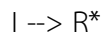


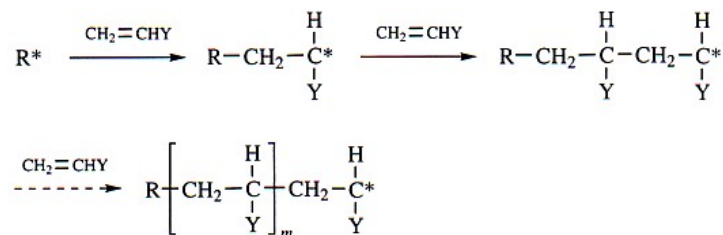
บทที่ 1

พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ (Free Radical Chain Polymerization)

พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ (chain polymerization) เริ่มต้นด้วยหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive specie) ซึ่งเขียนแทนด้วย R^* หมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาสร้างขึ้นจากสารที่เรียกว่า “ตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator, I)”:



หมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาอาจเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ไอออนบวก (cationic) หรือไอออนลบ (anionic) แล้วแต่ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ หมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลมอนอเมอร์ เปิดพันธะพาย (π -bond) ของมอนอเมอร์ออก ได้ศูนย์อนุมูลอิสระ ไอออนบวก หรือไอออนลบศูนย์ใหม่ซึ่งว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา และเรียกว่า “ศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยา (reactive center)” ปฏิกิริยาระหว่างศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยากับโมเลกุลมอนอเมอร์เกิดต่อไปเรื่อย ๆ ทำให้โซ่พอลิเมอร์เติบโตขึ้น มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ ได้แก่ ไวนิลมอนอเมอร์ (vinyl monomers) ที่มีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับคาร์บอน ($C=C$) และอัลดีไฮด์กับคีโตน ซึ่งมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนกับออกซิเจน ($C=O$) แต่ไวนิลมอนอเมอร์ซึ่งมีสูตรโครงสร้างโดยทั่วไปเป็น $CH_2=CXY$ [X และ Y เรียกว่า หมู่แทนที่ (substitution group)] มีความสำคัญมากกว่า [1] ไวนิลมอนอเมอร์ที่มีหมู่ X เป็นอะตอมไฮโดรเจน จะมีโครงสร้างเป็น $CH_2=CHY$ การเติบโตของโซ่พอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ของไวนิลมอนอเมอร์แสดงได้ดังแผนภาพด้านล่าง



การเติบโตของโซ่พอลิเมอร์จะสิ้นสุดลงเมื่อศูนย์ว่องไวต่อปฏิกิริยาถูกทำลายไป

อนุมูลอิสระ หมายถึง อะตอม โมเลกุล หรือไอออน ที่มีอิเล็กตรอนไม่เป็นคู่ (unpair electron) อยู่ในวงอเล็กตรอนวงนอกสุด (valence orbital) พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ที่เริ่มต้นด้วยหมู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาที่เป็นอนุมูลอิสระ เรียกว่า “พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ (free radical chain polymerization)”

1.1 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระแบ่งออกเป็น 3 ชั้นหลัก ๆ ได้แก่ ชั้นริเริ่มโซ่ (initiation) ชั้นแพร่โซ่ (propagation) และชั้นสิ้นสุดโซ่ (termination) ตามลำดับ

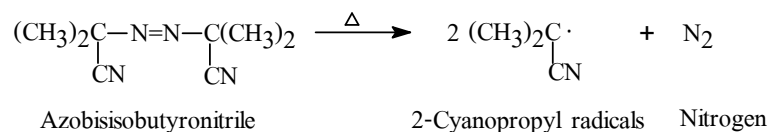
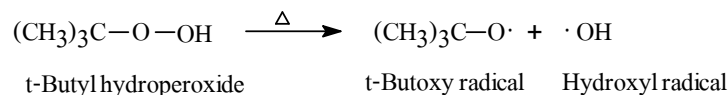
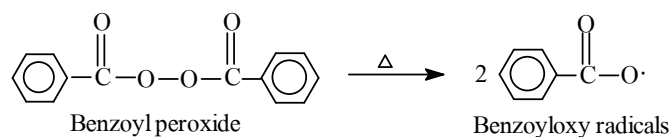
1.1.1 ชั้นริเริ่มโซ่ (Initiation)

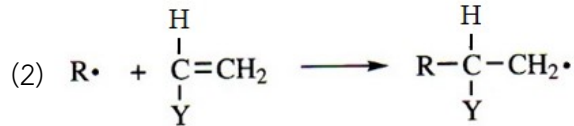
การริเริ่มโซ่ประกอบด้วย 2 ปฏิกิริยาย่อย คือ 1. การเกิดอนุมูลอิสระ และ 2. ปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระกับโมเลกุลมอนอเมอร์ได้เป็นหมู่ริเริ่มโซ่ (chain initiating species)

1.1.1.1 การเกิดอนุมูลอิสระ

อนุมูลอิสระเกิดขึ้นได้ใน 2 ลักษณะหลัก ๆ คือ 1) เกิดจากการแยกสลายของพันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมในสารประกอบ เรียกว่า “โฮโมลิซิส (homolysis) หรือโฮโมลิติกชิสชัน (homolytic scission)” และ 2) เกิดจากอิเล็กตรอนเพียงตัวเดียวถูกถ่ายโอนไปจากหรือถูกถ่ายโอนไปสู่โมเลกุลหรือไอออนอื่น เรียกว่า “ปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction)”

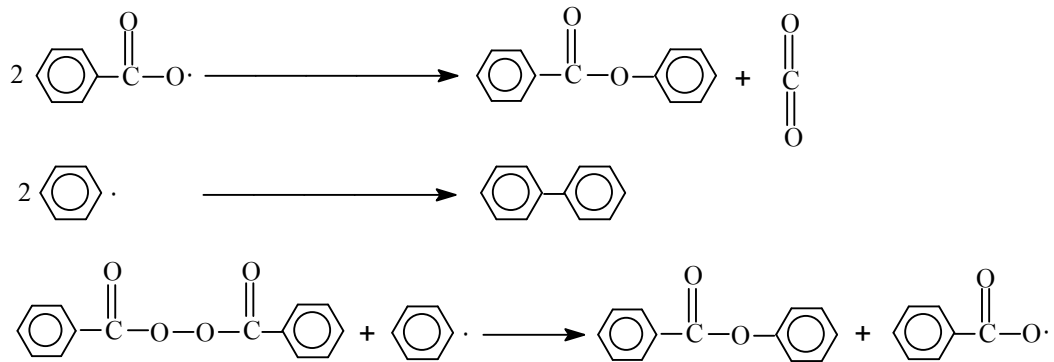
การเกิดอนุมูลอิสระแบบโฮโมลิซิสเกิดขึ้นเมื่อมีการให้ความร้อนหรือฉายแสงตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งเรียกว่า “การแยกสลายด้วยความร้อน (thermolysis)” และ “การแยกสลายด้วยแสง (photolysis)” ตามลำดับ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อนที่ใช้กันมากได้แก่ กลุ่มที่มีหมู่เปอร์ออกไซด์ (-O-O-) หรือกลุ่มที่มีหมู่เอโซ (-N=N-) อาทิเช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) เทอเชียรีบิวทิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (t-butyl hydroperoxide) และเอโซบิสไอโซบิวทิลโรไนไตรล์ (azobisisobutyronitrile) อุณหภูมิการแยกสลายให้อนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยากลุ่มดังกล่าวอยู่ในช่วง 50 – 100 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาการแยกสลายให้อนุมูลอิสระของตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ยกตัวอย่างไปนั้น แสดงได้ดังสมการด้านล่าง โดยเครื่องหมาย Δ แทนการให้ความร้อน





การเข้าทำปฏิกิริยาในลักษณะที่ (1) จะเกิดขึ้นมากกว่า เนื่องจาก หมู่เริ่มโซ่ที่ได้ จะมีความเสถียรสูงกว่า [6]

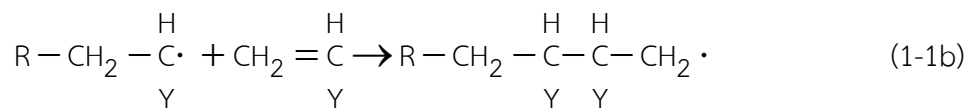
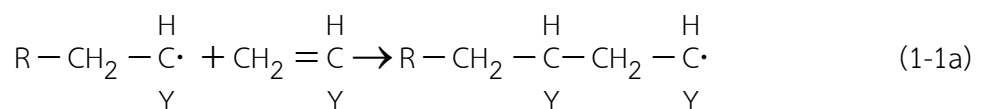
อนุมูลอิสระที่เกิดจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาในกลุ่มไฮโมลิสซิส บางส่วนจะสูญหายไปโดย เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาที่เกิดในเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ตามที่แสดงไว้ในสมการด้านล่าง



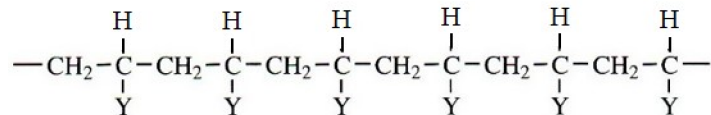
ดังนั้น จะมีอนุมูลอิสระเพียงบางส่วนเท่านั้นที่เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ สัดส่วนของอนุมูลอิสระที่เข้า ทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เรียกว่า “ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator efficiency)” ซึ่งแทน ด้วย f ตัวอย่างเช่น ตัวริเริ่มปฏิกิริยาชนิดหนึ่งแตกตัวให้ 100 อนุมูลอิสระ แต่มีเพียง 80 อนุมูลอิสระเข้าทำ ปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังกล่าวก็จะมีค่าเท่ากับ 0.8 หรือ $f = 0.8$ ค่า f ของตัวริเริ่มปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 0.3-0.8 [1]

1.1.2 ชั้นแพร่โซ่ (Propagation)

ในชั้นแพร่โซ่นี้ โซ่พอลิเมอร์จะเติบโตขึ้นด้วยปฏิกิริยาระหว่างศูนย์อนุมูลอิสระของหมู่เริ่มโซ่ กับโมเลกุลมอนอเมอร์ไปเรื่อย ๆ โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแต่ละครั้งจะมีโซ่อนุมูลอิสระ (chain radical) ใหม่ เกิดขึ้น โซ่อนุมูลอิสระใหม่นี้ มีสมบัติเหมือนกับโซ่อนุมูลอิสระเดิมทุกประการยกเว้นแต่จำนวนมอนอเมอร์ ในโซ่เพิ่มมากขึ้นครั้งละ 1 โมเลกุล การแพร่โซ่จะเกิดได้ 2 ลักษณะตามสมการ 1-1a และ 1-1b

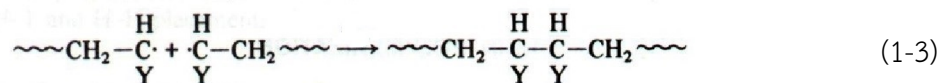


ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นตามสมการ 1-1a เรียกว่า “การเติมแบบหัวต่อหาง (head-to-tail addition) และถ้าปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการ 1-1b จะเรียกว่า “การเติมแบบหัวต่อหัว (head-to-head addition)” โดยทั่วไปปฏิกิริยาตามสมการ 1-1a จะเกิดมากกว่า เนื่องจาก ด้านที่ไม่มีหมู่แทนที่จะมีความเกะกะที่กีดขวาง (sterically-hindered) การเข้าทำปฏิกิริยาน้อยกว่า และศูนย์อนุมูลอิสระที่เกิดตรงคาร์บอนที่มีหมู่แทนที่จะมีความเสถียรมากกว่าเกิดที่เมทิลีนคาร์บอน (methylene carbon, CH₂=) ดังนั้นโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ที่ได้ส่วนใหญ่จะมีการจัดเรียงแบบหัวต่อหาง ดังนี้

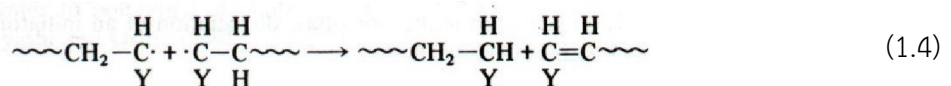


1.1.3 ขั้นสิ้นสุดโซ่ (termination)

ณ เวลาหนึ่ง โซ่พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตจะหยุดเติบโตและสิ้นสุดปฏิกิริยาการแผ่โซ่เนื่องจาก ศูนย์อนุมูลอิสระถูกทำลายไปด้วยปฏิกิริยาระหว่างโซ่อนุมูลอิสระ 2 โมเลกุล (bimolecular reaction) โดยอาจเกิดปฏิกิริยาแบบรวมตัว (combination) ของโซ่อนุมูลอิสระ 2 โมเลกุล ได้เป็นโซ่พอลิเมอร์ 1 โมเลกุล ตามสมการ 1-3



หรืออาจเกิดปฏิกิริยาแบบแบ่งส่วน (disproportionation) โดยไฮโดรเจนอนุมูลอิสระ (H•) จากโซ่อนุมูลอิสระโซ่หนึ่ง ถูกถ่ายโอนไปยังโซ่อนุมูลอิสระอีกโซ่หนึ่ง และได้โซ่พอลิเมอร์ 2 โมเลกุล โดย 1 โมเลกุลเป็นโซ่ที่มีหมู่ปลายอิ่มตัว (พันธะเดี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอน-คาร์บอน) กับอีก 1 โมเลกุลเป็นโซ่ที่มีหมู่ปลายไม่อิ่มตัว (พันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน-คาร์บอน) ดังแสดงไว้ในสมการ 1-4



1.2 อัตราพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ (Rate of Free Radical Chain Polymerization)

1.2.1 สมการแสดงอัตรา

อัตราพอลิเมอไรเซชัน คือ อัตราการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นหน่วยมอนอเมอร์ในโซ่พอลิเมอร์ บอกให้ทราบว่า พอลิเมอร์ที่เราต้องการสังเคราะห์นั้นจะเกิดช้าหรือเร็วเพียงใด การหาสมการแสดง

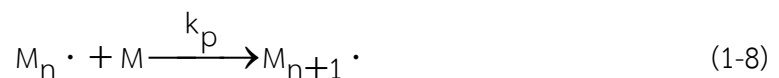
อัตราพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระทำโดย พิจารณาขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแต่ละขั้น ตามที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.1 โดยเริ่มจากขั้นริเริ่มโซ่ซึ่งแบ่งเป็น 2 ปฏิกิริยา คือ การเกิดอนุมูลอิสระและปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระกับมอนอเมอร์ เขียนแทนด้วยสมการ 1-5 และ 1-6 ตามลำดับ



โดย 2 คือ จำนวนอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา 1 โมเลกุล k_d คือ ค่าคงที่อัตราการแยกสลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยา $R \cdot$ แทน อนุมูลอิสระ M แทน โมเลกุลมอนอเมอร์และหน่วยมอนอเมอร์ในโซ่พอลิเมอร์ k_i คือ ค่าคงที่อัตราการริเริ่มโซ่ และ $RM_1 \cdot$ แทนหมู่ริเริ่มโซ่ซึ่งมีหน่วยมอนอเมอร์อยู่ 1 โมเลกุล ปฏิกิริยาการเกิดอนุมูลอิสระจะเกิดได้ช้ากว่าปฏิกิริยาระหว่างอนุมูลอิสระกับมอนอเมอร์อยู่มาก ทำให้การเกิดอนุมูลอิสระเป็นขั้นกำหนด (rate-determining) และควบคุมอัตราการริเริ่มโซ่ ดังนั้น อัตราการริเริ่มโซ่ (rate of initiation, R_i) จึงเขียนได้ดังสมการ 1-7

$$R_i = \frac{d[R \cdot]}{dt} \quad (1-7)$$

เมื่ออนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์โมเลกุลแรกแล้ว ในขั้นแผโซ่ โซ่อนุมูลอิสระจะเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ไปเรื่อย ๆ และถ้าสมมุติว่า ค่าคงที่อัตราการแผโซ่, k_p , ไม่ขึ้นกับขนาดโซ่อนุมูลอิสระ ปฏิกิริยาการแผโซ่สามารถเขียนแทนด้วยสมการทั่วไปเพียง 1 สมการ ดังนี้



โดยสมการ 1-8 ละพจน์ R ซึ่งแทนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator fragment) ไว้ ปริมาณมอนอเมอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยาในขั้นริเริ่มโซ่จะมีปริมาณน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับปริมาณมอนอเมอร์ที่เข้าทำปฏิกิริยาในขั้นแผโซ่ และอัตราการสูญหายของมอนอเมอร์ในขั้นแผโซ่เขียนได้ดังนี้

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M_1 \cdot][M] + k_p [M_2 \cdot][M] + \dots + k_p [M_n \cdot][M] + \dots \quad (1-9a)$$

หรือ

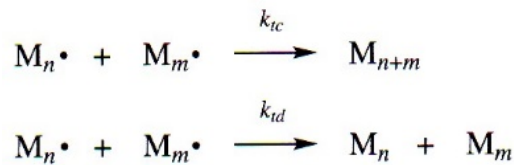
$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M] ([M_1 \cdot] + [M_2 \cdot] + \dots + [M_n \cdot] + \dots) \quad (1.9b)$$

ถ้า $[M \cdot]$ คือ ความเข้มข้นรวมของโซ่อนุมูลอิสระทั้งหมดในระบบ ($[M \cdot] = \sum_{n=1}^{\infty} [M_n \cdot]$) เราสามารถเขียน

อัตราการแผ่โซ่ (rate of propagation, R_p) ได้ดังสมการ 1-10

$$R_p = k_p [M][M \cdot] \quad (1-10)$$

ขั้นสิ้นสุดโซ่เขียนแทนด้วยสมการต่อไปนี้



เมื่อ k_{tc} และ k_{td} คือ ค่าคงที่อัตราการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัว และ ค่าคงที่อัตราการสิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วนตามลำดับ ดังนั้นอัตราการสูญหายของโซ่อนุมูลอิสระในระบบเขียนได้ดังนี้

$$-\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_{tc} [M \cdot][M \cdot] + 2k_{td} [M \cdot][M \cdot] \quad (1-11)$$

เนื่องจากการสิ้นสุดโซ่ที่เกิดขึ้นแต่ละครั้ง มีผลให้โซ่อนุมูลอิสระสูญหายไปจากระบบ 2 โมเลกุล จึงต้องมีเลข 2 หน้าเทอมด้านขวามือของสมการ 1-11 และสมการอย่างง่ายของสมการ 1-11 คือ

$$-\frac{d[M \cdot]}{dt} = 2k_t [M \cdot]^2 \quad (1-12)$$

k_t คือ ค่าคงที่อัตราการสิ้นสุดโซ่โดยรวม ($k_t = k_{tc} + k_{td}$)

ในระยะเริ่มต้นของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน อัตราการเกิดอนุมูลอิสระจะสูงกว่าอัตราการสูญหายของอนุมูลอิสระด้วยปฏิกิริยาสิ้นสุดโซ่ อย่างไรก็ตาม ความเข้มข้นรวมของโซ่อนุมูลอิสระทั้งหมดในระบบหรือ $[M \cdot]$ จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และดังนั้นอัตราการสูญหายของอนุมูลอิสระโดยปฏิกิริยาการสิ้นสุดโซ่ก็จะเพิ่มขึ้นด้วย ณ เวลาหนึ่ง อัตราการเปลี่ยนแปลงโดยรวมของ $[M \cdot]$ จะมีค่าเป็นศูนย์ และ ณ เวลาดังกล่าว ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเข้าสู่สถานะที่เรียกว่า “สภาวะคงตัว (steady-state condition)”

ในทางปฏิบัติ พอลิเมอร์เซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระโดยส่วนใหญ่จะเข้าสู่สภาวะคงตัวอย่างรวดเร็ว สภาวะคงตัวสามารถระบุด้วยสมการ 1-13

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = -\frac{d[M\cdot]}{dt} \quad (1-13)$$

และจากสมการ 1-7 และ 1-12 จะได้ว่า

$$R_i = R_t = 2k_t [M\cdot]^2 \quad (1-14)$$

ดังนั้น ที่สภาวะคงตัว ความเข้มข้นรวมของโซ่อนุมูลอิสระทั้งหมดในระบบ คือ

$$[M\cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (1-15)$$

ดังที่กล่าวไปข้างต้น อัตราพอลิเมอร์เซชัน คือ อัตราการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นหน่วยมอนอเมอร์ในโซ่พอลิเมอร์หรืออัตราการสูญหายของมอนอเมอร์นั่นเอง จากการพิจารณาขั้นตอนของปฏิกิริยาพอลิเมอร์เซชัน จะเห็นว่า มอนอเมอร์เกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระเปลี่ยนเป็นหน่วยมอนอเมอร์ในโซ่ริเริ่มโซ่และโซ่แผ่โซ่ อัตราพอลิเมอร์เซชันจึงเขียนได้ว่า

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (1-16)$$

แต่เนื่องจากจำนวนโมเลกุลมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาสูญหายไปในช่วงริเริ่มโซ่มีน้อยมาก ๆ เมื่อเทียบกับโซ่แผ่โซ่ ดังนั้น อัตราพอลิเมอร์เซชันจึงเทียบเท่ากับอัตราการแผ่โซ่ที่แสดงไว้ในสมการ 1-10 และเขียนได้ว่า

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p [M][M\cdot] \quad (1-17)$$

เมื่อแทนค่า $[M\cdot]$ ตามสมการ 1-15 ลงในสมการ 1-17 จะได้สมการแสดงอัตราพอลิเมอร์เซชัน ณ สภาวะคงตัว ดังนี้

$$-\frac{d[M]}{dt} = R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (1-18)$$

จากสมการ 1-18 จะเห็นได้ว่า อัตราพอลิเมอไรเซชันขึ้นอยู่กับรากที่สองของอัตราการริเริ่มโซ่ (R_i) ซึ่งหมายความว่า ถ้าเราเพิ่มอัตราการริเริ่มโซ่เป็นสองเท่า อัตราพอลิเมอไรเซชันจะเพิ่มขึ้นเพียง $2^{1/2}$ เท่า

1.2.2 สมการแสดงอัตรา กรณิใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อน

การริเริ่มโซ่ทั้งในทางการค้าและทางการศึกษา โดยส่วนใหญ่จะใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อนซึ่งมีอุณหภูมิการแยกสลายอยู่ในช่วง 50 – 100 องศาเซลเซียส (ดังที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.1.1.1) อุณหภูมิการแยกสลายขึ้นอยู่กับอัตราการแยกสลายที่แตกต่างกัน ค่าคงที่อัตราการแยกสลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (decomposition rate constant, k_d) จะมีค่าอยู่ในช่วง 10^{-4} - 10^{-9} ต่อวินาที ตัวริเริ่มปฏิกิริยาโดยมากจะใช้ที่อุณหภูมิซึ่งให้ค่า k_d เท่ากับ 10^{-4} - 10^{-6} ต่อวินาที

อัตราการแยกสลายที่แตกต่างกันของตัวริเริ่มปฏิกิริยาสัมพันธ์กับโครงสร้างของตัวริเริ่มปฏิกิริยาและโครงสร้างของอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้น โดยอัตราการแยกสลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแสดงได้ด้วยเวลาครึ่งชีวิตของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator half-life, $t_{1/2}$) ซึ่งเวลาครึ่งชีวิต หมายถึง เวลาที่ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาลดลงครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเดิม ดังนั้นอัตราการสูญหายไปของตัวริเริ่มปฏิกิริยาตามสมการ 1-5 คือ

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d[I] \quad (1-19)$$

จัดรูปสมการ 1-19 ใหม่ได้เป็น

$$\frac{d[I]}{[I]} = -k_d dt \quad (1-20)$$

อินทิเกรตสมการ 1-20 ณ เวลาเริ่มต้นของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (t_0) ซึ่งความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแทนด้วย $[I]_0$ ถึงเวลา t ใดๆ ซึ่งความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแทนด้วย $[I]$ ได้สมการดังนี้

$$\int_{[I]_0}^{[I]} \frac{d[I]}{[I]} = \int_{t_0}^t -k_d dt \quad (1-21)$$

จะได้ว่า

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (1-22a)$$

หรือ

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (1-22b)$$

และจากสมการ 1-22b สามารถหาเวลาครึ่งชีวิตของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ($t_{1/2}$) ได้โดยแทนค่า $t = t_{1/2}$ ซึ่งความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา $[I] = [I]_0/2$ จะได้เวลาครึ่งชีวิตของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad (1-23)$$

จากสมการ 1-5 และ 1-19 อัตราการเกิดอนุมูลอิสระจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่ากับอัตราการแยกสลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยาด้วยความร้อน (R_d) เขียนได้ดังนี้

$$R_d = 2fk_d[I] \quad (1-24)$$

เมื่อ $[I]$ คือ ความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา และ f คือ ประสิทธิภาพของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ตามที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.1.1.2) และเนื่องจากการแยกสลายของตัวริเริ่มปฏิกิริยาแต่ละครั้งให้ 2 อนุมูลอิสระ จึงเติม 2 ทางด้านขวาของสมการ 1-24

จากที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.2.1 อัตราการเกิดอนุมูลอิสระเป็นขั้นกำหนดและควบคุมอัตราการริเริ่มโซ่ ดังนั้นอัตราการริเริ่มโซ่ (R_i) จึงมีค่าเท่ากับอัตราการการเกิดอนุมูลอิสระ และเขียนได้ว่า

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1-25)$$

แทนค่า R_i ตามสมการ 1-25 ลงในสมการ 1-18 จะได้อัตราพอลิเมอไรเซชัน ณ สภาวะคงตัวสำหรับกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแตกตัวด้วยความร้อน ดังสมการ 1-26

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (1-26)$$

ตัวอย่าง 1.1 จากสมมุติฐานสภาวะคงตัว (steady-state assumption) จงพิสูจน์ให้เห็นว่า ถ้าให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เริ่มต้น, $[M]_0$ คงที่ แต่เพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเริ่มต้น, $[I]_0$ เป็น 4 เท่า จะทำให้อัตราพอลิเมอไรเซชัน (R_p) เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า

วิธีทำ ณ สภาวะคงตัว

อัตราพอลิเมอไรเซชัน $R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2}$ (a)

หาการเปลี่ยนแปลง R_p โดยใช้สมการ a ดังนี้

ให้อัตราพอลิเมอไรเซชันก่อนเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น R_{p1} จะได้ว่า

$$R_{p1} = k_p [M]_0 \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (b)$$

ให้อัตราพอลิเมอไรเซชันหลังเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น R_{p2}

$$R_{p2} = k_p [M]_0 \left(\frac{fk_d 4[I]_0}{k_t} \right)^{1/2} \quad (c)$$

หารสมการ c ด้วยสมการ b จะได้ว่า

$$\frac{R_{p2}}{R_{p1}} = \frac{k_p [M]_0 \left(\frac{fk_d 4[I]_0}{k_t} \right)^{1/2}}{k_p [M]_0 \left(\frac{fk_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2}} = 2$$

ดังนั้น $R_{p2} = 2R_{p1}$ ซึ่งหมายความว่า อัตราพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็น 4 เท่า ของความเข้มข้นเดิม

1.3 น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)

พอลิเมอร์โดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กันกระจายออกเป็นช่วง ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จึงบอกเป็นค่าเฉลี่ย อาทิเช่น น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งเฉลี่ยด้วยเศษส่วนโดยจำนวนโมเลกุลของพอลิเมอร์ เรียกว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average molecular weight, \bar{M}_n) และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ซึ่งเฉลี่ยด้วยเศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุลพอลิเมอร์ เรียกว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight-average molecular weight, \bar{M}_w) สำหรับ \bar{M}_n ของโฮโมพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวิธี พอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระหา

ได้จาก ผลคูณระหว่างน้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์ (M_0) กับระดับขั้นของพอลิเมอร์ไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average degree of polymerization, \bar{X}_n) ดังนี้

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n \quad (1-27)$$

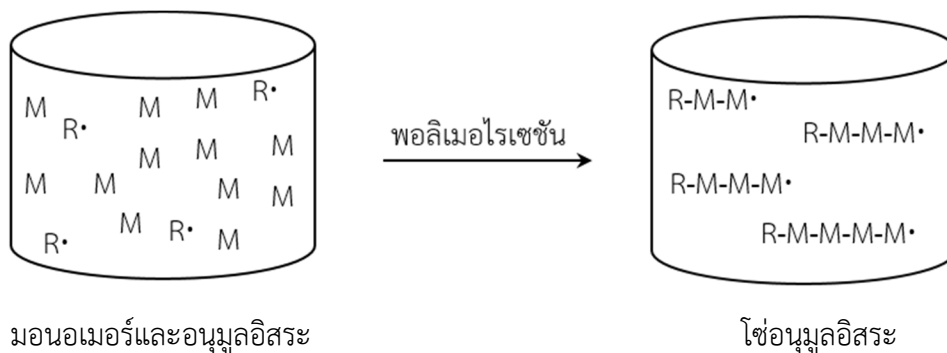
ค่า \bar{X}_n หาได้จากการคำนวณความยาวโซ่ที่ได้ตามอัตราพอลิเมอร์ไรเซชันหรือ “ความยาวโซ่ตามจลนพลศาสตร์ (kinetic chain length), \mathbf{V} ” และตรวจสอบรูปแบบของการสิ้นสุดโซ่

1.3.1 ความยาวโซ่ตามจลนพลศาสตร์ (kinetic chain length)

ความยาวสายโซ่ตามจลนพลศาสตร์, \mathbf{V} , ของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ คือจำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันโดยเฉลี่ยต่อ 1 โมลหรือโมเลกุลของอนุมูลอิสระที่ก่อเกิดโซ่พอลิเมอร์ เขียนในรูปสมการได้ว่า

$$\mathbf{V} = \frac{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน}}{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของอนุมูลอิสระที่ก่อเกิดโซ่พอลิเมอร์}} \quad (1-28)$$

ถ้าสมมติให้ในระบบพอลิเมอร์ไรเซชันมีอนุมูลอิสระ ($R\cdot$) 4 โมเลกุล เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ (M) จำนวน 12 โมเลกุล ได้เป็นโซ่อนุมูลอิสระ 4 โมเลกุล ดังแผนภาพในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แผนภาพจำลองปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันซึ่งมีอนุมูลอิสระจำนวน 4 โมเลกุล เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์จำนวน 12 โมเลกุล

จากแผนภาพในรูปที่ 1.1 และนิยามของ \mathbf{V} ตามสมการ (1-28), $\mathbf{V} = \frac{12}{4} = 3$

สำหรับระบบพอลิเมอร์ไรเซชันโดยรวม จำนวนมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันทั้งหมดเทียบเท่ากับอัตราพอลิเมอร์ไรเซชัน และเนื่องจากอนุมูลอิสระเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ในขั้น

ริเริ่มโซ่และทำให้เกิดโซ่พอลิเมอร์ต่อไป ดังนั้นจำนวนอนุมูลอิสระที่ก่อเกิดโซ่พอลิเมอร์จึงเทียบเท่ากับ อัตราการริเริ่มโซ่ ความยาวโซ่ตามจลนพลศาสตร์จึงหาได้จากอัตราพอลิเมอไรเซชัน (R_p)หารด้วยอัตราการริเริ่มโซ่ (R_i) หรือหารด้วยอัตราการสิ้นสุดโซ่ (R_t) เนื่องจาก ณ สภาวะคงตัว $R_i = R_t$

$$v = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad (1-29)$$

รวมสมการ 1-10 1-14 และ 1-29 เข้าด้วยกันจะได้ว่า

$$v = \frac{k_p [M]}{2k_t [M\cdot]} \quad (1-30)$$

หรือ

$$v = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} \quad (1-31)$$

สำหรับพอลิเมอไรเซชันที่เริ่มต้นด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อน สามารถแทนค่า R_p จากสมการ 1-26 ลงในสมการ 1-31 ได้เป็นสมการใหม่ดังนี้

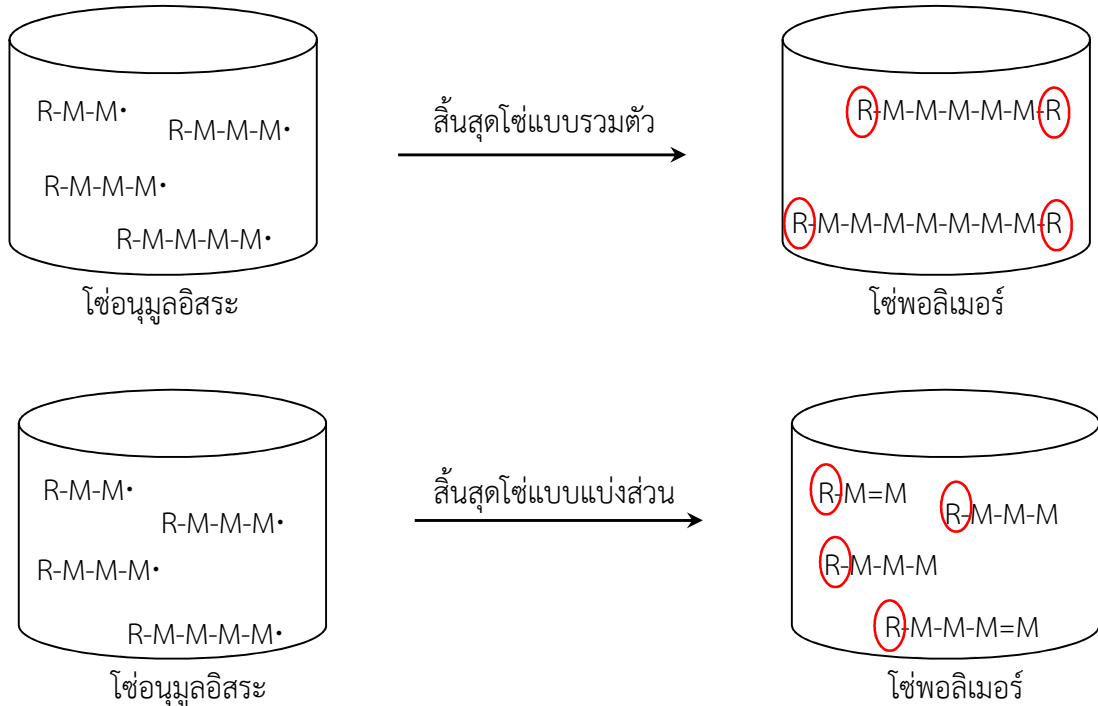
$$v = \frac{k_p [M]}{2 (fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad (1-32)$$

สมการ 1-30 ถึง 1-32 แสดงลักษณะที่สำคัญของพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ คือ v แปรผกผันกับความเข้มข้นของอนุมูลอิสระหรืออัตราพอลิเมอไรเซชัน เพราะฉะนั้น ในทางปฏิบัติ การพยายามเพิ่มอัตราพอลิเมอไรเซชันโดยการเพิ่มความเข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะมีผลให้โซ่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดสั้นลง สำหรับมอนอเมอร์ใด ๆ หากความเข้มข้นของอนุมูลอิสระหรืออัตราพอลิเมอไรเซชันยังคงมีค่าเท่ากัน v จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่างประเภทกัน

1.3.2 รูปแบบการสิ้นสุดโซ่ (mode of termination)

การหารูปแบบการสิ้นสุดโซ่ทำได้โดยทดลองตรวจสอบจำนวนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator fragment, R) ต่อ 1 โซ่พอลิเมอร์ หรือต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์ ซึ่งการหาค่าดังกล่าวต้องวิเคราะห์หาหน้าหมอกโมเลกุลของพอลิเมอร์ตัวอย่างและจำนวน R ที่อยู่ในพอลิเมอร์ตัวอย่าง การสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวจะมีชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์ เท่ากับ 2 ในขณะที่การสิ้นสุด

โซ่แบบแบ่งส่วนจะมีชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์เท่ากับ 1 ดังแผนภาพในรูปที่ 1.2 ซึ่งสมมุติว่าเริ่มต้นมีโซ่อนุมูลอิสระเท่ากับ 4 โมเลกุล เมื่อสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวจะได้โซ่พอลิเมอร์ 2 โมเลกุล และถ้าสิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วนจะได้โซ่พอลิเมอร์ 4 โมเลกุล



รูปที่ 1.2 แผนภาพจำลองปฏิกิริยาสิ้นสุดโซ่ในระบบพอลิเมอโรเรเซชันซึ่งมีโซ่อนุมูลอิสระจำนวน 4 โมเลกุล (R ในวงรี คือ ชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาซึ่งปรากฏในโมเลกุลหรือโซ่พอลิเมอร์)

การหาสมการแสดงเศษส่วน (fraction) ของการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวและแบบแบ่งส่วนที่เกิดขึ้นในระบบ ทำโดย สมมุติให้จำนวนเฉลี่ยของชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์เท่ากับ b ความสัมพันธ์ระหว่างค่า b และเศษส่วนการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวและแบบแบ่งส่วน จะหาได้ดังนี้

- ให้เศษส่วนของโซ่อนุมูลอิสระที่เกิดการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวมีค่าเท่ากับ a เศษส่วนของโซ่อนุมูลอิสระที่เกิดการสิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วนก็จะเท่ากับ $1-a$
- ถ้าในระบบพอลิเมอโรเรเซชันมีจำนวนโซ่อนุมูลอิสระทั้งหมดเท่ากับ n โมเลกุล จำนวนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา (ซึ่งแทนด้วย R) ซึ่งพบในกลุ่มพอลิเมอร์ที่สิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวจะเท่ากับ an และจำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นเท่ากับ $an/2$ จำนวนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งพบในกลุ่มพอลิเมอร์ที่สิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วนจะเท่ากับ $(1-a)n$ และจำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นก็เท่ากับ $(1-a)n$
- จำนวนเฉลี่ยของชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์, b , หาได้จาก

$$b = \frac{\text{จำนวนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาทั้งหมด}}{\text{จำนวนโมเลกุลพอลิเมอร์ทั้งหมด}} \quad (1-33)$$

ดังนั้น

$$b = \frac{an + (1-a)n}{\left(\frac{an}{2}\right) + (1-a)n} = \frac{2}{2-a} \quad (1-34)$$

จากสมการ 1-35 จะได้ว่า เศษส่วนของการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัว, a , และเศษส่วนการสิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วน, $(1-a)$, มีค่าดังสมการ 1-35 และ 1-36 ตามลำดับ:

$$a = \frac{2b-2}{b} \quad (1-35)$$

$$1-a = \frac{2-b}{b} \quad (1-36)$$

1.3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความยาวโซ่ตามจลนพลศาสตร์และระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน

ระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average degree of polymerization, \bar{X}_n) คือ จำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์โดยเฉลี่ยต่อ 1 โซ่พอลิเมอร์ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\bar{X}_n = \frac{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน}}{\text{จำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น}} \quad (1-37)$$

ซึ่ง \bar{X}_n จะสัมพันธ์กับ \mathbf{v} ดังนี้ ถ้าการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัว แต่ละโซ่พอลิเมอร์จะประกอบด้วยโซ่ที่มีขนาดความยาวตามจลนพลศาสตร์ 2 โซ่ ดังนั้น

$$\bar{X}_n = 2\mathbf{v} \quad (1-38)$$

และกรณีที่มีการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบแบ่งส่วน โซ่พอลิเมอร์จะประกอบด้วยโซ่ที่มีขนาดความยาวตามจลนพลศาสตร์เพียง 1 สายโซ่ ดังนั้น

$$\bar{X}_n = \mathbf{v} \quad (1-39)$$

เมื่อพิจารณาแผนภาพในรูปที่ 1.2 และสมการ 1-38 กับสมการ 1-39 จะเห็นได้ว่า \bar{X}_n มีค่าเท่ากับผลคูณของจำนวนชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์ กับค่า \mathbf{v} ดังนั้น ความสัมพันธ์โดยทั่วไประหว่างความยาวโซ่ตามจลนพลศาสตร์ (\mathbf{v}) และ ระดับชั้นของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{X}_n) คือ

$$\bar{X}_n = b\mathbf{v} = \frac{2\mathbf{v}}{(2-a)} \quad (1-40)$$

ซึ่ง b คือ จำนวนเฉลี่ยของชิ้นส่วนที่มาจากตัวริเริ่มปฏิกิริยาต่อ 1 โมเลกุลพอลิเมอร์ จากสมการ 1-40 จะเห็นได้ว่า ถ้าการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัว 100% แล้ว a จะมีค่าเท่ากับ 1 แล้ว $\bar{X}_n = 2\mathbf{v}$ จริงตามสมการ 1-38 และถ้าการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบแบ่งส่วน 100% แล้ว a จะมีค่าเท่ากับ 0 ดังนั้น $\bar{X}_n = \mathbf{v}$ จริงตามสมการ 1-39

เมื่อแทนค่า \mathbf{v} ในสมการ 1-29 ลงในสมการ 1-40 จะได้

$$\bar{X}_n = b \cdot \frac{R_p}{R_t} \quad (1-41)$$

และสำหรับกรณีใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อน แทนค่า \mathbf{v} ตามสมการ 1-32 ลงในสมการ 1-40 จะได้ว่า

$$\bar{X}_n = b \cdot \frac{k_p[M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad (1-42)$$

ตัวอย่าง 1.2 ตัวอย่างพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) มีค่า $\bar{X}_n = 1.5 \times 10^3$ สังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 80 °C โดยใช้ carbon-14 labeled AIBN เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา AIBN มีกัมมันตภาพเท่ากับ 9.1×10^7 counts min⁻¹mol⁻¹ ถ้า PMMA จำนวน 1 g มีกัมมันตภาพเท่ากับ 337 counts min⁻¹ จงหารูปแบบของการสิ้นสุดปฏิกิริยา (สมมติให้ $f = 1$)

วิธีทำ

-หน่วยซ้ำของ PMMA (-CH₂-C(CH₃)(OCOCH₃-) มีน้ำหนักโมเลกุล = 100 g/mol

-จำนวนโมเลกุลของหน่วยซ้ำใน PMMA 1 g (คือ จำนวนโมเลกุลมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน) = 1 g / (100 g/mol) = 10⁻² mol

-AIBN 1 โมล มีกัมมันตภาพ = 9.1×10^7 counts min⁻¹

-จำนวนโมเลกุลของ AIBN ใน PMMA 1 g = $337/(9.1 \times 10^7) = 3.70 \times 10^{-6}$ mol

-เนื่องจาก AIBN 1 โมเลกุล แตกตัวให้อนุมูลอิสระจำนวน 2 โมเลกุล เพราะฉะนั้นจำนวนโซ่
อนุมูลอิสระ = $2 \times 3.70 \times 10^{-6}$ mol = 7.4×10^{-6} mol

-สมมติให้เศษส่วนของโซ่อนุมูลอิสระที่สิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวเท่ากับ a และเศษส่วนที่สิ้นสุดโซ่
แบบแบ่งส่วนเท่ากับ 1-a ∴ โซ่อนุมูลอิสระ 1 โมลจะเกิดเป็นโซ่พอลิเมอร์ = $0.5a + (1-a) = (1-0.5a)$
โมล

-จาก
$$\bar{X}_n = \frac{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน}}{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น}}$$

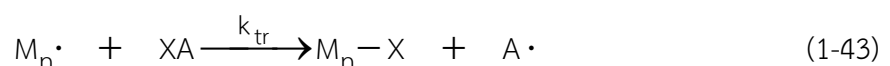
$$1.5 \times 10^3 = \frac{10^{-2} \text{ mol}}{(7.4 \times 10^{-6} \text{ mol})(1 - 0.5a)}$$

$$a = 0.2$$

ดังนั้นรูปแบบการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัว 20 % และแบบแบ่งส่วน 80%

1.4 การถ่ายโอนโซ่ (Chain Transfer)

น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ในระบบพอลิเมอร์ไรเซชันหลาย ๆ ระบบ มีค่าน้อยกว่าที่ได้จากการ
ทำนายตามมูลฐานของการทดลองตรวจสอบการดำเนินไปของปฏิกิริยาจนถึงขั้นสิ้นสุดโซ่ด้วยปฏิกิริยา
แบบรวมตัวและแบบแบ่งส่วน สาเหตุที่ทำให้เกิดผลดังกล่าว คือ โซ่อนุมูลอิสระเกิดการสิ้นสุดโซ่ อนุมูล
อิสระถูกขจัดไปก่อนถึงเวลาอันควรด้วยการเกิดปฏิกิริยากับอะตอมไฮโดรเจนหรืออะตอมอื่นหรือสปีชีส์
อื่นที่ถูกถ่ายโอนมาจากสารบางตัวในระบบ เช่น มอนอเมอร์ ตัวทำละลายและตัวริเริ่มปฏิกิริยา เป็นต้น
ปฏิกิริยาการขจัดอนุมูลอิสระไปจากโซ่อนุมูลอิสระที่กำลังเติบโตดังกล่าวนี้ เรียกว่า “ปฏิกิริยาการถ่ายโอน
โซ่ (chain transfer reaction)” และเขียนแทนด้วย



โดย XA อาจเป็นมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตัวทำละลายหรือสารอื่น ๆ ที่อยู่ในระบบ X คือ อะตอม
หรือสปีชีส์ที่ถูกถ่ายโอนไปยังโซ่อนุมูลอิสระ และ k_{tr} คือ ค่าคงที่อัตราการถ่ายโอนโซ่
อัตราการถ่ายโอนโซ่หาได้จากสมการ 1-44

$$R_{tr} = k_{tr}[M\cdot][XA] \quad (1-44)$$

การถ่ายโอนโซ่ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ $A\cdot$ ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เพื่อริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันใหม่ (reinitiation) ดังนี้



โดย k_a คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ของอนุมูลอิสระ $A\cdot$

ถ้าอัตราการริเริ่มปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันใหม่ของอนุมูลอิสระ $A\cdot$ เกิดขึ้นเร็ว การถ่ายโอนโซ่จะไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราพอลิเมอไรเซชัน แต่เนื่องจากการเติบโตของโซ่อนุมูลอิสระนั้นหยุดลงเร็วกว่าการสิ้นสุดโซ่ปกติ จึงมีผลให้ระดับชั้นของพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน หรือ \bar{X}_n นั้นมีค่าลดลงเสมอ

ดังที่กล่าวไปข้างต้น มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตัวทำลายและสปีชีส์อื่น ๆ ในระบบพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระสามารถทำให้เกิดการถ่ายโอนโซ่แล้วได้โซ่พอลิเมอร์เกิดขึ้น และจากนิยาม \bar{X}_n ตามสมการ 1-37

$$\bar{X}_n = \frac{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน}}{\text{จำนวนโมลหรือโมเลกุลของโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น}}$$

ตัวส่วนซึ่งเป็นจำนวนโซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นนั้น ถ้าเกิดขึ้นจากการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวและแบบแบ่งส่วนจะได้ว่า

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{(R_t/b)} \quad (1.46)$$

แต่เมื่อโซ่พอลิเมอร์ไม่ได้เกิดจากการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวและแบบแบ่งส่วนเท่านั้น แต่เกิดจากการถ่ายโอนโซ่ด้วย ตัวส่วนตามสมการ 1-46 จะต้องรวมการถ่ายโอนโซ่เข้าไปด้วย และถ้าสมมุติให้การสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัว 100% ($b = 2$) จะได้ว่า

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{(R_t/2) + k_{tr,M}[M\cdot][M] + k_{tr,S}[M\cdot][S] + k_{tr,I}[M\cdot][I]} \quad (1-47)$$

เทอมแรกของตัวส่วนในสมการ 1-47 มาจากการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัว เทอมที่สองมาจากการถ่ายโอนโซ่ไปสู่มอนอเมอร์ เทอมที่สามและสี่มาจากการถ่ายโอนสายโซ่ไปสู่สารถ่ายโอนโซ่และไปสู่ตัวริเริ่มปฏิกิริยาตามลำดับ

แทนค่า $R_p = k[M][M\cdot]$ และ $R_t = 2k_t[M\cdot]^2$ ลงในสมการ 1-47 จะได้ว่า

$$\bar{X}_n = \frac{k_p[M][M\cdot]}{k_t[M\cdot]^2 + k_{tr,M}[M\cdot][M] + k_{tr,S}[M\cdot][S] + k_{tr,I}[M\cdot][I]} \quad (1-48)$$

และสามารถเขียนสมการ 1-48 ในรูปส่วนกลับของ \bar{X}_n ได้ดังนี้

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t[M\cdot]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,S}[S]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,I}[I]}{k_p[M]} \quad (1-49)$$

ค่าคงที่การถ่ายโอนโซ่ C เท่ากับอัตราส่วนระหว่างค่าคงที่อัตราการถ่ายโอนโซ่ k_{tr} ของโซ่อนุมูลอิสระไปสู่สารชนิดต่าง ๆ กับค่าคงที่อัตราการแผ่โซ่ k_p ของโซ่อนุมูลอิสระ เราจะได้ค่าคงที่การถ่ายโอนสายโซ่สำหรับมอนอเมอร์ สารถ่ายโอนโซ่ และสำหรับตัวริเริ่มปฏิกิริยาตามลำดับ ดังนี้

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad (1-50)$$

แทนค่าคงที่การถ่ายโอนโซ่ในสมการ 1-50 ลงในสมการ 1-49 ได้เป็นสมการใหม่เรียกว่า “สมการมาโย (Mayo Equation)” ดังนี้

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (1-51)$$

โดย $(\bar{X}_n)_0$ คือ ระดับขั้นของพอลิเมอร์ไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวนกรณีไม่มีการถ่ายโอนโซ่ใดๆ เกิดขึ้นในระบบ

1.4.1 การใช้ประโยชน์สมการมาโยในทางปฏิบัติ

ในกรณีที่ระบบพอลิเมอร์ไรเซชันให้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเกินไป เราสามารถควบคุมน้ำหนักโมเลกุลโดยเติมสารถ่ายโอนโซ่ (chain transfer agent) และเรียกสารถ่ายโอนโซ่ที่เติมลงไปนั้นว่า “ตัวควบคุม (regulator)” หรือ “ตัวดัดแปร (modifier)”

สำหรับระบบพอลิเมโรไลเซชันระบบเดียวกัน เมื่อเติมสารถ่ายโอนโซ่ลงไป สารถ่ายโอนโซ่จะทำให้เกิดการถ่ายโอนโซ่เพิ่มขึ้นจากสภาวะปกติที่มีเฉพาะการถ่ายโอนโซ่ไปสู่มอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาและสารอื่น ๆ ดังนั้นจากสมการมาโยที่แสดงไว้ในสมการ 1-51 เขียนใหม่ได้ว่า

$$\frac{1}{\bar{x}_n} = \left(\frac{1}{\bar{x}_n}\right)_0 + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (1.52)$$

$(1/\bar{x}_n)_0$ คือ ค่า $(1/\bar{x}_n)$ กรณีที่ไม่มีการเติมสารถ่ายโอนโซ่ซึ่งเท่ากับผลรวมของพจน์ที่หนึ่ง สองและสี่ ด้านขวามือของสมการ 1-51

สมการ 1-52 ใช้สำหรับหาชนิดและความเข้มข้นของสารถ่ายโอนโซ่ที่จะใช้เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ สารถ่ายโอนโซ่ที่มีค่าคงที่การถ่ายโอนโซ่สูงจะเหมาะสมสำหรับใช้เป็นตัวควบคุม เนื่องจากสามารถใช้ในปริมาณต่ำ

ตัวอย่าง 1.3 พอลิสไตรีนที่สังเคราะห์ได้จากพอลิเมโรไลเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระ มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 400,000 g/mol แต่เมื่อเติมนอร์มอลบิวทิลเมอแคพแทน (n-butyl mercaptan) ที่ความเข้มข้น 4.23 mg/L ลงไปในระบบโดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงตัวแปรอื่น ๆ พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิสไตรีนลดลงเป็น 85,000 g/mol อยากทราบว่าต้องใช้นอร์มอลบิวทิลเมอแคพแทนที่ความเข้มข้นเท่าไรเพื่อให้ได้พอลิสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 50,000 g/mol (ค่าคงที่การถ่ายโอนโซ่ของนอร์มอลบิวทิลเมอแคพแทนเท่ากับ 21)

วิธีทำ ใช้สมการที่ 1-52 แทนค่าตัวแปรลงในสมการจะได้สองสมการเพื่อหาความเข้มข้นของสารถ่ายโอนโซ่ ดังนี้

$$\frac{1}{817.3} = \frac{1}{3846.2} + 21 \frac{4.23 \text{ mg/L}}{[M]} \quad (a)$$

$$\frac{1}{480.8} = \frac{1}{3846.2} + 21 \frac{[S]}{[M]} \quad (b)$$

จัดรูปสมการ a ใหม่ได้เป็น

$$9.64 \times 10^{-4} = 21 \frac{4.23 \text{ mg/L}}{[M]} \quad (c)$$

และสมการ b จัดใหม่ได้เป็น

$$1.82 \times 10^{-3} = 21 \frac{[S]}{[M]} \quad (d)$$

หารสมการ d ด้วยสมการ c จะได้

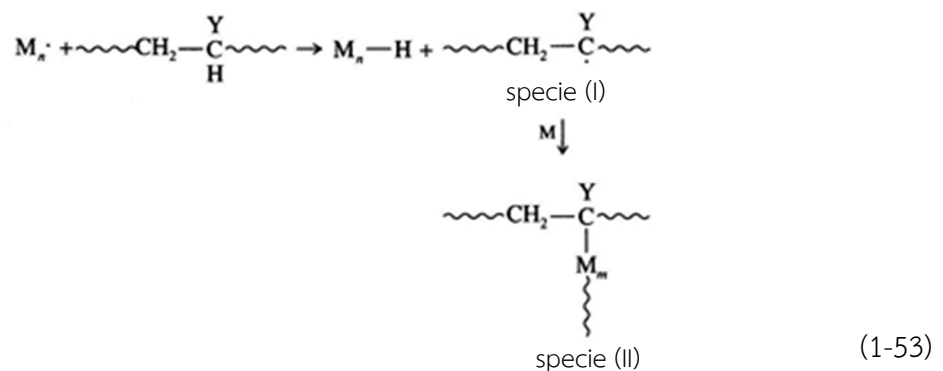
$$1.89 = \frac{[S]}{4.23 \text{ mg/L}}$$

$$[S] = 7.99 \text{ mg/L}$$

เพราะฉะนั้น ปริมาณความเข้มข้นของนอร์มอลบิวทิลเมอแคพแทนที่ใช้เติมลงไปในระบบเพื่อให้ได้พอลิ-
สไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 50,000 g/mol มีค่า $\approx 8 \text{ mg/L}$

1.4.2 การถ่ายโอนโซ่สู่พอลิเมอร์ (Chain transfer to polymer)

เมื่อมอนอเมอร์ในระบบเกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรเซชันเปลี่ยนไปเป็นพอลิเมอร์ในปริมาณสูง ๆ (high conversion) จะมีความเข้มข้นของโซ่พอลิเมอร์มาก การถ่ายโอนโซ่สู่พอลิเมอร์จึงมีแนวโน้มที่จะเกิดได้ง่าย การถ่ายโอนโซ่สู่พอลิเมอร์ส่งผลให้เกิดอนุมูลอิสระใหม่บนโซ่พอลิเมอร์ (specie I ในสมการ 1-53) และเมื่ออนุมูลอิสระดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรเซชันกับมอนอเมอร์จะได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีโซ่กิ่ง (a branched polymer) (specie II ในสมการ 1-53)



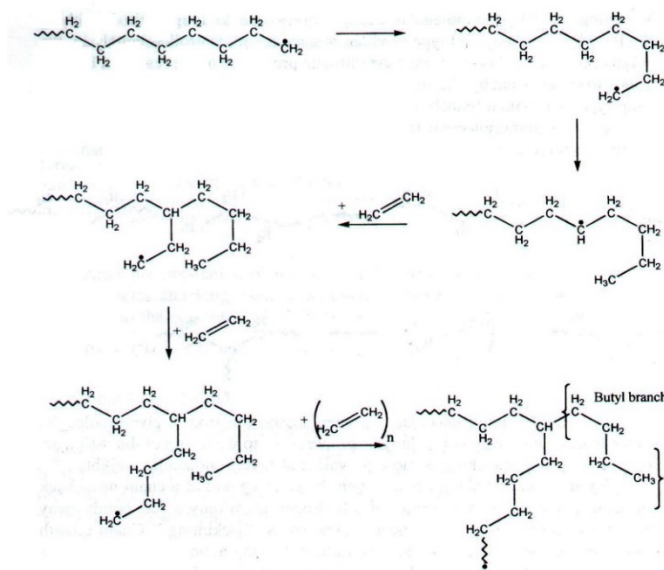
ปฏิกิริยาการเกิดโซ่กิ่งตามสมการ 1-53 ไม่ได้ทำให้จำนวนของมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมโรเซชันและจำนวนโซ่พอลิเมอร์ในระบบเปลี่ยนแปลงไป การถ่ายโอนโซ่สู่พอลิเมอร์จึงไม่มีผลต่อ \bar{X}_n และดังนั้นจึงไม่ได้รวมไว้ในสมการ 1-51 อย่างไรก็ตามการถ่ายโอนโซ่สู่พอลิเมอร์มีผลให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์กว้างขึ้นเนื่องจากพอลิเมอร์ที่เกิดโซ่กิ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงแตกต่างจากพอลิเมอร์ที่ไม่ได้เกิดโซ่กิ่ง

โดยปกติแล้ว การเกิดโซ่กิ่งจะทำให้พอลิเมอร์มีปริมาณผล็กน้อยลงและส่งผลต่อสมบัติทางกล เช่น ค่ามอดุลัสลดลง รวมทั้งมีผลให้ความสามารถในการต้านทานต่อความร้อน สารเคมีและตัวทำละลายด้อยลงไปด้วย ดังนั้นผลของการถ่ายโอนโซ่ให้กับพอลิเมอร์จึงมีบทบาทสำคัญต่อการนำพอลิเมอร์ไปใช้งาน

ปริมาณการเกิดโซ่กิ่งจะมีมากในพอลิเมอร์ชนิดที่โซ่อนุมูลอิสระมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น พอลิไวนิลอะซิเตต [poly(vinyl acetate)] พอลิไวนิลคลอไรด์ [poly(vinyl chloride)] และพอลิเอทิลีน [1]

การเกิดโซ่กิ่งในพอลิเอทิลีนจะมีอย่างน้อยแค่ไหนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสภาวะอื่น ๆ ที่ใช้สำหรับพอลิเมอไรเซชัน จำนวนโซ่กิ่งอาจมีมากถึง 15-30 โซ่กิ่งต่อมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจำนวน 500 โมเลกุล โซ่กิ่งในพอลิเอทิลีนมี 2 แบบ คือ แบบสั้นซึ่งมีจำนวนมอนอเมอร์น้อยกว่า 7 โมเลกุล และแบบยาว โซ่กิ่งแบบสั้นจะมีผลมากต่อการเกิดผล็ก พอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระจึงมีเปอร์เซ็นต์ของผล็กได้มากที่สุดเพียง 60 – 70 %

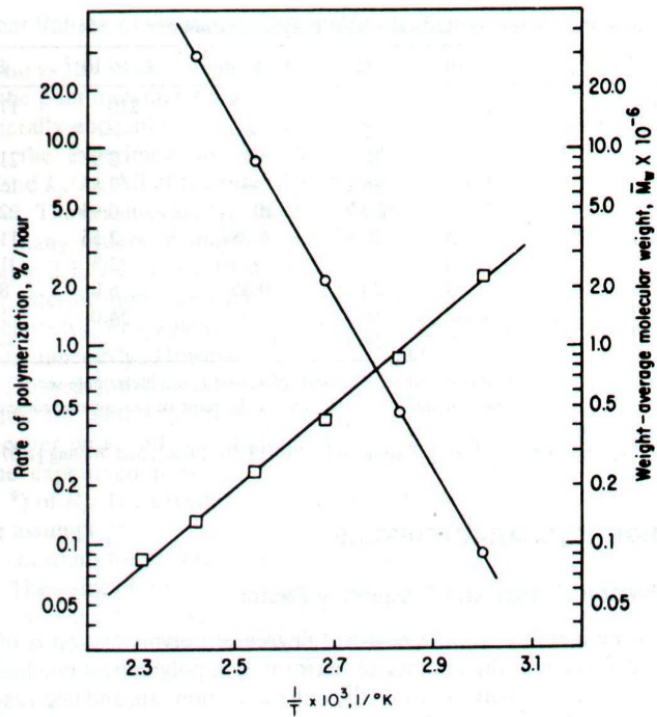
การเกิดโซ่กิ่งแบบสั้นในพอลิเอทิลีนส่วนมากเกิดจากอนุมูลอิสระที่ปลายโซ่ไปดึงอะตอมไฮโดรเจนจากหมู่เมทิลีน (-CH₂-) ลำดับที่ 5, 6 และ 7 ถัดจากอนุมูลอิสระด้านปลายโซ่ ดังแสดงในแผนภาพด้านล่าง ปฏิกิริยานี้เรียกว่า “backbiting”



รูปที่ 1.3 ตัวอย่างการเกิดปฏิกิริยา “backbiting” ของโซ่อนุมูลอิสระในการสังเคราะห์พอลิเอทิลีน [1]

1.5 ผลของอุณหภูมิ (Effects of Temperature)

โดยปกติการเพิ่มอุณหภูมิสำหรับทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน จะส่งผลให้อัตราพอลิเมอไรเซชันสูงขึ้นและโมเลกุลพอลิเมอร์มีขนาดเล็กลงดังกราฟต่อไปนี้



รูปที่ 1.4 ผลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราพอลิเมอไรเซชัน (○) และน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (□) จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน [1]

อย่างไรก็ตาม ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในเชิงปริมาณค่อนข้างซับซ้อนเนื่องจาก R_p และ \bar{X}_n ขึ้นอยู่กับค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาร่วมกันสามค่า คือ k_d , k_p และ k_t ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาแต่ละค่าสามารถเขียนในรูปสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังนี้

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1-54a)$$

หรือ

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1-54b)$$

โดย A คือ แฟกเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับความถี่ในการชนกันของตัวทำปฏิกิริยา (collision frequency factor) E คือ พลังงานกระตุ้น (activation energy) R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส และ T เป็นอุณหภูมิในหน่วยเคลวิน จากสมการ 1-54b ถ้าพลอตกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะหาค่า E และ A ได้จากความชันและจุดตัดของกราฟตามลำดับ

1.5.1 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราพอลิเมอไรเซชัน

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันซึ่งเริ่มต้นด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อน อัตราพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของค่าคงที่อัตราสามค่า คือ $k_p(k_d/k_t)^{1/2}$ (ดังแสดงไว้ในสมการ 1-26) การแปรผันของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราส่วนดังกล่าวหาได้โดย รวมสมการอาร์เรเนียสของค่าคงที่อัตรา ทั้งสามเข้าด้วยกัน ได้เป็น

$$\ln \left[k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} \right] = \ln \left[A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] - \frac{[E_p + (E_d/2) - (E_t/2)]}{RT} \quad (1-55)$$

พลังงานกระตุ้นโดยรวมสำหรับอัตราพอลิเมอไรเซชัน, E_{Rp} คือ $[E_p + (E_d/2) - (E_t/2)]$ และจากสมการแสดง อัตราพอลิเมอไรเซชันตามสมการ 1-26 เราสามารถเขียนสมการ 1-55 ใหม่ได้ว่า

$$\ln R_p = \ln \left[A_p \left(\frac{A_d}{A_t} \right)^{1/2} \right] + \ln [(f[I])^{1/2} [M]] - \frac{E_{Rp}}{RT} \quad (1-56)$$

จากสมการ 1-56 ถ้าพลอตกราฟระหว่าง $\ln R_p$ กับ $1/T$ เราสามารถหาค่า E_{Rp} และ $A_p(A_d/A_t)^{1/2}$ จากความชันและจุดตัดของกราฟตามลำดับ เมื่อตีฟเฟอเรนเชียลสมการ 1.56 เทียบกับอุณหภูมิ จะได้ดังนี้

$$\frac{d \ln R_p}{dT} = \frac{(2E_p + E_d) - E_t}{2RT^2} \quad (1-57)$$

และเนื่องจาก $E_d \gg E_p > E_t$ [7,8] มีผลให้ $d \ln R_p / dT$ มีค่าเป็นบวก ดังนั้น อัตราพอลิเมอไรเซชันซึ่งใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อนจึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

1.5.2 ผลของอุณหภูมิต่อระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชัน

การประเมินผลของอุณหภูมิต่อหน้าหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันซึ่งเริ่มต้นด้วยตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทแยกสลายด้วยความร้อน และไม่มีการถ่ายโอนโซ่เกิดขึ้น เราต้องพิจารณาอัตราส่วน $k_p/(k_d k_t)^{1/2}$ เนื่องจาก เป็นอัตราส่วนที่เกี่ยวข้องกับระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชัน (ตามสมการ 1-32) โดยการแปรผันของอัตราส่วนดังกล่าวกับอุณหภูมิเป็นดังนี้

$$\ln \left[\frac{k_p}{(k_d k_t)^{1/2}} \right] = \ln \left[\frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \right] - \frac{[E_p - (E_d/2) - (E_t/2)]}{RT} \quad (1-58)$$

พลังงานกระตุ้นโดยรวมสำหรับระดับชั้นของพอลิเมอร์ไรเซชัน, $E_{\bar{X}_n}$, คือ $[E_p - (E_d/2) - (E_t/2)]$ และสำหรับกรณีการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัว ระดับชั้นของพอลิเมอร์ไรเซชันจะหาได้จากสมการ 1-32 และ 1-38 ซึ่งเขียนใหม่ได้ว่า

$$\ln \bar{X}_n = \ln \left[\frac{A_p}{(A_d A_t)^{1/2}} \right] + \ln \left[\frac{[M]}{(f [I])^{1/2}} \right] - \frac{E_{\bar{X}_n}}{RT} \quad (1-59)$$

เมื่อดิฟเฟอเรนเชียลสมการ 1.59 เทียบกับอุณหภูมิ จะได้ดังนี้

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} = \frac{2E_p - (E_d + E_t)}{2RT^2} \quad (1-60)$$

จากที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.5.1 ค่า $E_d \gg E_p > E_t$ มีผลให้ $d \ln \bar{X}_n / dT$ มีค่าเป็นลบ ดังนั้นระดับชั้นของพอลิเมอร์ไรเซชันจึงมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

1.6 อุณหพลศาสตร์ของพอลิเมอร์ไรเซชัน (Thermodynamics of Polymerization)

1.6.1 ความสำคัญของการเปลี่ยนแปลงพลังงานเสรีของกิบส์ (ΔG) เอนทัลปี (ΔH) และเอนโทรปี (ΔS)

ลักษณะทางเทอร์โมไดนามิก (ΔG , ΔH และ ΔS) ของพอลิเมอร์ไรเซชันมีความสำคัญในการเข้าใจถึงผลของโครงสร้างของมอนอเมอร์ที่มีต่อพอลิเมอร์ไรเซชัน [9] นอกจากนี้ ความรู้เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ทำให้เราสามารถควบคุม R_p และ \bar{X}_n ได้ตามต้องการ โดยควบคุมความร้อนที่เหมาะสมแก่กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน

ΔG , ΔH และ ΔS สำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับความแตกต่างของพลังงานเสรีของกิบส์ (Gibbs free energy) เอนทัลปี และเอนโทรปีระหว่างมอนอเมอร์จำนวน 1 โมลกับหน่วยซ้ำในผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์จำนวน 1 โมล ตามลำดับ โดยสมบัติทางอุณหพลศาสตร์จะเกี่ยวข้องกับขั้นการแผ่โซ่เพียงอย่างเดียว เนื่องจากพอลิเมอร์ไรเซชันประกอบด้วยขั้นสิ้นสุดโซ่และขั้นริเริ่มโซ่อย่างละ 1 ครั้ง แต่มีขั้นของการแผ่โซ่เกิดขึ้นหลายขั้น

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่ของอัลคีน (alkenes, $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-$) เป็นปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนพันธะพาย (π -bonds) ในมอนอเมอร์ไปเป็นพันธะซิกมา (σ -bonds) ในพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ดังนั้นพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่ของอัลคีนจึงเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

(exothermic) มีค่า ΔH เป็นลบ และค่า ΔS ก็เป็นลบ (exoentropic) ด้วย เนื่องจากระดับขั้นความเสรีหรือความไม่เป็นระเบียบ (degree of freedom) ในพอลิเมอร์มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับมอนอเมอร์ ตารางที่ 1.1 แสดงค่า ΔH และ ΔS ของมอนอเมอร์ชนิดต่าง ๆ โดยจะสังเกตได้ว่าค่า ΔH ของมอนอเมอร์จะมีความแตกต่างกันมากกว่าค่า ΔS

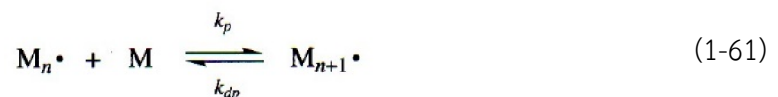
ค่า ΔG ของพอลิเมอร์ไรเซชันหาได้จาก $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ซึ่งพอลิเมอร์ไรเซชันของอัลคีนที่อุณหภูมิปกติทั่ว ๆ ไป ค่า ΔG จะเป็นลบเนื่องจากเทอม $T\Delta S$ มีค่าเป็นบวกแต่น้อยกว่าเทอม ΔH ซึ่งเป็นลบ (ดูตารางที่ 1.1) ดังนั้นพอลิเมอร์ไรเซชันของอัลคีนสามารถเกิดขึ้นได้ตามอุณหพลศาสตร์

ตารางที่ 1.1 ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (ΔH , kJ/mol) และเอนโทรปี (ΔS , J/K.mol) ของพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิ 25 °C [10]

Monomer	$-\Delta H$	$-\Delta S$
Ethylene ^c	93	155
Propene	84	116
1-Butene	83.5	113
Isobutylene	48	121
1,3-Butadiene	73	89
Isoprene	75	101
Styrene	73	104
α -Methylstyrene	35	110
Vinyl chloride	72	—
Vinylidene chloride	73	89
Tetrafluoroethylene	163	112
Acrylic acid	67	—
Acrylonitrile	76.5	109
Maleic anhydride	59	—
Vinyl acetate	88	110
Methyl acrylate	78	—
Methyl methacrylate	56	117

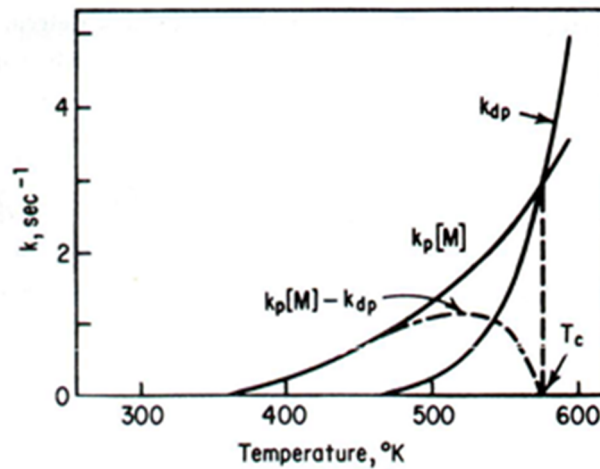
1.6.2 สมดุลปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันกับปฏิกิริยาผันกลับของพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerization-Depolymerization Equilibria)

โดยส่วนใหญ่แล้ว พอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่จะเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ที่บางอุณหภูมิ ดังนั้นปฏิกิริยาการแผ่โซ่ตามสมการ 1-8 จึงควรเขียนใหม่ในรูปปฏิกิริยาสมดุลดังนี้



เมื่อ k_{dp} คือ ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาผันกลับของพอลิเมอร์ไรเซชัน การเพิ่มอุณหภูมิแก่ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันในระยะแรก ๆ จะมีผลให้อัตราพอลิเมอร์ไรเซชันสูงขึ้น เนื่องจาก k_p มีค่าสูงขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปเรื่อย ๆ จะทำให้ค่า k_{dp} ที่มีค่าเป็นศูนย์ในระยะเริ่มต้นมีค่าเพิ่มขึ้นและจะเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และในที่สุดเมื่ออุณหภูมิสูงถึงค่าหนึ่งจะทำให้อัตราพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับอัตราการผันกลับของพอลิเมอร์ไรเซชันหรือปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลนั่นเอง อุณหภูมิดังกล่าวเรียกว่า

“อุณหภูมิเพดาน (ceiling temperature, T_c)” ผลที่เกิดขึ้นแสดงได้ดังรูปที่ 1.5 ที่อุณหภูมิเพดาน อัตราโดยรวมของการเกิดพอลิเมอร์มีค่าเท่ากับศูนย์



รูปที่ 1.5 การแปรผันของ $k_p[M]$ และ k_{dp} เทียบกับอุณหภูมิ สำหรับพอลิเมโรเลฟินของสไตรีน [1]

ณ อุณหภูมิเพดาน (T_c) พอลิเมโรเลฟินเข้าสู่สภาวะสมดุล อัตราพอลิเมโรเลฟินเท่ากับศูนย์ ดังนั้น $-d[M]/dt = 0$ และจากสมการ 1-61, $k_p[M]_c = k_{dp}$ หรือ

$$k_p/k_{dp} = K = 1/[M]_c \quad (1-62)$$

โดย $[M]_c$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สภาวะสมดุล และ K คือ ค่าคงที่สมดุล สำหรับการวิเคราะห์สมดุลระหว่างปฏิกิริยาพอลิเมโรเลฟินกับปฏิกิริยาผันกลับของพอลิเมโรเลฟินจะใช้ปฏิกิริยาคงอุณหภูมิ (reaction isotherm) ซึ่งค่า ΔG เป็นไปตามสมการ 1-63

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (1-63)$$

เมื่อ ΔG° คือ ΔG สำหรับพอลิเมโรเลฟินที่มอนอเมอร์และพอลิเมอร์อยู่ในสถานะมาตรฐานและ ณ สภาวะสมดุล R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส T คือ อุณหภูมิในหน่วยเคลวิน และ K คือ ค่าคงที่สมดุล ที่อุณหภูมิเท่ากับ T_c , ΔG มีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้น

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_c \Delta S^\circ = -RT_c \ln K \quad (1-64)$$

รวมสมการ 1-62 กับสมการ 1-64 เข้าด้วยกันและจัดรูปสมการใหม่ จะได้ว่า

$$T_c = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]_c} \quad (1-65)$$

หรือ

$$\ln [M]_c = \frac{\Delta H^\circ}{RT_c} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1-66)$$

สมการ 1-66 แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่สภาวะสมดุล, $[M]_c$ เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิเพดาน, T_c ซึ่งหมายความว่าอุณหภูมิเพดานมีได้หลายค่าขึ้นอยู่กับว่า $[M]_c$ มีค่าเป็นเท่าไร หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่า ที่อุณหภูมิจำเพาะหนึ่ง ๆ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์จะเกิดไปจนกว่าความเข้มข้นของมอนอเมอร์จะลดลงไปจนถึงความเข้มข้น $[M]_c$ ที่สอดคล้องกับอุณหภูมิจำเพาะนั้น ๆ นอกจากนี้สมการ 1-66 ยังสามารถใช้ในการคำนวณหาปริมาณมอนอเมอร์ที่จะอยู่ในสภาวะสมดุลกับพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ซึ่งข้อมูลที่ได้มีประโยชน์ในการจำกัดปริมาณมอนอเมอร์ที่จะปนเปื้อนไปกับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่าง 1.4 ถ้าเราสังเคราะห์พอลิเมทิลเมทาคริเลตด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระที่อุณหภูมิ 100 °C โดยใช้เมทิลเมทาคริเลตเข้มข้น 1 mol/L อยากทราบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) สูงสุดที่จะเป็นไปได้ก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุลระหว่างพอลิเมอไรเซชันกับการผันกลับของพอลิเมอไรเซชัน กำหนดให้ $\Delta H^\circ = -13.2 \text{ kcal/mol}$ และ $\Delta S^\circ = -28 \text{ cal/K.mol}$

วิธีทำ คำนวณหาปริมาณมอนอเมอร์ที่เหลืออยู่ ณ สภาวะสมดุลเมื่อ $T_c = 373 \text{ K}$ โดยใช้สมการ 1-66

$$\ln [M]_c = \frac{\Delta H^\circ}{RT_c} - \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

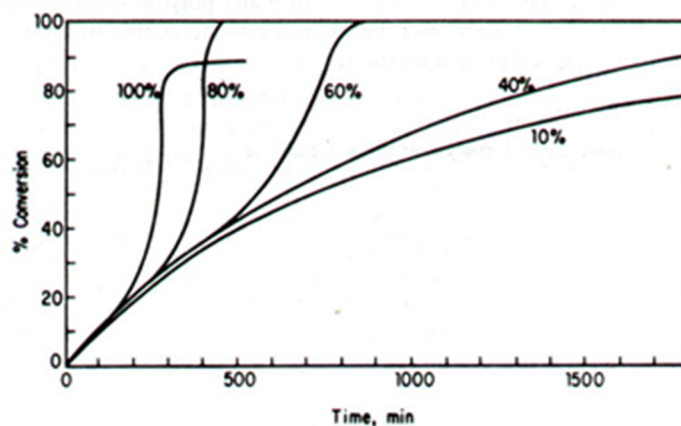
แทนค่าตัวแปรต่าง ๆ ลงในสมการจะได้

$$\begin{aligned} \ln [M]_c &= \frac{(-13.2 \times 10^3 \text{ cal mol}^{-1})}{(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(373 \text{ K})} - \frac{(-28 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})}{(1.987 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1})} \\ &= -3.72 \\ [M]_c &= 0.024 \text{ mol/L} \end{aligned}$$

$$\% \text{ conversion สูงสุด} = (1 - [M]_c) \times 100 = 97.6 \%$$

1.7 ความเร่งเอง (Autoacceleration)

เมื่อระยะเวลาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นปริมาณความเข้มข้นของมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะลดลงไปเรื่อย ๆ ดังนั้น อัตราพอลิเมอไรเซชันตามสมการ 1-26 ควรจะลดลงตามเวลาที่เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม สำหรับพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์หลาย ๆ ชนิด พบว่า อัตราพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น เช่น พอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate) ในตัวทำละลายเบนซินดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.6 โดยกรณีที่ใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เท่ากับ 10 % อัตราพอลิเมอไรเซชันจะเป็นไปตามการคาดคะเน คือ อัตราพอลิเมอไรเซชันลดลงตามระยะเวลาพอลิเมอไรเซชันที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์เท่ากับ 100% พบว่า มีความเร่งเองเกิดขึ้นในอัตราพอลิเมอไรเซชันอย่างรวดเร็ว พฤติกรรมดังกล่าวนี้เรียกว่า “เจลเอฟเฟคต์ (gel effect) หรือ ทอมส์ดอฟฟ์เอฟเฟคต์ (Trommsdoff effect)” เจลในที่นี้ หมายถึง ความหนืดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วไม่ใช่การเกิดโครงสร้างร่างแห เจลเอฟเฟคต์จะสังเกตพบในปฏิกิริยาที่อยู่ในสภาวะคงอุณหภูมิ (isothermal)



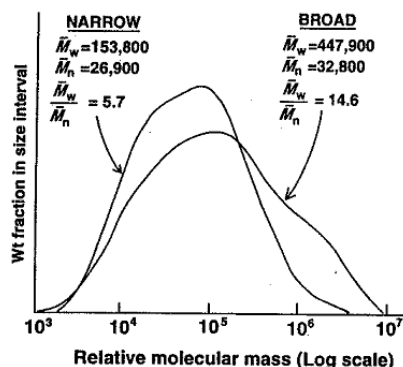
รูปที่ 1.6 ความเร่งเองที่เกิดขึ้นกับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเมทิลเมทาคริเลตในเบนซินที่อุณหภูมิ 50 °C เส้นโค้งแต่ละเส้นแสดงถึงความเข้มข้นของเมทิลเมทาคริเลตในเบนซินที่เปอร์เซ็นต์ต่าง ๆ กัน [1]

พฤติกรรมเจลเอฟเฟคต์เกิดขึ้นในระบบที่ใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูง เนื่องจากระบบที่ใช้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์สูงนั้น เมื่อเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูง ๆ ความหนืดของระบบจะสูงตามไปด้วย ทำให้การแพร่ของโซ่อนุมูลอิสระเกิดได้ช้า โอกาสในการเกิดขึ้นสิ้นสุดโซ่จึงลดลง แต่สำหรับการแผ่โซ่เป็นปฏิกิริยาระหว่างโซ่อนุมูลอิสระกับมอนอเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก ความหนืดสูง ๆ จึงมีผลกระทบต่อการสิ้นสุดโซ่มากกว่าการแผ่โซ่อยู่มาก ค่า k_t จึงลดลงมากกว่า k_p ผลที่ได้คือ อัตราส่วน $k_p/k_t^{1/2}$ ในสมการ 1-26 มีค่าสูงขึ้น อัตราพอลิเมอไรเซชันจึงมีค่าเพิ่มขึ้น

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ดังนั้น ถ้ามีความเร่งเองเกิดขึ้นจะยิ่งทำให้มีพลังงานสูงมาก ถ้าพลังงานถ่ายเทไม่ทันอาจทำให้ระเบิดได้ [11] วิธีแก้ไขคือ หยุดปฏิกิริยาก่อนที่โซ่พอลิเมอร์จะเกิดการแพร่ได้ยาก

1.8 การกระจายน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight Distribution)

จากที่กล่าวไปในหัวข้อ 1.3 พอลิเมอร์ประกอบไปด้วยโซ่หรือโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กันกระจายออกเป็นช่วง ลักษณะการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ดูได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของโมเลกุลแต่ละขนาดกับน้ำหนักโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 1.7 ช่วงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลจะกว้างมากน้อยเพียงใดบอกได้ด้วย ค่าการกระจายแบบผสม (polydispersity) ซึ่งค่าการกระจายแบบผสมหาได้จากอัตราส่วนระหว่างน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยน้ำหนักต่อน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยจำนวน (\bar{M}_w/\bar{M}_n) ค่าการกระจายแบบผสมจะมีค่าเท่ากับหนึ่งสำหรับพอลิเมอร์ที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลที่มีขนาดเท่ากันหมด แต่สำหรับพอลิเมอร์โดยทั่วไปจะมีค่าการกระจายแบบผสมมากกว่า 1 และจะยิ่งมีค่ามากขึ้นเมื่อขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์มีการกระจายเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 1.7 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ (แกน y) และน้ำหนักโมเลกุลสัมพัทธ์ (แกน x) ของพอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำซึ่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชันโครมาโตกราฟี เปรียบเทียบตัวอย่างพอลิเมอร์ที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างและแคบ (broad and narrow distribution) [12]

การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้จากพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระมีความซับซ้อนมากกว่ากรณีพอลิเมอไรเซชันแบบขั้น เนื่องจาก การสิ้นสุดโซ่ของโซ่อนุมูลอิสระที่กำลังเติบโตมีหลายรูปแบบ ได้แก่ การสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัว แบบแบ่งส่วน และปฏิกิริยาการถ่ายโอนโซ่ชนิดต่าง ๆ นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ณ เวลาต่าง ๆ ยังแปรผันตามเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ (% conversion) การคำนวณค่าการกระจายแบบผสมซึ่งบอกถึงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์สามารถทำได้ง่ายขึ้นโดยคำนวณจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่จำกัดการ

เปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์อยู่ที่ระดับต่ำ ๆ (low conversion) ซึ่งพารามิเตอร์ต่าง ๆ ทางจลนพลศาสตร์ ได้แก่ $[M]$, $[I]$, k_d , K_p และ k_t ยังถือว่าอยู่ในเกณฑ์คงที่ และที่สภาวะดังกล่าวน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยเฉลี่ยไม่เปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์

ณ เวลาที่การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ยังอยู่ในระดับต่ำ ๆ สมการที่ใช้สำหรับคำนวณค่าการกระจายแบบผสมจะเกี่ยวข้องกับพารามิเตอร์ p โดย p เป็นโอกาสที่โซ่อนุมูลอิสระจะเกิดปฏิกิริยาแผ่โซ่ต่อไปโดยไม่เกิดการสิ้นสุดโซ่ ดังนั้น p จะมีค่าเท่ากับอัตราส่วนระหว่างอัตราการแผ่โซ่กับผลรวมของอัตราปฏิกิริยาทุกปฏิกิริยาที่โซ่อนุมูลอิสระสามารถเกิดได้ ได้แก่ การแผ่โซ่ การสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบรวมตัว การสิ้นสุดปฏิกิริยาแบบแบ่งส่วน และการถ่ายโอนสายโซ่ ดังสมการ 1-67

$$p = \frac{R_p}{R_p + R_t + R_{tr}} \quad (1-67)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์ p กับค่าการกระจายแบบผสมจะขึ้นอยู่กับกลไกการสิ้นสุดโซ่ของโซ่อนุมูลอิสระ โดยกรณีการสิ้นสุดโซ่ของโซ่อนุมูลอิสระเป็นแบบแบ่งส่วนและ/หรือสิ้นสุดโซ่เนื่องจากปฏิกิริยาการถ่ายโอนโซ่ ค่าการกระจายแบบผสม (\bar{M}_w/\bar{M}_n) จะแปรผันกับค่า p ตามสมการ 1-68

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = (1+p) \quad (1-68)$$

จากสมการ 1-68 ค่าการกระจายแบบผสมจะมีค่าสูงสุดเมื่อ p เข้าใกล้ 1 โดยมีค่าสูงสุดเป็น 2 สำหรับกรณีการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัวเท่านั้น ($R_t =$ อัตราการสิ้นสุดโซ่แบบรวมตัวและไม่มีการถ่ายโอนโซ่เกิดขึ้น $R_{tr} = 0$) ค่าการกระจายแบบผสมจะหาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{2+p}{2} \quad (1-69)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ 1-68 และ 1-69 จะเห็นได้ว่า กรณีการสิ้นสุดโซ่เป็นแบบรวมตัวเพียงอย่างเดียวจะมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแคบกว่าการสิ้นสุดโซ่แบบแบ่งส่วนและ/หรือการสิ้นสุดโซ่อันเนื่องมาจากการถ่ายโอนโซ่

ในทางปฏิบัติ การสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อนุมูลอิสระจะดำเนินต่อเนื่องไปจนกระทั่งได้การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูง ๆ (high conversion) ทำให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างกว่าที่คำนวณตามสมการ 1-68 และ 1-69 เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะแปรผันกับ $[M]/[I]^{1/2}$ ตามสมการ 1-42 ซึ่งที่สภาวะปกติทั่ว ๆ ไป การลดลงของความ

เข้มข้นของตัวริเริ่มปฏิกิริยา, [I], จะเร็วกว่าการลดลงของความเข้มข้นของมอนอเมอร์, [M], ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ขณะเวลาหนึ่ง ๆ เพิ่มขึ้นตามการเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ โดยค่าการกระจายแบบผสมของพอลิเมอร์ที่การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์สูงจะมีค่าประมาณ 2-5 ในแง่การใช้งานมักไม่ต้องการให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างเพราะสมบัติที่เหมาะสมของพอลิเมอร์จะปรากฏที่น้ำหนักโมเลกุลจำเพาะ ดังนั้น การสังเคราะห์พอลิเมอร์ในทางการค้าจะแบ่งการเติมมอนอเมอร์และ/หรือตัวริเริ่มปฏิกิริยาออกเป็นหลาย ๆ ครั้งเพื่อลดความกว้างของการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

ถ้ามีความเร่งเองหรือเจลเอฟเฟกต์เกิดขึ้นในระบบ จะยิ่งส่งผลให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของ $k_p/k_t^{1/2}$ ส่งผลให้โซ่พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีระดับชั้นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ดำเนินไป โดยค่าการกระจายแบบผสมอาจสูงถึง 5-10 และในกรณีที่มีการถ่ายโอนโซ่ให้กับพอลิเมอร์แล้วได้เป็นพอลิเมอร์ที่มีโซ่กิ่งจะยิ่งทำให้การกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้างขึ้นไปอีก ซึ่งค่าการกระจายแบบผสมอาจสูงถึง 20-50

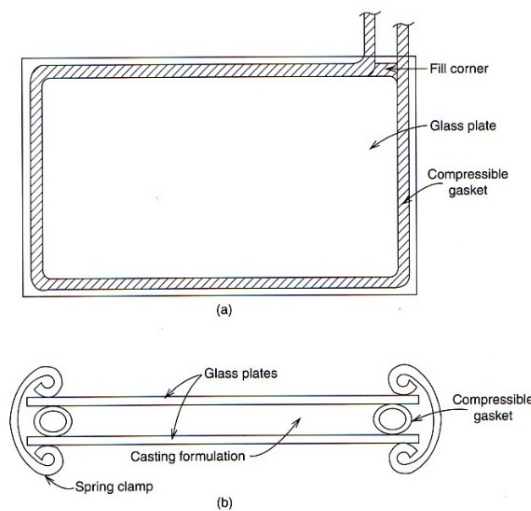
1.9 กระบวนการหรือกรรมวิธีสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระ (Processes for Radical Chain Polymerization)

กระบวนการหรือกรรมวิธีที่ใช้สำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระแบ่งออกเป็น 2 แบบตามลักษณะของสารผสมเริ่มต้นของปฏิกิริยาว่า ผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันหรือไม่ ถ้าสารผสมเริ่มต้นของปฏิกิริยาผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันจะเรียกว่า “กระบวนการแบบเอกพันธ์ (homogeneous processes)” ซึ่งประกอบไปด้วย พอลิเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์หรือแบบมวล (bulk or mass polymerization) แต่ถ้าสารผสมเริ่มต้นของปฏิกิริยาไม่ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันมีการแยกเฟสเกิดขึ้น จะเรียกว่า “กระบวนการแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous processes)” ซึ่งประกอบด้วย พอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน (emulsion polymerization)

1.9.1 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์หรือแบบมวล (Bulk or mass polymerization)

สารผสมเริ่มต้นสำหรับพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์จะมีเพียงมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในมอนอเมอร์เท่านั้น พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์จึงเป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุดและมีการปนเปื้อนน้อยมาก อย่างไรก็ตาม พอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ควบคุมยาก เนื่องจาก ปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระมีธรรมชาติของการคายความร้อนสูง (high exothermic) และมีแนวโน้มในการเกิดเจลเอฟเฟกต์ ทำให้การกระจายความร้อนเกิดขึ้นยาก ดังนั้น จึงต้องมีการควบคุมอุณหภูมิเป็นอย่างดี และต้องใช้อุปกรณ์กวนผสม (stirring equipment) ที่มีความแข็งแรงและประสิทธิภาพในการกวนสูง เพราะความหนืดในระบบจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ยังอยู่ในระดับต่ำ นอกจากนี้ อาจมีการสะสมความร้อนบางบริเวณ (hot spots) และส่งผลให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น

การเสื่อมสภาพ (degradation) และสีเปลี่ยนไป (decoloration) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลจากกว้างขึ้นจากการถ่ายโอนโซ่ไปสู่พอลิเมอร์ จากปัญหาดังกล่าว ในทางอุตสาหกรรมจึงใช้พอลิเมโรเรเซชันแบบบัลค์สำหรับการสังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมโรเรเซชันแบบลูกโซ่ไม่มากเท่ากับพอลิเมโรเรเซชันแบบขั้น สำหรับกรณีที่ต้องใช้พอลิเมโรเรเซชันแบบบัลค์ ปัญหาเรื่องการกระจายความร้อนและความหนืดสามารถแก้ไขโดย 1. ให้ปฏิกิริยาพอลิเมโรเรเซชันดำเนินไปเพียงแค่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ต่ำ ๆ แล้วแยกมอนอเมอร์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาออกและนำกลับไปใช้ใหม่ เช่น การสังเคราะห์พอลิเอทิลีน 2. ใช้วิธีการหล่อ (casting) เป็นแผ่นพอลิเมอร์โดยตรง ด้วยการผสมมอนอเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาลงในแม่พิมพ์ ให้ความร้อน ปล่อยให้ปฏิกิริยาพอลิเมโรเรเซชันดำเนินไปจนเสร็จสมบูรณ์ หรือเตรียมเป็นพอลิเมอร์เหลวก่อน โดยให้ปฏิกิริยาพอลิเมโรเรเซชันเกิดขึ้นเพียงแค่ 15-40 เปอร์เซ็นต์ในถังปฏิกรณ์ (reactor) ขนาดใหญ่ แล้วนำพอลิเมอร์เหลวที่ได้ไปเกิดปฏิกิริยาต่อในแม่พิมพ์ การหล่อขึ้นรูปนิยมใช้ในการผลิตแผ่นพอลิเมทิลเมทาคริเลต [poly(methyl methacrylate), PMMA] รูปที่ 1.8 แสดงลักษณะของแม่พิมพ์สำหรับการหล่อขึ้นรูป PMMA



รูปที่ 1.8 แม่พิมพ์สำหรับการหล่อขึ้นรูป PMMA (a) ด้านหน้าของแม่พิมพ์ (b) ด้านขอบของแม่พิมพ์ [13]

1.9.2 พอลิเมโรเรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerization)

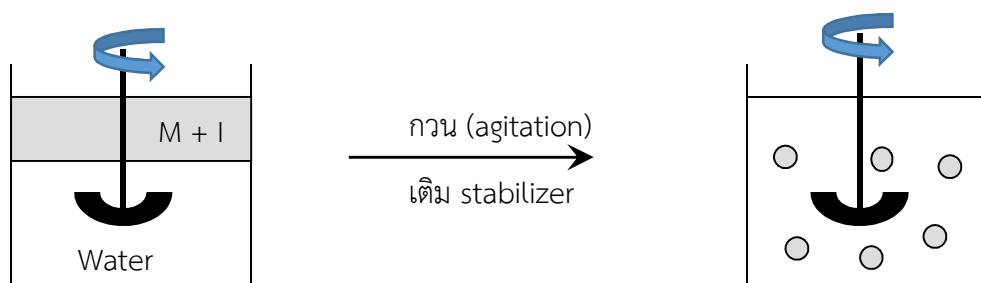
พอลิเมโรเรเซชันแบบสารละลายเริ่มต้นด้วยสารผสมที่ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ตัวริเริ่ม-ปฏิกิริยา และตัวทำละลายซึ่งทำหน้าที่เจือจางสารผสมอื่น ๆ ความหนืดจึงลดลง ทำให้การกวนผสมทำได้ง่ายขึ้นและส่งผลให้การกระจายความร้อนเกิดขึ้นได้ดีกว่าพอลิเมโรเรเซชันแบบบัลค์ แต่ในทางตรงกันข้าม การใช้ตัวทำละลายอาจทำให้เกิดปัญหาใหม่ขึ้นมา ได้แก่ ปัญหาการถ่ายโอนโซ่ให้กับตัวทำละลายหากเลือกใช้ตัวทำละลายไม่เหมาะสม นอกจากนี้ยังมีปัญหาเรื่องการกำจัดตัวทำละลายออกจากพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ อย่างไรก็ตาม พอลิเมโรเรเซชันแบบสารละลายนี้มีประโยชน์สำหรับสังเคราะห์พอลิเมอร์ที่นำไปใช้ในรูปของสารละลายโดยตรงซึ่งไม่ต้องกำจัดตัวทำละลายออก เช่น การนำไปใช้ในรูปของสาร

เคลือบผิว (coating) เป็นต้น พอลิเมอร์ที่มักสังเคราะห์ขึ้นด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายได้แก่ พอลิไวนิลอะซิเตท [poly(vinyl acetate), PVAc] พอลิอะคริโลไนไตรล์ [polyacrylonitrile, PAN] และพอลิเมอร์กลุ่มที่เป็นเอสเทอร์ของกรดอะคริลิก

1.9.3 พอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย (suspension polymerization)

การหลีกเลี่ยงปัญหาเรื่องความหนืดและการถ่ายเทความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์อีกแนวทางหนึ่ง คือ สังเคราะห์พอลิเมอร์ด้วยกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย ซึ่งเป็นที่นิยมในทางอุตสาหกรรม องค์ประกอบหลักที่ใช้ในพอลิเมอไรเซชันแบบแขวนลอย ได้แก่ มอนอเมอร์ที่ละลายน้ำได้น้อยมาก ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายได้ในมอนอเมอร์ (oil-soluble initiator) เช่น เปอร์ออกไซด์ ตัวกลาง (medium) ซึ่งโดยทั่วไปจะเป็นน้ำ และสารเพิ่มความเสถียรสำหรับการแขวนลอย (suspension stabilizer) ซึ่งมี 2 ชนิด ได้แก่ พอลิเมอร์ที่ละลายได้ในน้ำ (water-soluble polymer) เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และสารประกอบอนินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำ เช่น อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันเริ่มโดย เติมมอนอเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยา และสารเพิ่มความเสถียรสำหรับการแขวนลอยลงไปในน้ำแล้วกวนผสม มอนอเมอร์แตกตัวออกเป็นหยดแขวนลอยอยู่ในตัวกลาง ตัวริเริ่มปฏิกิริยาละลายอยู่ในหยดมอนอเมอร์ ดังแสดงไว้ในแผนภาพด้านล่าง โดย M = มอนอเมอร์, I = ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายในมอนอเมอร์ และน้ำเป็นตัวกลาง

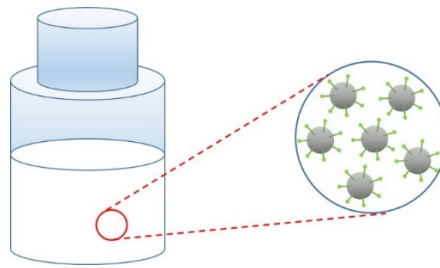



ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นภายในหยดมอนอเมอร์แต่ละหยด ดังนั้นหยดมอนอเมอร์จึงเปรียบเสมือนพอลิเมอไรเซชันแบบบัลค์ขนาดเล็ก จลนพลศาสตร์ของการพอลิเมอไรเซชันภายในหยดมอนอเมอร์แต่ละหยดจึงเหมือนกับในบัลค์ พอลิเมอร์ที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดเล็ก ๆ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วงประมาณ 20 ไมโครเมตร ถึง ≤ 2 mm [11] ซึ่งกรองแยกออกจากตัวกลางได้ง่าย โดยส่วนใหญ่พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะเป็นประเภทที่มีอุณหภูมิทรานสิชันแก้ว (glass transition, T_g) สูง เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิสไตรีนและพอลิเมทิลเมทาคริเลต เป็นต้น ทั้งนี้เพื่อไม่ให้เม็ดพอลิเมอร์ที่ได้เกาะติดกันเป็นกลุ่มก้อน

1.9.4 พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization)

พอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันมีลักษณะคล้ายกับพอลิเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย คือ มีน้ำเป็นตัวกลางช่วยให้เกิดการถ่ายเทความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่อนุกรมอิสระได้ดี และลดความหนืดของระบบลง การกวนผสมจึงทำได้ง่าย อย่างไรก็ตามพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันแตกต่างจากแบบแขวนลอยในเรื่องของขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ ซึ่งอนุภาคพอลิเมอร์จากพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันอยู่ในช่วงประมาณ 50-500 นาโนเมตร [11] รวมทั้งแตกต่างในเรื่องบริเวณที่เกิดพอลิเมอร์ไรเซชัน ชนิดของตัวริเริ่มปฏิกิริยารวมทั้งกลไกปฏิกิริยา

กระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันถูกพัฒนาขึ้นในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 เพื่อใช้ในการผลิตยางสังเคราะห์ (synthetic rubber) จากบิวทาไดอีน (butadiene) และสไตรีน สำหรับทดแทนยางธรรมชาติ (natural rubber) ที่ขาดแคลน ในปัจจุบันมีการใช้กระบวนการนี้กันอย่างแพร่หลายเพื่อผลิตพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์หลากหลายชนิด เช่น สไตรีน ไวนิลคลอไรด์ อะคริเลตและเมทาคริเลต เป็นต้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้เป็นของเหลวลักษณะขาวขุ่น เรียกว่า “ลาเท็กซ์ (latex)” ซึ่งมีอนุภาคพอลิเมอร์กระจายตัวแบบคอลลอยด์ในเฟสของน้ำดังแสดงไว้ในรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 ลักษณะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน และภาพขยายแสดงอนุภาคพอลิเมอร์ที่ล้อมรอบด้วยโมเลกุลของตัวกระทำอิมัลชันหรือสารลดแรงตึงผิว (emulsifier หรือ surfactant) ซึ่งแทนด้วย 

ข้อดีของพอลิเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน ได้แก่ 1. ปัญหาในเรื่องความหนืดและความร้อนมีน้อยมากเมื่อเทียบกับแบบบัลค์ 2. ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในรูปลาเท็กซ์สามารถนำไปใช้งานโดยตรงโดยไม่ต้องมีการแยกอนุภาคพอลิเมอร์ออกจากตัวกลาง เช่น การใช้เป็นสีทา (paint) สารเคลือบผิว (coating) และสารยึดติด (adhesive) 3. สามารถเพิ่มอัตราพอลิเมอร์ไรเซชันพร้อม ๆ กับการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งแตกต่างจากการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ แบบสารละลายและแบบแขวนลอยซึ่งการเพิ่มอัตราพอลิเมอร์ไรเซชันจะทำให้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้ลดลง

1.9.4.1 องค์ประกอบพื้นฐานและกลไก (Basic ingredient and mechanism)

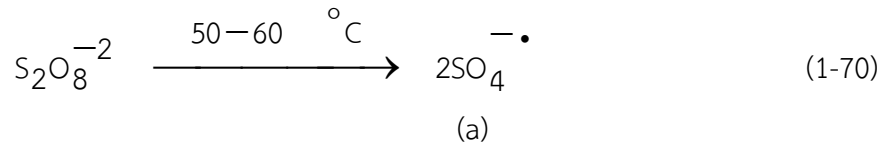
องค์ประกอบพื้นฐานสำหรับพอลิเมอโรเซชันแบบอิมัลชัน ได้แก่ น้ำ มอนอเมอร์ที่ละลายในน้ำได้เล็กน้อย ตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทละลายในน้ำ (water-soluble initiator) และสารลดแรงตึงผิว (surfactant) หรือตัวกระทำอิมัลชัน (emulsifier)

สารลดแรงตึงผิวหรือตัวกระทำอิมัลชันประกอบไปด้วยส่วนหัวซึ่งมักเป็นไอออนมีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic head) และส่วนหางเป็นโซ่ไฮโดรคาร์บอนไม่ชอบน้ำ (hydrophobic chain) ตัวอย่างเช่น โซเดียมลอเรต (sodium laurate, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{Na}^+$) และ ซิทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (cetyl trimethyl ammonium chloride, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) สารลดแรงตึงผิวอาจแทนด้วยสัญลักษณ์ $\text{---}\bullet^-$ หรือ $\text{---}\bullet^+$ ขึ้นอยู่กับว่าส่วนหัวมีประจุเป็นแบบใด สัญลักษณ์ --- แทนโซ่ไฮโดรคาร์บอน สัญลักษณ์ \bullet^- หรือ \bullet^+ แทนส่วนไอออนที่ชอบน้ำ เมื่อเราเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณความเข้มข้นเกิน “ความเข้มข้นวิกฤตของการเกิดไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC)” ลงไปในน้ำซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวกลาง สารลดแรงตึงผิวจะเกาะกลุ่มเข้าด้วยกันโดยส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวซ็อกสัมผัสกับน้ำและส่วนหางไฮโดรคาร์บอนชี้เข้าภายใน กลุ่มของสารลดแรงตึงผิวนี้ เรียกว่า “ไมเซลล์ (micelles)” รูปร่างของไมเซลล์อาจเป็นทรงกลมหรือทรงกระบอกก็ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นและชนิดของสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในกระบวนการพอลิเมอโรเซชันแบบอิมัลชันโดยทั่วไปจะสูงกว่า CMC ดังนั้นสารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่จะอยู่ในลักษณะไมเซลล์ซึ่งมีขนาดประมาณ 1-10 nm โดยแต่ละไมเซลล์ประกอบด้วยโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิว 50 – 150 โมเลกุล

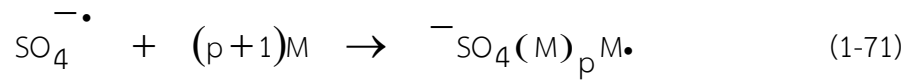
ในระยะเริ่มต้น เมื่อเติมมอนอเมอร์ซึ่งละลายในน้ำได้เพียงเล็กน้อย เช่น สไตรีน ลงไปในระบบที่มีน้ำกับสารลดแรงตึงผิวอยู่นั้น จะมีเฟส 3 เฟส ปรากฏขึ้น ได้แก่ 1. เฟสน้ำซึ่งมีมอนอเมอร์และสารลดแรงตึงผิวละลายอยู่เล็กน้อย 2. หยดมอนอเมอร์ (monomer droplets) ซึ่งมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวอยู่บริเวณพื้นผิวเพื่อช่วยเพิ่มความเสถียรแก่การกระจายตัวในน้ำ และ 3. ไมเซลล์ซึ่งอิมัลชันด้วยมอนอเมอร์ (monomer-swollen micelles) ดังแสดงในรูปที่ 1.10 (a)

ปฏิกิริยาพอลิเมอโรเซชันเริ่มต้นขึ้นเมื่อเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา ลงไปในระบบ การดำเนินไปของปฏิกิริยาหลังจากเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 3 ช่วง หรือ 3 ระยะ (three intervals or stages) ดังนี้

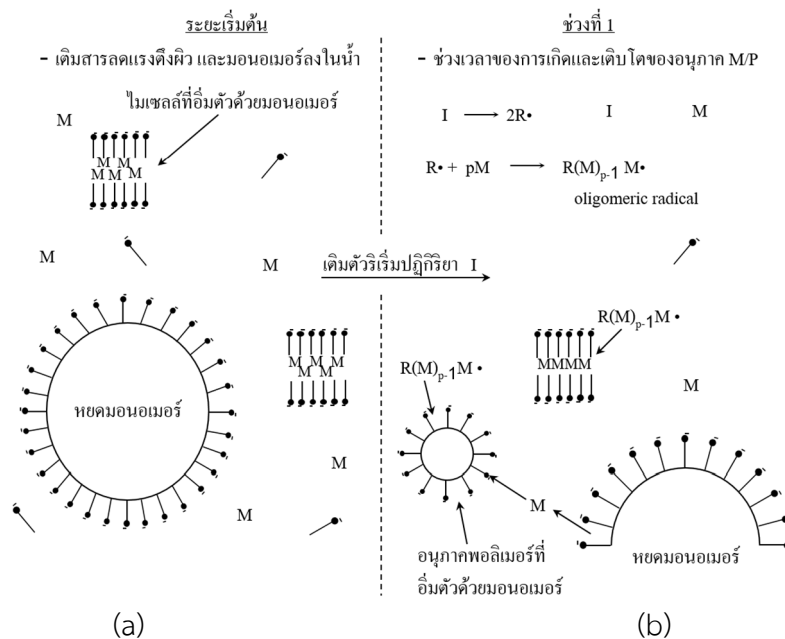
ช่วงที่ 1 (Interval I) เริ่มตั้งแต่เติมตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภทละลายในน้ำ เช่น โพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต (potassium persulfate, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) ลงไปในระบบ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ แตกตัวด้วยความร้อนได้เป็นไอออนอนุมูลอิสระ (สปิซีส์ a) ดังสมการ 1-70



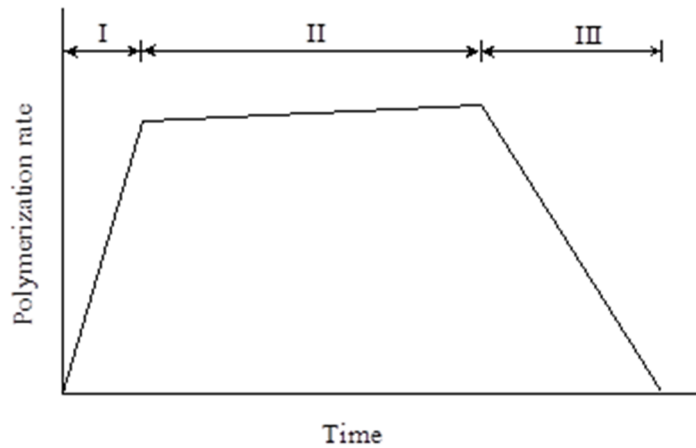
ไอออนอนุมูลอิสระทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำได้เป็นโซ่อนุมูลอิสระโซ่สั้น ๆ เรียกว่า “อนุมูลอิสระออลิโกเมอร์ (oligomeric radical)” ดังสมการ 1-71



p แทนจำนวนมอนอเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยากับไอออนอนุมูลอิสระในเฟสน้ำ ($p \leq 10$) อนุมูลอิสระออลิโกเมอร์แต่ละโมเลกุลจะแพร่เข้าสู่ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์ และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกับมอนอเมอร์ภายในไมเซลล์ ไมเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น มอนอเมอร์ภายในไมเซลล์ที่เกิดปฏิกิริยาไปจะถูกขดเซยด้วยมอนอเมอร์จากหยดมอนอเมอร์โดยผ่านน้ำเข้ามายังไมเซลล์ ไมเซลล์ที่มีปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นภายในจะมีชื่อเรียกใหม่ว่า “อนุภาคพอลิเมอร์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์ (monomer-swollen polymer particle, M/P) หรือเรียกสั้น ๆ ว่า อนุภาค M/P” ในช่วงที่ 1 นี้ ระบบจะประกอบไปด้วย มอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำ อนุมูลอิสระ สารลดแรงตึงผิวที่ละลายอยู่ในน้ำ หยดมอนอเมอร์ ไมเซลล์ที่อิมิตัวด้วยมอนอเมอร์ และอนุภาค M/P ดังแสดงในรูปที่ 1.10(b) อัตราพอลิเมอไรเซชันในช่วงที่ 1 จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตามระยะเวลาการเกิดและเติบโตขึ้นของอนุภาค M/P อนุภาคใหม่เรื่อย ๆ (ดูรูปที่ 1.11)



รูปที่ 1.10 แผนภาพแสดงเฟสต่าง ๆ และลักษณะปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชันในระยะเริ่มต้น (a) และช่วงที่ 1 ของปฏิกิริยา (b)



รูปที่ 1.11 อัตราพอลิเมอไรเซชัน ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยาช่วงต่างๆ ของพอลิเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน โดยทั่วไป

เมื่อถึงเวลาที่เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนมอนอเมอร์ไปเป็นพอลิเมอร์ประมาณ 2-15 % ไมเซลล์ที่ไม่มีโซ่อนุโมลอิสระแพร่เข้าไปจะสลายตัวและโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวทั้งหมดถูกดูดซับด้วยอนุภาค M/P ไมเซลล์ที่มีอยู่หมดไป ไม่มีอนุภาค M/P เกิดขึ้นอีก จำนวนอนุภาค M/P โดยเฉลี่ยต่อหน่วยปริมาตรจึงมีค่าคงที่แทนด้วย N_p ช่วงที่ 1 ของปฏิกิริยาลิ้นสุดลง

ช่วงที่ 2 (Interval II) อนุภาค M/P เติบโตขึ้นอย่างต่อเนื่องจากปฏิกิริยาแผ่โซ่ของโซ่อนุโมลอิสระภายในอนุภาค อนุโมลอิสระที่หล่อแพร่เข้าสู่อนุภาค M/P ที่มีปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดขึ้นภายในเท่านั้น มอนอเมอร์ภายในอนุภาคที่เกิดปฏิกิริยาไปจะถูกชดเชยด้วยมอนอเมอร์จากหดยมอนอเมอร์ที่แพร่ผ่านเฟสน้ำเข้ามา ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ภายในไมเซลล์ $[M]_p$ จึงคงที่ และเนื่องจาก N_p คงที่ ดังนั้นอัตราพอลิเมอไรเซชันโดยรวมในช่วงเวลานี้จะค่อนข้างคงที่หรือเพิ่มขึ้นเล็กน้อยถ้ามีเจลเอฟเฟกต์เกิดขึ้นดังรูปที่ 1.14 ช่วงที่ 2 ลิ้นสุดเมื่อหดยมอนอเมอร์หมดไป

ช่วงที่ 3 (Interval III) ในอนุภาค M/P ประกอบด้วยโซ่อนุโมลอิสระ โซ่พอลิเมอร์และมอนอเมอร์ส่วนที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเกิดต่อไปอีกระยะหนึ่ง และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเพราะปริมาณมอนอเมอร์ภายในอนุภาคลดลงเรื่อย ๆ จนกระทั่งปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ได้เป็นอนุภาคพอลิเมอร์ (polymer particles)

ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่เกิดขึ้นแต่ละช่วงเวลา ถ้าโซ่อนุโมลอิสระโซ่ใหม่แพร่เข้าสู่อนุภาค M/P ซึ่งมีโซ่อนุโมลอิสระที่กำลังเกิดปฏิกิริยาแผ่โซ่อยู่ภายในอนุภาคอยู่แล้ว ปฏิกิริยาจะลิ้นสุดลงและจะเกิดใหม่อีกครั้งเมื่อมีโซ่อนุโมลอิสระโซ่ใหม่แพร่เข้ามาในอนุภาค M/P อีกครั้ง โดยเหตุการณ์ดังกล่าวอยู่บนสมมุติฐานที่ว่า อนุภาคมีขนาดเล็กมาก เมื่ออนุโมลอิสระ 2 อนุโมลอิสระ มาพบกันจะเกิดการลิ้นสุดโซ่อย่างรวดเร็ว

1.9.4.2 อัตราพอลิเมอไรเซชันและระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน

ถ้า \bar{n} คือ จำนวนอนุโมลอิสระโดยเฉลี่ยต่ออนุภาค M/P แล้วจำนวนโมลของอนุโมลอิสระต่ออนุภาคจะมีค่าเท่ากับ \bar{n}/N_A เมื่อ N_A คือ ค่าคงที่อาโวกาโดร (Avogadro constant) ดังนั้นอัตราพอลิเมอไรเซชันในแต่ละอนุภาค M/P โดยเฉลี่ย คือ $k_p[M]_p(\bar{n}/N_A)$ และอัตราพอลิเมอไรเซชันต่อหน่วยปริมาตรของระบบเป็นไปตามสมการ 1-72

$$R_p = k_p[M]_p(\bar{n}/N_A) N_p \quad (1-72)$$

โดย k_p คือ ค่าคงที่อัตราการแผ่โซ่ $[M]_p$ คือ ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ในแต่ละอนุภาค และ N_p คือ จำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตรของระบบ

โดยทั่วไป \bar{n} มีค่าเท่ากับ 0.5 ดังนั้น สมการ 1-72 เขียนใหม่ได้ว่า

$$R_p = \frac{k_p[M]_p N_p}{2N_A} \quad (1-73)$$

สำหรับระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน หาได้จากสมการต่อไปนี้

$$\bar{X}_n = \frac{N_p k_p [M]_p}{\rho_i N_A} \quad (1-74)$$

โดย ρ_i คือ อัตราการเกิดอนุโมลอิสระจากตัวริเริ่มปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาสมการที่ 1-73 และ 1-74 จะเห็นได้ว่า ถ้าอัตราการเกิดอนุโมลอิสระและตัวแปรอื่น ๆ คงที่ การเพิ่มอัตราพอลิเมอไรเซชันและระดับขั้นของพอลิเมอไรเซชันทำได้โดยเพิ่มจำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตรของระบบ N_p ซึ่งทำได้โดยเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิว

เอกสารอ้างอิง

1. G. Odian (2004) Principle of Polymerization, 4th Eds., John Wiley, New Jersey, p. 200.
2. Z. Czech et al. (2012) European Polymer Journal 48:1446-1454.
3. Y. Zheng et al. (2010) Journal of Membrane Science 364:362-371.
4. K.H. Hong et al. (2009) European Polymer Journal 45:243-2449. A
5. A.S. Sarac (1999) Progress in Polymer Science 24:1149-1204.
6. R. J. Young and P. A. Lovell (1991) Introduction to Polymers, 2nd eds., Chapman & Hall, London.
7. J. Brandrup, E.H. Immergut and E.A. Gulke, eds. (1999) Polymer Handbook, 4th ed. Wiley-Interscience., New York.
8. S. Beuermann and M. Buback (2002) Progress in Polymer Science 27:191-254.
9. K.J. Ivin (2000) Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry 38:2137-2146.
10. J. Brandrup, E.H. Immergut eds. (1989) Polymer Handbook, 3rd ed. Wiley-Interscience., New York.
11. K. Matyjaszewski and T.P. Davis Eds. (2002) Handbook of Radical Polymerization, Wiley-Interscience., New York.
12. E.A. Grulke (1994) Polymer Process Engineering, PTR Printice Hall, New Jersey
13. W.C. Harbison (2011) Casting. In: Processing and Finishing of Polymeric Materials. J. Bailey, A. Seidel, E. Arndt, Sh. Thomas, K. Parrish and D. Gonzalez (eds) Wiley-Interscience, New York, p.293