตบริเวณ(Boundaries) ระหว่างช่วงเกิดเจล และ ช่วงที่ไม่เกิดเจล จากกราฟของปฏิกิริยาแบบกลับตัวของ A₃, B-B และ B เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์(Maximum Conversion)
10. ในปฏิกิริยาแบบกลับตัว ที่เริ่มต้นจาก มอนอเมอร์ต่อไปนี้

มอนอเมอร์	ปริมาณ(โมล)
A ₃	1
A-A	1
B	1
B-B	2

ที่ $p_A = 0.5$ จงหาค่าโอกาสที่ A₃ จะต่อเชื่อมกับ A₃ อีกโมเลกุลหนึ่ง โดยมี 1 โมเลกุลของ B-B เป็นตัวเชื่อมอยู่

11. บริษัท Polymer EngineeringTM ทำการผลิต Cast Resin ที่เตรียมได้จาก A-B มอนอเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยให้ปฏิกิริยาเกิดในแม่พิมพ์ โดยที่วัสดุพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีคุณสมบัติที่มีประโยชน์มากมาย แต่มีข้อจำกัดในแง่ของคุณสมบัติความต้านทานต่อความร้อน และ ความต้านทานต่อสารละลาย ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้สามารถทำให้ดีขึ้นได้ โดยการเติมมอนอเมอร์ที่เป็น Tetrafunctional Group(A₄) ผสมลงไป ซึ่งจะทำให้เกิด Crosslink ได้ แต่ไม่มีใครในบริษัททราบเกี่ยวกับวิธีการคำนวณ ปริมาณน้อยที่สุดของ A₄ ที่ต้องใช้ ถ้าบริษัทเรียกคุณเข้าไปเป็นที่ปรึกษาในการการศึกษาวิจัยดังกล่าว คุณจะให้คำปรึกษาอย่างไร(แสดงการคำนวณประกอบการอธิบายด้วย)
12. จงคำนวณหาปริมาณเป็นโมลน้อยที่สุดที่ต้องใช้ ของสารประกอบ Phthalic Anhydride เพื่อให้เกิดเจล เมื่อในปฏิกิริยามี 1 โมล Glycerine 1 โมล ของ Ethylene Glycol และ 1 โมล ของ Propylene Glycol
13. ถ้านำพอลิเมอร์ A และ พอลิเมอร์ B มาผสมกันในอัตราส่วนโดยน้ำหนักเท่า ๆ กัน โดยที่ A มีค่า X_n เป็น 100 ส่วน B มีค่า X_n เป็น 50 จงคำนวณหาค่า อัตราส่วนโดยจำนวนโมล(Mole Fraction) ของมอนอเมอร์ในพอลิเมอร์ผสมดังกล่าว
14. จงหาสมการความสัมพันธ์ระหว่าง X_n กับ เวลา(t) สำหรับปฏิกิริยา Linear Polyesterification ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบ Self-catalysed ซึ่งเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง(Second Order) เมื่อเทียบกับหมู่ Acid และเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง(First Order) เมื่อเทียบกับหมู่ Hydroxyl โดยมีข้อสมมุติฐานว่า ปฏิกิริยาเป็นแบบย้อนกลับได้โดยที่ไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร(Irreversible Reaction at Constant Volume) และ กำหนดให้ $[A]_0=[B]_0$

15. สมมุติว่าปฏิกิริยาในตัวอย่างที 2-5 มีจลศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นแบบ Self-catalysed จงหาความสัมพันธ์ Rate Constant (k) และ เวลา ณ จุดเกิดเจล (Time to Reach the Gel Point, t_{gel})
16. ในการสาธิตการเตรียม Polyurethane โดยวิธี Reaction Injection Moulding (RIM) ในชั้นเรียน อาจารย์ผู้ควบคุมได้เตรียมสูตร (Formulation) ที่จะใช้สาธิตตั้งตาราง แต่โชคไม่ดีการสาธิตไม่เป็นไปตามที่คาดหวัง (คาดว่าจะได้ Crosslink Low Density Polyurethane Foam) ท่านคิดว่าจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงสูตรดังกล่าวอย่างไร จึงจะได้ Crosslink Low Density Polyurethane Foam ตามต้องการ (สามารถเปลี่ยนได้ทั้งปริมาณ และ ชนิดของสาร)

สาร	ปริมาณ(โมล)	Functionality
Polyol	0.6	2.3
Toluene diisocyanate	0.5	2.0
CH ₂ Cl ₂	0.3	"Diluent"

17. จลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาแบบ Acid-catalysed สำหรับการเตรียม Polyester เป็นดังนี้

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}]$$

โดยที่ COOH เป็นหมู่ Acid และ OH เป็นหมู่ Hydroxyl

- (1) ถ้าให้ $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = c$ และ c_0 เป็นค่า ความเข้มข้นเริ่มต้น และค่า p เป็นค่า Extent of Reaction จงแสดงให้เห็นว่า

$$c_0 kt = \frac{1}{1-p} + \text{constant}$$

- (2) และ แสดงให้เห็นว่า

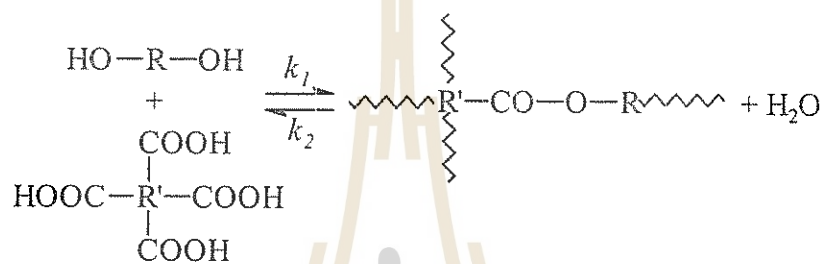
$$X_n(t) = \frac{c_0}{c}$$

และ แสดงให้เห็นว่าค่า X_n เป็น Linear Function ของเวลา t

- (3) จากข้อมูลในตารางข้างล่างได้จากปฏิกิริยา ระหว่าง Ethylene Glycol และ Adipic Acid ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น p -Toluene Sulfonic Acid (0.4 โมล) จงคำนวณเพื่อคาดการณ์ว่า จะใช้เวลานานเท่าไร จึงจะได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 15,000 g/mol ($X_n \cong 90$)

Time(min)	X_n
200	20
325	37
400	46

18. ถ้าเริ่มต้นจาก 2 โมล ของ Diol ทำปฏิกิริยากับ 1 โมล ของ Tetra-carboxylic Acid ($f = 4$) เพื่อที่จะได้พอลิเมอร์ที่สามารถเกิดเป็นเจลได้ โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์วิกฤตของการเกิดเจล (Critical Coefficient, ξ_c) สำหรับการคำนวณ เป็นค่า ณ จุดที่ค่า Extent of Reaction (p_A) เป็น $1/3$ โดยมีกลไกปฏิกิริยาเป็นดังนี้



โดยที่ค่า k_1 และ k_2 มีค่าเป็น 0.25 และ 0.02 l/mol.h ตามลำดับ จงคำนวณ

- (1) เวลาที่ปฏิกิริยาถึงจุดเกิดเจล (Gel Point) ถ้าปฏิกิริยาเกิดภายใต้สภาวะปกติ
 - (2) พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเท่าไรก่อนที่จะเกิดเป็นเจล
 - (3) ถ้าไม่ได้กำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเลย และ พบว่ามีน้ำเกิดขึ้นในถึงปฏิกิริยา ณ เวลาหนึ่ง เป็นปริมาณ 0.05 mol/l จงคำนวณหา ค่า Extent of Reaction ณ จุดดังกล่าว
19. จงคำนวณอัตราส่วนโดยปริมาตร (เป็นโมล) ของ Adipic Acid ที่ต้องใช้ ในการเตรียม Nylon 6,6 ให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุล เป็น 100,000 g/mol.
20. ปฏิกิริยาระหว่าง Adipic Acid และ Glycerol (Triol) โดยที่ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้ได้เจล ถ้าเริ่มต้นจากจำนวนหมู่ที่ทำปฏิกิริยา (Number of Functional Group) ที่เท่าๆ กัน จงคำนวณหาอัตราส่วนโดยปริมาตรเป็นโมลของ Glycerol ที่เกิดปฏิกิริยาไปแล้ว (Reacted Glycerol) ต่อ ปริมาตรเป็นโมลของ Glycerol ที่เหลือ (Unreacted Glycerol) ณ จุดที่เกิดเจล
21. Nylon 6,6 ซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาการกลั่นตัวของ Hexamethyldiamine และ Adipic Acid โดยมีความสัมพันธ์เชิงอุณหเคมี (Chemical Thermodynamics) เป็นดังสมการ

$$\frac{[-\text{CONH}-][\text{H}_2\text{O}]}{[-\text{COOH}][-\text{NH}_2]} = K_1 = B \exp\left(\frac{\Delta H_a}{RT}\right)$$

โดยที่ B คือ Temperature-independent Constant และ ΔH_a คือค่า Enthalpy Change

- (1) ถ้าให้ค่า ΔH_a เท่ากับ 6 kcal/mol และ ค่า K_f ที่อุณหภูมิ 280°C เป็น 250 จงคำนวณหาค่า K_f ที่ 300°C
- (2) คำนวณหา อัตราส่วนของ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น(-CONH-) ต่อ ปริมาณของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่ใช้ ที่อุณหภูมิ 280°C และ 300°C ถ้าสมมุติว่า ณ จุดสิ้นสุดปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในภาวะสมดุล ไม่มีการกำจัด สารใด ๆ ออกไปจากปฏิกิริยา และ ณ เวลา $t = 0$ มีปริมาณเป็นโมลของ Diacid และ Diamine เท่ากัน

22. ถ้า Monofunctional มอนอเมอร์ที่เติมลงไปปฏิกิริยาแบบกึ่งตัวของ A-B (Unimolecular System)(เติมลงไปหลังจากเกิดปฏิกิริยาเป็นโซ่พอลิเมอร์แล้ว) ไม่เป็นไปตามอัตราส่วนโดยปริมาณที่คำนวณอย่างพอดี ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่สุดท้าย(End Group) ไม่สมดุลย์กัน และได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลลดลง ถ้าเราให้ $T_0 =$ จำนวนหมู่สุดท้ายเริ่มต้น และ $T =$ เป็นหมู่สุดท้ายหลังจากเติม Monofunctional มอนอเมอร์ลงไป ดังนั้นเราได้ว่า

$$p = 1 - \frac{T}{T_0}$$

โดยที่ค่า T ปกติมีหน่วยเป็น จำนวนหมู่ ต่อ 10^6 กรัมของพอลิเมอร์ สำหรับของพอลิเมอร์โซ่ตรงแล้ว จำนวนโซ่ ต่อ 10^6 กรัมของพอลิเมอร์จะมีค่าเท่ากับ $T/2$ และ คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะคำนวณหาได้จาก

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 10^6}{T}$$

ถ้าให้ $[COOH][HN_2] = P$ และ $[COOH] - [NH_2] = D$ ดังนั้นเราจะหาค่าความเข้มข้นของหมู่สุดท้ายได้เป็น

$$NH_2 = \frac{-D + (D^2 + 4P)^{1/2}}{2}$$

$$COOH = \frac{D + (D^2 + 4P)^{1/2}}{2}$$

ค่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน มีค่าเป็น

$$\overline{M}_n = \frac{2 \times 10^6}{(D^2 + 4P)^{1/2} + E}$$

โดยที่ E คือ ค่าความเข้มข้นของ Monofunctional Group

- (1) จงคำนวณค่าการลดลงของ น้ำหนักโมเลกุล ของพอลิเมอร์ที่มีหมู่สุดท้ายเป็น Carbonyl Group เหลืออยู่ เป็นปริมาณ 0.001% (โดยจำนวนโมล) ถ้าให้ E มีค่าเป็น 0.001 โมล ของ Acetic Acid

(Monofunctional Group ที่เข้าทำปฏิกิริยากับ Amine Group) (สมมติว่า ไม่มีมอนอเมอร์ A-B เหลือจากปฏิกิริยาเลย)

(2) จาก (1) เปรียบเทียบ ผลที่ได้ สำหรับระบบเดียวกัน แต่ที่ไม่มีการเติม Monofunctional Group ลงไป

23. ในการคำนวณหาจุดเกิดเจล โดยวิธีการทางสถิติ Carothers ได้กำหนดค่า Critical Extent of Reaction (p_c) ณ จุดเกิดเจล สำหรับกรณี $f_c > 2$ และ $f_A = f_B = 2$ ไว้ว่า

$$p_c = \frac{1-\rho}{2} + \frac{1}{2r} + \frac{\rho}{f_c}$$

(1) สำหรับของผสมระหว่าง 1,2,3-Propane Tricarboxylic Acid, Adipic Acid และ Diethylene Glycol ที่มีค่า $\rho = 0.404$ และ ค่า $r = [\text{COOH}]/[\text{OH}] = 1.002$ จงคำนวณหาค่า p_c โดยใช้สมการของ Carothers และ วิธีการทางสถิติ

(2) ถ้าสังเกตในการคำนวณหาค่า p_c จะพบว่า ถ้าใช้สมการของ Carothers จะได้ค่าที่มากกว่า การใช้วิธีการทางสถิติ (ซึ่งเป็นวิธีการที่ต้องทำตามทฤษฎี) เพราะมีบางโมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าค่า \bar{M}_n และ ทำให้ปฏิกิริยาถึงจุดเกิดเจลเร็วกว่าปกติ แต่จากการทดลองจริงจะสังเกตพบว่า ค่าที่ได้จะอยู่ระหว่างกลางของค่าที่ได้จากการคำนวณ จงอธิบายเหตุผลว่าทำไม ค่าที่คำนวณได้ถึงแตกต่างกัน (ในแง่ของ การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (Side Reaction))

24. ในการเติมสาร Multifunctional ลงไปในปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว แล้วทำให้เกิดเจล สำหรับของผสมดังแสดงในตารางข้างล่างนี้ จงคำนวณหา Extent of Reaction ณ จุดเกิดเจล

มอนอเมอร์	ปริมาณ (โมล)
Pentaerythriol ($f = 4$)	0.5
Ethylene Glycol	1.0
Adipic Acid	2.0

แต่ ถ้าช่างเทคนิคเติม Adipic Acid ไม่เป็นไปตามสูตรที่กำหนด โดยเติมลงไปเป็นปริมาณ 2.2 โมล จะนั้นปฏิกิริยาจะถึงจุดเกิดเจลที่ %Conversion เท่าไร

25. บริษัท Innovation Polymer ต้องการผลิตพอลิเมอร์ใช้ตรง จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว โดยเริ่มจาก Adipic Acid กับ Ethylene Glycol โดยที่เริ่มต้นการผลิตด้วยการเติม Ethylene Glycol จากถังเก็บ โดยสูบล้วนแล้ว ปิด/เปิด แต่เนื่องจากโรงงานดังกล่าวทำงานเป็นกะงาน (Working Shift) และ ขณะที่ Ethylene Glycol กำลังถ่ายเข้าไปในถังปฏิกิริยา ในช่วงระหว่างมีการเปลี่ยนกะงานกัน จึงมีข้อผิดพลาดการทำงานเกิดขึ้น โดยที่พนักงานกะใหม่ที่เข้าทำงาน ทำการปิดวาล์วของ Ethylene Glycol ก่อนที่จะถึงปริมาณที่ต้องการ และได้ทำการเปิดวาล์วของ Glycerol แทน

พนักงานคนนั้นจึงรายงานไปที่ Shift Engineer หลังจากที่เขาคอมพิวเตอร์เสร็จปฏิบัติการไปแล้ว 15 นาที เมื่อคำนวณปริมาณสารต่างๆ ในสภาวะปกติภายในถังปฏิบัติการจะต้องมีปริมาณของ Adipic Acid จำนวน 10 kmol. และ Ethylene Glycol จำนวน 10 kmol จากความผิดพลาดดังกล่าว Shift Engineer คาดการณ์ว่า ในถังปฏิบัติการจะมีปริมาณของ Ethylene Glycol ราวๆ 7 kmol. และมี Glycerol อยู่ประมาณ 2 kmol. ถ้าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาของระบบดังกล่าวเป็น

$$-\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

โดยที่ค่า k มีค่าเป็น $2 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{h})$

ถ้าคุณเป็น Shift Engineer คุณจะทำอย่างไรเพื่อให้ได้พอลิเมอร์สุดท้ายเป็น พอลิเมอร์โซ่ตรง ตามต้องการ

26. ในการเตรียม Polyurethane จาก จากสารประกอบ Isocyanate(B) และ Alcohol(A) โดยมีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

จงคำนวณหาเวลา(t) ที่ปฏิกิริยาจะถึงจุดเกิดเจล ถ้าค่า k มีค่าเท่ากับ $0.40 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ ถ้าเราใช้สารต่างๆ ในปริมาณดังต่อไปนี้

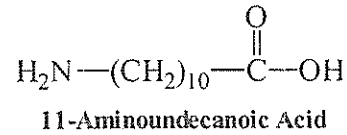
สารเคมี	ปริมาณ
Diisocyanate	2 mole
2,5-Hexamethyl Diol	1.4 mole
Trimethyl Triol($f = 3$)	1.1 mole
Benzene(Solvent)	1.0 liter

27. สมมุติว่าปฏิกิริยา Polyesterification เกิดในสภาวะที่ไม่มีตัวทำละลาย และมีอัตราส่วนโดยปริมาณเป็นโมลของมอนอเมอร์(Stoichiometric Ratio, r) ที่พอดี จงคำนวณหาเวลาที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ ให้มีค่า X_n เป็น 50 ถ้ากำหนดให้ ความเข้มข้นของ Dicarboxylic Acid เป็น $3.0 \text{ mol}/\text{l}$ และ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา(k) มีค่าเป็น $10^{-2} \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$

28. จงตอบคำถาม หรือ แสดงวิธีการคำนวณ ต่อไปนี้

- (1) จงแสดงให้เห็นว่า ถ้าเราพล็อตกราฟระหว่าง $1/(1-p)^2$ กับเวลา t ของการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Adipic Acid และ Ethylene Glycol ในช่วง 80 ถึง 93% Conversion จะได้กราฟเป็นกราฟเส้นตรง
- (3) จาก (1) จงหาช่วงน้ำหนักโมเลกุล ในช่วงดังกล่าว

29. จงคำนวณหา %Conversion ในการเตรียม Polyamide(Nylon 11) จาก 11-Aminoundecanoic Acid ให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเป็น 2.5×10^4 g/mol

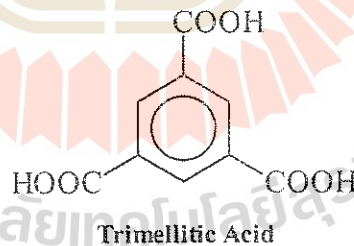


30. จงตอบคำถาม หรือ แสดงวิธีการคำนวณ ต่อไปนี้

- (1) ถ้าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา Polyesterification ของ Adipic Acid กับ 1,10-Decanediol ที่ 161°C มีค่าเป็น $0.0012 \text{ kg}^2/\text{min}$ (กรณีของ Self-catalysed) และ $0.079 \text{ kg}/\text{min}$ (กรณีที่เป็นแบบ Acid-catalysed) จะต้องใช้เวลานานต่างกันกี่นาที ในการเตรียม Polyester ให้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเป็น $15,000 \text{ g}/\text{mol}$ (สมมติในตอนเริ่มต้น ใช้มอนอเมอร์ทั้งสองในปริมาณเป็นโมลเท่ากัน)
- (3) จาก (1) จงคำนวณหาค่า Polydispersity (D) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ทั้ง 2 กรณี
- (4) ถ้าเราเติมสาร Diol เกินพอลงไป 5% โดยจำนวนโมล จงคำนวณหาค่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ณ %Conversion เดียวกัน

- 31 ใช้สมการของ Carothers ในการคำนวณ %Conversion ณ จุดเกิดเจล สำหรับมอนอเมอร์ผสมของ Phthalic Anhydride, Trimellitic Acid และ Glycerol ในอัตราส่วนโดยจำนวนโมล ต่อไปนี้

- (1) 3:1:3 ตามลำดับ
- (2) 1:1:2 ตามลำดับ



32. ในการเตรียม Polyester โดยใช้ Diol และ Diacid ปริมาณ 98.5 โมล เท่าๆ กัน และ ใช้ 1.5 โมล ของ Acetic Acid (Monofunctional) ทำหน้าที่เป็น Chain Terminator จงคำนวณหาค่า X_n ณ 99.9% ของปฏิกิริยา

33. จงคำนวณหาค่า Functionality ของๆ ผสมดังต่อไปนี้

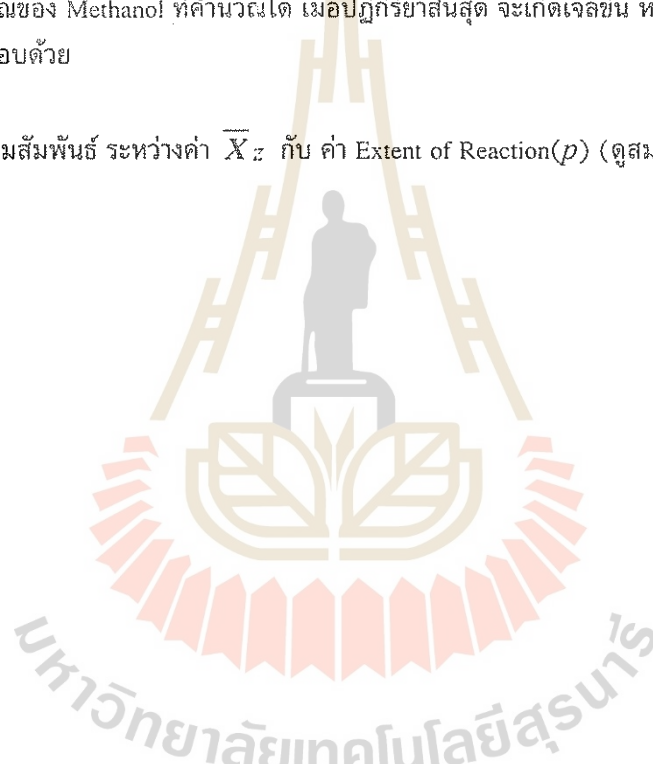
- (1) 0.7 โมล ของ Ethylene Glycol 0.05 โมล ของ Ethanol และ 0.25 โมล ของ Glycerol
- (2) 0.4 โมล ของ Pentaerythritol และ 0.6 โมล ของ Ethylene Glycol

34. จากข้อมูลปรากฏในตาราง ได้มาจาก ปฏิกิริยาระหว่าง 12-Hydroxyl Stearic Acid ที่อุณหภูมิ 433.5 K และ มีการสุ่มตัวอย่างของเหลว แล้วทำการไตเตรทกับด่าง(Ethanolic Sodium) เพื่อหาความเข้มข้นของ Acid ที่เหลือ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน

เวลา(ชั่วโมง)	[COOH](mol/l)
0	3.10
0.5	1.30
1.0	0.83
1.5	0.61
2.0	0.48
2.5	0.40
3.0	0.34

- (1) ให้หาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา(Rate Constant) และ ค่าอันดับของปฏิกิริยา(Order of Reaction)
 (2) จงหาค่า Extent of Reaction เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ
35. จงคำนวณหาค่า %Conversion ในการเตรียม Polyester จาก $\text{HO}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ให้มีค่า \bar{M}_n เป็น 24,000 g/mol
36. Polyamide(Nylon 6,6) เตรียมจาก 9.22 g ของ Hexamethylene Diamine ทำปฏิกิริยากับ 11.68 g ของ Adipic Acid ที่ 280°C จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่เตรียมขึ้นได้ ในถึงปฏิกิริยาทั้งหมด(อาจรวมถึงมอนอเมอร์ที่เหลือด้วย) พบว่ามีปริมาณของ Acid Group อยู่ 2.6×10^{-3} โมล จงวิเคราะห์หาค่า \bar{M}_n และ \bar{M}_w ของ Nylon ที่เตรียมได้
36. 1.2 โมล ของ Dicarboxylic Acid 0.4 โมล ของ Glycerol และ 0.6 โมล ของ Ethylene Glycol ทำปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวกัน จงคำนวณ
- (1) ค่า Critical Extent of Reaction ณ จุดเกิดเจล โดยใช้การคำนวณตามวิธีการทางสถิติ และ ใช้สมการของ Carothers
 (2) ถ้าค่า Critical Extent of Reaction ที่ได้จากการทดลอง มีค่าเท่ากับ 0.866 ค่าที่ทดลองหาได้นี้ จะแตกต่างจากค่าที่คำนวณได้จาก (1) อย่างไร และ ทำไมจึงแตกต่างกัน
37. 1.0 kg ของ Polyester ที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย(\bar{M}_n) เป็น 10,000 g/mol ผสมกับ 1 kg ของ Polyester อีกตัวหนึ่ง ซึ่งมีค่า \bar{M}_n เป็น 30,000 g/mol พอลิเมอร์ผสมดังกล่าว ถูกทำให้หลอมละลาย ณ อุณหภูมิที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา Ester Interchange จงคำนวณหาค่า \bar{M}_n และ \bar{M}_w ของพอลิเมอร์ผสม ก่อน และ หลัง ที่จะเกิดปฏิกิริยา Ester Interchange
38. จงพล็อตกราฟระหว่างค่า X_n และ X_w กับค่า %Conversion

39. ในการเตรียม Nylon 6,10 ในห้องปฏิบัติการ โดยมีการเติม 0.2 โมล % ของ Acetic Acid ลงไปในปฏิกิริยา และ ปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ จงคำนวณ
- (1) ค่า \overline{M}_n และ \overline{M}_w ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้
 - (2) ถ้าในการเตรียมครั้งที่ 2 ทำการทดลองผิดพลาด แทนที่จะเติม 0.2 โมล % ของ Acetic Acid แต่กลับเติมเป็น 2.0 โมล % ของสารตั้งกล่าว แล้วนำพอลิเมอร์ทั้ง 2 ครั้ง มาผสมรวมกัน เพื่อที่จะฉีดเป็นเส้นใย(Fiber Spinning) จงคำนวณหาค่า \overline{M}_n และ \overline{M}_w ของพอลิเมอร์ผสมสุดท้าย
40. Polyester ซึ่งเตรียมจาก Diacid และ Diol โดยใช้ปริมาณเป็นโมลเท่าๆ กัน ถ้าต้องการควบคุมพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ให้มีค่าความยาวโซ่เฉลี่ยโดยจำนวนเป็น 100 โดยการเติม Methanol(Monofunctional) ลงไป
- (1) จงคำนวณหาปริมาณของ Methanol ต้องเติมลงไปในปฏิกิริยา
 - (2) จากข้อ (1) แทนที่จะเติม Methanol แต่เปลี่ยนเป็นการเติม Glycerol ในปริมาณเป็นโมลเท่ากับปริมาณของ Methanol ที่คำนวณได้ เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุด จะเกิดเจลขึ้นหรือไม่ แสดงการคำนวณประกอบด้วย
- 41 จงแสดงสมการความสัมพันธ์ ระหว่างค่า \overline{X}_n กับ ค่า Extent of Reaction(p) (ดูสมการ 2.18 - 2.28 ประกอบ)



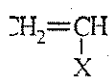
บทที่ 3

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยอนุมูลอิสระ (FREE-RADICAL ADDITION POLYMERISATION)

3.1 ลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยาแบบเพิ่ม

(General Characteristic of Addition Polymerisation)

ในบทที่แล้วมา เราจะสังเกตเห็นว่า ในการเตรียมพอลิเมอร์ให้มีความยาวโมเลกุลสูง ๆ นั้น เราจะต้องเตรียมจากมอนอเมอร์ชนิดที่มีหมู่เคมีเป็นแบบพหุฟังก์ชันนอล (Multifunctional Group) ในบทนี้โซ่ยาวของพอลิเมอร์ จะเตรียมขึ้น โดยการทำปฏิกิริยากันระหว่าง สารประกอบมอนอเมอร์ที่มีโครงสร้างโดยทั่วไป เป็นสารประกอบไวนิล (Vinyl Compounds, I) กับ สารที่มีค่าความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูง ๆ (Highly Reactive Compounds) โดยเราจะเรียกสารชนิดนี้ว่า สารเริ่มปฏิกิริยา (Initiators) ตัวอย่างของสารประเภทนี้ได้แก่ สารอนุมูลอิสระ (Free Radical) และ สารที่มีประจุ (Ionic Initiators) ซึ่งมีทั้งประจุลบ (Anionic Initiators) และ ประจุบวก (Cationic Initiators) โดยสารเริ่มต้นปฏิกิริยาเหล่านี้ จะเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะไม่อิ่มตัว (π -bonding) ของมอนอเมอร์ และ เกิดแตกตัวของพันธะคู่ (Double Bond) ของไวนิลมอนอเมอร์ เป็นพันธะเดี่ยว (Single Bond) 2 พันธะ และ จากนั้นจะเกิดการเชื่อมต่อกันของโมเลกุลของมอนอเมอร์ตัวต่อ ๆ ไป ทำให้ได้โมเลกุลที่มีความยาวเพิ่มขึ้น ตามลำดับ เหมือนการต่อเชื่อมของห่วงโซ่ ฉะนั้นบางครั้งเราอาจจะเรียกปฏิกิริยาแบบนี้ว่าเป็น “ ปฏิกิริยาแบบโซ่ (Chain Polymerisation) ”



(I) vinyl monomers

ในปฏิกิริยาแบบโซ่นี้ พอลิเมอร์แต่ละโมเลกุล จะใช้เวลาของการเกิดปฏิกิริยาของตัวเอง โดยไม่ขึ้นอยู่กับพอลิเมอร์โมเลกุลอื่นในปฏิกิริยา ไม่เหมือนกับปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว ที่แต่ละโมเลกุลของพอลิเมอร์มีโอกาสที่จะทำปฏิกิริยากันเองได้ ในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่ม จะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนย่อยคือ (1) ขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiation Step) (2) ขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของปฏิกิริยา หรือ ของโซ่ (Propagation Step) และ (3) ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา (Termination Step)

(Initiation Step) (2) ขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของปฏิกิริยา หรือ ขงโซ่(Propagation Step) และ (3) ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา(Termination Step)

ในขั้นตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยานั้น เราจะเลือกใช้ชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดใด ขึ้นอยู่กับหมู่ X (Substitutional Group) ของไวนิลมอนอเมอร์ ดังตัวอย่างแสดงในตารางที่ 3-1 ซึ่งมอนอเมอร์บางชนิดสามารถทำปฏิกิริยาได้กับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเพียงชนิดเดียว แต่มอนอเมอร์บางชนิดสามารถเกิดปฏิกิริยาได้กับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดก็ได้

X	ตัวเริ่มปฏิกิริยา(initiators)		
	Free radical	Anionic	Cationic
H	+	0	+
-OR(ethers)	0	0	+
-OCOR(esters)	+	0	0
-CN	+	+	0
-Ph(phenyl)	+	+	+
-CH=CH ₂	+	+	+
halides(Cl, Br, F)	+	0	0

+ = ใช้เตรียมได้ 0 = ใช้เตรียมไม่ได้

ตารางที่ 3-1 ผลของ X ที่มีต่อการเลือกชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ใช้

จากตารางที่ 3-1 เราจะสังเกตเห็นว่า ถ้า X เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอนเข้าหาตัวมัน(Electron Withdrawing) เช่น หมู่ไซยาโน(-CN) หมู่เฮไลด์(Halides) หมู่เอสเทอร์ หรือ หมู่ไวนิล หมู่เหล่านี้ จะทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Electron Density) ที่พันธะคู่ลดลง และ ทำให้ปฏิกิริยาแบบเพิ่มของหมู่นิวคลีโอฟิลิก(Addition of Nucleophilic Group) อันเนื่องมาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา(ทั้งอนุมูลอิสระ และ ประจุลบ) จะเกิดขึ้นได้ดี ในทางตรงกันข้ามกันเมื่อ X เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน(Electron Donating) เช่น อัลคอกซี(Alkoxy) อัลคิล(Alkyl) หรือ ไดอัลคิล(Dialkyl) ก็จะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะคู่สูงขึ้น ดังนั้นการเข้าทำปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ของ

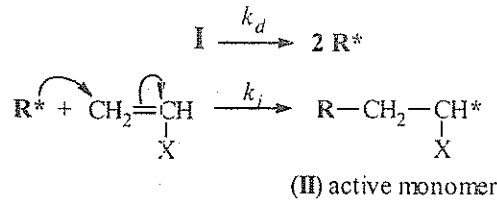
ตัวเริ่มปฏิกิริยา เป็นแบบอิเล็กโตรฟิลิก(Addition of Electrophilic Initiator) (ประจุบวก) ก็จะเกิดได้ดี ในบทนี้เราจะมุ่งเน้นไปที่ การใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเท่านั้น ส่วนปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเริ่มต้นเป็นประจุบวก และ ประจุลบ เราจะอธิบายในรายละเอียดในบทที่ 4 ต่อไป

3.2 การเกิดพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระ (Free Radical Polymerisation)

อนุมูลอิสระ(Free Radical) เป็นสารประกอบ หรือ หมู่เคมี ที่มีอิเล็กตรอนที่ไม่มีคู่(Unpaired Electron) ที่อาจอยู่ในรูปของอะตอม(Atomic Species) หรือ โมเลกุล(Molecular Species) อนุมูลอิสระนี้ สามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับ โอลีฟินิกมอนอเมอร์(Olefinic Monomers) แล้วเกิดเป็นโซ่ที่มีอนุมูลอิสระอยู่ที่ปลายโซ่(Chain Carrier) และ ในสภาวะที่เหมาะสม โมเลกุลดังกล่าว ยังมีความสามารถที่จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์โมเลกุลต่อไปได้อีก(Chain Propagation) จนกระทั่งได้สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้นในที่สุด กลไกขั้นตอนของปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยานั้น จะประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนของปฏิกิริยา ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในตอนต้นคือ ขั้นตอนการเริ่มต้นปฏิกิริยา ขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของโซ่ และ ขั้นตอนสุดท้ายเป็นขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา เราจะแยกอธิบายในขั้นตอนต่าง ๆ ในรายละเอียดในแต่ละขั้นตอน ดังนี้

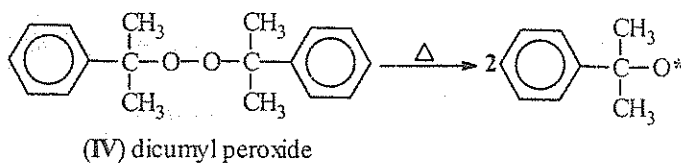
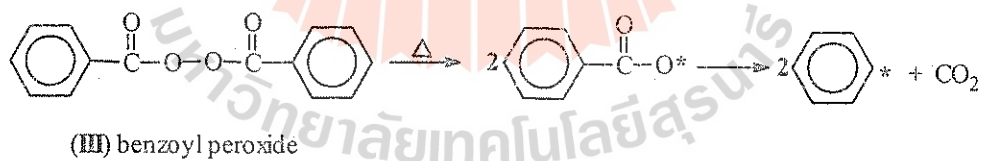
3.2.1 ขั้นตอนการเริ่มปฏิกิริยา (Initiation Step)

ในขั้นตอนนี้จะประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาที่สำคัญคือ ในขั้นตอนแรกจะเริ่มด้วยการสลายตัวของสารเริ่มต้นปฏิกิริยา และได้อนุมูลอิสระเป็นผลิตภัณฑ์ จากนั้นสารอนุมูลอิสระที่ได้ ก็จะเข้าทำปฏิกิริยาแบบเพิ่ม(Addition Reaction) กับ ไวนิลมอนอเมอร์ที่อยู่ในระบบ และ พันธะคู่ของมอนอเมอร์จะถูกเปิดออก โดยการแตกพันธะเป็นพันธะเดี่ยว โดยที่ศูนย์กลางความว่องไวต่อปฏิกิริยา(Reactive Center, II) ก็จะเปลี่ยนถ่ายตำแหน่ง ไปอยู่ที่ปลายสุดของโมเลกุล และพร้อมที่จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไปได้อีก เช่นเดียวกันกับตัวอนุมูลอิสระเริ่มต้น ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้



ในขั้นตอนของการสลายตัวของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ไปเป็นอนุมูลอิสระนั้น จัดเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 (First Order Reaction) โดยที่อัตราการสลายตัว จะไม่ขึ้นอยู่กับสารละลายที่ใช้ โดยทั่วไป เราจะเตรียมอนุมูลอิสระจากตัวเริ่มปฏิกิริยาได้ 5 วิธีการ คือ

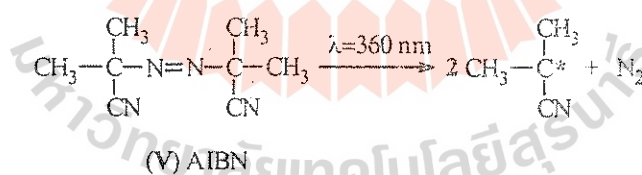
(1) การสลายตัวด้วยความร้อน (*Thermal Decomposition*): จะนิยมใช้มากสำหรับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่เป็นสารอินทรีย์ของ เปอร์ออกไซด์ (Organic Peroxides) หรือ สารประกอบเอโซ (Azo Compounds) เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (Benzoyl Peroxide, III) เมื่อสารเหล่านี้สลายตัวด้วยความร้อน จะได้อนุมูลอิสระของฟีนิล (Phenyl Radical) กับ คาร์บอนไดออกไซด์ หรือ ถ้าเริ่มต้นด้วยสารไดคิวมิลเปอร์ออกไซด์ (Dicumyl Peroxide, IV) ก็จะได้สารประกอบอนุมูลอิสระ โดยมีปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อน ในขั้นตอนเดียว ดังแสดงไว้ข้างล่างนี้ และ ในตารางที่ 3-2 แสดงสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัว และ ช่วงอุณหภูมิของการสลายตัว ของตัวเริ่มปฏิกิริยาโดยทั่วไป



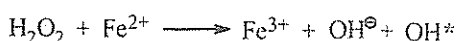
Initiator	Rate equation (s ⁻¹)	Temperature range (K)
RC(O)OO(O)CR (peroxide):		
R = Ethyl	$k = 10^{14} \exp(-146\text{kJ}/\text{RT})$	382-402
R = Butyl	$k = 6.3 \times 10^{15} \exp(-157\text{kJ}/\text{RT})$	377-395
RN=NR (azo compounds):		
R = Me ₂ C(CN)	$k = 1.8 \times 10^{15} \exp(-128.7\text{kJ}/\text{RT})$	310-340
R = PhCHMe	$k = 1.3 \times 10^{15} \exp(-152.6\text{kJ}/\text{RT})$	378-398
R = Me ₂ CH	$k = 5 \times 10^{13} \exp(-170.5\text{kJ}/\text{RT})$	453-473

ตารางที่ 3-2 แสดงอัตราการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา และช่วงอุณหภูมิของการสลายตัว

(2) **โฟโตไลซิส(Photolysis)**: จะนิยมเตรียมอนุมูลอิสระ จากสารเริ่มต้นปฏิกิริยาประเภท โลหะของไอโอดด์ (Metal Iodides) โลหะอัลคิล(Metal Alkyls) และ สารประกอบของเอโซ(Azo Compounds) เช่น เอโซบิสไอโซบิวไทโรไนไตรด์(Azobisisobutyronitrile, AIBN, V) สารประกอบพวกนี้จะสลายตัวโดยใช้แสง ที่มีความยาวของคลื่นแสง 360 nm อาทิเช่น เมื่อเริ่มต้นด้วยสาร AIBN เราจะได้ 2 อนุมูลอิสระ กับ 1 โมเลกุลของก๊าซไนโตรเจน ดังสมการแสดงข้างล่างนี้(ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนของ AIBN ก็เกิดขึ้นโดยกลไกทำนองเดียวกัน)



(3) จากปฏิกิริยารีดอกซ์(Redox Reactions): ตัวอย่างของการเตรียมอนุมูลอิสระ โดยการใช้ปฏิกิริยารีดอกซ์ได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่างไอออนของเหล็ก(Ferrous Ion) กับ ไฮโดรเจนเปอร์รอกไซด์(Hydrogen Peroxide) และได้อนุมูลอิสระของไฮดรอกซิล(Hydroxyl Radicals) ดังสมการ



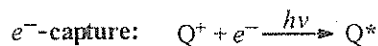
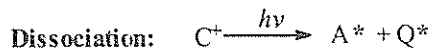
หรือ เราอาจจะใช้อัลคิลไฮเปอร์ออกไซด์(Alkyl Peroxides) แทนไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ บางครั้งเราอาจจะเตรียมอนุมูลอิสระของแอลกอฮอล์ ได้จากการออกซิไดซ์(Oxidised) แอลกอฮอล์ด้วย ซีเรียม(IV)ซัลเฟต(Cerium(IV)- Sulphate) ดังปฏิกิริยา ก็ได้



(4) **หมู่เปอร์ซัลเฟต(Persulphates)**: นิยมใช้มากในการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน(Emulsion Polymerisation) โดยที่ การสลายตัวของหมู่ซัลเฟตจะเกิดขึ้น เมื่อนำเกลือของเปอร์ซัลเฟต มาละลายน้ำ และ อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น จะแพร่(Diffusion) เข้าสู่หยดเล็ก ๆ ของสารละลายอินทรีย์(Organic Droplets) ซึ่งมีมอนอเมอร์ละลายอยู่

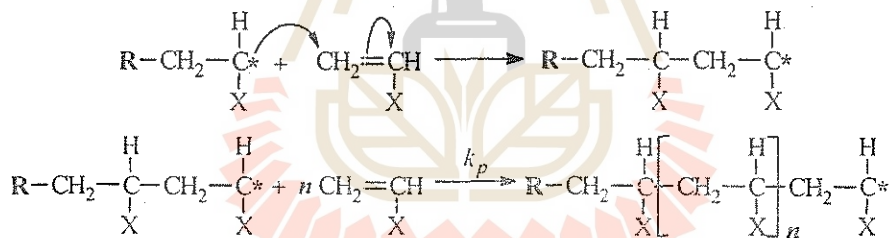


(5) **การแตกตัวของไอออนด้วยรังสี(Ionizing Radiation)**: รังสีประเภทแอลฟา(α) เบตา(β) แกมมา(γ) หรือ แม้แต่รังสีเอกซ์(X-ray) ก็อาจจะใช้เป็นตัวเริ่มต้น ในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา ของการเตรียมพอลิเมอร์ได้ โดยรังสีเหล่านี้จะทำให้เกิดอนุมูลอิสระ โดยการทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา(Ejection) หรือ ทำให้เกิดการแตกตัวของหมู่ไอออน(Dissociation) หรือ เกิดการจับอิเล็กตรอน(Electron Capture) ของหมู่ไอออนบางตัว แล้วได้หมู่อนุมูลอิสระ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ต่อไป ดังเช่น



3.2.2 ขั้นตอนการแผ่ของโซ่ (Propagation Step)

ในขั้นตอนนี้ มอนอเมอร์ว่องไวปฏิกิริยา(Reactive Monomer) ที่มีหมู่อนุมูลอิสระอยู่ที่ปลายสุดของโมเลกุล ที่ได้จากขั้นตอน "Initiation" จะเข้าทำปฏิกิริยาแบบเพิ่ม กับ ไวนิลมอนอเมอร์ตัวต่อไป ทำให้ได้โมเลกุลที่มีความยาวของโซ่เพิ่มขึ้นอีก 1 หน่วยโซ่(Repeated Unit) โดยที่ปลายสุดของโซ่ยังคงมีหมู่อนุมูลอิสระอยู่ และ หมู่ดังกล่าวก็จะเข้าทำปฏิกิริยา กับมอนอเมอร์โมเลกุลตัวต่อไปเรื่อย ๆ โดยที่ความยาวโซ่จะเพิ่มขึ้นทีละ 1 หน่วย จนกว่าปริมาณของมอนอเมอร์ในระบบจะหมดลง โดยในที่สุดก็ได้โซ่ตรงของพอลิเมอร์ ที่มีขนาดยาวมาก และมีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยในกลไกการเกิดปฏิกิริยาเราจะให้ข้อสมมุติฐานว่า "ค่าความว่องไวปฏิกิริยา(Reactivity) ของหมู่อนุมูลอิสระจะมีค่าเท่ากันทุกขั้นตอน ไม่ว่าความยาวของโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์จะยาวเท่าใดก็ตาม" หรือ กล่าวอีกนัยหนึ่งว่า ค่าความว่องไวปฏิกิริยาของหมู่อนุมูลอิสระจะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล ซึ่งเราจะเรียกว่า "Principle of Equal Reactivity" ฉะนั้นในขั้นตอนนี้ เราจะมีค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาอยู่ค่าเดียว คือค่า k_p

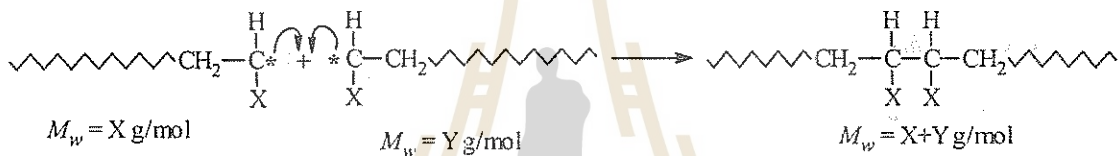


3.2.3 ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา (Termination step)

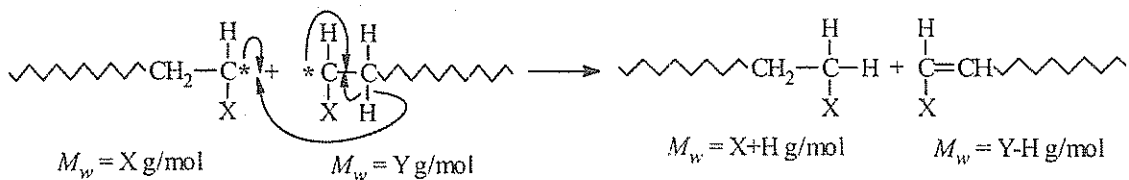
ในทางทฤษฎีแล้ว ความยาวของโซ่พอลิเมอร์ในปฏิกิริยาจะยาวไปเรื่อย ๆ จนกว่ามอนอเมอร์ในถังปฏิกิริยาจะหมดไป โดยในที่สุด เราก็จะได้โซ่พอลิเมอร์จำนวนมากมาย(ขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้) โดยที่ปลายสุดข้างหนึ่งของโซ่เหล่านั้น จะมีหมู่อนุมูลอิสระ เราทราบมาแล้วข้างต้นว่า หมู่เหล่านี้มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามาก พร้อมทั้งจะทำปฏิกิริยากับสารอื่น และ อาจทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีขนาดสั้นลงได้ ดังนั้นเราจะต้องกำจัดหมู่อนุมูลอิสระเหล่านี้ ออกโดยผ่านขั้นตอนที่เราเรียกว่า ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา(Termination Step) โดยที่ในขั้นตอนนี้ จะเกิดผ่านกลไกหลัก

ได้ 4 วิธีการคือ (1) โดยการทำปฏิกิริยากัน ระหว่างโซ่ 2 โซ่ ที่มีอนุมูลอิสระอยู่ (2) โดยการทำปฏิกิริยากับตัวยับยั้ง(Inhibitor) (3) โดยการถ่ายโอน(Transfer) อนุมูลอิสระ ไปให้โมเลกุลอื่น เช่น ตัวทำละลาย หรือ สารเริ่มต้นปฏิกิริยา หรือ มอนอเมอร์ และ (4) เกิดปฏิกิริยากับสารปนเปื้อน(Impurities) เช่น อ็อกซิเจน แต่กลไกการหยุดปฏิกิริยาที่สำคัญ คือ วิธีการที่ 1 โดยการทำปฏิกิริยากันระหว่างโซ่ 2 โซ่ที่มีหมู่ปลายเป็นอนุมูลอิสระ โดยสามารถแบ่งออกเป็นกลไกย่อยได้ 2 กลไก คือ

(i) **Combination:** ในกลไกนี้ โซ่พอลิเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระอยู่ที่ปลายจำนวน 2 โซ่ จะหันเอาปลายโซ่มาเกิดปฏิกิริยารวมกัน(Combine) โดยการการใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน เกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ และ สิ้นสุดท้ายได้ 1 โซ่พอลิเมอร์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ ผลรวมของน้ำหนักโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ทั้ง 2 โซ่ ดังแสดงไว้ข้างล่างนี้



(ii) **Disproportionation:** จะเป็นกลไก ที่เกี่ยวข้องกับการดึงเอาไฮโดรเจน(Hydrogen abstraction) จากโซ่พอลิเมอร์ตรงข้าม และ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สุดท้าย เป็นหมู่ที่ไม่อิ่มตัวที่ปลายของโซ่นั้น ส่วนโซ่ที่รับไฮโดรเจนไป ก็จะไปสร้างพันธะโควาเลนต์ กับไฮโดรเจนที่ดึงไป ผลรับสุดท้ายของการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation จะได้โซ่พอลิเมอร์จำนวน 2 โซ่เท่าเดิม โดยที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่เปลี่ยนแปลง(โดยถือว่าน้ำหนักโมเลกุลของไฮโดรเจนที่หายไป หรือ เพิ่มขึ้นมีค่าน้อยมาก เมื่อเทียบกับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์)



โดยปกติแล้วในระบบหนึ่งๆ ที่เราสนใจอาจจะมี 1 หรือ ทั้ง 2 กลไก ที่มาเกี่ยวข้องกับการหยุดปฏิกิริยา โดยจะขึ้นอยู่กับชนิดของมอนอเมอร์ที่ใช้ และ สภาวะของการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ และ ตัวทำละลายที่ใช้ ตารางที่ 3-3 แสดงสรุปให้เห็นถึงกลไกการหยุดปฏิกิริยา ในการเตรียมพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

มอนอเมอร์ (Monomer)	อุณหภูมิ (Temperature, K)	กลไกการหยุดปฏิกิริยา (Mechanism)
Styrene, X=ph	330-370	Combination
Acrylonitrile, X=CN)	330	Combination
Methyl methacrylate	273	Typically Combination
Methyl acrylate, X=COOCH ₃	>330	Typically Disproportionation
	360	Typically Disproportionation
Vinyl acetate, X=OOCH ₃	360	Typically Disproportionation

ตารางที่ 3-3 กลไกการหยุดปฏิกิริยาของพอลิเมอร์ที่เตรียมจากปฏิกิริยาโดยใช้อนุมูลอิสระ

ตัวอย่างที่ 3-1 พอลิเมอร์ที่เตรียมจาก ไวนิลมอนอเมอร์ (H₂C=CHX) โดยใช้อนุมูลอิสระเป็นสารเริ่มปฏิกิริยาดังปฏิกิริยา



(1) จงหาว่าหมู่ A และ B ที่จะเป็นไปได้ควรเป็นหมู่อะไร

จากโครงสร้างแสดงว่า พอลิเมอร์มีกลไกการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation ซึ่ง ใช้พอลิเมอร์ 2 โซ่เข้าทำปฏิกิริยากัน และ มีการถ่ายโอนอะตอมของไฮโดรเจน จากโซ่หนึ่งไปอีกโซ่หนึ่ง โดยสุดท้ายได้ 2 โซ่พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ฉะนั้น โอกาสที่ A และ B จะเป็นไปได้ ได้แก่

A	B
R(จาก อนุมูลอิสระ)	H-atom
R	-CH=CHX(เสีย H-atom ไป)

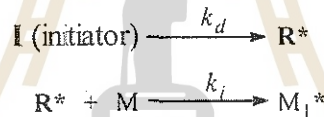
(2) จงหาความเป็นไปได้ของ หมู่ D และ E

จากโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ แสดงว่า เกิดจากกลไกการการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination โดยที่โซ่ 2 โซ่ที่มีความยาวโซ่เป็น X และ Y เข้าทำปฏิกิริยากับ และ ได้ผลลัพธ์เป็นโซ่ที่มีความยาว X + Y ดังนั้น D และ E ที่เป็นจะเป็นไปได้มีได้เพียงอย่างเดียว คือ หมู่ R ที่มาจาก อนุมูลอิสระ เท่านั้น

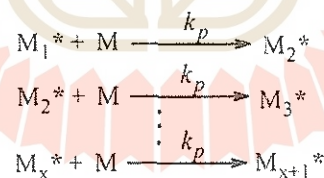
3.4 จลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้หมู่อนุมูลอิสระ (Kinetics of Radical Polymerisation)

ถ้าเราจะสรุปขั้นตอนของการเตรียมพอลิเมอร์ทั้ง 3 ขั้นตอน ที่ได้กล่าวมาแล้วง่าย ๆ ดังแสดงไว้ข้างล่างดังนี้ โดยให้ I แทนตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา M แทนมอนอเมอร์ และ R* แทนหมู่อนุมูลอิสระ

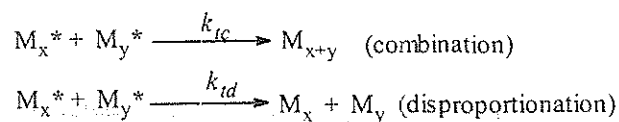
Initiation step:



Propagation step:



Termination step:



สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา(Rate of Reaction) ซึ่งเขียนในรูปความสัมพันธ์ระหว่างเวลา และ ความเข้มข้นของ หมู่ต่างๆที่เกี่ยวข้องกันในปฏิกิริยา เขียนได้ดังนี้

อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น(Rate of Initiation):

$$v_i = \frac{d[M^*]}{dt} = 2fk_d[I] \quad (3.1)$$

โดยที่ค่า f เป็นค่าอัตราส่วน(Fraction) ของอนุมูลอิสระ ที่ได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวของสารเริ่มปฏิกิริยา กับ อนุมูลอิสระ ที่เข้าทำปฏิกิริยาเริ่มต้นจริงๆ และได้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา เป็นมอนอเมอร์ว่องไวปฏิกิริยา(Reactive Monomer)

อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายยาวของโซ่(Rate of Propagation):

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M^*] \quad (3.2)$$

เป็นการวัด อัตราเร็วการหายไปของมอนอเมอร์ [M] ที่อยู่ในดังปฏิกิริยา ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณของมอนอเมอร์เริ่มต้น

และ อนุมูลอิสระที่เข้ามาทำปฏิกิริยาด้วย โดยที่ค่า $[M^*] = \sum_{x=1}^{\infty} [M_x^*]$

อัตราเร็วการหยุดปฏิกิริยา(Rate of Termination):

$$v_t = -\frac{d[M^*]}{dt} = 2k_t[M^*]^2 \quad (3.3)$$

โดยที่ $k_t = k_{tc} + k_{td}$

ในหลายๆ โอกาสของการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยใช้อนุมูลอิสระ ที่ค่าความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ $[M^*]$ จะเป็นค่าคงที่ในตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากว่า อนุมูลอิสระเหล่านี้จะถูกทำลายไป(Terminated) ในอัตราเร็วที่เท่ากับ อัตราเร็วของการเกิดเป็นอนุมูลอิสระจากปฏิกิริยาการสลายตัว ดังนั้นเราจะให้ข้อสมมุติฐานจากข้อเท็จจริงจากสภาวะดังกล่าวว่า เป็น “สภาวะคงที่(Steady-state Condition)” โดยที่ให้ค่า $v_i = v_p$ ฉะนั้น จากสมการที่ 3.1 และ 3.3 เราจะคำนวณหาค่า $[M^*]$ ได้เป็น

$$[M^*] = \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (3.4)$$

ในทางปฏิบัติแล้ว การวัดค่าของ $[M^*]$ โดยตรงในปฏิกิริยาการแผ่ขยายยาวของโซ่ จากการทดลองนั้น ทำได้ค่อนข้างไม่สะดวก แต่ถ้าเราสามารถเปลี่ยนค่า $[M^*]$ ให้อยู่ในรูปของ $[M]$ โดยการแทนสมการที่ 3.4 ลงในสมการที่ 3.2 เราจะได้สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ ได้ใหม่ดังนี้

$$v_p = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (3.5)$$

โดยปกติเราจะวัด อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวม (Over All Rate of Reaction) โดยการวัด อัตราการหายไปของมอนอเมอร์ เทียบกับเวลา (t) ของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ ในปฏิกิริยาแบบเพิ่มที่ใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้น ปฏิกิริยานี้ ขั้นตอนการแผ่ของโซ่ (Propagation Step) จะเป็นขั้นตอนที่ช้าที่สุด และ จะเป็นขั้นตอนที่ใช้เป็นตัวกำหนดอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (Rate Determination) โดยที่ถ้าเราให้ X คือ อัตราส่วนของปริมาณมอนอเมอร์ที่หายไป กับ ปริมาณของมอนอเมอร์เริ่มต้น เมื่อเทียบกับ เวลาของการเกิดปฏิกิริยา เราจะได้ค่า X เป็น

$$X \equiv \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (3.6)$$

เราจะสามารถเขียนสมการที่ 3.5 ได้ใหม่ ในรูปของสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา โดยการแทนค่าสมการที่ 3.6 ลงไปในสมการ 3.5 ได้ดังนี้

$$\frac{dX}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} (1 - X) \quad (3.7)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 3.7 เทียบกับเวลาของการเกิดปฏิกิริยาแล้ว โดยกำหนดให้ $X = 0$ เมื่อ $t = 0$ จะได้

$$X = 1 - \exp \left[-k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \times t \right] \quad (3.8)$$

โดยที่เรามีสมมุติฐานว่าค่า $[I]_c$ เป็นค่าคงที่

เมื่อเราเปลี่ยนสมการ 3.8 เป็นรูปสมการของ Logarithmic Function เราจะได้สมการเส้นตรง ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า % Conversion ของมอนอเมอร์ กับ เวลา ดังแสดงในสมการที่ 3.8a และ สามารถเขียนกราฟของปฏิกิริยาได้ดังรูปที่ 3-1 โดยที่ถือว่าความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นค่าคงที่

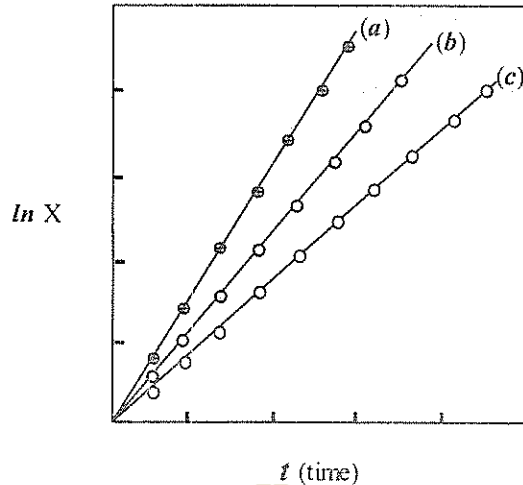
$$\ln X = k_p \left(\frac{fk_d[I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \times t \quad (3.8a)$$

มอนอเมอร์	อุณหภูมิ (°C)	$k_p \times 10^{-3}$ (l/(mol.s))	E_p (kJ/mol)	$k_t \times 10^{-3}$ (l/(mol.s))	E_p (kJ/mol)
Acrylonitrile	60	1.96	16.2	78.2	15.5
Chloroprene	40	0.220	-	9.7	-
Ethylene	83	0.242	18.4	54.0	1.3
Methyl Acrylate	60	2.09	29.7	0.95	22.2
Methyl Methacrylate	60	0.515	26.4	2.55	11.9
Styrene	60	0.176	26.0	7.2	8.0
Vinyl Acetate	50	2.64	30.6	11.7	21.9
Vinyl Chloride	50	1.10	16.0	21.0	17.6
Tetrafluoroethylene	40	7.40	17.4	7.4	13.6

ตารางที่ 3-4 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา และ ค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) ในขั้นตอน

Propagation และ Termination ของปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยใช้ Benzoyl Peroxide เป็นตัวเริ่มต้น

ปฏิกิริยา ในตัวทำละลาย Benzene



รูปที่ 3-1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า %Conversion กับ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้น $[M]_0$ ของ (a) > (b) > (c)

ในความเป็นจริงแล้ว ค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ($[I]$) จะไม่คงที่ โดยเฉพาะเมื่อ ปฏิกิริยาดำเนินไปถึงจุดที่เกิดการเปลี่ยนแปลงปริมาณของมอนอเมอร์มาก ๆ (High Conversion) ด้วยเหตุผล 2 ประการคือ แรกสุดนั้นค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา จะมีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อเทียบกับเวลาของการเกิดปฏิกิริยา ประการที่สอง ปริมาตรรวมทั้งหมดของปฏิกิริยา จะมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณของมอนอเมอร์ลดลง เพราะเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป โดยปกติแล้วปริมาตรของสารละลายผสม (V) ของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม จะลดลง 10 - 20% เมื่อ 100% ของมอนอเมอร์เปลี่ยนไปเป็น 100% ของพอลิเมอร์ ฉะนั้น ถ้าเราทำการอินทิเกรตสมการ 3.7 ใหม่ โดยที่ค่า $[I]$ ไม่เป็นค่าคงที่ มีการเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาของการเกิดปฏิกิริยา เราจะได้ว่าการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ดังสมการ

$$\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{dI}{dt}\right) = -k_d[I] = -k_d\left(\frac{I}{V}\right) \quad (3.9)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ 3.9 จาก $I = I_0$ เมื่อ $t = 0$ ถึง I เมื่อ $t = t$ เราจะได้

$$I = I_0 \exp(-k_d t) \quad (3.10)$$

จากการที่เราตั้งข้อสมมุติฐานที่ว่า การเปลี่ยนแปลงปริมาตรมวลของปฏิกิริยา จะมีความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง กับ เปอร์เซ็นต์การลดลงของมอนอเมอร์(หรือ การเพิ่มขึ้นเทียบกับผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์) โดยความสัมพันธ์ดังกล่าว จะเป็นตามสมการของ Levenspiel คือ

$$V = V_0(1 + \epsilon X) \quad (3.11)$$

โดยที่ค่า ϵ เป็นอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรจาก $X=0$ ถึง $X=1$ และ ค่า V_0 เป็น ค่าปริมาตรที่ $X=0$ เมื่อรวม สมการที่ 3.7, 3.9, 3.10 และ 3.11 เข้าด้วยกัน เราจะได้สมการรวมของปฏิกิริยาใหม่ เป็น

$$\frac{dX}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \frac{1-X}{(1+\epsilon X)^{1/2}} \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) \quad (3.12)$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ 3.12 โดยเทียบกับเวลา, t , เราจะได้สมการอินทิเกรตขึ้นดังแสดงไว้ในสมการ 3.13

$$\int_0^X \frac{(1+\epsilon X)^{1/2}}{1-X} dX = \left(\frac{2k_p}{k_d} \right) \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \left[1 - \exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) \right] dt \quad (3.13)$$

ในการหาผลลัพธ์ของการอินทิเกรตสมการ 3.13 นั้น ไม่สามารถกระทำอย่างง่าย ๆ โดยเฉพาะเทอมทางซ้ายมือของสมการ ที่ติดค่าของ X ที่ยังคงเป็นฟังก์ชันของเวลา($X(t)$) อยู่ ดังนั้นเราจะลดความซับซ้อนของสมการลง โดยการกำหนดให้ค่า ϵ มีค่าเป็น 0 ($\epsilon = 0$) เราจะได้ผลลัพธ์ของการอินทิเกรตสมการ 3.13 เป็น

$$X = 1 - \exp\left\{ \left(\frac{2k_p}{k_d} \right) \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \left[\exp\left(\frac{-k_d t}{2}\right) - 1 \right] \right\} (\epsilon = 0) \quad (3.14)$$

จากสมการที่ 3.14 ถ้าพิจารณาการเปลี่ยนแปลงปริมาณของมอนอเมอร์ ที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา(%Conversion) ที่เวลา $t = \infty$ แล้ว เราจะได้ค่า X ในสมการที่ 3.14 เป็นค่า เปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาสูงสุด(Maximum Reaction Conversion, X_{max}) ที่ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ดังจะเห็นได้จากสมการที่ 3.15

$$X_{\max} = 1 - \exp \left\{ - \left(\frac{2k_p}{k_d} \right) \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \right\} (\epsilon = 0) \quad (3.15)$$

ซึ่งเมื่อเราเปรียบเทียบสมการที่ได้ กับ สมการที่ 3.8 เราจะสังเกตเห็นว่า ในสมการที่ 3.8 นั้น เปอร์เซนต์การเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเป็น 100% เมื่อ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเข้าสู่อนันต์(Infinity) ดังนั้นการใช้สมการที่ 3.8 แทนที่จะใช้สมการที่ 3.13 หรือ 3.15 ในการคำนวณระบบที่มีค่า เปอร์เซนต์ของการเกิดปฏิกิริยาสูง ๆ ก็จะทำให้เกิดความผิดพลาดได้ค่อนข้างมาก แต่สำหรับการคำนวณในระบบที่มีค่าเปอร์เซนต์การเกิดปฏิกิริยาไม่ค่อยสูงมากนัก เราก็อาจจะใช้สมการ 3.8 ในการคำนวณแทนได้ เราจะเห็นความสำคัญของค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนในแง่ผลลัพธ์ของการใช้สมการทั้ง 3 สมการในตัวอย่างที่ 3-2 ข้างล่างนี้

เราอาจจะสรุปเปรียบเทียบสมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ที่ใช้หม้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาได้คือ สมการที่ 3.8 จะใช้ได้ดี โดยมีค่าความผิดพลาดน้อยมากสำหรับระบบที่มีค่า เปอร์เซนต์การเกิดปฏิกิริยาไม่สูงมากนัก โดยเราให้ข้อสมมุติฐานว่า ค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยามีค่าคงที่ ส่วนระบบใดที่ค่าของความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา มีค่าลดลงตามเวลาของการเกิดปฏิกิริยา และ ปริมาตรมวลสารของระบบ ก็จะมีการเปลี่ยนแปลงลดลง ตามเวลาของการเกิดปฏิกิริยาด้วย เราจะต้องคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก สมการที่ 3.13 แต่ ถ้าเราถือว่าการเปลี่ยนแปลงปริมาตรมวลสารของระบบ มีค่าน้อยมากจนสามารถไม่นำมาคิดคำนวณ เราก็จะใช้ สมการที่ 3.14 เป็นสมการของปฏิกิริยาได้

ตัวอย่างที่ 3-2 สำหรับระบบของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิสไตรีนโดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ในระบบที่เป็นแบบ Homogeneous ที่ 60°C ในถังปฏิกิริยาถึงเดี่ยว(Batch Reactor) โดยกำหนดค่าคงที่ต่าง ๆ ดังนี้

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 1.18 \times 10^{-3} \text{ l/(mol.s)}$$

$$k_d = 0.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[I]_0 = 0.05 \text{ mol/l}$$

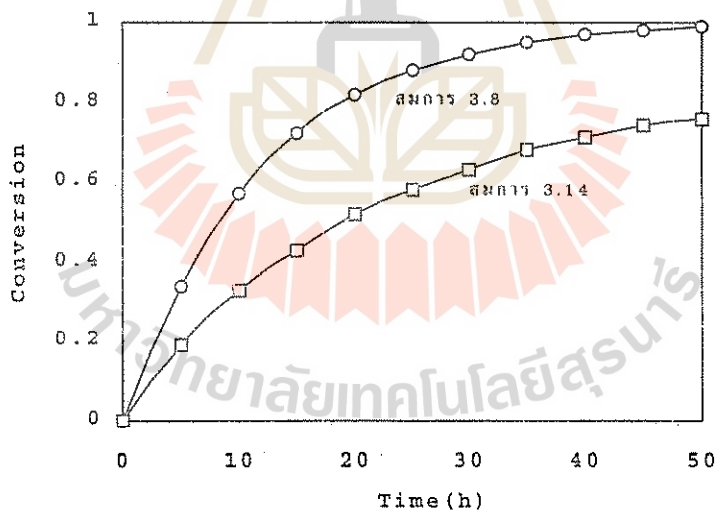
$$f = 1$$

และ $\epsilon = -0.136$ (13.6%)

จากข้อมูลจงเขียนกราฟระหว่างค่า %Conversion กับ เวลา(t) ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นชั่วโมง เปรียบเทียบกันระหว่าง สมการที่ 3.8([I] คงที่) และ สมการที่ 3.14(V คงที่)

วิธีทำ จากสมการที่ 3.8 และ 3.14 เมื่อแทนค่าเวลาเป็นชั่วโมง ลงไปในสมการ เราจะได้ค่า % Conversion ออกมา แล้ว จึงนำไปพล็อตกราฟ เราจะได้กราฟดังรูป

เวลา (ชั่วโมง)	%Conversion (จากสมการ 3.8)	%Conversion (จากสมการ 3.14)
0	0	19
5	34	33
10	57	43
15	72	52
20	82	58
25	88	63
30	92	68
40	95	71
45	98	74
50	99	76



หมายเหตุ ลองใช้สมการ 3.8, 3.13 และ 3.14 คำนวณเปรียบเทียบหาเวลา(เป็นชั่วโมง) ที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไป
ได้ 90% Conversion

3.5 ดีกรีของการเกิดปฏิกิริยา และการถ่ายโอนของโซ่ (Degree of Polymerisation and Chain Transfer)

ถ้าเรากำหนดให้ “ค่าความยาวโซ่ทางจลศาสตร์เคมี(Kinetic Chain Length, ν)” ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ จำนวนของหน่วยมอนอเมอร์ ต่อ 1 หน่วยของศูนย์กลางกัมมันต์(Active Center) ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ อัตราส่วนของอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ (Propagation Rate) กับ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น(Initiation Rate) หรือ อัตราเร็วการหยุดปฏิกิริยา

(Termination Rate) ตามข้อสมมุติฐาน “สภาวะสถานะคงตัว(Steady State Condition)” โดยที่ค่า $\frac{\nu_p}{\nu_i} = \frac{\nu_p}{\nu_t}$ ซึ่ง

ใช้ในการคำนวณ โดยการแทนค่าจากสมการที่ 3.2 และ 3.3 ลงไปในความสัมพันธ์ดังกล่าว แล้วเราจะได้ความสัมพันธ์ในรูปของ สมการค่าความยาวโซ่ทางจลศาสตร์(Kinetic Chain Length(ν) Equation) ดังสมการที่ 3.16

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2k_t[M^*]} \quad (3.16)$$

และ เมื่อกำจัดเทอมของ $[M^*]$ โดยการแทนค่าจากสมการที่ 3.4 ลงไป เราจะได้สมการที่ 3.16 ที่มีเฉพาะเทอมของ $[M]$ เป็น

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} = \bar{X}_n \quad (3.17)$$

ในกรณีที่ไม่มีปฏิกิริยาอื่นใดเข้ามาเกี่ยวข้อง สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มนี้ ค่าความยาวโซ่ทางจลศาสตร์เคมีของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะเท่ากับค่า ดีกรีของการเกิดปฏิกิริยา(Degree of Polymerisation, \bar{X}_n) โดยที่ ค่า $\bar{X}_n = 2\nu$ เมื่อกลไกการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination (น้ำหนักโมเลกุลสุดท้ายจะเป็น 2 เท่าของน้ำหนักโมเลกุลที่เข้าทำปฏิกิริยากัน) แต่ ค่าของ $\bar{X}_n = \nu$ เมื่อกลไกการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Disproportionation (ได้สองโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่าเดิม) ดังนั้นในกรณีที่การหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Disproportionation เท่านั้น เราสามารถคำนวณหาว่า \bar{X}_n ได้โดยตรงจากสมการ 3.17

ตัวอย่างที่ 3-3 จากข้อมูลในตัวอย่างที่ 3-2 ถ้าเราเริ่มต้นด้วย 1.0 mol/l ของ Styrene มอนอเมอร์ จงคำนวณค่าของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สุดท้าย ถ้าขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination เท่านั้น

วิธีทำ ปฏิกิริยากำหนดขั้นตอนการหยุดเป็นแบบ Combination ฉะนั้น ค่า \bar{X}_n จะมีค่าเป็น $2v$ ดังนั้นจากสมการ 3.17 เราเขียนใหม่ได้เป็น

$$\begin{aligned} (\bar{X}_n)_{\text{Combination}} &= 2 \times v = \frac{2 \times k_p [M]}{2 \times (fk_d k_t [I])^{1/2}} \\ &= \frac{k_p [M]}{(fk_d k_t [I])^{1/2}} \end{aligned}$$

ฉะนั้น เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงไปในสมการ เราจะได้ค่า \bar{X}_n เป็น

$$(\bar{X}_n)_{\text{Combination}} = \frac{(1.18 \times 10^{-3} \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s}) \times k_t)^{1/2} \times 1.0 \text{ mol/l}}{(1 \times 0.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times k_p \times 0.05 \text{ mol/l})^{1/2}}$$

≈ 50 ตอน

เราสามารถทำให้สมการที่ 3.17 ให้อยู่ในรูปสมการทั่วๆ ไปได้ โดยการกำหนดค่าตัวแปร ξ ซึ่งเป็น “ค่าเฉลี่ยของจำนวนโซ่พอลิเมอร์ ที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ (Dead Chains) ที่ได้จากปฏิกิริยา ต่อ การหยุดปฏิกิริยา 1 ครั้ง” ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ อัตราส่วนของอัตราเร็วการเกิดโซ่ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ (Rate of Dead Chain Formation) ต่อ อัตราเร็วการหยุดปฏิกิริยา (Rate of Termination) โดยที่ การหยุดปฏิกิริยาที่มีกลไกการหยุดเป็นแบบ Disproportionation จะได้ 2 โซ่พอลิเมอร์ ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ส่วน การหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination จะได้เพียง 1 โซ่พอลิเมอร์เท่านั้น ดังนั้นเราสามารถเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้ ดังนี้

$$\xi = \frac{\text{rate of dead chain formation}}{\text{rate of termination}}$$

โดยที่ อัตราเร็วการเกิดโซ่ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ (Rate of Dead Chain Formation) มีค่าเท่ากับ $(2k_{td} + k_{tc})[M_x^*]^2$ และ อัตราเร็วการหยุดปฏิกิริยา (Rate of Termination) มีค่าเป็น $(k_{tc} + k_{td})[M^*]^2$ ฉะนั้นเราจะได้

$$\xi = \frac{(2k_{td} + k_{tc})[M_x^*]}{(k_{tc} + k_{td})[M_x^*]} = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_{td} + k_{tc}} \quad (3.18)$$

และจาก
$$v_p = \frac{v_p}{v_t} = \frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_p[M_x^*][M]}{(2k_{td} + k_{tc})[M_x^*]^2} = \frac{k_p[M]}{\xi(fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad (3.19)$$

จากสมการที่ 3.19 จะเห็นว่าถ้า $k_{td} \gg k_{tc}$ แล้ว ค่า $\xi = 2$ หรือ $k_{tc} \gg k_{td}$ แล้ว ค่า $\xi = 1$ ซึ่งก็เหมือนกับสมการที่ 3.17 แต่ มีข้อดีอยู่ที่ เราสามารถใช้ได้กับระบบ ที่มีการหยุดปฏิกิริยามิกลไกทั้ง 2 แบบ เกิดร่วมกันอยู่ได้

ตัวอย่างที่ 3-4 ข้อมูลจากตัวอย่างที่ 3-3 ถ้าเราพบว่า อัตราเร็วของการหยุดปฏิกิริยา แบบ Combination มีค่ามากกว่า อัตราการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation 3 เท่าตัว จงคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สุดท้าย

วิธีทำ เราทราบว่า ค่า k_{tc} มีค่าเท่ากับ $3 \times k_{td}$ ฉะนั้นเราสามารถคำนวณหาค่า ξ จากสมการที่ 3.18 ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{2k_{td} + 3 \times k_{td}}{k_{td} + 3 \times k_{td}} \\ &= 1.25 \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า ξ ลงในสมการ 3.19 เราจะคำนวณหาค่า \bar{X}_n ได้เป็น

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{k_p[M]}{\xi(fk_d k_t [I])^{1/2}} \\ &= \frac{(1.18 \times 10^{-3} \text{ l/(mol.s)} \times k_p)^{1/2} \times 1.0 \text{ mol/l}}{1.25(1 \times 0.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times k_t \times 0.05 \text{ mol/l})^{1/2}} \\ &\approx 40 \end{aligned}$$

เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของหน่วยซ้ำ(Repeated Unit) ของ Polystyrene มีค่าเป็น 104 g/mol ฉะนั้นค่า \bar{M}_n ของ Polystyrene ที่เตรียมได้จะมีค่าเป็น

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= M_o \times \bar{X}_n \\ &= 104 \text{ g/mol} \times 40 \\ &= 4,160 \text{ g/mol} \quad \text{ตอบ}\end{aligned}$$

แต่ในบางระบบ กลไกการหยุดปฏิกิริยา ไม่ได้มีเฉพาะ 2 กลไกที่ได้กล่าวมา แต่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่ (Chain Transfer) เข้ามาเกี่ยวข้องในขั้นตอนของการหยุดปฏิกิริยาด้วย โดยที่ปลายโซ่พอลิเมอร์ที่มีศูนย์กลางกัมมันต์ (Active Chain End) จะเกิดการถ่ายโอนหมู่อนุมูลอิสระ ให้กับมอนอเมอร์ตัวอื่น หรือ ตัวเริ่มปฏิกิริยา หรือ ตัวทำละลาย หรือ สารถ่ายโอน (Chain-transfer Agent) ที่เติมลงไปดังแสดง



โดยที่ $i = M$ เมื่อถ่ายโอนให้กับมอนอเมอร์

$i = S$ เมื่อถ่ายโอนให้ตัวทำละลาย

$i = I$ เมื่อถ่ายโอนให้ตัวเริ่มปฏิกิริยา

หมายเหตุ เราจะไม่นำเอาปฏิกิริยาการถ่ายโอนให้พอลิเมอร์ มาคิดเนื่องจากการถ่ายโอนลักษณะดังกล่าว ไม่มีการสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ใหม่ขึ้น

โดยมีสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอน

$$v_r = k_{tr}[S][M_x^*] \quad (3.20)$$

จากปรากฏการณ์ดังกล่าว ทำให้ค่าของ \bar{X}_n ที่คำนวณได้จากสมการที่ 3.17 หรือ 3.19 จะไม่ถูกต้อง ดังนั้นเราจึงต้องปรับเปลี่ยน สมการการคำนวณค่า \bar{X}_n เสียใหม่ ได้เป็น

$$\bar{X}_n = \frac{\text{rate of chain growth}}{\sum \text{rate of all reaction leading to dead polymer}}$$

$$\bar{X}_n = \frac{v_p}{v_t + \sum k_{tr,i}[S][M_x^*]} \quad (3.21)$$

เมื่อแทนค่า สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา v_p และ v_t ลงในสมการที่ 3.21 จะได้

$$\bar{X}_n = \frac{k_p[M_x^*][M]}{(2k_{td} + k_{tc})[M_x^*]^2 + \sum_i k_{tr,i}[S][M_x^*]} \quad (3.22)$$

เมื่อแทนค่า $[M_x^*]$ จากสมการที่ 3.4 และ ค่า ξ จาก 3.18 ลงในสมการที่ 3.22 จะทำให้ได้

$$\bar{X}_n = \frac{k_p[M]}{\xi(fk_d k_t [I])^{1/2} + \sum_i k_{tr,i}[S]} \quad (3.23)$$

หรือ
$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_o} + \sum_i C_i \frac{[S]}{[M]} \quad (3.24)$$

โดยที่ค่า $(\bar{X}_n)_o = \frac{k_p[M]}{\xi(fk_d k_t [I])^{1/2}}$ = ค่า ความยาวโซ่เฉลี่ยของปฏิกิริยา ที่ไม่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอน

และ $C_i = \frac{k_{tr,i}}{k_p}$ เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่ (Chain-transfer Constant)

ในตารางที่ 3-5 แสดงค่าคงที่ C_i ของปฏิกิริยาถ่ายโอน (Chain-transfer Constant) ของปฏิกิริยาการเตรียม

Polystyrene โดยใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 60°C

Transfer Agent	$C_i \times 10^4$
Acetic Acid	2.0
Benzene	0.01
Butyl Alcohol	0.06
t-Butyl Alcohol	6.7
Chloroform	0.5
Hexane	0.9
Phenol	8.1
Toluene	0.105
Water	0

ตารางที่ 3-5 แสดงค่าคงที่ Chain-transfer ของปฏิกิริยาการเตรียม Polystyrene จากอนุมูลอิสระ ที่ 60°C

ตัวอย่างที่ 3-5 ในการเตรียม Polyethylene จาก Ethylene มอนอเมอร์ โดยใช้ Azoisopropane เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา(แตกตัวให้อนุมูลอิสระโดยกระบวนการ Photolysis) ที่ 83°C ในสารละลาย Benzene ดำเนินต้นด้วย Ethylene ความเข้มข้น 6.08 mol/l และ เริ่มปฏิกิริยาด้วย Azoisopropane เข้มข้น 2.63×10^{-2} mol/l จงคำนวณ

- (1) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุด (\bar{X}_n)
- (2) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย (\bar{X}_n) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าเราเติม Hexane ลงไปเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่(Chain-transfer Agent) โดยใช้ความเข้มข้นของ Hexane เป็น 2.5×10^{-3} mol/l

ค่าคงที่ทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

$$f = 0.5 \times 10^{-2}$$

$$k_p = 470 \text{ l/(mol.s)} \quad k_{tc} = 1.05 \times 10^{-9} \text{ l/(mol.s)}$$

$$k_{td} = 185 \text{ l/(mol.s)} \quad k_d = 1.14 \times 10^{-6} \text{ mol/(l.s)}$$

และ $k_{tr,i} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ l/(mol.s)}$

วิธีทำ จากข้อมูลทางจลศาสตร์เราสามารถคำนวณหาค่า ξ ได้จากสมการ 3.18

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_{td} + k_{tc}} \\ &= \frac{2 \times 185 \text{ l/(mol.s)} + 1.05 \times 10^{-9} \text{ l/(mol.s)}}{185 \text{ l/(mol.s)} + 1.05 \times 10^{-9} \text{ l/(mol.s)}} \\ &\approx 2 \end{aligned}$$

(1) ถ้าในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination และ Disproportionation เท่านั้น เราจะคำนวณค่า

\bar{X}_n ได้จากสมการ 3.19

$$\begin{aligned}\bar{X}_n &= \frac{k_p[M]}{\xi(fk_d k_t [I])^{1/2}} \\ &= \frac{470l/(mol.s) \times 6.08mol/l}{2(0.5 \times 10^{-2} \times 1.14 \times 10^{-6} mol/l(s) \times 185l/(mol.s) \times 2.63 \times 10^{-2} mol/l)^{1/2}} \\ &= 8.58 \times 10^6 \quad \text{ตอบ}\end{aligned}$$

(2) ถ้ามีการเติมสารถ่ายโอนโซ่ ลงไปในปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่ ในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาด้วย ฉะนั้นเราจะคำนวณความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สุดท้าย จากสมการที่ 3.23 หรือ 3.24 ก็ได้

ฉะนั้น จากสมการ 3.24

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \sum_i C_i \frac{[S]}{[M]}$$

ค่า $(\bar{X}_n)_0$ เป็นค่าที่คำนวณได้จาก (1) และ ค่า C_i จะคำนวณเฉพาะปฏิกิริยาการถ่ายโอนให้กับ Hexane เท่านั้น เนื่องจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนให้กับตัวทำละลาย ถือว่ามีค่าน้อยมาก (ดูค่าจากตารางที่ 3-4 ประกอบ) ดังนั้น

$$\begin{aligned}C_i &= \frac{k_{tr,i}}{k_p} \\ &= \frac{4.2 \times 10^{-2} l/(mol.s)}{470l/(mol.s)} \\ &= 8.94 \times 10^{-5}\end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า C_i ลงในสมการ 3.24 จะได้

$$\begin{aligned}\frac{1}{\bar{X}_n} &= \frac{1}{8.58 \times 10^6} + 8.94 \times 10^{-5} \times \frac{2.5 \times 10^{-3} mol/l}{6.08 mol/l} \\ &= 1.53 \times 10^{-7}\end{aligned}$$

ฉะนั้นค่า $\bar{X}_n = 6.52 \times 10^6$ ตอบ

3.6 การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Molecular Weight Distribution)

3.6.1 คำนวณทางจลศาสตร์เคมี (Kinetics Approach)

จากหัวข้อที่ผ่านมา เราได้สมการในการคำนวณ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยที่ค่าความยาวของโซ่เฉลี่ย จะเป็นค่าคำนวณที่อยู่ในรูปของ จำนวนครั้งของการเกิดปฏิกิริยา (Degree of Polymerisation) ซึ่งหาได้จาก อัตราส่วนของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ ต่อ อัตราการหยุดปฏิกิริยา ซึ่งเราเรียกความสัมพันธ์ดังกล่าวว่า ค่าความยาวเฉลี่ยทางจลศาสตร์เคมี (Kinetic Average Chain Length) ในหัวข้อนี้เราจะมาพูดถึงการคำนวณ ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยอาศัยจลศาสตร์ และ หลักทางสถิติเข้ามาร่วมพิจารณา

ถ้าเราพิจารณาที่โซ่พอลิเมอร์เส้นหนึ่ง ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายยาวของโซ่ เราจะพบว่าโซ่ดังกล่าวมีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาการแผ่ต่อไปเรื่อยๆ หรือ อาจจะถูกหยุด โดยกลไกใดกลไกหนึ่งในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา หรือ แม้แต่ทำให้ความสามารถที่จะทำให้อะตอมโมเลกุลไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ อันเนื่องมาจาก ปฏิกิริยาการถ่ายโอนกับสารตัวอื่นๆ

ตั้งได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา ถ้าเรากำหนดให้ค่า “ q ” เป็นโอกาสที่โซ่พอลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาการแผ่ (Propagation Probability) มากกว่าที่โซ่จะถูกหยุดปฏิกิริยา เราจะได้ว่า

$$q = \frac{\text{rate of propagation}}{\text{rate of propagation} + \text{rate of transfer} + \text{rate of termination}}$$

$$q = \frac{k_p [M][M_x^*]}{k_p [M][M_x^*] + k_{tr} [S][M_x^*] + 2k_t [M_x^*]^2} \quad (3.25)$$

เมื่อแทนค่า $[M_x^*]$ จากสมการที่ 3.4 ลงในสมการที่ 3.25 เราจะได้ว่า

$$q = \frac{k_p [M]}{k_p [M] + k_{tr} [S] + 2(fk_d k_p [I])^{1/2}} \quad (3.26)$$

ในการที่จะคำนวณหาค่า การกระจายของความยาวโซ่เฉลี่ย จากค่าของ q เราจะต้องแบ่งการพิจารณาขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาออกเป็น 2 กรณีคือ กรณีที่มีกลไกแบบ Disproportionation และ กลไกแบบ Combination เนื่องจากว่าทั้ง 2 กลไก จะให้ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกัน

ในกรณีแรก ถ้าให้กลไกการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Disproportionation หรือ เทียบได้กับกลไกการหยุดเนื่องจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่(Chain-transfer Reaction) ซึ่งจะให้ผลลัพธ์ของการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลเหมือนกัน เนื่องจาก ไม่ว่าโซ่โมเลกุลจะถูกหยุดด้วยกลไกใดกลไกหนึ่งจาก 2 กลไกนี้ ผลลัพธ์สุดท้าย ก็จะได้ความยาวของโซ่ไม่มีการเปลี่ยนแปลง ฉะนั้นถ้าพิจารณาส่วนกลับของสมการที่ 3.26 เราจะพบว่า

$$\frac{1}{q} = 1 + \left\{ \frac{k_{tr}[S]}{k_p[M]} + \frac{2(fk_d k_{tc}[I])^{1/2}}{k_p[M]} \right\} \quad (3.27)$$

ถ้าเราพิจารณาเทอมที่อยู่ในวงเล็บปีกกาใหญ่ ซึ่งจะมีค่าเท่ากับ $\frac{1}{\bar{X}_n}$ เมื่อ $\xi = 2$ (สำหรับ การหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation ดูสมการที่ 3.23 ประกอบ)

$$\text{ฉะนั้น} \quad \bar{X}_n = \frac{q}{1 - q} \quad (3.28)$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราพิจารณากรณีที่การหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination เท่านั้น ($k_t = k_{tc}$ $\xi = 1$) เราจะพบว่า

$$q = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + 2(fk_d k_{tc}[I])^{1/2}} \quad (3.29)$$

$$\text{และ} \quad \frac{1}{q} = 1 + \frac{2(fk_d k_{tc}[I])^{1/2}}{k_p[M]} \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{q} = 1 + \frac{2}{\bar{X}_n} \quad \text{เมื่อ } \xi = 1 \text{ (ดูสมการที่ 3.19)}$$

ฉะนั้น
$$\bar{X}_n = \frac{2q}{1-q} \quad (3.31)$$

3.6.2 คำนวณจากหลักทางสถิติ (Statistical Approach)

สมการที่ 3.28 เป็นการคำนวณค่า \bar{X}_n โดยอาศัยข้อมูลจาก สมการปฏิกิริยาการแผ่ของโซ่(Propagation Reaction) และ สมการการหยุดของปฏิกิริยา(Termination Reaction) เป็นพื้นฐานในการคำนวณหาค่าของ \bar{X}_n แต่ถ้าเราอาศัยหลักทางสถิติมาพิจารณา ในลักษณะคล้ายกับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัว(Condensation Polymerisation) ที่เราได้พิจารณาแล้วในบทที่ 2 ซึ่งถ้าเราทราบว่ามี 1 โมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวโซ่ x หน่วย(P_x) มาจากขั้นตอนปฏิกิริยาการแผ่ของโซ่จำนวน $x-1$ ครั้ง(ที่หายไป 1 ครั้ง เกิดขึ้นในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา) โดยในแต่ละครั้งของการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ มีค่าโอกาสของการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ q และ ค่าโอกาส หรือ ความน่าจะเป็นที่จะเกิดการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation หรือ ปฏิกิริยาการถ่ายโอน จะมีค่าเท่ากับ $1-q$ ดังนั้นโอกาสที่เราจะพบโซ่ P_x จะมีค่าเท่ากับ อัตราส่วนโดยจำนวนโมล(Number of Mole Fraction) ของโซ่ดังกล่าว ต่อ จำนวนโซ่ทั้งหมดที่เกิดขึ้น ซึ่งจะคำนวณได้จาก

$$\frac{n_x}{N} = (1-q)q^{(x-1)} \quad (3.32)$$

โดยที่ n_x คือ จำนวนโมเลกุลที่มีหน่วยย่อยอยู่ x หน่วย ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในถังปฏิกิริยา

N คือ จำนวนโมเลกุลทั้งหมดที่มีอยู่ในถังปฏิกิริยา รวมถึงโมเลกุลของมอนอเมอร์ด้วย

จะเห็นว่าสมการที่ 3.32 ดูเหมือนว่า จะมีความคล้ายคลึงกับสมการที่ 2.18 ที่ได้ดูผ่านมาแล้ว ในการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว(บทที่ 2) แต่ ในความเป็นจริงแล้วค่า p และ ค่า q เป็นค่าที่แตกต่างกัน โดยที่ค่า p จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว จะเป็นค่าที่เพิ่มขึ้นแบบสม่ำเสมอ(Monotonic) จาก 0 ถึง 1 เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป แต่ในปฏิกิริยาแบบเพิ่มที่เรากำลังศึกษาอยู่นี้ ค่าของ q จะขึ้นโดยตรงกับค่า “เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยา

(Conversion)” และ เนื่องจากค่าของ $[I]$, $[M]$ และ $[S]$ จะขึ้นโดยตรงกับ ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงของ ปฏิกริยา(ดูสมการที่ 3.26) ในกรณีศึกษาส่วนใหญ่แล้วพบว่า ค่าของ q จะมีค่าใกล้เคียงกับ 1 เสมอ

จากสมการที่ 3.32 ถ้าเราพิจารณาโครงสร้างของโซ่ที่มีค่า $x = 1$ สำหรับการเกิดปฏิกริยาของไวน์ลมอนอเมอร์ โดย สมมุติว่าไม่มีปฏิกริยาการโอนถ่ายระหว่างโซ่ และ การหยุดปฏิกริยาเป็นแบบ Disproportionation เท่านั้น ฉะนั้นโครงสร้างของโมเลกุลดังกล่าว ($x=1$) มีโอกาสเป็นไปได้ 2 แบบ ดังแสดง



เมื่อเราย้อนกลับไปพิจารณาในกรณีของ ปฏิกริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบกลั่นตัวในบottleที่แล้ว เราจะพบความแตกต่างที่เห็นเด่นชัด ในการคำนวณค่า การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล หรือ โอกาสที่จะพบโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลที่กำลังสนใจอยู่ ของปฏิกริยาแบบเพิ่มนี้ จะนำเอาเฉพาะโซ่ที่ไม่สามารถเกิดปฏิกริยาต่อไป(Terminated Chains) เท่านั้น มาคิดคำนวณ แต่ สำหรับการคำนวณในปฏิกริยาแบบกลั่นตัว เราจะนำโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่ไม่ได้ทำปฏิกริยา(Unreacted Monomers) เข้ามาคิดคำนวณด้วย

ฉะนั้นถ้าเราแก้สมการในลักษณะคล้าย ๆ ในกรณีของปฏิกริยาแบบกลั่นตัว(2.18) เราจะได้สมการของ \bar{X}_n (Most-Probable Distribution) เป็นดังนี้

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-q} \quad (3.33)$$

เมื่อเปรียบเทียบระหว่างสมการที่ 3.28 และ 3.33 เราจะเห็นว่า ค่าที่คำนวณได้จากสมการที่ 3.33 จะมีค่ามากกว่า ค่าที่คำนวณได้จากสมการ 3.28 อยู่ 1 ค่าความแตกต่างนี้เนื่องมาจากเหตุผลที่ว่า สมการ 3.28 นั้นเป็นสมการที่เราหาได้(Derived) โดยที่ไม่นำเอา 1 โมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เพิ่มเข้าไป ในขั้นตอนเริ่มปฏิกริยา(Initiation Step) มารวมเข้าไปด้วย(ดูสมการ 3.25) ส่วนสมการที่ 3.33 ได้นำเอา 1 หน่วยโซ่ดังกล่าว มาพิจารณาคิดคำนวณด้วย แต่ใน

ทางปฏิบัติแล้ว ค่าที่คำนวณได้จากทั้ง 2 สมการจะมีค่าที่แตกต่างกันน้อยมาก ๆ เนื่องจากค่าของ q จะเป็นค่าที่เข้าใกล้ 1 เสมอ และ ค่าของ \bar{X}_n ก็จะมีค่ามากกว่า 1 มาก ๆ เสมอ

ในการคำนวณหาค่า \bar{X}_w เราก็จะพิจารณาคล้ายกับปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว (ดูสมการ 2.25 - 2.28) ดังนั้นเราจะได้ว่า

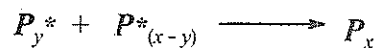
$$\frac{w_x}{W} = xq^{(x-1)}(1-q)^2 \quad (3.34)$$

และ
$$\bar{X}_w = \frac{1+q}{1-q} \quad (3.35)$$

จากสมการ 3.33 และ 3.35 จะได้
$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = DP = 1+q \quad (3.36)$$

จะนั้นจะเห็นว่าค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation นั้นจะมีค่าเข้าใกล้ 2 เสมอ (เนื่องจาก q มีค่าเข้าใกล้ 1)

ในทำนองเดียวกัน กับระบบที่มีการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation ถ้าเราอาศัยหลักทางสถิติเข้ามาช่วยในการพิจารณา เราจะพบว่า 1 โซ่พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ (Dead Chain Polymer) ที่ประกอบไปด้วย x หน่วย ของมอนอเมอร์ ที่ได้จากการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination ของ 2 โซ่ ที่ประกอบด้วยโซ่ที่มี y หน่วย และอีกโซ่หนึ่งมีความยาวเป็น $x-y$ หน่วย ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้



โดยที่แต่ละโซ่ได้จาก การเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ (Propagation Step) มา $y-1$ และ $x-y-1$ ครั้ง ตามลำดับ และ แต่ละโซ่มีค่าโอกาสที่จะพบ และ ถูกทำหยุดปฏิกิริยา มีค่าเป็น $1-q$ โดยที่ Dead Chain ที่ประกอบด้วย x หน่วย ที่ได้จากการ Combination ของ 2 โซ่ จะมีโอกาสเกิดขึ้นได้ทั้งหมด $x-1$ ทาง ดังตัวอย่าง

x	โอกาสที่จะเกิดการ Combination ของโซ่ y และ โซ่ $x-y$
2	1+1
3	2+1, 1+2
4	3+1, 2+2, 1+3
5	4+1, 3+2, 2+3, 1+4
	<i>etc.</i>

ดังนั้น
$$\frac{n_x}{N} = (x-1)q^{(y-1)}q^{(x-y-1)}(1-q)^2 = (1-x)(1-q)^2 q^{(x-2)} \quad (3.37)$$

และ ค่า
$$\bar{X}_n = \frac{2q}{1-q} \quad (3.38)$$

สมการที่ 3.31 และ 3.38 จะมีเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เหมือนกับ คู่สมการที่ 3.28 และ 3.33 (ใช้หลักทางจลศาสตร์ และ หลักทางสถิติ ตามลำดับ) และ ในทำนองเดียวกันกับที่ได้กล่าวมาแล้วในข้างต้นว่า เราจะสามารถคำนวณหาค่า \bar{X}_w ได้จากสมการต่อไปนี้

$$\bar{X}_w = \frac{2+q}{1-q} \quad (3.39)$$

และ
$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = DP = \frac{2+q}{2q} \quad (3.40)$$

จากสมการที่ 3.40 จะเห็นว่า “ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่มีการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination เท่านั้น จะมีค่าสูงสุดเป็น 1.5 (เมื่อ q เข้าใกล้ 1)”

ตัวอย่างที่ 3-6 ในการเตรียม Polystyrene จาก Styrene มอนอเมอร์บริสุทธิ์ ที่ความเข้มข้น 8.72 mol/l ที่ 60°C โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ในถังปฏิกิริยาแบบดั้งเดี่ยว (Batch Reactor) และ มีกลไกการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination โดยไม่มี ปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่มาเกี่ยวข้อง จงคำนวณหาค่า q , \bar{X}_n และค่า \bar{X}_w ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้าข้อมูลเกี่ยวกับจลศาสตร์เป็นดังนี้

$$\frac{k_p^2}{k_t} = 1.18 \times 10^{-3} \text{ l/(mol.s)}$$

$$k_d = 0.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[I]_0 = 0.05 \text{ mol/l}$$

$$f = 1$$

วิธีทำ ในขั้นตอนแรกเราจะคำนวณหาค่า q ได้จากสมการ 3.34 เนื่องจากปฏิกิริยาการหยุดเป็นแบบ Combination ($\xi = 1$)

$$q = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + 2(fk_d k_{tc}[I])^{1/2}}$$

เมื่อแทนค่าต่าง ๆ ลงไปจะได้

$$q = \frac{(1.18 \times 10^{-3} \text{ l/(mol.s)} \times k_t)^{1/2} \times 8.72 \text{ mol/l}}{(1.18 \times 10^{-3} \text{ l/(mol.s)} \times k_t)^{1/2} \times 8.72 \text{ mol/l} + 2(1 \times 0.96 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \times k_t \times 0.05 \text{ mol/l})^{1/2}}$$

$$q = 0.9954 \quad \text{ตอบ}$$

จากค่า q ที่ได้เราสามารถใช้ในการคำนวณหาค่า \bar{X}_n และ \bar{X}_w สำหรับโซ่พอลิเมอร์ที่ได้จากการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination ได้จากสมการที่ 3.38 และ สมการที่ 3.39 ตามลำดับ ดังนี้

หาค่า \bar{X}_n จากสมการ 3.38 (หรือ สมการ 3.31 โดยค่าที่คำนวณได้จะแตกต่างกัน เล็กน้อย)

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{2q}{1-q} \\ &= \frac{2 \times 0.9954}{1 - 0.9954} \end{aligned}$$

$$\bar{X}_n \approx 415 \quad \text{ตอบ}$$

หมายเหตุ: ค่าคำนวณจากสมการ 3.31 จะมีค่าเท่ากับ 435

และ หาคำนวณหาค่า \bar{X}_w จากสมการ 3.39 ได้

$$\begin{aligned} \bar{X}_w &= \frac{2+q}{1-q} \\ &= \frac{2 + 0.9954}{1 - 0.9954} \end{aligned}$$

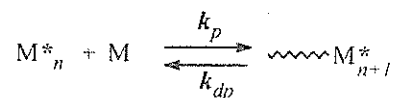
$$\bar{X}_w \approx 651 \quad \text{ตอบ}$$

3.7 อุณหพลวัตของปฏิกิริยาแบบเพิ่ม (Thermodynamics Polymerisation)

ในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบอัลคีน(Alkene) ไปเป็นโซ่พอลิเมอร์นั้น จะมีค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงาน เอนทัลปี เป็นลบ(Negative Enthalpy Change, ΔH_p) เพราะว่า มีสร้างพันธะ σ จากพันธะ π ซึ่งเป็นกระบวนการคายความร้อน(Exothermic Process) ถ้าเราพิจารณาเฉพาะค่าพลังงานเอนทัลปี จะเห็นว่า ลักษณะปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มนี้ จะเกิดขึ้นได้ดี(Enthalpy Change Favourable) แต่ เมื่อเราย้อนกลับไปดูถึงการเปลี่ยนแปลงค่า เอนโทรปี(Entropy, ΔS_p) เราจะพบว่า ปฏิกิริยาแบบเพิ่มนี้เป็นแบบ Entropy Unfavourable เนื่องด้วย ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี จะมีค่าเป็นลบ(Negative Entropy) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่ มอนอเมอร์ถูกรวมเข้าไปในโซ่พอลิเมอร์ ก็จะทำให้ความเป็นระเบียบของโมเลกุลของมอนอเมอร์ ลดลง อย่างไรก็ตาม เมื่อรวมเอาปัจจัย 2 ปัจจัยนี้เข้าด้วยกัน จะพบว่าค่าของ ΔS_p จะอยู่ในช่วง -100 ถึง -130 JK^{-1} และ ค่าของ ΔH_p จะอยู่ในช่วง -30 ถึง -150 kJ.mol^{-1} ซึ่งมีผลทำให้ ค่าพลังงานอิสระของกิบส์(Gibbs Free Energy, $\Delta G_p = \Delta H_p - T\Delta S_p$) ที่คำนวณได้ ยังมีค่าเป็นลบอยู่ และ ทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ตามกฎทางอุณหพลวัต(Thermodynamic Feasible)

ในทางปฏิบัติแล้ว มีข้อสังเกตอันหนึ่งที่เรพบเสมอ ๆ สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มก็คือ เราจะพบว่าเมื่อเราเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาไปถึงระดับหนึ่ง ขนาดความยาวโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะลดลงตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น(ดูตัวอย่างที่ 3-7) เราเรียกว่าการเกิด “ปฏิกิริยาเกิดพอลิเมอร์ย้อนกลับ(Depolymerisation)” การเกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวเนื่องจากค่าของ ΔG_p จะมีค่าเป็นลบลดน้อยลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น จนในที่สุดค่าของ ΔG_p มีค่าเป็น 0 นั่นคือจะไม่เกิดปฏิกิริยา ณ อุณหภูมินี้ และ เราจะเรียกอุณหภูมินี้ว่า “อุณหภูมิเพดาน(Ceiling Temperature, T_c)”

ถ้าเราพิจารณาปฏิกิริยาไปข้างหน้า และ ปฏิกิริยาย้อนกลับ ของปฏิกิริยาการเกิดโซ่พอลิเมอร์ ดังแผนภาพข้างล่างนี้



เราจะได้ว่า ค่า k_{dp} เป็นค่าคงที่สำหรับการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ย้อนกลับ ดังนั้นในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของการเกิดโซ่พอลิเมอร์ ที่ได้ดูกันมาในข้อที่แล้วมา(3.2) จะต้องมีการปรับเปลี่ยนไป ดังสมการ 3.41

$$v_p = k_p[M][M^*] - k_{dp}[M^*] \quad (3.41)$$

โดยที่ ค่า ดีกรีของการเกิดโซ่พอลิเมอร์(Degree of Polymerisation, \bar{X}_n) จะเป็น

$$\bar{X}_n = \frac{(k_p[M] - k_{dp}[M^*])}{v_t} \quad (3.42)$$

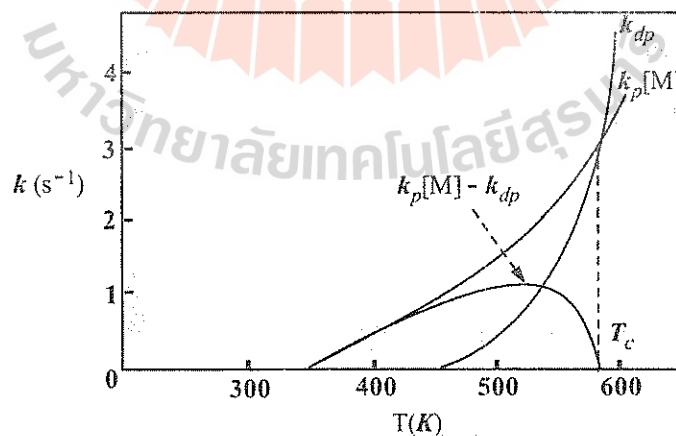
หมายเหตุ: ถ้าไม่เข้าใจ กลับไปทำความเข้าใจในสมการที่ 3.16 ใหม่

จะนั่น ณ อุณหภูมิ T_c ค่าของ $v_p = 0$ ดังนั้น

$$K = \left(\frac{k_p}{k_{dp}} \right) = \frac{1}{[M_c]} \quad (3.43)$$

โดยที่ $[M_c]$ คือค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ณ จุดสมดุล

ค่า T_c สามารถหาได้จาก จุดตัดของกราฟ ที่ได้การพลอตระหว่างค่า v_p และ k_{dp} กับ อุณหภูมิ(K) (ดูรูปที่ 3-4) ดังนั้นที่อุณหภูมิเหนือจุด T_c จะไม่เกิดโซ่พอลิเมอร์



รูปที่ 3-4 แสดงค่า T_c ของการเตรียม Polystyrene

ซึ่งค่า T_c ซึ่งเป็นค่าทางอุณหพลวัต สามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการของ Arrhenius ($k = A \exp(-E_a / RT)$)

ได้ โดยที่ถ้าเราจะพิจารณาค่าคงที่ต่าง ๆ ณ จุดสมดุล (Rate Constant at Equilibrium, $k_p = k_{dp}$) คือ

$$A_p \exp\left(-\frac{E_p}{RT_c}\right) [M_e] = A_{dp} \exp\left(-\frac{E_{dp}}{RT_c}\right) \quad (3.44)$$

ดังนั้นเราจะได้

$$T_c = \frac{(E_p - E_{dp})}{\left\{ R \ln\left(\frac{A_p}{A_{dp}}\right) + R \ln[M_e] \right\}} \quad (3.45)$$

จากสมการที่ 3.45 ค่าผลต่างระหว่าง $E_p - E_{dp}$ ก็คือ ค่า ΔH_p นั่นเอง ฉะนั้นสมการ 3.45 จึงสามารถเปลี่ยนรูปได้ใหม่เป็น

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{\left\{ R \ln\left(\frac{A_p}{A_{dp}}\right) + R \ln[M_e] \right\}} \quad (3.46)$$

ณ จุดสมดุล $\Delta G^\circ = -RT \ln K = RT \ln[M_e] ; K = \frac{1}{[M_e]}$ (3.47)

และ ค่าของ $R \ln(A_p/A_{dp}) = \Delta S^\circ$

ฉะนั้น

$$T_c = \frac{\Delta H_p}{(\Delta S^\circ + R \ln[M_e])} \quad (3.48)$$

สมการที่ 3.48 แสดงให้เห็นถึง ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่า T_c และ ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ณ จุดสมดุล ($[M_e]$) สำหรับทุกระบบของการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม สำหรับมอนอเมอร์ชนิดหนึ่ง ๆ เมื่อเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มแล้ว จะต้องมีความ T_c และ ค่า $[M_e]$ ที่สมดุลกับปริมาณพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ตารางที่ 3-4 แสดงค่า $[M_e]$ ของปฏิกิริยาทั่วไปของการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ณ อุณหภูมิที่ 298 K

Monomer	$[M_c] (mol.l^{-1})$	$\Delta H_p (kJ.mol^{-1})$	$\Delta S_p (J.mol.K^{-1})$
Vinyl acetate	10^{-9}	-88	-110
Styrene	10^{-6}	-70	-105
Methyl methacrylate	10^{-3}	-56	-117
α -Methylstyrene	2.6	-35	-104

ตารางที่ 3-4 ค่า $[M_c]$ ที่คำนวณจากสมการ 3.48 ณ อุณหภูมิ 298 K

จากสมการที่ 3.48 ค่าของ ΔH_p มีค่าเป็นลบ นั้นแสดงว่า ถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาขึ้นไป จะทำให้ค่าของ $[M_c]$ เพิ่มขึ้นตามไปด้วย นอกจากค่า T_c จะถูกกำหนดโดย ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์แล้ว “ยังมีการเปลี่ยนแปลงอันเนื่องมาจากความดัน” อีกด้วย พิจารณาสมการที่ 3.48 เนื่องจากทั้ง ΔH_p และ ΔS° มีค่าเป็นลบทั้งคู่ ดังนั้นค่าของ T_c จะมีค่าเพิ่มขึ้น ถ้าค่าของ ΔS° มีมากขึ้น(ค่าเป็นลบน้อยลง) ซึ่งสามารถทำได้โดย 2 กระบวนการคือ (1) เพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์ สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรูปของสารละลาย(Solution Polymerisation) หรือ (2) ลดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของสารละลาย(ΔV) ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าค่าของ $\log T_c$ จะมีความสัมพันธ์ในรูปสมการเส้นตรง กับค่าความดัน ดังแสดงโดยสมการของ Clapeyron-Clausius

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{T_c \Delta V}{\Delta H}$$

นอกจากนี้ เรายังทราบกันมาอย่างดีแล้วว่า อุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยตรง และ สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ โดยมีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานี้ ความยาวเฉลี่ยของโซ่ทางจุลศาสตร์หาได้จากอัตราส่วนของอัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของโซ่(v_p) กับ อัตราเร็วของปฏิกิริยาในขั้นตอน เริ่มต้นปฏิกิริยา(v_i) หรือ ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา(v_t) จากความจริงดังกล่าว เราได้ว่า อุณหภูมิ จะมีผลต่อความยาวของโซ่ของพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้ด้วย โดยที่ถ้าเราเริ่มจากสมการของ Arrhenius เราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา กับ ค่าพลังงานกระตุ้น(Activation Energy) ดังนี้

$$\begin{aligned}
 E_{pol} &= (E_p + E_d / 2 - E_t / 2) \\
 &= (5 \text{ kcal/mol} + 30 / 2 \text{ kcal/mol}) \\
 &= +20 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

ดังนั้น จากสมการ 3.50 จะได้

$$\frac{v_{p,70^\circ C}}{v_{p,60^\circ C}} = \exp \left[\frac{-(20 \text{ kcal/mol})}{R} \left(\frac{1}{(273 + 70)K} - \frac{1}{(273 + 60)K} \right) \right]$$

เมื่อแทนค่า $R = 1.99 \text{ cal/(mol.K)}$ ลงไป จะได้

$$\begin{aligned}
 \frac{v_{p,70^\circ C}}{v_{p,60^\circ C}} &= \exp \left[\frac{-(20 \text{ kcal/mol})}{1.99 \text{ cal/(mol.K)}} \left(\frac{1}{(273 + 70)K} - \frac{1}{(273 + 60)K} \right) \right] \\
 \frac{v_{p,70^\circ C}}{v_{p,60^\circ C}} &= 2.41
 \end{aligned}$$

จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 60°C เป็น 70°C (เพิ่ม 10°C) จะเห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 2.41 เท่า หรือ 141% ต่อบน

ในทำนองเดียวกันเราสามารถคำนวณหาค่า Effective Activation Energy for Number-average Chain Length (E_{X_n}) ได้เป็น

$$\begin{aligned}
 E_{X_n} &= E_p - E_d / 2 - E_t / 2 \\
 &= 5 \text{ kcal/mol} - 30 / 2 \text{ kcal/mol} \\
 &= -10 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

เมื่อแทนค่า E_{X_n} และ ค่า R ลงในสมการ 3.51 จะได้

$$\frac{\bar{X}_{n(70^{\circ}C)}}{\bar{X}_{n(60^{\circ}C)}} = \exp\left[\frac{-(-10 \text{ kcal/mol})}{1.99 \text{ cal/(mol.K)}}\left(\frac{1}{343K} - \frac{1}{333K}\right)\right]$$

$$\frac{\bar{X}_{n(70^{\circ}C)}}{\bar{X}_{n(60^{\circ}C)}} = 0.644$$

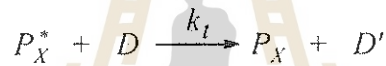
ฉะนั้นจะเห็นว่าเมื่อเราเปลี่ยนอุณหภูมิของปฏิกิริยา จาก 60°C เป็น 70°C(เพิ่ม 10°C) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะลดลง 0.644 เท่า หรือ 35.6% **ตอบ**

ฉะนั้นในบทนี้เราก็ได้ทราบถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และ ทราบถึงกลไกของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และ ค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ และ สุดท้ายเราก็ได้ศึกษาถึงค่า อุณหภูมิที่มอนอเมอร์ชนิดหนึ่งจะเกิดปฏิกิริยาได้ โดยที่เราไม่สามารถเตรียมพอลิเมอร์ได้ ณ อุณหภูมิสูงกว่าค่า T_c ได้เป็นต้น โดยที่เราต้องไม่ลืมว่า ข้อสมมุติฐานที่เกี่ยวกับ ค่าความว่องไวปฏิกิริยาของหมู่กัมมันต์(Reactive Center) ขณะที่เกิดปฏิกิริยาการแผ่ หรือ ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ย้อนกลับ จะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล และ ยังคงใช้ได้ดีกับปฏิกิริยาแบบเพิ่มด้วย

ในบทต่อไปเราจะไปดูถึงกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ที่ใช้หมู่ไอออนเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา(Ionic Initiation) โดยที่กลไกของการเกิดปฏิกิริยา จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาแบบเพิ่มที่เราดูมาแล้ว แต่ ก็มีข้อปลีกย่อยอีกหลาย ๆ จุดที่แตกต่างกัน

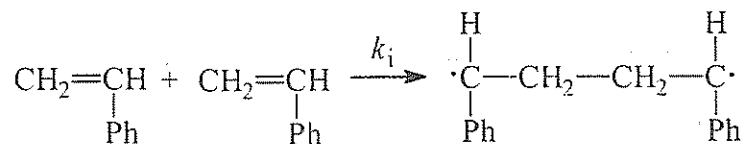
คำถามท้ายบท (Exercises)

- จากสมการที่ 3.6 เรามีสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าของ $[M]$ และ $[M]_0$ กับ % Conversion ซึ่งความสัมพันธ์ดังกล่าวถูกต้องเมื่อ ปริมาตรของสารละลายมีค่าคงที่ จงหาความสัมพันธ์ของสมการดังกล่าวในรูปของความเข้มข้น (Concentration) ของ $[M]$, $[M]_0$ และ ϵ (อัตราส่วนการเปลี่ยนแปลงปริมาตร)
- พิจารณาปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยมีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้าเราไม่สนใจกลไกการหยุดปฏิกิริยาแบบต่างๆไป (Combination และ Disproportionation) แต่ว่า โพลีเมอร์ที่เตรียมได้ (P_X^*) ถูกทำให้หยุดปฏิกิริยาด้วยกลไกปฏิกิริยาการถ่ายโอน (Chain-transfer Reaction) ดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง



โดยที่ D' เป็นอนุมูลอิสระที่เสถียรที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้

- จงเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว
 - หาความสัมพันธ์ของค่าความยาวโซ่เฉลี่ย (\bar{X}_n) ของกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบดังกล่าว
- สมมุติว่า Styrene เกิดปฏิกิริยาได้เป็นพอลิเมอร์ อันเนื่องมาจากความร้อน (Thermal Polymerisation) ที่ 100°C โดยไม่มีการเติมสารเริ่มต้นปฏิกิริยาใดๆ ลงไปเลย โดยที่กลไกเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา อันเนื่องมาจากความร้อน เป็นดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง



- ถ้าให้ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นขั้นตอนกำหนดปฏิกิริยา (Rate Controlling) จงหาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ของปฏิกิริยาดังกล่าว

- (2) ถ้าขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Disproportionation จงหาความสัมพันธ์ของค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้โดยกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว
4. ใช้ข้อมูลจากตัวอย่างที่ 3-2 ถ้าวินหนึ่งวิศวกรของโรงงานต้องการ “Kick” ปฏิกิริยา โดยที่ ขณะปฏิกิริยาเกิดขึ้น ได้ 50% Conversion ($t = 8.36$ h) มีการเติมสารเริ่มปฏิกิริยา ในปริมาณคิดเป็นความเข้มข้น เท่ากับความเข้มข้นที่เติมลงไปในตอนแรก จงคำนวณ
- (1) อัตราส่วนของค่า \bar{X}_n ระหว่างพอลิเมอร์ที่ได้ก่อนทำการ “Kick” กับ ค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์หลังจากทำการ “Kick” ปฏิกิริยา
 - (2) จงเขียนกราฟระหว่างค่า %Conversion และ ค่า \bar{X}_n ของระบบดังกล่าว
5. จากข้อมูลจากตัวอย่างที่ 3-2 ถ้าเราเติม Chain-transfer ($R:H$) ลงไปในปฏิกิริยา ทำให้ได้ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 0.01 mol/l โดยมีค่า C_i เท่ากับ 1.0 จงคำนวณหาค่า \bar{X}_n เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด(ไม่คิดการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ในถังปฏิกิริยา)
6. ถ้าในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ โดยมีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา มีสารถ่ายโอนโซ่(Chain-transfer Agent) รวมอยู่ด้วย จงคำนวณหาอัตราส่วนของสารถ่ายโอนที่เหลืออยู่ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 99% สำหรับระบบที่มีค่า C_i เป็น 0.1 , 1.0 และ 10.0 ตามลำดับ
7. จากสมการ 3.50 และ 3.51 ถ้านำไปประยุกต์ใช้กับระบบการเตรียมพอลิเมอร์ แบบ Emulsion Polymerisation โดยที่ระบบดังกล่าวมีค่าพลังงานกระตุ้น(Activation Energy) ในแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยาดังนี้
- $$E_p \approx 6 \text{ kcal/mol}, E_d \approx 30 \text{ kcal/mol} \text{ และ } E_t \approx 2 \text{ kcal/mol}$$
- จงคำนวณหาอัตราส่วนของอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (v_p) และ ความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ (\bar{X}_n) ที่เตรียมได้ ถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาจาก 60°C เป็น 70°C
8. Polystyrene เตรียมจาก Styrene มอนอเมอร์ โดยใช้อนุมูลอิสระที่ได้จากการแตกตัวของ AIBN ด้วยความร้อน (Thermolysis) ซึ่งขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาอาจเป็นได้ทั้งแบบ Disproportionation หรือ Combination ก็ได้ ให้พิจารณาข้อมูลข้อเท็จจริงข้างล่างนี้

“ตัวอย่างของ Polystyrene ที่เตรียมได้ที่ 60°C โดยใช้สารกัมมันตภาพรังสีของ AIBN(C^{14}) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา พบว่า พอลิเมอร์มีค่า \overline{M}_n เป็น 1000 kg/mol และ มีค่าความเข้มข้นของสาร C^{14} เป็น $6 \times 10^3 \text{ count. (s.g)}^{-1}$ ถ้า AIBN ที่ใช้มีความเข้มข้นของ C^{14} เป็น $6 \times 10^9 \text{ count. (s.g)}^{-1}$ ”

จงแสดงให้เห็นว่า ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาของการเตรียม Polystyrene ดังกล่าวเป็นแบบ Disproportionation หรือ เป็นแบบ Combination (Ans: Combination)

9. จงคำนวณครึ่งชีวิต(Half-life) ของ Benzoyl Peroxide ใน Benzene ที่ อุณหภูมิ 333K โดยที่ค่า คงที่ของการแตกตัวของ Benzoyl Peroxide ณ อุณหภูมิดังกล่าวเป็น $3.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ และ คำนวณหาค่าความเข้มข้น Benzoyl Peroxide เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง และ พิจารณาค่าที่คำนวณได้เป็นอย่างไร(Ans: Half-life = 56.63 h, เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง ความเข้มข้นของ Benzoyl Peroxide ลดลงเหลือ 0.988 เท่า ของความเข้มข้นเริ่มต้น)

10. ในปฏิกิริยาเตรียมพอลิเมอร์ โดยการใช้ออนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้า (a) เราเพิ่มความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้น, $[M]_0$, เป็น 4 เท่า โดยที่ให้ค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา, $[I]_0$, มีค่าคงที่ และ (b) เพิ่ม $[I]_0$ ขึ้น 4 เท่า โดยที่ $[M]_0$ คงที่ จงวิเคราะห์ และ แสดงให้เห็น ถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าเหล่านี้

- (1) ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระทั้งหมด ณ จุด Steady State
- (2) ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา
- (3) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้

(Ans: (a): (1) ไม่มีผล (2) เพิ่มขึ้น 4 เท่า และ (3) เพิ่มขึ้น 4 เท่า และ (b): (1) เพิ่มขึ้น 2 เท่า (2) เพิ่มขึ้น 2 เท่า และ (3) ลดลง 2 เท่า)

11. Methyl Methacrylate(MMA) ที่มีความเข้มข้น 200 g/dm^3 เกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลาย Toluene ที่ 60°C โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ซึ่งมีความเข้มข้นสุดท้ายหลังจากเติมลงไปในถังปฏิกิริยาเป็น $1.64 \times 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ จงคำนวณ

- (1) อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา(= Propagation Rate)(Ans: $5.87 \times 10^{-6} \text{ mol/(dm}^3 \cdot \text{s)}$)
- (2) ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย(\overline{M}_n) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้(Ans: 349,700 g/mol)

ถ้าข้อมูลเกี่ยวกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาต่าง ๆ เป็นดังนี้

$$k_d = 8.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

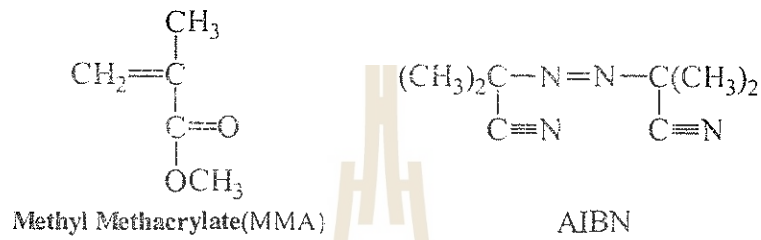
$$k_p = 367 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$k_t = 9.3 \times 10^6 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$k_{tr,M} = 3.93 \times 10^{-2} \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) \text{ (Transfer to Monomer)}$$

$$k_{tr,S} = 7.34 \times 10^{-3} \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s}) \text{ (Transfer to Solvent)}$$

และ ค่า $f = 0.7$ โดยที่ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Disproportionation เท่านั้น

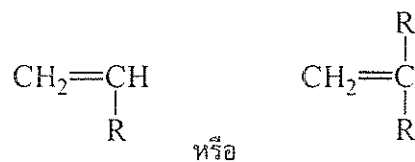


12. สำหรับปฏิกิริยาการเตรียม Polystyrene ใน Benzene โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา จงคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของ (1) อัตราการเกิดปฏิกิริยา (v_p) และ (2) ค่าความยาวเฉลี่ยของโซ่ (\bar{X}_n) เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 60°C เป็น 70°C กำหนดให้ (Ans: v_p เพิ่มขึ้น 2.63 เท่า และ \bar{X}_n ลดลง 0.699 เท่า)

$$E_p = 34 \text{ kJ/mol}, E_t = 10 \text{ kJ/mol} \text{ และ } E_d = 126 \text{ kJ/mol}$$

13. ให้อธิบายความจริงต่อไปนี้

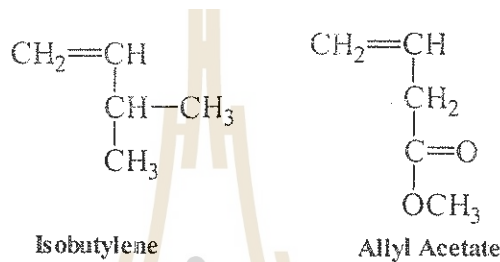
- (1) โดยทั่วไปมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียม เป็นพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ที่ผลิตขึ้นมาเพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ ที่เรารู้จักกันเป็นส่วนใหญ่ จะมีโครงสร้างเป็น



- (2) ลักษณะการจัดโครงสร้างแบบ Syndiotactic มักจะเตรียมขึ้นได้ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีหมู่เออนูคลีอัสเป็นเริ่มต้นปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่ำ

(3) โดยทั่วไปถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิ ให้กับปฏิกิริยาแบบเพิ่มแล้ว ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น และ ค่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะลดลง แต่จะให้ผลตรงกันข้าม ในกรณีของการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม จากระบบปฏิกิริยาที่เป็นแบบ Emulsion Polymerisation

(4) Isobutylene และ Allyl Acetate ไม่สามารถใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ โดยผ่านปฏิกิริยา ที่มีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาได้



14. ใช้ข้อมูลจากตารางที่ 3-4 ถ้าเรามีถึงปฏิกิริยาอยู่ 2 ถึง โดยที่ในแต่ละถึงปฏิกิริยามี Acrylonitril (AN) และ Methyl Methacrylate (MMA) ในปริมาณความเข้มข้นเท่ากัน ตามลำดับ โดยที่ใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดเดียวกัน ในปริมาณเท่ากัน ที่ 60°C จงเปรียบเทียบค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ว่า พอลิเมอร์ตัวไหนมีความยาวมากกว่า และ มากกว่าเป็นกี่เท่า ถ้า PAN ได้จากการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination เท่านั้น ส่วน PMMA ได้จากการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation เท่านั้น โดยที่ถือว่าไม่เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่เลย
15. ใช้ข้อมูลจากตาราง 3-4 จงคำนวณหาค่าความเข้มข้นของ Benzoyl Peroxide ที่ต้องใช้ ในการเตรียม Polystyrene ให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_n) เป็น 125,000 g/mol ถ้าเราใช้ Styrene เริ่มต้นเป็น 1.0 mol/l โดยที่ถือว่าไม่เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่ และ ค่า Initiator Efficiency มีค่าเป็น 100% ($f = 1.0$)
16. จากข้อ 15 ถ้าเราต้องการ Polystyrene ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็น 15,000 g/mol โดยการเติมสาร *n*-Butyl Mercaptan (1-Butanethiol) ลงไปในถึงปฏิกิริยาเพื่อทำหน้าที่เป็น Chain Terminator จงคำนวณหาปริมาณเป็นโมลของ Chain Terminator ที่ต้องใช้

17. ในการเตรียม Polystyrene จาก Styrene มอนอเมอร์ ในตัวทำละลาย Benzene ในถังปฏิกริยาขนาด 10 ลิตร ถ้าเริ่มต้นด้วยการเติม Styrene จำนวน 1 kg (ความหนาแน่นเป็น 0.91 g/ml) ลงในถังปฏิกริยาที่มี Benzene อยู่ 5 ลิตร หลังจากนั้นจึงเติมของแข็ง Benzoyl Peroxide ลง 10 g เพื่อทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกริยา ถ้าปล่อยให้เกิดปฏิกริยาที่ 60°C จงตอบคำถามต่อไปนี้ และ ถ้าข้อมูลที่กำหนดให้ดังต่อไปนี้

$$k_d = 1.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}, k_p = 176 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s}), k_t = 7.2 \times 10^7 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

และ $f = 0.30$ (โดยถือว่าการหยุดปฏิกริยาเป็นแบบ Disproportionation โดยไม่มีปฏิกริยาการถ่ายโอนระหว่างโซ่ กับ ตัวทำละลาย)

- (1) อัตราเร็วการเกิดปฏิกริยาเริ่มต้น (Initiation Rate)
- (2) ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ ณ สภาวะ Steady-state
- (3) อัตราเร็วการเกิดปฏิกริยาการแผ่ (Propagation Rate)
- (4) คำน้หนักโมเลกุลเฉลี่ย (\bar{M}_n) หลังจากปฏิกริยาเกิดขึ้นไปได้ 1 นาที

18. ถ้าค่าความยาวโซ่เฉลี่ย (\bar{X}_n) ของ Polystyrene ที่เตรียมได้จากปฏิกริยาที่เกิดขึ้นโดยไม่มีตัวทำละลาย (Bulk Polymerisation) ที่ 60°C และ ใช้ Benzoyl Peroxide เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกริยา มีค่าเป็น 1000 จงคำนวณหาค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของ Polystyrene ดังกล่าว ที่เตรียมได้จากปฏิกริยาเดียวกัน แต่เตรียมในตัวทำละลาย Toluene (เกิดปฏิกริยาการถ่ายโอนระหว่างโซ่พอลิเมอร์ กับ ตัวทำละลาย) โดยที่ให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Styrene เป็น 10% (w/w) (90 g ของ Toluene ต่อ 10 g ของ Styrene) ถ้ากำหนดให้ค่าน้หนักโมเลกุลของ Styrene และ Toluene เป็น 104.1 g/mol และ 92.1 g/mol ตามลำดับ (ข้อมูลนอกเหนือจากที่กำหนด สามารถหาได้จากหนังสือ Polymer Handbook)

19. จงเขียนกราฟความสัมพันธ์ต่อไปนี้ จากปฏิกริยาแบบเพิ่ม ที่มีอนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกริยา

- (1) ค่า %Conversion กับ เวลาของการเกิดปฏิกริยา
- (2) ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ กับ ค่าความเข้มข้นของสารถ่ายโอนระหว่างโซ่ (Chain-transfer Agent)

20. ถ้าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา การเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม (Activation Energy, $E_d/2 + (E_p - E_t/2)$) มีค่าเป็น +90 kJ/mol และ ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการสลายตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา (E_d) มีค่าเป็น +130 kJ/mol จงคำนวณ เปอร์เซ็นต์การลดลงของความยาวโซ่พอลิเมอร์ (\bar{X}_n) ที่จะเตรียมได้ ถ้าเพิ่มอุณหภูมิ ของการเกิดปฏิกิริยาจาก 50°C เป็น 100°C

21. ถ้ามี $[M] = 10 \text{ mol/l}$, $[M^*] = 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$, $k_p = 150 \text{ l/(mol.s)}$ และ $v_i = 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol/(l.s)}$ จงคำนวณ

- (1) ค่า v_p ในหน่วย mol/(l.s)
- (2) ค่าอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ในหน่วย “เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ต่อ ชั่วโมง”
- (3) ค่า Radical Life Time (τ_s) ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\tau_s = \frac{\text{number of radicals}}{\text{number disappearing per unit time}} = \frac{[M^*]}{2k_t[M^*]^2} = \frac{1}{2k_t[M^*]}$$

- (4) จงอธิบายในเชิงหลักวิชาการ ว่าเกิดอะไรขึ้นในแต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยา ถ้าพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีค่าความยาวโซ่เฉลี่ยเป็น (a) 10,000 (b) 5,000 หรือ (c) 1,000

22. มอนอเมอร์ชนิดหนึ่งมีค่าน้ำหนักโมเลกุลเป็น 100 g/mol และ ค่าความหนาแน่นเป็น 1.0 g/ml ถูกเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ เนื่องจากกระบวนการ Photopolymerisation ในสภาวะที่ไม่มีตัวทำละลาย (Bulk Process) ด้วยอัตราเร็วของปฏิกิริยา 3.6% โดยน้ำหนัก ต่อ 1 ชั่วโมง เมื่ออัตราเร็วในขั้นตอนเริ่มปฏิกิริยา (Initiation Rate) เป็น $1 \times 10^{-9} \text{ mol/(l.s)}$ และ ค่าอายุไขของอนุมูลอิสระ (Radical Life Time, τ_s) (ดูการคำนวณจากข้อ 21) เป็น 10 วินาที จงคำนวณค่า $[M^*]$, k_p , k_t , \bar{M}_n และ \bar{M}_w โดยอนุมานว่า การหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination เท่านั้น และ ไม่มีปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่มาเกี่ยวข้อง

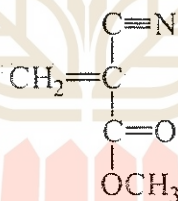
23. ข้อมูลในตารางข้างล่างได้จากการทดลอง เตรียม Polystyrene จาก Styrene มอนอเมอร์ ที่ 60°C โดยใช้

Benzoyl Peroxide เป็น Initiator โดยที่ค่า $f = 0.06$ และ ค่า $k_d = 3.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ส่วนค่า ปริมาตร ต่อ 1 โมล (Molar Volume) ของ Styrene มีค่าเป็น 120 ml

จงคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่สู่ ตัวเริ่มปฏิกิริยา(Transfer Constant to Initiator)

$v_p \times 10^4$ (mole/(l.s))	\bar{X}_n	$v_p \times 10^4$ (mole/(l.s))	\bar{X}_n
0.05	8,300	0.40	1,550
0.07	6,700	0.60	1,170
0.09	5,900	0.80	770
0.13	4,500	1.25	510
0.20	3,300	1.60	340
0.26	2,200		

24. ในการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ Methyl α -Cyanoacrylate ที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้ AIBN เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยที่มีค่า $k_d = 1.1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ค่าความหนาแน่นของมอนอเมอร์ดังกล่าว ที่ 60°C มีค่าเป็น 1.067 g/ml และ ค่าความหนาแน่นของพอลิเมอร์ ณ อุณหภูมิ 60°C มีค่าเป็น 1.289 g/ml ปฏิกิริยามีค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา คิดเป็นอัตราส่วนความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ลดลง(Fractional Rate of Monomer Conversion, $([M]_0 - [M])/[M]_0$) ต่อ 1 ชั่วโมง ณ ความเข้มข้นของ AIBN ต่าง ๆ มีค่าเป็นดังแสดงในตาราง



Methyl α -Cyanoacrylate

[AIBN] (mol/l)	$\frac{d\left(\frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}\right)}{dt}$ (h ⁻¹)
4.0×10^{-4}	0.035
5.04×10^{-3}	0.125
1.52×10^{-2}	0.210

จงคำนวณหาค่า k_p^2/k_t และ ขอให้ระบุข้อสมมุติ(Assumption) ต่าง ๆ ที่ต้องใช้ประกอบในการคำนวณหาค่าดังกล่าวด้วย

25. จงเขียนสมการทางจลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม สำหรับกรณีที่มีการเติมสารยับยั้งปฏิกิริยา(Chain Inhibitor) ลงไปในปฏิกิริยา และ แสดงให้เห็นด้วยว่า ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของมอนอเมอร์([M]), ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา([I]) และ ความเข้มข้นของสารยับยั้งปฏิกิริยา([In]) อย่างไร

26. ถ้าปฏิกิริยาแบบเพิ่มเกิดขึ้น เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระแบบคู่(Diradical, [P^*]) ดังแสดงในแผนภาพ โดยที่ความยาวของโซ่สามารถเพิ่มขึ้นได้ทั้ง 2 ปลายของโซ่



- (1) จงเขียนแผนภาพแสดงค่าโอกาสของขั้นตอนการปฏิกิริยาการแผ่ของโซ่(2 ลักษณะ) ค่าโอกาสของขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาแบบ Combination(3 ลักษณะ) ค่าโอกาสของขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาแบบ Disproportionation(3 ลักษณะ) และ ค่าโอกาสการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่สู่มอนอเมอร์(2 ลักษณะ) ที่เป็นไปได้(หมายเหตุ: ให้รวมเอาปฏิกิริยาที่เปลี่ยนจากอนุมูลคู่ ไปเป็น อนุมูลเดี่ยว(Monoradical, [Q^*]) มาพิจารณาด้วย)
- (2) จงเขียนสมการทางจลศาสตร์ ของแต่ละขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่ค่าคงที่ปฏิกิริยาในแต่ละขั้นตอน ให้เขียนในรูปของ จำนวนเท่า(เลขตัวคูณ) ของค่า k_p , k_{tc} , k_{td} และ k_{tr} (อย่าลืมว่า ผลลัพธ์ของการคูณด้วยตัวคูณ("Cross-product") ใ้หนักเป็น 2 ครั้ง)
- (3) จงแสดงให้เห็นว่า

(a) อัตราเร็วในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา(Rate of Initiation) เป็น

$$v_i = (k_{tc} + k_{td})[T]^2$$

เมื่อ $[T] = [Q] + 2[P]$ เป็นความเข้มข้นของอนุมูลอิสระทั้งหมดที่มีอยู่ในปฏิกิริยา

(b) อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวมทั้งหมด(Overall Polymerisation Rate) เป็น

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p[M]v_i^{1/2}}{(k_{tc} + k_{td})^{1/2}}$$

(c) อัตราเร็วของการเกิดพอลิเมอร์(Rate of Production of Polymer) เป็น

$$\frac{d[\sum M_x]}{dt} = k_p [T][M] + k_{td} [T]^2$$

หมายเหตุ: ที่สภาวะ Steady-state ค่า $\frac{d[P]}{dt} = 0$ และ $\frac{d[Q]}{dt} = 0$

(d) จงหาสมการความสัมพันธ์ของค่า $\frac{I}{X_n}$ และ พยายามปรับรูปสมการอย่างง่าย(Simplify) ของ

สมการดังกล่าว ให้ใช้ได้กับ ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาที่เป็นแบบ Disproportionation อย่างเดียว หรือ เป็นแบบ Combination อย่างเดียว

27. ถ้าต้องการเพิ่มปริมาณผลผลิตของพอลิเมอร์ ต่อ เวลา วิธีการใดจะเป็นวิธีการที่ดีที่สุด ระหว่าง (1) การเพิ่มอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้น หรือ (2) เพิ่มความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา จงอธิบายเปรียบเทียบ

28. จงแสดงว่า ค่าครึ่งชีวิต(Half-life, $t_{1/2}$) ของการแตกตัวของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา(Initiator Decomposition) ที่เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 มีค่าเป็น $0.693/k_d$

29. ถ้าความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ($[M^*]$) ณ สภาวะ Steady-state มีค่าเป็น 1.0×10^{-11} จงคำนวณหาค่า $[M^*]$ เมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผ่านไป (1) 30, (2) 60 และ (3) 60 นาที ตามลำดับ

30. ถ้าพบว่า ค่าความยาวโซ่ทางจลศาสตร์(Kinetic Chain Length, ν) มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จงอธิบายว่า จากข้อมูลดังกล่าวบอกอะไรกับเรา ที่สัมพันธ์เกี่ยวข้องกับขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา

31. ถ้าเราเติม Dodecyl Mercaptan ลงไปในปฏิกิริยาการเตรียม Polystyrene จาก Styrene มอนอเมอร์ จะทำให้ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์(\bar{X}_n) ที่เกิดขึ้นลดลง โดยที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยารวมทั้งหมด ไม่มีการเปลี่ยนแปลง จงอธิบายข้อสังเกตของข้อมูลที่ได้

32. ในการเตรียม Poly(Methyl Methacrylate, PMMA) ในอุตสาหกรรม จะให้ปฏิกิริยาดำเนินไปประมาณ 60% ถึง 80% เท่านั้น เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่านี้ จะทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง และทำให้คุณสมบัติบางอย่าง (?) ของพอลิเมอร์เปลี่ยนไปด้วย ในการทดลอง ถ้าเริ่มต้นด้วย 100 g ของ Methyl Methacrylate (MMA) และ 0.5 g ของ Benzoyl Peroxide ที่ 60°C จงคำนวณหาค่า \bar{X}_n ของระบบดังกล่าว เมื่อดำเนินไป 70% Conversion

กำหนดให้:

$$M_w(\text{MMA}) = 102 \text{ g/mol}, \quad M_w(\text{Benzoyl Peroxide}) = 242 \text{ g/mol}$$

$$f = 1.0, \quad \frac{k_p^2}{k_t} = 0.01 \text{ l}^2 / (\text{mol} \cdot \text{s}), \quad t_{1/2}(\text{Benzoyl Peroxide}) = 46 \text{ h}$$

และ ในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา เป็นแบบ Combination เท่านั้น



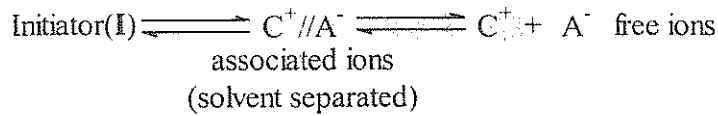
บทที่ 4

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยใช้หมู่ไอออน (IONIC ADDITION POLYMERISATION)

4.1 ความรู้เบื้องต้น (Introduction)

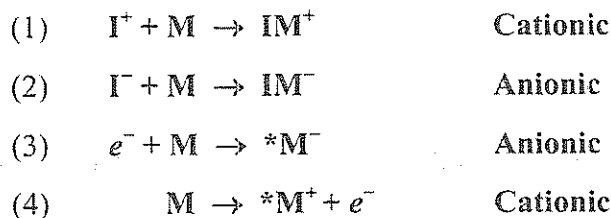
นอกจากการเตรียมโซ่พอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ที่มีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นแล้วนั้น โดยทั่วไปลักษณะกลไกของปฏิกิริยาจะไม่มีเฉพาะเจาะจงในการเข้าทำปฏิกิริยาของอนุมูลอิสระ ไม่เหมือนกับการเตรียมโซ่พอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาที่ใช้หมู่ไอออน (Ionic Initiators) เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่จำเพาะกว่า เพราะว่า ค่าความเสถียรตัว (Stability) ของ หมู่ประจุบวก (Carbonium Ion (R^+)) หรือ หมู่ประจุลบ (Carbanion Ion (R^-)) จะขึ้นอยู่กับ ชนิด และ ธรรมชาติของหมู่ X (Substitution Group) บนตัวไวโนลมอนอเมอร์ ด้วยเหตุผลดังกล่าว ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาแบบประจุบวก (Cationic Initiators) จึงเกิดปฏิกิริยาได้เฉพาะกับมอนอเมอร์ ที่มีหมู่ X เป็นหมู่ที่ให้ อิเล็กตรอน (Electron Donating Group) แต่ ถ้ามอนอเมอร์ที่มีหมู่ X เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (Electron Withdrawing Group) ก็เกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นได้ดี กับ ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นประจุลบ (Anionic Initiators) เนื่องจากหมู่ X บน มอนอเมอร์ ($CH_2=CHX$) จะไปเพิ่มค่า ความเสถียรภาพของไอออนที่เกิดขึ้น ในขั้นตอนของปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initiation Step)

ในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ โดยใช้หมู่ไอออนเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยานี้ หมู่ประจุของไอออนอาจจะอยู่รวมกัน (Associated) หรือ เกาะรวมเป็นกลุ่มกันอยู่ (Aggregated) กับ ประจุตรงกันข้าม (Counter Ion) ก็ได้ ตัวทำละลาย จะมีบทบาทมากต่อ อัตราการเร็วของการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราเร็วของการแผ่ขยายของโซ่ (Chain Propagation Rate) จะเพิ่มขึ้นอย่างมาก ถ้าไอออนแยกกันอยู่ ในลักษณะของประจุคู่ (Free Ion Pair Separation) โดยจะพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ จะขึ้นอยู่กับ ค่าความเข้มข้นของไอออนที่อิสระ (Free Ion) นอกจากนี้ลักษณะการอยู่รวมกันของไอออน ยังเป็นตัวกำหนดกลไกการเข้าทำปฏิกิริยา ของมอนอเมอร์ด้วย แผนภาพข้างล่างนี้ แสดงรูปแบบของการแตกตัวของไอออน ในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ที่ใช้หมู่ไอออนเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา



ดังนั้น ในการควบคุมอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา ให้ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ และ สามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีสัณฐานตามต้องการ สารละลายที่มีสภาพเป็นขั้วสูง(High Polarity Solvents) จะเป็นที่ยอมรับใช้มากในการเตรียมพอลิเมอร์จากกลไกปฏิกิริยาแบบนี้ แต่ว่า ตัวทำละลายที่เป็นสารประกอบของหมู่ไฮดรอกซี(-OH) หรือ หมู่คาร์บอนิล(-CO-) เช่น สารละลายพวก คีโตน(Ketones) จะไม่สามารถใช้เป็นตัวทำละลายของปฏิกิริยาได้ เนื่องจากสารละลายพวกนี้จะเข้าเกิดปฏิกิริยากับ ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา แล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียร(Stable Complexing Compounds) ทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ กับ มอนอเมอร์ ตัวต่อไปได้ โดยปกติแล้วกลไกขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา(Initiation Step) ที่ใช้หมู่ไอออนนี้ จะซับซ้อนมากกว่าการใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะรวดเร็วมาก ยกต่อการติดตามปฏิกิริยา และ โดยทั่วไปมักจะได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้การวิเคราะห์ทางจุลศาสตร์ ในกรณีที่มีสารปนเปื้อน (Impurity) อันเนื่องมาจากสารประกอบพวกอนินทรีย์เคมี(Inorganic Compounds) เช่น น้ำ ก็จะมีผลต่อ ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาอย่างมากมาย ทำให้สมการทางจุลศาสตร์มีความยุ่งยากมากขึ้นอีกด้วย

สำหรับกลไกในขั้นตอน การเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น ของการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้หมู่ไอออน เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานั้น มีกลไกหลัก ๆ อยู่ 4 กลไก โดยจะขึ้นอยู่กับ ลักษณะการหายไป หรือ การเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอน(Loss or Gain an Electron) ของมอนอเมอร์ ดังแสดง

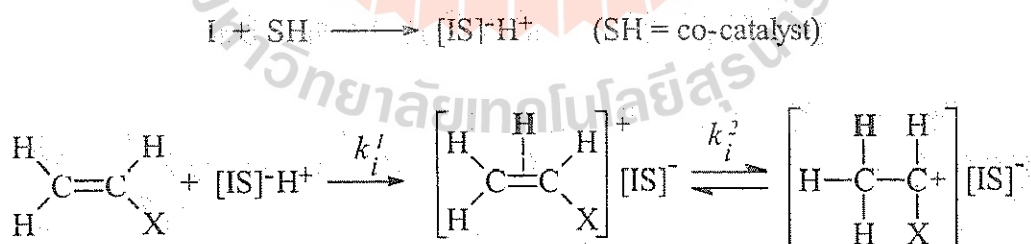


เราจะได้อธิบายในรายละเอียดของแต่ละกลไก ในหัวข้อต่อ ๆ ไป

4.2 ปฏิกิริยาจากหมู่เริ่มต้นประจุบวก (Cationic Polymerisation)

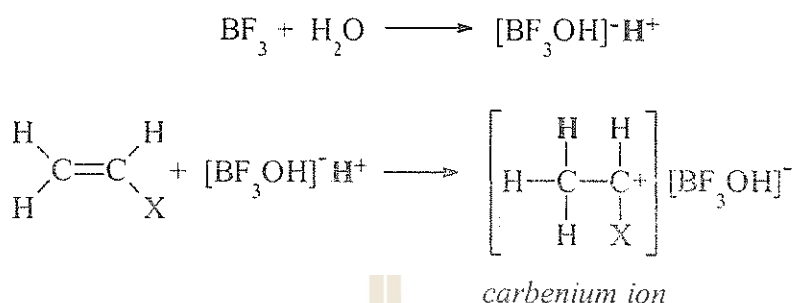
ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากหมู่เริ่มต้นประจุบวกนี้ จะมีลักษณะของกลไกปฏิกิริยาเป็นแบบปฏิกิริยาเพิ่ม (Addition Polymerisation) หรือ ปฏิกิริยาแบบโซ่ (Chain Polymerisation) ซึ่งประกอบไปด้วย (1) ขั้นตอนการเริ่มปฏิกิริยา (Initiation Step) (2) ขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ (Propagation Step) และ (3) ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา (Termination Step) เหมือนกับ ปฏิกิริยาที่ใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา สำหรับกรณีตัวเริ่มปฏิกิริยาที่เป็นหมู่มีประจุบวก (Cationic Initiators, I^+) สารที่ใช้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiators) ที่ใช้มาก และ แพร่หลาย จะ ได้แก่ กรดแก่ประเภท Lewis Acids ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภทใหญ่ ๆ คือ (1) พวก Protonic Acids เช่น HCl, H_2SO_4 , $HClO_2$ (2) Lewis Acids หรือ ที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Fredel-Crafts Catalysts เช่น BF_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$ และ (3) Carbonium Ion Salts แต่ที่สำคัญ และ เป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด ก็เป็นพวก Lewis Acids ซึ่งจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Co-catalysts) เช่น พวกน้ำ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวให้โปรตอน (Proton Donor) จึงจะสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา ในการเตรียมพอลิเมอร์ได้ ดังนั้นขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น สำหรับตัวเริ่มปฏิกิริยาประจุบวกจึงสามารถสรุปเป็น ลำดับขั้นตอนได้ดังนี้

Initiation step:



โดยปกติแล้วค่าของ k_i^1 จะมากกว่า k_i^2 แต่ในขณะเดียวกัน กลไกการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารเริ่มปฏิกิริยา กับ “สารเริ่มปฏิกิริยาร่วม หรือ ตัวเร่งร่วม” ก็ยังมีความจำเป็นอยู่ สำหรับขั้นตอนนี้ แต่สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ BF_3 เป็นสารเริ่มต้นปฏิกิริยา จะพบว่า อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นมากกว่าเท่าตัว เมื่อในระบบมีปริมาณของน้ำ อยู่เพียงเล็กน้อย

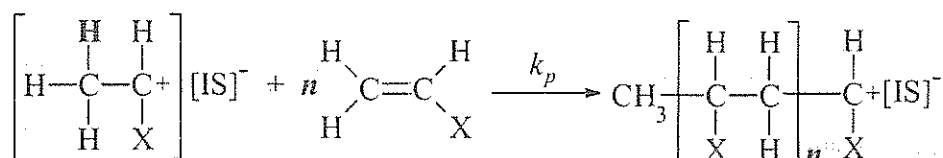
น้อย โดยที่น้ำจะเข้าไปทำหน้าที่เป็น Co-catalysts เพื่อให้เกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ แล้วได้เป็น Carbenium Ion (ประจุบวก) ดังแสดง



นอกจากนี้การฉายรังสีที่มีพลังงานสูงๆ ก็สามารถทำให้เกิดหมู่ประจุบวก และ เข้าทำปฏิกิริยาเริ่มต้น กับ มอนอเมอร์ ได้เหมือนกัน แต่ไม่เป็นที่นิยมใช้ เนื่องจากการแตกตัวของโมเลกุล อันเนื่องมาจากรังสี มักจะเกิดเป็นประจุบวก และ หมู่อนุมูลอิสระ ผสมรวมกัน

Propagation:

เป็นขั้นตอนที่ ความยาวของโซ่พอลิเมอร์มีค่าเพิ่มขึ้น อันเป็นผลมาจากจำนวนมอนอเมอร์ที่เพิ่มเข้าไปบนปลายโซ่ Carbenium Ion โดยที่การต่อเพิ่มเข้าไปจะมีลักษณะแบบ “หัวต่อท้าย (Head-to-Tail)” โดยที่ยังคงรักษาสภาพของความเป็นประจุบวกอยู่ตลอดเวลาของการเกิดปฏิกิริยา และ ยังถือว่าค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยา (Reactivity) ยังคงเท่าเดิม โดยจะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล ที่เราเรียกว่า “Equal Reactivity” แผนภาพแสดงปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ เป็นดังนี้



โดยปกติแล้ว ค่าของ k_p จะมีค่าสูงมากเมื่อ เทียบกับขั้นตอนอื่นของปฏิกิริยา โดยเฉพาะเมื่อตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นกรดแก่ เช่น BF_3 และ มักจะเกิดเป็นโซ่พอลิเมอร์ได้ ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะ

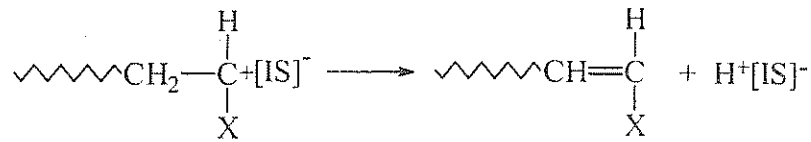
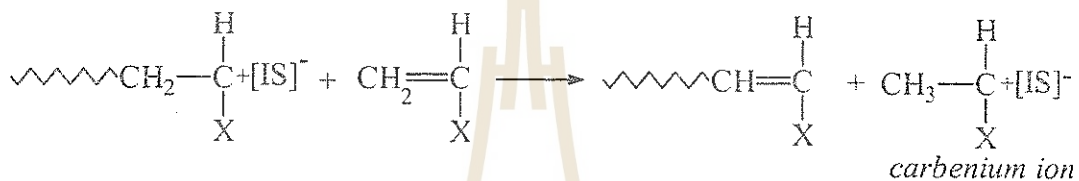
มีค่าลดลง เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยามีค่าความเป็นกรดที่ลดลง เช่น ถ้าใช้ SnCl_4 จะมีอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าการใช้ BF_3 เป็นต้น อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเกิดปฏิกิริยา จะอยู่ระหว่าง 170 - 190K และ จะพบว่าทั้งขนาดน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ และ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ ค่าความเป็นขั้ว(Polarity) ของตัวทำละลายมีค่าเพิ่มขึ้น(ซึ่งจะดูได้จากค่าความคงที่ของ Dielectric (ϵ) จะทำให้คู่ประจุของไอออน บวก/ลบ อยู่กันห่างมากขึ้น และ อยู่ในลักษณะของไอออนอิสระ(Free Ion) มากขึ้น ดังนั้น ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ ก็จะมีค่าสูงตามค่าความเป็นขั้วของตัวทำละลายไปด้วย ปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ สรุปไว้ใน ตารางที่ 4-1

ตัวทำละลาย (Solvent)	ϵ (Dielectric Cont.)	ตัวเริ่มปฏิกิริยา (Initiator)	k_p ($\text{l.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) (Rate Cont.)
CCl_4	2.3	HClO_4	0.0012
$\text{CCl}_4 + (\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (40/60)	5.16	HClO_4	0.40
$\text{CCl}_4 + (\text{CH}_2\text{Cl})_2$ (20/80)	7.0	HClO_4	3.2
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	9.72	HClO_4	17.0
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	9.72	$\text{TiCl}_4/\text{HClO}_4$	6.0
$(\text{CH}_2\text{Cl})_2$	9.72	I_2	0.003

ตารางที่ 4-1 ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของการเตรียม Polystyrene ในตัวทำละลายต่าง ๆ กัน

Termination:

ในขั้นตอนกลไกการหยุดปฏิกิริยา ของการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุบวกเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานั้น ไม่ค่อยเป็นที่ทราบแน่ชัดเท่าใดถึงกลไกที่แท้จริง ไม่เหมือนกับปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา แต่ว่าได้มีการสรุปวิเคราะห์ว่า กลไกการหยุดปฏิกิริยาเป็นไปได้ 2 แบบ คือ แบบการจัดเรียงตัวใหม่ภายในของโมเลกุล (Unimolecular Rearrangement) และ แบบมีการถ่ายโอนประจุระหว่างโซ่ กับ มอนอเมอร์ (Bimolecular Transferring) ดังแสดง

Unimolecular Rearrangement:*Bimolecular Transferring:*

โดยที่ในกลไกการจัดเรียงตัวใหม่(Rearrangement) จะมีการดึงเอาไฮโดรเจนออกจากโซ่ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวออกมา 1 ตัว โดยที่ไฮโดรเจนตัวดังกล่าว จะมาเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเชิงซ้อน กับ ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม กลายเป็นสาร ที่สามารถเข้าทำปฏิกิริยา กับ มอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยาต่อไปได้ ส่วนการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนนั้น สุดท้ายจะได้ Carbonium Ion กับ “Dead Chain”

4.3 จลศาสตร์ของปฏิกิริยาตัวเริ่มต้นประจุบวก (Kinetics of Cationic Polymerisation)

อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ โดยใช้ประจุบวกเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยานั้น เป็นปฏิกิริยาที่มีอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเร็วมาก เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้หมู่อนุมูลอิสระ และ ส่วนใหญ่จะเกิดในระบบที่เป็น “Heterogeneous” ซึ่งจะทำให้การวิเคราะห์ศึกษาทางจลศาสตร์ ของปฏิกิริยาดังกล่าว มีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่า ระบบที่เป็น “Homogeneous” เพื่อให้ง่ายที่สุด และ ถูกต้องมากที่สุด เราจะพยายามกำจัด หรือ ลดทอนเงื่อนไขต่าง ๆ ออกไป และ ในการกระทำดังกล่าว จะต้องดูอย่างละเอียดรอบคอบ และ ระมัดระวัง

ถ้าเราเริ่มต้นด้วยเงื่อนไขของสภาวะที่เป็น Steady-state ที่ผ่านมา ในคำนวณสมการค่าจลศาสตร์ของปฏิกิริยาแบบประจวบนี้ เราจะได้ว่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับค่า ความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยาร่วม, C , และ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ $[M]$ ดังนั้น เราสามารถเขียน สมการอัตราของการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น

$$v_i = k_i c[M] \quad (4.1)$$

และ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา ซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 1 ที่ขึ้นอยู่กับ ค่าความเข้มข้นของ Carbonium Ion เพียงอย่างเดียว ซึ่งจะแตกต่างจากขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา ของปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้น(ดูสมการที่ 3.3) ฉะนั้น สมการอัตราของขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา จึงเขียนได้เป็น

$$v_t = k_t [M^+] \quad (4.2)$$

ฉะนั้น ณ สภาวะ Steady-state เราทราบว่า $v_i = v_t$ ทำให้เราได้

$$[M^+] = \frac{k_i c[M]}{k_t} \quad (4.3)$$

และ สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยารวม(Overall Reaction Rate) ซึ่งกำหนดโดยอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของการแผ่ยาวของโซ่(Rate of Propagation, v_p) ซึ่ง อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของ Carbonium Ion และ ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ซึ่งเขียนสมการอัตราได้เป็น

$$v_p = k_p [M][M^+] \quad (4.4)$$

เมื่อแทนค่า $[M^+]$ จากสมการที่ 4.3 ลงไป จะได้

$$v_p = \left(\frac{k_p k_i}{k_t} \right) c[M]^2 \quad (4.5)$$

และ เราสามารถคำนวณหาค่า ความยาวโซ่เฉลี่ยทางจลศาสตร์ (Kinetic Average Chain Length, \bar{X}_n) ได้เหมือนกับ กรณีของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้หมู่อนุมูลอิสระ โดยที่คำนวณจาก อัตราส่วนระหว่างค่า v_p และ v_t ดังสมการ

$$\bar{X}_n = \frac{v_p}{v_t} = \left(\frac{k_p}{k_t} \right) [M] \quad (4.6)$$

เช่นเดียวกับจลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้หมู่อนุมูลอิสระ ผลของอุณหภูมิก็จะมีผลต่อค่า อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา และ ความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เช่นกัน ดังนั้นถ้าเราแทนสมการ 4.5 ลงไปในสมการของ Arrhenius เราก็จะได้

$$\frac{v_{p,T2}}{v_{p,T1}} = \exp \left[\frac{-(E_i + E_p - E_t)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.7)$$

จากสมการ 4.7 จะเห็นว่า ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ (Activation Energy for Polymerisation, $(E_i + E_p - E_t)$) ดังกล่าว อาจเป็นได้ทั้ง ค่าบวก (Positive) และ ค่าลบ (Negative) ถ้าเป็น ค่าลบ แสดงว่า ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลง แต่ ถ้าเป็นค่าบวก ก็จะทำให้เกิดในทิศทางตรงกันข้ามกัน

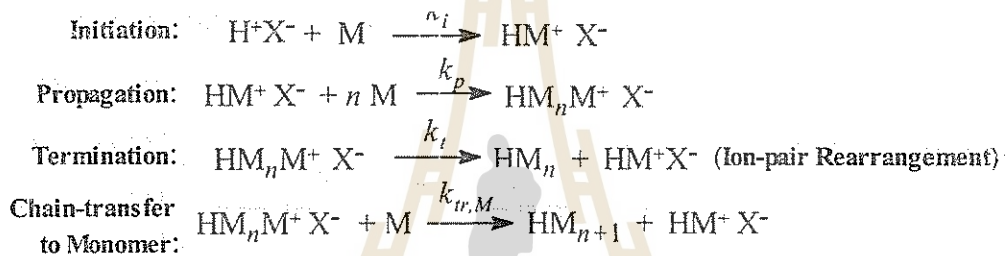
ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราแทนสมการ 4.6 ลงในสมการของ Arrhenius เราจะได้

$$\frac{(\bar{X}_n)_{T2}}{(\bar{X}_n)_{T1}} = \exp \left[\frac{-(E_p - E_t)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.8)$$

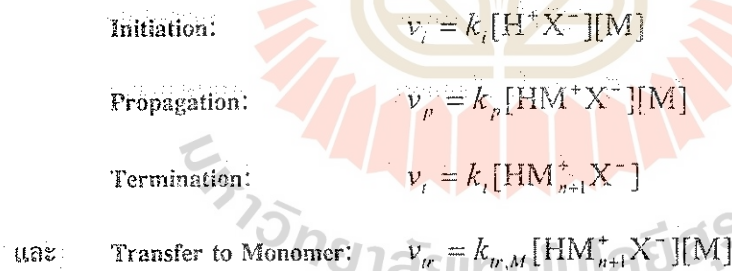
โดยทั่วไปแล้ว ค่า E_t จะมีค่ามากกว่า E_p ดังนั้นค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับความยาวโซ่เฉลี่ย (Activation Energy for Number-average Chain Length, $(E_p - E_t)$) ส่วนใหญ่จะมีค่าเป็น “ลบ” นั่นแสดงว่าค่า \bar{X}_n จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง

ตัวอย่างที่ 4-1 ในการเตรียม Polystyrene จาก Styrene มอนอเมอร์ ที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น 104 g/dm^3 ในตัวทำละลาย CCl_4 โดยใช้กรด H_2SO_4 เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้าเราทราบว่า ค่าคงที่ของอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ (k_p) ค่าคงที่ของอัตราเร็วในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาแบบ Ion-pair Rearrangement (k_t) และค่าคงที่ของอัตราเร็วในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาแบบการถ่ายโอนไอออนประจุมอนอเมอร์ ($k_{tr,M}$) มีค่าเป็น $7.6 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$, $4.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ และ $0.12 \text{ dm}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ ตามลำดับ จงคำนวณหาค่า \bar{X}_n ทางจลศาสตร์ ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ถ้ากำหนดให้ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา เกิดเฉพาะกลไกการถ่ายโอนไอออนประจุนั้น

วิธีทำ เราเขียนกลไกอย่างง่าย ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ดังกล่าวได้ดังนี้



จากกลไกปฏิกิริยาที่แสดงเราสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาแต่ละขั้นตอนได้ดังนี้



ฉะนั้นเราจะหาค่า Kinetic Chain Length (ν) ได้โดยแทนสมการอัตรา ลงในสมการ 4.6 คือ

$$\nu = \bar{X}_n = \frac{v_p}{v_t + v_{tr,M}}$$

แต่ว่า $v_{tr,M} \gg v_t$ จึงไม่นำมาคำนวณ ฉะนั้นเราจะได้

$$\bar{X}_n = \frac{k_p [\text{HM}^+ \text{X}^-] [\text{M}]}{k_{tr,M} [\text{HM}_{n+1}^+ \text{X}^-] [\text{M}]}$$

และ ค่าความเข้มข้นของ $[\text{HM}^+ \text{X}^-] = [\text{HM}_{n+1}^+ \text{X}^-]$ ฉะนั้นเราจะได้สมการสุดท้ายเป็น

$$\begin{aligned} \bar{X}_n &= \frac{k_p}{k_{tr,M}} = \frac{7.6 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}}{0.12 \text{ dm}^3 \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}} \\ &\approx 63 \end{aligned}$$

ฉะนั้นความยาวโซ่เฉลี่ยของของพอลิเมอร์ (\bar{X}_n) ที่เตรียมได้มีค่าเท่ากับ 63 ตอบ

หมายเหตุ ถ้าในกรณีที่น่าเอา ขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาแบบ Ion-pair Rearrangement (ν_i) มาคิดคำนวณด้วย จะได้ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยทางจลศาสตร์เป็นเท่าไร สมการสุดท้ายจะเป็นอย่างไร

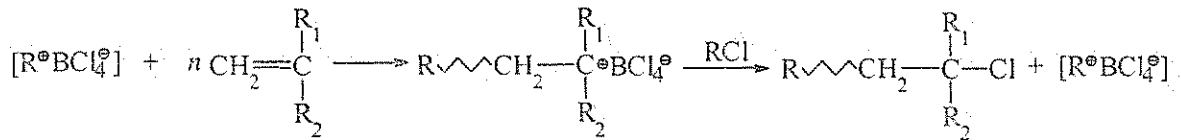
4.4 การเตรียมเทเลเคลิคพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาการใช้ประจุบวก (Telechelic polymer via Cationic Polymerisation)

เทเลเคลิคพอลิเมอร์ เป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลค่อนข้างต่ำ (ปกติมีค่า $\bar{M}_n < 20,000 \text{ g/mol}$) โดยที่หมู่เคมีสุดท้ายของโซ่ (End Group) สามารถที่จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ พอลิเมอร์ชนิดนี้เหมาะสำหรับใช้การเตรียมโคพอลิเมอร์แบบบล็อก (Block Copolymer) วิธีการเตรียม จะเริ่มต้นจากปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยมีประจุบวก เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาจะมีการใช้ “ตัวถ่ายโอนเริ่มต้น (Initiator-transfer)” หรือ “Inifer” ซึ่งถูกพัฒนาโดย Kenedy โดยมีรายละเอียดคร่าว ๆ ของปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

ถ้าเราเริ่มต้นด้วย ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยใช้ Lewis Acid โดยที่มีสารประกอบอัลคิล (Alkyl Compounds) หรือ อัลลิลเฮไลด์ (Allyl Halide) เป็นตัวเริ่มเร่งร่วม (Co-catalyst) ดังปฏิกิริยา



และ หลังจากเมื่อมีการเติมมอนอเมอร์ลงไป จะเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ โดยที่ในขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา จะเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอน ระหว่างโซ่พอลิเมอร์ กับ สารประกอบอัลลิลเฮไลด์ ได้โซ่พอลิเมอร์สุดท้าย ที่ปลายของโซ่มีหมู่ฮาโลเจนเกาะติดอยู่(Halogen Terminated Chain) ดังปฏิกิริยา

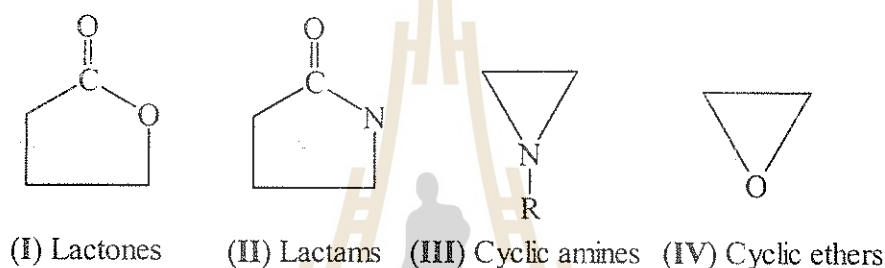


โดยที่ Chlorine Terminated Chain จะถูกเปลี่ยนเป็นหมู่เคมีอื่น เช่น ไวนิล(-CH=CH₂) แอลกอฮอล์ (-CH₂-OH) หรือ หมู่ไอโซไซยานेट (-NCO) โดยการทำปฏิกิริยาเคมี กับ สารที่เหมาะสมต่อไป ถ้าหมู่ปลายของโซ่ถูกเปลี่ยนเป็นหมู่ แอลกอฮอล์ หรือ หมู่ไอโซไซยานेट หมู่เหล่านี้ก็สามารถจะเกิดปฏิกิริยาแบบก่อกวนตัว กับพอลิเมอร์ตัวอื่น ที่มีหมู่ที่ปลายโซ่สามารถเกิดปฏิกิริยาการก่อกวนตัว กับ หมู่ดังกล่าว และ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น โซ่ของโคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นบล็อก(Block Copolymer) หรือ ไม่อย่างนั้นก็ได้โซ่ของเทเลเคลคพอลิเมอร์ ที่ปลายโซ่มีอะตอมของ Cl (Chlorine Atom) อยู่ เติมลงไปในดังปฏิกิริยาของการเตรียมพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง โดยที่โซ่เทเลเคลคพอลิเมอร์ ดังกล่าวก็จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งร่วม(Co-catalyst) ให้กับปฏิกิริยา และ เป็นส่วนหนึ่งของโซ่ใหม่ที่เตรียมได้ ซึ่งมีลักษณะเป็นโคพอลิเมอร์(Copolymers) เช่นกัน

4.5 การเตรียมพอลิเมอร์แบบเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุบวก (Cationic Ring Opening Polymerisation)

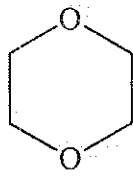
มอนอเมอร์แบบวงแหวน(Cyclic Monomers) หลายชนิด เช่น สารประกอบแลคโตน(Lactones, I) สารประกอบแลคแตม(Lactams, II) วงแหวนเอมีน(Cyclic Amines, III) และ วงแหวนอีเธอร์(Cyclic Ethers, IV) สามารถใช้เตรียมพอลิเมอร์ได้ โดยการเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน(Ring Opening Polymerisation) จะได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายเป็นโซ่ตรงของพอลิเมอร์ ก่อนอื่นเราต้องทำความเข้าใจให้ตรงกันว่า สารประกอบวงแหวนทุกชนิดไม่จำเป็นต้องใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ได้ การจะเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนให้ได้เป็นโพลีเมอร์ตรงจากสารประกอบเหล่านี้ ขึ้นอยู่กับขนาดของวงแหวน(Ring Size) เป็นปัจจัยแรก สารวงแหวนที่มีขนาดของวงแหวนเล็ก มีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยา

เป็นพอลิเมอร์ได้ดี เนื่องจากเมื่อเกิดปฏิกิริยา จะมีการปลดปล่อยค่าพลังงานเนื่องมาจากความเครียดภายในของ โมเลกุล (Molecular Strain) (อันเนื่องมาจากขนาดของพันธะ ไม่ว่าจะเป็น มุม หรือ ความยาวพันธะ หรือทั้ง 2 อย่าง ที่แตกต่างจากพันธะเปิดปกติ) ออกมา ทำให้ได้ค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา (ΔH_p) มีค่าเป็นลบมากขึ้น ในตารางที่ 4-2 แสดง ค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาของการเปิดวงแหวนอีเธอร์ จากตารางจะเห็นว่า อ็อกเซน (Oxane หรือ THP) และ 1, 4-ไดอ็อกเซน (1,4-Dioxane, VI) ไม่สามารถเตรียมเป็นพอลิเมอร์ได้ สาเหตุหลักก็เนื่องมาจาก สารทั้งสองตัวมีขนาดแหวนที่เกิดจาก 6 พันธะ (Six-membered Ring) ซึ่งเป็นวงแหวนที่เสถียร แต่อย่าลืมว่าวงแหวน 6 พันธะของแลคโตน และ แลคแทม สามารถใช้เตรียมเป็นโซ่พอลิเมอร์ตรงได้ดี



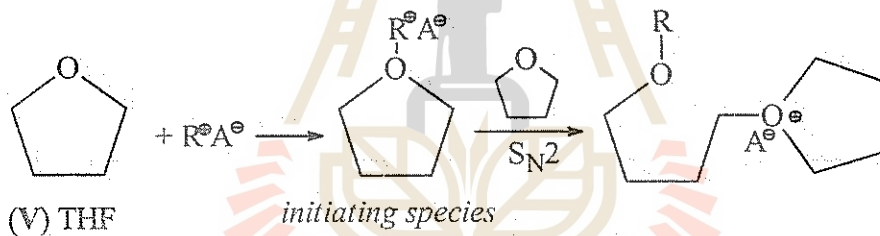
มอนอเมอร์ (monomer)	ขนาดวงแหวน (ring size)	ความร้อนของปฏิกิริยา (ΔH_p , kJ/mol)
Ethylene oxide (Oxirane)	3	-94.5
Trimethylene oxide (Oxetane)	4	-81.0
Tetrahydrofuran (Oxolane)	5	-15.0
Tetrahydropyran (Oxane)	6	~0
1, 4-Dioxane	6	~0
Hexamethylene oxide (Oxepane)	7	-33.5

ตารางที่ 4-2 ค่าความร้อนของปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนของมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ

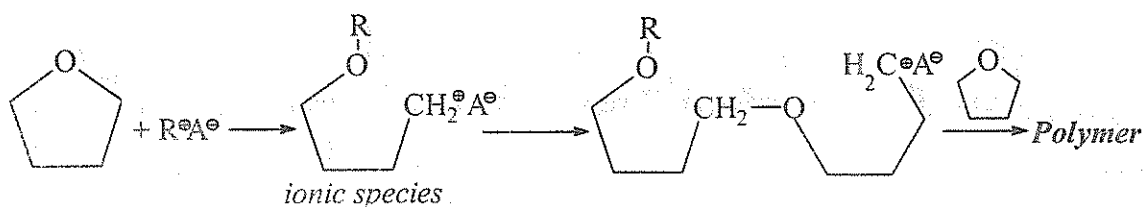


(VI) 1,4-Dioxane

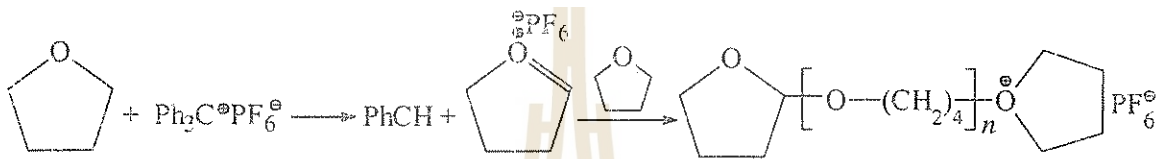
มอนอเมอร์ที่มีพันธะมากกว่า 6 พันธะขึ้นไป จะมีความเครียดของวงแหวน(Ring Strain) ค่อนข้างต่ำ และ ถ้าสามารถทำให้ เกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ได้ จะมีค่าเพดานอุณหภูมิ(Ceiling Temperature, T_c) ที่ค่อนข้างต่ำ โดยปกติแล้ว จะมีกลไกที่สำคัญของการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ ของปฏิกิริยาการเกิดโซ่พอลิเมอร์โดยการเปิดวงแหวนอยู่ 2 กลไก คือ (1) กลไกที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ กับ ตัวเริ่มปฏิกิริยา ได้เป็นหมู่ไอออนของ “ออนเนียม(Onium Ion)” ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นหมู่เริ่มต้น(Initiating Species) และ จากนั้นก็เกิดการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ โดยการเกิดปฏิกิริยาทดแทนแบบ S_N2 (Nucleophilic Substitution) ดังแผนภาพ



และ (2) เป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการแตกพันธะของวงแหวน โดยการใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยา และได้ผลลัพธ์เป็นหมู่ไอออน(Ion Species) และ ในขั้นตอนปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ หมู่ไอออนเหล่านี้ ก็เข้าไปทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไป เพื่อทำให้เกิดการเปิดวงแหวน และ ได้หมู่กัมมันต์(Active Chain) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้เรื่อยๆ ดังแสดงด้วยตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ ของสารประกอบวงแหวน Tetrahydrofuran(THF) เป็นต้น



พอลิเมอร์ส่วนใหญ่ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนนี้ จะเป็นพอลิเมอร์ที่มี “ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลแคบ(Narrow Molecular Weight Distribution)” และ ในบางระบบของการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาเหล่านี้ จะได้โซ่พอลิเมอร์ที่ปลายโซ่มีหมู่ “คาร์บอนประจุบวก(Carbocations)” ที่เสถียรมากโดย จึงทำให้ไม่เกิดขึ้นตอนการหยุดปฏิกิริยา เราจะเรียกระบบโซ่ไอออนพวกนี้ว่าเป็น “Living Cationic Chain” ตัวอย่างของปฏิกิริยาประเภทดังกล่าวได้แก่ ปฏิกิริยาระหว่างเฮกซะฟลูออโรสเฟท(Hexafluorophosphate, VII) ซึ่งเป็น Freidel-Crafts Catalyst Co-catalyst กับ THF โดยที่ปฏิกิริยาจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่า อุณหภูมิห้อง



คุณสมบัติของระบบที่เป็น “Living System” เชื่อกันว่า จะเกิดขึ้นได้อันเนื่องมาจากความเสถียรตัวของหมู่ที่ปลายของโซ่ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาว โดยที่โอกาสที่จะเกิดการหยุดของปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นกลไกการหยุดปฏิกิริยาของโซ่(Chain Termination) หรือ ผ่านกลไกปฏิกิริยาการถ่ายโอน(Chain Trasfering) จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้

ลักษณะของปฏิกิริยาที่ไม่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา ในลักษณะเดียวกันกับ ปฏิกิริยาของการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานั้น ก็จะพบเห็นได้ในระบบของปฏิกิริยาที่ใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา(Anionic Polymerisation) เหมือนกัน โดยที่ ระบบใดจะเป็นระบบ “Living” หรือไม่ จะขึ้นอยู่กับชนิดของมอนอเมอร์ ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเราจะได้ศึกษาในรายละเอียดในบทต่อไปในหัวข้อต่อไป

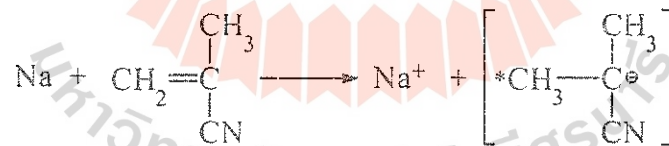
4.6 การเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุลบ (Anionic Polymerisation)

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่มีหมู่ X เป็นหมู่ที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง(Strong Electronegative Groups) เช่น หมู่อะคริโลไนไตร์(Acrylonitrile) ไวนิลคลอไรด์(Vinyl chloride) สไตรีน(Styrene) และ เมทิลเมธอะครีเลท(Methyl Methacrylate) มอนอเมอร์เหล่านี้ สามารถเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา

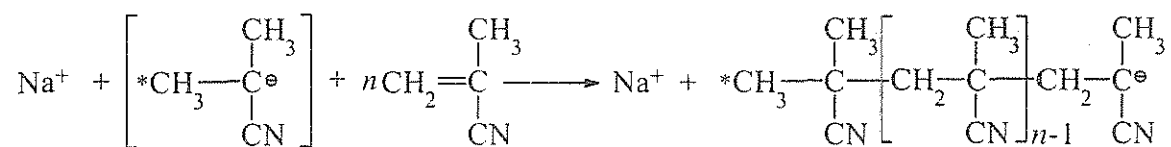
ในการเตรียมพอลิเมอร์ โดยการใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Anionic Initiators) ได้ ซึ่งแสดงไว้ในหัวข้อ 4.1 ข้อ (2) และ (3) โดยที่กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ (2) จะเกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยาแบบเพิ่ม (Addition Polymerisation) ของหมู่อินทรีย์ หรือ หมู่อนินทรีย์ ประจุลบ กับ พันธะคู่ของหมู่ไวนิล สารเริ่มต้นที่ใช้กันส่วนใหญ่

สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุลบนั้น ได้แก่สารประกอบพวก โพแทสเซียม แอมโมเนีย (Potassium Ammonia, KNH_2) บิวทิลลิเทียม (*n*-Butyl Lithium) และ Grignard Reagents (Alkyl Magnesium Bromides, RMgBr) ซึ่งสารเริ่มต้นประเภท Grignard Reagents เหมาะสำหรับมอนอเมอร์ที่มีหมู่ X เป็นหมู่ที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนสูง (Strong Electron Withdrawing) แต่ ถ้าหมู่ X เป็นหมู่ของฟีนิล (Phenyl) หรือ หมู่ที่มีความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนค่อนข้างอ่อน (Weak Electronegativity) สารเริ่มต้นประเภทสารประกอบของลิเทียม (Lithium Compounds) จะนิยมใช้มากที่สุด กลไก (3) จะเป็นกลไกที่เป็นการถ่ายโอนอิเล็กตรอน โดยตรงจากตัวให้อิเล็กตรอน (Electron Donor) สู่มอนอเมอร์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็น "Radical Anion" โดยทั่วไป สารที่ให้อิเล็กตรอนได้ดีจะเป็นพวกโลหะหมู่ที่ 1 (Alkali Metals) ซึ่งใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาได้ดี เช่น โซเดียม (Sodium, Na) หรือ โพแทสเซียม (Potassium, K) ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ข้างล่างนี้ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมทอะคริโลไนไตร์ (Polymethacrylonitrile) ในของเหลวแอมโมเนีย (Liquid Ammonia) ที่อุณหภูมิ 198K

Initiation:



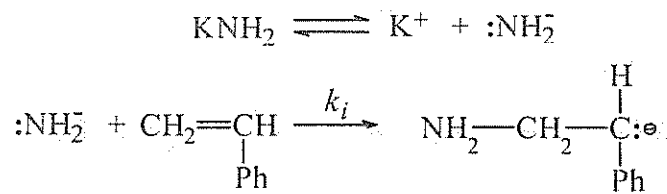
Propagation:



กลไกของการเตรียมพอลิเมอร์จากสารเริ่มต้นประจุลบนี้ จะคล้ายกับการใช้ประจุบวก ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่
ผ่านมา ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้เร็วที่อุณหภูมิต่ำ แต่ถ้าเปรียบเทียบกับอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ประจุลบ
กับ การใช้ประจุบวกเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา จะพบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ประจุลบจะต่ำกว่า การใช้ประจุ
บวกเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และ นอกจากนี้ยังพบว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ประจุลบ มีผล
ต่อ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่า ปฏิกิริยาที่ใช้ประจุบวก ส่วนปัจจัยอื่น ๆ เช่น ค่าคงที่ Dielectric ของตัวทำ
ละลาย หรือ ค่า Polarity ค่าความเสถียรแบบรีโซแนนซ์ของคาร์บอนไอออน(Resonance Stability of Carbonion) ค่า
ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา(Electronegativity of Initiators) และ ค่าดีกรีของการโอบ
ล้อมประจุด้วยตัวทำละลาย(Degree of Solvation) ยังมีผลอย่างมาก ต่อ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา เช่นเดียวกันกับ
การใช้ประจุบวกในการเกิดปฏิกิริยา

ลักษณะที่สำคัญของปฏิกิริยาโดยตัวประจุลบ อีกอย่างที่สำคัญกับ ปฏิกิริยาโดยประจุบวกก็คือ กลไกปฏิกิริยาโดยทั่วไป
จะไม่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา ยกเว้นกรณีที่มีสารปนเปื้อนประเภท น้ำ แอลกอฮอล์ คาร์บอนไดออกไซด์ และ
ออกซิเจน หลงเหลือ หรือ เจือปนอยู่ในปฏิกิริยา โดยที่สารพวกนี้จะทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของ หมู่
คาร์บอนประจุลบ(Carbonion) ลั่นสุดลง และ ปฏิกิริยาการแผ่ของโซ่ก็จะไม่สามารถเกิดได้ต่อไป ดังนั้นในการทำ
ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยานี้ มักจะเตรียมในสภาวะสุญญากาศ(Vacuum
Atmosphere) หรือ ภายใต้ภาวะของบรรยากาศเฉื่อย(Inert Atmosphere) เช่น ในบรรยากาศของไนโตรเจน หรือ
อาร์กอน(Argon Atmosphere) เป็นต้น

ระบบแรกที่ใช้ ทำการศึกษาสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์โดยมีประจุลบเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งศึกษาโดย Hagginson
และ Wooding คือ การเตรียมพอลิไธรีนโดยมี โพแทสเซียมเอไมด์(Potassium Amide) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ซึ่ง
ปฏิกิริยาจะเกิดในตัวทำละลายแอมโมเนียเหลว ที่อุณหภูมิ 240K โดยที่กลไกของปฏิกิริยาประกอบด้วย ขั้นตอนของ
การเริ่มต้นปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างประจุลบของเอไมด์(Amide Anion) กับ ไธรีนมอนอเมอร์
ดังแสดง



โดยที่มีสมการอัตราของการเกิดปฏิกิริยาเป็น

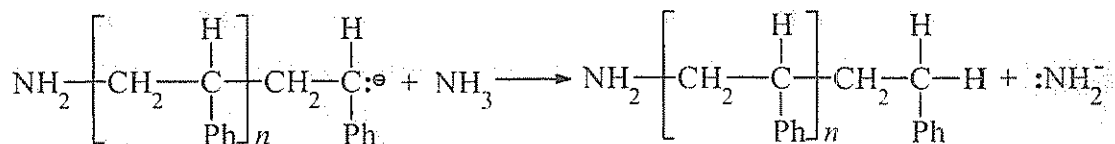
$$v_i = k_i c [M] \quad (4.9)$$

โดยที่ c คือค่าความเข้มข้นของประจุลบ ($[\text{:NH}_2^-]$)

ในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาของการแผ่ขยายของโซ่ จะเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่มของมอนอเมอร์ บนหมู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับ หมู่คาร์บอนประจุลบ (Carbanion) ตามปกติ โดยที่มีสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของประจุลบ และ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ โดยสามารถเขียนเป็นสมการทางคณิตศาสตร์ได้เป็น

$$v_p = k_p [M][M^-] \quad (4.10)$$

ส่วนในขั้นตอนการเกิดการหยุดปฏิกิริยา จะเกิดขึ้นโดยการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนประจุ กับ ตัวทำลาย (แอมโมเนียเหลว) และ จะได้ 1 โซ่พอลิเมอร์ที่ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ต่อไปอีกได้ กับ อีก 1 โมเลกุลของแอมโมเนียเหลว ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นได้ใหม่อีก ดังแผนภาพแสดง



โดยที่มีสมการการเกิดปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของ ของเหลวแอมโมเนีย และ ความเข้มข้นของโซ่พอลิเมอร์ ที่เข้าทำปฏิกิริยา ดังสมการ

$$v_i = k_r[M^-][NH_3] \quad (4.11)$$

ฉะนั้น ณ สภาวะ Steady-state เราจะสามารถคำนวณหาค่าความสัมพันธ์ของ ค่าความเข้มข้นของ $[M^-]$ ได้จากสมการที่ 4.9 และ 4.11 ได้เป็น

$$[M^-] = \frac{k_i c[M]}{k_{tr}[NH_3]} \quad (4.12)$$

เมื่อแทนสมการ 4.12 ลงในสมการที่ 4.10 เราจะได้ สมการของอัตราเกิดการเกิดปฏิกิริยาของการเตรียมพอลิस्टาไร์รีน โดยการใช้ประจุลบ(โปแตสเซียมเอไมด์) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา คือ

$$v_p = \frac{k_p k_i c[M]^2}{k_{tr}[NH_3]} \quad (4.13)$$

และ ค่าความยาวของโซ่เฉลี่ย ($X_n = V_p/V_i$) จะคำนวณได้จาก

$$X_n = \frac{k_p[M]}{k_{tr}[NH_3]} \quad (4.14)$$

ในทำนองเดียวกันกับการเกิดปฏิกิริยาโดยหมู่ประจุบวก อุดหนุนจะมีผลต่อค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา และ ความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา จะแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ก็ตรงที่ค่า k_i ในสมการ 4.7 และ 4.8 จะแทนที่ด้วย ค่าคงที่ปฏิกิริยาการถ่ายโอนประจุของโซ่พอลิเมอร์ สู่มอเลกุลของแอมโมเนีย(Chain Transfer to Ammonia)(k_{tr}) ดังนั้น จึงเขียนสมการความสัมพันธ์ของค่าอุดหนุน กับ ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา และ ค่าอุดหนุน กับ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เป็นดังนี้

$$\frac{v_{p,T2}}{v_{p,T1}} = \exp \left[\frac{-(E_i + E_p - E_{tr})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.15)$$

และ สำหรับสมการของค่าความยาวเฉลี่ยของโซ่ ได้เป็น

$$\frac{(\bar{X}_n)_{T_2}}{(\bar{X}_n)_{T_1}} = \exp \left[\frac{-(E_p - E_{tr})}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \quad (4.16)$$

ตัวอย่างที่ 4-2 จงคำนวณ % การเปลี่ยนแปลงของ ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา และ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ยของ Polystyrene ที่เตรียมได้จากการใช้ Potassium Ammonia เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ในตัวทำละลาย Ammonia เหลว ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 230K เป็น 235K โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้น(Activation Energy) ของปฏิกิริยาเป็นดังนี้

Activation Energy for Polymerisation($E_i + E_p - E_{tr}$) = +38 kJ/mol

Activation Energy for Average Chain Length($E_p - E_{tr}$) = -17 kJ/mol

Gas Constant(R) = 8.314 J/(mol.K)

วิธีทำ จากสมการ 4.15 เมื่อแทนค่า Activation Energy สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ลงไป จะได้

$$\frac{v_{p(235K)}}{v_{p(230K)}} = \exp \left[\frac{-(38 \times 10^3 \text{ J/mol})}{8.314 \text{ J/(mol.K)}} \left(\frac{1}{235K} - \frac{1}{230K} \right) \right]$$

$$\frac{v_{p(235K)}}{v_{p(230K)}} = 1.526$$

ฉะนั้นค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น 52.6 % เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 5K(จาก 230K เป็น 235K) **ตอบ**

ในทำนองเดียวกันเราสามารถหา % การเปลี่ยนแปลงความยาวโซ่ได้จากสมการ 4.16

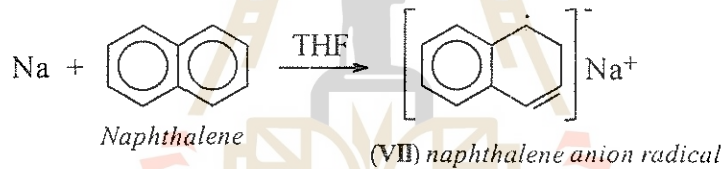
$$\frac{(\bar{X}_n)_{235K}}{(\bar{X}_n)_{230K}} = \exp \left[\frac{-(-17 \times 10^3 \text{ J/mol})}{8.314 \text{ J/(mol.K)}} \left(\frac{1}{235K} - \frac{1}{230K} \right) \right]$$

$$\frac{(\bar{X}_n)_{235K}}{(\bar{X}_n)_{230K}} = 0.207$$

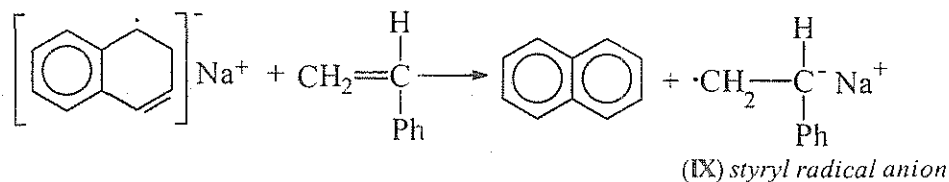
ฉะนั้นค่าความยาวโซ่เฉลี่ยจะลดลง 79.3 % เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น 5K(จาก 230K เป็น 235K) **ตอบ**

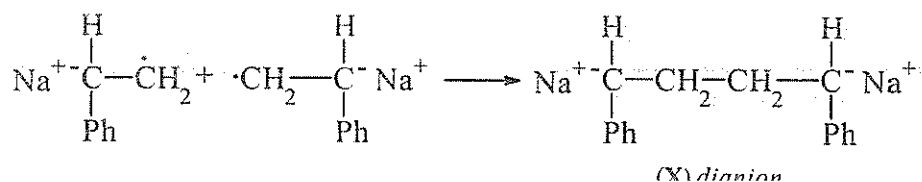
4.7 “Living” พอลิเมอร์ (Living Polymer)

สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ที่ในขั้นตอนปฏิกิริยาเริ่มต้น ใช้หมู่ประจุลบ เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ที่เป็นระบบ “Living” ระบบแรกนั้น เตรียมขึ้นโดย Szwarc โดยเป็นปฏิกิริยาการเตรียมพอลิสไตรีน โดยใช้สารเชิงซ้อนของ โซเดียมแนพทาลีน(Sodium Naphthalene) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยที่สารประกอบโซเดียมแนพทาลีนจะเตรียมจากการเติมโลหะโซเดียมบริสุทธิ์ ลงในสารละลายของแนพทาลีน ที่ละลายอยู่ในสารละลายที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา เช่น THF เป็นต้น ในการเตรียมสารละลายของตัวเริ่มปฏิกิริยานี้ จะต้องเตรียมภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน หรือ อาร์กอน โดยสารละลายที่เตรียมได้จะเป็นสารละลายสีเขียวของ “อนุมูลอิสระของแนพทาลีนแอนไอออน(Naphthalene Anion Radical, VII)” ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะหมู่ที่ 1 ของ โลหะโซเดียม สู่วงแหวนแนพทาลีน ดังสมการ



และ ในขั้นตอนของปฏิกิริยาเริ่มต้นของโซ่ นั้น จะเกิดขึ้นโดยเกิดการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าไปของ สไตรีนโมเลกุล และ มีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา สู่มอเลกุลของสไตรีน เกิดเป็นสารละลายสีแดงของอนุมูลอิสระของสไตรีนแอนไอออน(Styryl Radical Anion, IX) และ เชื่อว่าได้ผลิตภัณฑ์สุดท้ายของขั้นตอนปฏิกิริยานี้ เป็นแอนไอออนคู่(Dianion, X) ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ได้ทั้งสองทิศทาง ต่อไป





ฉะนั้นถ้าเราเตรียมปฏิกิริยาดังกล่าวอย่างดี ภายใต้บรรยากาศของก๊าซเฉื่อย โดยปราศจากการรบกวนของสารปนเปื้อนที่มีความไวสูง ต่อ ปฏิกิริยา ระบบจะไม่เกิดขึ้นตอนการหยุดปฏิกิริยา และ ไม่เกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่พอลิเมอร์ โดยที่โซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ยังคงสามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้อีกเรื่อย ๆ และ เมื่อเราเติมเพิ่มปริมาณของมอนอเมอร์เข้าไปอีก และ จะได้โซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนโดยปริมาณของมอนอเมอร์ใหม่ ที่เติมลงไป

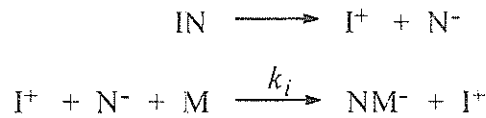
นอกจาก Na-Naphthalene แล้ว ยังมีสารตัวอื่นอีกที่สามารถใช้เป็น ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา แล้วได้พอลิเมอร์ที่เป็น “Living” สารประกอบอินทรีย์ที่นิยมใช้กันมากในปัจจุบัน ได้แก่ สารประกอบของโลหะอัลคาไลไฮโดรคาร์บอน (Metal Alkyl Compounds) เช่น Butyl Lithium (BuLi) ไม่ว่าจะเป็น *n*-BuLi หรือ *sec*-BuLi หรือ *ter*-BuLi เป็นต้น โดยที่การใช้สารประกอบเหล่านี้เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ก็จะมีกลไกในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา แตกต่างไปจากการใช้ Na-Naphthalene โดยที่โซ่ที่ได้จากปฏิกิริยาจะมีหมู่ปลายที่เป็นประจุลบ เพียง 1 หมู่ ต่อ 1 โซ่ เท่านั้น

4.8 จลศาสตร์ และ การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ในระบบ “Living”

(Kinetics and Molecular Weight Distribution in “Living” Anionic System)

ในระบบที่เป็น “Living” เราสามารถตั้งข้อสมมุติฐาน (Assumption) ได้ว่า ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาจะแตกตัวเป็นคู่ประจุได้ในตัวทำละลายอย่างสมบูรณ์ ก่อนที่จะมีการเติมมอนอเมอร์ลงในระบบ และ ประจิวอิสระ (Free Ion) ที่ได้จากการแตกตัว พร้อมทั้งจะเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ ดังนั้นเมื่อเราเติมโมเลกุลของมอนอเมอร์ลงไปในระบบ มอนอเมอร์จะเกิดปฏิกิริยากับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาพร้อม ๆ กัน และ ทุก ๆ โซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะขยายยาวออกไปอย่างพร้อม ๆ กัน และ ในเวลาเดียวกัน ดังนั้นโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้ ควรจะมีความยาวเท่า ๆ กัน และ

ได้ค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ เป็นไปตามหลักการกระจายแบบ Poisson โดยที่ ถ้าเราให้ $[IN]$ เป็นค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มปฏิกิริยา ดังนั้นในปฏิกิริยาเริ่มต้นจะเขียนได้เป็น



ดังนั้น ค่าความเข้มข้นของโซ่ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาการแผ่ขยายยาว จะมีค่า เท่ากับ ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ($[NM^-] = [IN]$) ดังนั้นอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของโซ่ จะเขียนได้เป็น

$$-\frac{d[M]}{dt} = v_p = k_p [NM^-][M] = k_p [IN][M] \quad (4.17)$$

จะเห็นว่าสมการที่ 4.17 เป็นสมการปฏิกิริยาอันดับ 1 เมื่อเทียบกับ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ จาก ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้น ($[M]_0$) ไปจนถึงค่า $[M]$ ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ณ เวลาใดๆ เราจะได้

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{1}{[M]} d[M] = \int_{t=0}^{t} k_p [IN] dt \quad (4.18)$$

ฉะนั้นจะได้ว่า $[M] = [M]_0 \exp(-k_p [IN] \times t)$

ถ้าเราพิจารณาค่าของความยาวโซ่ทางจลศาสตร์ (Kinetic Chain Length, ν) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ณ เวลาใดๆ เราจะสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 4.19 คือ

$$\nu = X_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[IN]} \quad (4.19)$$

และ เมื่อแทนค่าจากสมการที่ 4.18 ลงในสมการที่ 4.19 ทำให้ได้

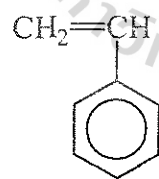
$$v = X_n = \frac{[M]_0 \{1 - \exp(-k_p [IN] \times t)\}}{[IN]} \quad (4.20)$$

แต่เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลา $t = \infty$ และ ไม่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา ดังนั้นมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกิริยาก็จะถูกใช้หมดไป ดังนั้นสมการที่ 4.20 จะต้องลดรูปลงไปเป็น

$$v = X_n = \frac{[M]_0}{[IN]} \quad (4.21)$$

จากสมการ 4.21 เราสามารถสรุปได้ว่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากการใช้สารเริ่มปฏิกิริยา ที่เป็นประจุลบนั้น และ ไม่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา(Living System) ค่าความยาวโซ่ของพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ กับ ค่าความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา

ตัวอย่างที่ 4-3 ถ้าต้องการเตรียม Polystyrene ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) เป็น 200,000 g/mol จำนวน 10 kg โดยใช้สารละลาย Butyl Lithium (n -BuLi) เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ในถังปฏิกิริยาขนาด 100 ลิตร ที่มีตัวทำละลาย Cyclohexane อยู่ 60 ลิตร จงคำนวณหาปริมาณของสารละลาย n -BuLi ใน Cyclohexane ที่มี ความเข้มข้น 10.0 mol/l ที่ต้องเติมลงไปจนถึงปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ Polystyrene ดังกล่าว ถ้ากำหนดให้



Styrene ($M_w = 104$ g/mol)
Density(25°C) = 0.91 g/ml



n -Butyl Lithium ($M_w = 64$ g/mol)

วิธีทำ จากสมการ 4.21 เราสามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ ในรูปของค่า \bar{M}_n และ ปริมาณเป็นกรัมของมอนอเมอร์(M_0) เริ่มต้นได้ และ ปริมาณเป็นโมลของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ได้ดังนี้

$$X_n = \frac{[M]_0}{[IN]} \times \frac{m_0}{m_0}$$

เมื่อ m_o เป็นค่าน้ำหนักโมเลกุล(g/mol) ของมอนอเมอร์

$$\text{ดังนั้น} \quad X_n \times m_o = \bar{M}_n = \frac{[M]_o \times m_o}{[IN]} \quad (a)$$

$$\text{และ} \quad \bar{M}_n = \frac{M_o(g)}{IN(mol)} \quad (b)$$

สำหรับระบบที่เป็น “Living System” ซึ่งไม่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยานั้น เราสามารถเขียนแผนภาพปฏิกิริยารวม (Overall Reaction Scheme) สดท้ายได้เป็น



ฉะนั้นถ้าเราพิจารณาสมดุลของมวลสาร(Mass Balance) เราจะได้ว่า

$$\text{Mass of Initiator(g)} + \text{Mass of Monomer(g)} = \text{Mass of Polymer(g)}$$

เราพิจารณาระบบ “Living” ทั่ว ๆ ไป สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์เพื่อให้ได้ พอลิเมอร์สุดท้ายที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง(>200,000 g/mol) นั้น เราจะพบว่าปริมาณเป็น “กรัม” ของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เมื่อเทียบกับปริมาณเป็น “กรัม” ของมอนอเมอร์ที่ใช้มีค่าน้อยมาก(โดยเฉพาะในกรณีที่ค่าน้ำหนักโมเลกุลของหมู่ R มีค่าน้อย ๆ) จึงไม่ต้องนำมาคิดคำนวณได้ ฉะนั้นเราสามารถกล่าวได้ว่า

$$\text{Mass of Monomer(g)} = \text{Mass of Polymer(g)}$$

ฉะนั้นในที่นี้เราอาจสรุปได้ว่า

$$\text{Mass of Styrene Monomer(g)} = \text{Mass of Polystyrene obtained(g)}$$

ฉะนั้น จากสมการ (b) เราจะได้ว่า

$$200,000 \text{ g/mol} = \frac{10 \times 10^3 \text{ g}}{IN(\text{mol})}$$

$$IN = 0.05 \text{ โมล}$$

เนื่องจากว่า ตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ ($n\text{-BuLi}$) อยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งละลายในตัวทำละลาย Cyclohexane ที่มีความเข้มข้นเป็น 10.0 mol/l ฉะนั้นถ้าเราต้องการปริมาณ $n\text{-BuLi}$ จำนวน 0.05 โมล จากสารละลายดังกล่าว เราจะคำนวณการตรวจวัด (ปกติจะใช้เข็มฉีดยาตูดออกมา โดยไม่ให้สัมผัสกับอากาศ เนื่องจาก $n\text{-BuLi}$ มีความไวปฏิกิริยาต่อ O_2 สูงมาก) สารละลายดังกล่าว เป็นปริมาตร

$$\text{ปริมาตร}(V_{in}) \text{ ของสารละลาย } n\text{-BuLi} \text{ ที่ใช้เป็น } = \frac{0.05 \text{ mole}}{[IN] \text{ mol/l}} = \frac{0.05 \text{ mol.}}{10.0 \text{ mol/l}} = 0.005 \text{ l}$$

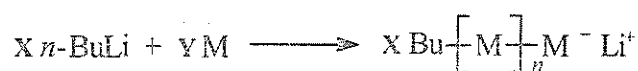
ฉะนั้นต้องใช้สารละลาย $n\text{-BuLi}$ เข้มข้น 10.0 mol/l จำนวน 5 ml ในปฏิกิริยาเริ่มต้นของการเตรียม

Polystyrene ที่มีค่า \overline{M}_n เป็น $200,000 \text{ g/mol}$ จำนวน 10 kg ตอบ

ตัวอย่างที่ 4-4 พิจารณาระบบปฏิกิริยาดังเดี่ยว (Batch Reactor) ที่ใช้เตรียม PS ถ้าเริ่มต้นด้วย 1.0 โมล ของ Styrene มอนอเมอร์ ในตัวทำละลาย THF (Tetrahydrofuran) และใช้ $n\text{-BuLi}$ จำนวน 1.0×10^{-3} โมล เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 50% Conversion จึงมีการเติมน้ำจำนวน 0.5×10^{-3} โมล ลงไปในปฏิกิริยา และปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนสิ้นสุด จงตอบคำถามต่อไปนี้

- (1) เมื่อปฏิกิริยาเกิด 100% Conversion จะได้โซลิมเมอร์ที่มีขนาดความยาวแตกต่างกัน กี่ขนาด และแต่ละขนาดมีความยาวเป็นเท่าไรบ้าง
- (2) จงหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\overline{M}_n) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้สุดท้าย

วิธีทำ เราสามารถเขียนแผนภาพรวม ของปฏิกิริยาการเตรียม PS จากปฏิกิริยาที่ใช้ $n\text{-BuLi}$ ซึ่งเป็นระบบ "Living" ได้ดังนี้



โดยที่ X จำนวนโมลของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่เติมลงไป จะทำให้ได้จำนวนโซลิมเมอร์จำนวน X โมลด้วย

(1) ถ้าเราเติมน้ำ(H₂O) ลงไปในปฏิกิริยา น้ำจะทำโซ่พอลิเมอร์ในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ หยุดปฏิกิริยาลง(Chain Termination) ดังนั้น ที่ 50%Conversion เราจะมิโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ จำนวนเท่ากับ 1.0×10⁻³ โมล และ มีความยาวโซ่ ซึ่งคำนวณได้จาก สมการ 4.21 ดังนี้

$$X_{nl} = \frac{[M]_o}{[IN]} = \frac{\text{mole of Monomer}}{\text{mole of Initiator}}$$

$$X_{nl} = \frac{1.0 \times 0.5 \text{ mole}}{1.0 \times 10^{-3} \text{ mole}} (50\% \text{ Conversion})$$

ฉะนั้น ได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีค่า $X_{nl} = 500$ จำนวน 1.0×10⁻³ โมล และมี Styrene เหลือในถังปฏิกิริยาอีก 0.5 โมล และ เมื่อเติมน้ำ 0.5×10⁻³ โมล ลงไปในถังปฏิกิริยา ทำให้โซ่จำนวน 0.5×10⁻³ โมล ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ต่อไปได้(Dead Chains) แต่ที่เหลืออีกจำนวน 0.5×10⁻³ โมล ที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่กับ Styrene ที่เหลือ(0.5 โมล) ในถังปฏิกิริยาได้ โดยที่จะได้ความยาวของโซ่เพิ่มขึ้น ซึ่งคำนวณได้จากสมการ 4.21 เช่นกัน

$$\begin{aligned} \text{ฉะนั้น ค่าความยาวโซ่ที่เพิ่มขึ้น} (\overline{X}_{n2}) &= X_{nl} + \frac{\text{mole of remaining Styrene}}{\text{mole of active Chain}} \\ &= 500 + \frac{0.5 \text{ mole}}{0.5 \times 10^{-3} \text{ mole}} \\ &= 1,500 \end{aligned}$$

ฉะนั้นเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง เราจะมิโซ่พอลิเมอร์ที่มีขนาดความยาวแตกต่างกัน 2 ขนาด คือ โซ่ยาวขนาด 500 หน่วย และ โซ่ยาวขนาด 1,500 หน่วย จำนวนเท่า ๆ กัน คือ 0.5×10⁻³ โมลตามลำดับ **ตอบ**

(2) เราจะคำนวณค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\overline{M}_n) ของพอลิเมอร์ผสม สุดท้าย จากสมการในบทที่ 1 ที่ผ่านมา โดยที่

$$\overline{M}_{n(\text{mixture})} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

โดยที่

$$\begin{aligned}\bar{M}_1 &= \bar{X}_{n1} \times m_o \text{ (} M_w \text{ of styrene repeated units)} \\ &= 500 \times 104 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{52,000 \text{ g/mol}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\bar{M}_2 &= \bar{X}_{n2} \times m_o \\ &= 1,500 \times 104 \text{ g/mol} \\ &= \mathbf{156,000 \text{ g/mol}}\end{aligned}$$

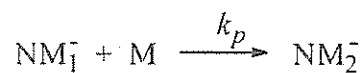
และ มีค่า n_1 และ n_2 มีค่าเท่ากัน คือ 0.5×10^{-3} โมล

$$\text{ดังนั้น } \bar{M}_{n(\text{mixture})} = \frac{(0.5 \times 10^{-3} \text{ mole} \times 52,000 \text{ g/mole}) + (0.5 \times 10^{-3} \text{ mole} \times 156,000 \text{ g/mole})}{(0.5 \times 10^{-3} \text{ mole} + 0.5 \times 10^{-3} \text{ mole})}$$

$$\text{ฉะนั้น } \bar{M}_{n(\text{mixture})} = \mathbf{104,000 \text{ g/mole}} \text{ ตอบ}$$

ส่วนค่าการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (DP) ที่เตรียมได้ ในระบบ “Living System” จะมีการกระจายตัวเป็นแบบ “Poisson (Poisson Distribution)” โดยที่เราจะสามารถพิสูจน์ให้เห็นได้ โดยเริ่มต้นพิจารณาจากลำดับขั้นตอนของการเข้าทำปฏิกิริยาของ มอนอเมอร์ ในขั้นตอนการเข้าทำปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ (Propagation Step) ดังต่อไปนี้

ในขั้นตอนแรก ซึ่งเป็นสมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ที่เกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ตัวที่ 2 โมเลกุลที่มีจุดศูนย์กลางกัมมันต์ (Active Chain End) ที่ได้จากปฏิกิริยาเริ่มต้น (Initiation Step) ซึ่งจะมีสามารถเขียนสมการอัตราเร็วได้เป็นดังนี้



$$\frac{d[NM_1^-]}{dt} = k_p [NM_1^-] [M] = k_p [NM_1^-] [M]_o \exp(-k_p [IN]t) \quad (4.22)$$

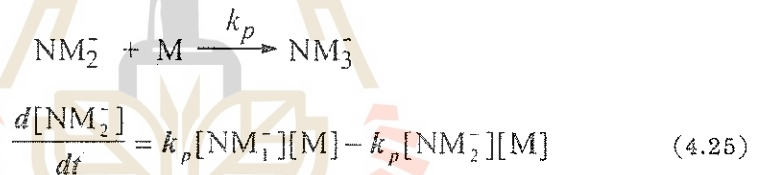
เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ 4.18 โดยที่ $[NM_1^-] = [IN]$ ที่ $t = 0$ จะได้

$$[NM_1^-] = [IN] \exp\left\{-\frac{[M]_o}{[IN]} [1 - \exp(k_p [IN]t)]\right\} \quad (4.23)$$

หรือ ถ้าเราสามารถเขียนสมการที่ 4.23 ให้อยู่ในรูปแบบสมการที่ง่ายกว่านี้ได้ โดยการแทนค่าจากสมการที่ 4.20 ลงไป ในเทอมสุดท้ายของสมการของสมการ 4.23 จะนำสมการ 4.23 จะลดรูปลงเหลือเป็นสมการที่ 4.24 ดังนี้

$$[NM_1^-] = [IN] \exp(-X_n) \quad (4.24)$$

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ของมอนอเมอร์ตัวที่ 3 ที่จะต่อเข้ากับโมเลกุลของ NM_2^- ดังแสดงในแผนภาพ ฉะนั้นเราจะได้สมการอัตรา ของการเกิดปฏิกิริยา เป็นสมการที่ 4.25 คือ



ทำนองเดียวกันกับสมการที่ 4.22 เมื่อเราแทนค่าสมการที่ 4.18 และ 4.24 ลงในสมการที่ 4.25 เราจะได้สมการเต็มรูปดังนี้

$$\frac{d[NM_2^-]}{dt} = k_p [M]_o \exp(-k_p [IN] \times t) \{ [IN] \exp(-X_n) - [NM_2^-] \} \quad (4.26)$$

และ เมื่อเราหาสมการอนุพันธ์(Differential Equation) ของสมการที่ 4.20 เมื่อเทียบกับเวลา, t , เราจะได้สมการอนุพันธ์เป็นดังนี้

$$dv = d(X_n) = k_p [M]_o \exp(-k_p [IN] \times t) dt \quad (4.27)$$

เมื่อแทนสมการที่ 4.27 ลงในสมการที่ 4.26 เราจะได้สมการที่มีรูปสมการดูง่ายขึ้น ดังนี้

$$\frac{d[\text{NM}_2^-]}{dv} = [\text{IN}] \cdot v \cdot \exp(-v) \quad (4.28)$$

จากสมการที่ 4.28 ถ้าเราวิเคราะห์สำหรับปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยที่ มอนอเมอร์โมเลกุลที่ $n-1$ เข้าทำปฏิกิริยากับ โมเลกุลของ $[\text{NM}_2^-]$ และได้พอลิเมอร์ที่มีความยาวโซ่เป็น n มอนอเมอร์แล้ว สมการที่ 4.28 ก็จะนำไปสู่ สมการทั่วไปสำหรับการคำนวณหาความยาวโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เป็น

$$[\text{NM}_n^-] = [\text{IN}] \cdot v^{(n-1)} \frac{\exp(-v)}{(n-1)!} = [\text{IN}] \cdot X_n^{(n-1)} \frac{\exp(-X_n)}{(n-1)!} \quad (4.29)$$

จากสมการ 4.29 ถ้าเขียนสมการให้อยู่ในรูปของ อัตราส่วนโดยจำนวนระหว่างค่า N_n/N โดยที่ N_n คือ จำนวนโซ่ที่มีค่าความยาวโซ่พอลิเมอร์ ที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาเป็น n หน่วย และ N คือ จำนวนของโซ่พอลิเมอร์ทั้งหมดที่ได้จากปฏิกิริยา ซึ่งมีค่าเท่ากับค่าของ $[\text{IN}]$ ฉะนั้น

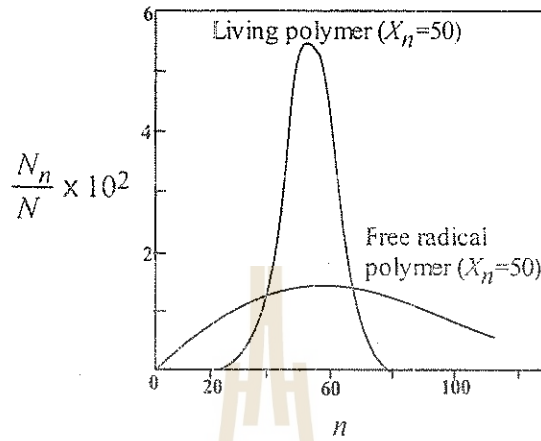
$$\frac{N_n}{N} = \frac{[\text{NM}_n^-]}{[\text{IN}]} = \frac{v^{(n-1)} \exp(-v)}{(n-1)!} \quad (4.30)$$

ซึ่งสมการที่ 4.30 เป็นสมการค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแบบ "Poisson" เมื่อเราพล็อตกราฟระหว่างค่า n และ

ค่าอัตราส่วนโดยจำนวนของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ $\left(\frac{N_n}{N}\right)$ เปรียบเทียบกัน ระหว่างปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเริ่มต้นประจุลบ

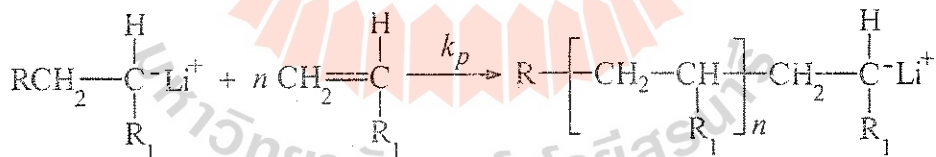
กับ ปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา จะได้กราฟดังรูปที่ 4-1 และ เราสามารถคำนวณหาค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบใช้ประจุลบได้ จากสมการข้างล่างนี้

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 1 + \frac{X_n}{(X_n + 1)^2} \approx 1 + \frac{1}{X_n} \quad (4.31)$$



รูปที่ 4-1 กราฟเปรียบเทียบการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เป็น “Living” กับ พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาที่ใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา(ค่า $X_n = 50$)

และ ปฏิกิริยารวมในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่จะเป็น



จากการศึกษาวิเคราะห์ทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาดังกล่าวพบว่า ค่าทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยามีความยุ่งยากซับซ้อนมาก เหตุผลอันหนึ่ง ก็เนื่องมาจาก การที่ปฏิกิริยาการแตกตัวของตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่มีการรวมตัวกันอยู่ (Association) ในรูปของไอโซเมอร์ เช่น ในรูป เตทระเมอร์ (Tetramer) หรือ เฮกซะเมอร์ (Hexamer) ดังนั้นจึงทำให้สมการอัตราของขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น มีความซับซ้อน ในปัจจุบันสารเริ่มต้นประเภทนี้ ได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ จากไดอีนมอนอเมอร์ (Diene Monomers)

ตัวอย่างที่ 4-5 ถ้าต้องการเตรียม PS จำนวน 1 ตัน ให้มีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุล (DP) เป็น 1.01 โดยการ
ทำปฏิกิริยาในระบบที่เป็น “Living” ระหว่าง Styrene มอนอเมอร์ กับสารละลาย $n\text{-BuLi}$ ในตัวทำละลาย
Cyclohexane โดยที่มีมอนอเมอร์มีความเข้มข้นเริ่มต้นเท่ากับ 10.0 mol/l ในถังปฏิกิริยาเดี่ยว (Batch Reactor) จง
คำนวณหาปริมาณของสารละลาย $n\text{-BuLi}$ ที่ต้องเติมลงไปในถังปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว

วิธีทำ กำหนดให้ PS ที่เตรียมได้จากระบบ “Living” ต้องมีค่า DP เป็น 1.01 ฉะนั้นเราสามารถคำนวณหาค่า
ความยาวโซ่เฉลี่ย ของพอลิเมอร์ที่จะถูกเตรียมขึ้น ได้จากสมการที่ 4.31

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = DP \approx 1 + \frac{1}{X_n}$$

ฉะนั้นเมื่อแทนค่า DP ลงไปเราจะได้

$$DP = 1.01 \approx 1 + \frac{1}{X_n}$$

ค่า X_n ที่คำนวณได้มีค่าเป็น

$$X_n = 100$$

หรือ มีค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) เป็น $= 100 \times 104 \text{ g/mol} = 10,400 \text{ g/mol}$

ฉะนั้น ถ้าเราคำนวณหาปริมาณเป็นโมลของสารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ ในการเตรียม PS ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
(\bar{M}_n) เป็น $10,400 \text{ g/mol}$ จากสมการ 4.21 เช่นเดียวกับในตัวอย่างที่ 4-3 จะได้จำนวนโมลของ IN ดังนี้

$$\bar{M}_n = \frac{M_o(g)}{IN(mol)} \quad (a)$$

และ จากสมดุลย์ของมวล (Mass Balance) ในตัวอย่างที่ 4-3 เราจะได้ว่า

$$\text{Mass of Styrene monomer(g)} = \text{Mass of PS obtained(g)}$$

ฉะนั้น เราจะคำนวณหาปริมาณเป็นโมลของสารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ จากสมการ (a) ดังนี้

$$10,400 \text{ g/mol} = \frac{1 \times 10^6 \text{ g}}{IN(\text{mole})}$$

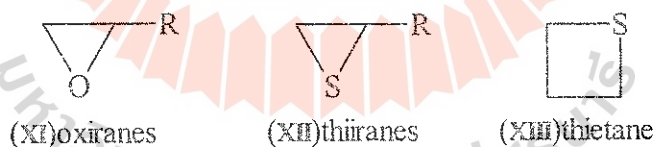
ดังนั้นต้องใช้ $n\text{-BuLi(IN)}$ จำนวน $= 96.15 \text{ mole}$

และ คำนวณปริมาตรของ n -BuLi จำนวน 96.15 โมล ได้มาจากสารละลาย ของ n -BuLi เข้มข้น 10.0 mol/l ได้จาก

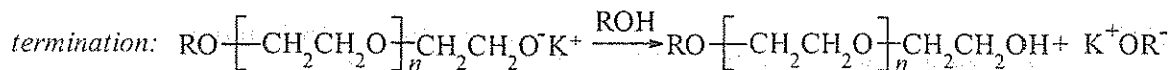
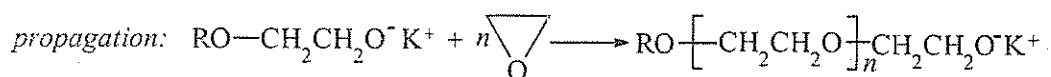
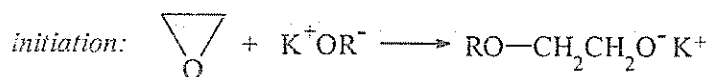
$$\begin{aligned} \text{ปริมาตรของสารละลาย } n\text{-BuLi ที่เติมลงไป} &= \frac{\text{mole of } n\text{-BuLi}}{[n\text{-BuLi}]} = \frac{96.15 \text{ mole}}{10.0 \text{ mol/l}} \\ &= 9.615 \text{ ลิตร} \quad \text{ตอบ} \end{aligned}$$

4.9 ปฏิกิริยาแบบเปิดวงแหวนโดยใช้ประจุลบ (Anionic Ring Opening Polymerisation)

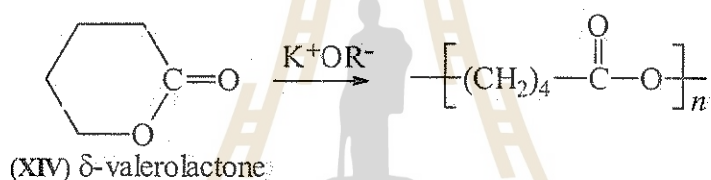
มอนอเมอร์ซึ่งเป็นสารประกอบวงแหวนอีเธอร์(Ether Rings) หรือ มอนอเมอร์วงแหวนของไฮโอ(Cyclic Thios) อาทิเช่น พวก ออกไซเรน(Oxiranes, XI) ไธโอเรน(Thiiranes, XII) และ ไธอีนเทน(Thietane, XIII) สามารถใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ โดยการทำให้ปฏิกิริยากับสารเริ่มต้นที่เป็นประจุบวก หรือ ลบก็ได้ แต่มีสารวงแหวนบางตัว เช่น แลคโตน(Lactones) และ แลคแตม(Lactams) ที่นิยมใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์ โดยการให้สารเริ่มต้นประจุลบ



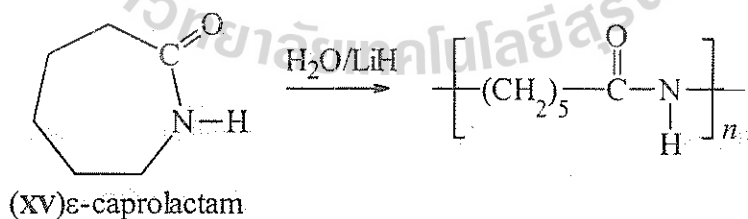
พอลิเอทิลีนออกไซด์(Poly(Ethylene Oxide, PEO)) ซึ่งเตรียมมาจากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน ของ สารวงแหวนเอทิลีนออกไซด์(Ethylene Oxide) โดยใช้เกลือของ โพแทสเซียมของแอลกอฮอล์(Potassium Salt of an Alcohol) และ มีขั้นตอนของการหยุดปฏิกิริยา โดยผ่านการเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่ กับ แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป ดังแผนภาพที่แสดงข้างล่างนี้



ส่วนสารวงแหวนแลคโตน ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิเอสเทอร์ (Polyesters) โดยให้ข้อสังเกตว่า วงแหวน 5 เหลี่ยม ของแลคโตน (γ -Butyrolactone) จำไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวนได้ จึงไม่สามารถใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์เส้นตรงได้ แต่ สารประกอบวงแหวน 6 เหลี่ยม (δ -Valerolactone, XIV) จะใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์เส้นตรง ของพอลิเอสเทอร์ได้ ดังปฏิกิริยาที่แสดงข้างล่างนี้



ส่วนสารประกอบวงแหวนแลคแทม ที่เป็นวงแหวน 7 เหลี่ยม (ϵ -Caprolactam, XV) จะใช้เตรียมเป็นไนลอน-6 (Nylon 6) โดยที่น้ำ เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา และมี LiH เป็นตัวเร่งร่วม ดังสมการเคมีที่แสดง

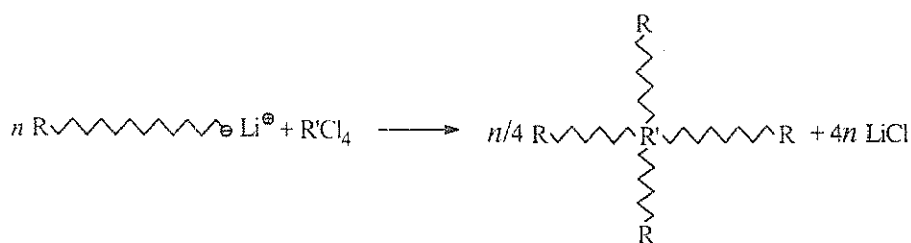


นอกจากนี้ไนลอน-4 ไนลอน-7 ไนลอน-10 ก็สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน 5, 8, และ 10 เหลี่ยม ของ แลคแทม ตามลำดับ ซึ่งวิธีการเตรียมพอลิเมอร์ดังกล่าว ก็เป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ในปัจจุบันด้วย

คำถามท้ายบท

(Exercises)

- ถ้าเริ่มต้นจาก 1.0×10^{-3} mole of $n\text{-BuLi}$ ในสารละลายเจือจาง จงบอกวิธีการเตรียม Block Copolymer ของ $[\text{S}]_{200}\text{-}[\text{B}]_{1000}\text{-}[\text{S}]_{200}$ มา 2 วิธีการ ถ้าให้ [S] เป็น Styrene และ [B] เป็น Butadiene
- พิจารณาปฏิกิริยาแบบของการเตรียม PS ใน THF โดยเริ่มจาก 1.0 โมล ของ Styrene ทำปฏิกิริยากับ 1.0×10^{-3} โมล ของ $n\text{-BuLi}$ โดยสมมุติให้ค่า $v_i \gg v_p$ และการผสมกันของสารเป็นเนื้อเดียวกันโดยสมบูรณ์ เมื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 50% Conversion ได้มีการเติมน้ำลงไปในระบบปฏิกิริยาจำนวน 1×10^{-5} โมล จากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนสิ้นสุด
 - ที่ 100% Conversion จงหาความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยา
 - คำนวณค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้
- ในถังปฏิกิริยาที่บรรจุ 4.00 โมล ของ Styrene และใช้ $n\text{-BuLi}$ เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ถ้ามีการเติมสารที่เป็นตัวเชื่อมต่อนพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเช่น Tetrafunctional Linking Agent $\text{R}(\text{Cl})_4$ ลงไปในปฏิกิริยา แล้วได้เป็น Star Polymer ที่มีแขนทั้งหมด 4 แขน ดังแผนภาพ ถ้าต้องการ Star Polymer ที่มีความยาวของแขน (X_n) เป็น 1,000 จงคำนวณหาปริมาณเป็นโมล ของ $n\text{-BuLi}$ และ $\text{R}(\text{Cl})_4$ ที่จะใช้เตรียมพอลิเมอร์ดังกล่าว (สมมุติให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างประจุลบ กับ Linking Agent ได้อย่างสมบูรณ์)



4. ในถังปฏิกิริยาหนึ่ง มี 1.0×10^{-3} โมลของ *n*-BuLi ในตัวทำละลาย เมื่อเติม 1.0 โมลของ Styrene ลงในถังปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาเกิดไปแล้ว 50% Conversion จึงเติม 0.25×10^{-3} โมลของ Difunctional Linking Agent (RCl_2) แล้วให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนสิ้นสุด
- (1) จำนวนชนิด(ตามความยาวโซ่) และ ปริมาณเป็นโมลของโซ่ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยา
 - (2) ค่า \bar{X}_n ของผลิตภัณฑ์
5. จากข้อ 4 แทนที่จะเติมสาร Linking Agent แต่เปลี่ยนเป็นเติม *n*-BuLi ลงไปอีก 1.0×10^{-3} โมล
- (1) พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความยาวโซ่เป็นเท่าไรบ้าง และ แต่ละความยาวโซ่มีปริมาณเท่าไร
 - (2) ค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้
6. เช่นเดียวกันกับข้อ 5 ถ้าเราเปลี่ยนสารที่เติมลงไป หลังปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปแล้ว 50% จาก *n*-BuLi ไปเป็นสารละลายของ Dianionic Initiator ($\text{L}^+[\text{R}^-]\text{L}^+$) จำนวน 1.0×10^{-3} โมล ลงไป จงตอบคำถามต่อไปนี้
- (3) พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีความยาวโซ่เท่าไรบ้าง และแต่ละความยาวโซ่มีปริมาณเท่าไร
 - (4) ค่า \bar{X}_n ของพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้
7. ในการเตรียม PS จาก Styrene ใน THF ที่ 25°C โดยใช้ Sodium Naphthalide เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา โดยที่มีค่า ν_p เป็น $500 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ถ้าเริ่มต้นด้วย Styrene ที่มีความเข้มข้นเป็น $156 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ และ Sodium Naphthalide เป็น $3.02 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ จงคำนวณ
- (1) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (ν)
 - (2) ค่า \bar{X}_n ของ PS ที่เตรียมได้
8. สารละลายของ *sec*-BuLi ใน Toluene ที่มีความเข้มข้น $0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ จำนวน 3.5 ml ถูกเติมลงไปในสารละลายของ Styrene 8.40 g ใน 200 ml ของ Toluene หลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุด จึงเติม 28.0 g ของ Isoprene ลงไปในถังปฏิกิริยาดังกล่าว หลังจากปฏิกิริยาของ Isoprene ลิ้นสุด จึงเติมสารละลายของ Dichloromethane (CH_2Cl_2) ใน Toluene เข้มข้น $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ จำนวน 2.80 ml (Linking Agent)
- (1) เขียนขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น ในแต่ละขั้นที่มีการเติมสารต่างๆ ลงไป

- (2) เขียนโครงสร้างสุดท้ายของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว
- (3) คำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\overline{M}_n) ของพอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้

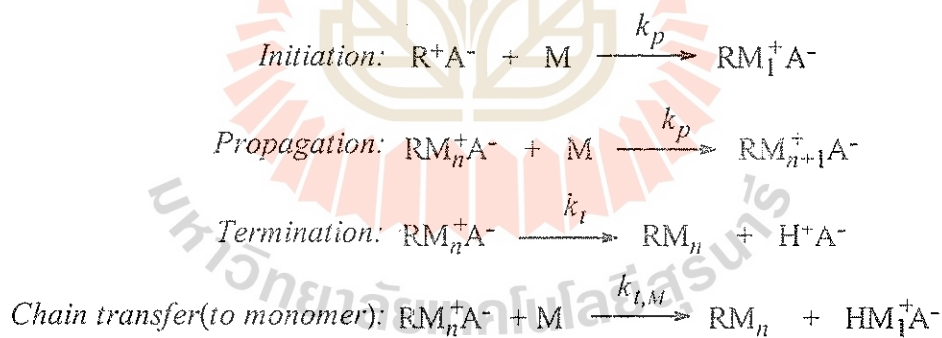
9. ในการเตรียม PS โดยปฏิกิริยาระหว่าง 2.0 M ของ Styrene กับ 1.0×10^{-3} M ของ Sodium Naphthalide ใน THF ที่ 25°C ถ้าค่าคงที่ของปฏิกิริยาเป็น $80.1(\text{mol.s})^{-1}$ จงคำนวณ

- (1) ค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PS ที่เตรียมได้
- (2) จะต้องใช้เวลานานเท่าไร จึงจะได้ % Conversion ของปฏิกิริยาเป็น 90%

10. ในการเตรียม PS ที่ 25°C ใน THF โดยใช้ *n*-BuLi เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ถ้าเริ่มต้นด้วยความเข้มข้นของ Styrene และ *n*-BuLi เป็น 0.15 และ 1.0×10^{-4} mol/l ตามลำดับ

- (1) จงหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (\overline{M}_n) และ การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้
- (2) พล็อตกราฟระหว่างค่า Average Degree of Polymerisation กับค่า Monomer Conversion

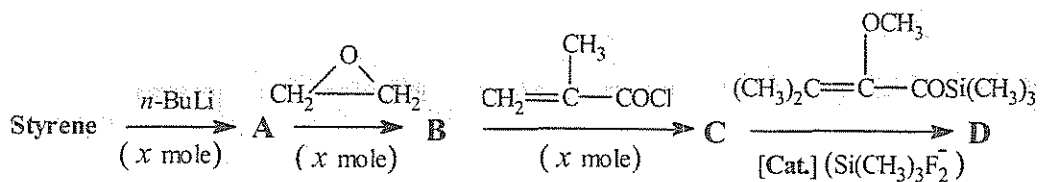
11. ในการเตรียมพอลิเมอร์โดยวิธีการแบบ Cationic Polymerisation ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงดังต่อไปนี้



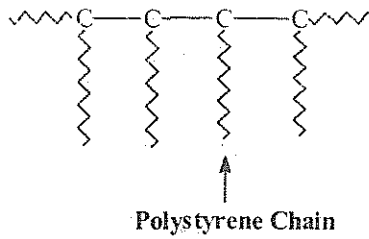
จงแสดงให้เห็นว่าค่าความสัมพันธ์ของค่า X_n ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว มีค่าเป็น

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_t}{k_p[M]} + \frac{k_{t,M}}{k_p}$$

12. ต้องการเตรียม PS ที่มีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบๆ (1.05) จำนวน 1 ตัน (1000 kg) จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง Styrene และ n -BuLi จงคำนวณว่าจะต้องใช้ปริมาณของ Styrene และ n -BuLi เป็นปริมาณ (kg) เท่าไร ในการเตรียมพอลิเมอร์ดังกล่าว ถ้ากำหนดให้ น้ำหนักโมเลกุลของ n -BuLi เป็น 64 g/mol
13. ในการเตรียม PS โดยเริ่มต้นจาก Styrene ความเข้มข้น 208 g/l ใน Ethylene Dichloride โดยใช้กรด Sulphuric (H_2SO_4) เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ที่ $25^\circ C$ ถ้าปฏิกิริยาดังกล่าวมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับขั้นตอน Propagation (k_p), Ion-pair Rearrangement (k_r) และ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาการถ่ายโอนให้กับมอนอเมอร์ (Transfer to Monomer, (k_{tm})) เป็น 7.6 l.(mole.s) $^{-1}$, 4.9×10^{-2} s $^{-1}$ และ 0.12 l.(mole.s) $^{-1}$ ตามลำดับ จงคำนวณหา ค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ PS ที่เตรียมได้
14. ถ้าเราต้องการ เตรียม Block Copolymer ของ Polybutadiene กับ Nylon 6/6 (เตรียมจากปฏิกิริยาของ Hexadamine กับ Dicarboxylic Acid) เราจะมีวิธีการเตรียมได้อย่างไรบ้าง จงอธิบาย พร้อมเขียนแผนภาพกลไกปฏิกิริยาประกอบ
15. จงหาคำนวณค่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) ของ PS ที่เตรียมจากการใช้ 0.01 g ของ n -BuLi ทำปฏิกิริยากับ 10 g ของ Styrene มอนอเมอร์ ถ้ากำหนดให้ระบบการเตรียมเป็นแบบ "Living" และ ค่าน้ำหนักโมเลกุลของ Styrene และ Butyllitium มีค่าเป็น 64.1 และ 104.1 g/mol ตามลำดับ
16. แผนภาพข้างล่างนี้ แสดงขั้นตอนการเตรียมพอลิเมอร์ ที่มีโครงสร้างแบบหวี (Comb Polymers)



ถ้าโครงสร้างของ D (Comb Polymers) เป็นดังนี้



จงเขียนโครงสร้างของ A, B และ C ที่เป็นไปได้ ตามลำดับ

17. ในการเตรียม PS จาก Styrene มอนอเมอร์ ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลาย Ethylene Dichloride ($C_2H_5Cl_2$) โดยมีความเข้มข้นเริ่มต้น ($[M_0]$) เป็น 0.5 mol/l ที่ $25^\circ C$ โดยใช้กรด H_2SO_4 เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (เป็นประจูปแบบไหน?) ค่าคงที่สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเตรียม PS ดังกล่าว มีค่าเป็นดังนี้

$$k_p = 7.6 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$k_{tr,M} = 10.12 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$$

$$k_t = 4.9 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ (unimolecular rearrangement)}$$

$$= 6.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ (combination)}$$

จงเขียนกราฟแสดงการลดลงของค่าความเข้มข้น Styrene กับ เวลา (t) ของการเกิดปฏิกิริยา

18. ข้อมูลจากข้อ 17 จงพล็อตกราฟเปรียบเทียบ ค่าการลดลงของความเข้มข้นของ Styrene ($[M]$) กับเวลา (t) ถ้าขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยาเป็นแบบ Combination ($k_t = 0.0067 \text{ s}^{-1}$) และ เกิดการถ่ายโอนของโซ่สุมอนอเมอร์ ($k_{tr,M}$) เปรียบเทียบกับปฏิกิริยา ที่มีขั้นตอนการหยุดปฏิกิริยา เป็นแบบ การถ่ายโอนของโซ่สุมอนอเมอร์อย่างเดี่ยวเท่านั้น ($k_t = 0$)

บทที่ 5

ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ (COPOLYMERISATION)

5.1 ลักษณะทั่วไปของปฏิกิริยา (General Characterisation)

ในบทที่ผ่านมา เราได้ศึกษาการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว และ ปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยการ ใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่แตกต่างกันออกไป ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะมีลักษณะที่เป็นโมเลกุลโซ่ตรงของพอลิเมอร์เป็นส่วนใหญ่ และ ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ซึ่งเป็นหน่วยซ้ำ(Repeated Unit) ที่เหมือนกันเพียง 1 ชนิดเท่านั้น ซึ่งเราจะเรียกพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ที่เป็นหน่วยซ้ำเพียงชนิดเดียว ที่มาต่อกันเป็นสายโซ่พอลิเมอร์เส้นตรงนี้ว่า โฮโมพอลิเมอร์(Homopolymer) ซึ่งคุณสมบัติต่าง ๆ ไม่ว่าจะเป็นคุณสมบัติเชิงกล(Mechanical Properties) คุณสมบัติทางกายภาพ(Physical Properties) และ คุณสมบัติทางเคมี(Chemical Properties) จะแปรเปลี่ยนไปตาม โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ ที่เป็นหน่วยย่อยของพอลิเมอร์

ในบางครั้งโฮโมพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว อาจจะไม่ครอบคลุมคุณสมบัติที่เราต้องการทั้งหมด อาจจะต้องมีการผสมโฮโมพอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปเข้าด้วยกัน เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่เราพึงประสงค์ กระบวนการผสมกันของพอลิเมอร์ดังกล่าว ทำให้เกิดศาสตร์ทางด้านวัสดุพอลิเมอร์อีกแขนงหนึ่งขึ้นมาเรียกว่า “พอลิเมอร์ผสม(Polymer Blends)” ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย เพราะง่าย และ สะดวก แต่ในบางครั้งเทคนิคดังกล่าว ก็ไม่สามารถจะใช้เตรียมวัสดุพอลิเมอร์ ที่มีคุณสมบัติที่ดีขึ้นเสมอไปได้ หรือ ในบางครั้งเราสามารถเตรียมวัสดุพอลิเมอร์ผสม ที่มีคุณสมบัติบางประการตามที่ต้องการได้ แต่ว่า อาจจะมีผลเสียต่อคุณสมบัติอื่น ที่เราคาดไม่ถึงก็ได้ อีกทางเลือกหนึ่งที่จะกระทำได้ และ อาจจะช่วยแก้/ลด ปัญหาที่จะเกิดขึ้นนี้ ก็คือ การสังเคราะห์โซ่พอลิเมอร์ที่หน่วยซ้ำประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ 2 ชนิดขึ้นไปที่แตกต่างกัน และ ทำการทดสอบคุณสมบัติต่าง ๆ ของผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ว่า ตรงกับความต้องการของเราหรือไม่ โดยเราเตรียมพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดบนโซ่ ให้มีปริมาณที่แตกต่างกันได้ ซึ่งจะได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติแตกต่างกัน ตามอัตราส่วนโดยปริมาณ และ ลำดับการจัด

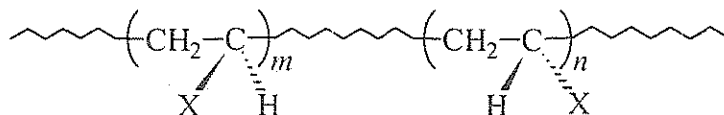
(iii) *Block Copolymers*: โคพอลิเมอร์ชนิดนี้ โครงสร้างของโซ่จะประกอบไปด้วยส่วนของโซ่สั้น ๆ ที่เกิดจากมอนอเมอร์ A และ มอนอเมอร์ B มาต่อเชื่อมกัน ทำให้เกิดเป็นลักษณะของโซ่พอลิเมอร์ยาวขึ้น ที่มีลักษณะเหมือนกับเอาบล็อกสั้น ๆ ของโซ่พอลิเมอร์ A และ บล็อกของโซ่พอลิเมอร์ B มาต่อกัน ดังแผนภาพ ตำแหน่งของบล็อก A และ บล็อก B อาจจะสลับกันในลักษณะสุ่ม(Random) หรือ สลับกันอย่างเป็นระเบียบก็ได้(Alternative) ก็ได้



(iv) *Graft Copolymers*: เป็นโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ที่เป็นลักษณะเป็นโซ่กิ่ง(Branched Copolymers) ซึ่งเกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ บนโซ่หลักที่เป็นโฮโมพอลิเมอร์ ทำให้ได้กิ่งยาวของพอลิเมอร์ ยื่นออกมาจากโซ่หลัก ดังรูปแสดง



(v) *Stereoblock Copolymer*: เป็นโคพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างพิเศษ ซึ่งอาจจะเป็นพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว แต่ลักษณะตำแหน่งการจัดเรียงตัวของหมู่ข้าง(Side Group) เป็นตัวกำหนดลักษณะโครงสร้างที่เป็นแบบโคพอลิเมอร์ หรือ บางครั้งเราอาจเรียกว่า “แทคติซิตี(Tacticity)” ซึ่งอาจจะมีการจัดลำดับของหมู่ข้างเป็นแบบ Random ที่เราเรียกว่า “Atactic Structure” แต่ถ้าหมู่ข้างวางเรียงสลับกันอย่างเป็นระเบียบ เราจะเรียกว่า Syndiotactic Structure ดังแผนภาพแสดง



โดยทั่วไปแล้วโคพอลิเมอร์ที่เป็นลักษณะ บล็อก หรือ กราฟโคพอลิเมอร์ จะมีคุณสมบัติเด่นตามโฮโมพอลิเมอร์ ที่ประกอบเข้าเป็นโคพอลิเมอร์ ส่วนโคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบสุ่ม และ แบบสลับ คุณสมบัติของพอลิเมอร์จะอยู่กึ่งกลางระหว่าง คุณสมบัติโฮโมพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากมอนอเมอร์ทั้ง 2 ชนิดนั้น คุณสมบัติต่างๆ จะโน้มเอียงไปทาง

ไฮโมพอลิเมอร์ชนิดไหนมาก หรือ น้อย ก็ขึ้นอยู่กับ อัตราส่วนของมอนอเมอร์นั้นบนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ในชั้น การเตรียมโคพอลิเมอร์ ปฏิกริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์มีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกริยาการเตรียมไฮโมพอลิเมอร์ มาก ซึ่งเราจะได้ศึกษารายละเอียดในหัวข้อถัด ๆ ไป โดยในที่นี้เราจะใช้ปฏิกริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ ที่มีกลไก ปฏิกริยาเป็นแบบเพิ่ม และ ใช้อนุมูลอิสระเป็นหมู่เริ่มต้นปฏิกริยา เป็นกรณีศึกษา เป็นหลัก นอกเสียจากจะมีการระบุ กลไกปฏิกริยาเป็นอย่างอื่น

ในการเรียกชื่อโคพอลิเมอร์ ส่วนใหญ่นิยมที่จะเรียกตามชื่อของมอนอเมอร์ที่นำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ โดย อ่านชื่อของมอนอเมอร์ก่อน แล้วตามด้วยคำว่า โคพอลิเมอร์ เช่น พอลิเมอร์ที่เตรียมจากสไตรีน กับ บิวทาไดอิน เรา ก็จะเรียกโคพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ ว่า สไตรีน-บิวทาไดอิน โคพอลิเมอร์(Styrene-Butadiene Copolymer) หรือ ชื่อที่คุ้นเคยกันโดยทั่วไปก็คือ ยางสังเคราะห์ สไตรีน-บิวทาไดอิน(Styrene-Butadiene Rubber, SBR) หรือใน บางครั้งเพื่อความชัดเจนว่าเป็นโคพอลิเมอร์ เราอาจจะเรียกชื่อเหมือนกับระบบการเรียกชื่อ ไฮโมพอลิเมอร์ โดยการ ใช้คำนำหน้าว่า พอลิ(Poly-) และ คำว่า โค(Co-) ระหว่างมอนอเมอร์ที่มาทำปฏิกริยากัน เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์-โค-ไวนิลลิดีนคลอไรด์(Poly(Vinyl chloride-co-Vinylidene chloride)) เป็นต้น

5.2 องค์ประกอบลอยเลื่อน (Composition Drift)

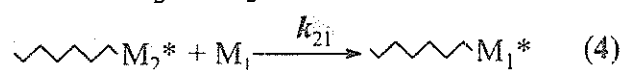
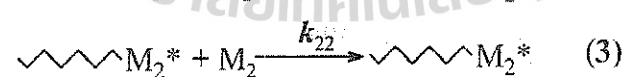
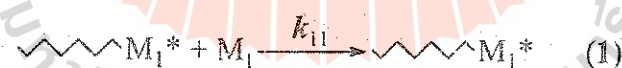
ในปี ค.ศ 1930 Staudinger ได้ทำการวิจัยศึกษาพบว่า เมื่อมอนอเมอร์ 2 ชนิด เกิดปฏิกริยาโคพอลิเมอร์กัน อัตรา เร็วที่แต่ละโมเลกุลของมอนอเมอร์ ที่เข้ามาเกิดปฏิกริยาบนโซ่พอลิเมอร์ในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ จะแตกต่างกัน อย่างเห็นได้ชัด Staudinger พบว่าในการเตรียม ไวนิลอะซิเตท-ไวนิลคลอไรด์ โคพอลิเมอร์ ถ้าใช้จำนวนโมลที่เท่ากัน ของ ไวนิลอะซิเตท(Vinyl acetate) กับ ไวนิลคลอไรด์(Vinyl chloride) เขาพบว่าอัตราส่วนองค์ประกอบของทั้งสอง มอนอเมอร์ บนโซ่โคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ณ เวลาต่าง ๆ กัน จะเปลี่ยนแปลงไปตลอดเวลา โดยที่อัตราส่วนของ คลอไรด์ ต่อ อะซิเตท เปลี่ยนจาก 9:3 ไปเป็น 7:3 5:3 และ 5:7 ไปเรื่อย ๆ

โดยที่การเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เมื่อเวลาของการเกิด ปฏิกริยาดำเนินไปเรียกว่า “Composition Drift” และ ผู้เขียนขอใช้ความหมายในภาษาไทยว่า “องค์ประกอบลอย

เลื่อน” ซึ่งอัตราส่วนองค์ประกอบดังกล่าว จะขึ้นอยู่กับความว่องไวต่อปฏิกิริยา(Reactivity) ของมอนอเมอร์แต่ละตัว ที่อยู่ในถังปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่ต้องเข้าใจความหมายของคำว่า “องค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมขึ้น ณ เวลาใด ๆ” กับ “องค์ประกอบของมอนอเมอร์แต่ละตัว ในถังปฏิกิริยา ณ เวลาใด เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป(Degree of Conversion)” ในการจะแยกแยะ เพื่อให้เข้าใจความหมายของคำทั้งสองคำชัดเจนยิ่งขึ้น และ เราต้องไปทำความเข้าใจกับความหมายของคำว่า “Reactivity Ratio” โดยดูจากทฤษฎีทางจลศาสตร์ ของการเตรียมโคพอลิเมอร์

5.3 สมการจลศาสตร์ของปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ (The Copolymerisation Equation)

สมการที่เกี่ยวข้องสัมพันธ์กับ การเติมมอนอเมอร์ 2 ชนิด หรือ มากกว่า 2 ชนิด ลงในถังปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ โดยมีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยที่สมการทางจลศาสตร์โดยทั่วไป จะประกอบไปด้วยขั้นตอนการเริ่มปฏิกิริยา ปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ และ ขั้นตอนการหยุดของปฏิกิริยา ในที่นี้เราจะมาพิจารณาปฏิกิริยาที่มีการแผ่ขยายยาวของโซ่ที่สมบูรณ์เท่านั้น ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ M_1 และ M_2 ดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง



ดังเช่นในบทก่อน ๆ ที่ผ่านมา ภายใต้ข้อสมมุติฐานที่ว่า “ค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของสาร จะไม่ขึ้นอยู่กับขนาดของโมเลกุล(Principle of Equal Reactivity) และ จะขึ้นอยู่กับชนิดของหมู่สุดท้ายที่เข้าทำปฏิกิริยา ยังคงใช้ได้ อยู่ สำหรับการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ ฉะนั้นค่า ความเข้มข้นของหมู่สุดท้ายของโซ่ที่เกิดจากการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ M_1 และ M_2 จะเขียนได้เป็น $[M_1^*]$ และ $[M_2^*]$ ตามลำดับ

จะนับค่า ความเข้มข้นของหมู่ต่าง เมื่อเกิดปฏิกิริยาไปจะเข้าสู่สภาวะที่เรียกว่า “สภาวะคงที่(Steady State Condition)” โดยที่ อัตราเร็วของการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของหมู่กัมมันต์(Active Chain) ของโซ่ทั้ง 2 ชนิด ($[M_1^*]$ และ $[M_2^*]$) จะมีค่าเป็นศูนย์ ดังสมการ

$$\frac{d[M_1^*]}{dt} = 0 \text{ และ } \frac{d[M_2^*]}{dt} = 0 \quad (5.1)$$

ดังนั้นสมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการเกิด(Rate of Formation) และ การหายไป(Rate of Disappearance) ของหมู่กัมมันต์ ของปฏิกิริยารวมจะเขียนได้เป็น

$$\frac{d[M_1^*]}{dt} = k_{21}[M_2^*][M_1] - k_{12}[M_1^*][M_2] = -\frac{d[M_2^*]}{dt} \quad (5.2)$$

เมื่อพิจารณาแผนภาพการเกิดปฏิกิริยาข้างต้นจะสังเกตเห็นว่า ในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ ในขั้นตอนที่ (1) และ (3) หมู่สุดท้ายหลังจากทำปฏิกิริยาไปแล้วไม่มีการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นเราจะไม่นำมาคิดรวมเข้าในสมการที่ 5.2 แต่จะ อัตราการใช้(Rate of Consumption) ของมอนอเมอร์จะมีการเปลี่ยนแปลง ดังสมการ

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (5.3)$$

และ

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (5.4)$$

จากสมการที่ 5.1 และ 5.2 จะทำให้เราได้ว่าในเทอมสุดท้ายของสมการที่ 5.3 และ 5.4 มีค่าเท่ากัน ดังนั้นถ้าเรานำเทอมเหล่านี้หารตลอดในสมการที่ 5.3 และ 5.4 เราจะได้

$$-\frac{d[M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2]dt} = \frac{k_{11}[M_1]}{k_{12}[M_2]} + 1 \quad (5.5)$$

$$-\frac{d[M_1]}{k_{21}[M_2^*][M_1]dt} = \frac{k_{22}[M_2]}{k_{21}[M_1]} + 1 \quad (5.6)$$

และ ถ้าเรากำหนดให้ “ค่าอัตราส่วนความสามารถของการเข้าทำปฏิกิริยา(Reactivity Ratio, r)” ของมอนอเมอร์แต่ละตัว เป็นดังนี้

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{และ} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (5.7)$$

โดยที่ค่า Reactivity Ratio(r) นี้เป็น “อัตราส่วนระหว่าง ค่าความสามารถในการทำปฏิกิริยาของหมู่สุดท้ายของโซ่ ที่จะเกิดปฏิกิริยา กับ มอนอเมอร์ที่มีโครงสร้างทางเคมีเหมือน กับ มอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยา ต่อ ค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาของโซ่ กับ มอนอเมอร์ตัวอื่น” โดยที่ตัวเลขที่ห้อยท้าย r จะมีความสัมพันธ์กับ ชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นหมู่สุดท้าย เพื่อไม่เกิดความสับสนเราจะเรียกค่า r ว่าเป็น ค่าอัตราส่วนความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์(Monomer Reactivity Ratio) ฉะนั้น เมื่อเราแทนค่า r ลงไปในสมการ 5.6 และ นำเอาสมการที่ได้ ไปหารตลอดสมการที่ 5.5 เราจะได้สมการของโคพอลิเมอร์(Copolymer Equation) เป็น

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2 [M_2] + [M_1])} \quad (5.8)$$

ซึ่งสมการ 5.8 เสนอขึ้นโดย Mayo จากสมการดังกล่าว เราจะเห็นว่าค่าอัตราส่วน $d[M_1]/d[M_2]$ จะเป็นอัตราส่วนโดยปริมาณของมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่เปลี่ยนแปลงไป โดยที่มอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่เปลี่ยนแปลงไป จะเข้าต่อเชื่อมกันเป็นโซโคพอลิเมอร์ ดังนั้นเราเรียกอัตราส่วนนี้ว่า “อัตราส่วนของมอนอเมอร์บนโซโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้” ส่วนค่าอัตราส่วนของ $[M_1]/[M_2]$ จะเป็นค่า “อัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ในถังปฏิกิริยา” นอกจากนี้ สมการที่ 5.8 ยังแสดงให้เห็นอีกว่า อัตราเร็วของการเกิดโคพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับค่า r_1 , r_2 และ $[M_1]/[M_2]$ เท่านั้น โดยทั่วไปแล้ว ค่าของ $d[M_1]/d[M_2] \neq [M_1]/[M_2]$ ดังนั้นองค์ประกอบของมอนอเมอร์ จะมีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ เช่นเดียวกันกับ องค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ด้วยข้อเท็จจริงดังกล่าว เราเรียกว่า “องค์ประกอบเลื่อนลอย(Composition Drift)” ในทางปฏิบัติ เราสามารถรักษาระดับของอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกิริยาให้มีระดับคงที่ตลอดปฏิกิริยาได้ โดยการเติมมอนอเมอร์ลงไปเรื่อยๆ ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

โดยปกติแล้วค่า r สำหรับคู่มอนอเมอร์หนึ่ง ๆ จะเป็นค่าเฉพาะสำหรับคู่มอนอเมอร์นั้น ๆ ซึ่งสามารถหาได้จากการทดลอง หรือ อาจจะคำนวณก็ได้ ในตารางที่ 5-1 เป็นตารางสรุปค่า r สำหรับคู่มอนอเมอร์ที่เรพบมากโดยทั่วไป สำหรับในปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์โดยกลไกการใช้อนุมูลอิสระ ที่เกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลายอินทรีย์ ค่า r จะขึ้นอยู่กับ ชนิดของสารเริ่มปฏิกิริยา(Initiators) และ ชนิดของตัวทำละลาย(Solvents) โดยที่ อุณหภูมิ จะมีผลไม่มากนัก แต่ สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ที่ผ่านกลไก โดยใช้หมู่ประจุเป็นหมู่เริ่มต้น(Ionic Copolymerisation) ค่า r จะขึ้นอยู่กับอย่างมาก กับ ลักษณะการจับกันของคู่ประจุที่ใช้เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา(Ion Aggregation) และ ชนิดของตัวทำละลาย

ในปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ โดยปกติ ถ้าเราเขียนค่าของ 'อัตราส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์' M_1 ในถังปฏิกิริยา ณ เวลา t ใด ๆ เป็นสัญลักษณ์อักษร f_1 และ ค่า 'อัตราส่วนจำนวนโมลของมอนอเมอร์ M_2 บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ณ เวลา t ใด ๆ เป็นสัญลักษณ์อักษร F_1 โดยเราจะกำหนดความสัมพันธ์ระหว่างค่า f_1 และ F_1 กับ ค่าความเข้มข้นของ $[M_1]$ และ $[M_2]$ ดังนี้

$$f_1 = (1 - f_2) = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (5.9)$$

และ

$$F_1 = (1 - F_2) = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (5.10)$$

เมื่อแทนค่าสมการที่ 5.8 ลงในสมการ 5.10 แล้วจัดรูปสมการใหม่ โดยอาศัยหลักทางพีชคณิตเข้าช่วย เราจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1, f_1, f_2, r_1 และ r_2 ซึ่งเป็นอีกรูปหนึ่งของสมการปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ ดังต่อไปนี้

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} = \frac{(r_1 - 1) f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2) f_1^2 + 2(1 - r_2) f_1 + r_2} \quad 5.11$$

สำหรับมอนอเมอร์ M_2 เราก็จะได้ f_2 และ F_2 ตามลำดับ โดยที่แทนค่า $f_1 + f_2 = 1$ และ $F_1 + F_2 = 1$ ลงในสมการ 5.11 และ จัดรูปสมการใหม่ โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1 และ f_1 จะมีความเกี่ยวเนื่องกับค่า r_1 และ r_2 และ โครงสร้างของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยอาจจะแบ่งออกได้เป็นกรณีศึกษาเป็นกรณีต่าง ๆ ตามความสัมพันธ์ของค่า r_1 และ r_2 ได้ดังนี้

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Acrylonitrile	Acrylamide	0.87	1.37	1.17
	Butadiene	2.0	0.1	0.2
	Methyl acrylate	0.84	0.83	0.70
	Styrene	0.01	0.40	0.004
	Vinyl acetate	6.0	0.07	0.42
Butadiene	Methyl methacrylate	0.70	0.32	0.22
	Styrene	1.40	0.78	1.1
Ethylene	Propylene	17.8	0.065	1.17
Maleic anhydride	Acrylonitrile	0	6	0
	Methyl acrylate	0.02	3.5	0.07
Methyl methacrylate	Vinyl acetate	22.2	0.07	1.55
	Vinyl chloride	10	0.1	1.0
Styrene	p-Fluorostyrene	1.5	0.7	1.05
	α -Methylstyrene	2.3	0.38	0.87
	Vinyl acetate	55	0.01	0.55
	2-Vinyl pyridine	0.55	1.14	0.63
Tetrafluoroethylene	Monochlorotrifluoroethylene	1.0	1.0	1.0
Vinyl chloride	Vinyl acetate	1.35	0.65	0.88
	Vinylidene chloride	0.5	0.001	0.0005

ตารางที่ 5-1 ค่า Reactivity Ratio สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์โดยใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้น

กรณีที่ 1 เมื่อ $r_1 = r_2 = 0$ (k_{11} และ k_{22} มีค่าเท่ากับ 0) นั้นหมายความว่า มอนอเมอร์ M_1 ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโซ่ ที่มีหมู่สุดท้ายเป็นมอนอเมอร์ M_1 ได้ ในทำนองเดียวกันมอนอเมอร์ M_2 ก็ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโซ่ที่มีหมู่สุดท้ายเป็นมอนอเมอร์ M_2 ได้ ในการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ของมอนอเมอร์ทั้งสองตัวนั้น จะเกิดต่อไปได้ก็ต่อเมื่อ หมู่สุดท้ายของโซ่ที่มอนอเมอร์จะเข้าทำปฏิกิริยานั้น ต้องเป็นมอนอเมอร์ตรงกันข้าม ดังนั้นโซโคพอลิเมอร์ที่จะเตรียมขึ้นได้จากปฏิกิริยา ในกรณีที่ค่า $r_1 = r_2 = 0$ จะเป็นโคพอลิเมอร์แบบสลับ (Alternative Copolymer)

กรณีที่ 2 เป็นกรณีที่ $r_1 = r_2 = \infty$ (k_{12} และ k_{21} มีค่าเท่ากับ 0) นั้นหมายความว่า มอนอเมอร์ M_1 จะเข้าทำปฏิกิริยากับโซ่ที่มีหมู่สุดท้ายเป็น M_1 เท่านั้น เช่นเดียวกับมอนอเมอร์ M_2 ดังนั้นในถึงปฏิกิริยาการเตรียม โซโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพอลิเมอร์ผสมกันระหว่าง Homopolymer ของ พอลิเมอร์ที่เกิดจาก M_1 และ พอลิเมอร์ที่เกิดจาก M_2 โดยไม่เกิดเป็นโซ่ของโคพอลิเมอร์ M_1 และ M_2 เลย

กรณีที่ 3 เมื่อค่า $r_1 = r_2 = 1$ ($k_{11}=k_{12}$ และ $k_{22}=k_{21}$) นั้นหมายความว่า ค่าความว่องไวปฏิกิริยาของ M_1 และ M_2 มีค่าเท่ากัน ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์จะขึ้นอยู่กับค่าของ f_1 และ F_1 เท่านั้น และ เมื่อดูจากสมการที่ 5.11 แล้ว จะเห็นว่าค่าของ $F_1 = f_1$ นั่นคือ อัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่เติมลงไปในถังปฏิกิริยา จะเท่ากับ อัตราส่วนของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ในถังปฏิกิริยานั้น ๆ

กรณีที่ 4 เป็นกรณีที่ $r_1 r_2 = 1$ ($k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$) ซึ่งเป็นกรณีของปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ทางอุดมคติ เนื่องจากว่า แต่ละโซโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมา ณ เวลา t ใดๆ มีความสามารถที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับทุก ๆ มอนอเมอร์ที่อยู่ในอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเท่า ๆ กัน โดยไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของมอนอเมอร์ที่เป็นหมู่สุดท้ายของโซ่ ในกรณีนี้ สมการที่ 5.11 สามารถลดรูปเหลือเป็นสมการที่ 5.12 ดังนี้

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{(r_1 - 1) f_1 + 1} \quad 5.12$$

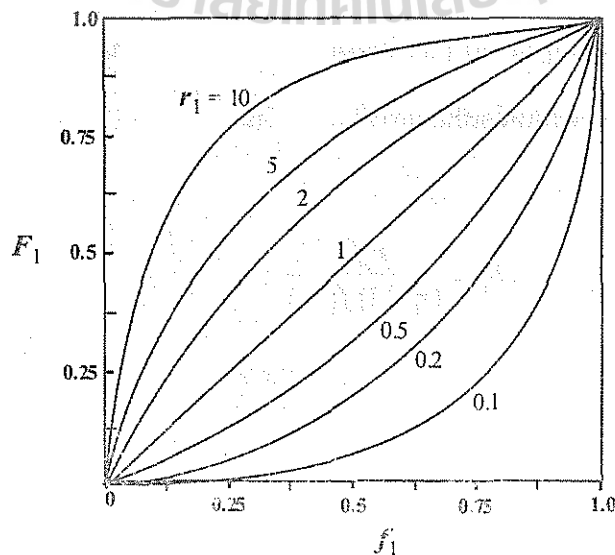
เมื่อพิจารณาสมการที่ 5.12 เปรียบเทียบกับ สมการของทฤษฎีการกลั่นแยกของสารละลายผสม(Distillation Theory) จะพบว่าสมการที่ 5.12 จะมีความคล้ายคลึงกับ สมการความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ ณ จุดสมดุล ระหว่าง ก๊าซ และ ของเหลว(Vapor-liquid Equilibrium Composition) สำหรับสารละลายอุดมคติ

ตัวอย่างที่ 5-1 จงพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 และ f_1 เมื่อค่า $r_1 r_2 = 1$ (ในกรณีที่ 4)

วิธีทำ จากสมการ 5.12 เมื่อเรากำหนดให้ค่า r_1 มีค่าเป็น 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 และ 0.1 ตามลำดับ เราจะได้ ค่า r_2 เป็น 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5 และ 10 ตามลำดับ และค่า F_1 และ f_1 จะมีความสัมพันธ์กัน ดังตัวอย่างแสดงไว้ในตารางข้างล่างนี้

f_1	F_1				
	$r_1=10$	$r_1=5$	$r_1=2$	$r_1=0.5$	$r_1=0.1$
0.0	0	0	0	0	0
0.2	0.71	0.56	0.33	0.11	0.02
0.4	0.87	0.77	0.57	0.25	0.06
0.6	0.94	0.88	0.75	0.43	0.13
0.8	0.98	0.95	0.89	0.67	0.29
1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

เมื่อนำข้อมูลดังกล่าวมาพล็อตกราฟ จะได้กราฟดังรูปข้างล่างนี้



กรณีที่ 5 เป็นกรณีที่ $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ ($k_{11} < k_{12}$ และ $k_{22} < k_{21}$) ในกรณีดังกล่าว จะมีความสัมพันธ์กับ ลักษณะการเกิดปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “Azeotrope” ที่พบในสมดุลไอระเหยระหว่าง ก๊าซ-ของเหลว โดย ณ จุดที่เกิด Azeotrope ซึ่งเป็นจุดที่สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ มีค่าคงที่ตลอดปฏิกิริยา ดังเราจะได้ความสัมพันธ์ของค่า F_1 , f_1 , r_1 และ r_2 ณ จุด Azeotrope เป็น

$$F_{1az} = f_{1az} = \frac{(1 - r_1)}{(2 - r_1 - r_2)} \quad 5.18$$

และ ในทำนองเดียวกันกับ กรณีที่ $r_1 > 1$, $r_2 > 1$ ($k_{11} > k_{12}$ และ $k_{22} > k_{21}$) ก็จะได้เกิดเป็นจุด Azeotrope เหมือนกัน แต่จะเป็นกรณีที่พบได้ไม่บ่อยครั้งมากนัก

โดยปกติแล้วค่าของ $F_1 \neq f_1$ ซึ่งนั่นหมายความว่า สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะแตกต่างจากสัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกิริยา ณ เวลาใด ๆ ขณะที่เกิดปฏิกิริยา

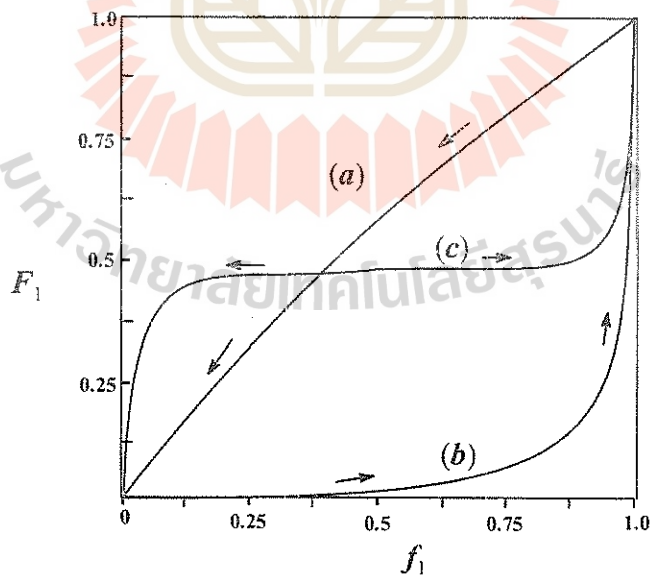
ตัวอย่างที่ 5-2 จงเขียนกราฟความสัมพันธ์ขององค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ (F_1) กับ องค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถังปฏิกิริยา ณ เวลาใด ๆ (f_1) และ เขียนลูกศรแสดงทิศทางการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบลอยเลื่อน (Composition Drift) ของปฏิกิริยา การเตรียมโคพอลิเมอร์ 3 ชนิดที่มีค่า Reactivity Ratio ต่างกันดังนี้

- Butadiene(1) และ Styrene(2), $r_1=1.39$ และ $r_2=0.78$
- Vinyl acetate(1) และ Styrene(2), $r_1=0.01$ และ $r_2=55$
- Maleic anhydride(1) และ Isopropenyl acetate(2) ที่ 60°C , $r_1=0.002$ และ $r_2=0.032$

วิธีทำ แทนค่า r_1 และ r_2 ลงในสมการ 5.11 แล้วจะได้ข้อมูลของค่า F_1 และ ค่า f_1 ดังตาราง

f_1	F_1		
	$r_1=1.39,$ $r_2=0.78$	$r_1=0.01,$ $r_2=55$	$r_1=0.002,$ $r_2=0.032$
0.0	0	0	0
0.1	0.13	0.00	0.44
0.2	0.25	0.00	0.47
0.3	0.36	0.01	0.48
0.4	0.47	0.01	0.49
0.5	0.57	0.02	0.49
0.6	0.67	0.03	0.50
0.7	0.76	0.04	0.50
0.8	0.85	0.07	0.50
0.9	0.93	0.13	0.50
1.0	1.0	1.0	1.0

เมื่อนำข้อมูลที่คำนวณได้ไปทำการพล็อตกราฟ จะได้กราฟดังรูปข้างล่างนี้



จากรูปกราฟจะเห็นว่า เส้นกราฟรูป (a) จะเป็นลักษณะเส้นกราฟความสัมพันธ์ที่ใกล้เคียงกับกรณี 4 ที่ได้อธิบายมา คือ มีค่า $r_1 r_2 = 1$ ส่วนเส้นกราฟรูป (b) นั้น ตัวมอนอเมอร์ Styrene จะทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า ตัวมอนอเมอร์ Vinyl Acetate ดังนั้นในตอนต้นของปฏิกิริยา โซโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ก็จะมีองค์ประกอบของ Styrene เป็นส่วนใหญ่ แต่

หลังจาก Styrene ถูกใช้หมดไป ก็ทำให้เหลือแต่เฉพาะ Vinyl Acetate ที่จะสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อ ทำให้โซ่ของโคพอลิเมอร์สุดท้าย เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดมีโครงสร้างเป็น Block Copolymer ส่วนในกรณีของกราฟ (c) จะสอดคล้องกับกรณีที่ 1 คือ $r_1 = r_2 = 0$ ส่วนการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของมอนอเมอร์ หรือ “Composition Drift” นั้นแสดงด้วยลูกศรบนกราฟ จะสังเกตเห็นว่าในกรณีของ (c) นั้นระบบจะเกิดเป็น Azeotrope ณ จุดที่ $F_1 = f_1 = 0.493$ ไปทางด้านมือของจุด Azeotrope มอนอเมอร์ 1 (Maleic Anhydride) จะมีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่ามอนอเมอร์ 2 (Isopropenyl acetate) ($F_1 > f_1$) ส่วนด้านขวาของจุด Azeotrope มอนอเมอร์ 2 มีค่าความว่องไวปฏิกิริยามากกว่ามอนอเมอร์ 1 ($F_1 < f_1$)

เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาในถังปฏิกิริยาที่เป็นแบบ “Batch” ณ เวลา t ใดๆ ในถังปฏิกิริยาจะมีปริมาณของมอนอเมอร์ทั้งหมด เป็น M โมล โดยที่ $M = M_1 + M_2$ และ จะมีสัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 เป็น f_1 ในช่วงระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปเท่ากับ dt มอนอเมอร์จำนวน dM จะถูกใช้ในการเข้าทำปฏิกิริยา และเปลี่ยนไปเป็นโคพอลิเมอร์ ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 อยู่บนโซ่โคพอลิเมอร์มีค่าเป็น F_1 ฉะนั้น ณ เวลา $t+dt$ จะมีจำนวนมอนอเมอร์เหลือในถังปฏิกิริยาเป็น $M - dM$ ซึ่งจะทำให้สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 จะเปลี่ยนแปลงไปเป็น $f_1 - df_1$ เมื่อเราเขียน สมการมวลดุลของน้ำหนัก (Material Mass Balance) ของมอนอเมอร์ M_1 ที่เป็นสัดส่วนของมอนอเมอร์ทั้งหมดในปฏิกิริยา ณ เวลา t จะมีค่าเป็น M_1 ดังนั้น ณ เวลา $(t+dt)$ M_1 จะมีองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 บนโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ณ ช่วงเวลา dt จะมีค่าเป็น

$$f_1 M = (M - dM)(f_1 - df_1) + F_1 dM \quad 5.14$$

เมื่อจัดรูปสมการ 5.14 ใหม่ โดยที่ไม่นำเอาอนุพันธ์อันดับสองมาคิดคำนวณ จะได้

$$\frac{dM}{M} = \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad 5.15$$

ณ จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา มีจำนวนมอนอเมอร์ทั้งหมดเป็น M_0 โมล และ มีสัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 เป็น f_{10} เมื่อเวลาของปฏิกิริยาผ่านไปเรื่อยๆ จะเหลือปริมาณของมอนอเมอร์รวมจำนวน M โมล โดยที่มีสัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ M_1 เป็น f_1 ดังนั้นเมื่อทำการอินทิเกรตสมการ 5.15 ในช่วงเวลาที่ปริมาณเป็นโมลของมอนอเมอร์เปลี่ยนจาก M_0 เป็น M เราผลลัพธ์ของการอินทิเกรตเป็น

$$\ln \frac{M}{M_0} = \int_{f_{10}}^{f_1} \frac{df_1}{F_1 - f_1} \quad 5.16$$

เมื่อทำการอินทิเกรต เทอมทางขวามือของสมการ 5.16 โดยอาศัยความสัมพันธ์จากสมการที่ 5.11 ประกอบด้วย เรา
จะได้ว่า

$$\frac{M}{M_0} = \left[\frac{f_1}{f_{10}} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_{20}} \right]^\beta \left[\frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad 5.17$$

โดยที่

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1}$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}$$

และ

$$\delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$

นอกจากนี้ เรายังสามารถหาความสัมพันธ์ของ สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ ที่อยู่ในปฏิกิริยา กับ ค่า
เปอร์เซ็นต์การเกิดปฏิกิริยาไปของมอนอเมอร์ (% Conversion, X) ได้ดังนี้

$$X = 1 - \frac{M}{M_0} \quad 5.18$$

ดังนั้นเมื่อแทนสมการ 5.18 ลงในสมการ 5.17 เราจะได้

$$\frac{M}{M_0} = 1 - X = \left[\frac{f_1}{f_{10}} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_{20}} \right]^\beta \left[\frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad 5.19a$$

หรือ ถ้าจัดรูปสมการใหม่ ให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของ X ได้เป็น

$$X = 1 - \left[\frac{f_1}{f_{10}} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_{20}} \right]^\beta \left[\frac{f_{10} - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad 5.19b$$

ซึ่งสมการที่ 5.19b เป็นสมการความสัมพันธ์ระหว่างค่า f_1 และ %Conversion ซึ่งสุดท้าย ก็จะบอกถึงความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1 และ %Conversion โดยการแทนค่า f_1 ลงในสมการที่ 5.11 ได้ต่อไป

นอกจาก ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ (F_1) ณ เวลาใดๆ แล้ว ยังมีอีกความสัมพันธ์หนึ่งที่น่าสนใจคือ ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบสะสม ของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ หลังจากที่มีการเติมมอนอเมอร์เพิ่มลงในปฏิกิริยา หรือ ที่เราเรียกว่า “Cumulative Composition, $\langle F_1 \rangle$ ” สำหรับในกรณีของปฏิกิริยาที่เป็นแบบ “Batch” เราจะหาความสัมพันธ์ของค่า Cumulative Composition จากสมการมวลดุล (Material Balance) คือ

$$\text{moles } M_1 \text{ charged} = \text{moles } M_1 \text{ in copolymer} + \text{moles } M_1 \text{ left in monomers}$$

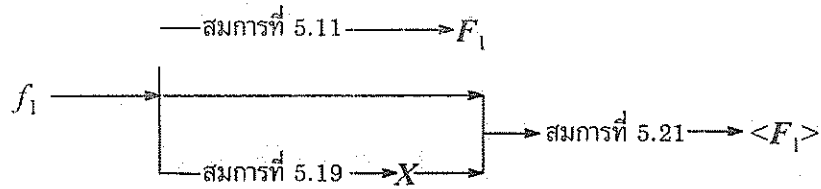
ซึ่งสามารถที่จะเขียนในรูปฟังก์ชันของค่า f_{10} , M และ $\langle F_1 \rangle$ ได้ดังนี้

$$f_{10}M_0 = \langle F_1 \rangle (M_0 - M) + f_1 M \quad 5.20$$

และ ถ้าจัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\langle F_1 \rangle = \frac{f_{10} - f_1 \left(\frac{M}{M_0} \right)}{1 - \left(\frac{M}{M_0} \right)} = \frac{f_{10} - f_1(1 - X)}{X} \quad 5.21$$

สำหรับระบบที่เราทราบค่า r_1 , r_2 และ f_{10} นั้น มีลำดับขั้นตอนในการคำนวณ การเตรียมโคพอลิเมอร์ในถังปฏิกิริยาแบบ ดังเดียว ดังสรุปไว้ในแผนภาพข้างล่างนี้



ตัวอย่างที่ 5-3 สำหรับระบบการเตรียมโคพอลิเมอร์จาก Styrene-Butadiene ในตัวอย่างที่ 5-2 จงพล็อตกราฟระหว่างค่า F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับ ค่า % Conversion ของมอนอเมอร์ ถ้าตั้งปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมเป็นแบบ Batch โดยที่ปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ที่ใช้เริ่มต้นเป็น 50:50 (% by mole)

วิธีทำ จากตัวอย่างที่ 5-2 ค่า r ของ Butadiene (r_1) และ Styrene (r_2) เป็น 1.39 และ 0.78 ตามลำดับ ดังนั้นจากสมการที่ 5.17 เราสามารถคำนวณค่า α , β , γ และ δ ได้ดังนี้

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2} = \frac{0.78}{1-0.78} = 3.55$$

$$\beta = \frac{r_1}{1-r_1} = \frac{1.39}{1-1.39} = -3.57$$

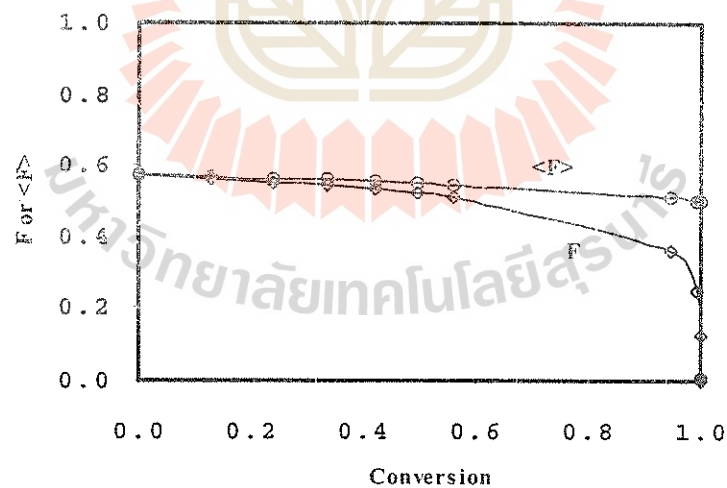
$$\gamma = \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} = \frac{1-1.39 \times 0.78}{(1-1.39)(1-0.78)} = 0.98$$

$$\text{และ } \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2} = \frac{1-0.78}{2-1.39-0.78} = -1.29$$

จากระบบที่กำหนดมา (Butadiene และ Styrene) ค่าของ f_1 จะลดลงจาก 0.5 (f_{10}) ถึง 0 (เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากค่า r พบว่า Butadiene เข้าทำปฏิกิริยาได้เร็วกว่า Styrene) ดังนั้น สำหรับค่า f_1 ณ เวลา t ใดๆ เราก็สามารถนำคำนวณหาค่า X ได้จากสมการ 5.19 ส่วนค่า F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ ก็จะสามารถหาได้จากสมการที่ 5.11 และ 5.21 ตามลำดับ ตัวอย่างค่าที่คำนวณได้จากค่า F_1 , $\langle F_1 \rangle$ และ X สรุปไว้ในตารางข้างล่าง

f_1	X_1	F_1	$\langle F_1 \rangle$
0.49	0.13	0.56	0.57
0.48	0.24	0.55	0.56
0.47	0.34	0.54	0.56
0.46	0.42	0.53	0.56
0.45	0.50	0.52	0.55
0.44	0.56	0.51	0.55
0.30	0.95	0.36	0.51
0.20	0.99	0.25	0.50
0.10	1.0	0.13	0.50
0.01	1.0	0.01	0.50
0	1.0	0	0.50

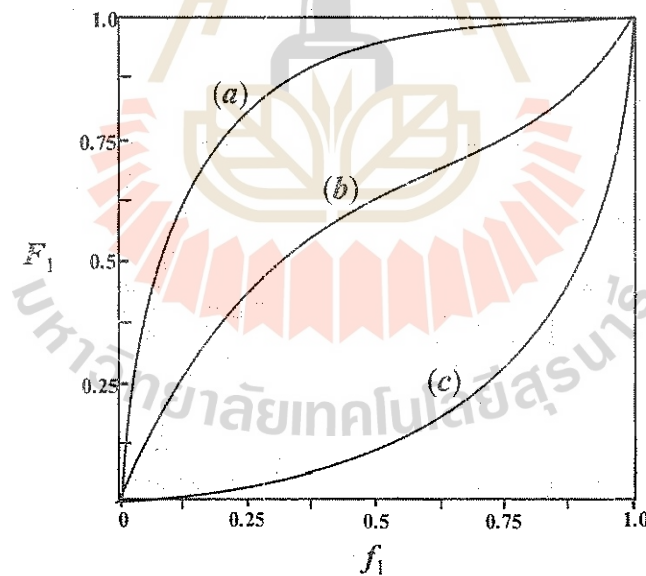
เมื่อนำข้อมูลดังกล่าวไปทำการพล็อตกราฟ เราจะได้รูปกราฟดังนี้



จากกราฟจะเห็นว่า ค่าของ $\langle F_1 \rangle$ จะไม่เปลี่ยนแปลงตามค่า %Conversion ในช่วงตั้งแต่ 0 ถึง 100% มากนัก แต่ค่าของ F_1 จะเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะ ณ จุดที่มีค่า %Conversion สูง ๆ โดยปกติแล้วค่า $\langle F_1 \rangle$ ณ จุด 100% Conversion จะมีค่าเท่ากับค่า f_{10} เพราะว่ามีปริมาณของมอนอเมอร์ที่เติมลงไป จะเกิดปฏิกิริยาไปอยู่บนโซ่ของ

โคพอลิเมอร์หมด ดังนั้นค่า อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโซโคพอลิเมอร์(F_1) จึงมีค่าเท่ากับ ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบมอนอเมอร์ที่เติมลงไปครั้งแรก(f_{10})

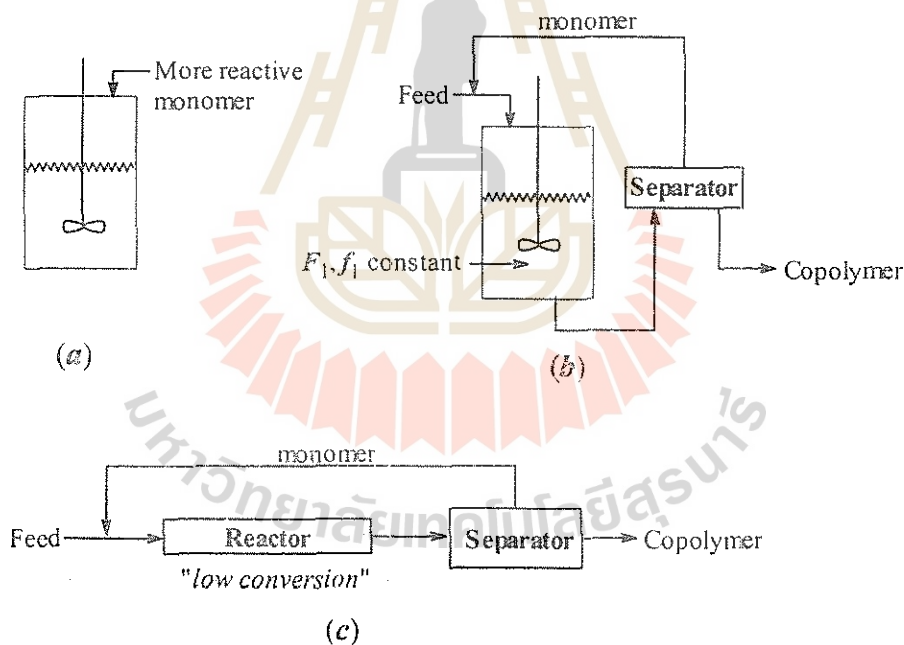
จากสมการทางคณิตศาสตร์ ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า F , r , และ $\langle F \rangle$ นั้นจะเห็นว่าเป็นความสัมพันธ์ ที่ไม่ได้ขึ้นอยู่กับกลไกปฏิกิริยาในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น(Initiation Step) เลย ไม่ว่าจะการเริ่มปฏิกิริยาจะใช้ หมู่นุมูลอิสระ หรือ หมู่ประจุ แต่ในความเป็นจริงแล้วค่าของ r โดยทั่วไป สำหรับระบบการเตรียมโคพอลิเมอร์เดียวกัน จะแตกต่างกันตามชนิดของตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ ตัวอย่างเช่น การเตรียมโคพอลิเมอร์จาก Styrene และ Methyl Methacrylate ถ้าเริ่มต้นปฏิกิริยาโดยใช้หมู่นุมูลอิสระ ค่าของ r_1 และ r_2 จะมีค่าเป็น 0.5 และ 0.44 ตามลำดับ แต่ถ้าใช้ตัวเริ่มปฏิกิริยาเป็นประจุลบ(Anionic Initiators) ค่าของ r_1 และ r_2 จะมีค่าเป็น 0.12 และ 6.4 ตามลำดับ ส่วนถ้าเริ่มต้นด้วยประจุบวก(Cationic Initiators) ค่าของ r_1 และ r_2 จะเป็น 10.5 และ 0.1 ตามลำดับ เป็นต้น โดยที่มีค่าความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 และ f_1 ของระบบดังกล่าวมา จะแสดงได้ดังรูปกราฟที่ 5-1



รูปที่ 5-1 ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ของ Styrene และ Methyl Methacrylate โดยการใช้ (a) SnCl_4

(Cationic), (b) Benzoyl Peroxide(Radical) และ (c) Na ใน $\text{NH}_3(\text{liq.})$ (Anionic)

ในทางปฏิบัติ การเตรียมโคพอลิเมอร์ เพื่อให้ได้สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์สม่ำเสมอตลอดปฏิกิริยา โดยการเติมมอนอเมอร์ลงไปเรื่อยๆ นั้น เราจะสามารถทำได้โดยการ เตรียมในถังปฏิกิริยา 3 แบบใหญ่ๆ คือ (a) Semibatch Reactor, (b) Continuous Stirred-tank Reactor (CSTR) และ (c) Tubular Reactor ดังแสดงในรูปที่ 5-2 โดยที่ใน Semibatch นั้น มอนอเมอร์จะถูกเติมลงไปในถังปฏิกิริยาเรื่อยๆ เพื่อรักษาระดับของ f_1 และ F_1 ให้คงที่ ซึ่งกระทำได้โดยการควบคุมอัตราการไหลเข้าของมอนอเมอร์ ส่วนใน CSTR นั้น ค่าของ F_1 และ f_1 จะคงที่ตลอดเวลา ส่วนใน Tubular Reactor นั้น จะสามารถควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ F_1 ให้น้อยที่สุด โดยการจำกัดค่า %Conversion ต่อ ครั้ง ที่มอนอเมอร์เคลื่อนที่ผ่านท่อปฏิกิริยา สำหรับถังปฏิกิริยา 2 แบบสุดท้ายนี้ จะต้องมีอุปกรณ์สำหรับแยกแวมอนอเมอร์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ออกจากโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น แล้วนำมอนอเมอร์ที่แยกได้กลับเข้าไปใช้ในปฏิกิริยาใหม่



รูปที่ 5-2 แผนภาพชนิดของถังปฏิกิริยาที่ใช้ควบคุมอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่

เตรียมได้ (a) Semibatch, (b) Continuous Stirred-tank และ (c) Tubular Reactor

ตัวอย่างที่ 5-4 พิจารณาลังปฏิกิริยาที่เป็นแบบ Semibatch Reactor ในรูปที่ 5-2 ถ้ากำหนดให้

$$P(t) = \text{จำนวนโมล ของมอนอเมอร์(1+2) บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในเวลา } t \text{ ใดๆ}$$

$$\text{และ } A(t) = \text{จำนวนโมล ของมอนอเมอร์ที่เติมลงไปในถังปฏิกิริยา ในเวลา } t \text{ ใดๆ}$$

ในขั้นตอนการเตรียมโคพอลิเมอร์ในถังปฏิกิริยาดังกล่าว ถ้าค่าความสัมพันธ์ระหว่าง $P(t)$ และ $A(t)$ ถูกกำหนดเตรียมไว้อย่างดีแล้ว ไม่เพียงให้อัตราส่วนขององค์ประกอบของมอนอเมอร์ในโคพอลิเมอร์มีความสม่ำเสมอเท่านั้น แต่จะทำให้ปริมาณการใช้ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 เป็นไปอย่างต่อเนื่องด้วย จงหาสมการความสัมพันธ์ระหว่าง $P(t)$ และ $A(t)$ กับ ค่าคงที่ ของระบบการเตรียมโคพอลิเมอร์ดังกล่าว

วิธีทำ ในขั้นตอนแรกเขียนสมการมวลดุลย์ ของมอนอเมอร์ที่มีอยู่ในระบบ

$$\text{moles of initially charged} + \text{moles added} = \text{moles unreacted} + \text{moles in copolymer}$$

เมื่อแทนค่าลงในสมการมวลดุลย์จะได้

$$M_0 + A(t) = M(t) + P(t) \quad (1)$$

จากนั้นเขียนสมการมวลดุลย์สำหรับมอนอเมอร์ M_1 ที่เติมลงไป (More Reactive Monomer 1) ได้เป็น

$$f_{10}M_0 + A(t) = M(t)f_1 + P(t)F_1 \quad (2)$$

จัดสมการ (1) ใหม่ แล้วนำไปแทนลงในสมการ (2) เพื่อให้เทอมของ $M(t)$ หายไป โดยต้องไม่ลืมว่า ค่าของ F_1

และ f_1 เป็นค่าคงที่ โดยที่ $F_1 = \langle F_1 \rangle$ และ $f_1 = f_{10}$ ดังนั้นเราจะได้

$$A(t) = \frac{F_1 - f_{10}}{1 - f_{10}} P(t) = \text{constant} \times P(t) \quad \text{ตอบ}$$

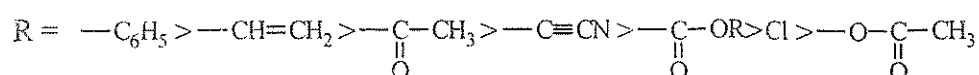
ดังนั้น จะเห็นว่าปริมาณโดยจำนวนโมลของมอนอเมอร์ ที่จะต้องเติมลงไปในถังปฏิกิริยา จะเป็นอัตราส่วนโดยตรงกับอัตราส่วนขององค์ประกอบของมอนอเมอร์ บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ในทางปฏิบัติแล้ว วิธีการหนึ่งที่ใช้ในการหาค่า $P(t)$ นั้น เราจะใช้สมการสมดุลความร้อนเชิงพลวัต (Dynamic Heat Balance) ของถังปฏิกิริยา อันเนื่องจากความร้อนที่ให้ออกมาจากปฏิกิริยานั้น ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่า $P(t)$

5.4 ปัจจัยโครงสร้างต่อค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์ (Influence of Structure Effects on Monomer Reactivity Ratios)

ปฏิกิริยาแบบเพิ่มที่มีหมู่ประจุเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยานั้น อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ยาวของโซ่ จะเปลี่ยนแปลงไปตามลักษณะความเป็นขั้วของมอนอเมอร์ (Monomer Polarity) ที่ใช้เตรียม แต่สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาวของโซ่ จะขึ้นอยู่กับค่า Resonance Stability, Polarity และ Steric Effects ของมอนอเมอร์ ในที่นี้เราจะอธิบายเฉพาะ 2 ปัจจัยแรก คือ Resonance Stability และ Polarity ที่มีผลต่อค่า อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการแผ่ยาว โดยมีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เท่านั้น

5.4.1 Resonance Effects

เป็นที่ทราบกันมาแล้วว่า ค่า Reactivity ของอนุมูลอิสระ จะขึ้นอยู่กับหมู่ Substitution (R) ที่ทำหน้าที่ “ให้” หรือ “รับ” อิเล็กตรอน แก่อนุมูลอิสระ ในกรณีของไวน์ลมมอนอเมอร์ ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) ถ้าหมู่ R มีความสามารถที่จะช่วยทำให้อนุมูลอิสระ (อิเล็กตรอนอิสระ) เคลื่อนเปลี่ยนย้ายตำแหน่ง (Delocalisation) ได้ดี ก็จะทำให้ค่าเสถียรภาพของอนุมูลอิสระนั้น มีมากขึ้น หรือ หมู่ที่สามารถทำให้เกิดการจัดเรียงตัวใหม่ (Rearranged) และ เป็นผลทำให้ความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนเข้าหาตัวมันเองได้มากขึ้น ซึ่งทำให้ค่าเสถียรภาพของอนุมูลอิสระนั้น ๆ มีเพิ่มมากขึ้น ตัวอย่างลำดับการเพิ่มขึ้นของค่าเสถียรภาพของอนุมูลอิสระ พิจารณาตามหมู่ R คือ



โดยที่ Styrene ($R = C_6H_5$) มีค่า Resonance Stabilisation เมื่อเกิดปฏิกิริยา จะได้อนุมูลอิสระที่มีเสถียรภาพสูงมาก ส่วน Vinyl Acetate ($R = O-CO-CH_3$) มีอนุมูลอิสระที่เสถียรภาพต่ำ ทำให้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระมีค่าน้อยกว่า Styrene หรือ แม้แต่ Vinyl Chloride ($R = Cl$) เป็นต้น

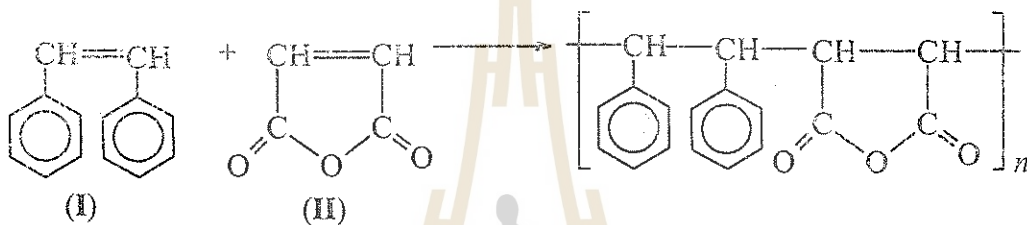
ดังนั้นเมื่อมอนอเมอร์ใด ที่เกิดเป็นอนุมูลอิสระที่เสถียรมาก ก็จะทำให้มอนอเมอร์นั้นมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดี กว่า มอนอเมอร์ที่มีความเสถียรต่ำกว่า นั้นหมายความว่าหมู่ R ที่ทำให้อนุมูลอิสระของมอนอเมอร์มีเสถียรภาพ ก็จะทำให้ค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์นั้น ๆ เพิ่มขึ้นตามด้วย จากลำดับผลของ Resonance Stabilisation ข้างต้น เราจะสังเกตเห็นว่า มอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่มากกว่า 2 พันธะ และ การจัดเรียงลำดับของพันธะคู่เป็นแบบสลับกับพันธะเดี่ยว (Conjugation) จะทำให้ค่า Resonance Stabilisation สูงขึ้น ซึ่งก็ทำให้ค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์นั้นสูงด้วย เมื่อเทียบกับ มอนอเมอร์ที่มีการจัดเรียงลำดับของพันธะคู่ ที่ไม่แบบสลับ (ดูตารางที่ 5-1 ประกอบ)

5.4.2 Polar Effects

ในปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์นั้น จากการสังเกตพบว่า เมื่อเราใช้มอนอเมอร์ร่วม 2 มอนอเมอร์ (Comonomers) ที่มีค่าความเป็นขั้ว (Polarity) แตกต่างกันมาก ๆ เราจะได้โคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Alternative Copolymer ($r_1 r_2 = 0$) โดยที่ค่า Polarity ของพวกไว้นิลมอนอเมอร์จะขึ้นอยู่กับหมู่ R โดยที่ ถ้าหมู่ R ที่เป็นหมู่ที่ดึงอิเล็กตรอน (Electron Withdrawing Groups) เช่น $-COOR$, $-CN$ หรือ $-COCH_3$ ซึ่งจะทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่พันธะคู่ลดลง ในทางตรงกันข้าม ถ้าหมู่ R ที่เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน (Electron Donating Groups) อาทิเช่น $-CH_3$, $-OR$ หรือ $-COCH_3$ ก็จะทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอน ที่พันธะคู่มากขึ้น ดังนั้นในการเตรียมโคพอลิเมอร์จาก คู่ของ Acrylonitrile กับ Vinyl Ether ($r_1 r_2 = 0.0004$) ก็จะทำให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Alternative Copolymer ส่วนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมจากคู่ของ Acrylonitrile กับ Methyl Vinyl Ketone ($r_1 r_2 = 1.1$) จะได้โคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Random Copolymer เป็นต้น โดยปกติค่า Polarity ของสารต่าง ๆ เราจะวัดได้จากค่า "Dielectric Constant (ϵ)" โดยที่ถ้าสารไหนมีค่า Dielectric Constant สูง ก็จะมีค่า Polarity สูงกว่าสารที่มีค่า Dielectric Constant ต่ำกว่า เป็นต้น

สำหรับคู่มอนอเมอร์ที่หมู่ R เป็นหมู่ที่มีความแคะกะ (Steric Hindrance) สูง เช่น คู่ของ Maleic Anhydride กับ Diethyl Fumarate ซึ่ง Maleic Anhydride เป็นมอนอเมอร์ที่มีหมู่ที่มีความแคะกะสูง เมื่อเกิดปฏิกิริยา จะเกิดโซ่

Homopolymer ของมอนอเมอร์ทั้งสองเท่านั้น ไม่สามารถใช้เตรียมเป็นโคพอลิเมอร์ได้ แต่เมื่อนำเอา Maleic Anhydride มาทำปฏิกิริยากับ Styrene, Stilbene หรือ Vinyl Ethers จะได้โคพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Alternative Copolymer จากข้อเท็จจริงดังกล่าว มีเหตุผลหลักที่ใช้อธิบายการเกิดเป็นโคพอลิเมอร์ลักษณะดังกล่าว ของคู่มอนอเมอร์ระหว่าง Maleic Anhydride กับ Styrene หรือ Vinyl Ether คือ เป็นผลอันเนื่องมาจากมอนอเมอร์ทั้ง 2 มีค่า Polarity ที่แตกต่างกันมาก โดยไม่ขึ้นอยู่กับความแฉะของหมู่ R เลย จากข้อมูลดังกล่าว เราอาจจะสรุปในที่นี้ว่าค่า Polarity มีอิทธิพลต่อโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มากกว่า ค่าความแฉะของหมู่ R แผนภาพกลไกปฏิกิริยาดังกล่าวข้างล่างนี้ แสดงปฏิกิริยาระหว่าง Stilbene(I) และ Maleic Anhydride(II)



5.5 The *Q-e* Scheme

จากการศึกษาที่ผ่านมา เกี่ยวกับ ค่าตัวแปรต่าง ๆ (F , f และ r) ซึ่งเป็นตัวกำหนดโครงสร้าง และ ลักษณะการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ และได้เป็นโซโคพอลิเมอร์เกิดขึ้น ค่าตัวแปรเหล่านั้นเป็นผลที่เกี่ยวข้องโดยตรงจากค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ แต่ในบางครั้งเป็นการยากที่จะบอกถึง ค่าผลกระทบมาก หรือน้อย ของปัจจัยเหล่านั้น ที่มีต่อโครงสร้างของโคพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้ จนกระทั่ง Alfrey และ Price ได้เสนอค่าความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา กับ ค่า Reactivity หรือ Resonance Effects ของมอนอเมอร์ ในรูปของค่า “ Q ” และ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยา กับ หมู่อนุพลิสระ ในรูปค่า “ P ” ส่วนค่า ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ กับ ค่าคุณสมบัติเกี่ยวกับค่า Polarity ของมอนอเมอร์ จะเขียนอยู่ในรูปของแฟกเตอร์ “ e ” โดยให้ข้อสมมุติฐานไว้ว่า ค่าต่าง ๆ เหล่านี้มีค่าเท่ากันทั้งของมอนอเมอร์ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา และ ของหมู่อนุพลิสระ (M^*) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง มอนอเมอร์ กับ หมู่อนุพลิสระเริ่มต้น (R^*) ที่ได้จากขั้นตอนเริ่มปฏิกิริยา และ ในขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของโซ่

ดังนั้นสมการ สำหรับค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ กับ ค่า P , Q และ e จะเขียนได้เป็น

$$k_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) \quad 5.22$$

โดยที่ P_1 จะสัมพันธ์กับอนุมูลอิสระ M_1^\cdot และ Q_2 สัมพันธ์กับมอนอเมอร์ M_2

โดยที่สมการ 5.22 เรียกว่า “ Q - e Scheme” ซึ่งจะใช้คำนวณ และ ทำนายหาค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์ โดยการหาความสัมพันธ์ ในรูปของค่า r_1 และ r_2 ได้ดังนี้

$$r_1 = \left(\frac{k_{11}}{k_{12}} \right) = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\} \quad 5.23$$

และ

$$r_2 = \left(\frac{k_{22}}{k_{21}} \right) = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\} \quad 5.24$$

ดังนั้น

$$r_1 r_2 = \exp\{-(e_1 - e_2)^2\} \quad 5.25$$

ถ้าเราเริ่มต้น ด้วยการกำหนดค่า Q และค่า e ของ Styrene เป็นค่ามาตรฐานใช้อ้างอิง โดยให้มีค่าเป็น 1.0 และ -0.8 ตามลำดับ แล้ว ค่า Q และ e สัมพัทธ์(Relative Values) ของมอนอเมอร์ตัวอื่นๆ สามารถคำนวณหาได้ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 5-2 จากตารางเราจะสังเกตเห็นว่า หมู่ R ของไวโนลมอนอเมอร์ ที่สามารถทำให้การจัดเรียงลำดับของพันธะคู่ เป็นลักษณะแบบ Conjugation จะมีค่า $Q > 0.5$ ส่วนหมู่อื่น เช่น Cl, OR และ หมู่ Alkyl(R) ค่าของ Q จะมีค่าน้อยกว่า 0.1 ซึ่งเราอาจจะกล่าวได้ว่า ค่าของ Q เป็นค่ากำหนด “Resonance Stabilisation” ของมอนอเมอร์

ค่าของ e เป็นค่าที่ บอกถึงสามารถในการ รับ หรือ ให้อิเลคตรอนของหมู่ R โดยที่ ถ้าค่า e มีค่าเป็น ลบ(-) แสดงว่าในพันธะคู่ของ C=C มีอิเลคตรอนอยู่มากมาย(Electron Rich) เนื่องจากหมู่ R เป็นหมู่ที่ให้อิเลคตรอน ส่วนในทางกลับกันถ้าค่า e มีค่าเป็นบวก(+) แสดงว่าในพันธะคู่ของ C=C มีอิเลคตรอนอยู่น้อย เนื่องจากอิเลคตรอนถูกดึงเข้าหาหมู่ R หด เช่น กรณีของ Maleic Anhydride ซึ่งมีหมู่ที่ดึงอิเลคตรอนถึง 2 หมู่ ต่อ 1 หมู่ข้าง(Side Group) นั้นมีค่า e มีค่าเป็น +2.25 ส่วน Isobutylene ซึ่งมีหมู่ให้อิเลคตรอน(Electron Donating Group) มีค่า e เท่ากับ -0.96 โดยที่เราสามารถใช้ค่า e ทำนายการเตรียมโคพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ 2 ชนิด ถ้าค่า e ของมอนอเมอร์ 2 ตัวที่มีเครื่องหมายตรงกันข้ามกัน ก็แสดงว่า เราสามารถเตรียมโคพอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ 2 ตัวนี้ได้

โดยปกติแล้วค่าของ Q และ e จะมีค่าสอดคล้องกับค่า Monomer Reactivity หรือ Reactivity Ratio โดยที่ ถ้าค่า Q และ e มีค่ามาก ค่าของ Reactivity Ratio มอนอเมอร์ตัวนั้น ก็จะมากตามด้วย ในการใช้ $Q-e$ Scheme ในการทำนาย ปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์ ก็มีข้อเสียอยู่ที่ ค่าดังกล่าวไม่นำเอาผลของ Steric Hindrance เข้ามาพิจารณาด้วย และ ยังพบว่า สำหรับ $Q-e$ Scheme จะใช้ได้เฉพาะ มอนอเมอร์ที่เป็นแบบ Monosubstituted Ethylene เท่านั้น มอนอเมอร์ที่เป็นแบบอื่น ไม่อาจจะใช้ทำนายได้ผลได้ถูกต้องมากนัก

Monomer	Q	e
Styrene(reference)	1.0	-0.8
Acrylonitrile	0.60	1.2
1,3-Butadiene	2.39	-1.05
Isobutylene	0.033	-0.96
Ethylene	0.015	-0.20
Isoprene	3.33	-1.22
Maleic anhydride	0.23	2.25
Methyl methacrylate	0.74	0.40
α -Methyl styrene	0.98	-1.27
Propylene	0.002	-0.78
Vinyl acetate	0.026	-0.25
Vinyl chloride	0.044	0.20

ตารางที่ 5-2 ค่า Q และ e สำหรับมอนอเมอร์ที่พบเห็นโดยทั่วไป

ตัวอย่างที่ 5-5 ในการเตรียมโคพอลิเมอร์จาก Styrene(M_1) และ Butadien(M_2) ที่อุณหภูมิ 50°C โดยที่มอนอเมอร์ทั้ง 2 มีค่า Q และ e ดังแสดงในตาราง จงคำนวณหาค่า r_1 และ r_2 ของระบบดังกล่าว

มอนอเมอร์	Q	e
Styrene	1.00	-0.80
Butadiene	2.39	-1.05

วิธีทำ จากสมการ 5.23 และ 5.24 เราจะได้ว่า

$$r_1 = \left(\frac{k_{11}}{k_{12}} \right) = \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) \exp\{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

$$\text{และ } r_2 = \left(\frac{k_{22}}{k_{21}} \right) = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) \exp\{-e_2(e_2 - e_1)\}$$

เมื่อเราแทนค่า Q และ e ลงในสมการดังกล่าวเราจะคำนวณหาค่า r_1 และ r_2 ได้ดังนี้

$$r_1 = \left(\frac{1.0}{2.39} \right) \exp[-(-0.8)\{(-0.8) - (-1.05)\}]$$

$$= 0.51$$

$$\text{และ } r_2 = \left(\frac{2.39}{1.00} \right) \exp[-(-1.05)\{(-1.05) - (-0.8)\}]$$

$$= 1.84$$

ฉะนั้นค่า r_1 และ r_2 มีค่าเป็น 0.51 และ 1.84 ตามลำดับ

ตอบ

5.6 การทดลองหาค่า Reactivity Ratio(r) (Experimental Determination of r)

จากหัวข้อที่ผ่านมา เราทราบว่า ค่า Reactivity Ratio(r) ของมอนอเมอร์ เป็นตัวแปรหลัก ที่ใช้กำหนด และ ทำนาย ลักษณะโครงสร้าง และ สัดส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ที่จะเกิดขึ้นได้ จากการทำปฏิกิริยาของ มอนอเมอร์ M_1 และ M_2 และ นอกจากนั้นค่า r ยังเป็นตัวแปรสำคัญในการคำนวณค่า เปอร์เซ็นต์การดำเนินไปของ ปฏิกิริยา (%Conversion) และ อัตราส่วนองค์ประกอบเปลี่ยนแปลง (Composition Drift) ของมอนอเมอร์ที่อยู่ในถัง ปฏิกิริยา และ บนโคพอลิเมอร์ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ณ เวลาต่างๆ กัน อีกด้วย ดังนั้นในความเป็นจริงแล้ว เรา สามารถค่า r ของคู่มอนอเมอร์ที่เราสนใจ ได้จาก 3 วิธีหลักๆ คือ

(1) การวัดหาค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา(k_{ij}) โดยตรง

(2) การทำ “Curve Fitting”

และ (3) โดยวิธี “Low Conversion Method”

โดยแต่ละวิธีมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

- (1) วิธีแรก เป็นการคำนวณหาค่า r โดยตรง จากสมการ 5.7 โดยการทดลองหาค่าคงที่ของอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ทั้ง 4 ค่าคงที่ คือ k_{11} , k_{12} , k_{22} และ k_{21} ตามลำดับ เป็นวิธีการที่ซับซ้อน และ อาศัยเทคนิควิธีการยุ่งยากมาก มักจะไม่เป็นที่นิยม ทดลองทำกัน
- (2) วิธีการหาค่า r วิธีที่ 2 กระทำได้โดยการทำ “Curve Fitting” โดยที่ ถ้าเราพิจารณาจากสมการที่ 5.11 ซึ่งเมื่อเราทำการพล็อตกราฟระหว่างค่า F_1 และ f_1 จากการทดลองจริง ของคู่มอนอเมอร์คู่หนึ่ง ที่เราสนใจ เราจะได้อกราฟความสัมพันธ์ดังกล่าว 1 เส้น จากนั้น เราอาจจะต้องใช้เครื่องมือโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ช่วยในการทำ “Curve Fitting” จากสมการ 5.11 ในที่สุดเราก็จะได้ค่า r_1 จากค่า F_1 และ f_1 โดยที่เมื่อเราแทนกลับเข้าไปในสมการ 5.11 เพื่อแก้สมการหาค่า r_2 ต่อไปได้ในที่สุด วิธีการดังกล่าวเหมาะสมสำหรับในกรณีที่เราไม่มี โปรแกรมคอมพิวเตอร์สำหรับการทำ Curve Fitting หรือ การทำ “Computer Simulation” อยู่แล้ว
- (3) วิธีการสุดท้ายนี้ เป็นวิธีการที่ง่าย สะดวก และ นิยมใช้ในการทดลองหาค่า r มากที่สุด เราเรียกว่าวิธีการวัดค่า r แบบนี้ว่า “Low Conversion Method” โดยที่ เราจะวัดหาค่า อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโซโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ (F) ณ เวลาต้น ๆ ของการเกิดปฏิกิริยา (Initial Monomer Composition) ซึ่งค่า %Conversion ของปฏิกิริยามีค่าไม่มากนัก (Low Conversion) ซึ่งเราจะได้ข้อมูลระหว่างค่า F_1 และ ค่า f_{10} จากนั้นเราก็ทำการทดลองอีกครั้ง โดยการปรับเปลี่ยนค่า f_{10} ใหม่ แล้วจึงทำการวัดหาค่า F_1 ของโซโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ในตอนต้นของปฏิกิริยา ทำการทดลองเช่นนี้กับค่า f_{10} ใหม่อีก 3 - 4 ค่า ซึ่งในที่สุดเราก็จะได้ชุดข้อมูลระหว่างค่า F_1 และ f_{10} อยู่ เมื่อเราย้อนกลับไปดูสมการที่ 5.11 จะเห็นว่าถ้าเราจัดรูปสมการดังกล่าว ให้อยู่ในลักษณะสมการเส้นตรง ($y = ax + c$) และ เราจะกำหนดให้ค่า $f_1 = f_{10}$ นั่นคือ ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ในถึงปฏิกิริยา (f_1) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปไม่มาก (Low Conversion) จะมีค่า เท่ากับ ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์เริ่มต้น ที่เราเติมลงไปในถึงปฏิกิริยา (f_{10}) ฉะนั้นเมื่อจัดสมการ 5.11 ใหม่ ให้อยู่ในรูปสมการเส้นตรง เราจะได้

$$\frac{f_{10}(1-2F_1)}{F_1(1-f_{10})} = r_2 + \left[\frac{f_{10}^2(F_1-1)}{F_1(1-f_{10})^2} \right] \times r_1 \quad (5.26)$$

ซึ่งเมื่อนำไปพล็อตกราฟ โดยให้จุดบนแกน y เป็น $\frac{f_{10}(1-2F_1)}{F_1(1-f_{10})}$ ส่วนจุดบนแกน x เป็น $\frac{f_{10}^2(F_1-1)}{F_1(1-f_{10})^2}$ เราจะ

ได้กราฟเส้นตรง โดยที่มีค่าความชันของกราฟเท่ากับค่า r_1 และ จุดตัดบนแกน y มีค่าเท่ากับค่าของ r_2 ตามลำดับ



คำถามท้ายบท (Exercises)

- จงแสดงให้เห็นว่า โคพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ มอนอเมอร์ A และ มอนอเมอร์ B ประกอบไปด้วย บล็อกของโซ่ A ที่ต่อเชื่อมกับบล็อกสั้น ๆ ของโซ่ B ถ้า $r_1 = 0$ และ $r_2 = 3$
- ในการเตรียมโคพอลิเมอร์ โดยใช้ปริมาณเป็นโมลของ มอนอเมอร์ A และ B เท่า ๆ กัน
 - ชนิดของโครงสร้างโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จากมอนอเมอร์ดังกล่าวถ้า r_1 และ r_2 เป็น 5 และ 0.2 ตามลำดับ
 - จงแสดงให้เห็นว่าสัดส่วนขององค์ประกอบของมอนอเมอร์ B บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้เริ่มต้นมีค่าเป็น 16.7% โดยจำนวนโมล
- ในปฏิกิริยาการเตรียมโคพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ A และ B ในถังปฏิกิริยา โดยให้ค่า อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ (f) ในถังปฏิกิริยาเป็น $[A]=3[B]$ และ ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบมอนอเมอร์บนโซ่โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีค่าเท่ากัน ($F_1 = F_2$) และ เกิด จุด Azeotrope ที่ค่า $[B] = 3[A]$ จงแสดงให้เห็นว่า ค่าของ r_1 และ r_2 มีค่าเท่ากับ 0.08 และ 0.69 ตามลำดับ
- สำหรับการเตรียมโคพอลิเมอร์ ที่เริ่มจากมอนอเมอร์ที่มีค่า r_1 และ r_2 เป็น 0.4 และ 0.6 ตามลำดับ
 - เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1 และ ค่า f_1 และ แสดงจุด Azeotropic Composition (f_{av}) ว่ามีค่าเท่ากับ 0.4
 - เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ และ ค่า %Conversion โดยเริ่มที่ค่า f_{10} เป็น 0.5 บนเส้นกราฟแสดงค่า Composition Drift เมื่อค่า F_1 เข้าใกล้ 1.0
- เขียนกราฟระหว่าง F_1 และ f_1 สำหรับการเตรียมโคพอลิเมอร์ ที่ค่า $r_1=r_2 > 1$
 - แสดงให้เห็นว่าค่า f_{av} มีค่าเท่ากับ 0.5
 - เขียนกราฟระหว่าง F_1 กับค่า %Conversion โดยเริ่มจาก $f_1=0.6$ และแสดงให้เห็นว่าค่าของ F_1 จะคงที่ เมื่อ $f_1 = 0.5$

6. จงอธิบายว่าทำไมในการเตรียม Di-block Copolymer ระหว่าง Styrene และ Methyl Methacrylate(MMA) นั้น จะควรเติม MMA ลงใน “Living Styrene” แทนที่จะเติม Styrene ลงใน “Living PMMA” (Hint: Stability of Carbanions)
7. จากตารางที่ 5-1 แสดงค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์ต่าง ๆ ที่เกิดปฏิกิริยาการเตรียม Copolymer โดยใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้น

- (1) จงคำนวณหาค่าองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้ ณ จุดที่มี %Conversion ต่าง ๆ สำหรับการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง Styrene กับ (a) Butadiene, (b) MMA, (c) Methyl acrylate, (d) Acrylonitrile และ (e) Maleic anhydride.
- (2) คำนวณองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่ใช้ เพื่อที่จะได้โคพอลิเมอร์ ที่มีองค์ประกอบของ Styrene เป็น 50% (สำหรับกรณีที่เป็น Azeotropic Copolymerisation ให้คำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบ ณ จุด Azeotrop ด้วย)

8. จากค่าคู่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Styrene และ Acrylonitrile(AN) ในตารางข้างล่าง ที่จะใช้เตรียม Styrene-Acrylonitrile Copolymer โดยใช้ อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มปฏิกิริยา ในการวิเคราะห์หาค่า % Nitrogen(by Weight) ของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ที่ %Conversion ต่าง ๆ ได้ตัวเลขดังปรากฏในตาราง

[Styrene] ₀ (mol/lit)	3.45	2.60	2.10	1.55
[AN] ₀ (mol/lit)	1.55	2.40	2.90	3.45
% N in Copolymer	5.69	7.12	7.77	8.45

- (1) จากข้อมูลข้างต้นจงพล็อตกราฟเพื่อหาค่า r_1 และ r_2 ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัว และ เปรียบเทียบค่าที่หาได้ กับ ค่าที่บันทึกไว้ในตารางที่ 5-1.
- (2) ทำไมเราจึงต้องคำนวณหาค่า Reactivity Ratio ที่ค่า %Conversion ต่าง ๆ

9. พิจารณาข้อมูลการเตรียมโคพอลิเมอร์ ของ Methyl Acrylate(MA) และ Vinyl Chloride ได้ข้อมูลดังตาราง

% mole of MA in Reactor	% mole of MA in Copolymer
7.5	44.1
15.4	69.9
23.7	75.3
32.6	82.8
42.1	86.4
52.1	90.0
74.4	96.8
86.7	98.3

- (1) จงคำนวณหาค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัวดังกล่าว
- (2) ถ้าเราเริ่มต้นด้วย 50:50 % โดยจำนวนโมล ของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัว และใช้ค่า Reactivity Ratio จากหนังสืออ้างอิง เป็น 9.0 และ 0.083 ตามลำดับ จงคำนวณ และ พล็อตกราฟคู่ความสัมพันธ์ต่อไปนี้
- (a) ค่า f_1 และ %Conversion
- (b) ค่า F_1 และ %Conversion

10. จากค่า Q และ e ที่กำหนดไว้ในตารางที่ 5-2 จงคำนวณหาค่า Reactivity Ratio ของมอนอเมอร์แต่ละตัว และ เปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้ กับ ค่าในตารางที่ 5-1 พร้อมทั้งอธิบายถึงความแตกต่างที่อาจเกิดขึ้น จากตัวเลขที่หาได้ทั้ง 2 กรณี

11. จงพล็อตกราฟระหว่าง F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับค่า %Conversion ในถังปฏิกรณ์แบบ Batch Reactor ของ
- (a) Butadiene และ Styrene ที่ 60°C เมื่อ $r_1=1.39$ และ $r_2=0.78$
- (b) Vinyl acetate และ Styrene ที่ 60°C เมื่อ $r_1=0.01$ และ $r_2=55$
- (c) Maleic anhydride และ Isopropenyl acetate ที่ 60°C เมื่อ $r_1=0.002$ และ $r_2=0.032$

กำหนดให้ค่า $f_{10} = 0.70$

12. จากข้อ 11 ถ้าเราต้องการจะผลิตโคพอลิเมอร์ที่มีค่า อัตราส่วนองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ โดยที่ $F_1 = \langle F_1 \rangle = 0.5$ ในถังปฏิกรณ์ที่เป็นแบบ Semibatch Reactor มอนอเมอร์ชนิดไหนใน (a), (b) และ (c) ที่ต้องมีการเติมเพิ่มลงไป ในถังปฏิกรณ์ตลอดเวลา
13. พิจารณาระบบการเตรียมโคพอลิเมอร์ที่มีค่า $r_1 = r_2 = 0.5$ จงเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับ ค่า %Conversion ในถังปฏิกรณ์แบบ Batch Reactor สำหรับกรณีที่ f_{10} มีค่าเป็น 0.25, 0.5 และ 0.75 ตามลำดับ
14. บริษัทแห่งหนึ่งต้องการผลิตโคพอลิเมอร์ เพื่อใช้ในการผลิตขวดบรรจุเครื่องดื่มประเภทแอลกอฮอล์ โดยจะใช้ Styrene (M_2) เนื่องจากราคาถูก และ Acrylonitrile (AN, M_1) เนื่องจากคุณสมบัติป้องกันการแพร่ผ่านของก๊าซ (Gas Barrier) CO_2 และ O_2 ได้ดี เป็นมอนอเมอร์หลัก บริษัทต้องการผลิตโคพอลิเมอร์ ที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบเป็น 75% (by wt.) ของ AN และ 25% ของ Styrene โดยถ้าคิดเป็นอัตราส่วนโดยจำนวนโมลจะได้เป็น 86% ต่อ 14% เนื่องจาก Copolymer ที่มีองค์ประกอบมากกว่านี้ จะทำให้ขบวนการขึ้นรูปยากมากขึ้น แต่ถ้า % ของ AN น้อยกว่านี้ จะทำให้คุณสมบัติการป้องกันแพร่ผ่านของก๊าซลดลง สำหรับคู่มอนอเมอร์ดังกล่าวค่า $r_1 = 0.040$ และ $r_2 = 0.40$ และ บริษัทมีแผนที่จะใช้ถังปฏิกรณ์แบบ Semibatch ในขบวนการผลิต สำหรับโคพอลิเมอร์ที่จะผลิตขึ้น จะมีปริมาณรวมทั้งหมดของมอนอเมอร์บนโซโคพอลิเมอร์เป็น 100 โมล และ เกิดปฏิกริยาอย่างสมบูรณ์ (Complete Conversion) จงตอบคำถามต่อไปนี้
- (1) มอนอเมอร์ตัวไหนที่ต้องเติม เพิ่ม ลงไป ในระหว่างการเกิดปฏิกริยา
 - (2) จำนวนโมลของมอนอเมอร์ใน (1) ที่ต้องเติมเพิ่มลงไป ในระหว่างการเตรียมโคพอลิเมอร์
 - (3) คำนวณค่า อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่เติมลงไป ในถังปฏิกริยา (f_{10})
 - (4) อธิบายว่าทำไมโคพอลิเมอร์ชนิดนี้ ถึงเตรียมได้ยากมาก
 - (5) ถ้าสมมุติว่าบริษัททำการผสม 86 โมลของ AN และ 14 โมลของ Styrene ลงในถังปฏิกริยา แล้ว ก็ให้ปฏิกริยาเกิดจนสมบูรณ์ ให้เขียนกราฟของ F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับ %Conversion และ อธิบายว่าทำไมการเตรียมโคพอลิเมอร์ ด้วยวิธีดังกล่าวจึงไม่สามารถใช้เตรียมได้

15. โคพอลิเมอร์ที่ผลิตในเชิงพาณิชย์ของ Styrene และ Acrylonitrile หรือ ที่เรียกว่า SAN นั้น จะมีสัดส่วนองค์ประกอบประกอบด้วย 75% Styrene และ 25% AN โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นสัดส่วนองค์ประกอบที่มีค่าตรงกันข้ามกับโคพอลิเมอร์ในข้อที่ 14 จงอธิบายว่าทำไม SAN ที่มีองค์ประกอบที่ตรงกันดังกล่าวจึงง่ายแก่การผลิต
16. จากข้อที่ 14 ถ้าเราต้องการผลิต Acrylonitrile-Styrene Copolymer โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบ Tubular Reactor โดยที่ให้ค่า $\langle F_1 \rangle$ จำกัดอยู่ในช่วง 0.40 ถึง 0.60 เท่านั้น
- (1) จงหาค่า r_1
 - (2) ค่า %Conversion สูงสุดที่จะเป็นไปได้ในถังปฏิกรณ์
 - (3) ค่าของ $\langle F_1 \rangle$
17. บริษัทแห่งหนึ่งต้องการจะสร้างโรงงานที่ผลิต Block Copolymer ที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์เป็น $[M_2]_{500} - [M_1]_{500}$ โดยใช้กระบวนการแบบ Anionic Polymerisation ถ้าเขาเริ่มต้นด้วยการเติม 5.0 โมลของ M_2 กับ $n\text{-BuLi}$ ในปริมาณที่พอดีลงในถังปฏิกรณ์ พยายามให้ M_2 เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ แล้วจึงเติม M_1 ลงไปอีก 5.0 โมล แต่โชคไม่ดีเนื่องจากวิศวกรขาดความรอบคอบ จึงมีการเติม M_1 ลงไปหลังจากที่ M_2 เกิดปฏิกิริยาไปเพียง 2.50 โมล ถ้าในระบบดังกล่าวมีค่า $r_1 = 2.00$ และ $r_2 = 0.50$
- (1) จงพล็อตกราฟระหว่างค่า F_1 และ ค่า $\langle F_1 \rangle$ กับ จำนวนโมลทั้งหมดของมอนอเมอร์ที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยา จาก 0 ถึง 10 โมล
 - (2) อธิบายลักษณะของโครงสร้างทางโมเลกุลของโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้(โดยที่ลักษณะของปฏิกิริยายังคงรักษาคุณสมบัติของ "Living System" ไว้อย่างสมบูรณ์)
18. ในการผลิตโคพอลิเมอร์ของบริษัทแห่งหนึ่ง เพื่อให้ได้อัตราส่วนองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ โดยใช้ถังปฏิกรณ์แบบ Semibatch Reactor สำหรับระบบที่มีค่า $r_1 = 2.0$ และ $r_2 = 0.5$ และ ค่า $f_1 = 0.5$ เขาได้ทำการปรับอัตราการเติมเพิ่มมอนอเมอร์ตัวที่มีความว่องไวของปฏิกิริยามากกว่า ไว้อย่างดี โดยปกติแล้วระบบที่จัดตั้งไว้ สามารถเตรียมโคพอลิเมอร์ได้ตามที่ต้องการ วันหนึ่งเกิดการขัดข้องของวาล์วปิด/เปิด เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ที่ 50% Conversion ทำให้มีการเติมมอนอเมอร์ที่เหลือทั้งหมดลงไปจนถึงปฏิกิริยาทันที แล้วจึงปล่อยให้ปฏิกิริยาเกิดต่อไปจนสิ้นสุด
- (1) จงพล็อตกราฟระหว่างค่าของ F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับ ค่า %Conversion ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น(อันเนื่องมาจากวาล์วขัดข้อง)

19. พิจารณาการใช้ถังปฏิกริยาแบบ CSTR ในการผลิตโคพอลิเมอร์ เพื่อให้ได้อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่สม่ำเสมอ ถ้าให้ค่า f_{10} เป็นอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์เริ่มต้นที่เติมลงไปในถังปฏิกริยา (Fresh Monomer + Recycled Monomer) และ ค่า F_1 และ f_1 เป็นค่าอัตราส่วนองค์ประกอบที่คงที่ของถังปฏิกริยาดังกล่าว

- (1) จงหาความสัมพันธ์ระหว่างค่า f_{10} และ ค่า Conversion (X) ของถังปฏิกริยาดังกล่าว
- (2) ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของมอนอเมอร์ที่นำกลับไปใช้ใหม่ กับ มอนอเมอร์ใหม่ที่เติมเพิ่มลงไป กับค่า Conversion (X) มีความสัมพันธ์กันอย่างไร ถ้าสมมุติว่ากระบวนการแยก และ ขบวนการนำกลับมาใช้ใหม่เกิดสมบูรณ์
- (3) คำนวณหาอัตราส่วนโดยจำนวนโมลของ M_1 ในมอนอเมอร์ใหม่ที่เติมเพิ่มลงไป (Fresh Feed)
- (4) จากข้อที่ 14 จงคำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบรวมของมอนอเมอร์ที่ต้องเติมลงไปในระบบ และ อัตราส่วนการนำมอนอเมอร์กลับไปใช้ใหม่ (Recycle Ratio) ถ้าต้องการผลิตโคพอลิเมอร์ ในถังปฏิกริยาแบบ CSTR ที่ทำการเตรียมที่ 50 % Conversion

20. บริษัทแห่งหนึ่งต้องการผลิตโคพอลิเมอร์ที่มีค่า $F_1=0.5$ ในถังปฏิกริยาแบบ CSTR สำหรับระบบที่มีค่า $r_1=2.0$ และ $r_2=0.5$ ระหว่างที่เตรียมโคพอลิเมอร์ดังกล่าวอยู่ ปฏิกริยาดำเนินไปอย่างดี จนกระทั่งปั๊มสำหรับเติมมอนอเมอร์ 1 เกิดเสียหายทำงาน จึงต้องเรียกช่างเทคนิคมาซ่อม ซึ่งใช้เวลากว่า 2 ชั่วโมงจึงสามารถกลับใช้งานได้อีกครั้ง ให้เขียนกราฟระหว่าง F_1 และ $\langle F_1 \rangle$ กับ เวลาที่เกิดปฏิกริยา ตั้งแต่เริ่มต้นเกิดปฏิกริยา จนถึงหลังจากที่ปั๊มของมอนอเมอร์ 1 เกิดเสีย

21. ในการเตรียม Saran Copolymer ซึ่งมี Vinyl Chloride (M_1) และ Vinylidene Chloride (M_2) เป็นมอนอเมอร์องค์ประกอบ ถ้าบริษัทผู้ผลิต ต้องการเตรียมโคพอลิเมอร์ในถังปฏิกริยาแบบถังเดี่ยว (Batch Reactor) โดยมีเงื่อนไขว่า (1) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ต้องมีค่า $\langle F_1 \rangle$ ไม่เกิน 5% และ (2) โคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ต้องมีค่า F_1 ไม่เกิน 12% ตามลำดับ

- (1) จงคำนวณหาค่า r_1 และ r_2 จาก $Q-e$ Scheme เปรียบเทียบกับค่าที่แสดงไว้ในตารางที่ 5-1
- (2) จากสมการ 5.11 สร้างตารางความสัมพันธ์ระหว่างค่า F_1 และ f_1

(3) จากตารางข้อ (2) ให้คำนวณหาค่า อัตราส่วนโดยจำนวนโมลของมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัว,

$$\left(\frac{m_{10}}{m_{10} + m_{20}} \right), \text{ ที่จะต้องเติมลงไปจนถึงปฏิกิริยา ณ เวลา } t = 0 \text{ เพื่อให้ได้โคพอลิเมอร์ตามที่}$$

กำหนด(โดยใช้สมการที่ 5.17)

(4) จาก (3) ถ้าเริ่มต้นปฏิกิริยาด้วย 1 โมลของ Vinyl Chloride และ 9 โมล ของ Vinylidene Chloride ในการเตรียมโคพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบ ตามที่กำหนด เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด จะเหลือมอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัว อย่างละเท่าไร

(Hint: ในการพิจารณาว่าการเตรียมโคพอลิเมอร์ ให้ได้อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ที่กำหนด ปฏิกิริยาอาจจะดำเนินไปไม่ถึง 100% Conversion จะดูว่ามากที่สุดมีค่าเป็นเท่าไร ต้องดูจากตารางระหว่างค่า F_1 และ f_1 ในข้อ (2) ประกอบ)

22. จากข้อมูลในตารางจงคำนวณหาค่า อัตราส่วนองค์ประกอบของ Acrylonitrile(F) บน Nitrile Rubber

(Butadiene-Acrylonitrile Copolymer) ที่เตรียมได้ ถ้าเริ่มต้นด้วย อัตราส่วนจำนวนโมล(Mole Fraction) ของ Acrylonitrile เป็น 0.6

Monomer	e	Q
Butadiene	-1.05	2.39
Acrylonitrile	1.20	0.60

23. ในการเตรียมโคพอลิเมอร์จาก Vinyl Acetate(M_1) และ Vinyl Chloride(M_2) โดยที่โคพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้ ต้องมีอัตราส่วนองค์ประกอบโดยจำนวนโมลของ Vinyl Acetate น้อยกว่า 0.3 ถ้าเริ่มต้นเติมมอนอเมอร์ลงในถังปฏิกิริยา ให้มีค่าอัตราส่วนองค์ประกอบโดยจำนวนโมลของ Vinyl Acetate เริ่มต้นเป็น 0.2 จงคำนวณว่า ณ ปฏิกิริยาดำเนิน(%Conversion) เท่าไร ถึงจะหยุดปฏิกิริยา เพื่อให้ได้โคพอลิเมอร์ที่มีอัตราส่วนองค์ประกอบ ตามที่กำหนด

กำหนดให้ อุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 60°C ค่า $r_1 = 0.23$ และ $r_2 = 1.68$ ตามลำดับ

24. Saran Copolymer ที่ผลิตขึ้นมาในเชิงพาณิชย์ จะมีสัดส่วนองค์ประกอบของ Vinylidene Chloride 95% โดยน้ำหนัก และ Vinyl Chloride 5% โดยน้ำหนัก ถ้าโคพอลิเมอร์ดังกล่าว เตรียมในถังปฏิกิริยาแบบถังเดี่ยว (Batch Reactor) โดยขบวนการ Suspension จงคำนวณหาค่า %Conversion สูงสุดที่ปฏิกิริยาต้องดำเนินไป ถ้า

(1) ต้องการโคพอลิเมอร์ที่ไม่มีโซ่ไคเลอที่เพิ่มขึ้น แม้แต่โซ่เดียว ที่มีค่าอัตราส่วนองค์ประกอบของ (F)

Vinyl Chloride มากกว่า 12% โดยน้ำหนัก

(2) ต้องการโซ่โคพอลิเมอร์ ที่มีค่า $\langle F \rangle$ ของ Vinyl Chloride น้อยกว่า 5% โดยน้ำหนัก

25. จงคำนวณหาค่า F_1 ของโคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ณ เวลาช่วงเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา (Low Conversion) ถ้าในถังปฏิกิริยามีปริมาณเป็นโมลเริ่มต้น ของ Styrene และ Methy Methacrylate เท่ากัน โดย ในขั้นตอนเริ่มปฏิกิริยาเกิดจาก หมู่อนุมูลอิสระ

26. ถ้าเริ่มต้นด้วย 9 โมล ของ Isobutylene (M_1) และ 1 โมล ของ Isoprene (M_2) จงคำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์บนโคพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้ ณ เวลา ตอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา

27. ถ้าเริ่มต้นด้วยจำนวนโมลที่เท่ากันของ Vinyl Chloride (M_1) และ Vinyl Acetate (M_2) จงคำนวณหาอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเพียง 1% เท่านั้น

28. จากตารางข้างล่างนี้ เป็น ค่าอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ เมื่อใช้อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์ ในถังปฏิกิริยาต่างๆ กัน ของการเตรียมโคพอลิเมอร์จาก Methyl Acrylate (MA) (M_1) และ Vinyl Chloride (VCM) (M_2)

$f_1 \times 100$	$F_1 \times 100$
7.5	44.1
15.4	69.9
23.7	75.3
32.6	82.8
42.1	86.4
52.1	90.0
74.4	96.8
86.7	98.8

จากข้อมูลดังกล่าวจงคำนวณหาค่า Reactivity Ratio ของ มอนอเมอร์ทั้ง 2 ตัว

29. จากข้อมูลในข้อ 28 ถ้าเริ่มต้นด้วย อัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์เริ่มต้นเป็น 50:50 โดยจำนวนโมล และ ใช้ค่า r_1 และ r_2 เป็น 9.0 และ 0.083 ตามลำดับ จงพล็อตกราฟระหว่าง (ใช้แกนของกราฟร่วมกันทั้ง 3 ค่า)

- (1) ค่า f_1 และ ค่า %Conversion
- (2) ค่า F_1 และ ค่า %Conversion
- (3) ค่า $\langle F_1 \rangle$ และ ค่า %Conversion

30. จากตาราง ค่า Q และ e ข้างล่างนี้ จงคำนวณค่า Reactivity Ratio ของคู่มอนอเมอร์ แต่ละคู่ที่สามารถเตรียมเป็น โคพอลิเมอร์ได้ และ เปรียบเทียบค่า Reactivity Ratio ที่คำนวณได้ กับ ค่าที่สรุปไว้ในตารางที่ 5-1

Monomer	Q	e
1,3-Butadiene	2.39	-1.05
Methyl Methacrylate	0.74	0.40
Styrene	1.00	-0.80
Vinyl Chloride	0.044	0.20

31. จงคำนวณ ค่า อัตราส่วนองค์ประกอบโดย “น้ำหนัก(g)” ของ Styrene บนโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ณ เวลาเริ่มต้นของปฏิกิริยา (~3% Conversion) ถ้าในตั้งปฏิกิริยา มีอัตราส่วนองค์ประกอบของมอนอเมอร์โดยจำนวนโมลเริ่มต้นของ Styrene และ Butadiene ที่เท่ากัน

บทที่ 6

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มโดยใช้ สารประกอบเชิงซ้อนโลหะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (METAL CATALYSTS CHAIN POLYMERISATION)

6.1 บทนำเบื้องต้น (Introduction)

จากบทที่ 4 ที่ผ่านมามาเราได้ทราบถึงกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม (Addition Polymerisation) โดยมีหมู่ที่มีประจุทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Ionic Initiators) พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว จะมีลักษณะเฉพาะตัวคือ มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่แคบ (Narrow Molecular Weight Distribution) และในบางระบบ ก็จะเป็นระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ ถ้าเราเติมมอนอเมอร์เพิ่มเติมลงไปจนถึงปฏิกิริยาอีก ซึ่งเราเรียกว่า “Living System” จากปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นว่า เราสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ โดยที่ในการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว (Condensation) จะทำการปรับ อัตราส่วน โดยจำนวนโมล (Stoichiometry Ratio) การเติมสารควบคุมความยาวโซ่ (Chain Regulator) และ สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์โดยผ่านปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ควบคุมน้ำหนักโมเลกุล กระทำโดยการปรับค่าทางจลศาสตร์ (Kinetic Parameter) การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา หรือ การกำหนดอัตราส่วนโดยปริมาณระหว่าง มอนอเมอร์ กับ ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา แต่สิ่งหนึ่งที่ยังไม่ได้กล่าวถึง คือการควบคุมลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่จะเตรียมได้ เช่น ลักษณะการจัดโครงสร้าง (Configuration) ของพอลิเมอร์ ตัวอย่างเช่น การเตรียม *trans*-1,4-Polyisoprene ให้มีโครงสร้างที่ใกล้เคียงกับ โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ (Natural Rubber) จาก Isoprene มอนอเมอร์ เราจะต้องทำอย่างไร หรือ การเตรียม PP ให้มีค่าร้อยละของโครงสร้าง (% Tacticity) ที่เป็นแบบ Isotactic PP ซึ่งเป็นโครงสร้างที่ยอมรับในการใช้งานในอุตสาหกรรมปัจจุบัน ได้อย่างไร หรือ แม้แต่คำถามง่าย ๆ แต่อาจจะตอบอย่างชัดเจนได้ไม่มากนัก ก็คือ เราจะเตรียม HDPE, LDPE, LLDPE หรือ UHMWPE ได้อย่างไร คำถามเหล่านี้ยังไม่สามารถหาคำตอบได้ในเนื้อหาบทที่ผ่านมานี้ ในบทนี้เราจะทำความเข้าใจถึง กระบวนการควบคุมโครงสร้างโซ่ (Stereoregulation) ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาพวกสารประกอบโลหะเชิงซ้อน (Transition

Metal) หรือ ในบางครั้งเราอาจจะเรียกว่า "Coordination Metal" โดยจะเน้นไปที่ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาของ "Ziegler-Natta Catalyst" เป็นหลัก

ในปี ค.ศ. 1950 Ziegler ได้ค้นพบวิธีการเตรียมพอลิเมอร์แบบใหม่เกิดขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสารประกอบ Aluminium Alkyl กับ สารประกอบของโลหะทรานซิชันของเฮไลด์ (Transition Metal Halide) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สามารถทำให้ก๊าซเอทิลีน เกิดเป็นพอลิเอทิลีน (PE) ที่อุณหภูมิห้อง และ ความดันบรรยากาศปกติ โดย PE ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นโซ่ตรง และ มีค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกสูง ทำให้มีความหนาแน่นสูงตามไปด้วย (HDPE) ซึ่งต่างจากการเตรียม PE โดยใช้หมู่อินทรีย์อิสระเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ และ ความดันสูง จะได้ PE ที่มีโซ่กิ่งมาก ค่าเปอร์เซ็นต์ความเป็นผลึกต่ำ ทำให้ความหนาแน่นของ PE ที่เตรียมได้ต่ำ (LDPE) ด้วย ต่อมา Natta ได้พัฒนาระบบตัวเร่งดังกล่าวสำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ในกลุ่ม โอลิฟิน (Olefins Monomer) เช่น โพรพิลีน (Propylene) หรือ 1-Butene เป็นต้น โดยในปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (Initiator) ดังกล่าว สามารถควบคุมลักษณะโครงสร้างของพอลิเมอร์ได้ (Stereoregular Structure) ต่อไปนี้เราจะเรียกระบบตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวว่า "Ziegler-Natta Catalyst" ในการค้นพบอันยิ่งใหญ่นี้ ทั้ง Ziegler และ Natta ได้รับรางวัล Noble Prize สาขาเคมี ร่วมกันในปี ค.ศ. 1963

6.2 ระบบตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta (Ziegler-Natta Catalyst Systems)

องค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta นั้น จะเป็นสารละลายผสม ที่เตรียมได้จากสารหลัก 2 ชนิด มาผสมกันคือ

(1) สารตัวเร่ง (Catalysts):

ซึ่งเป็นสารประกอบเฮไลด์ของโลหะทรานซิชัน (Compound of Transition Metal Halide) ของโลหะในหมู่ 4 ถึง หมู่ 8 ตามตารางธาตุ เช่น $TiCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_2$, $Ti(OR)_4$, TiI_4 , $(C_2H_5)_2TiCl_2$, VCl_4 , $VOCl_3$, VCl_3 , $Vacetyl-acetonate$, $ZrCl_4$, $Zr-tetrabenzyl$ และ $(C_2H_5)_2ZrCl_2$

(2) สารตัวเร่งร่วม (Co-catalysts):

เป็นสารประกอบไฮไดรด์ (Hydrides) อัลคิล (Alkyls) หรือ อัลริล (Alryls) ของธาตุโลหะหมู่ 1 ถึง หมู่ 4 เช่น $Al(C_2H_5)_3$, $Al(i-C_4H_9)_3$, $Al(n-C_6H_{13})_3$, $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(i-C_4H_9)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$ และ $Al_2(C_2H_5)_3Cl$ เป็นต้น

โดยทั่วไปเราสามารถเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta จากการผสมระหว่างคู่ของ “สารเร่ง” และ “สารเร่งร่วม” ได้ทุกคู่ แต่ไม่ใช่ว่าทุกคู่ของสารผสม จะทำหน้าที่ควบคุมลักษณะโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ตัวหนึ่ง ๆ ได้เหมือนกันหมด ดังนั้นเราจะต้องทำการทดสอบความสามารถ(Activity) แต่ละคู่ของ สารเร่ง-สารเร่งร่วม เพื่อให้ได้คู่ของ Ziegler-Natta ที่ดี และ เหมาะสมที่สุด เพื่อนำไปใช้ในปฏิกิริยาเตรียมพอลิเมอร์ จากมอนอเมอร์ที่เราสนใจ โดยทั่วไปมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมเป็นพอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะก๊าซ หรือ ของเหลว เป็นส่วนใหญ่ สารเร่งแบบ Ziegler-Natta ที่ใช้ในอุตสาหกรรมจะมีลักษณะเป็นของแข็ง ดังนั้นในระบบการเตรียมพอลิเมอร์ที่ใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta จะเป็นระบบที่เป็น 2 วัฏภาค(Heterogeneous Phase) เป็นส่วนใหญ่ โดยมีตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวแขวนลอย(Dispersed Phase) ในกรณีที่มีมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมมีสถานะเป็นก๊าซ หรือ ตัวทำละลายทำหน้าที่เป็นตัวถ่ายเทความร้อน(ควบคุมอุณหภูมิ) ในกรณีที่มีมอนอเมอร์มีสถานะเป็นของเหลว สารเร่งที่นิยมใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta ได้แก่ $TiCl_4$ ซึ่งทำปฏิกิริยากับ ก๊าซไฮโดรเจน อะลูมิเนียม อิเทนเนียม หรือ $Al(C_2H_5)_3$ และ เมื่อนำไปบดเป็นผงผลึกละเอียด(Fine Crystalline Powder) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของผลึกของสารประกอบของ $TiCl_3$ โดยที่โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาของ $TiCl_3$ จะมีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างผลึกของเกลือแกง(NaCl Salt) ที่มีรูปแบบของโครงสร้างหลัก 4 แบบ คือ อัลฟา(Alpha, α), เบต้า(Beta, β), แกมมา(Gamma, γ) และ เดลต้า(Delta, δ) โดยที่รูปแบบโครงสร้างที่เป็นลักษณะอัลฟา จะเป็นที่รู้จักกันมากที่สุด คุณสมบัติของผงละเอียดของตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่เป็นสารประกอบของ $TiCl_3$ นั้น จะเป็นของแข็งที่มีรูพรุนต่ำ ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ(Specific Surface Area) ต่ำ(10 - 40 m^2/g) อุณหภูมิการหลอมเหลวสูง ที่อุณหภูมิ $450^\circ C$ ตัวเร่งดังกล่าวจะสลายตัวไปอยู่ในรูปของสารประกอบ $TiCl_2$ และ $TiCl_4$ และ จะเกิดการระเหิด(Sublime) ที่อุณหภูมิ $350^\circ C$ ในรูปของไอ $TiCl_4$ ส่วนความสามารถในการละลายนั้น ตัวเร่งที่เป็นสารประกอบของ $TiCl_3$ จะละลายได้ใน แอลกอฮอล์ หรือ THF แต่จะไม่ละลายในสารละลายไฮโดรคาร์บอนทั่วไป ตารางที่ 6.1 แสดงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta ที่มีองค์ประกอบของสารประกอบของ $TiCl_3$ จากสารประกอบ $TiCl_4$

ในการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta นอกจาก สารเร่ง และ สารเร่งร่วม แล้ว ยังต้องอาศัยสารตัวนำพาเฉื่อย(Inert Carriers) กับ สารสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา(Supports) ตัวอย่างของสารสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ $MgCl_2$ และ สารตัวที่ทำหน้าที่เป็นสารตัวนำพาเฉื่อย ได้แก่พวก ซิลิกา(Silica) อะลูมินา(Alumina) และ พอลิเมอร์อีกหลาย ๆ ตัว เป็นต้น สารสนับสนุนจะไม่ได้ทำหน้าที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาโดยตรง แต่จะมีผลในการเพิ่มความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ทำให้โครงสร้างทางกายภาพของพอลิเมอร์ ที่เตรียมได้เปลี่ยนแปลงไปจากที่ไม่ได้ใช้สารสนับสนุนตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทั้ง 2 อย่างพร้อม ๆ กัน เป็นต้น ส่วนตัวนำ

พาเฉื่อยจะไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใด ๆ ทั้งสิ้น แต่สารตัวนำพาจะทำให้การเคลื่อนที่ของสารเร่งที่เป็นของแข็ง เคลื่อนที่ได้ง่าย และมีรูปร่างที่แน่นอน ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (ซึ่งมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา) มีค่าคงที่แน่นอนตลอดปฏิกิริยา ตัวอย่างการเตรียมสารเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta สำหรับปฏิกิริยาการเตรียม PE จาก เอทิลีนมอนอเมอร์ โดยการละลาย $MgCl_2$ และ $TiCl_4$ ในอัตราส่วนโดยจำนวนโมลเป็น 3:1 ในตัวทำละลาย THF จากนั้นจึงนำสารละลายที่เตรียมได้ไปผสมรวมกับผงซิลิกา (Silica) ที่ผ่านการอบแห้ง และมี $Al(C_2H_5)_3$ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวพาเฉื่อย หลังจากทำการระเหยกำจัดเอา THF ออกด้วยความร้อนแล้วจึงนำไปผสมรวมกับสาร $Al(C_2H_5)Cl_2$ และ $Al(C_2H_5)_3$ ที่ละลายอยู่ Hexane เมื่อผสมรวมกันดีแล้ว ก็ทำการกำจัดเอาตัวทำละลายออกอีกครั้ง สุดท้ายเราก็จะได้สารเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta

Ingredients (mole)	Process Description	Approximate Formula
$3TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ or $3Al(C_2H_5)_2Cl$ or $3Al(i-C_4H_9)_3$	On mixing, the reaction completes at $25^\circ C$	$Al_{0.3}TiCl_4$
$TiCl_4 + Al(CH_3)_2Cl$ or $Al(CH_3)_3$	The mixture is distilled. CH_3TiCl_4 is formed, which on thermal decomposition gives the catalyst.	$TiCl_3$
$\beta = Al_{0.3}TiCl_4$	Heat at 120 to $160^\circ C$ for several hours.	$Al_{0.3}TiCl_4$
$TiCl_4 + H_2$	Hydrogenation reaction is carried out at $800^\circ C$	$TiCl_3$
$TiCl_4 + Al, Na, Li$ or Zn	Heat at $200^\circ C$. The metal is incorporated, giving the activity of the catalyst.	$Al_{0.3}TiCl_4$
$\alpha - Al_{0.3}TiCl_4$	Grind in Ball-mill, which is known to increase the activity	
Hexane, $TiCl_4$, $Al(C_2H_5)_3$	Hexane, cocatalyst, and propylene are heated at $65^\circ C$ and then $TiCl_4$ is added.	
$Mg(OC_2H_5)$ and $TiCl_4$	$Mg(OC_2H_5)$ is mixed with benzoyl chloride, chlorobenzene in hexane; $TiCl_4$ is added dropwise. Mixture is heated at $100^\circ C$ for three hours.	$TiCl_4 \cdot MgCl_2 \cdot EB$ (EB= monoester base) This produces Ti, Mg sponge having very high activity.

ตารางที่ 6.1 กระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จากสารเร่ง $TiCl_4$

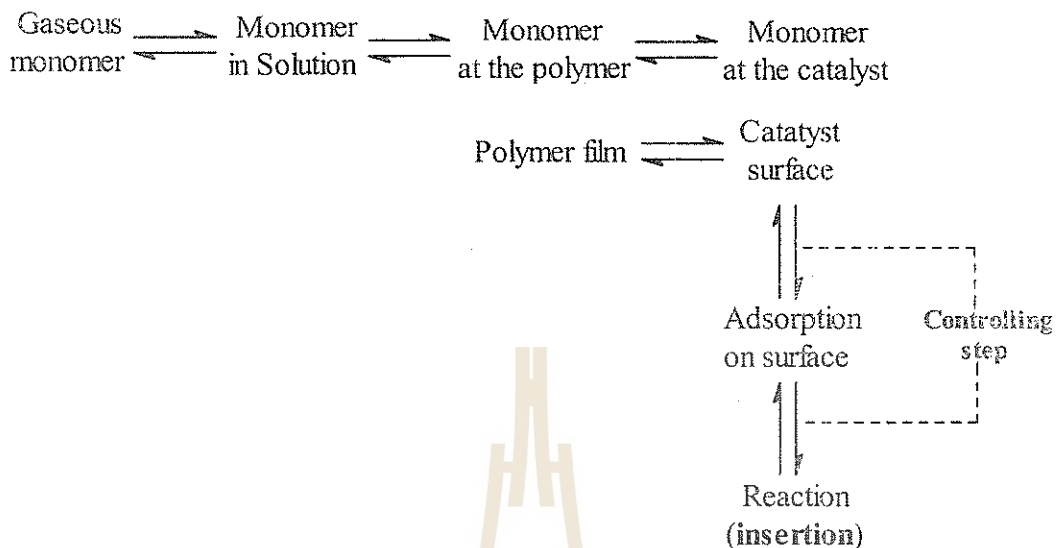
6.3 กลไกจลศาสตร์ปฏิกิริยาในระบบ 2 วัฏภาค

(Kinetic Mechanism in Heterogeneous Stereoregular Polymerisation)

ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่นิยมเตรียมจากปฏิกิริยาที่ใช้สารเร่งเป็นแบบ Ziegler-Natta ได้แก่ PP ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดในถังปฏิกิริยาที่เป็นแก้ว ตัวมอนอเมอร์ จะถูกส่งเข้าสู่ถังปฏิกิริยาในรูปก๊าซ โดยมี Hexane ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย จากการทดลองพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการคน (Stirring Speed) ของเครื่องกวนสารในถังปฏิกิริยา

ดังนั้นในการเริ่มต้นศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นระบบ 2 วัฏภาค เริ่มแรกจะต้องเข้าใจถึงลักษณะทางกายภาพของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องก่อน โดยทั่วไปจุดศูนย์กลางของการเกิดปฏิกิริยา (Polymerisation Centers, PCs) ตอนข้างซับซ้อน โดยที่ปลายโซ่ของพอลิเมอร์ด้านหนึ่งจะติดอยู่กับจุดศูนย์กลางการเกิดปฏิกิริยา (PCs) การเพิ่มความยาวของโซ่จะเกิดเนื่องจากแทรกตัวของมอนอเมอร์ (Insertion) เพิ่มเข้าไป ณ ตำแหน่งระหว่างโซ่ กับ PCs แต่เมื่อความยาวของโซ่ยาวมากขึ้น สายโซ่ก็จะไปพันรอบอนุภาคของตัวเร่ง ทำให้จุด PC ถูกฝังอยู่ในใจกลางของอนุภาคพอลิเมอร์ ทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์หน่วยต่อไป เข้าทำปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ในกรณีที่มอนอเมอร์มีสถานะเป็นก๊าซ พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะละลายในตัวทำละลาย มอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ก็จะค่อย ๆ แพร่กระจายผ่านชั้นบางของโซ่ เข้าไปทำปฏิกิริยากับจุดศูนย์กลางของปฏิกิริยา เราสามารถเขียนแผนภาพแสดงกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ที่มีสถานะเป็นก๊าซ ได้ดังแผนภาพในรูปที่ 6.1

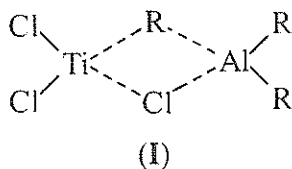
จากแผนภาพในรูปที่ 6.1 ถ้าเราไม่พิจารณาปัจจัยอื่นที่มีต่อ อัตราการแพร่กระจายของมอนอเมอร์ ผ่านแผ่นบางของชั้นพอลิเมอร์แล้ว เราจะสามารถสรุปได้ว่า ขั้นตอนการการดูดซับ (Adsorption) ของมอนอเมอร์บนพื้นผิวของตัวเร่ง เป็นขั้นตอนกำหนดอัตราเร็วของปฏิกิริยา (Rate Determination Step) นั้นหมายความว่า อัตราเร็วของการปั่นกวนสารละลายของมอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยา (ซึ่งส่งผลถึงความสามารถในการดูดซับมอนอเมอร์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา) จะมีผลต่ออัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่แน่นอนของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้น นั้นยังไปเป็นที่ทราบกันอย่างแน่นอน แต่มีกลไกปฏิกิริยาที่เป็นที่ยอมรับกันอย่างแพร่หลายนั้นจะแบ่งออกเป็น 2 กลไกหลัก คือ กลไกแบบ Bimetallic และ Monometallic ดังมีรายละเอียดของกลไกดังต่อไปนี้



รูปที่ 6.1 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาในระบบ 2 ภูมิภาค โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta

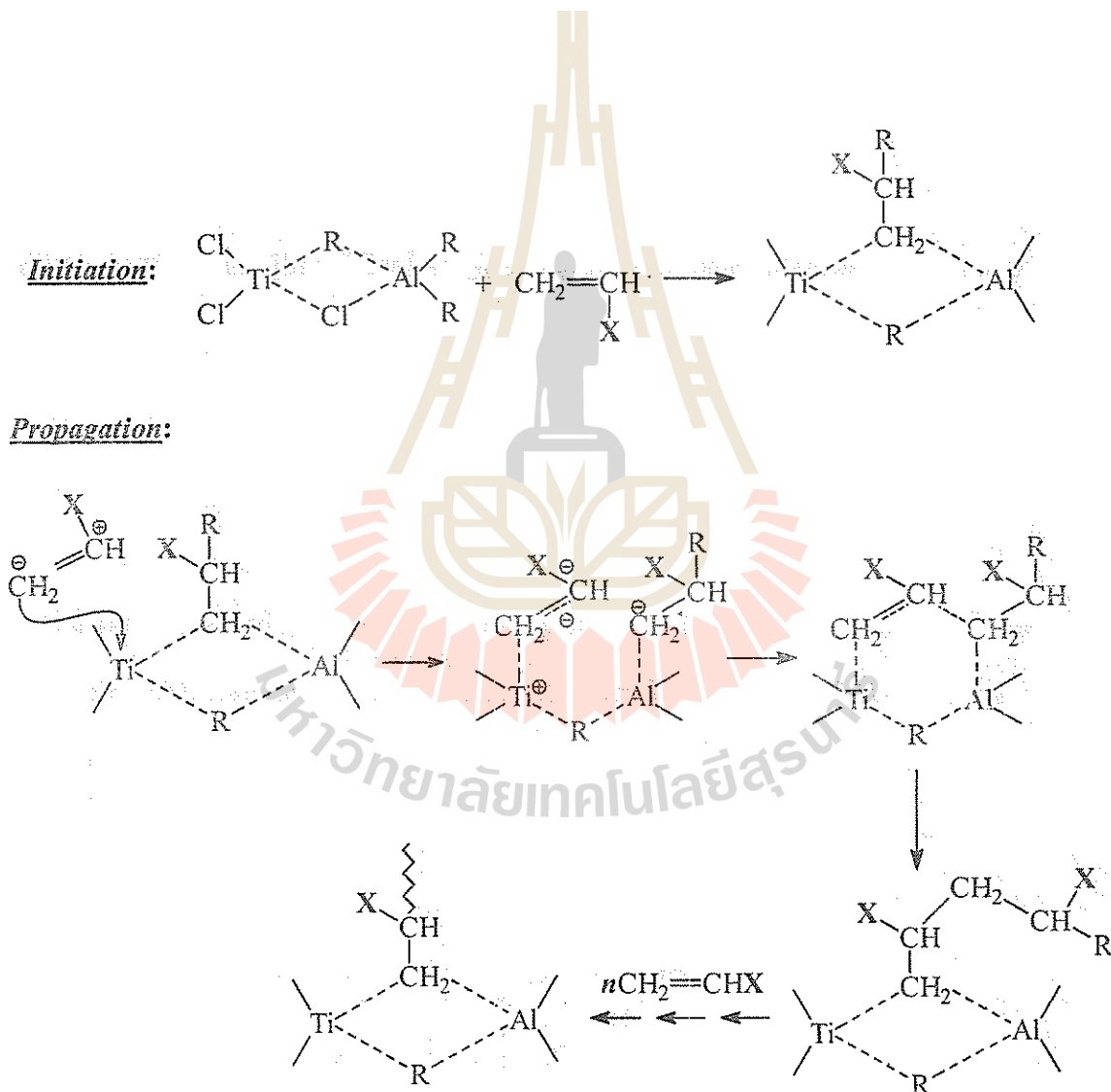
6.3.1 Bimetallic Mechanism

ทีมของ Natta ได้นำเสนอโครงสร้างที่เป็นไปได้ของตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เตรียมจาก $TiCl_4$ กับ AlR_3 ดังแสดงใน (I) และได้เสนอกลไกในการทำให้โซ่พอลิเมอร์ต่อตัวยาวขึ้น (Chain Propagation) จาก PCs ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว โดยผ่านกระบวนการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) บนตัวเร่งร่วม (Co-catalyst) และ เกิดการแทรกตัวของมอนอเมอร์ (Monomer Insertion) ในตำแหน่งพันธะ C-Al



กลไกการเข้าทำปฏิกิริยานั้น มอนอเมอร์จะหันด้านที่เป็นประจุลบ (Nucleophilic Site) ของพันธะคู่ไพร์ (π -Bonding) เข้าหาโลหะเชิงซ้อน (Transition Metal, Ti) จากนั้น ก็จะตามด้วยการแตกตัวพันธะคู่ เกิดเป็นโครงสร้างทรานสิชัน

ของวงแหวน 6 เหลี่ยม (Six-member Ring Transition State) หลังจากนั้น มอนอเมอร์ก็จะเข้าไปเป็นส่วนหนึ่งของโซ่ ทำให้ได้โซ่ที่มีขนาดยาวมากขึ้นอีก 1 หน่วยโซ่ รูปที่ 6.2 แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มความยาวโซ่พอลิเมอร์ โดยมีตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นแบบ Ziegler-Natta แต่เนื่องจากมีข้อมูลการทดลองที่จะสนับสนุนข้อเสนอกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว และ Ziegler ไม่เห็นด้วยกับกลไกปฏิกิริยาดังกล่าว คือ ลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งที่เป็นแบบ สารประกอบเชิงซ้อนไดเมอร์ของโลหะอะลูมิเนียมอัลคิล (Dimeric Aluminium Alkyl) นั้น ไม่น่าจะมีความสามารถ ที่จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง โดยเฉพาะปฏิกิริยาประเภท “Aufbau” Ziegler จึงได้เสนอกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นแบบ Monometallic ซึ่งต่อมาได้เป็นกลไกที่ได้รับการกล่าวอ้างถึงมากกว่ากลไกแบบ Bimetallic



รูปที่ 6.2 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Bimetallic โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta

6.3.2 Monometallic Mechanism

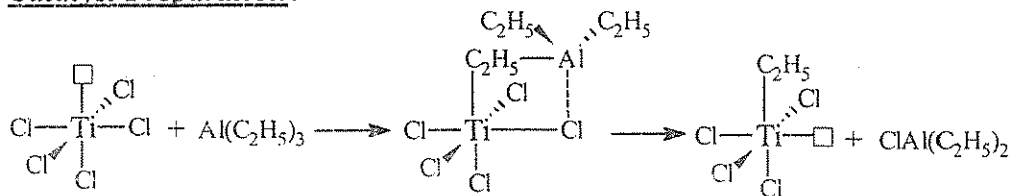
ในปัจจุบันกลไกการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ จากตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่ยอมรับกันค่อนข้างมาก จะเป็นกลไกที่เกี่ยวข้องกับการเข้าทำปฏิกิริยาใน “*d*-Orbital” ของโลหะทรานสิชัน(Ti) ที่มีอิเล็กตรอนที่ว่างอยู่(Free Electron) ซึ่งพร้อมที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ โดยที่เราจะเรียกกลไกปฏิกิริยาดังกล่าวว่าเป็นกลไกแบบ “Monometallic Mechanism” ซึ่งเป็นความคิดที่ได้มาจากปฏิกิริยาการเตรียม Polypropylene(PP) โดยมี Propylene เป็นมอนอเมอร์ แผนภาพขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา แสดงในรูปที่ 6.3

ในขั้นตอนแรกเป็นการเตรียมตัวเร่งให้อยู่ในรูปของผลึก α -TiCl₃ โดยผ่านปฏิกิริยา “Alkylation” กับสารอะลูมิเนียมอัลคิล (Al(C₂H₅)₃) จากนั้นในขั้นตอนการเริ่มต้นปฏิกิริยา มอนอเมอร์ซึ่งเป็นสารไม่มีขั้ว(Nonpolar) แต่สามารถเกิดพันธะไพ ในลักษณะพันธะเชิงซ้อน(π -Complex) กับ โลหะ Ti ณ บริเวณ *d*-Orbital ที่ว่างอยู่ และโมเลกุลของมอนอเมอร์จะแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่างพันธะของ Ti และ C(Ti-C Bond)(ดูขั้นตอน (b)-(d) ในรูปที่ 6.3) หลังจากนั้นโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้นนี้ ก็จะเคลื่อนย้ายกลับไปอยู่ในตำแหน่งเดิมบนตัวเร่ง และ *d*-Orbital ก็พร้อมที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไปอีกได้(Propagation)

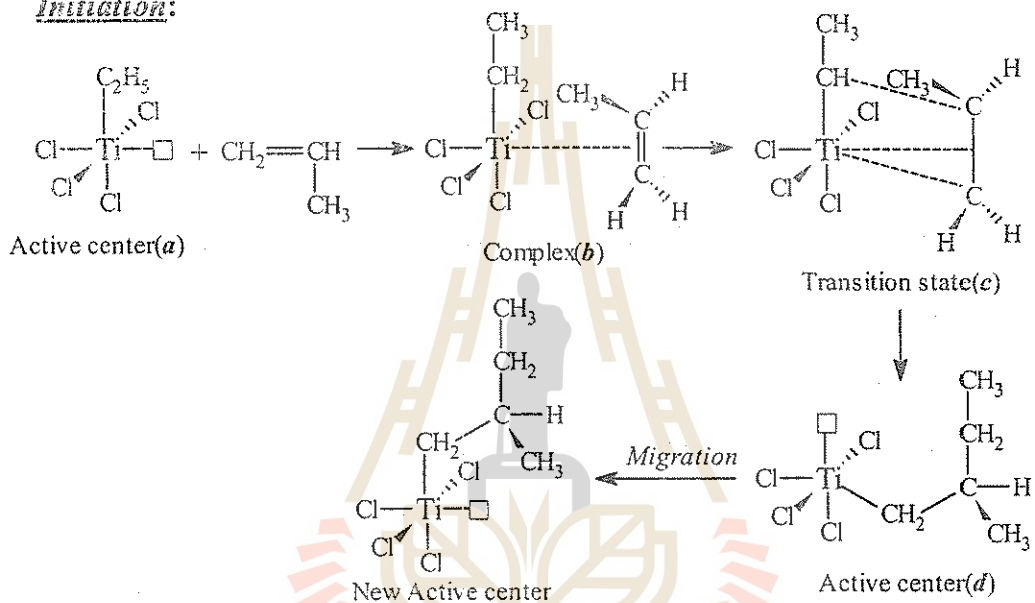
ค่าความว่องไวปฏิกิริยา(Reactivity) ของ PCs จะเป็นผลโดยตรงอันเนื่องมาจาก *d*-Orbital ของโลหะทรานสิชัน โดยสรุปแล้วกลไกปฏิกิริยาแบบ Monometallic จะมีลักษณะสำคัญ 3 ประการ คือ

- (1) มีตำแหน่ง Octahedral ของ *d*-Orbital ของ Ti³⁺ ที่ว่างเพื่อให้โมเลกุลของไวน์ดมอนอเมอร์(Vinyl or Olefin monomer) จะสามารถเข้าทำปฏิกิริยา และ เกิดเป็นสารเชิงซ้อน
- (2) ตำแหน่งการเกิดปฏิกิริยา จะอยู่ที่ตำแหน่งพันธะระหว่างสารประกอบอัลคิล กับ โลหะทรานสิชัน
- และ (3) โซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้น(Growing Chain) จะติดอยู่กับโลหะทรานสิชันเสมอ

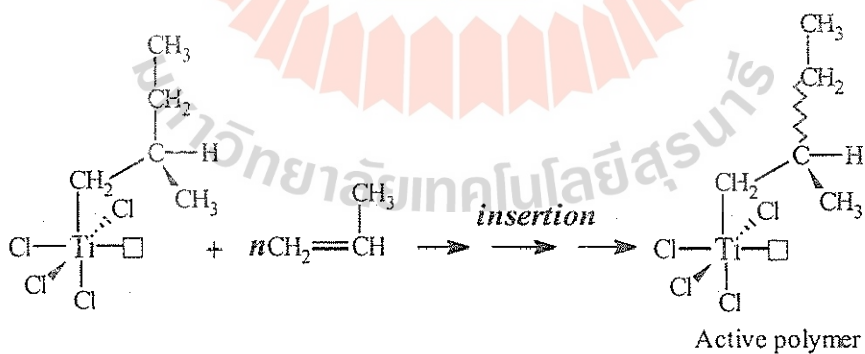
Catalyst Preparation:



Initiation:



Propagation:



หมายเหตุ: □ แทน d-orbital ที่ว่างพร้อมที่จะเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่เข้ามาทำปฏิกิริยา

รูปที่ 6.3 แผนภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาแบบ Monometallic โดยใช้ Ziegler-Natta Catalyst

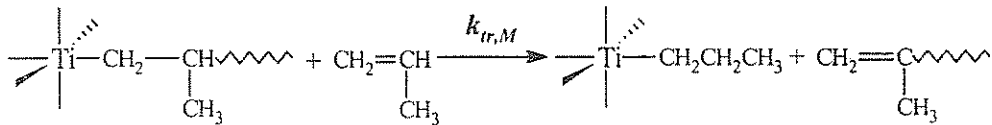
**6.3.3 การหยุดปฏิกิริยา
(Termination)**

โดยทั่วไปเมื่อพิจารณาตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา(PCs) บนตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta แล้วเราถือว่าระบบการเตรียมพอลิเมอร์ดังกล่าวเป็นแบบ “Living System” ซึ่งจะแตกต่างจากระบบที่พบในกรณีที่ใช้ประจุลบเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เพราะในระบบดังกล่าวนี้ ความเสถียรของโซ่ที่กำลังขยายยาว จะเป็นตัวกำหนดถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่อไปได้หรือไม่ ซึ่งระยะเวลาของความเสถียรจะอยู่ในหน่วยวินาที หรือ นาที เท่านั้น แต่ในระบบของตัวเร่ง Ziegler-Natta นั้นอายุความเสถียรของ PCs จะอยู่ในหน่วยของชั่วโมง หรือ วัน ดังนั้นแต่ละจุดของ PCs จะสามารถเตรียมโซ่พอลิเมอร์ได้หลาย ๆ โซ่ ฉะนั้นการหยุดปฏิกิริยา(Termination Reaction) สามารถเกิดผ่านกลไกปฏิกิริยาได้หลายวิธีการ เช่น

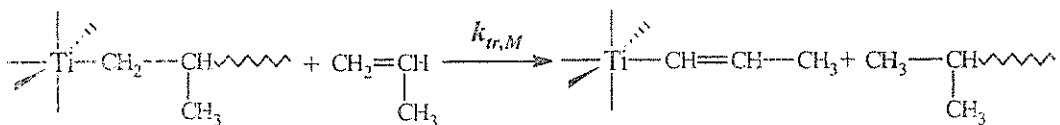
- (1) หยุดโดยกระบวนการ *Spontaneous Intramolecular β -Hydride Transfer* โดยมีกลไกการหยุดปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพต่อไปนี้



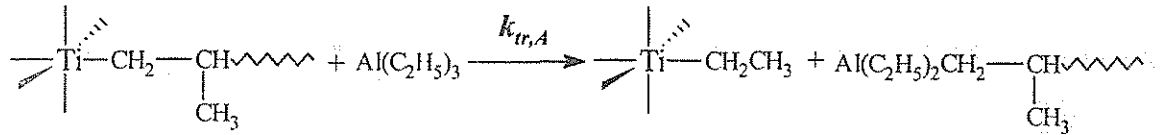
- (2) หยุดปฏิกิริยาโดยกลไกการถ่ายโอน กับ มอนอเมอร์ “*Chain Transfer to Monomer*” มีกลไกปฏิกิริยาดังแสดง



and

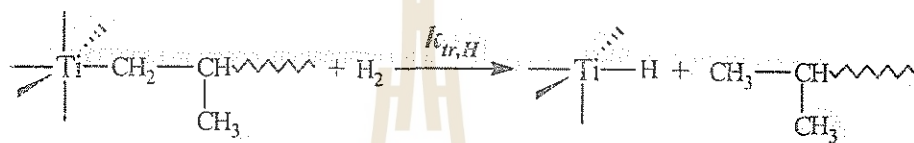


(3) หยุดโดยผ่านกลไก *Chain Transfer to the Group I - III* ของโลหะอัลคิล ดังมีกลไกดังแสดง



(4) หยุดปฏิกิริยาโดยผ่านกลไก *Chain Transfer to an Active Hydrogen Compound* ตัวอย่างเช่น

โมเลกุลของก๊าซไฮโดรเจน เป็นต้น โดยมีกลไกดังแสดงต่อไปนี้



โดยทั่วไปจะเห็นว่ากลไกการหยุดปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาการถ่ายโอนของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตัวเร่งที่ได้จากปฏิกิริยาดังกล่าว สามารถเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นใหม่ได้อีกครั้ง (Reinitiation) ในปฏิกิริยาการเตรียม PP ในอุตสาหกรรมจะใช้ ก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารหยุดปฏิกิริยา โดยความเป็นจริงแล้วกลไกการหยุดปฏิกิริยาจะมีความยุ่งยากซับซ้อนมากกว่าที่แสดงไว้

6.4 อัตราเร็วของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง Ziegler-Natta (Rate of Ziegler-Natta Polymerisation)

จากแผนภาพในรูปที่ 6.1 ถ้าไม่มีปัจจัยที่จะมาต้านการแพร่ผ่านของมอนอเมอร์ เข้าสู่ผิวของตัวเร่ง เราสามารถเขียนอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นดังสมการ 6.1

$$v_p = k_p [C^*][M]_c \quad (6.1)$$

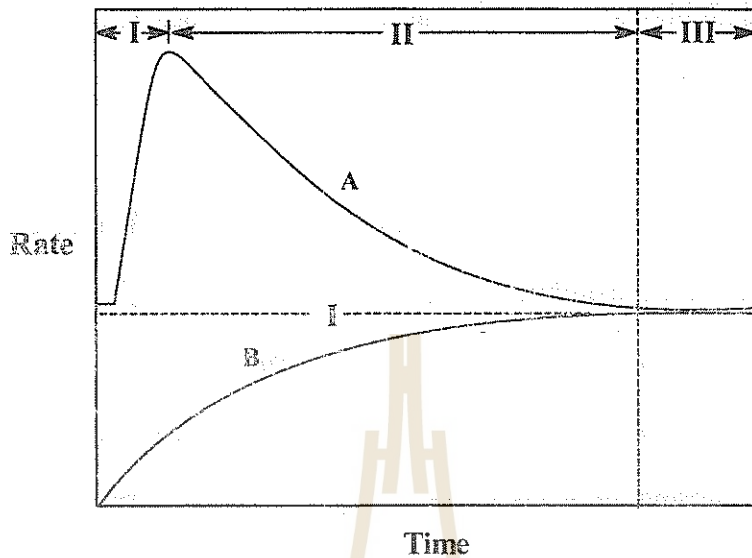
เมื่อ $[C^*]$ คือ ความเข้มข้นของ PCs

และ $[M]_c$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์บริเวณผิวของตัวเร่ง

ฉะนั้น ถ้าในระหว่างการแพร่ผ่านของมอนอเมอร์เข้ามาที่ผิวของตัวเร่ง ไม่มีปัจจัยอื่น ๆ มาต้านการแพร่ผ่าน เราสามารถให้ค่า $[M]_0$ มีค่าเท่ากับ ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในสารละลายนั้น $([M]_s)$ ถ้ามอนอเมอร์อยู่ในรูปของก๊าซ เราจะหาความเข้มข้นได้จากสมดุลระหว่าง ไอ และ ของเหลว (Vapor-liquid Equilibrium) หรือ หาในรูปของความสัมพันธ์ของความดันไอของก๊าซ

นอกจากความเข้มข้นแล้ว ขนาดอนุภาคของตัวเร่ง Ziegler-Natta ก็มีผลต่ออัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ด้วย โดยเฉพาะสำหรับการเตรียม PP พบว่า ถ้ากำหนดให้ความเข้มข้นของ Propylene มีค่าคงที่เท่ากับ $[M]_0$ (ควบคุมได้โดยให้ความดันของก๊าซ ในถังปฏิกิริยาคงที่) พบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับ เวลาของการเกิดปฏิกิริยา กล่าวคือ สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งที่บดละเอียด จะพบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นถึงจุดสูงสุด ณ เวลาของการเกิดปฏิกิริยาค่าหนึ่ง แต่สำหรับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งมีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ (ขนาดประมาณ $10 \mu\text{m}$) โดยไม่ผ่านการบดให้ละเอียดก่อน พบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ ตามระยะเวลา และ เมื่อถึงจุดหนึ่ง ๆ ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาก็คงที่ ดังแสดงในรูปที่ 6.4 จากรูปที่แสดงเราอาจแบ่งกราฟ ออกเป็นระยะต่าง ๆ (Periods) ได้เป็น 3 ระยะ คือ (1) Buildup Period (I), (2) Decay Period (II) และ (3) Stationary Period (III) ซึ่งลักษณะการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้เรายังใช้เป็นตัวกำหนดประเภทของตัวเร่ง Ziegler-Natta ด้วย

ในการอธิบายเกี่ยวกับกลไก และ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาต่อไปนี้ เราจะใช้ตัวเร่งที่มีอะตอมของ Ti ซึ่งเป็นอะตอมองค์ประกอบหลัก ของระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวอย่างกรณีศึกษา ในกรณีของตัวเร่งที่ไม่ได้บดให้ละเอียด ตำแหน่งของ PCs จะอยู่บริเวณผิวนอกของตัวเร่ง ดังนั้นเมื่อโมเลกุลของมอนอเมอร์มาชนก็จะเกิดปฏิกิริยาทันที เมื่อขนาดของโซ่ที่ติดอยู่กับตัวเร่ง ขยายตัวยาวใหญ่ขึ้นรอบ ๆ ตัวเร่ง ทำให้เกิดแรงกลไปกดอัดอนุภาคของตัวเร่ง เราเรียกว่าเกิด “Mechanical Grinding” ทำให้อนุภาคของตัวเร่งแตกออกเป็นอนุภาคขนาดเล็กลงเป็นผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งเพิ่มขึ้น ทำให้อะตอมของ Ti มีโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยากับ มอนอเมอร์ได้มากขึ้น นั้นหมายถึง เป็นการเพิ่มปริมาณของจุด PCs เพิ่มมากขึ้น และ ทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นด้วย เราจึงเรียกตัวเร่งประเภทดังกล่าวว่าเป็น “Build-up Type” หรือ “Acceleration Type” แต่สำหรับตัวเร่งที่ถูกบดละเอียดให้มีขนาดเล็กอยู่แล้ว การที่จะทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงไปอีก โดยอาศัยแรงกลดังกล่าวนั้นกระทำได้ยาก หรือ อาจจะต้องให้พลังงานกลสูงมาก ฉะนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จึงเข้าสู่ระยะของ “Stationary Period” ทันที



รูปที่ 6.4 กราฟแสดงอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเตรียม PP โดยใช้ $TiCl_3$ โดยที่กราฟ “A” จะแสดงลักษณะกราฟที่เป็นแบบ Decay-Type Catalyst ส่วน กราฟ “B” แสดงลักษณะกราฟที่เป็นแบบ Buildup-Type Catalyst (I = Buildup Period, II = Decay Period และ III = Stationary Period)

6.4.1 แบบจำลองอัตราเร็วปฏิกิริยาแบบคงที่ (Modeling of Stationary Rate)

ในการหาอัตราเร็วของปฏิกิริยาแบบคงที่นั้น เราจะสมมติให้ทุก ๆ ตำแหน่งของ PCs บนตัวเร่ง Ziegler-Natta มีความว่างของปฏิกิริยาเท่ากันหมด ดังนั้นถ้าเราเริ่มจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการผสม $Al(C_2H_5)_3$ ให้ทำปฏิกิริยากับ $TiCl_3$ โดยที่ $Al(C_2H_5)_3$ จะต้องถูกดูดซับอยู่บนผิวของ $TiCl_3$ ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน (S^*) ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ดังแผนภาพแสดงขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาข้างล่างนี้



ฉะนั้น ถ้าขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาจาก S^* เป็น PCs เป็นขั้นตอนการกำหนดปฏิกิริยา (Rate Determination Step) และ สมมุติให้ขั้นตอนการดูดซับของสารเร่ง (Catalyst) และ สารเร่งร่วม (Co-catalyst) อยู่ในสมดุล ดังนั้นความเข้มข้นของ $[S^*]$ สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของ “Langmuir Adsorption Isotherm” ได้ดังสมการที่ 6.2 ดังนี้

$$[S^*] = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (6.2)$$

เมื่อ $[A]$ = เป็นค่าความเข้มข้นของ

และ K = Langmuir Equilibrium Constant

และ ถ้าสมมุติให้ทุก ๆ ตำแหน่งของ S^* สามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็น PCs ได้ทั้งหมด ดังนั้น ความเข้มข้นของ PCs (C^*) จะมีค่าประมาณเท่ากับ ค่าความเข้มข้นของ S^* ตามสมการ 6.3

$$[C^*] \approx [S^*] = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (6.3)$$

ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ เมื่อเวลาผ่านไปนาน ๆ (v_∞) สามารถเขียนได้เป็น

$$v_\infty = k_p [S^*] [M]_c = k_p \frac{K[A]}{1 + K[A]} [M]_c \quad (6.4)$$

เมื่อ $[M]_c$ = ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ที่แพร่ผ่านเข้ามาที่ผิวของตัวเร่ง

ถ้าในกระบวนการแพร่ผ่านของมอนอเมอร์เข้าไปบนผิวของตัวเร่ง โดยไม่มีปัจจัยอื่นใดที่มามีมาต้านทาน การแพร่ผ่านเลย ดังนั้นค่า $[M]_c$ สามารถแทนด้วย ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในถังปฏิกิริยาได้ ($[M]_0$) ซึ่งถ้าในกรณีที่มอนอเมอร์อยู่ในสถานะก๊าซ ค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์จะสัมพันธ์กับ ค่าความดันของก๊าซ (P) โดยใช้สมการของ Chao-Seader หรือ สมการของ Peng-Robinson แต่ในกรณีที่ความดันของก๊าซไม่สูงมากนัก กฎของ Henry's Law ก็สามารถใช้ในการคำนวณค่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ได้ ดังนี้

$$[M]_s = K_H [P] \quad (6.5)$$

เมื่อ $K_H =$ Henry's Law Constant

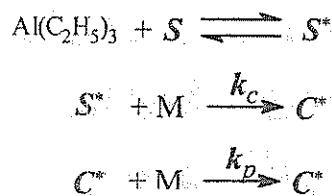
ดังนั้น สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาสามารถเขียนได้เป็น

$$v_{\infty} = k \frac{[A]_f}{1 + K[A]} [P] \quad (6.6)$$

โดยที่ $k = k_p K K_H$

6.4.2 แบบจำลองอัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยาสำหรับการกำหนดโครงสร้างของโซ่ (Modeling of Initial Rate of Stereoregular Polymerisation)

จากรูปที่ 6.4 จะเห็นว่า ในช่วงต้น ๆ ของเส้นกราฟอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับเวลา ซึ่งก็เป็นผลมาจากความเข้มข้นของ PCs ($[C^*]$) ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจากแผนภาพแสดงการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมตัวเร่งที่ผ่านมา เราสามารถเขียนปฏิกิริยา แสดงขั้นตอนเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้



เมื่อกำหนดให้ $S =$ Active Titanium Site

จากแผนภาพดังกล่าวมีตั้งข้อสมมุติฐานว่า C^* จะเกิดขึ้นได้เฉพาะเมื่อ S^* เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เท่านั้น โดยที่ C^* คือ โมเลกุลของ PCs นั้นเอง ถ้าเราสมมุติให้ $[C^*]_{\infty}$ เป็นความเข้มข้นรวมสุดท้ายของ PCs ณ เวลาของการเกิด

ปฏิกิริยา ณ จุดอนันต์(t_{∞}) ฉะนั้น ณ จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยา ค่าของ $[C^*]$ จะต้องมีค่าน้อยกว่า ค่าของ $[C^*]_{\infty}$ ดังนั้น ณ ช่วงเวลา t ใดๆ เราสามารถเขียนดุลยโดย จำนวนโมล(Mole Balance) ของสมการการเกิดปฏิกิริยาได้เป็น

$$[S] + [S^*] + [C^*] = [S]_0 \quad (6.7)$$

โดยที่ $[S]_0$ = Total concentration of the active titanium sites

และ
$$[S]_{\infty} + [S^*]_{\infty} + [C^*]_{\infty} = [S]_0 \quad (6.8)$$

และ เมื่อนำสมการ 6.8 ลบด้วยสมการ 6.7 เราจะได้

$$([S]_{\infty} - [S]) + ([S^*]_{\infty} - [S^*]) + ([C^*]_{\infty} - [C^*]) = 0 \quad (6.9)$$

โดยที่ให้ค่าของ $[S^*]_{\infty}$ มีค่าเป็น ศูนย์ เนื่องจากเมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยาผ่านไปนาน ๆ โมเลกุลของมอนอเมอร์จะเข้าทำปฏิกิริยา กับ PCs จนหมด โดยไม่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ(Irreversible Reaction) ในกรณีดังกล่าวเนื่องจาก S^* เป็นสารตัวกลางในปฏิกิริยาการเกิดขั้นของ PCs หรือ C^* และ ค่าของ $[S]$ และ $[S]_{\infty}$ มีค่ามาก ๆ และ เราได้ตั้งข้อสมมุติฐานที่ผ่านมามีเพียงไม่กี่จุดบนตัวเร่งเท่านั้น ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ดังนั้น ค่าของ $[S]_{\infty} - [S]$ จึงไม่จำเป็นต้องนำมาคิดคำนวณก็ได้ ฉะนั้นสมการที่ 6.9 จึงสามารถลดรูปลงเหลือเป็น

$$[C^*]_{\infty} - [C^*] - [S^*] \cong 0 \quad (6.10)$$

หรือ
$$[S^*] = [C^*]_{\infty} - [C^*] \quad (6.11)$$

ถ้า สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาเริ่มต้น(Initial Rate) ของการเกิด PCs เขียนในรูปของสมการทางคณิตศาสตร์เป็น

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_c[M][S^*] \quad (6.12)$$

เมื่อแทนสมการ 6.11 ลงในสมการ 6.12 เราจะได้ สมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น(Initial Rate of Polymerisation) ที่อยู่ในรูปของความเข้มข้นของ PCs ดังนี้

$$\frac{d[C^*]}{dt} = k_c[M]\{[C^*]_\infty - [C^*]\} \quad (6.13)$$

จากแผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มขยายยาวของโซ่(Rate of Propagation) ณ ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยา t ใดๆ (v_p) และ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ณ เวลาอนันต์(Infinity, v_∞) สำหรับช่วงระยะของการเกิดปฏิกิริยาคงที่(Stationary Zone) ให้มีสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ 6.14 และ 6.15 ตามลำดับ

$$v_p = k_p[M][C^*] \quad (6.14)$$

$$v_\infty = k_p[M][C^*]_\infty \quad (6.15)$$

และ เนื่องจากความเข้มข้นของมอนอเมอร์($[M]$) มีค่าคงที่ ดังนั้นถ้าเราคูณสมการ 6.13 ด้วยค่า $k_p[M]$ เราจะได้ :

$$\frac{d}{dt}\{k_p[M][C^*]\} = k_c[M]\{k_p[M][C^*]_\infty - k_p[M][C^*]\} \quad (6.16)$$

หรือ เขียนในรูปสมการอนุพันธ์ได้เป็น

$$\frac{dv}{dt} = k(v_\infty - v) \quad (6.17)$$

เมื่อ $k = k_c[M]$

ซึ่งสมการ 6.17 เป็นสมการที่แสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยา ในระยะ "Build-up" ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด "Build-up Type" ด้วย ดังแสดงด้วยรูปลักษณะเส้นกราฟ ในรูปที่ 6.4

สมการข้างต้นอาจจะใช้อธิบายลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งชนิด "Decay Type" ด้วยก็ได้ ซึ่งจะสังเกตพบในตัวเร่งปฏิกิริยาที่บดอย่างละเอียด(Fine Ground Catalyst) (แต่ไม่สังเกตพบ ในกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคขนาด

ใหญ่ ไม่ได้ผ่านการบดละเอียด) ซึ่งในที่นี้อาจจะอธิบายได้ต่อดังนี้ สำหรับตัวเร่งเริ่มต้นปฏิกิริยาที่บดละเอียด จะมีจำนวนตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา([S]) เป็นจำนวนมาก(ดูกลไกการเกิดปฏิกิริยาประกอบ) ดังนั้นจะทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา เกิดไปทางด้านขวา(Forward Reaction) มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ(Reversible Reaction) ดังนั้น ณ เวลาต้น ๆ ของการเกิดปฏิกิริยาจะมีความเข้มข้นของ $[S^*]$ มีค่ามาก ทำให้อัตราเร็วรวมของการเกิดปฏิกิริยา(Overall Rate of Polymerisation) เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อย ๆ ปฏิกิริยาย้อนกลับ ก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น เพื่อปริมาณของ [S] และ $[S^*]$ เข้าสู่จุดสมดุล ทำให้ $[S^*]$ มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับระยะเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยามีค่าลดลง(Decay Period) จนเข้าสู่ระยะของ “Stationary Zone”

สำหรับในกรณีของตัวเร่งปฏิกิริยา Ziegler-Natta ที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่ไม่ได้ผ่านการบดให้ละเอียด จะมีการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วของปฏิกิริยาแตกต่างกัน กล่าวคือ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป ขนาดของตัวเร่งจะมีขนาดลดลง อันเนื่องมาจากเกิดการรื้อตัดตัวของโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ทำให้อนุภาคของตัวเร่งแตกออกเป็นชิ้นขนาดเล็กลง (Fragmentation) อันเนื่องมาจากแรงกลของโซ่ที่พันรอบ(Mechanical Grinding) ตามที่ได้อธิบายมาแล้วครั้งหนึ่งข้างต้น การแตกหักของตัวเร่งระหว่างเกิดปฏิกิริยา ทำให้จำนวนของ PCs หรือ พุดอีกนัยหนึ่งว่า ความเข้มข้นของ PCs ($[C^*]$) มีค่าไม่คงที่ ฉะนั้นถ้าเราจะใช้สมการ 6.17 อธิบายพฤติกรรมของ อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งชนิด Build-up Type จึงไม่ค่อยจะถูกต้องมากนัก เนื่องจากว่าสมการ 6.17 ได้จัดรูปสมการ(Derived) มาจากสมการที่ 6.10 ที่สมมติให้ ปริมาณ หรือ ความเข้มข้น ของ PCs มีค่าคงที่ และ การแตกหักเป็นชิ้นเล็กของตัวเร่ง จะไม่ทำให้จำนวนของ PCs มีค่าเพิ่มขึ้น

6.5 ค่าความโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ (Average Chain Length of Polymer)

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta นี้ ก็มีกลไกการเกิดโซ่พอลิเมอร์คล้ายกับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม(Addition Polymerisation) ที่มี อนุมูลอิสระ(Free radical) หรือ สารประกอบประจุ(Ionic Species) เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยทั่วไป อาจจะความแตกต่างกันในแง่การเพิ่มขึ้นของความยาวโซ่อยู่ 2 ประเด็นหลัก คือ

(1) กลไกการเพิ่มขึ้นของความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ เมื่อใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็น อนุมูลอิสระ หรือ หมู่ประจุ นั้น มอนอเมอร์จะเข้าไปต่อเชื่อมที่ปลายโซ่ที่กำลังเพิ่มความยาวขึ้นโดยตรง โดยการเข้าทำปฏิกิริยาแบบเพิ่มเข้าไป กับ หมู่ว่องไวปฏิกิริยา และ จะได้โซ่ที่มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก 1 หน่วยโซ่ และ พร้อมทั้งจะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวต่อไปให้ได้ความยาวโซ่เพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาจะหยุด เมื่อเกิดปฏิกิริยาการถ่ายโอนของโซ่(Chain Transfer Reaction) หรือ เมื่อเราเติมสารหยุดปฏิกิริยา(Chain Terminator) ลงไป ส่วนกลไกปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้นนั้น โซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้กับตัวเร่งปฏิกิริยา จะอยู่ในลักษณะของ สารประกอบเชิงซ้อน(Complex Compound) การเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ กับ โซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเพิ่มความยาว(Propagating Chain) นั้น ตัวมอนอเมอร์จะเข้าไปทำปฏิกิริยาในลักษณะแทรกตัว(Insertion) เข้าไประหว่างพันธะเชิงซ้อน(Complex Bonding) ของโซ่พอลิเมอร์ กับ ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีความยาวเพิ่มขึ้นอีก 1 หน่วยโซ่ โดยที่โซ่ดังกล่าวยังติดกับตัวเร่ง ด้วยพันธะเชิงซ้อนดังเดิม และ พร้อมทั้งจะทำปฏิกิริยาในลักษณะเช่นเดียวกับมอนอเมอร์ตัวต่อไป โดยที่ปฏิกิริยาในขั้นตอนการหยุดความยาวโซ่พอลิเมอร์ จะเกิดผ่านกลไกการถ่ายโอน(Chain Transfer Mechanism) เท่านั้น

และ (2) ผลอันเนื่องมาจากกลไกการเข้าทำปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ กับ โซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเพิ่มความยาวขึ้นที่แตกต่างกัน ทำให้ความสามารถในการควบคุมลักษณะโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้สุดท้ายแตกต่างกัน กล่าวคือ ถ้าเป็นกลไกที่มี หมู่อนุมูลอิสระ หรือ หมู่ประจุ เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา การเข้าต่อเชื่อมของมอนอเมอร์ กับ โซ่พอลิเมอร์ ก็จะเป็นแบบสุ่มอย่างแท้จริง ฉะนั้นลักษณะโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ก็จะมีลักษณะที่ไม่แน่นอน โอกาสที่จะควบคุมลักษณะตามที่ต้องการ ไม่สามารถกระทำได้อย่างเต็มที่ เช่น ในโครงสร้างของพอลิเมอร์อาจจะมีลักษณะการเข้าต่อเชื่อมเป็นแบบ หัว-ต่อ-หัว(Head-to-Head) หรือ หาง-ต่อ-หาง(Tail-to-Tail) แทนที่จะเป็นการต่อเชื่อมแบบปกติคือ หัว-ต่อ-หาง(Head-to-Tail) ทั้งหมด หรือ แม้แต่การควบคุมลักษณะ "Tacticity" ให้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบใดแบบหนึ่ง ก็จะทำได้อย่างยากมาก ไม่เหมือนการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา เนื่องจากการเข้าต่อเชื่อมของมอนอเมอร์เกิดขึ้นโดย การแทรกตัวเข้าไประหว่างพันธะเชิงซ้อนของโลหะทรานสิชัน กับ โซ่พอลิเมอร์ เนื่องจากว่ามีผลของความแคะของหมู่ที่เป็นลิแกนด์(Ligand) ของโลหะทรานสิชัน ทำหน้าที่ควบคุมให้โมเลกุลของมอนอเมอร์ จะต้องมีการจัดเรียงตัวให้เหมาะสมก่อนทุกครั้ง ที่จะแทรกตัวเข้าเกิดปฏิกิริยาต่อเชื่อมเข้ากับโซ่พอลิเมอร์ จึงมีผลทำให้โซ่พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัว(หรือ โครงสร้าง) ของมอนอเมอร์ อย่าง

เป็นระบบ และ สม่าเสมอ ทำให้ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่ม โดยมีตัวเร่ง Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา สามารถควบคุมโครงสร้างที่จำเพาะของพอลิเมอร์ (Stereoregulated Polymers) ที่เกิดขึ้นได้

6.5.1 สมการการคำนวณค่าความยาวโซ่เฉลี่ย (Average Chain Length Equation)

ถึงแม้ว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยมีตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ไม่เหมือนกัน แต่การควบคุมความยาวโซ่เฉลี่ย (Average Chain Length, X_n) ของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม ก็ยึดหลักการคล้ายคลึงกันคือ

$$X_n = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาไปเมื่อเวลา } t}{\text{จำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ณ เวลา } t} \quad (6.18)$$

จำนวนโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาไป สามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรต สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในขั้นตอนการเพิ่มขนาดความยาวโซ่ (v_p) ณ จุดเริ่มต้น ($t = 0$) ถึง ณ เวลา t ใดๆ ของปฏิกิริยา

$$\text{จำนวนโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาไป ณ เวลา } t = \int_0^t v_p dt \quad (6.19)$$

ส่วน จำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น จะหาได้จากอัตราเร็วของการหยุดปฏิกิริยาอันเนื่องมาจากการถ่ายโอน ไม่ว่าจะเป็นการถ่ายโอนระหว่างโซ่พอลิเมอร์กันเอง (Spontaneous Intramolecular Transfer, $v_{t,s}$) หรือ ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสู่มอนอเมอร์ ($v_{t,M}$) หรือ ปฏิกิริยาการถ่ายโอนสู่โลหะทรานสิชั่น ($v_{t,A}$) หรือ การถ่ายโอนกับโมเลกุลของไฮโดรเจน (v_{t,H_2}) เป็นต้น ดังนั้นถ้ากำหนดให้ v_t เป็นอัตราเร็วรวม ของการหยุดปฏิกิริยาเนื่องมาจากการถ่ายโอนทั้งหมด เราจะได้จำนวนโซ่ทั้งหมดที่เกิดขึ้น ณ เวลา t ใดๆ เป็นดังนี้

$$\text{จำนวนโซ่ที่เกิดขึ้น ณ เวลา } t \text{ คือ } [C^*]_t + \int_0^t v_t dt \quad (6.20)$$

เมื่อ $[C^*]_t$ = ความเข้มข้นของ PCs ณ เวลา t คือ

$$v_t = v_{t,s} + v_{tr.M} + v_{tr.A} + v_{tr.H_2}$$

ดังนั้นเมื่อแทนสมการ 6.19 และ สมการ 6.20 ลงในสมการ 6.18 เราจะได้สมการการหาความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์เป็น

$$X_n = \frac{\int_0^t v dt}{[C^*]_t + \int_0^t v_t dt} \quad (6.21)$$

สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา นั้น ก็จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นของจำนวนโซ่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มขยายขนาดได้ และ อัตราการหยุดปฏิกิริยาของโซ่พอลิเมอร์ในลักษณะสมดุลกัน เหมือนกับสภาวะ “Steady State Condition” ของปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบเพิ่มทั่วไป นั่นคือ ณ สภาวะ Steady State นี้ ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขนาดความยาวโซ่กับ อัตราเร็วการหยุดปฏิกิริยา ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยา t ใดๆ จะมีค่าคงที่ เพราะฉะนั้น ผลอินทิเกรตสมการ 6.21 จะลดรูปลงเป็น

$$\frac{1}{X_n} = \frac{v_t}{v_x} + \frac{[C^*]_x}{t \times v_x} \quad (6.22)$$

ที่เวลา t เข้าสู่อนันต์ (Infinity) เทอมที่ 2 ด้านขวามือของสมการ 6.22 จะมีค่าเข้าใกล้ “ศูนย์” (เนื่องจากตัวหารเป็นค่า เวลา t) ดังนั้นค่า ความยาวโซ่เฉลี่ยของพอลิเมอร์ก็จะคำนวณได้จาก

$$\frac{1}{X_n} = \frac{v_t}{v_x} \quad (6.23)$$

ดังนั้นเมื่อเราแทนสมการอัตราเร็วของการหยุดปฏิกิริยาทั้งหมด(ดูกลไกการหยุดปฏิกิริยา ในหัวข้อ 6.3.3 ประกอบ) และ สมการอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มความยาวโซ่ ณ เวลานั้นต์($t = \infty$)(ดูสมการที่ 6.15) ลงไปในสมการ 6.23 เราจะได้สมการ การหาค่าความยาวโซ่พอลิเมอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็น

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_{t,s}[C^*] + k_{tr,M}[C^*][M] + k_{tr,A}[C^*][Al(C_2H_5)_3] + k_{tr,H_2}[C^*][H_2]}{k_p[C^*][M]} \quad (6.24)$$

หรือ

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_{t,s}}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,A}[Al(C_2H_5)_3]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,H_2}[H_2]}{k_p[M]} \quad (6.25)$$

เมื่อ $[C^*] = [C^*]_x$

จากสมการ 6.24 และ สมการ 6.25 เราต้องไม่ลืมว่า ค่าความเข้มข้นของตัวเร่งร่วม($[Al(C_2H_5)_3]$) และ มอนอเมอร์ ($[M]$) ที่ถูกดูดซับที่ผิวของตัวสนับสนุนตัวเร่ง(Catalyst Supporter) ถ้าเราจะหาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความเข้มข้นของสารทั้ง 2 ตัว ดังกล่าว ในรูปความเข้มข้นที่มีอยู่ในถังปฏิกิริยา ณ เวลา t ใดๆ ของการเกิดปฏิกิริยา เราสามารถคำนวณหาได้โดยอาศัยค่าคงที่ของการดูดซับของ Langmuir Isotherm ดังต่อไปนี้

$$[Al(C_2H_5)_3] = K_A [Al(C_2H_5)_3]_s \quad (6.26)$$

และ $[M] = K_M [M]_s \quad (6.27)$

เมื่อ K_A = ค่าคงที่ Langmuir Isotherm Equilibrium ของตัวเร่งร่วม

K_M = ค่าคงที่ Langmuir Isotherm Equilibrium ของมอนอเมอร์

หมายเหตุ : ตัวห้อย s หมายถึง ความเข้มข้นของสารนั้น ในรูปสารละลายที่อยู่ในถังปฏิกิริยาทั้งหมด

ดังนั้นเมื่อแทนค่าสมการที่ 6.26 และ 6.27 ลงไปในสมการ 6.25 เราจะได้สมการความสัมพันธ์ ระหว่างค่าความยาวโซ่เฉลี่ย กับ ค่าความเข้มข้นของตัวเร่งร่วม และ มอนอเมอร์ ที่อยู่ในสารละลายในตั้งปฏิกิริยา ณ เวลา t ใด ๆ ดังนี้

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_{t,s}}{k_p K_M [M]_s} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,A} K_A [Al(C_2H_5)_3]_s}{k_p K_M [M]_s} + \frac{k_{tr,H_2} [H_2]}{k_p K_M [M]_s} \quad (6.28)$$

6.5.3 ค่าตัวแปรทางจลศาสตร์ (Values of Kinetic Parameter)

จากสมการที่ 6.14 6.15 และ สมการ 6.24 – 6.28 จะเห็นว่า ค่าตัวแปรต่างที่ใช้ในการคำนวณทางจลศาสตร์ และ ใช้ในการคำนวณ ค่าความยาวโซ่เฉลี่ย ของพอลิเมอร์นั้น จะต้องเริ่มต้นจากการคำนวณหาค่าความเข้มข้นของ PCs ($[C^*]$) โดยทั่วไปค่า $[C^*]$ จะคำนวณโดยตรงจากการทดลอง โดยการเติมสาร CH_3O^3H , ^{14}CO หรือ $^{14}CO_2$ ซึ่งมีอะตอมของไอโซโทป หรือ อะตอมกัมมัตะภาพรังสี(Radioactive Atom) เพื่อทำการติดฉลาก(Labeled) ลงไปในตั้งปฏิกิริยาเพื่อหยุดปฏิกิริยา(Quenching) แล้วจึงทำการวัดหา ค่าความเข้มข้นโดยเทคนิคอื่น เช่น NMR(Nuclear Magnetic Resonance) หรือ ESR(Electron Spin Resonance) ต่อไป สำหรับค่า $[C^*]$ ที่หาได้ ณ เวลา t ต่าง ๆ กัน (Different Conversion) จะต้องทำการลากต่อเส้นกราฟ(Extrapolation) ไปตัดแกนเส้นกราฟที่เวลาเริ่มต้น($t = 0$) จึงจะได้ค่า $[C^*]$ ที่แท้จริง จากการทดลองหาค่า $[C^*]$ ที่ผ่านมาพบว่า ค่าของ $[C^*]$ จะมีค่าได้อยู่ในช่วงระหว่าง 10% ถึง 100% ของค่าความเข้มข้นของโลหะทรานสิชัน

ตารางที่ 6.2 แสดงค่า ตัวเลขตัวแปรทางจลศาสตร์ของการเตรียม PP โดยใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Propylene เป็น 0.65 M ใช้ระบบตัวเร่งของ $TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ โดยมีความเข้มข้นของ Ti เป็น 0.0001 M ใช้ $MgCl_2$ เป็นตัวสนับสนุน(Supporter) และมี Ethyl Benzoate กับ Methyl-*p*-Toluate เป็น “Internal” และ “External” Lewis Bases ตามลำดับ ค่าความเข้มข้นของตำแหน่ง PCs ที่จำเพาะ(Isospecific Active site, $[C^*]_i$) และ ตำแหน่ง PCs ที่ไม่จำเพาะ(Aspecific Active site, $[C^*]_a$) หาโดยการเติมสารที่มีอะตอมกัมมันตภาพรังสี ลงไป เพื่อหยุดปฏิกิริยา โดยที่ปริมาณของ $(C^*)_i$ และ ของ $(C^*)_a$ คิดเป็นร้อยละเทียบกับ ปริมาณรวมทั้งหมดของ Ti ส่วนค่าของ k_{pi} และ k_{pa} เป็น ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มขนาดของโซ่(Propagation Rate Constant) ของ PCs ที่จำเพาะ และ ไม่จำเพาะ ตามลำดับ

ค่าตัวเลขตัวแปรทาง จลศาสตร์	เติม Internal Base อย่างเดียว	เติมทั้ง Internal และ External Bases
$(C^*)_i$	6.0%	2.3%
$[C^*]_i$	$6.0 \times 10^{-6} M$	$2.3 \times 10^{-6} M$
$(C^*)_a$	24%	2.4%
k_{pi}	$138 (M.s)^{-1}$	$133 (M.s)^{-1}$
k_{pa}	$16.6 (M.s)^{-1}$	$5.1 (M.s)^{-1}$
Isotactic Index ^a	68.2	96.0
$k_{tr,A}$	$4.0 \times 10^{-4} (M.s)^{-1}$	$1.2 \times 10^{-4} (M.s)^{-1}$
$k_{tr,M}$	$9.1 \times 10^{-3} (M.s)^{-1}$	$7.2 \times 10^{-3} (M.s)^{-1}$
k_{ts}	$8.2 \times 10^{-3} (s)^{-1}$	$9.7 \times 10^{-3} (s)^{-1}$

^a คำนวณจากค่า % ตัวอย่างที่ละลายได้ในการต้มในตัวทำละลาย *n*-Heptane

ตารางที่ 6.2 ค่าตัวเลขของตัวแปรทางจลศาสตร์ของการเตรียม PP โดยใช้ระบบตัวเร่ง $MgCl_2/TiCl_4/Al(C_2H_5)_3$ เป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา

จากตาราง จะเห็นว่า ในระบบที่ใช้ตัว External และ Internal Base ร่วมกัน ค่า % Isotactic Index จะมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 68.2% เป็น 96.0% เมื่อเทียบกับระบบที่มีเฉพาะ Internal Base การเพิ่มขึ้นของ % Isotactic Index เป็นผลอันเนื่องมาจาก ค่าอัตราส่วนของ $(C^*)_i$ ต่อ $(C^*)_a$ จากระบบจะเห็นว่า ค่าของระบบที่มี External Base จะมีค่าเพิ่มขึ้นกว่าระบบที่ไม่มี External Base ประมาณ 4 เท่า และ ขณะเดียวกันทำให้ อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่ได้โครงสร้างที่จำเพาะ เมื่อเทียบกับอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่จำเพาะ (k_{pi}/k_{pa}) มีค่าเพิ่มมากขึ้นกว่า 3 เท่าตัว และ เมื่อเทียบอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาต่อเชื่อมยาวของโซ่ (Chain Propagation) กับ อัตราเร็วการหยุดความยาวของโซ่ (Chain Termination Rate) ทั้งสองระบบจะเห็นว่า ค่าความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างจำเพาะที่จะเตรียมได้ (คำนวณจากสมการ 6.25 โดยใช้ค่า k_{pi}) มีค่าประมาณ 2.0×10^5 และ 1.5×10^5 ตามลำดับ ขนาดของโซ่จะมีขนาดสั้นกว่านี้ ถ้ามีการหยุดปฏิกิริยาของโซ่โดยการเติม ก๊าซไฮโดรเจน (H_2) ลงไปเพื่อเป็นตัวควบคุมขนาดความยาวโซ่ (Chain Regulator) ส่วนความยาวโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างไม่จำเพาะ (คำนวณจากค่า k_{pa}) จะมีความยาวโซ่สั้นกว่า โดยมีขนาดความยาวประมาณ 1.1×10^5 และ 0.9×10^5 ตามลำดับ ส่วนค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียม

โดยใช้ตัวเร่ง Ziegler-Natta เป็นต้นเริ่มตันปฏิกิริยา จะขึ้นอยู่กับชนิดของ ชนิดของตัวเร่งที่ใช้ โดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ระหว่าง 5-30 ค่า DP จะมีค่าแคบลงสำหรับระบบตัวเร่งที่ใช้เป็นแบบวัฏภาคเดียว(Homogeneous System)

ส่วนค่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นผลรวมของค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเพิ่มความยาวโซ่ (Propagation) และ ค่าความร้อนของการเกิดการดูดซับของมอนอเมอร์บนตัวเร่ง จะมีค่าอยู่ในช่วงประมาณ 20 - 70 kJ/mole และ ถึงแม้ว่าการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะทำให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่โดยทั่วไปแล้ว อุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์จะอยู่ในช่วง 70 - 100°C เท่านั้น เนื่องจาก การใช้อุณหภูมิที่สูงมากเกินไปจะทำให้ค่าความจะเพาะเจาะจงของโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ลดลง ในขณะที่เดียวกันการลดอุณหภูมิ จะทำให้ค่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาลดลง และ จะทำให้ความเสถียรของตัวเร่งมีค่าลดลงด้วย

6.6 การใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta ในอุตสาหกรรม (Commercial Utilization of Ziegler-Natta Catalysts)

ในอุตสาหกรรม ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่ต้องการโครงสร้างแบบจำเพาะ โดยส่วนใหญ่จะใช้เตรียมมอนอเมอร์ชนิดที่ไม่มีขั้ว(Non-polar Monomers) เช่น เอทิลีน(Ethylene) หรือ โพรพิลีน(Propylene) เป็นต้น โดยกระบวนการเตรียมจะเป็นระบบ "Slurry" และ "Gas-phase" ในอดีต ระบบที่เป็น "Solution" ได้มีการทดลองใช้มาบ้าง กับการเตรียม PE โดยใช้ ไซโคลเฮกเซน(Cyclohexane) เป็นตัวทำละลาย แต่เนื่องจากประสิทธิภาพของตัวเร่งที่ใช้กับระบบนี้มีค่าต่ำ จึงไม่ค่อยได้รับความนิยมในเวลาต่อมา ในปัจจุบัน พอลิเมอร์ที่ผลิตในอุตสาหกรรม และ ใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta เป็นสารเริ่มต้น มีไม่กี่ชนิดเท่านั้น ตัวอย่างเช่น HDPE, LDPE, LLDPE, PP และ EPDM

6.6.1 PE ชนิดความหนาแน่นสูง (High Density Polyethylene, HDPE)

ถ้าพูดถึงโครงสร้างของ Polyethylene(PE) เรามักจะนึกถึงโครงสร้างของโซ่ที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ ชนิดเป็นเส้นตรง(Linear Chain) และ แบบโซ่กิ่ง(Branched Chain) โดยที่โซ่ที่มีจำนวนโซ่กิ่งน้อย(Low Degree of Branching)

จะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีการจัดเรียงตัวของโซ่เป็นแบบผลึกมาก(High Crystallinity, 70-90%) ซึ่งส่งผลให้ค่าความหนาแน่นที่สูง(High Density PE, 0.94-0.96 g/ml) และ แนนอนค่าจุดหลอมเหลวก็จะสูง(High Melting Point, 133-138°C) ตามด้วย PE ที่เตรียมจากปฏิกิริยาของ Ziegler-Natta และ ปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระ จะสามารถเตรียมได้ทั้ง PE ความหนาแน่นสูง(HDPE) และ PE ที่มีความหนาแน่นต่ำ(Low Density PE, LDPE, 0.91-0.93 g/ml) โดยที่ HDPE จะมี ค่าการทนแรงดึง(Tensile Strength) ค่าความแข็งเหนียว(Stiffness) ค่าการต้านทานสารเคมี(Chemical Resistance) และ ค่าอุณหภูมิการใช้งาน ที่สูงกว่า LDPE ส่วนค่าการยืดตัว(Elongation) ค่าการเลือกผ่านของก๊าซ(Permeability) และ ค่าการต้านทาน ต่อ รอยแตกอันเนื่องมาจากแรงตกกระแทกที่อุณหภูมิต่ำ(Low Temperature Impact Strength) จะต่ำกว่าพอลิเมอร์ชนิด LDPE

โดยทั่วไป HDPE ที่ผลิตออกมาใช้ในปัจจุบันจะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย อยู่ในช่วง 50,000-250,000 g/mol โดยมีการประยุกต์ใช้ในงานต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปแบบเป่า(Blow-molded Products) เช่น ขวดน้ำดื่ม หรือ ขวดบรรจุนม นอกจากนี้ก็นำไปขึ้นรูปเป็นแผ่นฟิล์มสำหรับทำถุงบรรจุของด้วย หรือ รีดขึ้นรูป (Extrudate) ในรูปของท่อส่งน้ำ หรือ สายหุ้มไฟ หรือ สายเคเบิล ต่าง ๆ นอกจาก HDPE ที่มีช่วงน้ำหนักโมเลกุลที่กล่าวมาแล้ว ยังมีการผลิต PE ที่มีน้ำหนักสูงมาก ๆ ขึ้นมาอีก เรียกว่า “Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 1.5×10^6 g/mol ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่าทนการขัดสีสูง(High Abrasive Resistance) และ มีค่าต้านทานแรงตกกระแทกที่อาจจะกล่าวได้ว่าสูงที่สุด ในบรรดากลุ่มพอลิเมอร์ที่เป็นเทอร์โมพลาสติก แต่เนื่องจากเป็นพอลิเมอร์ที่มีค่าความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลวที่สูงมาก จึงยากในการขึ้นรูป ดังนั้นส่วนใหญ่จึงใช้ในทางด้านวิศวกรรม เช่น ขึ้นรูปเป็นพื้นเพื่อปู ไบพัดในบ่มสำหรับการส่งถ่ายสารเคมี เป็นต้น

6.6.2 LLDPE(Linear Low Density Polyethylene)

ในการเตรียม PE ถ้าเราเติมมอนอเมอร์ร่วม(Comonomer) เช่น 1-Butene 1-Hexene หรือ 1-Octene ลงไปในระบบ และ เกิดปฏิกิริยาเป็นโคพอลิเมอร์ กับ โมเลกุลของ เอทิลีน จะทำให้ได้โซ่พอลิเมอร์ที่มีจำนวนโซ่กิ่งเท่ากับโซ่กิ่งของ LDPE ที่ผลิตจากปฏิกิริยาที่ใช้อนุมูลอิสระ แต่ความยาวของโซ่กิ่งจะสั้นกว่า ทำให้มองดูเหมือนกับว่า โซ่มีลักษณะเป็นโซ่ตรงมากกว่า เราจึงเรียกพอลิเมอร์ดังกล่าวว่า “Linear Low Density PE, LLDPE” ปัจจุบันกระบวนการผลิต LLDPE จะเป็นระบบการผลิตแบบก๊าซ(Gas Phase Processes) ซึ่งมีข้อดีกว่าระบบที่ใช้กันแต่เดิม ที่เป็น

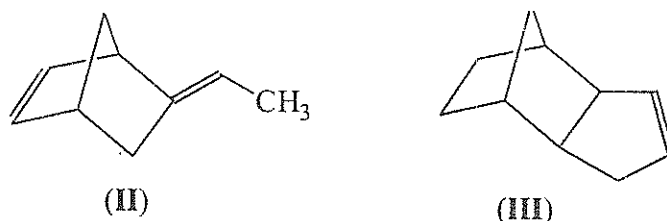
แบบใช้ความดันสูง(High Pressure Process) พอลิเมอร์ชนิดนี้ส่วนใหญ่ใช้ผลิตเป็น แผ่นฟิล์มสำหรับบรรจุอาหาร และ การหุ้มห่อ เป็นส่วนใหญ่

6.6.3 พอลิโพรพิลีน (Polypropylene, PP)

Polypropylene(PP) ที่มีการจัดโครงสร้าง หรือ มีค่า "Tacticity" เป็นแบบ "Isotactic (iso-PP)" นั้น เป็นพอลิเมอร์ ที่ผลิตออกมาใช้ในเชิงพาณิชย์มากที่สุด เนื่องจากมีค่าความแข็งแรง ต่อ น้ำหนัก(High in Strength to Weight Ratio) และ มีค่าความหนาแน่นอยู่ในช่วง 0.90-0.91 g/ml มีค่าจุดหลอมเหลวของผลึกพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 165-175°C โดยทั่วไป iso-PP จะมีการจัดเรียงตัวของโซ่เป็นแบบกึ่งผลึก(Semicrystalline) จึงทำให้พอลิเมอร์มีลักษณะ เป็นของแข็งโปร่งใส(Translucent) และ เหนียว มีความยืดหยุ่นตัวดี ที่อุณหภูมิห้อง และ มีความสามารถในการคงตัว ที่อุณหภูมิสูงได้ดี เราสามารถเพิ่มความใส(Clearity) และ ความเหนียว ให้กับ PP โดยการเติมหน่วยของเอทิลลีน ลงไปในโซ่ประมาณ 2-5% ปัจจุบัน iso-PP นิยมใช้ผลิตเป็นผลิตภัณฑ์บรรจุภัณฑ์อาหาร ในรูปของฟิล์ม หรือ กล่อง สำหรับบรรจุอาหารร้อน นอกจากนี้ยังนิยมใช้ในอุตสาหกรรมยานยนต์(Automotive Industries) เช่น ทำเป็นกล่อง แบตเตอรี่ อุปกรณ์ชิ้นส่วนพลาสติกต่าง ที่อยู่ในห้องเครื่อง เช่น เชื้อนดักลม เป็นต้น

6.6.4 EPDM(Ethylene-Propylene Elastomer)

โคพอลิเมอร์ และ เทอร์พอลิเมอร์(Terpolymer) ระหว่าง เอทิลลีน และ โพรพิลีน หรือ ที่เราเรียกว่า Ethylene-Propylene Monomer(EPM) หรือ Ethylene-Propylene-Diene Monomer(EPDM) จะเป็นพอลิเมอร์ที่มี คุณสมบัติที่ยืดหยุ่นตัวสูง จัดอยู่ในกลุ่มของพวกยางสังเคราะห์ โดยปกติ EPDM จะประกอบไปด้วยหน่วยที่เป็น ไดอีน(Diene Units) ประมาณ 4% โดยจำนวนโมล หน่วยของ ไดอีนที่นิยมเติมลงไปบนโซ่ของพอลิเมอร์ ได้แก่ 5-Ethylene-2-norbornene(II) และ Dicyclopentadiene หรือ 1,4-Hexadiene(III) โดยโมเลกุลของ ไดอีน ที่อยู่บน โซ่พอลิเมอร์จะทำหน้าที่ในการเกิดร่างแหของโซ่ ในกระบวนการ "Vulcanization"

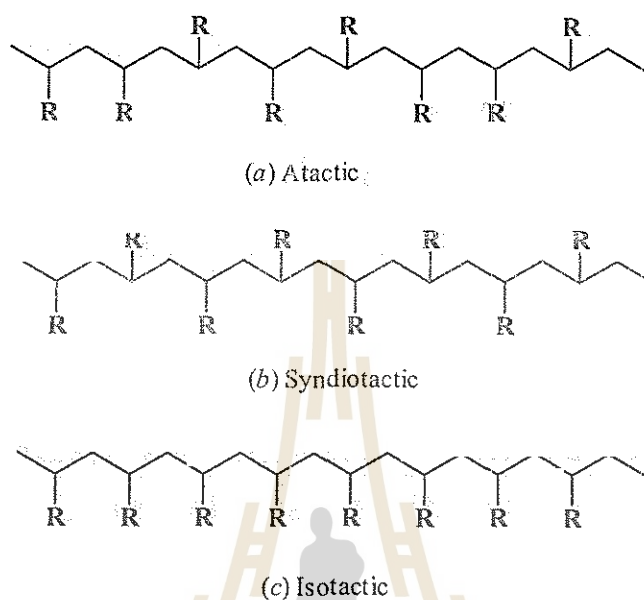


คุณสมบัติโดยทั่วไปของ EPM และ EPDM คือ การทนต่อสารเคมี โดยเฉพาะก๊าซโอโซน และสามารถผสมกับสารตัวเติม หรือน้ำมัน ได้ในอัตราส่วนสูง (High Filler or Oil Loading) โดยที่คุณสมบัติไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก พอลิเมอร์ตัวนี้จะใช้มากในการผลิตชิ้นส่วนประเภทท่อส่งของเหลวต่าง ๆ ในรถยนต์ หรือ ทำเป็นขอบยางกันซึมในกระจกหน้าต่าง และ หลังคาบ้าน เป็นต้น

6.7 กลไกการควบคุมการเกิด *Isotactic* และ *Syndiotactic* (Mechanism of *Isotactic* and *Syndiotactic* Control)

โครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ ที่มีหมู่ห้อย 1 หมู่ (Mono-substitution, R) นั้น สามารถเกิดเป็นโครงแบบ (Configuration) ตามการจัดเรียงลำดับ ของหมู่ห้อยในหน่วยมอนอเมอร์ถัดไป ได้เป็น 3 ลักษณะ ซึ่งเราเรียกว่า "Tacticity" คือ (1) *Atactic*, (2) *Isotactic* และ (3) *Syndiotactic* ดังแสดงในรูปที่ 6.5 โดยที่โครงแบบ แบบ *Atactic* (a) นั้น หมู่ R จะจัดเรียงลำดับกันแบบสุ่มไม่มีลำดับที่แน่นอน ส่วนการจัดโครงแบบ แบบ *Syndiotactic* (b) นั้นหมู่ R จะจัดเรียงลำดับสลับบน/ล่าง อย่างเป็นระเบียบตลอดทั้งสายโซ่ และ โครงแบบสุดท้ายที่เป็นแบบของ *Isotactic* (c) จะเป็นการจัดเรียงลำดับของ R จะอยู่ด้านบน หรือ ด้านล่าง ทั้งหมด อย่างสม่ำเสมอ

การควบคุมการเกิดโครงแบบของพอลิเมอร์ที่เป็นแบบ *Isotactic* ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาของ Ziegler-Natta จะขึ้นอยู่กับ โครงสร้างผลึกของตัวเร่งเริ่มต้น ณ บริเวณผิว สำหรับตัวเร่งที่เป็นสารประกอบ ระหว่างอะตอมของ Ti กับ Cl นั้น จะมีโครงสร้างที่มีตำแหน่งของการเกิดปฏิกิริยา 2 ชนิด คือ *Bimetallic* และ *Monometallic* ดังที่ได้อธิบายมาแล้วในหัวข้อ 6.3.1 และ 6.3.2 ตามลำดับ สำหรับชนิดที่เป็น *Bimetallic* นั้น อาจจะมีการจัดโครงแบบได้ 2 ลักษณะ (*Enantiomer*) ดังแสดงใน (IV) และ (V) ซึ่งทั้ง 2 โครงสร้างเป็นแบบภาพกระจกซึ่งกัน และ กัน

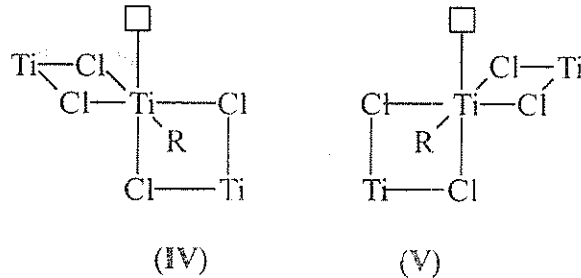


รูปที่ 6.5 การจัดโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เตรียมจาก มอนอที่มีหมู่ห้อย 1 หมู่ (Mono-substitution)

โดยที่ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มความยาวของโซ่พอลิเมอร์ (Propagation) มอนอเมอร์จะเข้าทำปฏิกิริยาตรงตำแหน่ง ออปีทอลที่ว่าง (Vacancy Orbital) ของ Ti โดยเกิดพันธะในลักษณะของ โคออดิเนชัน (Coordination) จากนั้น จึงย้ายตำแหน่งโดยการแทรกตัว (Insertion) เข้าไปอยู่ระหว่างพันธะระหว่าง Ti-R ทำให้ตำแหน่งเดิมของออปีทอลนั้นว่างลงอีกครั้ง พร้อมทั้งจะให้มอนอเมอร์ตัวต่อไปเข้ามาทำปฏิกิริยา (ดูแผนภาพกลไกการเกิดปฏิกิริยาในหัวข้อ

6.3.1) ตัวที่กำหนดให้โครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเป็นแบบ *Isotactic* คือ ความแคะกะ (Steric) และ แรงผลักระหว่างประจุไฟฟ้า (Electrostatic) ระหว่างหมู่ห้อยของพอลิเมอร์ กับ ลิแกนด์ (Ligand) ของโลหะ Ti ซึ่งจะทำให้หมู่ R ต้องหันขึ้นด้านบนขณะที่แทรกตัวเข้าไปในพันธะระหว่าง Ti-R จึงเกิดเป็นโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์เป็นแบบ

Isotactic.

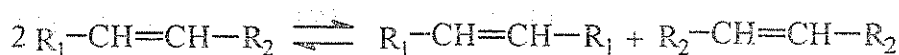


ส่วนการควบคุมโครงแบบให้เป็นแบบ *Syndiotactic* โดยใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta นั้น ส่วนใหญ่ใช้เตรียมพอลิเมอร์พวก *syn-PP*, *syn-PS* และ *syn-Poly(1,3-diene)* โดยการศึกษาที่ผ่านมาจะเน้นไปที่การเตรียม *syn-PP* เป็นส่วนใหญ่ โดยที่ตัวเร่งที่ใช้เตรียม จะละลายในตัวทำละลาย โดยที่ตัวเร่งส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบของ โลหะวานาเดียม (Vanadium Compounds) โดยที่ระบบตัวเร่ง VCl_4 และ ตัวเร่งร่วม $Al(C_2H_5)_2Cl$ จะเป็นระบบตัวเร่งตัวหนึ่งที่มีประสิทธิภาพในการใช้เตรียม *syn-PP* มากที่สุด โดยเฉพาะเมื่อมีการเติมต่างของ Lewis เช่น Methoxybenzene ลงไปในระบบ สำหรับผลของอุณหภูมิที่ใช้เตรียมนั้น จากการสังเกตพบว่า เมื่ออุณหภูมิลดลงค่า %*Syndiotactic* ของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยทั่วไปจะเตรียมที่อุณหภูมิต่ำกว่า $-40^{\circ}C$ ปกติทั่วไปจะเตรียมที่อุณหภูมิ $-78^{\circ}C$ และ ในการเตรียมระบบตัวเร่งก็ควรจะเตรียมที่อุณหภูมิต่ำด้วย เนื่องจากถ้าเตรียมที่อุณหภูมิสูงเกิน $40^{\circ}C$ ระบบตัวเร่งจะไม่ละลายในสารละลาย ทำให้ไม่สามารถควบคุมโครงสร้างเป็นแบบ *Syndiotactic* ได้

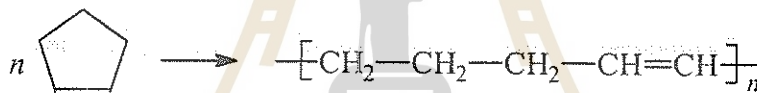
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

6.8 Metathesis Polymerisation

สารประกอบ “Alkene Matathesis” จะเป็นสารประกอบที่มีพันธะคู่ 1 พันธะอยู่ภายในโมเลกุล ซึ่งเตรียมมาจากการทำปฏิกิริยาแบบแลกเปลี่ยน (Disproportionation Reaction) กัน ของโมเลกุล 2 โมเลกุล ที่มีพันธะคู่ ดังแสดงในแผนภาพข้างล่างนี้

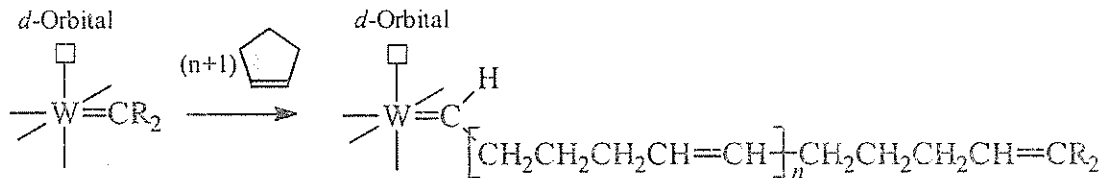


ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์โดยการเปิดวงแหวน ซึ่งเรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า “Ring-opening Metathesis Polymerisation” โดยที่ถ้าเริ่มต้นจากวงแหวนของ Cycloalkene หรือ Bicycloalkene แล้วเกิดปฏิกิริยาการเปิดวงแหวน เราจะได้โซ่พอลิเมอร์ชนิด Metathesis ดังสมการปฏิกิริยา

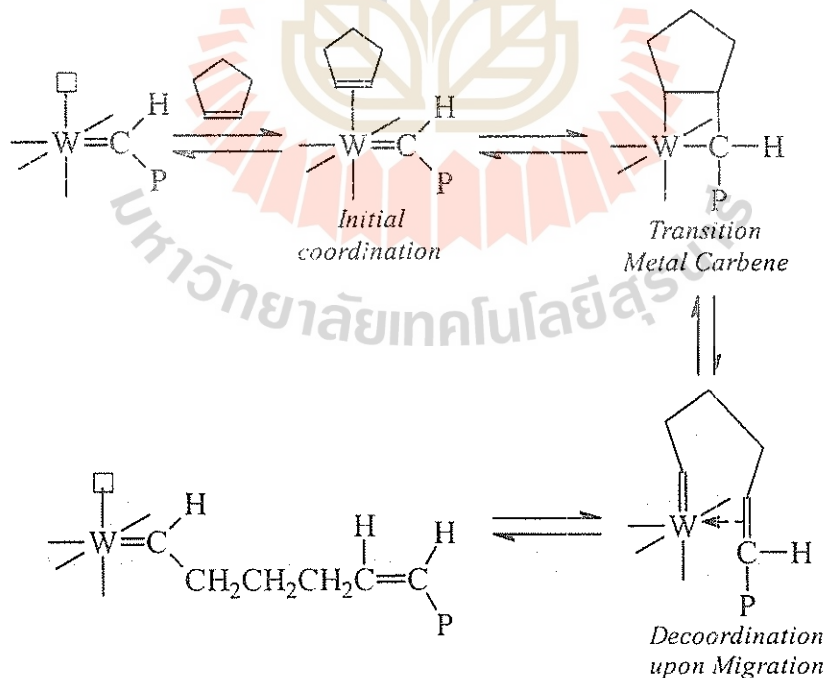


ซึ่งปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบ Metathesis จะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาคู่กับปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta โดยมีระบบการเตรียมตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาจากโลหะทรานซิชัน กับ โลหะของสารประกอบอัลคิล หรือ กรดของ Lewis แต่จะต่างกันตรงที่ในระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบ Metathesis จะเป็นระบบสารละลายแบบแบบวัฏภาคเดียว (Homogeneous) ระบบตัวเร่งที่นิยมใช้กันค่อนข้างมากได้แก่ การใช้สารประกอบโลหะของทังสเตน (Tungsten-based Catalysts) เช่น ระบบตัวเร่งที่เตรียมจาก WCl_6 กับ สารประกอบโลหะอัลคิล ของ อะลูมิเนียม ดีบุก (Tin) หรือ สังกะสี (Zinc) ตัวอย่างเช่น $AlEtCl_2$, $SnMe_4$ และ $ZnMe_2$ เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีสารประกอบโลหะของ โมลิบดีนัม (Molybdenum) และ รีเนียม (Rhenium) ก็สามารถใช้ในปฏิกิริยาการเตรียมตัวเร่งได้ด้วย

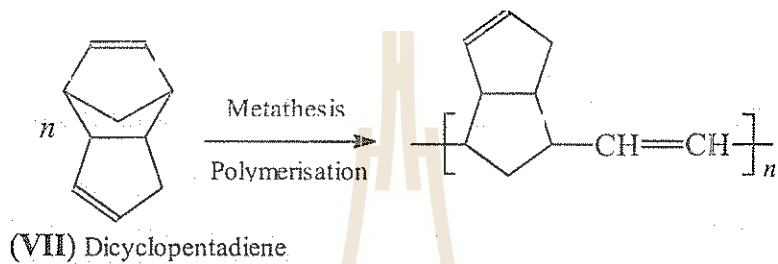
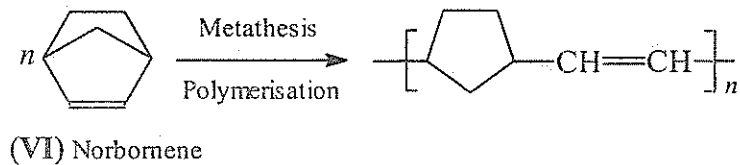
จุดศูนย์กลางของการเกิดปฏิกิริยา (Active Centers) ในขั้นตอนปฏิกิริยาการขยายยาวของโซ่ นั้น จะอยู่ในตำแหน่ง ออบิทัล ดี ที่ว่าง (Vacant *d*-Orbital) สำหรับปฏิกิริยาการเตรียมโซ่พอลิเมอร์จาก Cyclopentene โดยตัวเร่งปฏิกิริยา จากสารประกอบของโลหะทั้งเสตน สามารถแสดงได้ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว ได้ดังนี้



ในกลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างต้น จะมีขั้นตอนรายละเอียดของการเข้าทำปฏิกิริยาดังแสดงในแผนภาพข้างล่าง โดยจะ เริ่มต้นด้วยการเข้าไปของโมเลกุลของ Cycloalkene ณ ตำแหน่ง ออบิทัล ดี ที่ว่าง และ จากนั้นจึงมีการแตกพันธะคู่ ของ คาร์บอน-คาร์บอน ได้เป็นสารประกอบตัวกลางที่เรียกว่า “Metal Carbene Transition” จากนั้นจึงมีการโอนย้าย ตำแหน่งของพันธะคู่ ที่เกิดขึ้นใหม่ ไปยังตำแหน่งของพันธะคู่เริ่มต้น ดังนั้นจะเห็นว่า กลไกปฏิกิริยา Metathesis ของ สารประกอบ Cycloalkene จะมีการเปิดวงแหวน ณ ตำแหน่งพันธะคู่ของ คาร์บอน-คาร์บอน



กลไกปฏิกิริยาการเตรียมโซ่พอลิเมอร์แบบ Metathesis จะสามารถนำไปในการเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้า(Conductive Polymers) ได้ง่าย เช่น พอลิอะเซทิลีน(Polyacetylene) นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในเชิงพาณิชย์เพื่อเตรียมโซ่พอลิเมอร์ของ นอร์บอร์นีน(Norbornene, VI) และ ไดไซโคลเพนเตไดอิน(Dicyclopentadiene, VII) อีกด้วย.

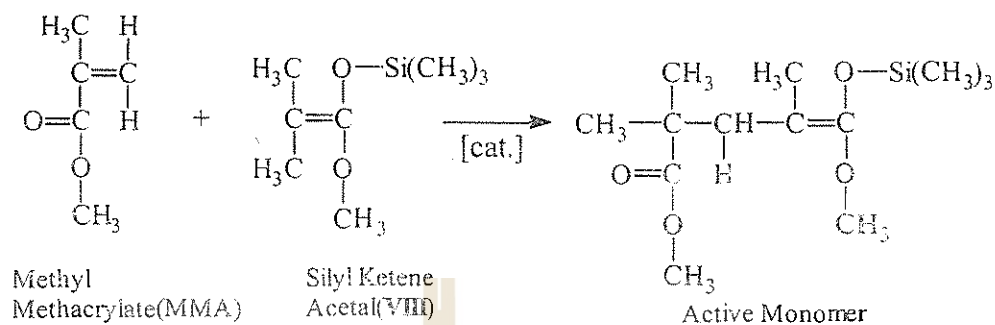


และ เนื่องจากโซ่พอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาแบบ Metathesis นั้นประกอบด้วยพันธะคู่อยู่ ดังนั้นโซ่ดังกล่าวสามารถที่จะเกิดเป็นโครงแบบ แบบต่าง ๆ ได้หลายรูปแบบ

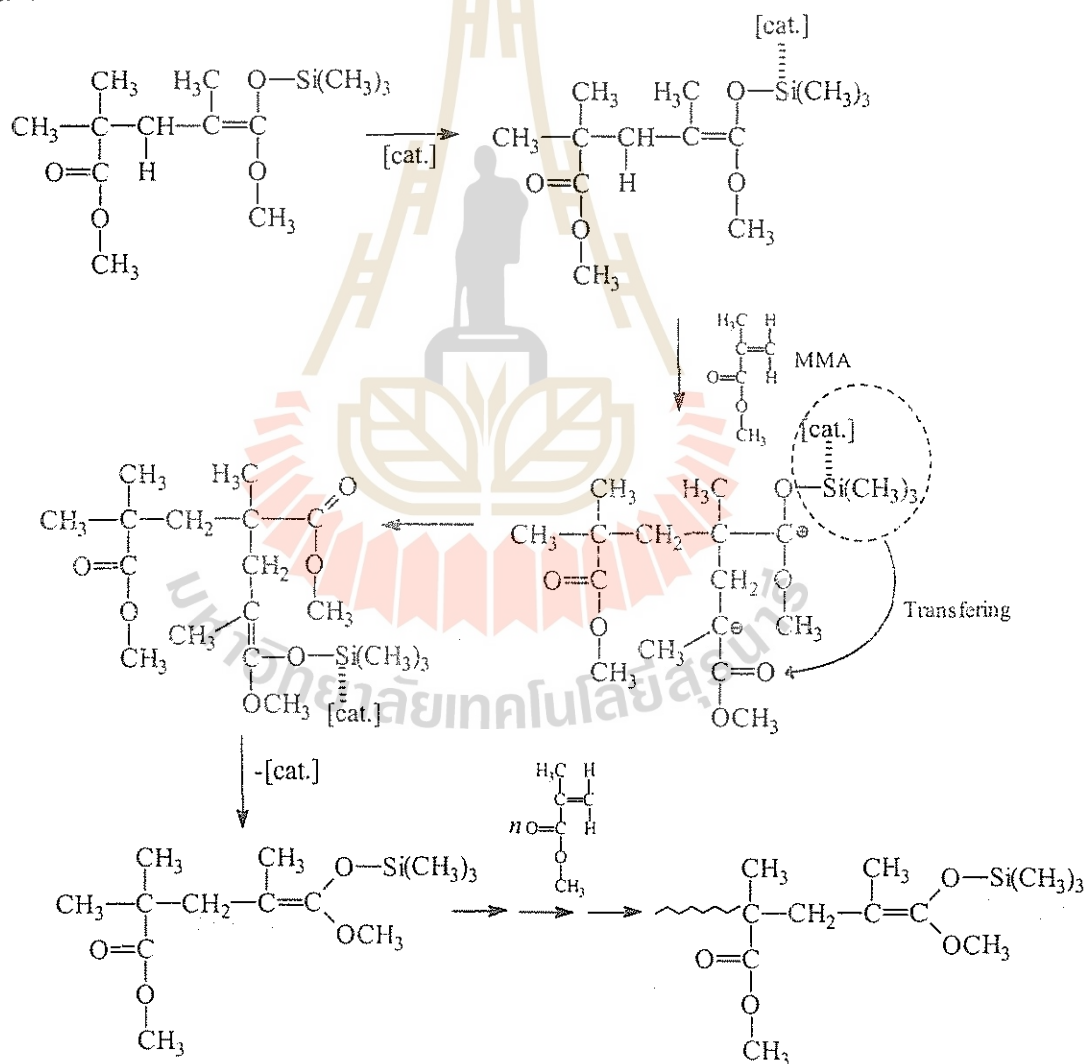
6.9 ปฏิกิริยาแบบการโอนถ่ายหมู่เคมี (Group Transfer Polymerisation)

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบ การโอนถ่ายหมู่เคมี(Group Transfer Polymerisation) เป็นกลไกปฏิกิริยาแบบล่าสุด ที่ใช้ในการเตรียมโซ่พอลิเมอร์ โดยเริ่มต้นนั้นกลไกปฏิกิริยาดังกล่าวเหมาะสำหรับการเตรียมโซ่พอลิเมอร์ของพวก มอนอเมอร์ในกลุ่ม อะคริลิก(Acrylic Monomers) โดยเฉพาะ เมทิลอะคริเลทมอนอเมอร์(Methylacrylate) ปฏิกิริยาเริ่มต้นนั้น จะเกิดปฏิกิริยาระหว่างตัว มอนอเมอร์ กับ Silyl Ketene Acetal(VIII) โดยมีหมู่ประจุลบ เช่น HF_2^- , CN^- และ N_3^- หรือ กรดของ Lewis เช่น ZnBr_2 และ AlBu_2Cl เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับกลไกของปฏิกิริยาในขั้นตอนการแผ่ขยายยาวของโซ่นั้น จะเกี่ยวข้องปฏิกิริยาระหว่างหมู่ "Silyl Ketene" กับ มอนอเมอร์ และ มีการโอนถ่ายหมู่ Silyl Ketene ไปสู่มอนอเมอร์ที่เพิ่มเข้ามาบนโซ่ ดังแสดงในแผนภาพกลไกปฏิกิริยาข้างล่าง ซึ่งเป็นกลไกปฏิกิริยาการเตรียม พอลิเมทิลเมทาอะคริเลท(Poly(methyl methacrylate), PMMA)

Initiation:

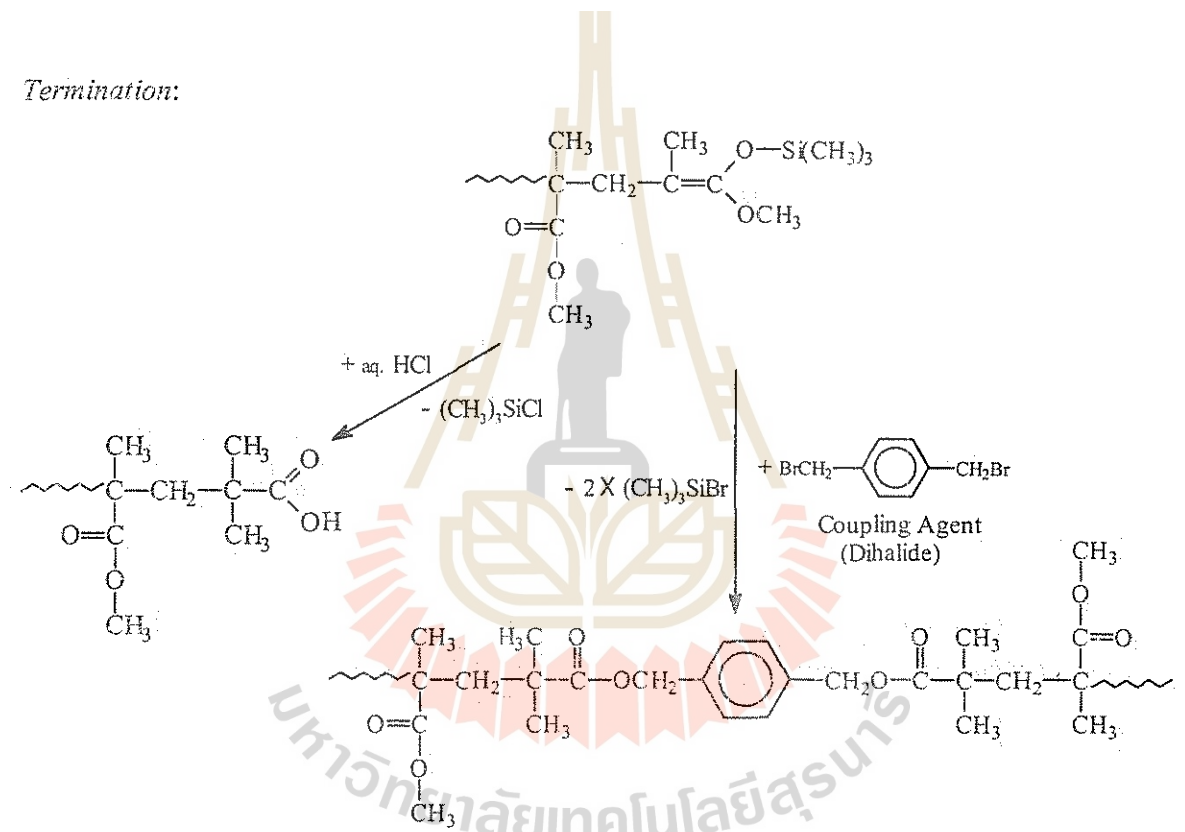


Propagation:



โดยปกติ ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยวิธีการถ่ายโอนหมู่เคมีนี้ จะเป็นระบบที่เป็น "Living System" ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยา จะต้องเตรียมในสถานะที่ปราศจากความชื้น หรือ สารปนเปื้อนต่าง ๆ โดยที่สารองค์ประกอบทั้งหมดที่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ ต้องผ่านการทำบริสุทธิ์ และ กำจัดความชื้นออกเป็นอย่างดี สำหรับการหยุดปฏิกิริยา จะมีอัตราการหยุดปฏิกิริยาที่สูงกับ สารประกอบที่มีอะตอมของไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เป็นองค์ประกอบ เช่น โมเลกุลของน้ำ และ โมเลกุลของกรด เป็นต้น หรือ อาจเกิดปฏิกิริยาแบบจับคู่ของโซ่ (Coupling Reaction) กับ สารประกอบ ไดเฮไลด์ (Dihalide Compounds)

Termination:



จากที่ได้กล่าวมาข้างต้นว่าระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบ การถ่ายโอนหมู่เคมีนี้ เป็นระบบแบบ "Living" ดังนั้นการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์ที่เตรียมได้ จะมีการกระจายตัวแบบแคบ และ เป็นการกระจายตัวแบบ "Poisson"

บทที่ 7

ระบบการเตรียมพอลิเมอร์ (POLYMERISATION PRACTICE)

7.1 ระบบแบบไม่มีตัวทำละลาย (Bulk Polymerisation)

วิธีการเตรียมพอลิเมอร์ที่ดูแล้วง่ายที่สุด และเป็นวิธีการเตรียมอย่างตรงไปตรงมาที่สุด ก็คือระบบที่มีการเปลี่ยนจากมอนอเมอร์ ไปเป็นพอลิเมอร์ โดยไม่มีตัวกลางใด ๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง วิธีการดังกล่าวเรียกว่าปฏิกิริยาในระบบ “Bulk หรือ Mass” โดยในการเตรียมจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบพื้นฐานคือ มอนอเมอร์ ซึ่งส่วนใหญ่อยู่ในสถานะของเหลว ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายสำหรับการละลายของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และ บางทีอาจจะละลายตัวไอออนถ่ายปฏิกิริยาด้วยก็ได้

โดยทั่วไปแล้วการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบดังกล่าวอาจจะดูแล้วง่ายแต่ในความเป็นจริงระบบการเตรียมดังกล่าว จะมีปัญหาบางประการติดตามมา โดยเฉพาะปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ตัวอย่างปัญหาที่พบมากได้แก่ การเกิดปรากฏการณ์ “Autoacceleration” หรือ “Tromsdorff Effect” ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ ในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา อัตราเร็วของการปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของปฏิกิริยาการแผ่ขยายของโซ่ (Propagation Rate) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปถึงช่วงระยะเวลาหนึ่ง อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้น ซึ่งอุณหภูมิที่สูงขึ้นเกิดจากการคายความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา (Heat of Polymerisation) แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจนกระทั่ง มีปริมาณของโซ่เพิ่มมากขึ้น และ ความยาวของโซ่เพิ่มมากขึ้น ของเหลวในถังปฏิกิริยาก็จะมีค่าความหนืดสูงมากขึ้น ซึ่งจะทำให้การเคลื่อนที่โมเลกุลของมอนอเมอร์เคลื่อนที่ได้ช้าลง ทำให้โอกาสที่มอนอเมอร์จะเข้าต่อเชื่อมกับปลายของโซ่ โดยการแผ่ซิม (Diffusion) เกิดขึ้นได้ยาก แต่ขณะที่ปลายของโซ่จะมีโอกาสในการเกิดการหยุดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยารวมก็จะมีค่าลดลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ มีปริมาณมอนอเมอร์เหลืออยู่ อีกทั้งผลของความไม่

สม่ำเสมอของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ก็ส่งผลทำให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีค่าการกระจายน้ำหนักโมเลกุลที่กว้างอีกด้วย

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์จากไวนิลมอนอเมอร์ (Vinyl Monomers) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการแตกของพันธะคู่ นั้น จะเป็นปฏิกิริยาการคายความร้อน (Exothermic) ในปริมาณสูง โดยปกติจะมีค่าพลังงานความร้อนที่คายออกมาระหว่าง -10 ถึง -21 kcal/mol. ในขณะที่เดียวกันเนื่องจากระบบปฏิกิริยาของสารอินทรีย์โดยทั่วไป โดยเฉพาะสารพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าความจุความร้อนต่ำ (Low Heat Capacity) และ ค่าการนำความร้อนต่ำด้วย (Low Heat Conductivity) ซึ่งจะทำให้การถ่ายโอนความร้อนเนื่องจากการกวน (Convection Heat Transfer) มีประสิทธิภาพต่ำด้วย ผลลัพธ์ดังกล่าว บวกกับค่าความหนืดของพอลิเมอร์ที่สูงด้วย ก็ส่งผลทำให้ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาสูงมาก และ อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาก็เพิ่มสูงขึ้นจนไม่สามารถควบคุมได้ในที่สุด สุดท้ายสายพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นก็จะถูกทำลายด้วยความร้อนดังกล่าวไป

ตัวอย่างที่ 7.1 จงคำนวณหาค่าอุณหภูมิสูงสุดที่เป็นไปได้ อันเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิสไตรีนจากสไตรีนมอนอเมอร์ ถ้าสมมุติว่าระบบไม่มีการถ่ายโอนความร้อนออกจากระบบเลย และ ค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา (Heat of Polymerisation, ΔH_p) เท่ากับ -13.4 kcal/mol. และ น้ำหนักโมเลกุลของสไตรีนเท่ากับ 104 g/mol.

วิธีทำ:

- ณ 100% Conversion ของการเกิดปฏิกิริยาของสไตรีนจำนวน 1.0 โมล จะให้พลังงานออกมาเท่ากับ $= 16400$ cal.
- ถ้าของเหลวอินทรีย์โดยทั่วไปมีค่าความจุความร้อน (C_p) เท่ากับ $= 0.5$ cal./g. $^{\circ}$ C
- ดังนั้นในการเกิดปฏิกิริยาของสไตรีนจำนวน 1.0 โมล (n) จะทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (ΔT_{\max}) เท่ากับ

$$\Delta T_{\max} = \frac{\Delta H_p}{n \times C_p}$$

$$= 16400 \frac{\text{cal.}}{\text{mol.}} \times 1 \frac{1.0 \text{ mol.}}{104 \text{ g.}} \times \frac{\text{g}^\circ \text{C}}{0.5 \text{ cal.}}$$

$$= 315^\circ \text{C}$$

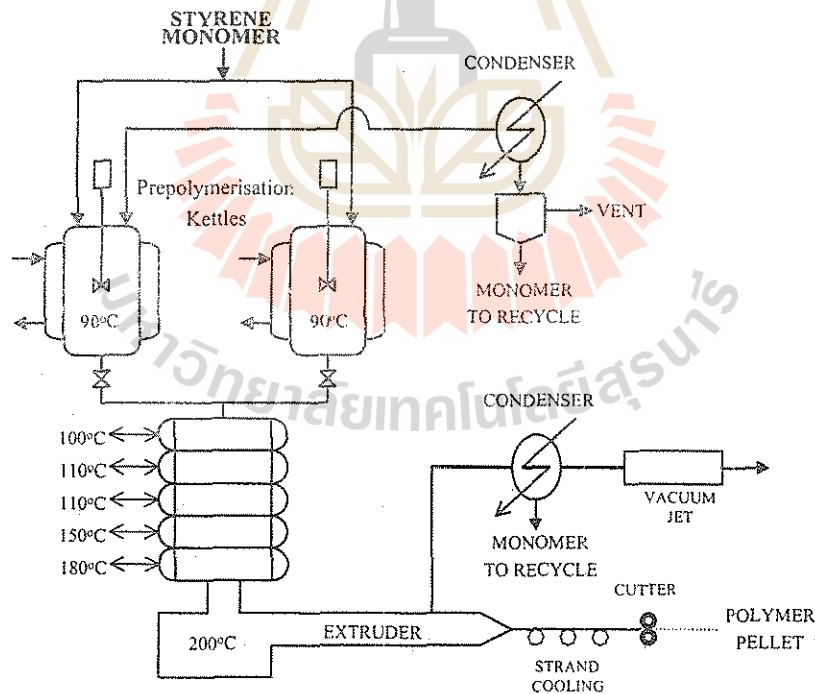
จากตัวอย่างจะเห็นว่าอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มสูงขึ้นถึง 315°C ซึ่งสูงกว่าจุดเดือดของสไตรีนมอนอเมอร์ ซึ่งมีค่าประมาณ 146°C มาก ซึ่งถ้าเราเริ่มต้นปฏิกิริยาที่ 50°C อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาอาจจะเพิ่มสูงถึงอุณหภูมิการสลายตัว (Degradation Temperature) ของโซ่พอลิสไตรีนก็ได้ ในการแก้ปัญหาในเรื่องของอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นมากของปฏิกิริยาอาจจะทำได้หลายวิธี อาทิเช่น

- (1) พยายามทำให้ขนาดของปฏิกิริยามีขนาดเล็ก เช่น ในการเตรียม แผ่น PMMA จะเตรียมแผ่นที่มีขนาดความหนาไม่เกิน 5 นิ้ว เป็นต้น
- (2) ความคุมให้อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปอย่างช้า ๆ ที่อุณหภูมิต่ำ หรือ ให้ปริมาณความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยามีค่าต่ำ ๆ แต่การกระทำดังกล่าวในเชิงพาณิชย์แล้ว จะทำให้ยอดการผลิตต่อหน่วยเวลาดลดลง ซึ่งจะไม่เป็นผลดีต่อธุรกิจ
- (3) อาจจะเริ่มต้นปฏิกิริยาจาก การละลายพอลิเมอร์ที่ต้องการเตรียม กับ มอนอเมอร์ให้อยู่ในรูปของสารละลายชั้น “Syrup” ซึ่งอาจจะกระทำได้ 2 วิธีก็คือ การนำมอนอเมอร์ไปทำให้เกิดปฏิกิริยาบางส่วน (Partial Conversion) ก่อนแล้วหยุดปฏิกิริยาเพื่อให้อุณหภูมิลดลง แล้วจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาต่อไป อีกวิธีหนึ่งก็คือ นำโซ่พอลิเมอร์มาละลายในตัวทำละลายมอนอเมอร์ วิธีการดังกล่าวจะช่วยลดปริมาณความร้อนที่จะเกิดขึ้น นอกจากวิธีดังกล่าวยังช่วยลดค่าการหดตัวของชิ้นงานที่เตรียมด้วยวิธีการหล่อ (Casting) ด้วยปฏิกิริยาแบบนี้ด้วย
- (4) ทำให้เกิดปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องในถังปฏิกรณ์ที่มีพื้นผิวถ่ายเทความร้อน ต่อ หน่วยการเกิดปฏิกิริยาสูง ๆ

โดยปกติปฏิกิริยาแบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลายนี้ จะใช้เตรียมผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีรูปร่างโค้งมน และ ซับซ้อน โดยการให้เกิดปฏิกิริยาภายในแม่พิมพ์ ตัวอย่างเช่น การหล่อเคลือบ (Encapsulating) ชิ้นส่วนทางอิเล็กทรอนิกส์ ส่วนปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลายแบบต่อเนื่อง (Continuous Bulk Polymerisation) ยังมีใช้ในการเตรียมพอลิสไตรีน โดยใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 7.1 โดยที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ประมาณ 70% ในถังกวน (Stirred Tank) จากนั้นจึงถ่ายโอนสารละลายพอลิเมอร์ที่

เตรียมได้ลงบนหอปฏิกร(Tower Reactor) ซึ่งมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามลำดับ เพื่อให้ค่าความหนืดคงที่ ระหว่างที่การดำเนินไปของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ การไหลลงของของเหลวอาจจะเนื่องมาจากแรงโน้มถ่วงของโลก หรือ อาจจะใช้ใบพัดแบบเกลียวหมุนก็ได้ โดยที่การถ่ายโอนความร้อนจะเกิดขึ้นรอบ ๆ ผนังของหอคอย สุดท้ายจะได้ค่าการเกิดปฏิกิริยาสุดท้าย ณ ตรงปลายสุดของหอปฏิกรที่ประมาณ 95% แล้วจึงส่งผ่านเข้าไปในเครื่องฉีดเม็ด(Extruder) เพื่อฉีด และ ตัดเป็นเม็ดพอลิเมอร์ในที่สุด ภายในเครื่องฉีดเม็ดนี้ ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้เล็กน้อย และ มอนอเมอร์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาก็จะถูกดูดก้างจัดออกไปโดยการใช้ระบบสุญญากาศ

ส่วนแผ่น PMMA จะผลิตโดยการหล่อแผ่นในแม่พิมพ์โลหะที่ฉีดฉนวนกันความร้อน โดยเริ่มต้นจากสารละลายเข้มข้นของ PMMA ที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายมอนอเมอร์ MMA ก่อน โดยจะให้ความเข้มข้นเริ่มต้นของพอลิเมอร์ในมอนอเมอร์ประมาณ 5 - 10% โดยน้ำหนัก



รูปที่ 7.1 แสดงแผนภาพการเตรียมพอลิสไตรีนจากปฏิกิริยาแบบไม่มีตัวทำละลาย

โดยทั่วไประบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลายนี้จะเป็นระบบวัฏภาคเดียว(Homogeneous) แต่ถ้าบางกรณีพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นไม่สามารถละลายได้ในมอนอเมอร์ ก็จะทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นตกตะกอนออกมา ระบบดังกล่าวจะเรียกว่าระบบวัฏภาคผสม(Heterogeneous) หรือ การเกิดปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบตกตะกอน (Precipitation Polymerisation) ตัวอย่างของระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบดังกล่าวได้แก่ พอลิอะคริโลไนไตรล์ (Polyacrylonitrile, PAN) และ พอลิไวนิลคลอไรด์(Poly(vinyl chloride), PVC) เป็นต้น

นอกจากนี้ในอดีตพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ(LDPE) ก็ยังผลิตโดยกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลายอีกด้วย โดยที่ความดันในถังปฏิกรณ์เดี่ยว(Batch Reactor) จะสูงมาก อยู่ระหว่าง 15,000 ถึง 50,000 psi หรือ 1,000 ถึง 3,400 ความดันบรรยากาศ และ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง 150 ถึง 130°C แต่ปัจจุบันได้มีการพัฒนามาใช้ระบบถังปฏิกรณ์แบบท่อ(Tubular Reactor) และ มีการผลิตแบบต่อเนื่อง(Continuous Process) โดยให้ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาอยู่ประมาณ 20% หรือ อาจจะน้อยกว่านี้เล็กน้อย โดยที่สารละลายพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะเข้าสู่หน่วยกระบวนการแยกสาร(Separation Unites) ต่อไป ตารางที่ 7.1 แสดงการเปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อยของการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบแบบไม่มีตัวทำละลาย

ข้อดี(Advantages)	ข้อด้อย(Disadvantages)
<ul style="list-style-type: none"> ● เนื่องจากในกระบวนการผลิตมีการใช้เฉพาะ มอนอเมอร์ ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา หรือ ตัวถ่ายโอนปฏิกิริยาเท่านั้น ฉะนั้นพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จึงมีความบริสุทธิ์สูง ● สามารถผลิตผลิตภัณฑ์ที่มีรูปร่างซับซ้อนได้โดยตรงจากกระบวนการปฏิกิริยาการหล่อในแม่พิมพ์ ● ปฏิกิริยาให้ค่าอัตราส่วนปริมาณผลลัพธ์ของผลิตภัณฑ์ ต่อ ปริมาตรของถังปฏิกรณ์สูง(Yield per Reactor Volume) 	<ul style="list-style-type: none"> ● การควบคุมปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ หรือ น้ำหนักโมเลกุลของโพลิเมอร์กระทำได้ยาก ● ถ้าต้องการควบคุมอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาต้องทำให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างช้า ๆ ซึ่งไม่คุ้มค่าในเชิงพาณิชย์ ● จากบทที่ 3 ที่ผ่านมา ถ้าต้องการขนาดของโพลิเมอร์ และ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็ว นั้นกระทำได้ค่อนข้างยาก เนื่องจากปัจจัยทั้ง 2 เป็นสัดส่วนผกผันกับความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ● พอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้มักจะมีปริมาณของมอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยาเป็นสารปนเปื้อน จึงไม่สามารถนำพอลิเมอร์ดังกล่าวไปใช้ในวงการแพทย์ หรือ ภาชนะบรรจุอาหารได้

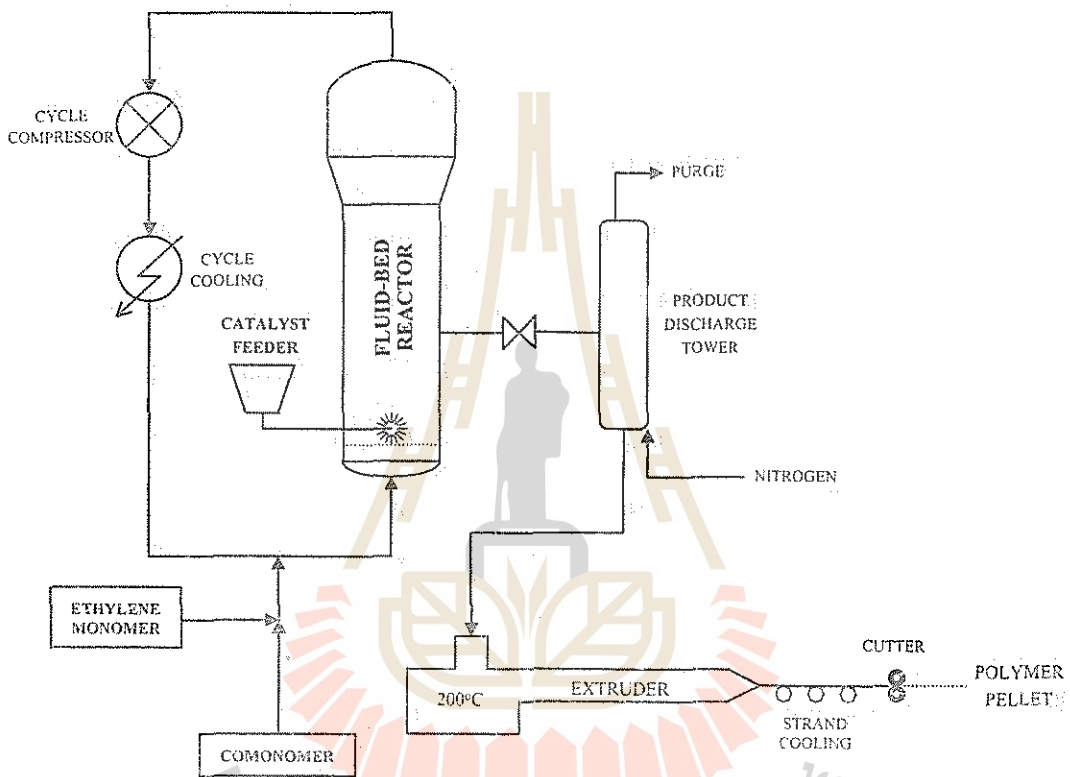
ตารางที่ 7.1 เปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อย ของระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลาย

7.2 ระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบวัฏภาคก๊าซ (Gas Phase Polymerisation Processes)

สำหรับพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์ชนิดที่เป็นคาร์บอนพันธะคู่ หรือ หรือเรียกว่า “Olefinic Monomer” และใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาชนิด “Ziegler-Natta” นั้น ปัจจุบันจะใช้ระบบการเตรียมในแบบวัฏภาคของก๊าซ ซึ่งได้รับความสนใจในช่วง 10 ปีที่ผ่านมา รูปที่ 7.2 แสดงลักษณะถังปฏิกรณ์ที่เราเรียกว่า “Fluidized Bed Process” ซึ่งเป็นลิขสิทธิ์ของ UNIPOL[®] ซึ่งมีความดันอากาศภายในอยู่ในช่วง 100 – 300 psi หรือ 7 – 20 ของความดันบรรยากาศ และ อุณหภูมิที่ใช้เกิดปฏิกิริยาประมาณ 100°C มอนอเมอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา หรือ ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และ ไฮโดรเจน ก๊าซ ซึ่งทำหน้าที่เป็นสารถ่ายโอนโวล (Chain Transfer Agent) จะถูกป้อนเข้าไปในถังปฏิกรณ์ แล้วก็จะเกิดการไหลวนของส่วนผสมดังกล่าว ทำให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็นอนุภาคของโซ่พอลิเมอร์ โดยที่ส่วนด้านบนของถังปฏิกรณ์จะมีลักษณะโค้งมนบานใหญ่กว่าด้านล่าง ซึ่งจะทำให้เกิดการฟุ้งกระจายของอนุภาค ส่วนบริเวณด้านล่างของถังปฏิกรณ์ จะทำให้ความเร็วของการไหลวนของต่ำลง เพื่อให้มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยาหายไปเป็นโซ่พอลิเมอร์ มอนอเมอร์จะไหลผ่านตัวถ่ายเทความร้อน (Heat Exchanger) เพื่อถ่ายเทความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา เมื่อได้ขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ตามต้องการแล้ว ก็จะทำการถ่ายพอลิเมอร์ออกจากถังปฏิกรณ์ ในลักษณะคล้ายกับผงซักผ้า จากนั้นอาจจะนำผงเม็ดพอลิเมอร์ไปฉีดเป็นเม็ด เพื่อสะดวกในการขนส่งสินค้าต่อไป ก็ได้

ถ้าเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตแบบเดิม ๆ จะพบว่ากระบวนการผลิตพอลิเมอร์แบบใช้วัฏภาคของก๊าซมีข้อได้เปรียบหลายประการ ประการหนึ่งก็คือ ถ้ากระบวนการผลิตใช้ระบบตัวเร่งที่มีค่า อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ผลิตได้ ต่อ น้ำหนัก 1 กรัม ของตัวเร่งปฏิกิริยา (High Yield Catalyst) เช่น ระบบตัวเร่งที่มีค่าดังกล่าวสูงถึง ๑,๐๐๐ กรัม/กรัม ของตัวเร่ง นั้นในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการผลิตนั้น ไม่มีความจำเป็นที่ต้องแยกเอาตัวเร่งออกจากเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตลง นอกจากนี้ระบบตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ๆ สามารถผลิตพอลิโพรพิลีนที่มีค่าดัชนี “Isotactic” สูง ๆ ได้ด้วย นอกจากนี้เนื่องจากระบบการผลิตดังกล่าวใช้ความดันค่อนข้างต่ำ ทำให้ลดต้นทุนในเรื่องอุปกรณ์ เครื่องจักร เพิ่มความดันลงได้อีกด้วย และ เนื่องจากระบบดังกล่าวไม่มีการใช้ตัวทำละลาย ทำให้สะดวกต่อการแยกเอามอนอเมอร์ที่เหลือในปฏิกิริยาออกได้ง่ายด้วย นอกจากนี้ตามทฤษฎีแล้วการเปลี่ยนระบบตัวเร่ง และ ปรับเปลี่ยนสภาวะการผลิตเพียงเล็กน้อย เราก็สามารถใช้ปฏิกรณ์ในการผลิตนี้ ไปผลิตพอลิเมอร์ชนิดอื่น เช่น HDPE หรือ LLDPE ได้ด้วย จากที่ได้กล่าวมาจะเห็นว่ากระบวนการผลิตแบบใช้วัฏภาคก๊าซ นี้

สามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้มาก และ ยังลดการใช้พลังงาน และ มลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย แต่ได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติดีกว่าด้วย



รูปที่ 7.2 แผนภาพแสดงกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์ในแบบวิภูภาคของก๊าซ โดยใช้เทคโนโลยีของ UNIPOL®

7.3 ระบบผลิตพอลิเมอร์แบบใช้ตัวทำละลาย (Solution Polymerisation)

การเติมตัวทำละลายที่เสถียรตัว ลงไปในถังปฏิกรณ์เตรียมโซ่พอลิเมอร์ จะช่วยแก้ปัญหาต่างที่กล่าวมาในระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่ใช้ตัวทำละลาย (Bulk Polymerisation) เช่น การถ่ายโอนความร้อนดีขึ้น ค่าความหนืดของส่วนผสมในช่วงท้ายของปฏิกิริยาลดลง เป็นต้น การลดลงของอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสามารถประมาณการได้ดังแสดงในตัวอย่างที่ 7.2

ตัวอย่างที่ 7.2 จงประมาณค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของระบบการเตรียมพอลิเมอร์ที่ใช้ความเข้มข้นของสไตรีนมอนอเมอร์เริ่มต้นที่ 20% โดยน้ำหนัก ในตัวทำละลายที่เสถียรตัวชนิดหนึ่ง ถ้าสมมุติว่าระบบไม่การสูญเสียความร้อนให้แก่สิ่งแวดล้อม

วิธีทำ: ในสารละลายหนัก 100 กรัม จะมีสไตรีนมอนอเมอร์ ($M_w = 104 \text{ g/mol}$) อยู่ 20 กรัม ดังนั้นปริมาณ

ความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาจะคำนวณได้จาก

$$\frac{\text{mass} \times \Delta H_p}{M_w} = 20 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol}}{104 \text{ g}} \times \frac{16,400 \text{ cal}}{\text{mol}}$$

$$= 3150 \text{ cal.}$$

จากค่าพลังงานที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยา ทำให้คำนวณอุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นได้จาก

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{\text{Heat}}{C_p \times \text{mass}}$$

$$= 3150 \text{ cal.} \times \frac{\text{g}^\circ\text{C}}{0.5 \text{ cal.}} \times \frac{1}{100 \text{ g}}$$

$$= 63^\circ\text{C}$$

จากตัวอย่างจะเห็นว่าอุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นเพียง 63°C ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่ใช้ตัวทำละลายดังที่ได้คำนวณในตัวอย่างที่ 7.1 ที่ผ่านมา ซึ่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 315°C ตารางที่ 7.2 เป็นตารางเปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อยของระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบที่ใช้ตัวทำละลาย

ข้อดี(Advantages)	ข้อด้อย(Disadvantages)
<ul style="list-style-type: none"> ควบคุมความร้อนของปฏิกิริยาได้ง่าย ปฏิกิริยาจะเป็นไปตามทฤษฎีจลศาสตร์ที่ทดลองได้ ทำให้ง่ายในการออกแบบถังปฏิกรณ์การผลิต ในการเตรียมพอลิเมอร์ที่เป็นสารเคลือบผิว เช่น เลคเกอร์ เป็นต้น 	<ul style="list-style-type: none"> เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยา และ ความยาวใช้เป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของมอนอเมอร์ ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายทำให้ความเข้มข้นลดลง ตัวทำละลายส่วนใหญ่ติดไฟ มีราคาแพง บางชนิดไม่ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม และ มนุษย์ด้วย ต้องทำการแยกเอาตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ซึ่งมีค่าใช้จ่ายเพิ่ม และ อาศัยเทคโนโลยี ด้วย การกำจัดตัวทำละลายปนเปื้อนทำได้ยาก เนื่องจากความเข้มข้นมอนอเมอร์ต่ำทำให้ปริมาณผลผลิต ต่อ ปริมาตรถังปฏิกรณ์ ต่ำ

ตารางที่ 7.2 เปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อยของระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบใช้ตัวทำละลาย

ระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบใช้ตัวทำละลายนี้มักจะใช้เตรียมพอลิเมอร์ชนิด เทอร์โมเซตติ้ง(Thermosets) จากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัว(Condensation Polymerisation) ซึ่งมักจะมิจุดเดือดที่ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยา(% Conversion) ที่ไม่สูงมากนัก ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวอาจจะเกิดในถังปฏิกรณ์แบบต้มกลั่น(Reflux) ก็ได้ โดยที่โมเลกุลของน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาแบบกลั่นตัวจะถูกกำจัดโดยการกลั่นตัวร่วมกับตัวทำละลายอินทรีย์ และ แยกชั้นออกจากกัน สุดท้ายชั้นที่เป็นน้ำก็จะถูกเทแยกออกจากชั้นของตัวทำละลายอินทรีย์ ส่วนตัวทำละลายอินทรีย์ก็จะถูกนำกลับไปในถังปฏิกรณ์ต่อไป ซึ่งปริมาณของน้ำที่ถูกกำจัดออกมานอกจากจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นแล้ว เรายังใช้เป็นการหาอัตราเร็วของการดำเนินไปของปฏิกิริยาได้ด้วย

ปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์ ที่ใช้หมู่ไอออนเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา(Ionic Polymerisation) จะเป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ตัวทำละลายทั้งสิ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยาที่ใช้ระบบตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta ก็ต้องเตรียมในสถานะที่มีตัวทำละลายด้วย ในกรณีของการเตรียม พอลิเอทิลีน และ พอลิโพรพิลีน ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ทั้ง 2 โซลิวต์ที่เกิดยาวขึ้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จะอยู่ในรูปของของแข็งที่แขวนลอยอยู่ในตัวทำละลาย คล้ายกับเจล ทำให้เรียกระบบการเตรียมพอลิเมอร์ดังกล่าวว่า “Slurry Polymerisations” เป็นต้น

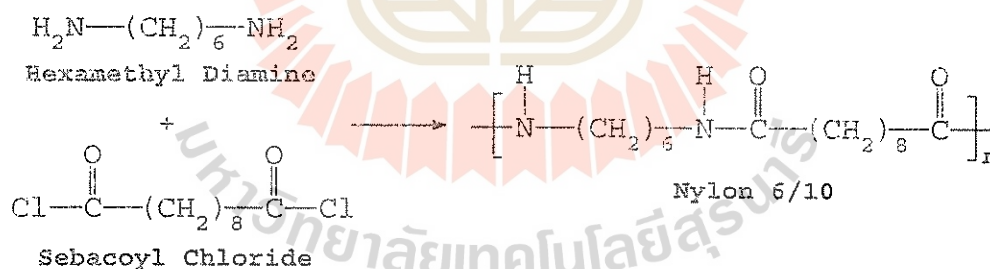
รูปที่ 7.3 เป็นแผนภาพระบบถังปฏิกรณ์ การเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta จากแผนภาพจะเห็นว่า ความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกถ่ายโอนออกโดยใช้ระบบต้มกลั่นตัวทำละลาย การใช้ระบบหล่อเย็นรอบถังปฏิกรณ์(Cooling Jacket) และ ระบบอุปกรณ์ถ่ายเทความร้อนภายนอก(External Heat Exchanger) สารเมทธานอล หรือ กรด จะถูกใช้เพื่อหยุดปฏิกิริยาของตัวเร่ง(Catalyst Deactivation) และ ถูกแยกออกในที่สุดด้วยกระบวนการกรอง(Filtration) หรือ การปั่นเหวี่ยง(Centrifugation) แต่ถ้าระบบการผลิตที่เตรียมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีค่าอัตราส่วนปริมาณพอลิเมอร์ที่ผลิตได้ ต่อ ปริมาณ 1 กรัม ของตัวเร่งที่ใช้ มีค่าสูงมาก ๆ ระบบการแยกบริสุทธิ์ดังกล่าวก็ไม่จำเป็นต้องมี ทำให้ประหยัดต้นทุนค่าใช้จ่ายลงไปได้อีก ในบางระบบของการผลิตพอลิโพรพิลีน อาจจะมีขั้นตอนการกำจัดแยกเอาพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ “Atactic” ออกไปโดยใช้การชะล้างด้วยตัวทำละลาย เช่น ตัวทำละลาย เฮปเทน (Heptane) เป็นต้น ส่วนของตัวทำละลาย และ มอนอเมอร์ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา จะถูกกำจัดออกโดยการใช้ไอน้ำร้อนเป่าผ่านเม็ดพอลิเมอร์ จากนั้นจึงทำให้ไอน้ำเย็นตัว และ สารอินทรีย์ก็จะแยกชั้นออกมาจากน้ำ จึงทำการไซแยกออกมา จากนั้น ส่วนของพอลิเมอร์ที่ขึ้นน้ำ ซึ่งมีลักษณะเป็นก้อนเล็ก ก็ไปทำให้แห้ง และ ในที่สุดก็ผ่านเข้าไปในเครื่องฉีดเม็ดเพื่อฉีด และ ตัด เป็นเม็ดพอลิเมอร์ต่อไป

7.4 การผลิตพอลิเมอร์แบบกั่นตัวระหว่างวัฏภาค (Interfacial Polycondensation)

ในการใช้ตัวทำละลาย 2 ชนิด ที่ไม่ผสมเข้ากันได้ เช่น น้ำ กับ ตัวทำละลายอินทรีย์เคมี สำหรับการเตรียมพอลิเมอร์ โดยผ่านปฏิกิริยาแบบกั่นตัว จะทำให้เกิดการแยกชั้นกันระหว่างตัวทำละลาย 2 ชนิดนั้น เรียกว่า “Interfacial Polycondensation” ซึ่งส่วนใหญ่ใช้ในการเตรียมพอลิเมอร์ในห้วงปฏิบัติการเป็นส่วนใหญ่ ยังไม่มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมให้เห็นเลย โดยในระบบการเกิดปฏิกิริยานั้น มอนอเมอร์ตัวหนึ่งจะละลายในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ หรือ เป็นตัวทำละลายที่มีขั้ว(Polar Solvents) ส่วนมอนอเมอร์อีกตัวหนึ่งจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ หรือ

สารที่ไม่มีขั้ว(Non-polar Solvents) ส่วนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ 2 ตัว ที่บริเวณผิวสัมผัสของตัวกลางทั้งสอง และ อาจจะละลายในตัวทำละลายที่มีขั้ว หรือ ไม่มีขั้วก็ได้ หรือ เกิดขึ้นระหว่างชั้นของตัวทำละลายทั้ง 2 ตัวก็ได้

ตัวอย่างการเตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาดังกล่าว ได้แก่การเตรียมพอลิเมอร์ตระกูลไนลอน เช่นการเตรียม ไนลอน 6/10 จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง เฮกซะเมทิลลีน ไดเอมีน(Hexamethylene Diamine) กับ กรดเซบาโคอิล คลอไรด์(Sebacoyl Chloride) หรือ เราเรียกปฏิกิริยาการเตรียมไนลอนดังกล่าวว่า “Nylon Trick” ซึ่งเป็นตัวอย่างสำคัญของการเตรียมพอลิเมอร์จากระบบปฏิกิริยากลั่นตัวระหว่างวัฏภาคที่เห็นได้ชัดเจนมาก ในระบบปฏิกิริยาดังกล่าวไดเอมีนมอนอเมอร์จะละลายในน้ำที่มีค่าเป็นด่าง(pH >8) ของ NaOH ส่วนมอนอเมอร์ที่เป็นกรดจะละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น คาร์บอนเตตระคลอไรด์(Carbon Tetrachloride, CCl₄) หรือ ตัวทำละลายเอทิลลีนไดคลอไรด์(Ethylene Dichloride, (CH₂)₂Cl₂) เป็นต้น เมื่อค่อย ๆ เทสารละลาย 2 ชนิดเข้าหากัน จะเห็นแผ่นพอลิเมอร์เกิดขึ้นทันทีระหว่างชั้นของสารละลายทั้ง 2 ถ้าทำการค่อย ๆ ดึงแผ่นฟิล์มพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นออกมาอย่างช้า ๆ ก็จะได้แผ่นพอลิเมอร์ต่อเนื่องกันออกมาเป็นเส้น ๆ แต่ในเชิงพาณิชย์แล้ว เราอาจจะตีความผสมชั้นของตัวทำละลายทั้ง 2 ชั้นให้ผสมกันละลายก็ได้ และ จะทำการกรองพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นในรูปของผงพอลิเมอร์ต่อไป



ข้อดีที่สำคัญของการเตรียมพอลิเมอร์ในระบบดังกล่าวนี้ ได้แก่ ปฏิกิริยาเกิดขึ้นระหว่างชั้นของตัวทำละลายอย่างรวดเร็ว ที่อุณหภูมิห้อง และ ความดันบรรยากาศปกติ ซึ่งถ้าเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีตัวทำละลายแล้ว สำหรับปฏิกิริยาการกลั่นตัว จะต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้มอนอเมอร์เกิดการหลอมตัว และ ต้องใช้ความดันสูญญากาศเพื่อดูดไล่เอาสารโมเลกุลขนาดเล็กที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกจากปฏิกิริยาด้วย แต่โดยทั่วไปราคาต้นทุนของมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาแบบนี้มีราคาแพง เมื่อเทียบกับเอสเทอร์มอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ในปฏิกิริยาแบบหลอมตัวโดยไม่มีตัวทำละลาย

7.5 การผลิตเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension Polymerisation)

จากหัวข้อ 7.1 ที่ผ่านมาได้สรุปข้อต่อข้อหนึ่ง ของระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบไม่มีตัวทำละลายว่า การถ่ายโอนความร้อนที่เกิดจากความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างไม่มีประสิทธิภาพ ทำให้เกิดปัญหาเรื่องของ “Heat Run Away” ส่งผลถึงคุณภาพของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ผลิตได้ ที่มีความยาวโซ่ไม่สม่ำเสมอ ถ้าสามารถที่จะทำให้ขนาดของมวลน้ำหนักรวมของมอนอเมอร์ที่กำลังเกิดปฏิกิริยามีขนาดเล็กลง ก็จะทำให้พื้นที่ผิวของมวลสารที่จะทำถ่ายเทความร้อนมีมากขึ้น และ แน่นหนาประสิทธิภาพการถ่ายโอนความร้อนก็จะดีขึ้น การแก้ปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้โดยการทำให้มวลของมอนอเมอร์แขวนลอยอยู่ในน้ำ ในรูปของเม็ดมอนอเมอร์เล็ก ๆ (Droplets) ที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางในช่วง 0.01 ถึง 1.0 มิลลิเมตร การแขวนลอยในลักษณะดังกล่าวนอกจากจะเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวของมวลขณะเกิดปฏิกิริยาแล้ว ของเหลวที่ใช้แขวนลอยซึ่งส่วนใหญ่ใช้น้ำ ซึ่งมีค่าความจุความร้อนสูง ก็จะรับโอนความร้อนจากปฏิกิริยา ทำให้อุณหภูมิของปฏิกิริยาไม่เพิ่มสูงขึ้นมากนัก การแขวนลอยของเม็ดมอนอเมอร์ในลักษณะดังกล่าวมีลักษณะคล้ายกับเป็นถังปฏิกรณ์ขนาดเล็ก ๆ (Micro Reactors) แขวนลอยอยู่ในตัวกลางที่จะรับการถ่ายโอนความร้อน

คุณลักษณะองค์ประกอบที่สำคัญของระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension Polymerisation) นี้ได้แก่

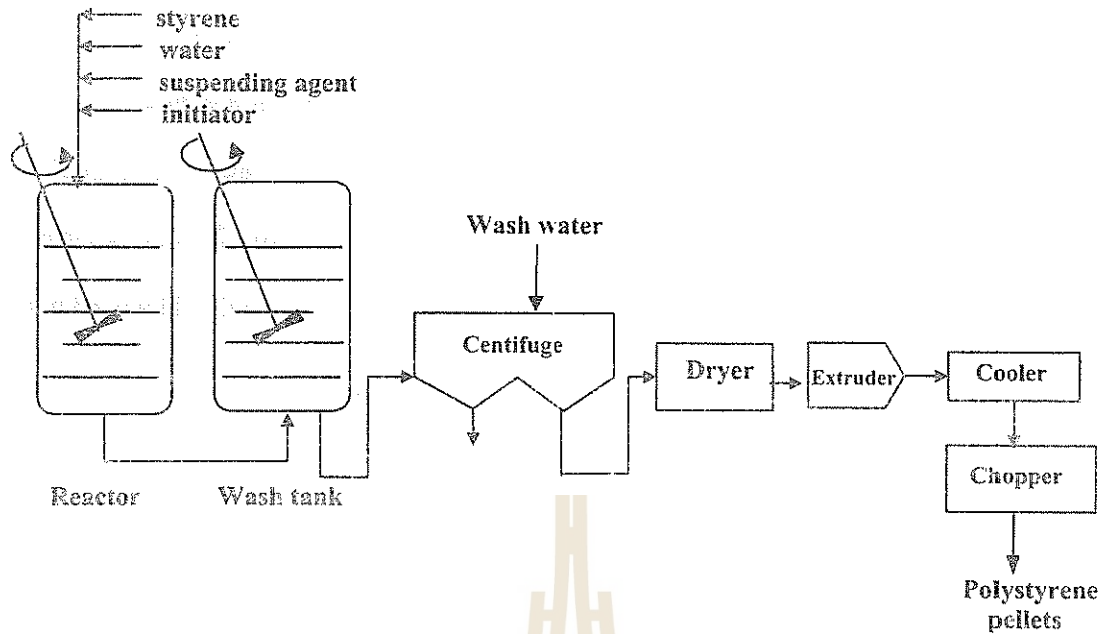
- มอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมซึ่งเป็นพวกไวนิลมอนอเมอร์ จะต้องไม่สามารถละลายน้ำได้
- ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาจะต้องละลายในมอนอเมอร์
- สารถ่ายโอนโซ่พอลิเมอร์ (Chain Transfer Agent) จะต้องสามารถละลายในมอนอเมอร์ได้
- สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) หรือ สารช่วยแขวนลอย (Suspending Agent หรือ Protective Colloid) จะต้องละลายในวัฏภาคของน้ำ

จากสูตรสารองค์ประกอบในการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอยนี้ จะเห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์จะเกิดในวัฏภาคของสารละลายในมอนอเมอร์ทั้งหมด และ เพื่อป้องกันไม่ให้เม็ดมอนอเมอร์แขวนลอยขนาดเล็ก มารวมตัวกันเป็นเม็ดขนาดใหญ่ นอกจากจะใช้สารช่วยแขวนลอยแล้ว จะทำได้โดยการใช้เครื่องตีปั่นกวนผสมตลอดเวลา อัตราเร็วของการตีปั่นจะเป็นสัดส่วนผกผันกับขนาดของเม็ดพอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้

มีสารช่วยแขวนลอย 2 ชนิดที่นิยมใช้ในกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบนี้ ชนิดแรกจะเป็นพอลิเมอร์ที่ละลายในน้ำ และ ทำให้น้ำมีความหนืดเพิ่มขึ้น เช่น สารพวก พอลิเอทิลีนไกลคอล(Poly(ethylene glycol) ซึ่งพอลิเมอร์พวกนี้ จะไปห่อหุ้มเม็ดมอนอเมอร์ไว้ และ ป้องกันไม่ให้เม็ดพอลิเมอร์กลับมารวมตัวกันได้ ส่วนอีกชนิดหนึ่งจะเป็นสารที่จัด อยู่ในกลุ่มของเกลืออนินทรีย์(Inorganic Salt) ที่ไม่ละลายน้ำ เช่น $MgCO_3$ สารพวกนี้จะเกาะติดอยู่ตามผิวสัมผัส ระหว่างเม็ดมอนอเมอร์ กับ น้ำ ทำหน้าที่ผลักเม็ดมอนอเมอร์ออกจากกัน เวลาที่เม็ดมอนอเมอร์จะมารวมตัวกัน ซึ่งประสิทธิภาพการทำงานของสารเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับค่า pH ของน้ำด้วย

ปริมาณมอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมพอลิเมอร์ในระบบแขวนลอยนี้ แต่ละครั้งของการเตรียมจะอยู่ในช่วง 25% ถึง 50% ของปริมาตรของน้ำที่ใช้ในการแขวนลอย ขณะเกิดปฏิกิริยาในถังปฏิกร จะมีการไล่อากาศด้วยก๊าซไนโตรเจนด้วย ตลอดเวลา อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในช่วง $80 - 90^{\circ}C$ การควบคุมอุณหภูมิจะทำได้โดยการผ่านน้ำร้อนรอบ ถังปฏิกร ดังที่ได้กล่าวไปแล้วว่าขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วของการกวนปั่น และ ชนิด ของสารช่วยแขวนลอย ช่วงวิกฤติที่สำคัญในการควบคุมขนาดของเม็ดพอลิเมอร์จะเป็นช่วงที่ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ ประมาณ 20% ถึง 70% เพราะว่า ณ จุดที่ค่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาน้อยกว่านี้เม็ดมอนอเมอร์ยังอยู่ในรูปของ เหลวซึ่งเมื่อรวมตัวกันเป็นเม็ดใหญ่แล้วก็ยังสามารถปั่นตีแยกให้เป็นเม็ดเล็ก ๆ ได้อีก แต่ ณ จุดที่สูงกว่า 70% เนื่องจากเม็ดที่แขวนลอยอยู่เริ่มแข็งตัวมากพอ ที่จะไม่สามารถกลับไปรวมตัวกันเป็นเม็ดใหญ่ขึ้นได้ แต่อย่างไรก็ตามถ้า เม็ดที่เตรียมได้ยังไม่แข็งมากพอ หรือ อุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงมากเกินไป เม็ดพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นก็จะอ่อนตัวมี ลักษณะเหนียว ดังนั้นถ้าลดความเร็วของการปั่น หรือ หยุดการตีปั่นไปเลย ก็จะทำให้เม็ดพอลิเมอร์จับติดกันเป็น ก้อนใหญ่ได้ ดังนั้นถึงแม้ว่าในปฏิกิริยาการเตรียม จะได้เม็ดพอลิเมอร์ที่เป็นเม็ดแข็งแล้ว ก็คงยังต้องทำการตีปั่นต่อ จนกระทั่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ แล้วจึงค่อย ๆ ลดอุณหภูมิถังปฏิกรลงให้เม็ดพอลิเมอร์ได้แข็งตัวอย่างเต็มที่ด้วย

รูปที่ 7.3 แสดงแผนภาพแสดงตัวอย่างกระบวนการผลิตพอลิเมอร์แบบแขวนลอย แบบต่อเนื่อง ที่มีใช้ผลิตในเชิง พาณิชย์แล้ว จากแผนภาพจะเห็นว่าถังปฏิกรที่ทำจากแก้ว หรือ โลหะปลอดสนิม จะหุ้มห่อด้วยระบบควบคุมอุณหภูมิ และมีความจุถึง 200,000 ลิตร หลังจากได้เป็นเม็ดพอลิเมอร์แล้วจะทำการกรองแยก หรือ ปั่นเหวี่ยงแยก ออกจาก ของเหลว หลังจากนั้นจึงทำการล้างเพื่อกำจัดเอาสารช่วยแขวนลอยออก โดยที่ถ้าสารช่วยแขวนลอยเป็นสารพวก เกลืออนินทรีย์ ก็จะใช้ น้ำที่มีสภาพเป็นกรดเล็กน้อยในการล้าง เม็ดพอลิเมอร์ที่ผ่านกระบวนการทำความสะอาดแล้วจะ ไปทำให้แห้งด้วยลมร้อน จากนั้นจึงนำไปบรรจุ หรือ นำไปทำให้เป็นเม็ดโดยใช้เครื่องฉีดเม็ด ต่อไป



รูปที่ 7.3 แผนภาพแสดงอุปกรณ์ตั้งปฏิบัติการเตรียมพอลิสไตรีน แบบแขวนลอย

การเตรียมเม็ดกลมของพอลิเมอร์ จากระบบปฏิกิริยาแบบแขวนลอยนี้ สามารถนำไปประยุกต์เพื่อผลิต เรซินแลกเปลี่ยนประจุ (Ion-exchange Resin) สำหรับการนำไปใช้งานประเภทต่าง ๆ ได้ โดยในขั้นตอนปฏิกิริยาการเตรียมเม็ดพอลิสไตรีนเพื่อใช้ผลิตเป็นพอลิเมอร์เรซินแลกเปลี่ยนประจุ นั้นจะเตรียมเป็นโคพอลิเมอร์ร่างแห กับ ไทไวนิลเบนซีนมอนอเมอร์ (Divinyl Benzene Monomer) จากนั้นจึงนำเม็ดโคพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ไปผ่านกระบวนการทางเคมีเพื่อทำให้เกิดประจุบนผิวของเม็ดพอลิเมอร์ดังกล่าว ถ้าต้องการเพิ่มพื้นที่ผิวของเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้น ทำได้โดยระหว่างการเตรียมพอลิเมอร์ ก็เติมตัวทำละลายอินทรีย์ลงไปจนถึงปฏิกิริยา ทำให้ตัวทำละลายดังกล่าวแทรกตัวอยู่ในพอลิเมอร์ที่ผลิตเตรียมได้ จากนั้นจึงทำกับอบไล่เอาตัวทำละลายออก ทำให้เม็ดพอลิเมอร์ที่ได้มีความพรุนตัวสูง และ ทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงด้วย

เม็ดโฟมของพอลิสไตรีน (PS Foam Beads) ก็เตรียมได้จากกระบวนการผลิตแบบแขวนลอยเช่นกัน หลังจากนั้นไปต้มกลั่นในของเหลวเพนเทน (Pentane) หรือ เติมนลงไปหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว เมื่อนำเม็ดโฟมที่เตรียมได้ ซึ่งมีของเหลวเพนเทนแทรกตัวอยู่ ไปบรรจุอัดในแม่พิมพ์ แล้วผ่านไอน้ำเข้าไป ความร้อนจากไอน้ำจะทำให้เม็ดโฟมอ่อนตัวลง ขณะเดียวกันของเหลวเพนเทน ก็จะกลายเป็นไอระเหยตัวออกจากเม็ดโฟม ทำให้เกิดช่องว่างโพรงอากาศเม็ดโฟมเกิดขึ้นในที่สุด

ในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์แล้วระบบการผลิตพอลิเมอร์แบบแขวนลอยนี้จะถูกจำกัดใช้เตรียมพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเท่านั้น และ มอนอเมอร์ที่ใช้เตรียมจะต้องไม่ละลายในน้ำด้วย สำหรับมอนอเมอร์ที่มีจุดเดือดต่ำ อาจจะต้องมีการใช้ความดันสูงเพื่อช่วยไม่ให้มอนอเมอร์ระเหยตัวได้ง่าย ตัวอย่าง เช่นกรณีของ ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์(Vinyl Chloride Monomer, VCM) เป็นต้น เป็นไปได้ที่จะเตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำ โดยที่จะทำให้เกิดการแขวนลอยในวัฏภาคของของเหลวอินทรีย์ ตารางที่ 7.3 เป็นตารางสรุปเปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อยของระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย

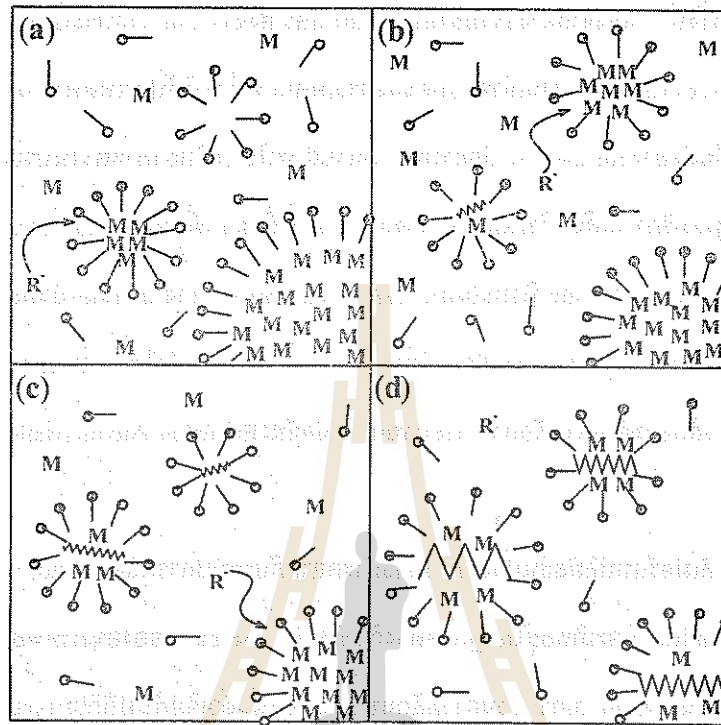
ข้อดี(Advantages)	ข้อด้อย(Disadvantages)
<ul style="list-style-type: none"> • สามารถควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกิริยาได้ง่าย • ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์สุดท้ายที่เตรียมได้ มีรูปร่างที่พร้อมที่จะนำไปขึ้นรูปได้โดยตรง 	<ul style="list-style-type: none"> • ผลผลิตต่อหน่วยปริมาตรของถังปฏิกิริยาดำเนินจากปริมาตรส่วนใหญ่เป็นวัฏภาคของน้ำ • ความบริสุทธิ์ของเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ มีความบริสุทธิ์ น้อยกว่าเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากระบบที่ไม่มีตัวทำละลาย • ระบบการผลิตโดยส่วนใหญ่เป็นแบบถังเดี่ยว มีน้อยครั้งที่เป็นระบบการผลิตแบบต่อเนื่อง • ระบบการผลิตไม่สามารถผลิตพอลิเมอร์จากปฏิกิริยาที่ใช้ระบบตัวเร่งแบบ Ziegler-Natta หรือ ตัวเร่งมีประจุ ได้

ตารางที่ 7.3 สรุปเปรียบเทียบข้อดี และ ข้อด้อยของระบบการเตรียมพอลิเมอร์แบบแขวนลอย

7.6 ระบบการผลิตพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerisation)

ในสมัยสงครามโรคครั้งที่ 2 หลังจากยางธรรมชาติที่ส่งผลิต และ ส่งจำหน่าย จากประเทศในแถบทางเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ถูกกระจับเนื่องจากประเทศญี่ปุ่นเข้าครอบครองประเทศแถบนี้ ทำให้ประเทศทางตะวันตกขาดแคลนยางธรรมชาติเพื่อไปใช้ผลิตเป็นล้อยางรถยนต์ และ ล้อยางอากาศยาน ทำให้ให้นักวิทยาศาสตร์ในประเทศทางตะวันตก โดยเฉพาะประเทศสหรัฐอเมริกา ได้ค้นคว้าเพื่อหาทางสังเคราะห์ยางขึ้นมา เพื่อทดแทนยางธรรมชาติ ยางสังเคราะห์ที่เป็นโคพอลิเมอร์ระหว่าง สไตรีน และ บิวทาไดอีน หรือ ปัจจุบันเรียกว่า ยาง สไตรีน-บิวทาไดอีน (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาโดยกระบวนการพิเศษ เพื่อใช้ทดแทนยางธรรมชาติ โดยที่ในปัจจุบันกระบวนการผลิตยางดังกล่าวเรียกว่า กระบวนการอิมัลชัน (Emulsion Polymerisation) หรือ ลาเท็กซ์ (Latex)

กระบวนการผลิตพอลิเมอร์แบบอิมัลชันนี้จะมีกรรมวิธีการคล้ายกับระบบการผลิตแบบแขวนลอย เพียงแต่วิถุภาคที่เกิดขึ้นเกิดปฏิกิริยาเป็นโซ่พอลิเมอร์ จะเกิดอยู่ในวิถุภาคตรงกันข้ามกัน และ ขนาดของอนุภาคพอลิเมอร์ที่ผลิตได้ มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันค่อนข้างมาก ในกระบวนการผลิตแบบอิมัลชันนั้นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาจะละลายได้ในน้ำ และ แตกตัวเป็นอนุภาคลิสงระ ในน้ำด้วย ส่วนมอนอเมอร์ซึ่งไม่ละลายในน้ำจะกระจายอยู่รวมกันเป็นเม็ดเล็ก ๆ ในวงล้อมของโมเลกุลของสบู่ หรือ สารลดแรงตึงผิว (Surfactant หรือ Emulsifier) ซึ่งมีคุณลักษณะเป็นสารที่มี 2 ขั้ว โดยที่ส่วนที่เป็นส่วนหัว (Head) จะมีสภาพมีขั้วไฟฟ้า บวก หรือ ลบ หรือ “Hydrophilic” ส่วนที่เป็นส่วนหาง (Tail) ซึ่งเป็นส่วนโมเลกุลที่ยาวกว่าจะมีสภาพไม่มีขั้ว หรือที่เรียกว่า “Hydrophobic” บางครั้งเมื่อมีการตีปั่นอย่างรุนแรงก็จะทำให้เม็ดมอนอเมอร์นี้มีขนาดเล็ก เท่ากับขนาดของ “Micelle” ที่มีขนาดประมาณ 5 - 6 นาโนเมตร และ มีความเสถียรตัวสูง คือ เมื่อทิ้งไว้ในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ก็จะไม่กลับมารวมตัว และ แยกชั้นกัน โดยที่โมเลกุลของสบู่จะหันส่วนหางเข้าหาโมเลกุลของมอนอเมอร์ การเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มต้นในวิถุภาคของน้ำ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างมอนอเมอร์ที่แพร่กระจายในน้ำ กับ หมู่ออนุภาคลิสงระ และ เมื่อเกิดปฏิกิริยาแผ่ยาวของโซ่ต่อไปเรื่อย ๆ โซ่พอลิเมอร์ที่ยาวขึ้นก็จะเกิดเป็นส่วนที่ไม่มีขั้ว ทำให้มอนอเมอร์กระจายเข้ามาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น จนเป็นโซ่พอลิเมอร์ที่ยาวมากขึ้นในที่สุด แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาแบบอิมัลชันแสดงในรูปที่ 7.4

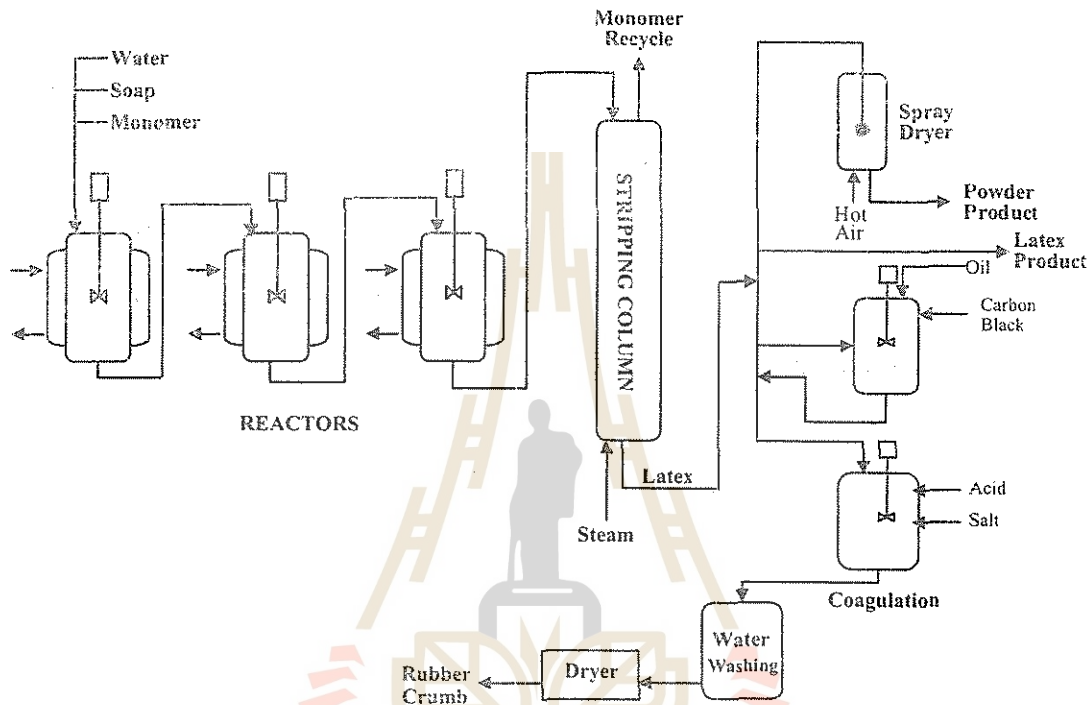


M = มอนอเมอร์ \bullet = โมเลกุลของสปู \sim = โซ่พอลิเมอร์

รูปที่ 7.4 แสดงลำดับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเป็นพอลิเมอร์ แบบอิมัลชัน

ในอุตสาหกรรมปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชันนี้จะเตรียมในถังปฏิกรณ์ที่ผลิตจากเหล็กกล้าปลอดสนิม หรือ โลหะที่เคลือบผิวในด้วยแก้ว เป็นต้น ในการเตรียมพอลิเมอร์อาจจะเป็นแบบถังปฏิกรณ์เดี่ยว หรือ ถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องก็ได้ รูปที่ 7.5 แสดงระบบถังปฏิกรณ์การเตรียมพอลิเมอร์ระบบอิมัลชันในระบบถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง แบบถังกวนแบบต่อเนื่อง(Stirred Tank Reactor, STR) พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของ สารแขวนลอยเลเท็กซ์ ซึ่งจะถูกผ่านเข้าไปในหอแยกมอนอเมอร์ที่เหลือจากปฏิกิริยาออกจากพอลิเมอร์ โดยใช้ไอน้ำร้อนพ่นผ่าน ส่วนของเหลวเลเท็กซ์ที่ได้ อาจจะไปใช้ในรูปของเลเท็กซ์เลยก็ได้ หรือไม่อย่างนั้น อาจจะไปทำแห้งในหอพ่นแห้ง(Spray Dryer) ซึ่งสุดท้ายเราจะได้พอลิเมอร์ที่เป็นผงละเอียด หรือ เป็นเม็ดขนาดเล็ก ๆ ก็ได้ หรือน้ำยาเลเท็กซ์ที่เตรียมได้ไปผสมกับ สารตัวเติมอื่น เช่น ผงถ่านดำ(Carbon Black) หรือ น้ำมันยาง(Oil) ในถังกวนผสมเข้มข้นสูง(Master Batching) จากนั้นจึงเติมสารช่วยตกตะกอน เช่น กรด ลงไปเพื่อให้อนุภาคของเม็ดยางตกตะกอนออกจากสารละลาย แล้วจึงแยกเอาเม็ดยางออกจากของเหลว ทำการล้างกรดออกให้สะอาด แล้วจึงนำไปอบให้แห้ง ได้เป็นแท่งยางสังเคราะห์

พร้อมที่จะนำไปผสมกับยางตัวอื่น ในรูปของยางที่มีปริมาณสารตัวเติมเข้มข้น(Master Batch Rubber) ต่อไป ซึ่งจะ
ให้ยางที่ผสมได้มีการกระจายตัวของสารตัวเติมอย่างสม่ำเสมอ



รูปที่ 7.5 ระบบการเตรียมยางสังเคราะห์จากระบบการเตรียมแบบอิมัลชัน

นอกจากการเตรียมยางสังเคราะห์ที่ได้กล่าวมาแล้ว กระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชันยังใช้เตรียมของแข็งพอลิเมอร์ได้อีก ตัวอย่างพอลิเมอร์ที่สำคัญที่เตรียมจากกระบวนการดังกล่าวได้แก่ PVC เกรดที่เป็น เกรดอิมัลชัน เป็นต้น ในกระบวนการทำแท่งเม็ดพอลิเมอร์จากระบบอิมัลชัน โดยใช้วิธีพ่นเป่าแห่งนี้ จะได้เม็ดพอลิเมอร์ที่ไม่ค่อยสะอาด เนื่องจากกระบวนการแยกพอลิเมอร์โดยวิธีดังกล่าว ไม่ได้ผ่านกระบวนการล้างเอาโมเลกุลของสบู่ออกจากเม็ดพอลิเมอร์ เมื่อนำพอลิเมอร์ไปใช้ในการขึ้นรูปอาจจะมีปัญหาได้ แต่โมเลกุลของสบู่บางชนิดที่ติดอยู่ในเม็ดพอลิเมอร์อาจทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น(Lubricant) ในกระบวนการขึ้นรูป ตัวอย่างเช่น โมเลกุลของสบู่ที่เตรียมมาจากกรดไขมัน (Fatty Acid) ซึ่งเป็นสารหล่อลื่นในกระบวนการผลิตยางรถยนต์ เป็นต้น

เช่นเดียวกับกับกระบวนการเตรียมแบบแขวนลอย กระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน จะให้เตรียมพอลิเมอร์ จากปฏิกิริยาแบบเพิ่ม โดยมีหมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเท่านั้น ตารางที่ 7.4 เป็นตารางรวบรวมข้อดี และ ข้อด้อย ของกระบวนการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

ข้อเด่น(Advantages)	ข้อด้อย(Disadvantages)
<ul style="list-style-type: none"> • การควบคุมความหนืด และ อุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่าย • สามารถเตรียมพอลิเมอร์ด้วยอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูง และ ใช้พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มีน้ำหนักโมเลกุลสูง • ของเหลวเล็ทีกซ์ที่เตรียมได้สามารถนำไปใช้โดยตรงได้เลย • ขนาดของเม็ดพอลิเมอร์ที่มีขนาดเล็ก ทำให้มีปริมาณมอนอเมอร์ปนเปื้อนน้อย 	<ul style="list-style-type: none"> • พอลิเมอร์ที่เตรียมได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากมีโมเลกุลของสบูตติคที่ผิวของเม็ดพอลิเมอร์ • ต้องใช้พลังงานมากในการทำให้พอลิเมอร์แห้งตัว เนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็ก • เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาในสภาวะสารแขวนลอยในน้ำ ทำให้มีค่าอัตราส่วนของน้ำหนักพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ ต่อ ขนาด ปริมาตรของถังปฏิกร ต่ำ • เช่นเดียวกับ กับระบบแบบแขวนลอย การผลิตพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta ไม่สามารถเตรียมได้

ตารางที่ 7.4 เปรียบเทียบจุดแข็ง และ ข้อด้อยของระบบปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์แบบอิมัลชัน

คำถามท้ายบท (Exercises)

1. ทำไมปฏิกิริยาการเตรียมพอลิเมอร์โดยใช้ สารเริ่มต้นปฏิกิริยาที่เป็นประจุ หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ Ziegler-Natta จึงใช้ระบบปฏิกิริยาแบบแวนลอย หรือ อิมัลชันไม่ได้
2. โดยปกติระบบปฏิกิริยาแบบอิมัลชันจะใช้เตรียมยางสังเคราะห์เป็นส่วนใหญ่ ทำไมจึงใช้ระบบปฏิกิริยาแบบแวนลอยเตรียมยางสังเคราะห์ไม่ได้
3. โดยปกติปรากฏการณ์ “Autoacceleration” จะเกิดเฉพาะปฏิกิริยาแบบเพิ่มที่ใช้หมู่อนุมูลอิสระเป็นตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเท่านั้น ทำไมเมื่อเปลี่ยนชนิดของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาเป็นแบบประจุลบ กับ มอนอเมอร์ชนิดเดียวกัน จึงไม่เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว
4. จากข้อ 3 พอลิเมอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาที่เป็น “Autoacceleration” จะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลเป็นอย่างไร และ เพราะอะไร
5. ในการเตรียมสูตรสีทาบ้าน นั้นพอลิเมอร์ที่มีอยู่เป็นส่วนประกอบของสีนั้นจะต้องเกิดเป็นฟิล์มบาง ๆ บนผิวของวัสดุที่ทาลงไป ปัจจัยที่สำคัญในการเตรียมสูตรสีจากกระบวนการอิมัลชัน ที่จะทำให้ได้คุณภาพของสี ที่มีความสามารถในการเกิดเป็นฟิล์ม คืออะไร

บรรณานุกรม

(Bibliography)

1. J.M.G. Cowie, *Polymer: Chemistry & Physics of Modern Materials*, 2nd eds., Blackie A&P, 1994
2. G. Challa, *Polymer Chemistry*, Ellis Horwood, 1993
3. F.W. Billmeyer, Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3rd eds., John Wiley & Sons, 1984
4. J.M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser Publishers, 1991
5. C.E. Carraher, Jr., *Polymer Chemistry: An Introduction*, 4th eds., Marcel Dekker Inc., 1996
6. S.L. Rosen, *Fundamental Principle of Polymeric Materials*, 2nd eds., Wiley-Interscience Publication, 1993
7. E.A. Grulke, *Polymer Process Engineering*, PTR Prentice-Hall Inc., 1994
8. S.P. Malcolm, *Polymer Chemistry: An Introduction*, 2nd eds., Oxford University Press, 1990
9. R.J. Young and P.A. Lovell, *Introduction to Polymers*, 2nd eds., Chapman & Hall, 1991
10. J.R. Fried, *Polymer Science and Technology*, PTR Prentice-Hall Inc., 1995