

บทที่ 4

โพลีเมอไรเซชันแบบขั้นห้ออแบบความแน่น^(Stepwise or Condensation Polymerisation)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาจนจบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. บอกลักษณะของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันที่เกิดโดยอาศัยหมุ่ฟังก์ชันได้
2. อธิบายความว่องไวของหมุ่ฟังก์ชันในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้
3. อธิบายจalonศาสตร์ของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น ทั้งแบบมีตัวเร่ง และไม่มีตัวเร่งได้ รวมทั้งสามารถถูกอกบุกน้ำหนักไม่เลกฤา ให้ได้ตามต้องการ
4. บอกลักษณะการกระจายของกลุ่มไม่เลกฤา ทั้งในการที่มีฟังก์ชันแนคลิติเท่ากันสอง และมากกว่าสองได้
5. บอกลักษณะของโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวง และพวงโพลีเมอร์อนินทรีย์ได้
6. อธิบายปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ ที่เกิดในโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัว–การจัดออกที่หมู่การบนอนิล ปฏิกิริยาการรวมตัว–การแทนที่ที่หมู่การบนอนิล เป็นต้น

ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน เป็นปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์ โดยที่โมเลกุลโมโนเมอร์ จะมาต่อกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาว ลักษณะของปฏิกิริยาที่โมโนเมอร์มาต่อเป็นโมเลกุลยาวนี้อาจแบ่งเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ 2 ประเภท คือ ต่อโดยอาศัยหมู่พังก์ชัน ซึ่งจะเกิดเป็นขั้น ๆ ไปเรื่อย ๆ เรียกว่า โพลีเมอไรเซชันแบบขั้น ประเภทนี้มักจะมีโมเลกุลเล็ก ๆ ถูกจัดออกมารดับเดียวเสมอ จึงมีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า โพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymerisation) อีกประเภทหนึ่ง เกิดปฏิกิริยาเป็นโพลีเมอร์โดยโมโนเมอร์ ต่อ กันโดยอาศัยพันธะคู่ และตัวเริ่ม กรณีนี้เกิดเป็นปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ จึงเรียกว่า โพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ (chain polymerisation) บางครั้งอาจจะพบว่าเรียกชื่อเป็น โพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัว (addition polymerisation) เนื่องจากโมโนเมอร์รวมตัวเข้าไปในโมเลกุลที่ยาวขึ้นเรื่อย ๆ ในบทนี้จะกล่าวถึงเฉพาะปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น ก่อน ส่วนแบบลูกโซ่ จะกล่าวถึงในบทที่ 5 และบทที่ 6

4.1) ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation reactions)

เนื่องจากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น โดยหลักใหญ่แล้วก็เกิดโดยอาศัยปฏิกิริยาควบแน่นหันเอง พิจารณาง่าย ๆ จากการดูอินทรีย์ เช่น กรรมการบักซิลิก หรือกรรมคลอไรด์ ทำปฏิกิริยากับเบสอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ หรือ เอมีน จะได้โมเลกุลเล็ก ๆ เช่นน้ำหมู ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดโดยอาศัยหมู่พังก์ชัน 2 หมู่ทำปฏิกิริยากัน ตัวอย่างปฏิกิริยาซึ่งจะเป็นพื้นฐานของการเกิดโพลีเมอร์ เช่น

ปฏิกิริยาเอสเตอร์ไฟเชชัน (esterification)



ปฏิกิริยาเอไมเดเชชัน (amidation)



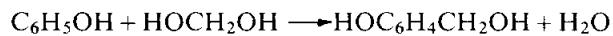
ปฏิกิริยาการเกิดแอนไฮไดรด์ (formation of anhydride)



ปฏิกิริยาอีเซอร์ฟิเคชัน (etherification)



ปฏิกิริยาไฮดรอกซีเมธิเลชัน หรือ พีโนล-ฟอร์มาลดีไฮด์ (hydroxymethylation หรือ phenol-formaldehyde)



ปฏิกิริยาแอลกิเลชัน หรือ ฟรีเดล-คราฟท์ (alkylation หรือ Friedel-Crafts)



จากตัวอย่างที่แสดงให้ดู จะเห็นว่า ส่วนใหญ่ปฏิกิริยาจะมีโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น น้ำตกขัดออกมากด้วยเสมอ แต่บางครั้งจะพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดลักษณะเช่นเดียวกันนี้ ไม่มีการขัดโมเลกุลเล็ก ๆ ออกมากทั้งนี้ ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาควบแน่นเทียม (pseudo condensation reaction) เช่น

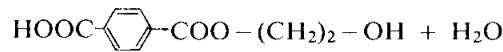


ไอโซไซยาเนต แอลกอฮอล์ ยูรีเจน

จากตัวอย่างที่กล่าวมานี้ เป็นการเกิดโมเลกุลเล็ก ๆ ธรรมชาตा โดยอาศัยหมู่พังก์ชัน 2 หมู่ ตัวละ 1 หมู่ แต่ถ้าจะให้เกิดโมเลกุลใหญ่เป็นโพลีเมอร์ สารที่นำมาทำปฏิกิริยากัน ตัวหนึ่งจะต้องมีหมู่พังก์ชัน อย่างน้อย 2 หมู่ ซึ่งได้กล่าวถึงไว้บ้างแล้วในบทที่ 1 ว่า โพลีเมอร์ที่นำมาเตรียมโพลีเมอร์แบบที่เกิดปฏิกิริยาแบบขั้นนั้น จะต้องมีพังก์ชันแอลลิทีมากกว่าสองขั้นไป เมื่อทำปฏิกิริยากันหนึ่งครั้ง จะยังเหลือหมู่พังก์ชันที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่โมเลกุล สามารถจะทำปฏิกิริยาต่อไปได้อีก เช่น



กรดเทเรฟอร์บอติก เอธิลีนไอกออล



เอสเทอร์ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา

อาจเขียนในรูปทั่วไปได้ คือ



ไดแอซิด

ไดอล

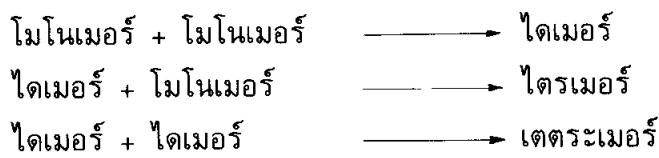
ไดเมอร์

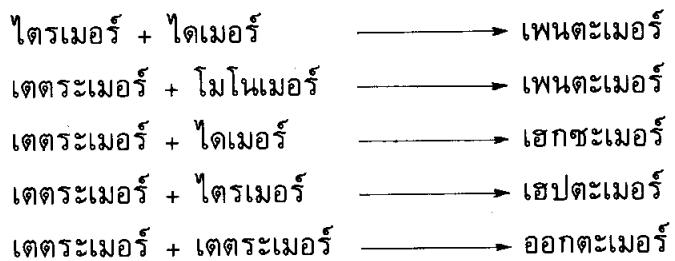
เอสเทอร์ที่ได้มีหมู่กรด (-COOH) ที่ปลายโมเลกุลข้างหนึ่ง มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่ปลายโมเลกุลอีกข้างหนึ่ง ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์ หรือไดเมอร์ เพื่อเกิดไตรเมอร์ หรือเตตระเมอร์ ต่อไปจนเป็นโพลีเมอร์ ซึ่งมีลักษณะการเกิดเป็นขั้น ๆ ถ้าใช้โมโนเมอร์ ก โมเลกุล ปฏิกิริยาจะเป็น



4.2) ความว่องไวของหมู่ฟังก์ชัน (Reactivity of functional group)

ก่อนที่จะศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น จำเป็นที่จะต้องศึกษาความว่องไวของหมู่ฟังก์ชันเมื่อขนาดของโมเลกุลเปลี่ยนไปเสียก่อน ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นนั้นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจะเป็นแบบค่อยเป็นค่อยไป คือเพิ่มขึ้นช้า ๆ แต่เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ไม่หยุด ตราบที่ปฏิกิริยาอย่างเกิดอยู่ ยิ่งปล่อยไวนานก็ยิ่งเพิ่มขึ้นตามเวลา ลักษณะที่สำคัญอีกอย่างของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น คือโมโนเมอร์จะทำปฏิกิริยาหมดไปตั้งแต่ปฏิกิริยาเริ่มต้นใหม่ ๆ เพราะฉะนั้น จะไม่พบโมโนเมอร์อยู่ในของผสมเลย บางครั้งอาจพบกันอยู่มากไม่ถึงหนึ่งเปอร์เซ็นต์ของโมโนเมอร์เริ่มต้น การเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น จะมีขั้นตอนต่าง ๆ มากมาย โดยเป็นการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลขนาดต่าง ๆ หลายขนาด เช่น

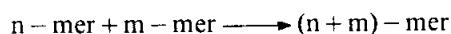




ໆລຸ

ໆລຸ

ສິ່ງຈະເກີດໄປໄດ້ເຮືອຍ ຖໍ່ ເຢັນໃນຮູບທີ່ໄປເປັນ



ໃນການເກີດປົກກີຣີຢາແຕ່ລະຂັ້ນຕອນຈະມີອັຕຣາເວົວຫ້າຕ່າງກັນໄປ ການແຍກສຶກສາໃນແຕ່ລະຂັ້ນຍ່ອຍ ຖໍ່ ນັ້ນກຳໄມ້ໄດ້ ຈຶ່ງຈຳເປັນຕົ້ນສົມມືຖຸານດັ່ງຕ່ອນໄປນີ້

- ກ) ໄທີ່ອ່າວ່າໜູ່ພັງກັນທັງສອງໜູ່ທີ່ປັລາຍໂມເລກຸລທັງສອງຂ້າງຂອງໂມໂນມෝຣ ມີຄວາມວ່ອງໄວຕ່ອປົກກີຣີຢາເທົ່າ ຖໍ່ ກັນ
- ຂ) ໄທີ່ອ່າວ່າໜູ່ພັງກັນທັງສອງໜູ່ທີ່ປັລາຍໂມເລກຸລທັງສອງຂ້າງຂອງຕັ້ງທີ່ຈະກຳປົກກີຣີຢາ (ອາຈານໂມໂນມෝຣ ທີ່ໄດ້ມີເອົາໄວ້ ທີ່ໄດ້ມີເອົາໄວ້ ທີ່ໄດ້ມີເອົາໄວ້ ທີ່ໄດ້) ມີຄວາມວ່ອງໄວຄົງທີ່ເທົ່າເດີມເສົມອ ໄນວ່າໜູ່ນີ້ທີ່ປັລາຍຂ້າງໜີ້ຈະກຳປົກກີຣີຢາໄປແລ້ວກີ່ຕາມ ອີກໜູ່ນີ້ທີ່ເໜືອມີຄວາມວ່ອງໄວຄົງທີ່
- ຄ) ໄນວ່າໂມເລກຸລຈະຍາວເທົ່າໄດ້ກີ່ຕາມ ໄທີ່ອ່າວ່າຄວາມວ່ອງໄວຂອງໜູ່ພັງກັນທີ່ປັລາຍໂມເລກຸລໄມ່ເປີ່ຍິນໄປ ຄື່ອໄໝ້ກັບນາດຂອງໂມເລກຸລນັ້ນເອງ (ໄນ້ເໜືອກັບ $n+m$)

ສົມມືຖຸານເລັ່ນີ້ ໄດ້ມີການທດລອງເພື່ອຍືນຄວາມເປັນໄປໄດ້ ແຕ່ໄນ້ໃຊ້ປົກກີຣີຢາໂພລີເມອໄຣເຊັ້ນ ເປັນປົກກີຣີຢາເອສເທອຣີພິເຄັ້ນ ທີ່ເປີ່ຍິນນາດຂອງໂມເລກຸລຂອງກຣດ ດັວກກົດກົດ (ເປີ່ຍິນຄ່າ n)



ສິ່ງຈາກການທດລອງພບວ່າ ຄ່າຄົງທີ່ອັຕຣາຈະເປັນໄປຕາມຕາരຸງທີ່ 4.1

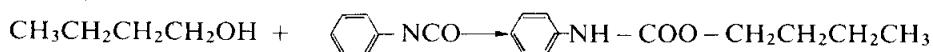
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ที่ 25°C เมื่อเปลี่ยน
ขนาดของโมเลกุลของกรดคาร์บอคิลิก (ค่า k มีหน่วยเป็น litre.
 $\text{mole}^{-1}\text{sec}^{-1}$

ขนาดโมเลกุล (n)	1	2	3	4	5	8	9	11	13	15	17
$k \times 10^4$	22.1	15.3	7.5	7.5	7.4	7.5	7.4	7.6	7.5	7.7	7.7

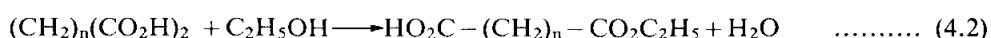
จากตารางจะสังเกตเห็นได้ว่า ค่าคงที่อัตราจะลดลง เมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น
หมายความว่า ความว่องไวของหมู่พังก์ชันจะลดลงเมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น แต่จะเห็นได้
ชัดเจนในกรณีโมเลกุลเล็กมาก ๆ เช่นนี้ พอกขนาด n จาก 3 – 17 ค่าคงที่อัตราค่อนข้าง
คงที่ แสดงว่า เมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ความว่องไวของหมู่พังก์ชันค่อนข้างคงที่ ไม่ขึ้น
กับขนาดโมเลกุลอีกต่อไป สมมติฐานที่ตั้งเอาไว้จึงน่าจะใช้ได้ การทดลองอื่น ๆ ที่ให้ผล
คล้าย ๆ กันนี้ เช่น ปฏิกิริยาของโพลีเอธิลีโนกไซด์ น้ำหนักโมเลกุล 393 กับ พินิล-
ไอโซไซยาเนต ในโถสูญญากาศ ที่ 30°C ได้ค่าคงที่อัตรา 1.5×10^{-3} litre. mole $^{-1}\text{sec}^{-1}$



เปรียบเทียบกับปฏิกิริยาของ 1-บิวทานอล กับ พินิลไอโซไซยาเนต มีค่าคงที่
อัตรา 1.7×10^{-3} litre.mole $^{-1}\text{sec}^{-1}$ ซึ่งใกล้เคียงกันแม้ขนาดโมเลกุลจะแตกต่างกัน



ในสมมติฐาน ข้อ ก) ที่ให้ถือว่าหมู่พังก์ชันทั้งสองหมู่ที่ปลายโมเลกุลทั้งสองข้าง
โมโนเมอร์มีความว่องไวเท่ากัน อาจพิจารณาจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน นี้



ปฏิกิริยา (4.2) คล้ายกับปฏิกิริยา (4.1) เพียงแต่เปลี่ยนกรดคาร์บอคิลิกจากที่มี
หมู่ COOH 1 หมู่ มาเป็นกรดที่มีหมู่ COOH 2 หมู่ ได้ค่าคงที่อัตราตามตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเอสเทอโรฟิเคลชัน ที่ 25°C เมื่อเปลี่ยน
ขนาดของโมเลกุลของกรดคาร์บอชิลิก (ค่า k มีหน่วยเป็น litre.
 $\text{mole}^{-1}\text{sec}^{-1}$)

ขนาดโมเลกุล (n)	2	3	4	5	6
$k \times 10^4$	6.0	8.7	8.4	7.8	7.3

เปรียบเทียบกับตารางที่ 4.1 จะพบความแตกต่างกันเล็กน้อย คือกรณีกรด
โมโนคาร์บอชิลิก ค่าคงที่อัตราจะถึงจุดจำกัดเร็วกว่า ส่วนกรณีกรดได้กรดโมโนคาร์บอชิลิก $n = 5$ จึงเริ่มมีค่าคงที่อัตราใกล้เคียงกับกรดโมโนคาร์บอชิลิก แสดงว่าความเร็วของ
หมุนพังก์ชันทั้งสองขึ้นต่อ กัน ในช่วงโมเลกุลขนาดเล็ก อย่างไรก็ตาม ในโมเลกุลขนาดใหญ่
ขึ้นสมมติฐานดังกล่าวน่าจะใช้ได้

4.3) จนศาสตร์ของโพลีเมอไหรเซชันแบบขั้น (Kinetics of stepwise polymerisation)

ในการศึกษาจนศาสตร์ของโพลีเมอไหรเซชันแบบขั้น ซึ่งก็คือการศึกษาอัตราเร็ว
ของปฏิกิริยานั้นเอง อาจแยกพิจารณาเป็นในกรณีที่มีกรดอื่นเป็นตัวเร่ง และกรณีที่ตัว
โมโนเมอร์คือกรดคาร์บอชิลิกเป็นตัวเร่งด้วยตัวเอง

4.3.1) โพลีเมอไหรเซชันที่เร่งด้วยตัวเอง (self-catalyzed polymerisation)
ปกติแล้วปฏิกิริยาเอสเทอโรฟิเคลชัน มักจะมีกรดแก่จากภายนอกเช่น HCl ใส่ลงไปเพื่อเป็นตัว
เร่งปฏิกิริยา แต่ในบางกรณีก็ไม่ได้กรด ดังนั้น กรณีเช่นนี้กรดคาร์บอชิลิกที่เป็น¹
โมโนเมอร์จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งเอง เขียนสมการดิฟเฟอเรนเชียลได้เป็น

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}]^2 [\text{OH}] \quad \dots \dots \dots (4.3)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยา ก็คืออัตราการหายไปของหมุนพังก์ชันของกรด COOH ต่อเวลา ถ้า
ความเข้มข้นของหมุนพังก์ชันของกรด COOH เท่ากับความเข้มข้นของหมุนพังก์ชันของกรด H_2O ที่ c สมการ

(4.3) เขียนใหม่ได้เป็น

$$-\frac{dc}{dt} = kc^3$$

$$\text{อนทิเกรตแล้วจะได้ } 2kt = \frac{1}{c^2} - \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

ถ้าให้ $p = \text{เศษส่วนของหมุ่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาไปที่เวลา } t \text{ ต่อหมุ่ฟังก์ชันทั้งหมด}$
หรือการดำเนินไปของปฏิกิริยา (extent of reaction) เพราะฉะนั้น

$$c = c_0(1-p) \quad \dots\dots\dots (4.5)$$

$$\text{เมื่อ } c_0 = \text{ความเข้มข้นเริ่มต้น}$$

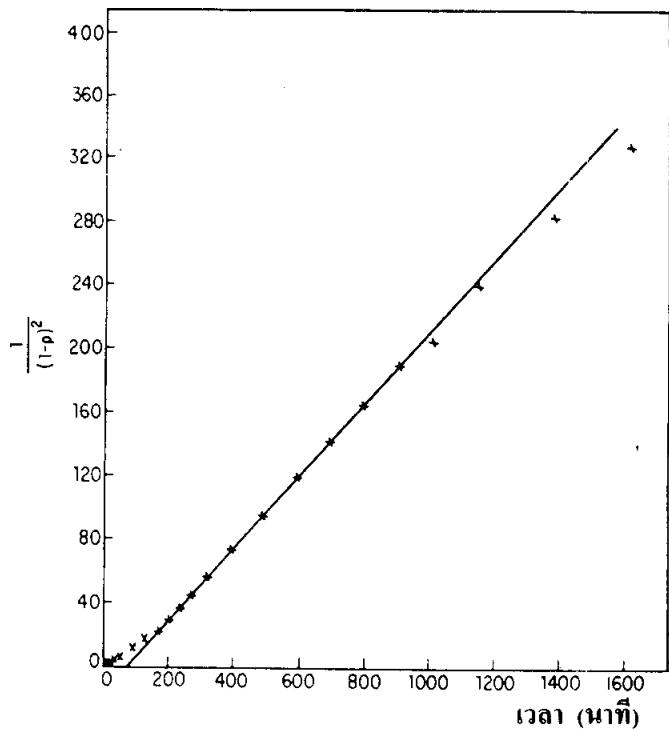
$$1-p = \text{เศษส่วนของหมุ่ฟังก์ชันที่เหลือที่เวลา } t = \frac{c}{c_0}$$

แทนค่า c จากสมการ (4.5) ลงในสมการ (4.4) จะได้

$$2kt = \frac{1}{c_0^2(1-p)^2} - \text{ค่าคงที่}$$

$$\text{หรือจัดใหม่ } \frac{1}{(1-p)^2} = 2c_0^2 kt + \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots (4.6)$$

จากสมการ (4.6) เขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{(1-p)^2}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ความ
ชัน $= 2c_0^2 k$ สามารถหาค่า k ได้ ดูรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นการทดลองปฏิกิริยาโพลีเมอร์-
เชชันระหว่างไดอิซิลินไอกลคอล $(HOCH_2CH_2)_2O$ กับ กรดอะไบิก ที่ $166^\circ C$



รูปที่ 4.1 กราฟระหว่าง $\frac{1}{(1-p)^2}$ กับ : ของปฏิกิริยาระหว่างไดเอชีลีนไกลคอล กับกรดอะไดบิก ที่ 166°C

ถ้าสารตั้งต้นมีหมุพังก์ชัน 2 หมู่ และไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (side reactions) จำนวนหมู่คาร์บอซิลที่ไม่ทำปฏิกิริยาที่ปลายสายโซ่โมเลกุลที่พบจะต้องเท่ากับจำนวนสายโซ่โมเลกุลทั้งหมดในระบบ = N ถ้าให้หมู่แอดซิดหรือหมู่ไกลคอล แยกกันไม่อยู่เป็นคู่ และกำหนดว่าเป็นหน่วยโครงสร้าง ดังนั้น จำนวนหมู่คาร์บอซิลที่ปราฏต่อนตันจะเท่ากับ จำนวนหน่วยโครงสร้างที่ปราฏหั้งหมุดในสายโซ่โมเลกุล = N_a เพราะฉะนั้น

$$\frac{N_a}{N} = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-p} = \bar{x}_n = \overline{DP} \quad \dots\dots\dots (4.7)$$

เมื่อ \bar{x}_n = ตัวรีของโพลีเมอร์เชิงโซ่อิ่ยจำนวน (\overline{DP})

ตัวอย่างเช่นมีหมู่ $-\text{COOH}$ ตันตัน = 100,000 หมู่ เมื่อทำปฏิกิริยาไปได้ระยะหนึ่งพบว่า มีหมู่ $-\text{COOH}$ ไม่ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ 100 หมู่ แสดงว่า 100 หมูนี้อยู่ที่ปลายสายโซ่โมเลกุล จำนวนสายโซ่โมเลกุลจึงเท่ากับ 100 โมเลกุลด้วย เพราะฉะนั้น

$\bar{x}_n = \frac{100,000}{100} = 1000$ นั้นคือแต่ละโมเลกุลมีหน่วยซ้ำ ๆ กันยาว 1000 หน่วย กรณีนี้ค่า p มีค่าเกือบถึง 1 หมายถึงปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ คือ

$$p = \frac{N_a - N}{N_a} = \frac{100,000 - 100}{100,000} \approx 1$$

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\bar{M}_n) อาจหาได้จากสมการ

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{x}_n = \frac{M_0}{(1-p)} \quad \dots\dots\dots (4.8)$$

เมื่อ $M_0 =$ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของหน่วยซ้ำ ๆ กัน หารด้วย 2 (เพราะว่าแต่ละหน่วยที่ซ้ำกันมีหมู่คาร์บอนิล 2 หมู่) เช่น $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ ทำปฏิกิริยากับ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ได้ $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)$ เป็นหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน ค่า $M_0 = \frac{172}{2} = 86$

$$\text{จากสมการ (4.6)} \quad \frac{1}{(1-p)^2} \propto t$$

$$\text{เพรำณนั้น} \quad \frac{1}{1-p} \propto \sqrt{t}$$

$$\text{นั้นคือ} \quad \overline{DP} \propto \sqrt{t} \quad \dots\dots\dots (4.9)$$

สมการ (4.9) จะนำไปเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้กรดแก่เป็นตัวเร่งในหัวข้อต่อไป

4.3.2) โพลีเมอไรเซชันที่เร่งด้วยกรดจากภายนอก (external-catalysis of polymerisation) กรณีที่ใส่กรดแก่เข้าไปช่วยเร่งปฏิกิริยา เช่น HCl สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล เนียนได้ดังนี้คือ

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{HCl}] [\text{COOH}] [\text{OH}] \quad \dots\dots\dots (4.10)$$

ความเข้มข้นของ HCl คงที่ เพรำณนั้น ให้ $k[\text{HCl}] = k'$ และให้ $[\text{COOH}] = [\text{OH}] = c$ เพรำณนั้น

$$-\frac{dc}{dt} = k' c^2$$

อินทิเกรตได้

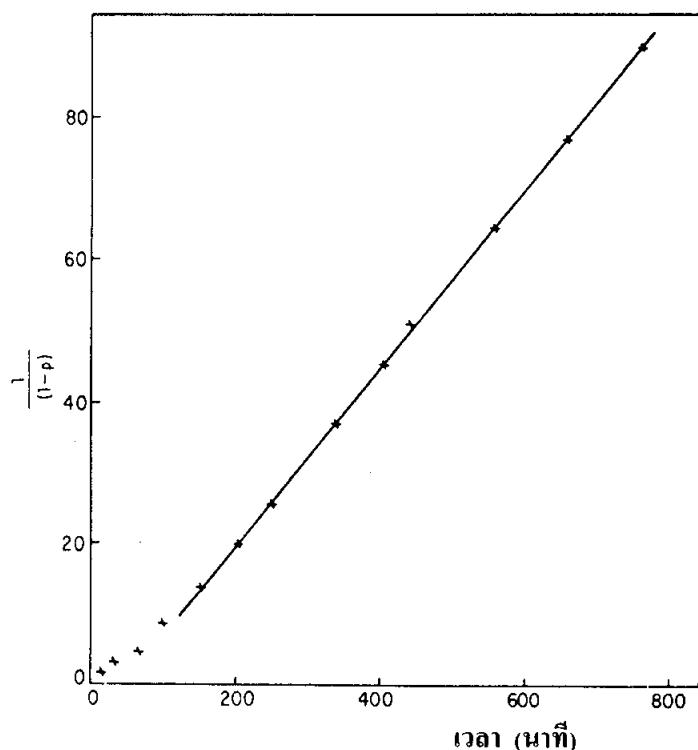
$$\frac{1}{1-p} = c_0 k' t + \text{ค่าคงที่} \quad \dots\dots\dots (4.11)$$

สมการ (4.11) นำไปเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{1-p}$ (คือ \bar{x}_n) กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ความชัน = $c_0 k'$ หากค่า k' ได้ จากนี้หากค่า k ได้ ดูรูปที่ 4.2

$$\text{จากสมการ (4.11)} \quad \frac{1}{1-p} \propto t$$

นั่นคือ $\overline{DP} \propto t$ (4.12)

เปรียบเทียบสมการ (4.12) กับ (4.9) จะพบว่า \overline{DP} ในกรณีที่มีกรดแก่เป็นตัวเร่ง คือสมการ (4.12) จะเพิ่มรวดเร็วกว่า \overline{DP} ในกรณีไม่มีกรดแก่เป็นตัวเร่ง คือ สมการ (4.9)



รูปที่ 4.2 กราฟระหว่าง $\frac{1}{1-p}$ กับ t ของปฏิกิริยาระหว่างไดเอชีลีนไกลคอล กับ กรดอะไดีบิก ที่ 109°C มีกรด p -โกลูอีนชัลฟอนิก 0.4 โนลเปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่ง

4.4) การกระจายของกลุ่มโมเลกุล (Distribution of molecular species)

เราเคยศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมาบ้างแล้วในบทที่ 3 ในหัวข้อนี้จะศึกษาเพิ่มเติมในกรณีของโพลีเมอร์เรซั่นแบบขั้น เพื่อถู่ว่าที่ปฏิกิริยาดำเนินไปที่เวลาต่าง ๆ จะได้กลุ่มโมเลกุลออกมากมีลักษณะอย่างไร คือจะถู่ว่าควรจะใช้เวลานานเท่าใดจึงจะได้กลุ่มโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จากสมการ (3.2) ได้ว่า

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

เมื่อ N_i = จำนวนโมเลกุลที่มีน้ำหนัก i กัน i หน่วย
 N = จำนวนโมเลกุลทั้งหมด
 p = การดำเนินไปของปฏิกิริยา

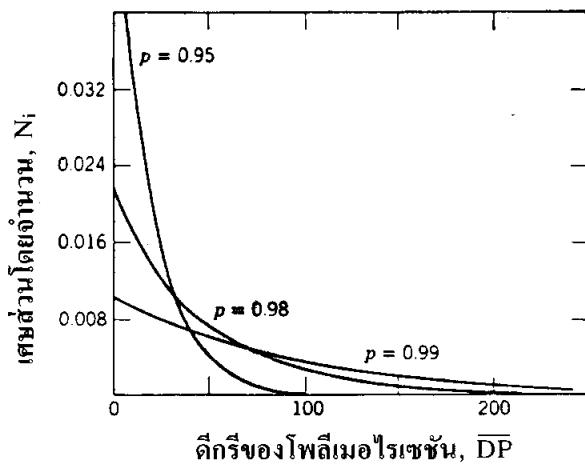
ถ้าให้ N_a = จำนวนหน่วยโครงสร้างที่ปรากฏ (จำนวนหน่วยซ้ำ ๆ กัน) จากสมการ (4.7) จะได้

$$N = N_a(1-p) \quad \dots \dots \dots (4.13)$$

แทนค่า N จากสมการ (4.13) ลงในสมการ (3.2) เพราะฉะนั้น

$$N_i = N_a(1-p)^2 \cdot p^{i-1} \quad \dots \dots \dots (4.14)$$

สมการ (4.14) จะบอกให้รู้ว่า เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปที่เวลาต่าง ๆ คือที่ค่า p ต่างกัน จะได้โพลีเมอร์ที่มีขนาดของโมเลกุล คือ \overline{DP} คิดเป็นจำนวนมากน้อยเท่าใดบ้าง โดยนำไปเขียนกราฟระหว่าง N_i กับ \overline{DP} จะได้กราฟมีลักษณะดังรูปที่ 4.3 สมการ (4.14) เป็นพังก์ชันการกระจายโดยจำนวน (number-distribution function) ของโพลีเมอร์เรซั่นแบบขั้น



รูปที่ 4.3 แสดงการกระจายของโพลีเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลต่าง ๆ กัน เมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาต่างกัน (คิดเป็นจำนวน)

สมการ (4.14) ถ้า $i = 1$ จะได้

$$\frac{N_1}{N_a} = (1-p)^2 \quad \dots\dots\dots (4.15)$$

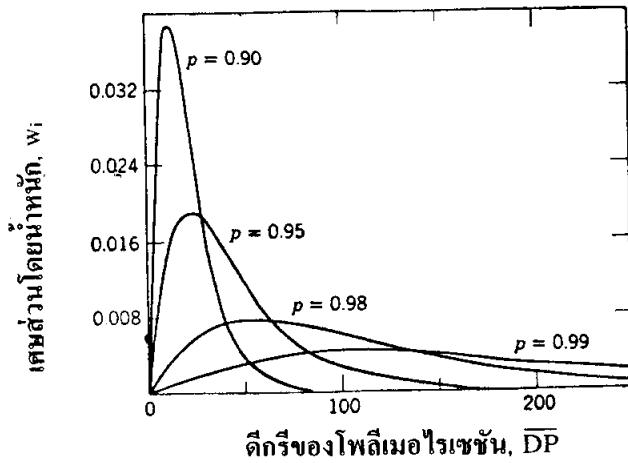
ถ้าไม่คิดน้ำหนักหมู่พังก์ชันที่ปลายโมเลกุล เศษส่วนน้ำหนัก w_i ของโมเลกุลที่ยาว i -mers คือเศษส่วนน้ำหนักของโมเลกุลที่มีหน่วยโครงสร้าง i หน่วย เพราะฉะนั้น

$$w_i = \frac{i N_i}{N_a} \quad \dots\dots\dots (4.16)$$

แทนเข้าไปในสมการ (4.14) จะได้

$$w_i = i(1-p)^2 \cdot p^{i-1} \quad \dots\dots\dots (4.17)$$

สมการ (4.17) จะบอกให้รู้ว่า เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปที่เวลาต่าง ๆ คือที่ค่า p ต่างกัน จะได้โพลีเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลคือ \overline{DP} คิดเป็นน้ำหนักมากน้อยเท่าใดบ้าง โดยนำไปเขียนกราฟระหว่าง w_i กับ \overline{DP} จะได้กราฟลักษณะตามรูปที่ 4.4 สมการ (4.17) เป็นพังก์ชันการกระจายโดยน้ำหนัก (weight-distribution functions) ของโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น



รูปที่ 4.4 แสดงการกระจายของโพลีเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลต่าง ๆ กัน คิดเป็นน้ำหนักเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาต่างกัน

จากรูปที่ 4.3 จะพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากนัก คือ p มีค่าน้อย จะได้จำนวนโมเลกุลที่มี \bar{DP} ต่ำ เป็นจำนวนมาก แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากขึ้น เช่นที่ $p = 0.99$ จะพบว่ามีจำนวนโมเลกุลที่มี \bar{DP} สูงมากขึ้น จำนวนโมเลกุลที่มี \bar{DP} ต่ำจะลดลง

พิจารณาในรูปที่ 4.4 บ้าง จะพบว่ามีลักษณะเหมือนกัน คือเมื่อ p มีค่าต่ำ (ปฏิกิริยาดำเนินไปน้อย) จะได้โพลีเมอร์ที่มี \bar{DP} ต่ำ คิดเป็นน้ำหนักได้มาก แต่พอค่า p สูงขึ้น พอกโมเลกุลที่มี \bar{DP} ต่ำจะลดลง น้ำหนักลดลง แต่โมเลกุลที่มี \bar{DP} สูงจะมากขึ้น เมื่อคิดเป็นน้ำหนัก

4.4.1) สมการแครอเธอร์ (Carothers equation) ในปี 1930 แครอเธอร์ได้แสดงวิธีทางความสัมพันธ์ระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา (p) กับจำนวนหมู่พังก์ชันเฉลี่ยต่อหนึ่งโมเลกุล (f) โดยกำหนดให้

$$N_1 = \text{จำนวนโมเลกุลโมโนเมอร์เริ่มต้น}$$

$$f = \text{จำนวนหมู่พังก์ชันเฉลี่ยต่อหนึ่งโมเลกุลที่จะทำปฏิกิริยากันพอดี}$$

$$\text{ 따라서 } N_1 f = \text{จำนวนหมู่พังก์ชันเริ่มต้น}$$

ให้ N = จำนวนโมเลกุลที่พบเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยา ถูกกำหนดให้
เพาะฉะนั้น $2(N_1 - N)$ = จำนวนหมู่พังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาไป (เลข 2 หมายถึงจำนวน
หมู่พังก์ชันที่ทำปฏิกิริยา 1 ครั้ง ต้องใช้ 2 หมู่เสมอ) เพาะฉะนั้น

$$p = \frac{\text{จำนวนหมู่พังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาไป}}{\text{จำนวนหมู่พังก์ชันเริ่มต้น}} \\ = \frac{2(N_1 - N)}{N_1 f} \quad \dots \dots \dots (4.18)$$

$$\text{และ } \overline{DP} = \frac{\text{จำนวนโมเลกุลโนโนเมอร์เริ่มต้น}}{\text{จำนวนโมเลกุลโพลีเมอร์ที่เกิด}} = \frac{N_1}{N} \quad \dots \dots \dots (4.19)$$

จากสมการ (4.18) และ (4.19) จะได้

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{\overline{DP} \cdot f} \quad \dots \dots \dots (4.20)$$

สมการ (4.20) คือสมการแครอเรอร์ ซึ่งบอกความสัมพันธ์ระหว่างค่า p ของ
โพลีเมอไรเซชัน กับ จำนวนหมู่พังก์ชันเฉลี่ยต่อหนึ่งโมเลกุลของโนโนเมอร์ ที่ค่า p
ต่าง ๆ กัน

ตัวอย่างสมมติจะเตรียมโพลีเอสเทอร์ จากกรดไฮดรอกซี ที่มีหมู่พังก์ชันที่ปลาย
โมเลกุลเป็น HO-COOH นั่นคือ $f = 2$ ถ้าให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 100 เปอร์เซ็นต์ คือ
 $p = 1$ สมการ (4.20) จะเป็น

$$1 = \frac{2}{2} - \frac{2}{2 \overline{DP}}$$

\overline{DP} จะได้เป็นค่าอนันต์ คือได้ค่าสูงสุด

แต่ถ้า $p = 0.95$ (ปฏิกิริยาดำเนินไป 95%) จะได้

$$0.95 = \frac{2}{2} - \frac{2}{2 \overline{DP}}$$

$$\overline{DP} = 20$$

ลองพิจารณากรณีที่เราใส่กรดไฮดรอกซี 20 มอล กับเอมิลแอลกอฮอล์ (amyl alcohol) 1 มอล (มีหมู่ฟังก์ชัน -OH 1 หมู่) เป็นตัวหยุดปฏิกิริยา จะหาว่า \overline{DP} มีค่าเท่าใด เมื่อ $p = 1$

เริ่มต้นเราจะต้องหา f ก่อน จำนวนโมลทั้งหมด 21 มอล แน่นอน แต่หมู่ฟังก์ชัน -OH มี 21 มอล หมู่ -COOH มี 20 มอล ทั้งหมดน่าจะเป็น 41 $f = \frac{41}{21}$ แต่ไม่ใช่ เพราะว่า f ต้องคิดจากหมู่ฟังก์ชันที่จะทำปฏิกิริยาเท่า ๆ กัน เนื่องจากจะมีหมู่ -OH เหลืออยู่ 1 มอลไม่ทำปฏิกิริยา ในขณะที่หมู่ -COOH ทำหมด คิดง่าย ๆ ก็คือต้องให้หมู่ -OH เท่ากับหมู่ -COOH นั่นคือ คิดเป็นหมู่ -OH 20 หมู่ หมู่ -COOH 20 หมู่ ที่จะทำปฏิกิริยากัน เพราะฉะนั้น $f = \frac{40}{21}$ แทนค่าในสมการ (4.20) เมื่อ $p = 1$ จะได้

$$1 = \frac{2 \times 2}{40} - \frac{2 \times 21}{\overline{DP} \cdot 40}$$

$$\frac{1}{\overline{DP}} = 1 - \frac{20}{21}$$

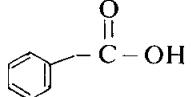
$$\overline{DP} = 21$$

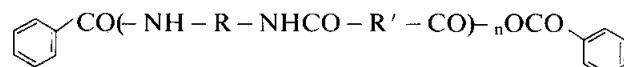
นั่นคือปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ จะได้ $\overline{DP} = 21$

4.5) การควบคุมน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight control)

การเตรียมโพลีเมอร์ไปใช้ในงานต่าง ๆ นั้น จำเป็นต้องเลือกคุณสมบัติให้เหมาะสมกับการใช้งาน และเนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์มีความสัมพันธ์กับคุณสมบัติของโพลีเมอร์ ดังนั้น การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้ได้ตามต้องการ ก็เท่ากับช่วยให้การเตรียมโพลีเมอร์ให้ได้คุณสมบัติตามต้องการนั่นเอง การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลมีหลายวิธีด้วยกัน คือ

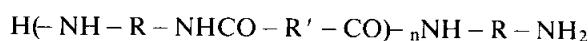
ก) เนื่องจากปฏิกิริยาโพลีเมอร์เรซั่นแบบขั้นนี้ น้ำหนักโมเลกุลจะเพิ่มตามเวลา ยิ่งเวลานานเท่าใด น้ำหนักโมเลกุลก็ยิ่งมากขึ้น ดังนั้น การหยุดปฏิกิริยาที่เวลาที่เหมาะสม อาจกระทำได้ เช่น การทำให้เย็น จะทำให้ปฏิกิริยาหยุด เราอาจจะได้น้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ แต่วิธีนี้อาจไม่ค่อยเสถียร ถ้าหากมีความร้อนเกิดขึ้นตามมา เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลยังสามารถทำปฏิกิริยาได้อยู่ จึงอาจทำปฏิกิริยาต่อไปได้อีก จึงค่อนข้างควบคุมได้ยาก

ข) วิธีควบคุมน้ำหนักโมเลกุลอีกวิธีหนึ่งคือ ผสมสารที่มีหมู่ฟังก์ชัน 1 หมู่ลงไปจำนวนเล็กน้อย เช่น กรดอะซิติก, CH_3COOH นิยมใช้เป็นตัวหยุดปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเอไมด์ สารที่มีหมู่ฟังก์ชัน 1 หมู่นี้สามารถหยุดปฏิกิริยาได้ เนื่องจากเมื่อหมู่ฟังก์ชัน เช่น $-\text{COOH}$ ในกรดอะซิติกทำปฏิกิริยาไปแล้ว ปลายโมเลกุลจะเป็น CH_3- ซึ่งไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ จึงได้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ ตัวอย่าง เช่นการใช้กรดเบนโซอิก (benzoic acid)  หยุดปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเอไมด์ จะได้ผลิตผลเป็น

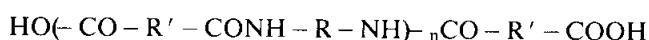


ซึ่งมีหมู่ฟีโนโลย์ที่ปลายโมเลกุลทั้งสองข้าง ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้

ค) วิธีควบคุมน้ำหนักโมเลกุลอีกวิธีหนึ่งคือ การปรับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ทั้งสอง เช่น ไดออกอล กับ ไดแอซิด ให้มีจำนวนต่างกัน โดยให้ตัวหนึ่งมีมากเกินพอด้วย ทำปฏิกิริยาไปถึงจุดหนึ่งโมโนเมอร์ตัวที่มีน้อยจะหมด ปฏิกิริยาจะหยุด จะได้โพลีเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ ตัวอย่างเช่น ใช้ไดเอมีนปริมาณมากเกินพอด้วยเทียบกับไดแอซิด ในการเตรียมโพลีเอไมด์ ในที่สุดจะได้โพลีเอไมด์ที่มีหมู่เอมีนที่ปลายโมเลกุล ทั้งสอง ไดเอมีนที่เหลืออยู่ไม่สามารถทำปฏิกิริยาต่อไปได้ ปฏิกิริยาจะหยุด และได้น้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ



แต่ถ้าใช้ไดแอซิดมากเกินพอด้วย โพลีเอไมด์ที่ได้จะมีหมู่คาร์บอกรัสิลที่ปลายโมเลกุล ทั้งสอง



เพื่อที่จะให้ได้น้ำหนักโมเลกุลตามต้องการ จะต้องมีการคำนวณปริมาณโมโนเมอร์ ที่จะใช้ เพราะว่าถ้าใช้ความแตกต่างของปริมาณทั้งสองโมโนเมอร์มาก น้ำหนักโมเลกุล จะต่ำไป พิจารณาแบบต่าง ๆ ได้ดังนี้

1. ในการถีที่ใช้โมโนเมอร์ทั้งสองชนิดมีหมู่ฟังก์ชันชนิดละ 2 หมู่ เช่น A-A กับ

$B - B$ (เช่นไดออกอลกับไดออกซิດ หรือไดเอมีนกับไดแอซิດ) ถ้าให้ $B - B$ มากเกินพอ และกำหนดให้ $N_A = \text{จำนวนหมู่พังก์ชัน } A = 2$ เท่าของจำนวนโมโนเมอร์ $A - A$ และให้ $N_B = \text{จำนวนหมู่พังก์ชัน } B = 2$ เท่าของจำนวนโมโนเมอร์ $B - B$ ให้ $r = \frac{N_A}{N_B}$

(เรียกว่า stoichiometric imbalance) ค่า r จะต้องน้อยกว่าหนึ่ง เสมอ

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมเลกุลโมโนเมอร์ทั้งหมด} &= \frac{N_A + N_B}{2} \\ \text{หรือ} &= \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})}{2} \end{aligned} \quad \dots \quad (4.21a)$$

การดำเนินไปของปฏิกิริยา p คิดจากหมู่ A ทำปฏิกิริยาไปที่เวลาหนึ่ง เพราะฉะนั้น ของหมู่ B จะเป็น rp เชษส่วนของหมู่ A และ B ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาเท่ากับ $(1 - p)$ และ $(1 - rp)$ ตามลำดับ

จำนวนปลายสายโซ่ของโพลีเมอร์ทั้งหมด เท่ากับ ผลรวมของจำนวนหมู่ A และหมู่ B ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา $= N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)$

จำนวนโมเลกุลของโพลีเมอร์ จะเท่ากับ จำนวนปลายโซ่ หารด้วย 2 (เพราะว่า โพลีเมอร์ 1 โมเลกุล มี 2 ปลายสายโซ่) เพราะฉะนั้น

$$\text{จำนวนโมเลกุลของโพลีเมอร์} = \frac{N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)}{2} \quad \dots \quad (4.21b)$$

สมการ (4.21a) หารด้วยสมการ (4.21b) คือ \overline{DP} เพราะฉะนั้น

$$\begin{aligned} \overline{DP} &= \frac{N_A(1 + \frac{1}{r})/2}{[N_A(1 - p) + N_B(1 - rp)]/2} \\ &= \frac{1 + r}{1 + r - 2rp} \end{aligned} \quad \dots \quad (4.22)$$

สมการ (4.22) แสดงให้เห็นว่า \overline{DP} จะขึ้นกับ r และ p ถ้า $r = 1$ (ใช้โมโนเมอร์ จำนวนเท่ากัน)

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p} \quad \dots \quad (4.23)$$

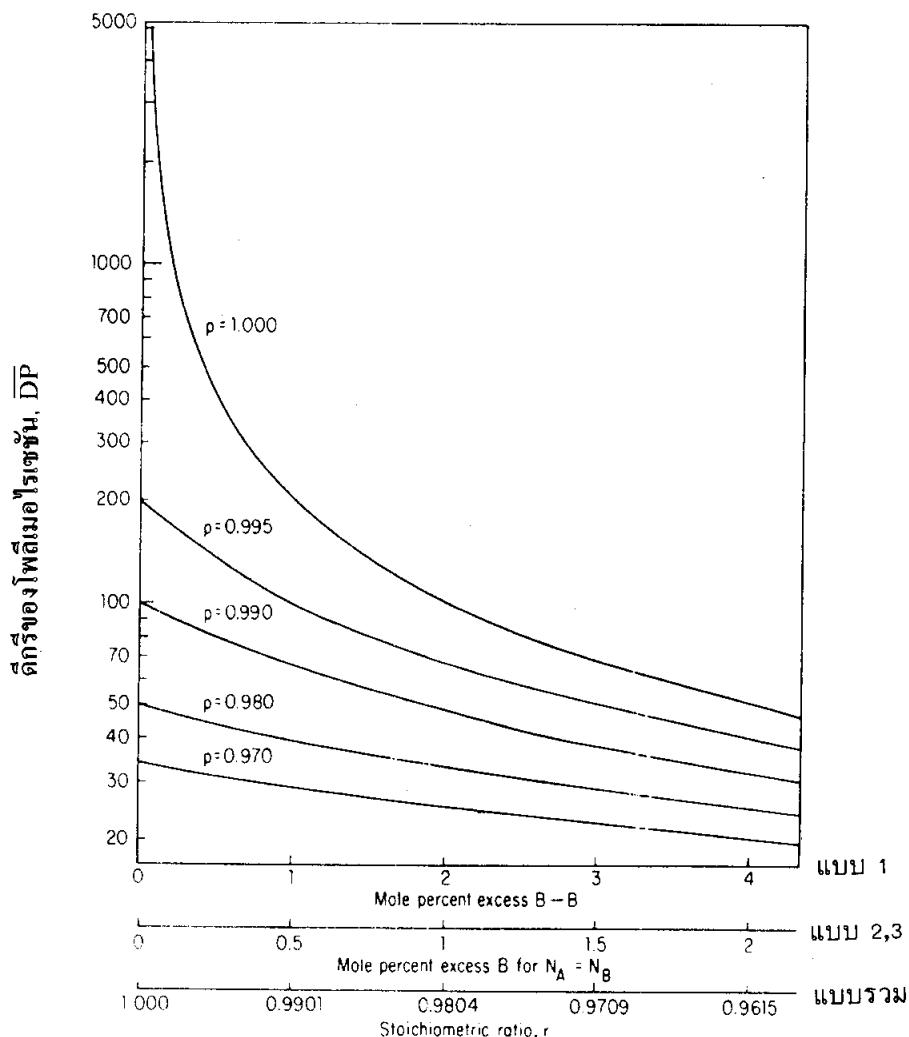
สมการ (4.23) ตรงกับสมการ (4.7)

พิจารณากรณี ปฏิกิริยาดำเนินไป สมบูรณ์แล้ว $p = 1$ สมการ (4.22) จะได้เป็น

$$\overline{DP} = \frac{1 + r}{1 - r} \quad \dots \quad (4.24)$$

ซึ่งโดยปกติ p เข้าใกล้ 1 แต่จะไม่เท่ากับ 1

รูปที่ 4.5 แสดงให้เห็น \overline{DP} ที่ค่า r ต่าง ๆ กัน และ p ต่าง ๆ กัน ดูกราฟ $p = 1$ จะเห็นว่า ถ้า $r = 1$ ด้วย \overline{DP} จะเป็นอนันต์เลย ถ้าค่า r ลดลง ค่า \overline{DP} ก็ลดลงด้วย



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงค่า \overline{DP} เมื่อ r และ p มีค่าต่าง ๆ กัน

2. การควบคุมดีกรีของโพลีเมอร์เชิงระหบว่าง A-A กับ B-B โดยการเติมสารที่มีหมุ่พังก์ชัน 1 หมุ่ลงไป เช่น B ค่า r จะได้เป็น (จำนวน A-A เท่ากับ B-B)

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2N_B'} \quad \dots\dots\dots (4.25)$$

เมื่อ N_B' เป็นจำนวนโมเลกุล B ที่เดินเข้าไป สัมประสิทธิ์ 2 นั้นหมายถึงต้องใช้ B 2 หมู่ต่อโพลีเมอร์ 1 โมเลกุล สมการอื่น ๆ เมื่อันแบบที่ 1 เพียงแต่เปลี่ยนค่า r เท่านั้น

3. การโพลีเมอไรซ์ชันของโมโนเมอร์ A-B เช่น หมู่อะมิโนกับหมู่ไฮดรอกซี ทำปฏิกิริยา กันเอง กรณีนี้ $r = 1$ เมื่อันในข้อ 2. ตอนแรก (ยังไม่เติม B) เพราะฉะนั้น ปฏิกิริยาจะเกิดไปได้เรื่อย ๆ จนกว่าจะเติมสารที่มีหมู่พังก์ชัน 1 หมู่ลงไป เช่น B เพราะฉะนั้น r จะเหมือนกับสมการ (4.25)

$$r = \frac{N_A}{N_B + 2 N_B'}$$

แบบ 2 และแบบ 3 จะเหมือนกัน กราฟในรูปที่ 4.5 แกน x นั้นจะเห็นว่า กรณี B-B มากเกินพอ คือสันแรกนั้นเป็นของแบบที่ 1 ส่วนแบบที่ 2 และ 3 คือสเกล แกน x สันที่ 2 คือมี B มากเกินพอ ส่วนสเกล แกน x สันที่ 3 เป็น r ใช้ได้ทั้ง 3 แบบ

4.6) โพลีเมอไรซ์ชันที่มีหมู่พังก์ชันเกิน 2 หมู่ขึ้นไป

ปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้นที่กล่าวถึงมานั้นล้วนแต่ใช้หมู่พังก์ชัน 2 หมู่เท่านั้น ผลิตผลโพลีเมอร์ที่ได้จึงเป็นแบบสันตรง ไม่มีกิ่งก้านสาขา และไม่มีโครงสร้างเป็นร่างแท่ หรือตาข่าย แต่ในทางอุตสาหกรรม นิยมใช้โพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้นเตรียมโพลีเมอร์พากเทอร์โมเซทเป็นส่วนมาก ซึ่งโพลีเมอร์พากนี้มีโครงสร้างเป็นร่างตาข่าย หรือร่างแท่ดังนั้นการเตรียมโพลีเมอร์ประเภทนี้จึงต้องใช้โมโนเมอร์ที่มีหมู่พังก์ชันเกิน 2 หมู่ขึ้นไปมาทำปฏิกิริยา กัน เกิดปฏิกิริยา 3 มิติ ซึ่งในการทดลองจะยุ่งยากซับซ้อนมากโดยการเกิด gelation หรือเรียกว่าเป็นการเกิดโมเลกุลขนาดใหญ่แบบไม่จำกัด สามารถแบ่งได้ 2 ส่วน คือส่วนที่เรียกว่า gel ส่วนนี้จะไม่ละลายในตัวทำละลายเลย และอีกส่วนหนึ่งเรียกว่า sol ส่วนนี้จะละลายได้และแยกออกจาก gel ได้ ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงจุดหนึ่งเรียกว่า gel point เป็นจุดที่ gel เกิดมาก ขณะที่ sol น้อยลง ของผสมจะเปลี่ยนจากของเหลวหนืดไปเป็นวัสดุยืดหยุ่นมีความหนืดสูงมาก สังเกตจากฟองจะหายไป ลักษณะที่สำคัญของ การเกิด gelation คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน \bar{M}_n มีค่าต่ำมาก ในขณะที่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก \bar{M}_w มีค่าเป็นอนันต์ ที่ gel point

จากสมการแครอเซอร์ (4.20) ถ้า \bar{M}_P ซึ่งหมายถึงตีกีรีของโพลีเมอไรซ์ชันเฉลี่ย มีค่าเป็นอนันต์ การดำเนินไปของปฏิกิริยา (p) ที่จุด gel point ให้เป็น p_c สมการจะเหลือเป็น

$$p_c = \frac{2}{f} \quad \dots\dots\dots (4.26)$$

สมการ (4.26) ใช้คำนวณหาการดำเนินไปของปฏิกิริยาเมื่อถึง gel point ตัวอย่าง เช่น พอลีเมอร์เซชันระหว่างกลีเซอรอลกับกรดฟթาลิก (phthalic acid) 2:3 มोล จะได้ $p_c = 0.833$

เพื่อที่จะคำนวณหาการเกิด gel point สมมติให้ $\alpha =$ สัมประสิทธิ์การเกิดกิ่ง (branching coefficient) เป็นโอกาสที่หมู่พังก์ชันของหน่วยที่อยู่ปลายกิ่ง (ในโมเลกุล พอลีเมอร์) ไปต่อ กับปลายกิ่งอื่น ๆ เช่น โมโนเมอร์ A-A กับ B-B เกิดพอลีเมอร์เซชัน กับ A_f (มีหมู่พังก์ชัน f หมู่) ผลที่ได้จะเป็น



ค่า i อาจมีค่าตั้งแต่ศูนย์ถึงหนึ่ง โมโนเมอร์ A_f พิจารณาว่าเป็นหน่วยที่เกิดกิ่ง จุดที่จะเกิด gelation ในระบบจะต้องเกิดการต่อที่ปลายกิ่งอย่างน้อย $f-1$ เพราะฉะนั้น โอกาสจะเกิด $\frac{1}{f-1}$ ก็คือจุดที่เริ่มเกิด gelation, α_c (critical branching coefficient)

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad \dots\dots\dots (4.28)$$

ค่า f ในสมการ (4.28) เป็นพังก์ชันแผลลิติของหน่วยกิ่ง คือของโมโนเมอร์ที่มีหมู่พังก์ชันมากกว่า 2 หมู่ขึ้นไป ค่า f นี้ไม่ใช่พังก์ชันแผลลิติเฉลี่ยตามสมการแคร์เรอร์ แต่กรณีที่กิ่งก้านเกิดขึ้นทุก ๆ แบบ ค่า f เฉลี่ยของโมโนเมอร์ที่มีพังก์ชันแผลลิติมากกว่าสองขึ้นไปใช้สมการ (4.28) คำนวณได้

ความสัมพันธ์ระหว่าง α กับการดำเนินไปของปฏิกิริยา โดยการหาโอกาสที่จะได้พบส่วนของสายโซ่โมเลกุลในสมการ (4.27) ถ้าให้การดำเนินไปของปฏิกิริยาสำหรับหมู่ A และหมู่ B เป็น p_A และ p_B ตามลำดับ และอัตราส่วนของหมู่ A บนหน่วยกิ่ง ทั้งหมด ต่อจำนวนหมู่ A ทั้งหมด = ρ โอกาสที่หมู่ B จะทำปฏิกิริยากับหมู่ A บนหน่วยกิ่ง = $p_B \rho$ และที่ทำปฏิกิริยากับ A-A ที่ไม่ใช่หน่วยกิ่ง = $p_B(1-\rho)$ เพราะฉะนั้น โอกาสที่จะได้พบส่วนของสายโซ่โมเลกุลในสมการ (4.27) จะเป็น $p_A [p_B(1-\rho)p_A]^n p_B \rho$

ผลรวมทั้งหมดของ n จะได้

$$\alpha = \frac{p_A p_B \rho}{1 - p_A p_B (1 - \rho)} \quad \dots \dots \dots (4.29)$$

ทั้งค่า p_A และ p_B สามารถคำนวณจากสมการนี้ได้ โดยให้ $r = \frac{N_A}{N_B}$ (คือจำนวนหมุ่ A ต่อหมุ่ B ทั้งหมด) และแทน $p_B = r p_A$ จะได้

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1 - \rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{r - p_B^2 (1 - \rho)} \quad \dots \dots \dots (4.30)$$

จากสมการ (4.30) อาจหาการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ gel point (p_c) โดยใช้สมการ (4.28) จะได้

$$p_c = \frac{1}{[r + r\rho(f-2)]^{1/2}} \quad \dots \dots \dots (4.31)$$

สมการ (4.30) และ (4.31) สามารถใช้ประโยชน์ได้หลายกรณี เช่น เมื่อจำนวนหมุ่ A เท่ากับจำนวนหมุ่ B เพราจะนั้น $r = 1$ และ $p_A = p_B = p$ สมการ (4.30) และ (4.31) จะเปลี่ยนเป็น

$$\alpha = \frac{p^2 \rho}{1 - p^2 (1 - \rho)} \quad (r=1) \quad \dots \dots \dots (4.32a)$$

และ

$$p_c = \frac{1}{[1 + \rho(f-2)]^{1/2}} \quad (r=1) \quad \dots \dots \dots (4.32b)$$

และเมื่อไม่มีหมุ่ A - A ค่า $\rho = 1$ สมการจะลดรูปลงเหลือ

$$\alpha = r p_A^2 = \frac{p_B^2}{r} \quad (\rho=1) \quad \dots \dots \dots (4.33)$$

และ

$$p_c = \frac{1}{[r + r(f-2)]^{1/2}} \quad (\rho=1) \quad \dots \dots \dots (4.34)$$

แต่ถ้ากำหนดสภาวะที่ $r = \rho = 1$ สมการจะได้เป็น

$$\alpha = p^2 \quad (r=\rho=1) \quad \dots \dots \dots (4.35)$$

และ

$$p_c = \frac{1}{[1 + (f-2)]^{1/2}} \quad (r=\rho=1) \quad \dots \dots \dots (4.36)$$

ในการณ์พิเศษถ้ามีโมโนเมอร์ที่ $f > 2$ โอกาสที่หมู่พังก์ชันบนหน่วยก็จะไปต่อ กับหน่วยก็อื่น ๆ โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยานี้ $\alpha = p$ เพราะฉะนั้น สมการ (4.28) อาจ เขียนได้เป็น

$$p_c = \frac{1}{f-1} \quad \dots\dots\dots (4.37)$$

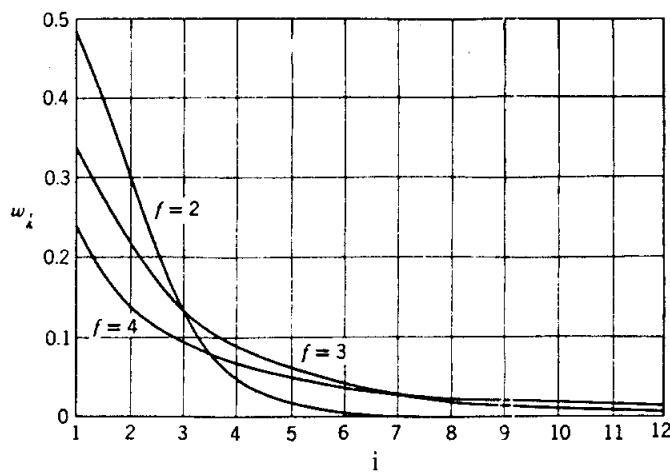
ถ้าลองมาพิจารณาการกระจายของกลุ่มโมเลกุลกรณีที่มี 3 มิตินี้ โดยให้ $N_i =$ จำนวนของโมเลกุลที่ยาว i หน่วย, N_i เป็นเศษส่วนจำนวนโมลของ N และ $w_i =$ เศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุลที่ยาว i หน่วย ในระบบที่มีโมโนเมอร์ $f > 2$ จะได้

$$N_i = N \left[\frac{(f_i - i)! f}{i! (f_i - 2i + 2)!} \right] p^{i-1} (1-p)^{f_i - 2i + 2} \quad \dots\dots\dots (4.38)$$

$$\underline{N}_i = \left[\frac{(f_i - i)! f}{i! (f_i - 2i + 2)! (1 - pf/2)} \right] p^{i-1} (1-p)^{f_i - 2i + 2} \quad \dots\dots\dots (4.39)$$

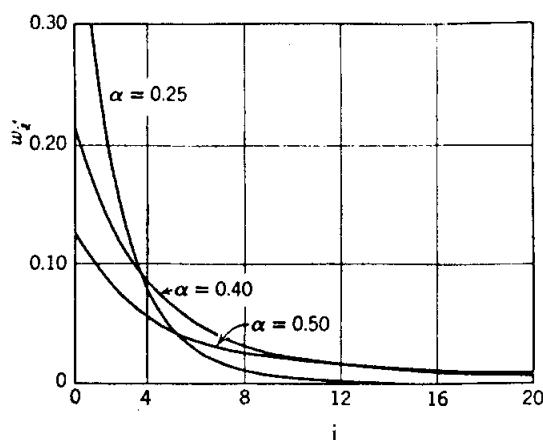
$$w_i = \left[\frac{(f_i - i)! f}{(i-1)! (f_i - 2i + 2)!} \right] p^{i-1} (1-p)^{f_i - 2i + 2} \quad \dots\dots\dots (4.40)$$

สมการ (4.40) คล้าย ๆ กับสมการ (4.17) แฟกเตอร์ในวงเล็บเกิดขึ้นจากจำนวน ไอโซเมอร์ใน i -mer ที่มีหมู่พังก์ชันจำนวนมาก (กรณีเส้นตรง ค่านี้คือ i) เทอมที่สองเป็น โอกาสที่จะพบการเชื่อมต่อ (link) $i-1$ ใน i -mer และเทอมสุดท้ายเป็นโอกาสที่จะพบส่วน ปลายกิ่งที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยา $(f-2)i+2 = f_i - 2i + 2$ สมการ (4.40) แสดงให้ดูในรูปที่ 4.6, 4.7 และ 4.8 เปรียบเทียบกับกรณีโพลีเมอร์เส้นตรง การกระจายโดยน้ำหนักของ โพลีเมอร์ที่มีกิ่งจะเพิ่มตามพังก์ชันแผลลิที เมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาเท่ากัน (ดูรูปที่ 4.6)



รูปที่ 4.6 แสดงการกระจายของกลุ่มโนเมลกุล เมื่อโนเมอร์มีค่าพังก์ชันแนลลิตีต่าง ๆ กัน แต่ $p = 0.3$ เท่ากัน

ส่วนรูปที่ 4.7 แสดงการกระจายที่เพิ่มขึ้นเมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงขึ้นโดยที่ $f = 3$



รูปที่ 4.7 การกระจายของกลุ่มโนเมลกุลในโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น เมื่อพังก์ชันแนลลิตี = 3 และการดำเนินไปของปฏิกิริยาเปลี่ยนไป (กรณี $p = \alpha$)

สำหรับรูปที่ 4.8 เป็นการเขียนกราฟระหว่าง w_i เมื่อค่า i มีค่าต่าง ๆ กันกับค่า p เมื่อ $p = \alpha$ จะพบว่า w_1 (เศษส่วนโดยน้ำหนักของโมโนเมอร์) มีค่ามากกว่า w_g อีก แต่ส่วน w_{10} ซึ่งเป็นเศษส่วนโดยน้ำหนักของกลุ่มที่ i สูงที่สุด จะมีค่าต่ำสุด ส่วน w_g เป็นของ gel คำนวณจากสมการ

$$w_g = 1 - \frac{(1-p)^3}{p^3} \quad \dots \dots \dots (4.41)$$

จะพบว่า gel point เกิดที่ $\alpha = \frac{1}{2}$ และส่วนต่าง ๆ จะลดลง เมื่อ gel เพิ่มขึ้นจนถึง $\alpha = 1$ กลุ่มอื่น ๆ จะหายไปหมด

ค่าดีกรีของโพลีเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยจำนวน จะเป็น

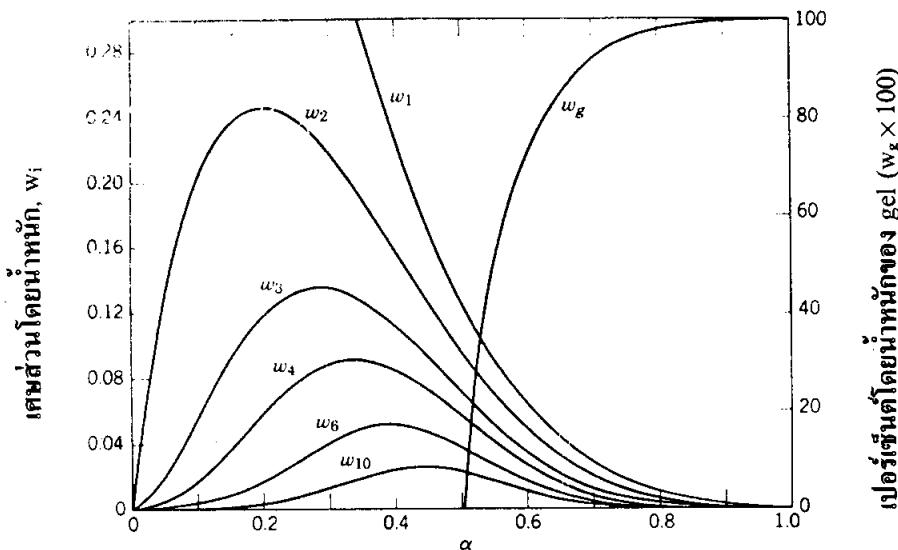
$$\bar{x}_n = \frac{1}{1-fp/2} \quad \dots \dots \dots (4.42)$$

และค่าดีกรีของโพลีเมอไรเซชันเฉลี่ยโดยน้ำหนัก จะเป็น

$$\bar{x}_w = \frac{1+p}{1-(f-1)p} = iw_i \quad \dots \dots \dots (4.43)$$

เพราะฉะนั้น

$$\frac{\bar{x}_w}{\bar{x}_n} = \frac{(1+p)(1-fp/2)}{1-(f-1)p} \quad \dots \dots \dots (4.44)$$



รูปที่ 4.8 แสดงค่าเศษส่วนโดยน้ำหนักของโมเลกุลขนาดต่าง ๆ ในโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นที่มีพิงก์ชันแอลลิตี = 3 และ $\alpha = p$ ที่ α ต่าง ๆ กัน

4.7) โพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring-opening polymerisation)

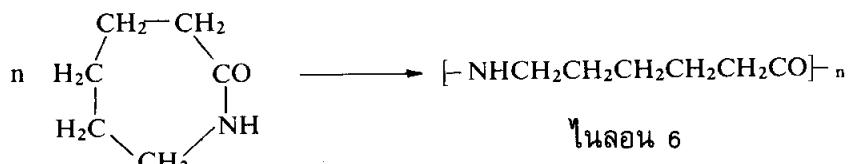
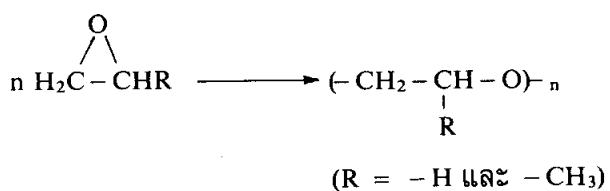
การเตรียมโพลีเมอร์โดยวิธีโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงนี้ ปกติพิจารณาได้ทั้งกรณี ที่ว่าเป็นโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น และโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ เนื่องจากไม่มีโมเลกุล เล็ก ๆ หลุดออกมากจากปฏิกิริยาแม้ว่าจะเกิดปฏิกิริยาคล้ายการควบแน่นก็ตาม จึงดูคล้าย เกิดการรวมตัวหรือเกิดแบบลูกโซ่ แต่ผลิตผลโพลีเมอร์ที่ได้ออกมานั้นมีลักษณะเดียวกัน กับโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น ถ้าพิจารณาทางจลนศาสตร์บางกรณีก็เกิดเหมือนโพลีเมอไร- เชชันแบบลูกโซ่ บางกรณีก็เกิดเหมือนโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น ดังนั้นการจัดให้เป็น แบบขั้นหรือลูกโซ่ แบบใดแบบหนึ่งเด็ดขาดคงไม่ได้ หนังสือบางเล่มจึงจัดไว้ในโพลีเมอไร- เชชันแบบขั้นบ้าง บางเล่มก็จัดไว้ในโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ บางเล่มก็แยกไว้ต่างหาก ไปเลย อย่างไรก็ตาม ถ้าจะให้ง่ายในการพิจารณา น่าจะพิจารณาว่าผลิตผลที่ได้มี ลักษณะเดียวกันโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น เช่นโพลีแลกทัม (polylactam)



ผลิตผลที่ได้มีหมู่ $-\text{NH}$ และ $-\text{CO}$ ออยู่ด้วยกันในหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน คล้าย ๆ โพลี เอ蓑ด์ ดังนั้น ในเล่มนี้จึงจัดไว้ในแบบโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น โดยพิจารณาที่ผลิตผลที่มี ลักษณะคล้ายกัน

ถ้าพิจารณาฟังก์ชันแผลลิตีในสารประกอบแบบวง จะดูคล้ายกับว่ามีฟังก์ชันแผลลิตี เท่ากับ 2 ต่อ 1 โมเลกุล เช่น ในแลกทัม มีหมู่ $-\text{NH}$ กับหมู่ $-\text{CO}$ การเกิดสารประกอบ แบบวงนั้นถ้ามี 5 หรือ 6 เหลี่ยม จะมีความคงตัวหรือเสถียรมาก แต่ถ้าเป็นวงที่น้อยกว่า 5 หรือมากกว่า 6 เหลี่ยมขึ้นไป สารประกอบนี้สามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันได้ง่ายถ้ามี ตัวเร่งที่เหมาะสม ได้ผลิตผลเป็นโพลีเมอร์สายโซ่ตรง คือจากแบบวง \rightarrow สายโซ่

พ ragazzi เมอร์ที่เป็นสารประกอบแบบวง ที่ใช้ในการโพลีเมอไรเซชัน มีพาก ไซคลิกอีเทอร์, อะซีตอล, เอสเทอร์, เอ蓑ด์, และซิลอกเซน นอกจากนี้ยังมีพากเอธิลีน และโพรพิลีโนออกไซด์ ตัวอย่าง



ค่าโปรแลกทัม (C 6 อัตโนม)



3,3 – bis(chloromethyl)oxetane

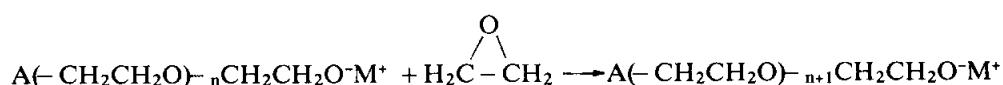
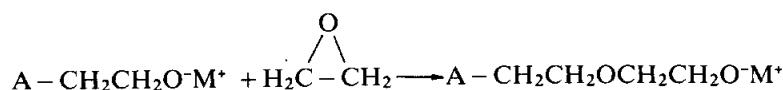
เทอน oxacyclobutane สามารถใช้แทน oxetane ได้ ซึ่งเป็นกรณีของไซคลิกอีเทอร์แบบ 4 เหลี่ยม ซึ่งของโพลีเมอร์บางครั้งก็เรียกจากชื่อโมโนเมอร์ได้เลย เช่น โพลีเอธิลีนออกไซด์ ซึ่งมาจากโมโนเมอร์ เอธิลีนออกไซด์

กลไกของโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงนี้จะเกิดโดยกลไกแบบลูกโซ่อิออนิก ในสภาวะที่มีกรดแก๊ส หรือเบสแก๊ส อาจมีน้ำและแอลกอฮอล์ด้วย บางปฏิกิริยาเกิดเร็วมาก เช่น โพลีเมอไรเซชันของค่าโปรแลกทัม, เอธิลีนออกไซด์ และ 3,3 – bis(chloromethyl)oxetane เป็นต้น ตัวอย่างโพลีเมอไรเซชันแบบเปิดวงของเอธิลีนออกไซด์ ด้วยตัวเร่ง M⁺A⁻ จะเกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ดังนี้

ขั้นเริ่มต้น (initiation)



ขั้นแผ่ขยาย (propagation)

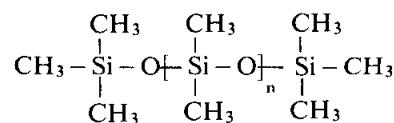


ปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชนิดนี้จะเกิดไปได้เรื่อยๆ จนกระทั่งมีการสูญเสียส่วนที่ว่องไว (active) ไป หรือเกิดการย้ายสายโซ่ (chain transfer) ทำให้สายโซ่หยุดเติบโต เรียกว่า ขั้นสิ้นสุด (termination)

บางครั้งอาจพบว่า เตตราไฮโดรฟูран ซึ่งเป็นไซคลิกօไฮด์เรอต์ 5 เหลี่ยม $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ สามารถเตรียมโพลีเมอร์สายโซ่ตรงได้

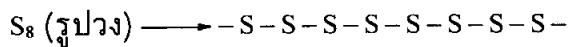
4.8) โพลีเมอร์อนินทรีย์ (Inorganic polymers)

การแยกกลุ่มโพลีเมอร์อนินทรีย์กับกลุ่มโพลีเมอร์อินทรีย์คล้ายกันกับการแยกประเภทของเคมีอนินทรีย์กับเคมีอินทรีย์ คือโพลีเมอร์อินทรีย์จะเป็นพากโพลีเมอร์ที่มีอะตอมของคาร์บอนประกอบเป็นส่วนสำคัญ โพลีเมอร์อนินทรีย์จะมีส่วนประกอบหลักที่นอกเหนือไปจากอะตอมcarbon แต่การแยกโดยเด็ดขาดบางครั้งก็ทำไม่ได้ เช่น โพลีเมอร์ซิลิโคน (silicone) ซึ่งมีสายโซ่หลักเป็นซิโลกซีน (siloxane) $- \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} -$ และในหมู่ข้างเคียง (side group) จะเป็นพากหมู่อินทรีย์

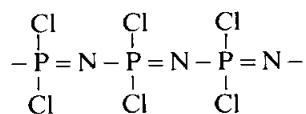


ปัญหานี้จึงคล้ายๆ กับการจะจัดกลุ่มของแกรไฟต์และเพชร ซึ่งอะตอมcarbon ต่อกันเป็น 3 มิติ ว่าจะจัดเป็นสารอินทรีย์ หรืออนินทรีย์

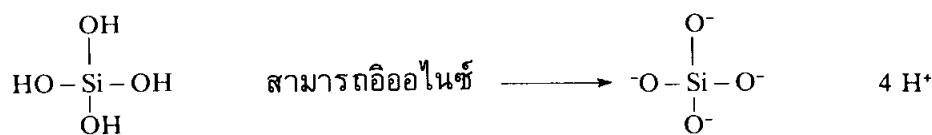
พิจารณาในพลาสติกชั้ลเฟอร์ ปกติชัลเฟอร์จะหลอมประมาณ 120°C ได้ของเหลว สีเหลือง ถ้าเผาให้ร้อนขึ้นไปมากๆ ความหนืดจะลดลงเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบโพลีเมอร์ของชัลเฟอร์ แผ่นลีกرومบิก ชัลเฟอร์จะอยู่ในรูปปั่ว S_8 มันจะอยู่ในรูปนี้แม้ว่าจะหลอมเหลวแล้วก็ตาม แต่ถ้าให้ความร้อนสูงยิ่งขึ้นไปอีกมันจะเปลี่ยนเป็นโพลีเมอร์สายโซ่ตรง



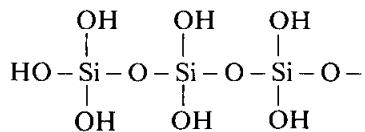
ถ้าหلامซัลเฟอร์ให้อุณหภูมิสูงกว่า 250°C แล้วทำให้เย็นลงทันทีทันใด โดยเทลงในน้ำ จะได้พลาสติกซัลเฟอร์ ลักษณะเป็นยาง มีดหยุ่นและไม่ละลายในการบอนไดซัลไฟร์ แต่ถ้าไม่เลกุล S_8 จะละลายได้ นอกจากนี้ ยังมีโพลีเมอร์อนินทรีย์อีกมาก many เช่น protothiokloride ก็สามารถเกิดโพลีเมอร์ได้โดยสลับอะตอมระหว่างprotothiokloride และออกซิเจนซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ก็เกิดเป็นสายโซ่ได้โดยอะตอมซัลเฟอร์กับออกซิเจนสลับกันไป ซึ่งมีลักษณะเป็นยาง อีกตัวหนึ่งคือ ฟอสฟอร์ไนโตรคลอไรด์ (PNCl_2)_n ได้จากปฏิกิริยาระหว่างฟอสฟอรัสเพนตะคลอไรด์ กับแอมโมเนียมคลอไรด์ ลักษณะเป็นยาง มีโครงสร้างดังนี้



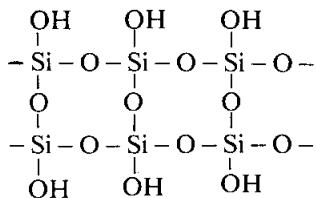
พวกโพลีเมอร์อนินทรีย์ที่มีส่วนประกอบของอะตอม เช่น ในไตรเจน, ไบرون, ชิลีคอน, ออกซิเจน, ซัลเฟอร์, ฟอสฟอรัส, อะเซนิก และอื่น ๆ มีอยู่มากมายแต่ในกรณีเป็นสายโซ่ตรงไม่ค่อยสำคัญนัก ไม่เหมือนพวกที่มีโครงสร้างที่ซับซ้อน เช่น เป็นแบบชั้นตาข่าย (layer-lattice) เมื่อันในแกรไฟต์มีลักษณะเป็นแผ่น ๆ เรียงอยู่ด้วยกัน แรงยึดระหว่างแผ่นเป็นแรงอิเล็กโตรนิกที่อ่อนกว่าพันธะคาร์บอน-คาร์บอน อาจจะดูคล้าย ๆ กันกับอะลูมิเนียมที่อยู่ระหว่างอะตอมในผลึกของโลหะ ทำให้สามารถนำไฟฟ้าได้โพลีเมอร์ที่เป็นแบบชั้นตาข่ายยังมีอีก เช่น ไบرونไนไตรด์ (boron nitride) แต่ตัวนี้ไม่นำไปใช้ โพลีเมอร์ที่เป็นแบบชั้นตาข่ายที่กล่าวมานี้แรงยึดระหว่างแผ่นหรือชั้นเป็นพันธะทุติยภูมิ เช่น π -bonding หรือแรงไนโตร-ไนโตร บางตัวอาจมีพันธะอิออนิกระหว่างชั้นก็มี เช่นพวกชิลีเกตโดยพิจารณาจากการด้อมอร์โซซิลิซิก (orthosilicic acid, H_4SiO_4)



จากนี้เกิดเป็นโพลีชิลิซิก แอซิด โดยกำจัดน้ำออกไป



และเกิดรูปแบบระหว่างชั้นเป็น



โพลีเมอร์อนิทรีย์อิกแบบหนึ่ง โมเลกุลมีลักษณะเป็น 3 มิติเหมือนโครงสร้างของเพชร เช่น ซิลิกา (silica) มีซิลิโคนกับออกซิเจนประกอนอยู่ด้วยกัน โบราซอน (borazon) มีบอรอนและไนโตรเจนประกอนอยู่ด้วยกัน ได้จากการเผาบอรอนในไตรด์ที่อุณหภูมิและความดันสูง โพลีเมอร์กลุ่มนี้เป็นพวกรูปหลอมที่อุณหภูมิประมาณ 1500°C และทำให้เย็นทันทีจะได้แก้วมีลักษณะอสัมฐาน การใส่โลหะอื่นผสมเข้าไปในแก้ว เช่น โซเดียม, แคลเซียม, บอรอน หรือตะกั่ว ก็เพื่อที่จะลดจุดอ่อนตัว (softening point) ของแก้วลง พวกรูปหลอมที่มีดีรชนีความด้านทานการยึดหยุ่นต่ำมาก ทำให้แตกง่าย แต่พวกรูปหลอมที่มีดีรชนีความด้านทานการยึดหยุ่นสูง เช่น คาร์บอนไฟเบอร์, ซิลิโคนคาร์บอโนัต, ซิลิโคนในไตรด์, บอรอนในไตรด์, อลูมิเนียมออกไซด์ เป็นต้น

ปัจจุบันนิยมแบ่งกลุ่มโพลีเมอร์อนิทรีย์เป็น 3 กลุ่ม คือ

ก) โพลีเมอร์อนิทรีย์-อนิทรีย์ กลุ่มนี้เป็นพวกรูปหลักซึ่งเป็นสารอินทรีย์ถูกแทนที่ด้วยสารอนิทรีย์ เช่น ซิลิโคน หรือพวกรูปหลักที่โครงสร้างเหมือนซิลิโคนแต่ซิลิโคนถูกแทนที่ด้วยอัลูมิเนียม, ดีบุก, บอรอน และติเตเนียม โพลีเมอร์พวกรูปหลักที่ควรร้อนได้ดี

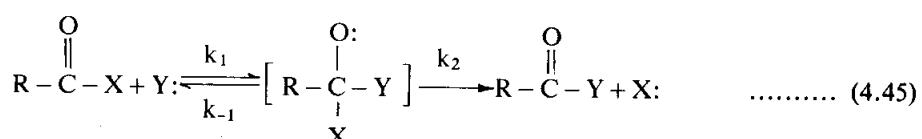
ข) พลีเมอร์โลหะคิเลต (metal-chelate polymer) บางครั้งอาจเรียกพลีเมอร์ โคออร์ดิเนต แต่ไม่ใช่พวกพลีเมอร์อินทรีย์ที่เตรียมโดยโคออร์ดิเนชัน พลีเมอไรซ์ชัน พลีเมอร์ประเกณ์อาจเตรียมได้จากการเชื่อมต่อพลีเดนเทต ลิกานด์ (polydentate ligands) โดยอิออนของโลหะ เช่น โลหะอะซีโตนิลาร์โคเนต (metal-acetylacetonates) หรือเตรียมโดยใช้สภาวะที่มีโลหะเช่น พลี ฟรอโลไซยาโน (poly phthalocyanines) หรือเตรียมโดยทำปฏิกิริยากับคิเลตที่มีหมุ่ฟังก์ชัน เช่น พลีเมอไรซ์ชันของเบรลเลียม คาร์บออกซิเลต เป็นต้น

ค) พลีเมอร์อนินทรีย์เส้นตรง เช่น พลีเมอร์ที่มีสายโซ่เป็นซิลิโคน-ในไตรเจน พอสฟอรัส-ในไตรเจน หรือ ไบرون-ในไตรเจน เป็นต้น

4.9) ปฏิกิริยาเคมีแบบต่าง ๆ ที่เกิดในพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้น

ในการเตรียมพลีเมอร์โดยการเกิดปฏิกิริยาพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้นนั้น จะมีลักษณะของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดแตกต่างกันหลายแบบ แคร์เรอร์เตรียมพลีเอสเทอร์ขึ้นในปี 1920 เป็นครั้งแรก และนับเป็นเส้นใยสังเคราะห์ชนิดแรกที่สุด โดยอาศัยการเกิดพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้น ปฏิกิริยาแบบต่าง ๆ ที่เกิดในพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้น คือ

4.9.1) ปฏิกิริยาการรวมตัว-การจัดออกที่หมู่คาร์บอนิล (carbonyl addition-elimination reactions) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดในการเตรียม พลีเอสเทอร์ พลีเอไมด์ และพลีแอนไฮไดรด์ (polyanhydrides) เป็นต้น ลักษณะปฏิกิริยาจะเป็น

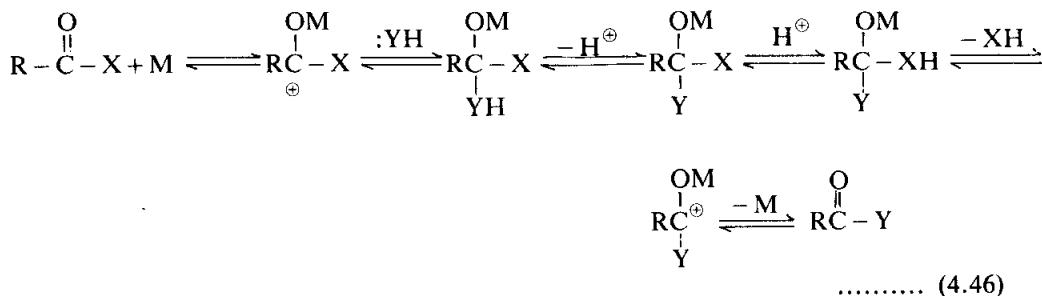


เมื่อ X อาจจะเป็น OH , OR' , NH_2 , NHR' , OCR' หรือ Cl

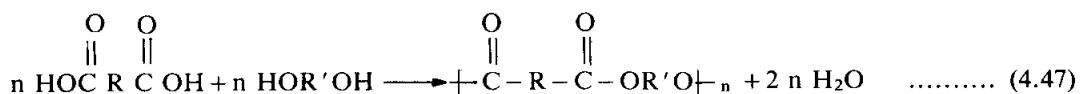
Y อาจจะเป็น $\text{R}'\text{O}$, $\text{R}'\text{OH}$, $\text{R}'\text{NH}_2$ หรือ $\text{R}'\text{COO}^-$

R และ R' อาจจะเป็นหมู่แอลกิล หรือหมู่แอริล

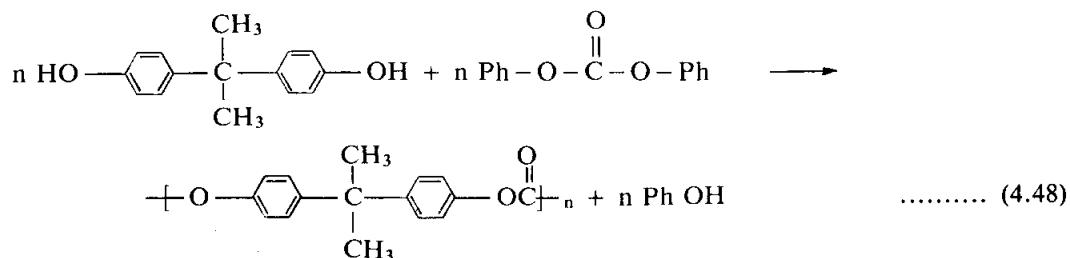
จะเห็นว่าในสมการ (4.45) ปฏิกิริยาจะเกิดโดย Y เข้ารวมตัวที่หมู่คาร์บอนิล และหมู่ X จะถูกขัดออกเกิดผลิตผลใหม่ บางครั้งอาจใส่ตัวเร่งที่เป็นกรดลงไป, M ปฏิกิริยาจะเป็น



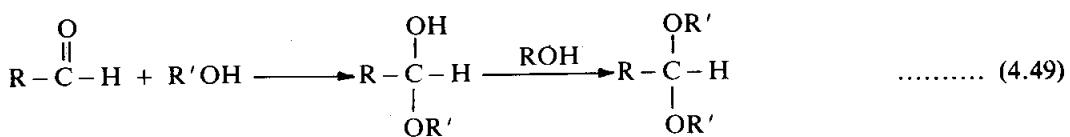
ตัวอย่างเช่น การเตรียมโพลีอีสเทอร์ จาก ไดօอล กับไดอะซิດ



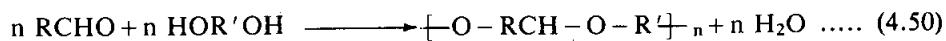
หรือการเตรียมโพลีคาร์บอเนต จาก Bisphenol A, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane กับ ไดฟีนิลคาร์บอเนต



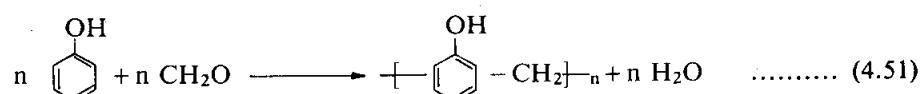
4.9.2) ปฏิกิริยาร่วมตัว-การแทนที่หมู่คาร์บอนิล (carbonyl addition-substitution reactions) ปฏิกิริยาแบบนี้ใช้ในการเตรียมโพลีอะซีตอล (polyacetal) โพลีเมอร์ฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์ และเมลามีน-ฟอร์มาลดีไฮด์ ซึ่งส่วนใหญ่จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์ ตัวอย่างปฏิกิริยาของแอลดีไฮด์กับแอลกอฮอล์ เกิดอะซีตอล ดังนี้



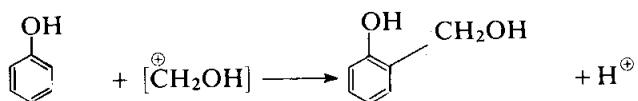
ตัวอย่างเช่น การเตรียมโพลีอะซีตอล



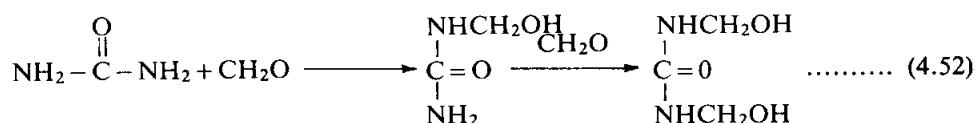
หรือการเตรียมโพลีเมอร์ พีโนล-ฟอร์มาลดีไฮด์



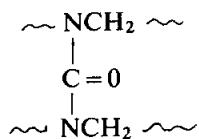
การเตรียมโพลีเมอร์พีโนล-ฟอร์มาลดีไฮด์ ถ้าเตรียมในสภาวะที่เป็นกรดจะเกิดปฏิกิริยา 2 ขั้นตอน



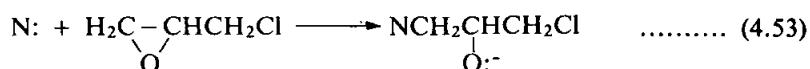
ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเมอร์ ยูเรีย-ฟอร์มาลดีไฮด์



จากปฏิกิริยา (4.52) จะเกิดปฏิกิริยาต่อไปเป็นร่างแท้ โดยการกำจัด H_2O ออกไปเป็น

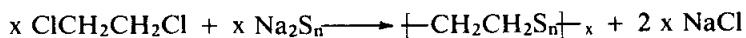


4.9.3) ปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอฟลิก (nucleophilic substitution reactions) ปฏิกิริยาแบบนี้ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์พากอีพอกไซด์ (epoxides) หรือ พากที่ต้องการสารอนินทรีย์ให้อยู่ในโมเลกุล โมโนเมอร์ที่รู้จักกันมากที่สุดของอีพอกไซด์ คือ epichlorohydrin ทำปฏิกิริยากับนิวคลีโอไฟล์ N: จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ส่วนใหญ่แล้วนิวคลีโอไฟล์จะเป็นพากสารประกอบที่มีไฮดรอกซี 2 หมู่ เช่น bisphenol A

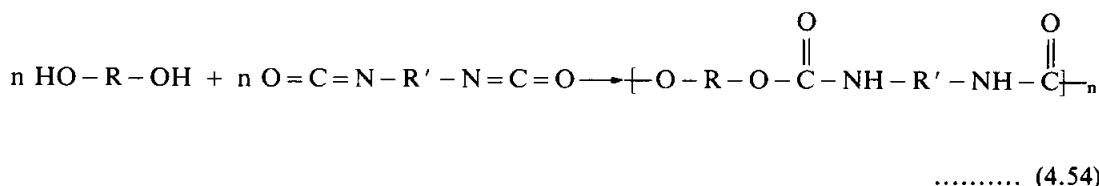
ปฏิกิริยาที่สำคัญอีกปฏิกิริยานึง เป็นการเตรียมโพลีชัลไฟด์ จากโซเดียมชัลไฟด์ กับอะลิฟาติก ไดคลอไรด์ (aliphatic dichloride)



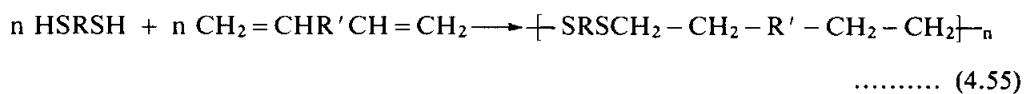
ซึ่งปฏิกิริยานี้ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์กึ่งอินทรีย์และอนินทรีย์ นอกจากนี้ ปฏิกิริยาการแทนที่นิวคลีโอฟลิก นี้ยังเป็นพื้นฐานของการเกิดโพลีซัคคาไรด์ (polysaccharides) และโพลีนิวคลีโอไทด์ (polynucleotides) ในธรรมชาติ โดยตัวเร่งคือเอนไซม์

4.9.4) ปฏิกิริยาการรวมตัวที่พันธะคู่ (double-bond addition reactions) การรวมตัวที่พันธะคู่ไม่ได้หมายความว่าจะต้องเป็นปฏิกิริยาสูญเสียไป บางกรณี

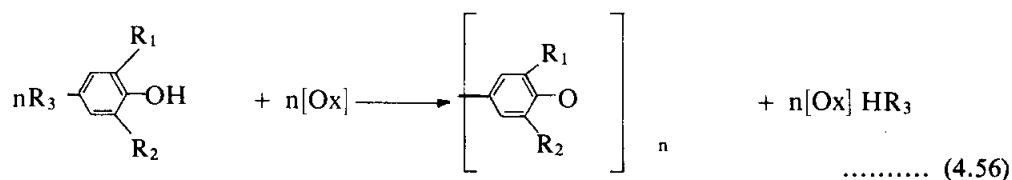
เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นได้ เช่น ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีคาร์บอเนต ซึ่งเกิดการรวมตัวแบบอิօอนิก



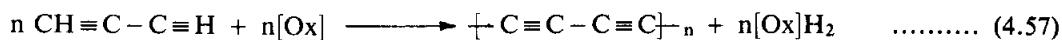
ปฏิกิริยา (4.54) เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น นอกจานี้ยังมีที่สำคัญคือปฏิกิริยาการรวมตัวโดยฟรีแรดิคิล ระหว่างไดออกอล กับไดไอโซไซยาเนต



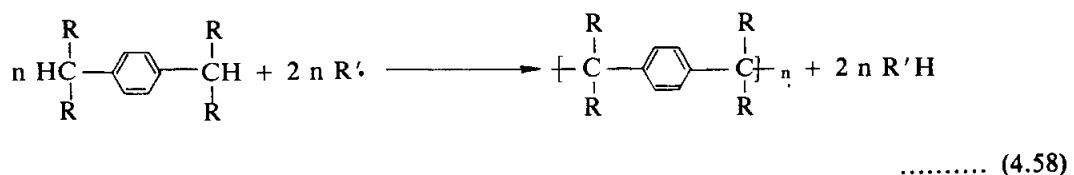
4.9.5) ปฏิกิริยาการจับคู่ด้วยฟรีแรดิคิล (free-radical coupling)
ปฏิกิริยานี้เป็นพื้นฐานในการเตรียมโพลีเมอร์ที่เกิดโพลีเมอไรเซชันขั้น เช่น การเตรียมโพลีเมอร์อะริลีนอีเธอร์ (arylene ether) โพลีเมอร์ที่มีหน่วยอะเซทิลีน (acetylene unit) ในโมเลกุล และโพลีเมอร์อะริลีน แอลกิลิดีน (arylene alkylidene) ถ้า $[\text{Ox}]$ เป็นตัวออกซิไดซ์ ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเมอร์อะริลีนอีเธอร์ จะเป็น



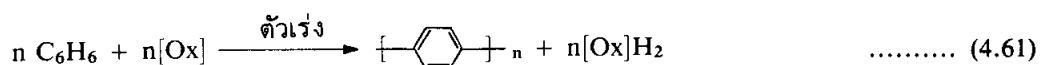
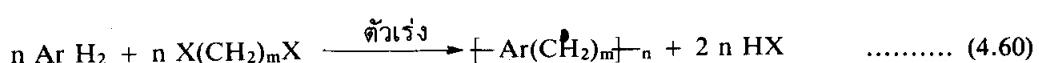
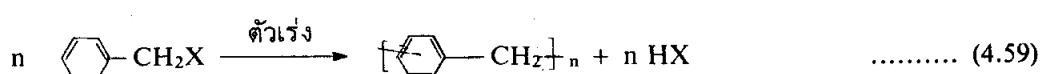
ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเมอร์ที่มีหน่วยอะเซทิลีน



ปฏิกิริยาการเตรียมโพลีเมอร์อะริลีน แอลกิลิดีน



4.9.6) ปฏิกิริยาการแทนที่อะโรมาติกอีเล็กโตรฟิลิก (aromatic electrophilic-substitution reactions) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมโพลีเบนซิล (poly benzyl) ดูสมการ (4.59) โพลีอะริลีน และคลีน (polyarylene alkynes) ดูสมการ (4.60) และ โพลี (p-ฟินิลีน) (poly α -phenylene) ดูสมการ (4.61) ปฏิกิริยาทั้งสามแบบใช้ตัวเร่ง Friedel-Crafts มาตรฐาน



สรุปบทที่ 4

1. โพลีเมօไรเซชันแบบขั้น มีลักษณะการเกิดปฏิกิริยาคล้ายปฏิกิริยาควบแน่น โนโนเมอร์จะต่อ กันโดยอาศัยหมู่พังก์ชัน และบางครั้งก็มีโมเลกุลเล็ก ๆ เช่น HCl หรือ H_2O ถูกขัดออกตามด้วย จึงอาจเรียกว่าโพลีเมօไรเซชันแบบควบแน่นก็ได้ ถ้ากรณีที่ไม่มี โมเลกุลเล็ก ๆ ถูกขัดออกมา เรียกว่าโพลีเมօไรเซชันแบบควบแน่นเทียม โพลีเมօไรเซชัน แบบเปิด ก็มีลักษณะคล้าย ๆ การควบแน่นเทียม

2. การเกิดปฏิกิริยาโดยที่ใช้หมู่พังก์ชันต่อ กัน จะเกิดทีละขั้น จากหนึ่งหน่วย เป็นสองหน่วย จากสองหน่วยเป็นสี่หน่วย จากสี่หน่วยเป็นแปดหน่วย เป็นต้น จึงเรียกว่า โพลีเมօไรเซชันแบบขั้น

3. ความว่องไวของหมู่พังก์ชันถือว่าเท่าเดิมแม้ว่าขนาดของโมเลกุลจะใหญ่ขึ้นก็ตาม และมีการทดลองยืนยันว่ากรณีเป็นจริงเมื่อขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น ดังนั้น โพลีเมօไรเซชัน แบบขั้นจึงมีโมเลกุลเติบโตเสมอถ้ายังไม่หยุดปฏิกิริยา หมายความว่าขนาดความยาวของ โมเลกุลขึ้นกับเวลา ยิ่งทึ่งไวนานโมเลกุลก็ยิ่งยาวหรือใหญ่ขึ้น

4. อัตราเร็วของปฏิกิริยาโพลีเมօไรเซชันแบบขั้นในกรณีที่มีกรดเป็นตัวเร่งจะมี อัตราเร็วสูงกว่าเมื่อไม่มีกรดเป็นตัวเร่ง ค่าคงที่อัตรากรณีไม่มีกรดเป็นตัวเร่งหาได้จาก สมการ

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 2 c_0^2 k t + \text{ค่าคงที่}$$

กรณีมีกรดเป็นตัวเร่ง หาได้จากสมการ

$$\frac{1}{1-p} = c_0 k' t + \text{ค่าคงที่}$$

5. การกระจายของกลุ่มโมเลกุล จะพบว่ากรณีคิดเป็นจำนวน เมื่อการดำเนิน ไปของปฏิกิริยาบังต่ออยู่ จะได้โพลีเมอร์ขนาดโมเลกุลสั้น ๆ (\overline{DP} ต่ำ) จำนวนมาก แต่ เมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยาสูงขึ้นจะได้โพลีเมอร์ขนาดโมเลกุลยาว ๆ (\overline{DP} สูง) จำนวนมาก มากขึ้น ส่วนโพลีเมอร์โมเลกุลสั้น ๆ จำนวนจะลดลง

6. การกระจายของกลุ่มโมเลกุลกรณีที่คิดเป็นน้ำหนัก จะพบว่าเมื่อการดำเนิน ไปของปฏิกิริยาบังต่ออยู่ จะได้โพลีเมอร์ขนาดโมเลกุลสั้น ๆ คิดเป็นน้ำหนักได้มาก และ จะลดลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปนานขึ้น ในขณะที่โพลีเมอร์ขนาดโมเลกุลยาว ๆ เพิ่มมากขึ้น โดยน้ำหนัก

7. สมการแครอเซอร์ เป็นสมการที่ให้ความสัมพันธ์ระหว่างดีกรีของโพลีเมอไรซัน กับจำนวนพังก์ชันและลิตีเอนลี่ต่อหนึ่งโมเลกุลของโมโนเมอร์ เมื่อการดำเนินไปของปฏิกิริยามีค่าต่าง ๆ กัน

8. การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลการทำได้หลายวิธีคือ การทำให้เป็น แต่อาจไม่ได้ผลเท่าที่ควร การผสมสารที่มีหมู่พังก์ชัน 1 หมู่ลงไป หรือทำโดยคำนวณสัดส่วนโมโนเมอร์ที่ใช้โดยให้ตัวหนึ่งมากกว่าอีกดัวหนึ่งก็ได้ โดยใช้สมการ

$$\overline{DP} = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

9. การใช้โมโนเมอร์ที่มีหมู่พังก์ชัน 2 หมู่มาเตรียมโพลีเมอร์ จะได้โพลีเมอร์สายโซ่ตรงไม่มีกิ่งก้านสาขา แต่ถ้าใช้โมโนเมอร์ที่หมู่พังก์ชันมากกว่า 2 หมู่ขึ้นไป จะได้โพลีเมอร์มีกิ่งก้านสาขา และเกิดโครงสร้างแบบร่างแทหรือโครงสร้างตาข่าย ซึ่งในปฏิกิริยาจะมีการเกิด gelation

10. การกระจายของกลุ่มโมเลกุลเมื่อโมโนเมอร์มีค่า r ต่างกันที่ p เท่ากัน จะพบว่าถ้า r น้อยจะได้จำนวนหน่วยซ่วงต่ำปริมาณสูง (i ต่ำมาก) แต่ถ้า r เพิ่มขึ้น จะได้จำนวนหน่วยซ่วงสูงเพิ่มขึ้น และจำนวนหน่วยซ่วงต่ำลดลง ลักษณะการกระจายสูงคือมีปริมาณ i ซ่วงกว้าง

11. ถ้าให้ p เป็นคงที่ จะมีแนวโน้มเหมือนกรณีโพลีเมอร์สายโซ่ตรง

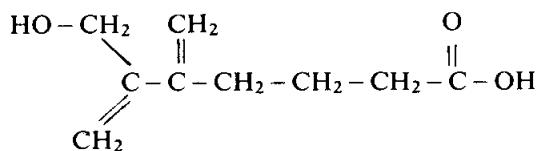
12. เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 0.5 จะเกิด gelation หลังจากนั้น พากโพลีเมอร์ที่มีขนาด i ต่ำ ๆ จะค่อย ๆ หายไป จะเหลือแต่ส่วนของ gel (w_g ในรูป 4.8) ได้โพลีเมอร์เป็นพากโครงสร้างตาข่าย

13. โพลีเมอไรซันแบบเปิดวง มีลักษณะเหมือนโพลีเมอไรซันแบบขั้นผสม กับแบบสูกโซ่ (รวมตัว) แต่ผลิตผลที่ได้คล้ายกับโพลีเมอร์ที่ได้จากโพลีเมอไรซันแบบขั้น คือในหนึ่งหน่วยโครงสร้าง จะมีหมู่ที่คล้ายหมู่พังก์ชันต่างกันอยู่ 2 หมู่ เช่น -NH และ -CO ในโพลีแลกทาม

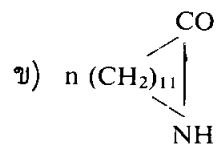
14. โพลีเมอร์อนินทรีย์ เป็นโพลีเมอร์อีกประเภทหนึ่งซึ่งมีรากที่นอกเหนือไปจาก กระบวนการผสมอยู่ในโครงสร้าง บางตัวเกิดปฏิกิริยาแบบเปิดวง เช่น S_8

แบบฝึกหัดบทที่ 4

- ถ้านำสารตัวอย่างซึ่งเป็นโพลีเออกไซเมธิลีน อะไดปามิ Erd หนัก 21.3 กรัม มาติดเตอร์ด้วยเบสพบร์ว่า มีหมู่คาร์บอเนตอยู่ 2.50×10^{-3} โมล จงคำนวณหา น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน, \bar{M}_n ของโพลีเมอร์นี้
- พิจารณาโนโนเมอร์ข้างล่างนี้



- แล้วตอบคำถาม ก) พังก์ชันแผลลิติของโนโนเมอร์นี้ กรณีเกิดโพลีเมอไร- เชชันแบบข้างนี้ มีค่าเท่าไร
 ข) ผลิตผลที่ได้ควรมีลักษณะอย่างไร
- จงเขียนโครงสร้างโพลีเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาข้างล่างนี้ และบอกว่าเป็น โพลีเมอร์ประเภทใด (บอกชื่อและบอกว่าเป็นสายโซ่ตรงหรือมีกิ่งก้านสาขา)
 - $\text{HO}_2\text{C} - \text{R} - \text{CO}_2\text{H} + \text{HO} - \underset{\text{OH}}{\overset{|}{\text{R}'}} - \text{OH}$
 - $\text{HO}_2\text{C} - \text{R} - \text{CO}_2\text{H} + \text{HO} - \text{R}' - \text{OH}$
 - จงเขียนโครงสร้างของโพลีเมอร์ที่จะได้จากโพลีเมอไรเชชันสารประกอบข้างล่าง นี้
 - $\text{HO} - \text{R} - \text{CO}_2\text{H}$



5. ในโพลีเมอไรซ์ชันแบบขั้นการณ์มีการเป็นตัวเร่งกับกรณีไม่มีการเป็นตัวเร่งผลต่างกันอย่างไร อธิบายพร้อมแสดงสมการประกอบ
6. จงคำนวณการดำเนินไปของปฏิกิริยาที่ gel point ของปฏิกิริยาระหว่าง
 - ก) พรองอลิก แอนไฮไดรด์ กับ กลีเซอรอล จำนวนโมลเท่า ๆ กัน
 - ข) พรองอลิก แอนไฮไดรด์ กับ กลีเซอรอล จำนวนโมล 1.50:0.98
7. จงคำนวณหาอัตราส่วนโนโนเมอร์ที่จะใช้ในโพลีเมอไรซ์ชันระหว่างกรดอะไดีบิก กับ เอกซามีนชีลินไดเอมีน เพื่อให้ได้โพลีเอไมด์น้ำหนักโมเลกุลประมาณ 15,000 โดยเฉลี่ย ที่ปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 99.5 เปอร์เซ็นต์
8. จงเขียนสมการแสดงปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชัน เพื่อให้ได้โครงสร้างตามที่ระบุระหว่างเมลามีนกับฟอร์มาลดีไฮด์