

บทที่ 5

โพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่'แรดดิคอลหรือแบบรวมตัว (Radical Chain or Addition Polymerisation)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาจนแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. บอกลักษณะของปฏิกิริยาโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่ที่เกิดผ่านพันธะคู่ได้ และซึ่งให้เห็นความแตกต่างระหว่างโพลีเมอร์เชิงแบบขั้นกับแบบลูกโซ่ได้
2. อธิบายกลไกของโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่'แรดดิคอลที่เกิดในขั้นตอนต่างๆ ได้
3. แสดงวิธีทางการเกิดโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่ได้ทั้งวิธีตรงและวิธีอ้อม
4. อธิบายกลศาสตร์ของโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่'แรดดิคอลได้
5. บอกความหมายของการเร่งโดยอัดโน้มตัว ความพยายามโซ่'ชั่งกลศาสตร์เฉลี่ย ดีกรีของโพลีเมอร์เชิง ช่วงอายุเฉลี่ยของสายโซ่'ชั่งกลศาสตร์ได้
6. อธิบายวิธีการหาค่าคงที่อัตราแเดลขั้นตอนได้
7. ซึ่งให้เห็นผลของปฏิกิริยาการยั่งสายโซ่ และบอกวิธีการนำปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่'ไปใช้ควบคุมหนักไม่เลกุงของโพลีเมอร์ได้
8. บอกความแตกต่างของการยับยั้งและการหน่วงเหนี่ยว และอธิบายกลศาสตร์ของการยับยั้งและการหน่วงเหนี่ยวได้

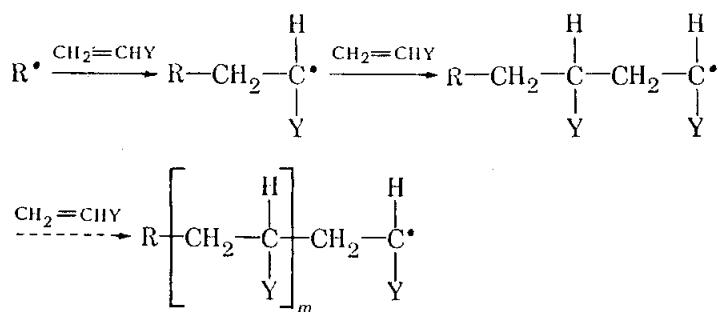
ในบทที่ 4 ได้กล่าวถึงโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นหรือแบบควบคุมแน่นไปแล้ว ในบทนี้ จะศึกษาโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดดิคอลหรือแบบบรรમตัวโดยแรดดิคอล ปกติ โพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่เขียนเกิดได้ 3 แบบ คือแบบลูกโซ่แรดดิคอล แบบลูกโซ่อ่อนนกว่า และแบบลูกโซ่อ่อนลง ในบทนี้จะแยกมาศึกษาเฉพาะแบบแบบลูกโซ่แรดดิคอลก่อน ส่วน 2 แบบหลังจะกล่าวถึงในบทที่ 6 ต่อไป

5.1) ลักษณะของโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่

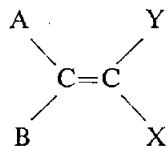
โพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่จะเกิดกับโมโนเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล โดยที่ การเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะคล้ายกับปฏิกิริยาลูกโซ่ในสถานะก้าช ซึ่งการเกิดปฏิกิริยา ลักษณะดังกล่าวรวมไปถึงปฏิกิริยาที่เกิดจากแสงอุลตราไวโอเลต ปฏิกิริยาการหน่วงเหนี่ยว และการยับยั้งด้วย การเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะต้องอาศัยตัวเริ่ม (initiator) ซึ่งอาจจะเป็น ฟรีแรดดิคอล หรืออ่อนนกว่า หรืออ่อนลงก็ได้ เมื่อเกิดการเริ่มต้นที่โมโนเมอร์โมเลกุล แรก มีจุดว่องไว (active center) เกิดขึ้น ในโมโนเมอร์โมเลกุลที่ 2 ก็จะรวมตัวเข้าไปที่จุด ว่องไวนั้น และโมโนเมอร์ตัวต่อ ๆ ไปก็จะรวมตัวเข้าไปเรื่อย ๆ ต่อ กันเป็นแบบลูกโซ่ จน กระทั้งเป็นพันเป็นหมื่นโมเลกุลที่ไปต่อเป็นสายโซ่โมเลกุลเดียวกัน จะเกิดการรวมตัวไป เรื่อย ๆ จนกระทั้ง จุดว่องไวมีแนวโน้มที่เนือยชาลงจะเกิดการสิ้นสุดของการรวมตัวที่ สายโซ่นั้น ความยาวของโมเลกุลก็สิ้นสุดลงแค่นั้น ตัวอย่างสมมติว่า I เป็นตัวเริ่ม อาจ แตกตัวเป็นฟรีแรดดิคอลดังนี้



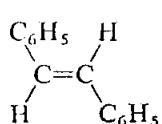
จากนี้ R^{\cdot} ซึ่งว่องไวจะรวมตัวกับโมโนเมอร์ เกิดจุดว่องไว ที่ต่ำแห่งใหม่ และรวมตัวไป เรื่อย ๆ ดังนี้



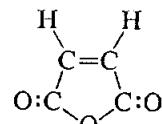
โนโนเมอร์ที่จะเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ จะมีการบอนอะตอมอย่างน้อย 2 อะตอม ที่มีพันธะคู่ เช่น



เมื่อ A,B,X และ Y เป็นอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมใด ๆ พิจารณาแค่นี้จะเห็นว่า มีสารประกอบที่สามารถเป็นโนโนเมอร์ได้มาก many แต่ในทางปฏิบัติมีปัจจัยหลายอย่างที่ ทำให้การใช้โนโนเมอร์แคบเข้ามา เช่น กรณีที่ A,B,X และ Y เป็นหมู่ใหญ่เช่นวงเบนซิน จะทำให้เกิดการกีดขวางไม่สามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันได้ เช่น $(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$ หรือถ้าโนโนเมอร์เกิดสมมาตรระหว่างหมู่ตรงข้ามของพันธะคู่คือ $(A,B) = (X,Y)$ จะทำให้ เกิดโพลีเมอไรเซชันไม่ได้เดิมที่ เช่น stilbene และ maleic anhydride แต่อาจเกิดโคโพลีเมอไร- เชชันกับโนโนเมอร์ตัวอื่น ๆ ได้



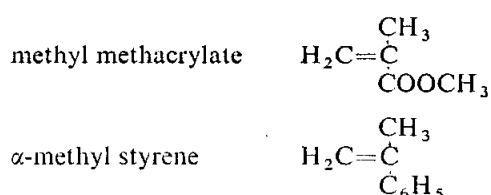
stilbene



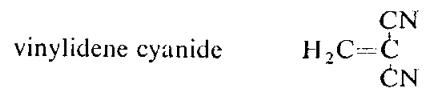
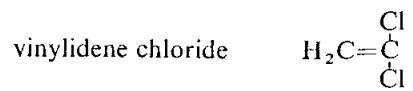
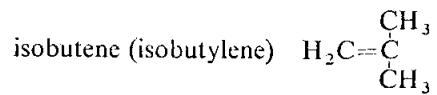
maleic anhydride

ในการนีที่เกิดสมมาตรทั้งกลุ่มเช่น เอธิลีน $CH_2=CH_2$ และเตตราฟลูโอดีเอธิลีน $CF_2=CF_2$ สามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันได้ โนโนเมอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมซึ่งจะต้องได้ โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะมีโครงสร้างดังต่อไปนี้

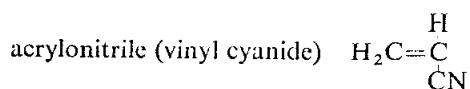
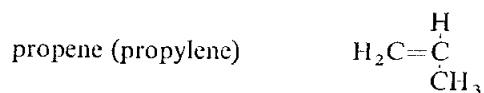
1. $A = B = \text{ไฮโดรเจน}$ และ X กับ Y จะเป็นอะตอมหรือหมู่อะตอม ตัวอย่างเช่น



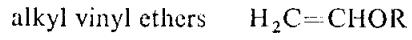
กรณีที่ $X = Y$ ตัวอย่างเช่น



2. เมื่อ $A = B = Y = \text{ไฮโดรเจน}$ X เป็นอะตอมหรือหมู่อะตอม ตัวอย่างเช่น



โนโนเมอร์ประเกณ์เป็นการแทนที่ในเอธิลีน 1 อะตอม โดยหมู่แทนที่ (substituent group) (คือ X) และหมู่แทนที่นี้จะมีผลต่อสมบัติของโพลีเมอร์ที่ได้ และมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรซัชันแบบลูกโซ่ว่าจะเกิดโดยพรีแรคติกอล หรือโดยอิօนบวก หรือโดยอิօนลบ เช่น (ถ้าโนโนเมอร์เป็น $\text{CH}_2=\text{CHX}$) ถ้า X เป็นหมู่หรืออะตอมที่ให้อิเล็กตรอนโนโนเมอร์ขอบที่จะรวมตัวโดยอิօนบวกโครงสร้างจะเป็น $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}_2}{\text{C}}}$ ตัวอย่างเช่น



ถ้า X เป็นหมู่หรืออะตอมที่เป็นกลางหรือดึงดูดอิเล็กตรอนแล็กน้อย ไมโนเมอร์ขอบที่จะรวมตัวโดยฟรีเระดิดิกออล โครงสร้างจะเป็น $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{X}$ ตัวอย่างเช่น

vinyl chloride	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$
vinylidene chloride	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$
tetrafluoroethylene	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$
vinyl acetate	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOOCCH}_3$

ถ้า X เป็นหมู่หรืออะตอมที่ดึงดูดอิเล็กตรอนมาก ไมโนเมอร์ขอบที่จะรวมตัวโดยอิออนลบ โครงสร้างจะเป็น $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\text{X}$ ตัวอย่างเช่น

vinylidene cyanide	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$
nitroethylene	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2$
2-nitropropene	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$

ไมโนเมอร์บางตัวอาจเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวได้มากกว่าหนึ่งชนิด เช่น อาจรวมตัวโดยฟรีเระดิดิกออลก็ได้ หรือโดยอิออนลบก็ได้แต่ความยาวของสายโซ่ไม่เลกุลที่เกิดจากการใช้อิออนลบจะสั้นกว่าการใช้ฟรีเระดิดิกออล เช่น

acrylates	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOR}$
methacrylates	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$
acrylonitrile	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$
acrylamides	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONR}_2$

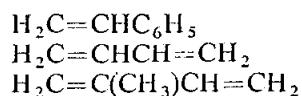
ไมโนเมอร์บางตัวเกิดโพลีเมอไรเซชันได้ทั้ง 3 แบบ แต่การใช้ฟรีเระดิดิกออลจะให้สายโซ่ไมเลกุลที่ยาวกว่าใช้อิออนลบและอิออนบวก เช่น

vinyl alkyl ketones
N-vinyl carbazole



นอกจากนี้ยังมีโมโนเมอร์บางตัวที่เกิดโพลีเมอไรเซชันได้ทั้ง 3 แบบ และให้โพลีเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวใกล้เคียงกัน ตัวอย่างเช่น

styrene
butadiene
isoprene



โพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวหรือแบบสูญเสียดังกล่าวมานี้ อาจเปรียบเทียบข้อแตกต่างกับโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นได้ดังนี้คือ

1. โพลีเมอไรเซชันแบบสูญเสียจะเกิดการรวมตัวของโมโนเมอร์เข้าที่จุดว่องไวที่ละหันไปเล็กๆ เท่านั้น ขณะที่โพลีเมอไรเซชันแบบขั้นนี้โมเลกุลโมโนเมอร์ทุกโมเลกุลสามารถเกิดปฏิกิริยาได้พร้อมๆ กันทุกโมเลกุล อาจได้เป็นไทดเมอร์ หรือไตรเมอร์ เป็นต้น
2. ในการเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบสูญเสีย ความเข้มข้นของโมโนเมอร์จะลดลงอย่างสม่ำเสมอตลอดปฏิกิริยา ขณะที่โพลีเมอไรเซชันแบบขั้นโมโนเมอร์จะหมดไปตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยา อาจจะมีเหลือกเพียงไม่ถึง 1%

3. โพลีเมอไรเซชันแบบสูญเสีย จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงภายใต้เวลาไม่นาน และน้ำหนักโมเลกุลจะเปลี่ยนแปลงน้อยเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ส悠悠นานนั่นก็คือ น้ำหนักโมเลกุลไม่ขึ้นกับเวลา เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ระยะเวลาหนึ่ง แต่ในโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นน้ำหนักโมเลกุลจะขึ้นกับเวลา ยิ่งให้ปฏิกิริยาดำเนินไปนาน ยิ่งได้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น

4. โพลีเมอไรเซชันแบบสูญเสียนั้น ถ้าใช้เวลานานจะได้เปอร์เซ็นต์ของผลิตผลสูงคือได้จำนวนโมเลกุลมาก ขณะที่โพลีเมอไรเซชันแบบขั้นยังใช้เวลานานๆ ยิ่งได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง

5. ของผสมในปฏิกิริยาที่เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ จะมีเพียงโมโนเมอร์ กับโพลีเมอร์ที่ไม่เลกุลยาๆ เท่านั้น ในขณะที่ของผสมในปฏิกิริยาที่เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นจะมีโมเลกุลเกือบทุกขนาด เช่น ไตรเมอร์, เดตระเมอร์,, จนถึงโพลีเมอร์

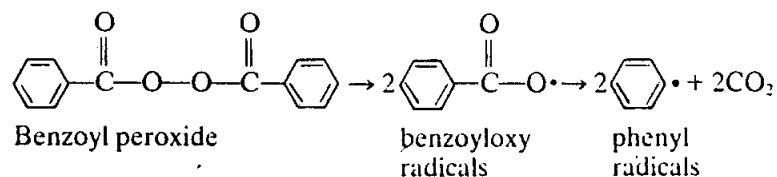
5.2) กลไกของโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่และดีคอล

กลไกในการเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่และดีคอลนั้น คล้ายกับปฏิกิริยาลูกโซ่ในสถานะก้าช คือจะมี 3 ขั้นตอนด้วยกันคือ ขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นสิ้นสุด ก่อนที่จะเกิดขั้นเริ่มต้นจะต้องมีตัวเริ่มเป็นตัวช่วยให้เกิดขั้นเริ่มต้น

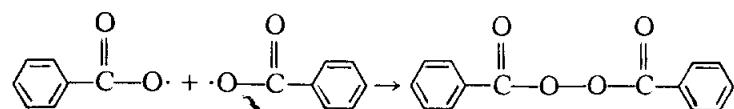
5.2.1) การเกิดฟรีเอดดิคอล ปฏิกิริยานี้คือการที่ส่วนใหญ่ก่อนจะเกิดผลิตผลมักจะเกิดผ่านอินเทอร์มีเดียตก่อนซึ่งอินเทอร์มีเดียนี้จะมีจำนวนอิเล็กตรอนเป็นเลขคี่ เรียกว่าฟรีเอดดิคอล การเกิดฟรีเอดดิคอลมีหลายวิธีด้วยกัน เช่นการสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition) ของสารอินทรีย์เปอร์ออกไซด์ หรือไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หรือสารประกอบเอโซ (azo) หรือไดเอโซ (diazo) หรือสารอนินทรีย์เปอร์ออกไซด์ ปริมาณตัวเริ่มที่ใช้ในโพลีเมอไรเซชันน้อยมากเพียงแค่ 0.1-1% ของน้ำหนักโมโนเมอร์ ตัวเริ่มที่ใช้กันทั่วๆ ไปมีดังนี้

Benzoyl peroxide	$(C_6H_5COO)_2$
Acetyl peroxide	$(CH_3COO)_2$
Hydrogen peroxide	H_2O_2
Persulphates	$Me_2S_2O_8$ (where $Me = Na, K, NH_4$)
Methyl methacrylate ozonide	$\begin{array}{c} CH_2 - O - C - COOCH_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ O \qquad \qquad \qquad O \end{array}$
Tert-butyl hydroperoxide	$(CH_3)_3C - O - OH$
Isopropyl hydroperoxide	$(CH_3)_2CH - O - OH$
Acetyl hydroperoxide	$CH_3CO - O - OH$
Azobisisobutyronitrile	$\begin{array}{c} NC - C - N = N - C - CN \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad \qquad CH_3 \end{array}$
Diethyl azobisisobutyrate	$\begin{array}{c} C_2H_5OOC - C - N = N - C - COOC_2H_5 \\ \qquad \qquad \qquad \\ CH_3 \qquad \qquad \qquad CH_3 \end{array}$
Diazoaminobenzene	$C_6H_5 - NH - N = N - C_6H_5$

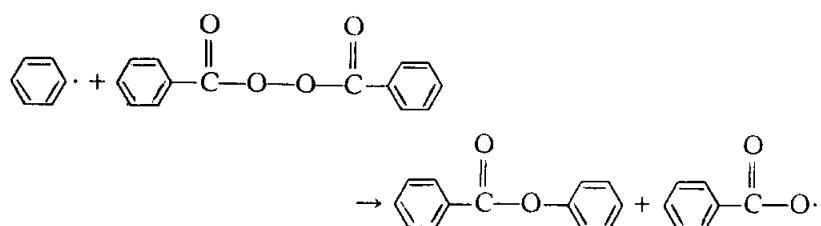
สำหรับตัวเริ่มที่ใช้กันมากที่สุดคือเปอร์ออกไซด์ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ สามารถตัวด้วยความร้อนจะได้ฟินิลแอดดิคอล ดังนี้



ปฏิกิริยานี้เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 60°C ในสารละลายของเบนซีน แต่ฟรีเอดดิคอลที่เกิดขึ้นไม่ได้ไปทำปฏิกิริยากับโนโนเมอร์เพื่อเกิดโซ่ไมเลกุลที่ยาวขึ้นทุกตัว ซึ่งกรณีเช่นนี้ขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของตัวเริ่ม (initiator efficiencies) เนื่องจากอาจเกิด “cage effect” โดยไมเลกุลของตัวทำละลาย โดยที่ฟรีเอดดิคอลที่เกิดขึ้นถูกขัดขวางให้เคลื่อนที่ออกจากกันช้าเกินไปทำให้มันรวมกันเองเกิดเป็นไมเลกุลดังนี้

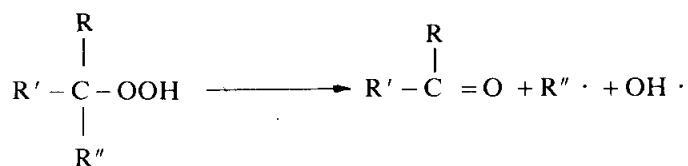


นอกจากจะเกิดปฏิกิริาร่วมกันเองแล้ว ฟรีเอดดิคอลอาจจะไปสลายตัวเริ่มได้ด้วยเช่น

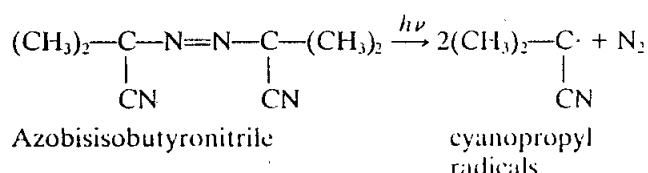


การเกิดปฏิกิริยาแบบนี้ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเริ่มลดลงเช่นกัน เพราะแทนที่จะได้ปริมาณฟรีเอดดิคอลตัวหนึ่งมาก ๆ ก็จะลดลง เช่นกรณีฟินิลแอดดิคอลลดลง

เทอร์เชียลรี ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (tertiary hydroperoxides) เป็นอิกตัวหนึ่งที่ใช้เป็นตัวเริ่มบ่อຍ ๆ ปฏิกิริยาการสลายตัวด้วยความร้อนเป็นดังนี้

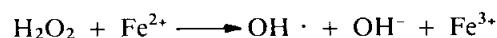


สารประกอบเอโซ สามารถทำให้สลายตัวได้ทั้งโดยความร้อนและแสง (photolysis) ตัวอย่างการสลายตัวของ azobisisobutyronitrile ได้ cyanopropyl radicals ดังนี้

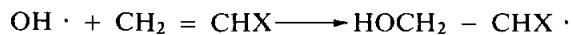


นอกจากการเกิดฟรีเอดดิคอลจะได้จากการสลายตัวด้วยความร้อนและแสงแล้ว ยังอาจเกิดได้จากปฏิกิริยาเริดอกซ์ โดยตัวเริดวช ซึ่งกรณีนี้เรียกว่า accelerator ใส่ลงไปกับตัวเริ่ม จะเกิดปฏิกิริยาเริดอกซ์และให้ฟรีเอดดิคอลไปทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์แล้วได้โพลีเมอร์ ลักษณะพิเศษของปฏิกิริยาที่เกิดเริ่มต้นโดยเริดอกซ์นี้คือจะมีพลังงานกระตุ้นต่ำมากเพียงแค่ประมาณ 12-20 kcal/mole เปรียบเทียบกับการเริ่มต้นด้วยความร้อนซึ่งมีพลังงานกระตุ้นประมาณ 30 kcal/mole เพราะฉะนั้นปฏิกิริยาที่เกิดเริ่มต้นโดยเริดอกซ์สามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ ทำให้ลดโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงซึ่งจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา และมีผลต่อสมบัติของโพลีเมอร์ที่ได้

ตัวเริดวชที่ใช้มักจะเป็นพวงเกลือของเหล็กและโลหะอื่น ๆ ชาลไฟต์ ไฮโอดัลไฟต์ ไฮโรแกลลอล กรดไฮดรอกซี และไฮดรอกซีแอลดีไฮด์ ตัวอย่างของปฏิกิริยาเริดอกซ์ที่ทำให้เกิดฟรีเอดดิคอล เช่น



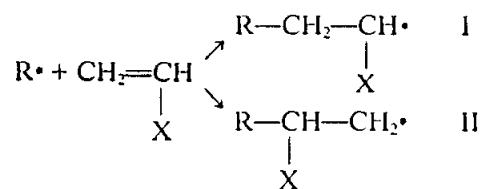
$\text{OH} \cdot$ ฟรีเอดดิคอลจะไปทำปฏิกิริยาขันเริ่มต้นกับโมโนเมอร์ แล้วเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่



5.2.2) ขั้นเริ่มต้น (initiation) เมื่อฟรีเอดดิคอลเกิดขึ้นในที่ที่มีโมโนเมอร์ ประเททไม่มีอิมตัว เช่นไวนิลโมโนเมอร์ ฟรีเอดดิคอลจะรวมเข้าไปที่พันธะคู่ แล้วเกิดฟรีเอดดิคอลใหม่ขึ้นมาอีก เรียกว่ามีจุดว่องไวเกิดขึ้น ถ้าให้ I เป็นตัวเริ่ม และให้ R · เป็นฟรีเอดดิคอลที่เกิดจากตัวเริ่ม



จากนี้ R · จะเข้ารวมตัวกับโมโนเมอร์โมเลกุลแรกซึ่งมีโอกาสเกิดได้ 2 ลักษณะดังนี้

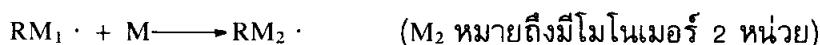


โอกาสจะเกิดแบบใดมากกว่ากัน ขึ้นอยู่กับพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทั้งสองกรณีแบบ II มีพลังงานกระตุ้นสูงกว่า จึงเกิดปฏิกิริยาหากกว่า เนื่องจากหมู่ X ซึ่งใหญ่ทำให้เกิดผลของการกัดขาดฟรีเอดดิคอล จะเข้ารวมตัวยากกว่าแบบ I อีกประการหนึ่งผลิตผลแบบ I จะเสถียรกว่าแบบ II ด้วย เนื่องจากอิเล็กตรอนเดี่ยวสามารถเรโซแนร์กับหมู่แทนที่ X ได้ สรุปได้ว่าโอกาสเกิดผลิตผลแบบ I มีมากกว่า

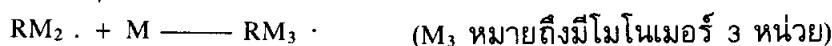
การเกิดการรวมตัวของฟรีเอดดิคอลเข้าไปยังโมเลกุลของโมโนเมอร์นี้ทำให้โพลีเมอร์ที่ได้มีอะตอมของตัวเริ่มติดอยู่ด้วย และไม่สามารถจะแยกออกໄไปได้ เวลานำโพลีเมอร์มาวิเคราะห์จึงอาจจะพบอะตอมหนัก เช่น บอร์มีน ไอโอดีน หรือ อะตอมของสารกัมมันตรังสีอยู่ในสายไฟโมเลกุลของโพลีเมอร์ด้วย นอกจากนี้การรวมตัวของฟรีเอดดิคอลเข้าไปยังโมเลกุลของโมโนเมอร์นั้นจะรวมตัวเข้าไปหมดทุกฟรีเอดดิคอลหรือไม่ สามารถวัดออกมากเป็นประสิทธิภาพของตัวเริ่ม โดยเปรียบเทียบจำนวนฟรีเอดดิคอลที่เกิดโดยการถลายน้ำของตัวเริ่มกับจำนวนโมเลกุลของโพลีเมอร์ เช่นฟรีเอดดิคอลเกิดขึ้น 10 ตัว ได้โพลีเมอร์ออกมาก 10 สายไฟโมเลกุล แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวเริ่มสูงสุดเป็น 100% คือเข้ารวมตัว

กับโมโนเมอร์ทั้ง 10 ตัว แต่ถ้าได้โพลีเมอร์เพียง 5 สายโซ่โมเลกุล แสดงว่าประสิทธิภาพของตัวเริ่มมีเพียง 50% อีกครึ่งหนึ่งไม่ทำให้เกิดโพลีเมอไรเซชันเลย

5.2.3) ขั้นแฝ่ขยาย (propagation) ขั้นแฝ่ขยายจะเกิดหลังจากที่โมโนเมอร์โมเลกุลแรกรวมตัวกับพรีแรดดิกออลแล้ว ขั้นแฝ่ขยายก็จะเริ่มจากโมโนเมอร์โมเลกุลที่สองรวมตัวเข้าที่จุดว่องไว ถ้า M_1 เป็นโมโนเมอร์โมเลกุลแรก ขณะนี้เกิด $RM_1\cdot$ และ เพราะฉะนั้น M_1 ตัวต่อไปจะรวมตัวเข้าไปที่จุดว่องไว แล้วจุดว่องไวจะย้ายจาก M_1 ไปที่ M_2 ตัวสุดท้ายเรื่อยๆ ไป



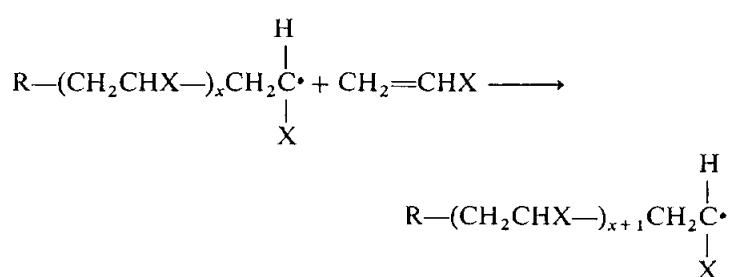
และเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไปเรื่อยๆ ดังนี้



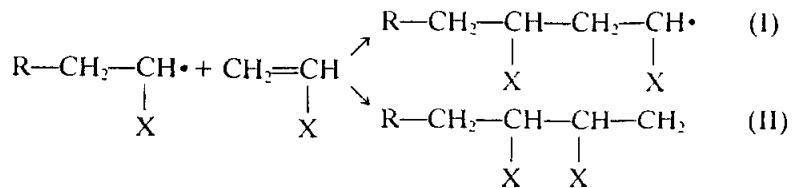
จนกระทั่ง



เขียนสูตรเติมจะเป็น

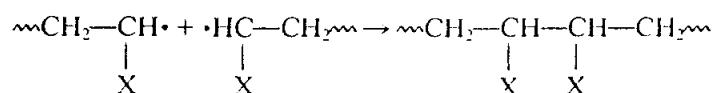


ถ้าจะพิจารณาโอกาสที่จะเกิดการเรียงตัวของโพลีเมอร์ ตามลักษณะผลิตผลที่ได้จากหัวข้อ 5.2.2 ซึ่งมีแบบ I กับแบบ II จะได้การเรียงตัว 2 แบบ คือ แบบหัวต่อหาง กับแบบหัวต่อหัวหรือหางต่อหาง (หัวข้อ 2.1) โดยที่ถ้าเกิดผลิตผลในขั้นเริ่มต้นเป็นแบบ I จะเกิดการเรียงตัวแบบหัวต่อหางเป็นส่วนใหญ่ (แบบ I) แต่ถ้าเกิดผลิตผลแบบ II ได้โอกาสจะเกิดการเรียงตัวแบบหัวต่อหัว, หางต่อหาง (แบบ II) ก็เกิดได้

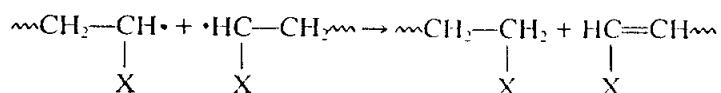


5.2.4) ขั้นสิ้นสุด (termination) ขั้นแห่งขยายจะเกิดไปได้เรื่อย ๆ จนกระทั่งไม่โน้มอ่อนน้อยลง ทำให้โอกาสที่พรีแรดดิคอลที่ปลายสายโซ่ไม่เลกุลจะรวมกับโน้มอ่อนมีน้อยลง แนวโน้มที่พรีแรดดิคอลที่ปลายสายโซ่ไม่เลกุลของแต่ละสายโซ่ไม่เลกุลจะมารวมกัน หรือทำให้เกิดอิเล็กตรอนคู่มีมากขึ้น ทำให้เกิดพันธะโคเวเลนซ์และจุดว่องไวจะสูญเสียไป ทำให้สายโซ่ไม่เลกุลหยุดเติบโตต่อไป เรียกว่าเกิดขั้นสิ้นสุด ซึ่งมีอยู่ 2 ลักษณะคือ

ก) การรวมกันหรือการจับคู่ (combination or coupling) ลักษณะนี้จะเกิดเมื่อสายโซ่ไม่เลกุลที่กำลังแฝงขยาย 2 โน้มเลกุลมาเข้ามต่อกันเป็น 1 สายโซ่ไม่เลกุล



ข) เกิดการโยกย้ายของอะตอม ไฮโดรเจนจากสายโซ่ไม่เลกุลหนึ่งไปอีกสายโซ่ไม่เลกุลหนึ่ง เรียกว่า การแยกส่วน (disproportionation)



กรณีข้อ ข) จะทำให้สายโซ่ไม่เลกุลที่กำลังแฝงขยายหยุดโดยได้โพลีเมอร์ 2 สายโซ่ไม่เลกุล สายโซ่ไม่เลกุลหนึ่งปลายสายโซ่จะเป็นหม้อมตัว อีกสายโซ่ไม่เลกุลหนึ่งปลายสายโซ่จะ

เป็นหมู่ไม้มต้า ภาระศึกษาว่าโพลีเมอร์เกิดขึ้นสิ้นสุดลักษณะใด ศึกษาได้โดยการตรวจจับคอมที่ปลายสายโซ่ทั้งสองข้าง ถ้าพบว่ามีอะตอมของตัวเริ่มทั้งสองปลายสายโซ่แสดงว่าเกิดขึ้นสิ้นสุดแบบการจับคู่ ถ้าพบว่ามีอะตอมของตัวเริ่มที่ปลายสายโซ่ข้างเดียวแสดงว่าเกิดขึ้นสิ้นสุดแบบแยกส่วน ตัวอย่างเช่นโพลีสไตรีนมักจะเกิดขึ้นสิ้นสุดแบบการจับคู่ ในขณะที่โพลีเมธิลเมราไครเลต มักจะเกิดขึ้นสิ้นสุดแบบแยกส่วน ถ้าอุณหภูมิประมาณ 60°C แต่ถ้าอุณหภูมิต่ำจะเกิดได้ทั้งสองแบบ

5.3) อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันและวิธีหา (Rate of polymerisation and methods of determination)

สิ่งสำคัญสำหรับผู้ทำวิจัยและผู้ผลิตโพลีเมอร์ที่ต้องรู้คือ อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันซึ่งหมายถึงอัตราการเปลี่ยนโมโนเมอร์ไปเป็นโพลีเมอร์ โดยการหาอัตราการลดลงของโมโนเมอร์หรืออัตราการเกิดโพลีเมอร์ก็ได้ สิ่งที่ต้องระลึกถึงเสมอ ก็คือจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอยู่ 3 ขั้นตอน แต่ละขั้นตอนมีอัตราเร็วไม่เท่ากัน จึงจำเป็นต้องพิจารณาแยกจากกัน และอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันหมายถึงอัตราของปฏิกิริยาทั้ง 3 ขั้นตอน วิธีการหาอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันมี 2 วิธี คือ

5.3.1) วิธีตรง (direct methods) วิธีนี้เป็นวิธีการธรรมดា โดยการแยกโมโนเมอร์ทั้งโดยทางเคมีและกายภาพจากโพลีเมอร์ แล้วหาปริมาณ ณ ที่เวลาต่าง ๆ มีหลายวิธีคือ

ก) การกลั่น (distillation) โดยการซั่งน้ำหนักของตัวอย่างของของผสมที่ทำปฏิกิริยากัน กลั่นเพื่อแยกเอาโมโนเมอร์ออกจากโพลีเมอร์แล้วซั่งน้ำหนัก บางครั้งอาจทำได้โดยแยกของผสมมาซึ่งแล้วระเหยให้แห้ง หน้าหนักที่หายไปเป็นน้ำหนักของโมโนเมอร์ ก็ได้ ซึ่งวิธีนี้ใช้ในเทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบอีมลชน หรืออีกวิธีหนึ่งนิยมใช้ในเทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบบัลล์ คือแยกเอาของผสมตัวอย่างออกมาซึ่ง แล้วเติมสารที่เป็นตัวยับยั้ง (inhibitor) ลงไปเพื่อหยุดปฏิกิริยา จากนั้นแยกโมโนเมอร์ออกมารดูกาลังที่ความดันต่ำภายในได้บรรยายการเสียดาย ซึ่งน้ำหนักโพลีเมอร์ที่ได้ อย่างไรก็ตามวิธีการตั้งกล่าวมานี้ใช้

น้อยสำหรับงานวิจัยเพื่อว่าช้าและไม่ค่อยแม่นยำนัก เนื่องจากโมโนเมอร์อาจแยกออกจากโพลีเมอร์ไม่หมด อีกทั้งวิธีการยุ่งยากลำบาก

ข) การตกตะกอน (precipitation) วิธีนี้อาศัยตัวทำละลายที่ละลายไม่ในเมอร์แต่ไม่ละลายโพลีเมอร์ ตัวอย่างเช่น เมซิลเมราไครเลตโมโนเมอร์ ถูกโพลีเมอร์ในตัวทำละลายเมรานอล ได้โพลีเมซิลเมราไครเลตออกมาเป็นเม็ดไม่ละลายในเมรานอล แยกออกมายได้ด้วยการกรอง ทำให้แห้งแล้วชั่งน้ำหนัก หาโพลีเมอร์ที่เกิดที่เวลาต่าง ๆ ได้ วิธีนี้ใช้บ่อย แต่มีข้อเสียที่ว่าทำได้ช้า และโพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ ละลายอยู่ในตัวทำละลายไม่ได้ตกตะกอนออกมาย และโพลีเมอร์บางส่วนยังอยู่ในลักษณะเป็นยาง

ค) การวิเคราะห์ทางเคมี (chemical analysis) วิธีนี้อาศัยการพิจารณาพันธุ์ เช่นในโมโนเมอร์พากไวนิล หรือไวนิลิດีนจะมีพันธุ์คู่อยู่ในโมเลกุล ในขณะที่โพลีเมอร์ส่วนใหญ่จะไม่มีพันธุ์คู่ในสายโซ่โมเลกุล ดังนั้นจึงใช้การวิเคราะห์หาปริมาณโมโนเมอร์ที่เวลาต่าง ๆ โดยการใช้อิโอดีนหรือบอร์มีน วิธีนี้ไม่ค่อยแม่นยำมากนักโดยเฉพาะในช่วงต้น ๆ ของปฏิกิริยา แต่ใช้หาปริมาณโมโนเมอร์ในช่วงตอนท้ายของปฏิกิริยาได้ดี วิธีที่ดีกว่าวิธีนี้คือวิธีที่ใช้หลักของอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคป

การหาอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันโดยวิธีตรงดังที่ได้กล่าวถึงมาแล้วนั้น มีข้อเสียคือตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ต้องแยกออกมาจากของผสม ดังนั้นจึงมีอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ เพราะไม่ต้องแยกตัวอย่างออกมาย คือวิธีอ้อม

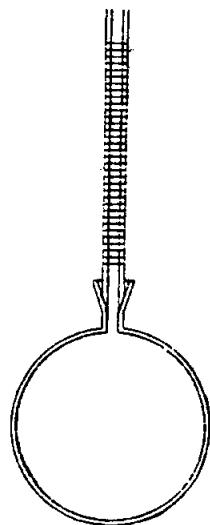
5.3.2) วิธีอ้อม (indirect methods) วิธีนี้อาศัยการติดตามปฏิกิริยาโดยสังเกตการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพบางอย่าง โดยไม่ต้องแยกตัวอย่างออกมาวิเคราะห์ สมบัติที่เปลี่ยนแปลงที่ติดตามได้มีดังนี้ คือ

ก) สเปกトラ (spectra) สเปกตราของโมโนเมอร์กับโพลีเมอร์ที่ได้มักจะมีความแตกต่างกันอยู่บ้าง ตัวอย่างเช่นลักษณะแถบอินฟราเรด (infrared bands) ของพันธุ์คู่ของโมโนเมอร์จะลดลงเมื่อเกิดโพลีเมอไรเซชันแล้ว วิธีนี้ใช้ประโยชน์ได้แต่อาจมีบัญหาที่การวัดขนาด

๙) diamagnetic susceptibility เนื่องจากการที่โมโนเมอร์จะลดลงเรื่อยๆ ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชัน นั้นก็คือ π -อิเล็กตรอน ออร์บิตัล ลดลงด้วย เป็นผลให้ magnetic susceptibility ในกระบวนการโพลีเมอไรเซชันเปลี่ยนไปในระหว่างที่โมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ ซึ่งทำให้สามารถหาปริมาณโมโนเมอร์ที่ลดลงที่เวลาต่างๆ ได้โดยวิธีนี้ใช้กันน้อย

๑๐) ดรรชนีการหักเห (refractive index) เมื่อเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันโมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ ของผสมจะมีความหนาแน่นเปลี่ยนไป ทำให้เม็ดรัชนีหักเหเปลี่ยนแปลงไปด้วย แต่เนื่องจากดรรชนีหักเหขึ้นกับอุณหภูมิมาก ดังนั้นในปฏิกิริยาคายความร้อนต้องควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ ค่าดรรชนีหักเหที่วัดได้จึงจะแม่นยำ นิยมใช้ของผสมที่จะติดตามปฏิกิริยาลงใน เชลริแฟรอกโตมิเตอร์ที่ประดิษฐ์ขึ้นโดยเฉพาะ

๑๑) ปริมาตร การวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงในปฏิกิริยา นิยมใช้เครื่องมือที่เรียกว่า ไดลาโนมิเตอร์ (dilatometer) ดูรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 เครื่องมือไดลาโนมิเตอร์

การวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงนี้ เป็นวิธีที่ดีมาก เนื่องจากความหนาแน่นของโมโนเมอร์ และโพลีเมอร์แตกต่างกันมาก ตัวอย่างเช่น สไตริน ความหนาแน่น 0.869 g/cm^3 เมื่อเป็นโพลีเมอร์ ความหนาแน่น 1.041 เปลี่ยนไปถึง 16.4% เพราะฉะนั้นจึงวัดปริมาตรที่เปลี่ยน-แปลงได้ชัดเจน และขนาดของหลอดแก้วที่วัดสเกลก็เล็กมาก วิธีการวัดโดยใส่โมโนเมอร์ และตัวเริ่มลงไปในไอลาโตมิเตอร์ แล้ววัดสเกลที่หลอดแก้วที่เวลาต่าง ๆ อุณหภูมิต้องควบคุมให้คงที่เสมอ

จ) ความร้อนของปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอะไรจะแบบติด วิธีนี้อาศัยหลักที่ว่าปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน และเมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย อาจจะวัดค่าคงที่ได้อิเล็กทริกที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในช่วงนี้ หรืออาจจะวัดค่าตราชน์หากเที่เปลี่ยนแปลงไปกับอุณหภูมิในช่วงนี้ก็ได้ วิธีนี้มักจะใช้ติดตามปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงน้อย ๆ ในช่วงท้าย ๆ

วิธีหาอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันโดยวิธีอัมมิังจะใช้กับเทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์เป็นส่วนใหญ่ และบางครั้งก็ใช้กับเทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย ส่วนเทคนิคโพลีเมอไรเซชันแบบอีมลชันกับแบบแขวนลอยนิยมใช้วิธีตรง เช่นการกลั่นหรือการตกตะกอน เป็นต้น

5.4) จนศาสตร์ของโพลีเมอไรเซชันแบบถูกโซ่เระดิดิกอล

จนศาสตร์ของโพลีเมอไรเซชันแบบถูกโซ่ แตกต่างไปจากจนศาสตร์ของโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นมาก เนื่องจากมีขั้นตอนที่เกิด 3 ขั้นตอนดังกล่าวมาแล้ว และในขั้นตอนแรกคือขั้นเริ่มต้น จะเกิดปฏิกิริยาอยู่เป็น 2 ขั้น โดยขั้นที่ 1 เป็นขั้นที่ตัวเริ่มสลายตัวได้ฟรีเระดิดิกอล ดังนี้



โดยขั้นที่ 1 นี้เกิดช้ากว่าขั้นที่ 2 ขั้นที่ 1 จึงเป็นขั้นกำหนดอัตรา (rate-determining step) ส่วนขั้นที่ 2 เป็นขั้นที่ฟรีเระดิดิกอลจะเข้าไปรวมตัวกับโมโนเมอร์ 1 โมเลกุล เป็นโมเลกุลแรก และเริ่มเกิดสายโซ่เระดิดิกอล ดังนี้



$M_1 \cdot$ เป็นสายโซ่แรดดิคอลที่มีโนโนเมอร์อยู่ 1 หน่วย ในที่นี่เราจะตั้ง $R \cdot$ ไว้ โดยพึงเข้าใจว่าจริง ๆ แล้วมี R ติดอยู่ด้วย แต่เพื่อสะดวกในการเขียนสมการให้กางหัดรัด จึงละไว้ สำหรับ k_d หมายถึงค่าคงที่อัตราที่ตัวเริ่มสลายตัว ส่วน k_a หมายถึงค่าคงที่อัตราที่ $R \cdot$ เข้ารวมตัวกับ M

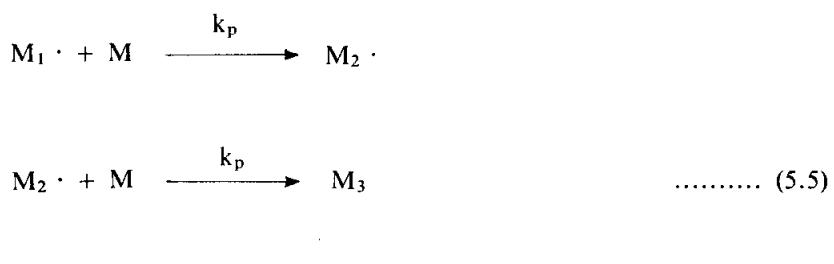
จากสมการ (5.1) สามารถเขียน สมการอัตราดิฟเฟอเรนเชียล เป็นอัตราการเกิดฟรีแรดดิคอลได้คือ

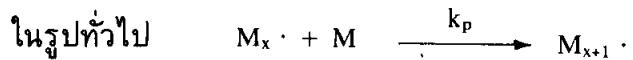
$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = -2 k_d [I] \quad \dots \dots \dots (5.3)$$

เทอม 2 ทางน้ำมือหมายความว่าเกิดฟรีแรดดิคอล 2 ฟรีแรดดิคอล จากตัวเริ่ม 1 โนโนเมอร์ สมการ (5.3) เป็นอัตราการเกิดฟรีแรดดิคอล และเนื่องจากขั้นตอนนี้เป็นขั้นกำหนดอัตรา จึงถือว่าสมการ (5.3) เป็นอัตราการเกิดเริ่มต้น (v_i) ที่จะเกิดโพลีเมอโรไรเซชันได้ แต่มีข้อจำกัดว่า ฟรีแรดดิคอลที่เกิดขึ้นหักหมดต้องไปรวมตัวกับโนโนเมอร์ในขั้นที่ 2 คือสมการ (5.2) หักหมด นั่นคือฟรีแรดดิคอลจะต้องมีประสิทธิภาพ 100 เปอร์เซ็นต์เต็ม แต่ถ้าประสิทธิภาพของฟรีแรดดิคอล (free radical efficiencies) ไม่ถึง 100 เปอร์เซ็นต์ กำหนดให้เป็นเศษส่วนของฟรีแรดดิคอลที่เกิดขึ้น ใช้สัญลักษณ์ f อัตราการเกิดขั้นเริ่มต้นจะเป็น

$$v_i = 2 f k_d [I] \quad \dots \dots \dots (5.4)$$

เมื่อฟรีแรดดิคอลเข้ารวมตัวกับโนโนเมอร์โนโนเมอร์แตกแล้ว จากนี้จะเกิดการรวมตัวของโนโนเมอร์ต่อไปเรื่อย ๆ เป็นขั้นแผ่นๆ ดังนี้





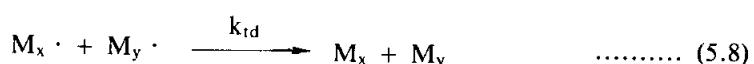
ขั้นตอนที่เกิดมากมายในขั้นแฝ่ขยายนี้ ให้ถือว่ามีอัตราเร็วเท่ากันหมด โดยที่คิดว่า ความว่องไวไม่ขึ้นกับความยาวของสายโซ่เรเดดิคอล ดังนั้นทุกขั้นตอนจึงมีค่าคงที่อัตราการแฝ่ขยาย k_p เท่ากันหมด เช่นเดียวกับการแฝ่ขยายได้เป็น

$$v_p = - \frac{d[M]}{dt} = k_p [M] [M \cdot] \quad \dots \dots \dots (5.6)$$

สมการ (5.6) เป็นอัตราการแฝ่ขยาย ซึ่งก็คืออัตราการลดลงของโมโนเมอร์นั่นเอง สำหรับขั้นสิ้นสุดมีโอกาสเกิดได้ 2 ลักษณะ ถ้าเป็นแบบจับคู่ 2 สายโซ่ที่กำลังแฝ่ขยายมาร่วมกันดังนี้



ถ้าเป็นแบบแยกส่วน จะเป็น



ค่าคงที่อัตราของขั้นสิ้นสุดอาจเป็น k_{tc} หรือ k_{td} แล้วแต่กรณี แต่อาจใช้ k_t แทนก็ได้ ถ้าไม่จำเพาะเจาะจงว่าเกิดขั้นสิ้นสุดลักษณะใด อัตราการเกิดขั้นสิ้นสุดเช่นนี้ได้เป็น

$$v_t = - \frac{d[M \cdot]}{dt} = 2 k_t [M \cdot]^2 \quad \dots \dots \dots (5.9)$$

เทอม 2 หมายถึงสายโซ่เรเดดิคอล 2 สายโซ่ที่หายไปในขั้นสิ้นสุด

การหาความเข้มข้นของ $[M \cdot]$ ใช้การประมาณสถานะทรงตัวมั� (steady-state approximation) หมายความว่าสายโซ่แรดิคอลมีน้อยจนถือว่าคงที่ นั่นก็คืออัตราการเกิดสายโซ่แรดิคอลในขั้นเริ่มต้น จะเท่ากับอัตราการหายไปของสายโซ่แรดิคอลในขั้นสิ้นสุด เพราะฉะนั้นสมการ (5.4) เท่ากับสมการ (5.9)

$$v_i = v_t$$

$$2 f k_d [I] = 2 k_t [M \cdot]^2$$

$$\text{เพรະฉະนັ້ນ } [M \cdot] = \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots (5.10)$$

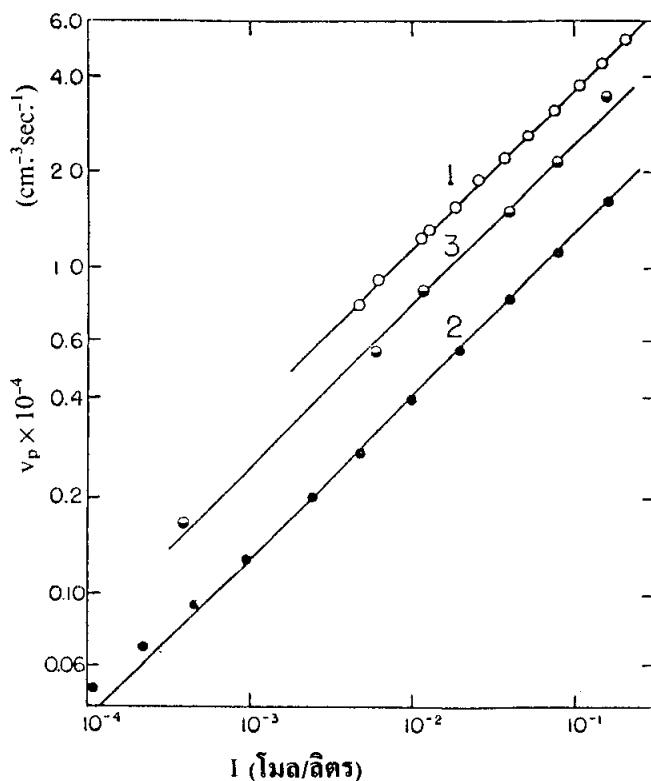
แทนค่า $[M \cdot]$ ในสมการ (5.6) จะได้

$$v_p = k_p \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad \dots \dots \dots (5.11)$$

$$\text{หรือ } v_p = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2} [M] [I]^{1/2} \quad \dots \dots \dots (5.12)$$

อัตราการเกิดการแผ่ขยายนี้เกิดเป็นจำนวนมากในโพลีเมอไรเซ็น ในขณะที่ อัตราการเกิดการเริ่มต้นมีเพียง 2 ขั้น และอัตราการเกิดขั้นสิ้นสุดมีขั้นเดียว นั่นก็คือ อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซ็นรวม (over-all rate of polymerisation) จะขึ้นอยู่กับอัตราการ เกิดการแผ่ขยาย (v_p) คือสมการ (5.12) เพราะฉะนั้นสรุปได้ว่า อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซ็น แบบรวมตัวโดยพรีแรดิคอล จะขึ้นกับความเข้มข้นของตัวเริ่มยกกำลัง $\frac{1}{2}$ สำหรับอัตรา การเกิดโพลีเมอไรเซ็นที่ขึ้นกับโมโนเมอร์อาจแยกพิจารณาได้ 2 กรณี คือ กรณีแรก ถ้า f ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ กรณีนี้จะเป็นจริงถ้า f มีค่าใกล้หนึ่ง หมายความว่า แรดิคอลมีประสิทธิภาพสูง ไม่จำเป็นว่าโมโนเมอร์จะมากหรือน้อย อย่างนี้อัตราการเกิด โพลีเมอไรเซ็นจะเป็นอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับโมโนเมอร์ คือขึ้นกับความเข้มข้นของ โมโนเมอร์ยกกำลังหนึ่ง สมการคงเป็นสมการ (5.12) แต่กรณีที่ 2 ถ้า f ขึ้นกับความเข้มข้น ของโมโนเมอร์ แสดงว่า แรดิคอลมีประสิทธิภาพต่ำ f มีค่าน้อยกว่าหนึ่ง แสดงว่า f แปรตาม $|M|$ โดยตรง เพราะฉะนั้นอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซ็นจะเป็นอันดับ $\frac{3}{2}$ เมื่อเทียบ กับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ หรือขึ้นกับ $|M|^{3/2}$ นั่นเอง

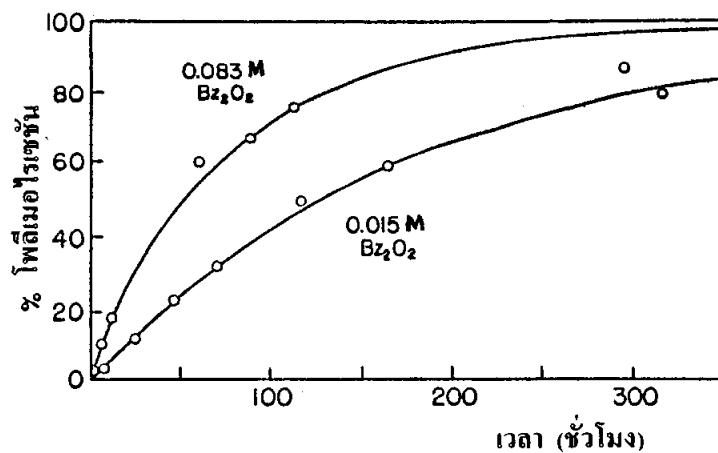
ได้มีการทดลองที่แสดงให้เห็นว่า อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของตัวเริ่มยกกำลัง $\frac{1}{2}$ โดยเมื่อยกราฟระหว่างอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันกับความเข้มข้นของตัวเริ่มใช้สเกลของ \log จะได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ $\frac{1}{2}$ ดังรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.2 กราฟระหว่างอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชัน (v_p) กับความเข้มข้นของตัวเริ่ม | I | โดยเส้นที่ 1 เป็นเมธิลเมราไครเลต ใช้ azobisisobutyronitrile เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 50°C เส้นที่ 2 เป็นสเตริน ใช้เบนโซอิล เปอร์-ออกไซด์ เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 60°C เส้นที่ 3 เป็นเมธิลเมราไครเลต ใช้เบนโซอิล เปอร์-ออกไซด์ เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 50°C

5.4.1) การเร่งโดยอัตโนมัติ (autoacceleration) โดยทั่วไปถ้าความเข้มข้นของตัวเริ่มไม่เปลี่ยนแปลงมากนักในขณะที่เกิดโพลีเมอไรเซชัน และประลิทธิกภาพของ

ตัวเริ่ม (r) ไม่นิ่นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเมื่อเทียบกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ เช่นในการทดลองโพลีเมอไรเซชันของสไตรินในโกลูอินโดยใช้เบนโซอลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม พนว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังรูปที่ 5.3

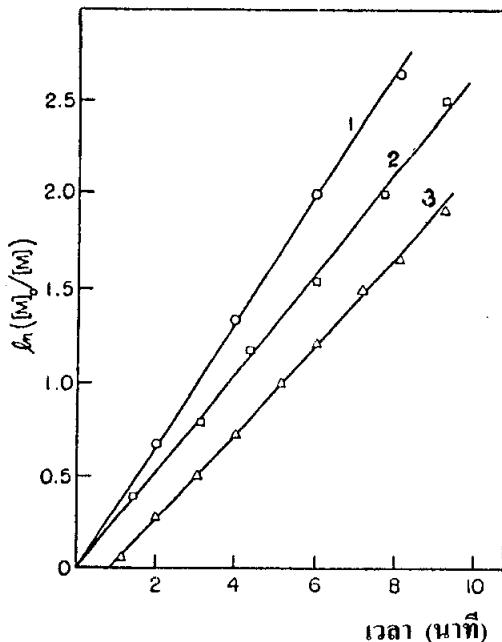


รูปที่ 5.3 グラฟระหว่างเวลา กับ เปอร์เซ็นต์โพลีเมอไรเซชัน ของสไตริน 40% ในโกลูอิน มีเบนโซอลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 50°C ใช้ตัวเริ่มเข้มข้น 0.083 M. กับ 0.015 M.

นอกจากนี้ยังมีการทดลองโพลีเมอไรเซชันของไวนิลฟิลิปิวทิเรต ในไดօอกเซน โดยมีเบนโซอลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 60°C โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโมโนเมอร์เริ่มต้น จาก 2.4 g/100 ml เป็น 6.0 g/100 ml และ 7.3 g/100 ml เขียนกราฟโดยใช้สมการอัตราอินทิเกรตของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง คือ

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_1 t$$

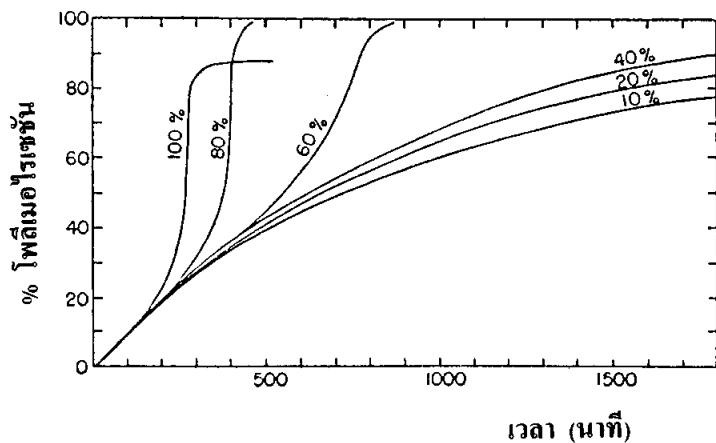
เพราะฉะนั้นเขียนกราฟระหว่าง $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ กับ t จะได้กราฟเส้นตรง ดังรูปที่ 5.4



รูปที่ 5.4 กราฟระหว่าง $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$ กับเวลา (t) ของโพลีเมอไรเซชันของไวนิลฟีนิล

บีวิทิเรตในไดออกเซน มีเบนโซอล佩อร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม เส้น 1 $[M]_0 = 2.4 \text{ g}/100 \text{ ml}$ เส้น 2 $[M]_0 = 6.0 \text{ g}/100 \text{ ml}$ เส้น 3 $[M]_0 = 7.3 \text{ g}/100 \text{ ml}$

แต่ในปฏิกริยาโพลีเมอไรเซชันที่ใช้โมโนเมอร์เข้มข้นมากขึ้น พบว่ามีการเบี่ยงเบนไปจากปฏิกริยาอันดับหนึ่ง โดยที่อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะเพิ่มมากขึ้นทั้ง ๆ ที่อุณหภูมิคงที่ ตัวอย่างเช่นปฏิกริยาโพลีเมอไรเซชันของเมธิลเมราไครเลตในเบนซีน ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน ใช้เบนโซอล佩อร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม ที่อุณหภูมิ 50°C ติดตามปฏิกริยาโดยวัดปริมาตรที่เปลี่ยนแปลงด้วยเครื่องมือไอล่าโตรมิเตอร์ ได้กราฟตามรูปที่ 5.5



รูปที่ 5.5 การพหุงว่างเบอร์เซ็นต์โพลีเมอไรซ์ชันกับเวลา ของเมธิลเมราไครเลต ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในเบนซิน มีbenโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเร่ง

จากรูปที่ 5.5 จะพบว่าอัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันจะเพิ่มมากขึ้น ไม่เป็นปฏิกิริยา อันดับหนึ่ง เรียกว่าเกิดการเร่งโดยอัตโนมัติ การที่เกิดกรณีเช่นนี้เนื่องมาจากการที่ โมเลกุลของโพลีเมอร์เคลื่อนผ่านเข้าหากันมากขึ้น เพราะผลจากความหนืดของตัวกลาง ทำให้สายโซ่ ซึ่งตรงปลายมีแรงดึงดูดคูล 2 สายโซ่มีโอกาส互相ชนกันเพื่อเกิดปฏิกิริยาขันสิ้นสุดยากขึ้น เรียกว่าเกิด “gel effect” ได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง การที่อัตราการเกิดขันสิ้นสุด ลดลงมีผลให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันรวมเพิ่มขึ้น และช่วงอายุ (lifetime) ของการที่ สายโซ่ไม่เคลื่อนจะแผ่ขยายมีมากขึ้น ดังนั้นเบอร์เซ็นต์การเปลี่ยนจากโมโนเมอร์ไปเป็น โพลีเมอร์จะสูงมากถึง 70-90% แต่เมื่อเวลาผ่านไประยะหนึ่ง อัตราการแผ่ขยายจะถูกควบคุม เพราะการเคลื่อนที่ผ่านกันยากยิ่งขึ้น อัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันจะไม่เพิ่มอีก แต่จะลดลง

5.4.2) พารามิเตอร์ของโพลีเมอไรซ์ชัน (parameters of a polymerisation) ค่าปริมาณต่าง ๆ ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันที่ควรทราบมีอยู่หลายค่า คือ

- ความยาวสายโซ่จลนศาสตร์เฉลี่ย (mean kinetic chain length) ใช้ ตัวย่อ γ หมายถึงจำนวนโมเลกุลหรือจำนวนหน่วยของโมโนเมอร์ที่เข้ารวมตัวเป็นสายโซ่ โมเลกุลของโพลีเมอร์ต่อหนึ่งจุดว่องไว นั่นคือ

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} \\ &= \frac{k_p[M]}{2 k_t [M \cdot]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (5.13)$$

แทนค่า $[M \cdot]$ จากสมการ (5.6) จะได้

$$\gamma = \frac{k_p^2 [M]^2}{2 k_t v_p} \quad \dots\dots\dots (5.14)$$

ถ้าแทนค่า $[M \cdot]$ จากสมการ (5.10) ลงในสมการ (5.13) จะได้

$$\gamma = \frac{k_p}{2(f k_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (5.15)$$

จากสมการ (5.14) จะเห็นได้ว่า ค่าความยาวสายโซ่จลนศาสตร์เฉลี่ยจะแปรผกผันกับอัตราการแผ่ขยาย ถ้าอัตราการแผ่ขยายเร็ว จะได้ความยาวสายโซ่จลนศาสตร์เฉลี่ยสั้น และในสมการ (5.15) จะพบว่า ค่าความยาวสายโซ่จลนศาสตร์เฉลี่ยแปรผกผันกับความเข้มข้นของตัวเริมยกกำลัง $\frac{1}{2}$ ดังนั้นถ้าความเข้มข้นของตัวเริมมากจะได้ความยาวสายโซ่จลนศาสตร์สั้นเช่นกัน

ข) ดีกรีของโพลีเมอร์เชิง (DP หรือ X_n) ดีกรีของโพลีเมอร์เชิง หมายถึง จำนวนโมเลกุลหรือจำนวนหน่วยของโมโนเมอร์ที่เข้ารวมตัวเป็นสายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์ ในหนึ่งสายโซ่โมเลกุลที่ไม่งอกโตต่อไปแล้ว หรืออาจบอกว่าต่อหนึ่งจุดที่ไม่ว่องไวแล้วก็ได้ความหมายเช่นนี้ต่างกัน γ โดยที่ถ้าเกิดปฏิกิริยาขั้นสั้นสุดแบบจับคู่หรือรวมกันของสองสายโซ่เป็นหนึ่งสายโซ่ จะได้

$$\overline{DP} = 2\gamma \quad \dots\dots\dots (5.16)$$

แต่ถ้าเกิดปฏิกิริยาขั้นสั้นสุดแบบแยกส่วน จะได้

$$\overline{DP} = \gamma \quad \dots\dots\dots (5.17)$$

ปกติค่า \overline{DP} นี้หาได้โดยเอาหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์ หารด้วยน้ำหนักโมเลกุล

ของโมโนเมอร์ ก็จะได้ค่า \overline{DP} ออกมากตามต้องการ แต่ค่าที่ได้มักจะมีค่าสูงกว่าที่เป็นจริง ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ (chain transfer) ทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นกว่า ที่คาดไว้ (หัวข้อ 5.5) สำหรับค่า γ นั้นจะหาได้ต่อเมื่อทราบกลไกของปฏิกิริยาขั้นสั้นสุด ว่าเกิดลักษณะใด คือเกิดแบบจับคู่หรือแบบแยกส่วน

ก) ช่วงอายุเฉลี่ยของสายโซ่จลนศาสตร์ (average lifetime of a kinetic chain) ใช้ตัวย่อ τ เป็นระยะเวลาเฉลี่ยตั้งแต่เริ่มเกิดปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น จนถึงเกิดปฏิกิริยาขั้นสั้นสุด ในสถานะทรงตัวมั่น ค่า $[M \cdot]$ จะคงที่ จะได้ว่า

$$\tau = \frac{[M \cdot]}{\text{อัตราการเกิดขั้นสั้นสุด}} \quad \dots \dots \dots (5.18)$$

$$= \frac{[M \cdot]}{2 k_t [M \cdot]^2} = \frac{1}{2 k_t [M \cdot]} \quad \dots \dots \dots (5.19)$$

ถ้าแทนค่า $[M \cdot]$ จากสมการ (5.6) จะได้

$$\tau = \frac{k_p}{2 k_t} \cdot \frac{[M]}{v_p} \quad \dots \dots \dots (5.20)$$

สมการ (5.20) ถ้าทราบค่า τ , $[M]$ และ v_p สามารถคำนวณหาค่า k_p/k_t ได้

5.4.3) วิธีการหาค่าคงที่อัตราแต่ละขั้นตอน (determination of individual rate constant) ค่าคงที่อัตรา k_i , k_p , และ k_t อาจจะหายแยกเป็นแต่ละค่าได้ โดยค่า k_i หาได้จากการวัดความเข้มข้นของตัวเริ่มเพียงอย่างเดียวที่หาได้ ส่วนค่า k_p และ k_t อาจหาจากสมการ (5.4) และสมการ (5.11) จะได้

$$\frac{k_p^2}{k_t} = \frac{2 v_p^2}{v_i [M]^2} \quad \dots \dots \dots (5.21)$$

v_i อาจหาได้จากการลดลายตัวของตัวเริ่มโดยต้องรู้ค่า f หรืออาจหาได้จากการที่มันทำปฏิกิริยากับตัวยับยั้ง (inhibitor) (ดูหัวข้อ 5.6) v_p หาได้จากการติดตามปฏิกิริยา

โพลีเมอไรซ์ชันที่เวลาต่าง ๆ จากนี้สามารถหาค่า k_p^2/k_t จากสมการ (5.21) ได้
ตารางที่ 5.1 เปรียบเทียบค่า k_p^2/k_t ที่สภาวะต่าง ๆ กัน

โมโนเมอร์	ตัวเริ่ม	อุณหภูมิ °C	$k_p^2/k_t \times 10^3$ l/mole/sec
สไตรีน	Bz ₂ O ₂	27	0.105
สไตรีน	Bz ₂ O ₂	50	0.39
สไตรีน	Bz ₂ O ₂	60	1.19
สไตรีน	Azo	30	0.125
สไตรีน	Azo	60	0.76

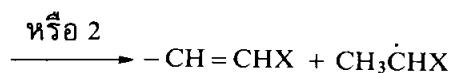
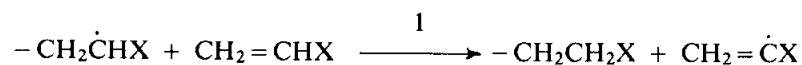
เมื่อได้ค่า k_p^2/k_t และ สามารถหาค่า k_p/k_t จากสมการ (5.20) ได้อีก ดังนั้นสามารถแก้สมการหาค่า k_p และ k_t ได้

5.5) การย้ายสายโซ่ (Chain transfer)

ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันแบบลูกโซ่-แรดดิคอลนั้น นอกจากจะมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน คือ ขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่นยาย และขั้นสิ้นสุด และ ยังมีปฏิกิริยาอื่น ๆ ที่เกิดร่วมด้วยเสมอคือปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ ซึ่งจะมีผลให้สายโซ่ไม่เลกูลที่กำลังแผ่นยายหยุดใจ นั่นคือจะเกิดการย้ายส่วนที่ว่องไวของแรดดิคอลจากตัวหนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่ง ซึ่งรวมถึงการย้ายอะตอมระหว่างแรดดิคอลกับไมเลกูลด้วย ตัวอย่างเช่นการย้ายอะตอมจากตัวทำละลายไปยังสายโซ่-แรดดิคอล ดังนี้



หรืออาจจะเป็นการย้ายอะตอมระหว่างสายโซ่-แรดดิคอลกับโมโนเมอร์ก็ได้ ซึ่งอาจเกิดได้ 2 แบบดังนี้



กรณีแรกได้โพลีเมอร์ที่มีปลายสายโซ่เป็นหมู่อิมตัว แต่กรณีที่สองได้โพลีเมอร์ที่มีสายโซ่เป็นหมู่ไม่อิมตัว ขอให้สังเกตว่าปฏิกิริยาการเกิดการย้ายสายโซ่นี้จะทำให้สายโซ่ที่กำลังแผ่ขยายหยุดโดย แล้วได้รีดดิคอลใหม่ที่ว่องไวสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาขั้นเริมตันได้อีก ซึ่งต่างจากปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดที่เกิดแบบจับคู่หรือแบบแยกส่วน ที่ทำให้สายโซ่หยุดแผ่ขยายทันทีทั้งสองสายโซ่ อาจเขียนสมการรูปทั่วๆ ไปได้ดังนี้



ຕັ້ງຢ້າຍສາຍໂນ້ມ

๘๗

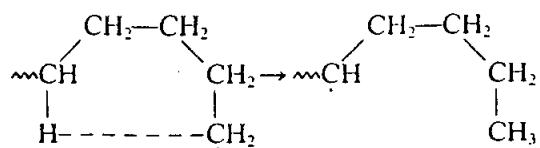
TH เป็นตัวย้ายสายโซ่ (chain transfer agent) กรณีแบบนี้เป็นการเกิดการดึงอะตอมไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุล (intermolecular hydrogen abstraction) ซึ่งอาจเกิดระหว่างสายโซ่กับสายโซ่ได้เช่น



กรณีแบบนี้จะทำให้เกิดกิ่งสาขาขึ้น

นอกจากนี้ยังมีปฏิกิริยาที่เกิดคล้ายการย้ายโซ่ แต่เป็นการดึงอะตอมไฮโดรเจนภายในสายโซ่ไม่เลกูลเดียวกัน (intramolecular hydrogen abstraction) ซึ่งแบบนี้ไม่ทำให้ไดกรี

ของโพลีเมอร์เรซันลดลงแต่ทำให้เกิดกิ่งสาขาขึ้น เช่นในการผลิตโพลีเอธิลีนโดยพีแรดดิกอลที่ความดันสูงประมาณ 2000 atm และอุณหภูมิประมาณ 200-300°C จะเกิดการดึงไไฮโดรเจนตรงระหว่างอะตอนคาร์บอน 5-6 อะตอนจากหมู่ปลาย เรียกว่า “back-biting”



ลักษณะนี้ทำให้ได้โพลีเอธิลีนแบบมีกึ่งสาขา ทำให้มีความหนาแน่นต่ำ เรียกว่า โพลีเอธิลีนความหนาแน่นต่ำ (LDPE , low density polyethylene)

การเกิดการย้ายโซ่อิเล็กทรอนิกส์ในประเทศไทย ซึ่งทำให้ DP ที่คำนวณได้จากการรวมตัวของผู้คนที่มีความต้องการเดินทางไปต่างประเทศ จึงเป็นผลให้สายโซ่อิเล็กทรอนิกส์มีความเสี่ยงต่อการถูกขโมย

$$\overline{DP} = 2\gamma = 2 \frac{v_p}{v_f} \quad (\text{ปฏิกริยาขันสิ้นสุดเกิดแบบจับคู่})$$

มีค่าสูงกว่าที่เป็นจริง เนื่องจากเกิดการย้ายสายโซ่ นั่นคือ v_i จะต้องรวมเอาอัตราการเกิดการย้ายสายโซ่เข้าไว้ด้วย อัตราการเกิดการย้ายสายโซ่มี 3 ชนิด คือ

ก) เกิดกับโนโนเมอร์

$$-\frac{d[M \cdot]}{dt} = k_{tr,M}[M] [M \cdot] \quad \dots \dots \dots (5.22)$$

ข) เกิดกับตัวทำละลาย

$$-\frac{d[M \cdot]}{dt} = k_{tr,s}[S] [M \cdot] \quad \dots \dots \dots \quad (5.23)$$

๑) เกิดกับตัวเริ่ม

$$-\frac{d[M \cdot]}{dt} = k_{tr,I}[I][M \cdot] \quad \dots \quad (5.24)$$

ถ้าปฏิกิริยาขันสิ้นสุดเกิดแบบจับคู่ $\overline{DP} = \frac{2 v_p}{v_t} = \frac{2 v_p}{2 f k_d [I]} = \frac{v_p}{f k_d [I]}$
เมื่อรวมเอาผลที่เกิดการย้ายสายโซ่เข้าไป ทำให้ \overline{DP} สั้นลง เพราะฉะนั้นจะได้

$$\overline{DP} = \frac{\text{อัตราการแผ่ขยาย}}{\text{ผลรวมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาทุกปฏิกิริยาที่ทำให้สายโซ่หยุดแผ่ขยาย}}$$

นั่นคือ จะต้องรวม v_t และสมการ (5.22), (5.23) และ (5.24) เข้าไปด้วย จะได้

$$\overline{DP} = \frac{v_p}{f k_d [I] + k_{tr,M}[M] [M \cdot] + k_{tr,S}[S] [M \cdot] + k_{tr,I}[I] [M \cdot]} \quad \dots \dots \dots (5.25)$$

ถ้าปฏิกิริยาขันสิ้นสุดเกิดแบบแยกส่วน เทอมแรกของสมการ (5.25) จะเป็น $2 f k_d [I]$
และถ้ากำหนดค่าคงที่การย้ายสายโซ่ (chain transfer constant) เป็น

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad \dots \dots \dots (5.26)$$

แทนค่าสมการ (5.26) ลงในสมการ (5.25) แล้วกลับเศษเป็นส่วนจะได้

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{k_t}{k_p^2} \frac{v_p}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{|S|}{[M]} + C_I \frac{k_t}{k_p^2 f k_d} \frac{v_p^2}{[M]^3} \quad \dots \dots \dots (5.27)$$

สมการ (5.27) ถือว่าแสดงถึงค่าคงที่เกิดจากการย้ายสายโซ่มีความว่องไวเท่า ๆ กับ
แรดดิคอลตัวเดิม มีฉะนั้นจะมีผลของการยับยั้งและการหน่วงเห็นได้ชัดเจน
สมการ (5.27) นั่นปฏิกิริยาขันสิ้นสุดเกิดแบบจับคู่ ถ้าเกิดแบบแยกส่วนจะได้ $\overline{DP} = \gamma$
 เพราะฉะนั้น

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{2 k_t}{k_p} \frac{v_p}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{|S|}{[M]} + C_I \frac{k_t}{k_p^2 f k_d} \frac{v_p^2}{[M]^3} \quad \dots \dots \dots (5.28)$$

เทอมแรกและเทอมที่ 2 ทางขวาเมื่ออาเจียนเป็น $\frac{1}{(\overline{DP})_0}$ โดยที่ $(\overline{DP})_0$ หมายถึง

ดีกรีของโพลีเมอไรซ์ชันที่ได้โดยไม่มีปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่กับตัวทำละลายเกิดแทรกสมการ (5.28) เขียนใหม่ได้เป็น

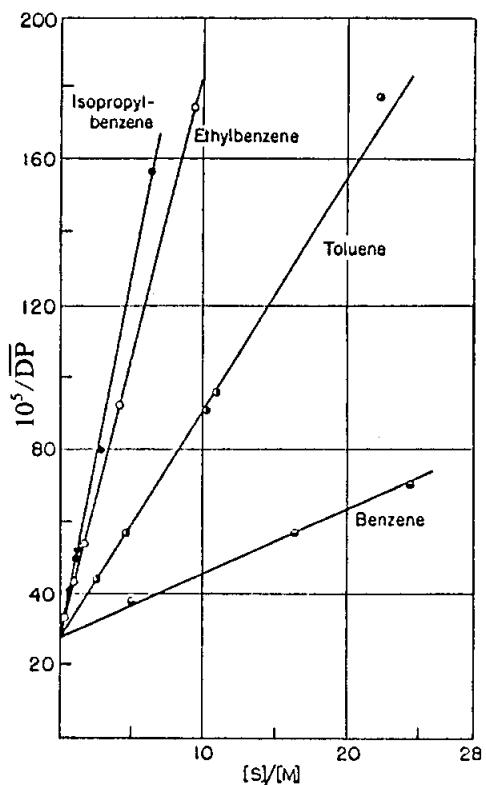
$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{(\overline{DP})_0} + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_t \frac{k_t}{k_p^2 f k_d} \cdot \frac{v_p^2}{[M]^3} \quad \dots \dots \dots \quad (5.29)$$

5.5.1) การย้ายสายโซ่กับตัวทำละลาย (chain transfer with solvents)
ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันที่มีตัวทำละลายอยู่ในระบบ ย่อมมีโอกาสเกิดการย้ายสายโซ่ที่เร็วเดื่อกลับกับตัวทำละลาย ถ้าความคุณระบบให้ดีโดยพยายามให้เกิดการย้ายสายโซ่ที่เกิดกับโมโนเมอร์และตัวเริ่มให้น้อยมาก ๆ โดยพยายามใช้ตัวเริ่มความเข้มข้นน้อย ๆ และไม่ค่อยเกิดการย้ายสายโซ่เช่นอะลิฟาติกโซ่ในไตรอล ทำให้สามารถตัดเทอมที่ 4 ทางขวามือสมการ (5.28) ไปได้ ส่วนเทอมที่ 1 ทางขวามือในสมการ (5.28) โดยการปรับความเข้มข้นของตัวเริ่มเพื่อให้ $v_p/[M]^2$ คงที่ ขณะที่ความเข้มข้นตัวทำละลาย $[S]$ เปลี่ยนไป ทำให้เทอมที่ 1 มีค่าคงที่ สมการ (5.28) จะลดรูปลงเหลือ

$$\frac{1}{\overline{DP}} = \frac{1}{(\overline{DP})_0} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad \dots \dots \dots \quad (5.30)$$

$\frac{1}{(\overline{DP})}$ เป็นส่วนกลับของดีกรีของโพลีเมอไรซ์ชันเมื่อไม่มีตัวทำละลาย ซึ่งเป็นผลรวมของเทอมที่ 1 และเทอมที่ 2 ของสมการ (5.28)

ในการทดลองโพลีเมอไรซ์ชันของสไตริน ที่ 100°C ในตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน 4 ชนิด นำมาเขียนกราฟระหว่าง $\frac{1}{\overline{DP}}$ กับ $\frac{[S]}{[M]}$ ได้กราฟเส้นตรงมีความชันเท่ากับ C_S และจุดตัดแกนตั้ง เท่ากับ $\frac{1}{(\overline{DP})_0}$ ตามรูปที่ 5.6 ตัวทำละลายแต่ละตัวจะมีค่า C_S ต่าง ๆ กันไป เส้นกราฟแต่ละเส้นจะเป็นของตัวทำละลายแต่ละตัว จากการทดลองยังพบว่าตัวทำละลายไม่ค่อยมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา แต่มีผลต่อดีกรีของโพลีเมอไรซ์ชัน โดยที่ใช้โมโนเมอร์เข้มข้นเท่ากัน ตัวทำละลายต่างกันอัตราเร็วจะเท่ากัน แต่ดีกรีของโพลีเมอไรซ์ชันต่างกัน



รูปที่ 5.6 ผลของตัวทำละลายต่างชนิดกันที่มีต่อดีกรีของโพลีเมอไรเซชันของ สไตริน ที่อุณหภูมิ 100°C

ค่าคงที่การย้ายสายโซ่ (กรณีตัวทำละลาย C_s) ที่ได้จากการสำหรับสายโซ่ แรดดิกอลของโพลีสไตรินที่ 60° และ 100°C หาได้โดยวิธีเดียวกันนี้ ซึ่งแสดงไว้ในตาราง ที่ 5.2 ดังนี้

ตารางที่ 5.2 ค่าคงที่การย้ายสายโซ่ของตัวทำละลายต่าง ๆ ที่ใช้กับสไตรีน

ค่าคงที่การย้ายสายโซ่	ตัวย้ายสายโซ่ $C_s \times 10^4$	
	60°C	100°C
Cyclohexane	0.024	0.16
Benzene	.018	.184
Toluene	.125	.65
Ethylbenzene	.67	1.62
<i>iso</i> -Propylbenzene	.82	2.0
<i>tert</i> -Butylbenzene	.06	0.55
Triphenylmethane	3.5	8.0
Chlorobenzene	ca. 0.5	
<i>n</i> -Butyl chloride	0.04	.37
<i>n</i> -Butyl bromide	.06	.35
<i>n</i> -Butyl iodide	1.85	5.5
Methylene chloride	0.15	
Chloroform	.5	
Ethylene dichloride	.32	
Ethylene dibromide		6.6
Tetrachloroethane		18
Carbon tetrachloride	90	180
Carbon tetrabromide	13,600	23,500
Pentaphenylethane	20,000	

ผลจากการศึกษาตัวย้ายสายโซ่ในโพลีเมอร์แรดดิคอลต่างชนิดกัน แสดงไว้ในตารางที่ 5.3 โดยค่าคงที่การย้ายสายโซ่ที่เกิดกับตัวทำละลาย, C_s ของตัวทำละลาย ไซโตรคาร์บอนสำหรับเมธิลเมราไครเลตแรดดิคอลจะมากกว่าในสไตรีนแรดดิคอลเล็กน้อย และกรณีไวนิลอะซีเตตยิ่งมากกว่าของ 2 ตัวแรก นอกจากนี้ยังพบว่าค่าคงที่การแผ่ขยาย k_p ของสไตรีน เมธิลเมราไครเลต และไวนิลอะซีเตต เป็นอัตราส่วนประมาณ 1:2:20 และค่าคงที่อัตรา $k_{tr,S}$ ที่เกิดโดยการย้ายเบนซิลิกไซโตรเจน (benzylic hydrogen) กับสไตรีน เมธิลเมราไครเลต และไวนิลอะซีเตต เป็นอัตราส่วน 1:3.5:6000

ตารางที่ 5.3 เปรียบเทียบค่าคงที่การย้ายสายโซ่ของแรดิคอลต่าง ๆ กันในตัวทำละลายแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิ 60°C ยกเว้นบางค่าที่วงเล็บไว้

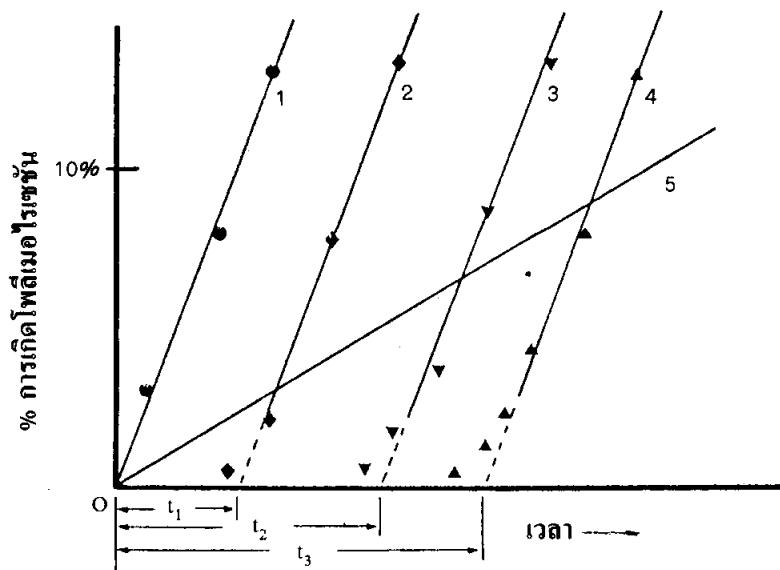
ตัวทำละลาย	$C_s \times 10^4$ ของ		
	Styrene	Methyl Methacrylate	Vinyl Acetate
Benzene	0.023	0.040	1.2
Cyclohexane	0.031	0.10 (80°C)	7.0
Toluene	0.125	0.20	22
Chloroform	0.5	1.77	150
Ethylbenzene	0.67	1.35 (80°C)	5.5
Triethylamine	7.1	8.3	370
Tetrachloroethane	18 (80°C)	0.155	107
Carbon tetrachloride	90	2.40	9600
Carbon tetrabromide	22,000	2700	28,700 (70°C)

5.5.2) การควบคุมน้ำหนักโมเลกุลโดยการย้ายสายโซ่ สมการ (5.30) สามารถใช้หาความเข้มข้นของตัวย้ายสายโซ่เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลให้ได้ตามต้องการ กรณีนี้เรียกว่าตัวควบคุม (regulator) หรือตัวดัดแปลง (modifiers) ปกติจะใช้ตัวย้ายสายโซ่ที่มีค่าคงที่การย้ายสายโซ่ประมาณหนึ่งหรือมากกว่าซึ่งจะมีประโยชน์ตรงที่ใช้ปริมาณน้อย ๆ ไม่ต้องใช้มาก ตัวอย่างเช่นพลาสติกเมอร์แคปแทน (mercaptans) เช่น n-dodecyl mercaptan ใช้มากในอุตสาหกรรมที่เตรียมยาง SBR คือ อีมัลชันโคลีเมอไรเซชันของสไตรีนและบิวตะไดอีน การเตรียมโพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เช่น เทโลเมอไรเซชัน (telomerisation) ในทางอุตสาหกรรมก็นิยมใช้เติมตัวย้ายสายโซ่ เช่นกัน หรือการเตรียมโพลีเมอร์อะไครลิกເອສເທେର්น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เพื่อใช้เป็นพลาสติกเซอร์กิชาร์กิจการนี้ ในทางตรงกันข้ามถ้าต้องการน้ำหนักโมเลกุลสูงต้องใช้ตัวทำละลายที่ไม่ค่อยเกิดการย้ายสายโซ่ เช่นใช้เบนซินในการผลิตโพลีเอธิลน์น้ำหนักโมเลกุลสูง เป็นต้น นอกจากนี้การใช้ตัวย้ายสายโซ่ยังมีประโยชน์ในการศึกษาความว่องไวของหมู่ฟังก์ชันซึ่ง

จะพบว่าขนาดของโมเลกุลไม่มีผลต่อความว่องไวของหมู่พังก์ชัน โดยที่ความสามารถเปลี่ยนดีกรีของโพลีเมอไรเซชันได้โดยการใช้ตัวบัญญาสายโซ่ต่างชนิดกันหรือชนิดเดียวกันแต่ปริมาณต่างกัน

5.6) การยับยั้งและการหน่วงเหนี่ยว (Inhibition and retardation)

อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่นี้สามารถจะทำให้อัตราเร็วลดลงหรือทำให้มีเกิดได้ถ้ามีการเติมสารที่เรียกว่า ตัวหน่วงเหนี่ยว (retarder) หรือ ตัวยับยั้ง (inhibitor) ลงไปในโมโนเมอร์ โดยที่สารที่เติมลงไปนั้นจะเกิดปฏิกิริยากับสายโซ่แรดดิคอล หรือ แรดดิคอล แล้วได้ผลิตผลเป็นสารที่ไม่ใช่แรดดิคอล หรือแรดดิคอลที่มีความว่องไวต่ำมากจนไม่สามารถเกิดการรวมตัวกับโมโนเมอร์ได้ ทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันลดลงหรือไม่เกิดปฏิกิริยาได้ ถ้าสารที่เติมลงไปนั้นสามารถหยุดอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันได้อย่างสมบูรณ์ เรยกสารนั้นว่าตัวยับยั้ง และเรยกปฏิกิริยานั้นว่าการยับยั้ง แต่ถ้าสารที่เติมลงไปนั้นไม่ได้หยุดอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันสมบูรณ์ แต่ทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันลดลงซึ่งกว่าเดิม เรยกสารนั้นว่าตัวหน่วงเหนี่ยว และเรยกปฏิกิริยานั้นว่า การหน่วงเหนี่ยว ดังนั้นความแตกต่างของตัวยับยั้งและตัวหน่วงเหนี่ยวจึงอยู่ที่ประสิทธิภาพการหยุดอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันคือตัวยับยั้งมีประสิทธิภาพสูงกว่าตัวหน่วงเหนี่ยว รูปที่ 5.7 แสดงให้เห็นว่าเบอร์เซ็นต์ของการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเติมสารที่เรียกว่าตัวยับยั้งและตัวหน่วงเหนี่ยวลงไป

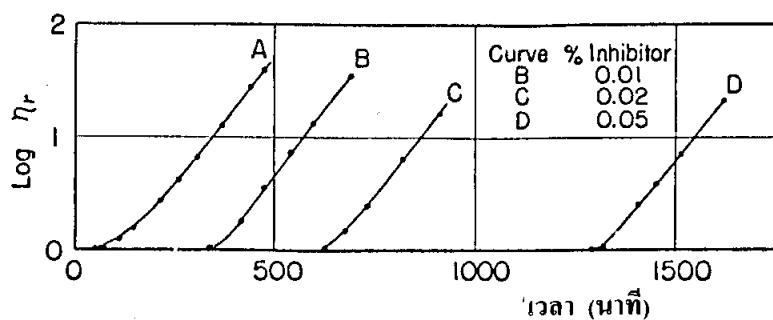


รูปที่ 5.7 แสดงการเกิดการยับยังและการหน่วนเห็นได้ เส้นที่ 1 ไม่มีตัวยับยัง และตัวหน่วนเห็นได้ เส้นที่ 2,3,4 เดิมตัวยับยังเพิ่มปริมาณมากขึ้นเรื่อยๆ เส้นที่ 5 เป็นผลจากการเดิมตัวหน่วนเห็นได้ t_1 , t_2 , t_3 เป็นช่วงเวลา induction periods

จากราฟในรูปที่ 5.7 เส้นที่ 1 แสดงอัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันปกติ คือไม่มีตัวยับยังและตัวหน่วนเห็นได้ เวลาเริ่มจาก 0 เส้นที่ 2 เดิมสารตัวยับยังลงไปทำให้โพลีเมอไรซ์ชันไม่เกิดเลย จนเวลาผ่านไป t_1 ตัวยับยังทำปฏิกิริยาหมดไป โพลีเมอไรซ์ชันจึงเริ่มเกิด และเกิดในอัตราปกติเหมือนเส้นที่ 1 เพราะไม่มีตัวยับยังแล้ว เส้นที่ 3 เพิ่มปริมาณตัวยับยังมากขึ้น เวลาในการหดโพลีเมอไรซ์ชันนานกว่าเส้นที่ 2 คือ t_2 ในเส้นที่ 4 ก็เพิ่มปริมาณตัวยับยังให้มากขึ้นอีก เวลาในการหดโพลีเมอไรซ์ชัน คือ t_3 และ t_3 นานกว่า t_2 ช่วงเวลา t_1 , t_2 , t_3 เป็นช่วงเวลาที่เรียกว่า induction periods คือเป็นเวลาที่ตัวยับยังทำปฏิกิริยากับแรดดิคอล และได้ผลิตผลที่ไม่ว่องไว จึงไม่สามารถเกิดโพลีเมอไรซ์ชันได้ จนกระทั่งตัวยับยังหมดไปโพลีเมอไรซ์ชันจึงจะเริ่มเกิด และเกิดด้วยอัตราปกติ กราฟเส้นที่ 5 เป็นการเดิมตัวหน่วนเห็นได้ลงไป ทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันช้าลง กราฟจึงมีความชันน้อยลง

ตัวบัญญัตน์มีประโยชน์ในการใช้คำนวณหาอัตราการเกิดการเริ่มต้น เนื่องจากปฏิกิริยาระหว่างแรดิติคลกับตัวบัญญัตน์เป็นการทำลายตัวบัญญั้ง และอัตราการหายไปของตัวบัญญั้งขึ้นกับอัตราการเกิดแรดิติคลโดยตรง ซึ่งสามารถหาได้จากช่วงเวลา induction period ที่เกิดขึ้นก่อนโพลีเมอไรเซชันและเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโมเลกุลของตัวบัญญั้ง จำนวนโมเลกุลของตัวบัญญั้งที่ปรากฏจะเท่ากับจำนวนแรดิติคลที่เกิดในช่วง induction period ซึ่งกรณีนี้หมายถึงเราต้องรู้ว่าตัวบัญญั้งหนึ่งโมเลกุลทำปฏิกิริยาพอดีกับหนึ่งแรดิติคล

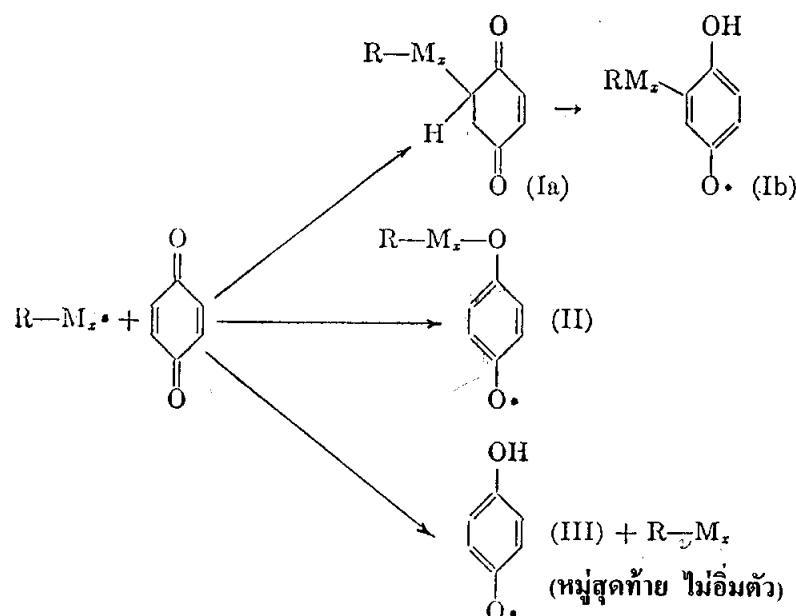
5.6.1) ชนิดของตัวบัญญั้งและตัวหน่วยหน่วย สารที่เป็นตัวบัญญั้งคือ พ ragazzi ฟินอลิกและอนุพันธ์ของมัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือ เบนโซควิโนน (benzoquinone) ใช้ปริมาณน้อย ๆ เพียง 0.01 เปอร์เซ็นต์สามารถหยุดโพลีเมอไรเซชันของสไตรีนและไมโนเมอร์อื่น ๆ ได้สมบูรณ์ ไม่ว่าจะเกิดการเริ่มต้นโดยความร้อนหรือแสง จากการทดลองของ Foord ใช้เบนโซควิโนนเป็นตัวบัญญั้งการเกิดโพลีเมอไรเซชันโดยความร้อนของสไตรีน โดยใช้เปอร์เซ็นต์ของเบนโซควิโนนต่าง ๆ กัน ดูรูปที่ 5.8



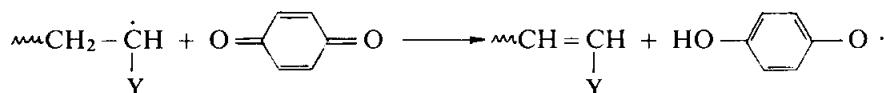
รูปที่ 5.8 แสดงการบันยั้งโพลีเมอไรเซชันโดยความร้อนของสไตรีนที่อุณหภูมิ 90°C ด้วยเบนโซควิโนน เส้น A เกิดโพลีเมอไรเซชันปกติ เส้น B ใช้ตัวบัญญั้ง 0.01% เส้น C ใช้ตัวบัญญั้ง 0.02% และเส้น D ใช้ตัวบัญญั้ง 0.05%

ในรูปที่ 5.8 แกนตั้งใช้ $\log \eta_r$ เนื่องจากสัมพันธ์โดยตรงกับการเกิดโพลีเมอไรเซชัน จะเห็นได้ว่า induction periods มีค่าต่างกันตามเปอร์เซ็นต์ของตัวบัญญั้งที่ใช้

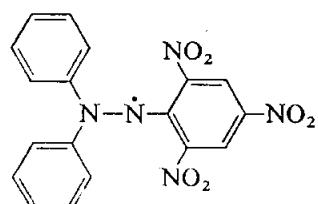
กลไกของปฏิกิริยาระหว่างสายโซ่แรดดิคอลกับเบนโซควิโนน เชื่อว่ามีโอกาสเกิดได้หลายแบบดังนี้



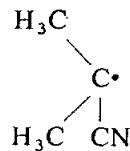
ผลิตผลแรดดิคอล Ia เกิดการย้ายที่ของไฮโดรเจนได้แรดดิคอลไฮโดรควิโนน Ib ที่เสถียรมากเพราะสามารถเกิดเรซิแวนซ์ได้ ทำงานองเดียวกัน แรดดิคอล II และ III ก็เป็นแรดดิคอลที่เสถียรเช่นกันจึงไม่เกิดการรวมตัวกับโมโนเมอร์ สำหรับแรดดิคอล III นั้นเกิดการย้ายที่ของอะตอนไฮโดรเจนจากสายโซ่แรดดิคอลไปยังเบนโซควิโนน ได้แรดดิคอลไฮโดรควิโนนและสายโซ่ที่หมู่สุดท้ายเป็นหมู่ไม่อิ่มตัว ซึ่งเขียนให้ชัดเจนจะเป็นดังนี้



แรดดิคอลที่เสถียร เช่น 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) มีโครงสร้างดังนี้



นิยมใช้เป็นตัวบัญชีมากเช่นเดียวกัน สารอิเล็กตรอนเดี่ยวนี้เป็นผลึกสีเกือบดำ เมื่อละลายในตัวทำละลายอินทรีย์จะได้สารละลายสีม่วงเข้ม สารตัวนี้จะเสถียรมากไม่ทำปฏิกิริยากับโมโนเมอร์แต่สามารถทำปฏิกิริยากับแรดดิคอลที่ว่องไวเช่น azobisisobutyronitrile



เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วสีม่วงจะหายไป ได้สารละลายไม่มีสี สามารถติดตามปฏิกิริยาได้โดยการวัดความเข้มของแสง ปฏิกิริยาดังกล่าวనั่นนำไปศึกษาอัตราการเกิดแรดดิคอลได้

$$k_d \\ I \longrightarrow 2 R \cdot \dots \dots \dots \quad (5.31)$$

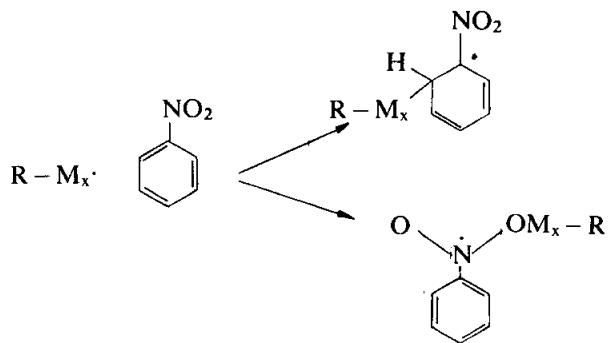

มีสี ไม่มีสี

ปฏิกิริยา (5.32) เกิดเร็วมากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยา (5.31) ดังนั้นอัตราการหายไปของสี ก็คืออัตราการเกิดแรดดิคอล $R \cdot$ ซึ่งหาได้ว่า

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = \frac{[\text{DPPH}]}{\text{induction period}} \dots \dots \dots \quad (5.33)$$

ไฮโดรควิโนน และ ไฮดรอกซีเบนซีน สามารถทำหน้าที่เป็นตัวบัญชีได้ แต่ว่าต้องมีออกซิเจนด้วย เพื่อว่าจะได้เกิดออกซิเดชันเป็นควิโนน

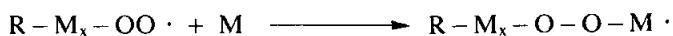
สารประกอบในไตรอะโรแมติก เช่น ในไตรเบนซีน และ ไนไตรเบนซีน ทำหน้าที่เป็นตัวหน่วงเหนี่ยวที่ดี กรณีนี้ไม่มี induction period แต่มันจะไปลดอัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันให้ช้าลง เนื่องจากตัวหน่วงเหนี่ยวจะไปทำปฏิกิริยากับแรดดิคอลที่ว่องไว ได้ผลิตผลเป็นแรดดิคอลที่ว่องไวน้อยลง กลไกที่อาจเกิด 2 ลักษณะดังนี้



สารอื่น ๆ เช่นออกซิเจน ชัลเฟอร์ คาร์บอน และเพอร์ริกคลอไรด์ ถ้าปริมาณมาก พอก็สามารถทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งได้เหมือนกัน เช่นออกซิเจนสามารถทำปฏิกิริยากับ แอดดิคอลที่ว่องไวได้แอดดิคอลเปอร์ออกไซด์ที่ไม่ว่องไว



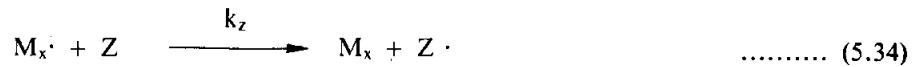
$R - M_x - OO \cdot$ นี้อาจรวมตัวกับโมโนเมอร์ (สไตรีน, เมธิลเมราไครเลต, หรือไวนิล อัซซีเตต) ได้ساധงโดยแอดดิคอลใหม่ที่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุลด้วย ดังนี้



แต่บางครั้งออกซิเจนก็สามารถเริ่มปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ด้วย เช่นในโพลี เมอไรเซชันของเอธีลีนอาจเริ่มด้วยออกซิเจน โดยอาศัยความร้อนทำให้สลายตัวเป็นเปอร์ ออกซีแอดดิคอล เป็นต้น

สารที่ทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งนี้มีประโยชน์ในการนำไปใช้เป็นตัวสเตบิไลเซอร์ (stabilizer) สำหรับโมโนเมอร์ที่ยังไม่ได้ใช้งาน เช่นสไตรีนโมโนเมอร์ปกติเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง ก็เกิดโพลีเมอไรเซชันได้ ดังนั้นต้องใส่ตัวสเตบิไลเซอร์ไว้ด้วยเพื่อบังกันการเกิดโพลีเมอ ไรเซชัน เมื่อจะนำโมโนเมอร์ไปใช้จึงต้องกลั่นเพื่อแยกเอาตัวยับยั้งหรือตัวสเตบิไลเซอร์ ออกไปก่อน

5.6.2) จลนศาสตร์ของการยับยั้งและการหน่วงเหนี่ยว ถ้าให้ Z เป็นตัวยับยั้งหรือตัวหน่วงเหนี่ยว ปฏิกิริยาระหว่างแรดดิคอลกับ Z เกี่ยนได้ดังนี้



Z · เป็นแรดดิคอลที่ไม่สามารถเริ่มปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ และการเกิดขึ้นสิ้นสุดจะไม่มีการเกิดตัวยับยั้งเดิมขึ้นมาอีก ใช้การประมาณสถานะทรงตัวมั่น สำหรับความเข้มข้นของแรดดิคอล จะได้

$$\frac{d[M \cdot]}{dt} = v_i - k_t [M \cdot]^2 - k_z [Z] [M \cdot] = 0 \dots \quad (5.35)$$

$$\text{จากสมการ (5.6)} \quad v_p = k_p [M \cdot] [M]$$

$$\text{จะได้} \quad [M \cdot] = \frac{v_p}{k_p [M]}$$

แทน $[M \cdot]$ ในสมการ (5.35) จะได้

$$v_i - \frac{k_t v_p^2}{k_p^2 [M]^2} - \frac{k_z [Z] v_p}{k_p [M]} = 0 \dots \quad (5.36)$$

ถ้ากำหนดให้ ค่าคงที่การยับยั้ง (inhibition constant), $z = \frac{k_z}{k_p}$ และสมการ (5.36)

หารด้วย v_p ตลอด จะได้

$$\frac{1}{DP} = \frac{k_t}{k_p^2} \cdot \frac{v_p}{[M]^2} + z \frac{[Z]}{[M]} \dots \quad (5.37)$$

จากสมการ (5.37) แสดงว่าดีกรีของโพลีเมอไรเซชันแปรผกผันกับค่าคงที่การยับยั้งและอัตราขั้นแผ่นย้าย กับแปรผกผันกับดีกรีของโพลีเมอไรเซชันเช่นกัน

ในกรณีที่การยับยั้งเกิดมากจน $\frac{k_z}{k_p} >> 1$ เทอมที่สองในสมการ (5.36) จะน้อยมากจนตัดทิ้งได้ เพราะโอกาสเกิดขึ้นสิ้นสุดจะน้อยมาก จะได้

$$v_i - \frac{k_z[Z]v_p}{k_p[M]} = 0$$

$$\text{อาจเขียนเป็น } v_p = \frac{k_p[M]v_i}{k_z[Z]} = -\frac{d[M]}{dt} \quad \dots\dots\dots (5.38)$$

สมการ (5.38) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดโพลีเมอร์เชัน (v_p) จะแปรผกผัน กับความเข้มข้นของตัวยับยัง และช่วงเวลา induction period จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวยับยัง ความเข้มข้นของตัวยับยังจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไป เขียนสมการได้เป็น

$$[Z] = [Z]_0 e^{-\frac{v_i t}{y}} \quad \dots\dots\dots (5.39)$$

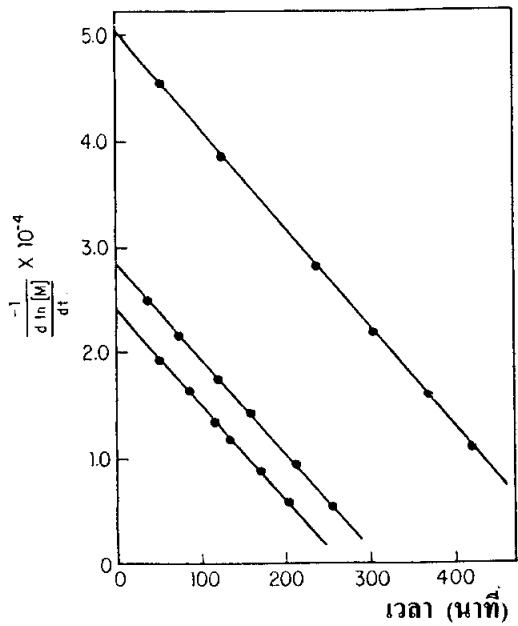
โดยที่ $[Z]_0$ เป็นความเข้มข้นของตัวยับยังเริ่มต้น เมื่อเวลาผ่านไปเป็น t ความเข้มข้นเป็น $[Z]$ และ y เป็นจำนวนแрадิคอลที่เกิดขึ้นสิ้นสุดต่อโมเลกุลตัวยับยัง ใช้สมการ (5.38), สมการ (5.39) และ $z = k_z/k_p$ ร่วมกันจะได้สมการใหม่เป็น

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{v_i[M]}{z([Z]_0 - v_i t/y)} \quad \dots\dots\dots (5.40)$$

จัดรูปใหม่จะได้

$$\frac{-1}{d \ln[M]/dt} = \frac{z[Z]_0}{v_i} - \frac{zt}{y} \quad \dots\dots\dots (5.41)$$

สมการ (5.41) นำไปเขียนกราฟระหว่างเทอมช้ายมือ กับ เวลา (t) จะได้ กราฟเส้นตรง ค่า z , และค่า y สามารถหาได้จากความชันและจุดตัดแกนตั้ง โดยที่เราทราบค่า $[Z]_0$ และค่า v_i ดูรูปที่ 5.9



รูปที่ 5.9 แสดงผลการยับยังของโพลีเมอร์เซซันของไวนิลอะซีเตตเมบโนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม ดิวโรควิโนน (duroquinone) เป็นตัวยับยัง ที่อุณหภูมิ 45°C กราฟ 3 เส้นนี้ใช้ความเข้มข้นของดิวโรควิโนนต่างกัน

ค่าคงที่การยับยัง แสดงให้ดูในตารางที่ 5.4 ซึ่งจะสังเกตได้ว่าสารบางตัวเป็นตัวยับยังที่ดีสำหรับโมโนเมอร์ชนิดหนึ่ง แต่กลับไม่ดีสำหรับโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่ง คือเป็นเพียงตัวหน่วงเหนี่ยวอ่อน ๆ เท่านั้น ทั้งนี้ขึ้นกับรีแอกติวิตี้ของแรดดิกออลที่จะเกิดในขั้นแผ่นขยาย ตัวอย่างเช่น $1,3,5$ -ไตรไนโตรเบนซิน ทำหน้าที่เป็นตัวยับยังที่ดีกับไวนิลอะซีเตต แต่กับเมธิลอะไครเลต ค่า k ต่ำเพียง 0.204 จึงเป็นเพียงตัวหน่วงเหนี่ยวอ่อน ๆ เท่านั้น

ตารางที่ 5.4 ค่าคงที่การยับยั้งของสารบางชนิด

ตัวยับยั้ง	โนโนเมอร์	$z = k_z/k_p$
Nitrobenzene	Methyl acrylate	0.00464
	Styrene	0.326
	Vinyl acetate	11.2
1,3,5-Trinitrobenzene	Methyl acrylate	0.204
	Styrene	64.2
	Vinyl acetate	404
<i>p</i> -Benzoquinone	Acrylonitrile	0.91
	Methyl methacrylate (60°C)	4.5
	Styrene	518
DPPH	Methyl methacrylate (44°C)	2,000
FeCl ₃ in DMF	Acrylonitrile (60°C)	3.3
	Styrene (60°C)	536
	Vinyl acetate (60°C)	~800 ^c
Oxygen	Methyl methacrylate	33,000
	Styrene	14,600
Sulfur	Methyl methacrylate (44°C)	0.075
	Vinyl acetate (44°C)	470
Aniline	Methyl acrylate	0.0001
	Vinyl acetate	0.015
Phenol	Methyl acrylate	0.0002
	Vinyl acetate	0.012

สรุปบทที่ 5

1. โพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวหรือแบบลูกโซ่จะเกิดกับโมโนเมอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุลเท่านั้น โดยมีตัวเริ่มช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาตัวเริ่มอาจจะเกิดเป็นฟรีเแรคดิคอล อิօอนบวก หรือ อิօอนลบ ก็ได้
2. โมโนเมอร์ที่มีหมุนแพนที่ที่เป็นกลางหรือดึงดูดอิเล็กตรอนเล็กน้อย มักจะเกิดโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัว โดยฟรีเแรคดิคอลหรือแบบลูกโซ่เแรคดิคอล
3. โมโนเมอร์ที่เกิดโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ได้ทั้ง 3 แบบ (คือเกิดโดยฟรีเแรคดิคอล หรืออิօอนบวก หรืออิօอนลบก็ได้) นั้น แบบที่ใช้ฟรีเแรคดิคอล จะได้สายโซ่โมเลกุลยาวกว่าใช้อิօอนบวกหรืออิօอนลบ
4. ความแตกต่างของโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ กับโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นกีดี ในโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงในเวลาที่รวดเร็ว น้ำหนักโมเลกุลจึงไม่ขึ้นกับเวลา ถ้าใช้เวลานานจะได้จำนวนโมเลกุลมากขึ้น แต่น้ำหนักโมเลกุลจะเปลี่ยนแปลงน้อย ส่วนโพลีเมอไรเซชันแบบขั้นนั้น ยิ่งใช้เวลานานยิ่งได้น้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น แต่จำนวนโมเลกุลจะลดลง
5. โพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาอยู่ 3 ขั้นตอน คือขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นสิ้นสุด ซึ่งเหมือนกับในปฏิกิริยาลูกโซ่ ขั้นสิ้นสุดจะเกิดได้ 2 แบบ คือแบบจับคู่หรือรวมกัน กับแบบแยกส่วน
6. วิธีหาราการเกิดโพลีเมอไรเซชันมี 2 วิธี คือ วิธีตรง โดยแยกโมโนเมอร์แล้วหาปริมาณที่เวลาต่าง ๆ กับวิธีอ้อม ซึ่งไม่ต้องแยกโมโนเมอร์ออกมานั้น แต่ติดตามปฏิกิริยาโดยดูสมบัติที่เปลี่ยนไป เช่นปริมาตร ดรรชนีการหักเห
7. อัตราการเกิดขั้นเริ่มต้น $v_i = 2 f k_d |I|$ และอัตราการเกิดขั้นแผ่ขยาย $v_p = k_p \left(\frac{f k_d |I|}{k_t} \right)^{1/2} [M]$ นั้นแสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของโมโนเมอร์ ตัวเริ่ม และประสิทธิภาพของตัวเริ่ม มีผลต่ออัตราการเกิดขั้นแผ่ขยาย ซึ่งถือว่าเป็นอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันรวมนั้นเอง

8. การเร่งโดยอัตโนมติ คือ การที่อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น เป็นผลจากความหนืดของตัวกลาง ทำให้เกิดขั้นสิ้นสุดยาก อาจเรียกว่าเป็นผลจากการเกิด gel effect

9. ความยาวสายโซ่จลนศาสตร์เฉลี่ย (γ) หมายถึง จำนวนหน่วยของโมโนเมอร์ที่เข้ารวมตัวเป็นสายโซ่โพลีเมอร์ต่อหนึ่งจุดว่องไว แต่ถ้ารีของโพลีเมอไรเซชัน (\overline{DP} หรือ X_n) หมายถึงจำนวนหน่วยของโมโนเมอร์ที่เข้ารวมตัวเป็นสายโซ่โพลีเมอร์ที่หยุดแผ่นขยายแล้ว เพราะฉะนั้นกรณีเกิดขั้นสิ้นสุดแบบบับคู่ $\overline{DP} = 2 \gamma$ แต่ถ้าเกิดขั้นสิ้นสุดแบบแยกส่วน $\overline{DP} = \gamma$

10. การย้ายสายโซ่เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในโพลีเมอไรเซชัน นอกเหนือจากการเกิดขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่นขยาย และขั้นสิ้นสุด ซึ่งจะทำให้สายโซ่ไม่เลกุลที่กำลังแผ่นขยายหยุดโ Tol เนื่องจากเกิดการย้ายส่วนที่ว่องไวของแรดดิคอลจากตัวหนึ่งไปยังอีกตัวหนึ่ง และมีผลให้เกิดตัวที่ว่องไวตัวใหม่ที่สามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันต่อไปได้อีก

11. ตัวทำละลายส่วนมากจะเกิดการย้ายสายโซ่ได้ ทำให้มีผลต่อถีกิริของโพลีเมอไรเซชัน แล้วแต่ว่ามีค่าคงที่การย้ายสายโซ่เท่าใด ถ้าค่าคงที่การย้ายสายโซ่สูง จะได้ถีกิริของโพลีเมอไรเซชันต่ำ นอกจานนี้ยังมีสารอื่น ๆ อีกมากมายที่สามารถทำให้เกิดการย้ายสายโซ่ได้ เรียกว่าตัวย้ายสายโซ่

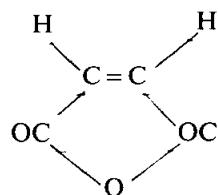
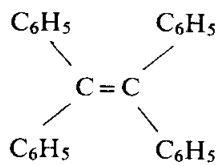
12. การใช้ตัวย้ายสายโซ่ควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ให้ได้ตามต้องการ นิยมเรียกตัวย้ายสายโซ่นั้นว่า ตัวควบคุมหรือตัวดัดแปลง

13. ตัวยับยั้งเป็นสารที่สามารถหยุดยั้งปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันไม่ให้เกิดได้อย่างสมบูรณ์ ส่วนตัวหน่วงเหนี่ยวเป็นสารที่ยับยั้งปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ไม่สมบูรณ์ เพียงแต่ทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันช้าลง นั่นคือตัวหน่วงเหนี่ยวมีประสิทธิภาพในการยับยั้งการเกิดโพลีเมอไรเซชันต่ำกว่าตัวยับยั้ง

14. สารที่มีค่าคงที่การยับยั้งสูงจะทำให้ถีกิริของโพลีเมอไรเซชันต่ำ และค่าคงที่การยับยั้งเป็นค่าที่ใช้ให้เห็นว่าสารตัวใดมีความสามารถยับยั้งได้มากน้อยเพียงใด สารใดมีค่าคงที่การยับยั้งสูง จะสามารถยับยั้งโพลีเมอไรเซชันได้ดีกว่าสารที่มีค่าคงที่การยับยั้งต่ำ

แบบฝึกหัดบทที่ 5

1. สารประกอบดังต่อไปนี้สามารถเกิดโพลีเมอไรซันได้หรือไม่ เพาะเหตุใด ?



2. หมู่แทนที่ในโนโนเมอร์ที่มีสมบัติเป็นหมู่ดึงอิเล็กตรอน กับหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน มีอิทธิพลต่อการเกิดโพลีเมอไรซันอย่างไรบ้าง ?
3. จงชี้ข้อแตกต่างระหว่างโพลีเมอไรซันแบบรวมตัวหรือแบบลูกโซ่ กับโพลีเมอไรซันแบบขั้นหรือแบบควบแน่น ว่ามีข้อแตกต่างกันอย่างไรบ้าง ?
4. กลไกการเกิดโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่และคิโอล มีกี่ขั้นตอน ท่านคิดว่า ขั้นตอนใดเป็นขั้นกำหนดอัตราการเกิดโพลีเมอไรซันรวม
5. ประสิทธิภาพของตัวเริ่ม กับ cage effect มีความสัมพันธ์กันอย่างไร พร้อมทั้ง อธิบายลักษณะของ cage effect มาพอเข้าใจ ?
6. จงเขียนตัวอย่างปฏิกิริยาโพลีเมอไรซันที่เกิดในขั้นตอนต่าง ๆ ตั้งแต่ขั้น เริ่มต้น ขั้นแผ่นยาย และขั้นสิ้นสุด มาให้ดู
7. ปฏิกิริยาที่เกิดในขั้นสิ้นสุด แบบแยกส่วน กับแบบจับคู่ หรือรวมกัน นั้น มี ความแตกต่างกันอย่างไร อธิบายพร้อมทั้งเขียนตัวอย่างปฏิกิริยาให้ดูด้วย ?
8. การเร่งโดยอัตโนมัติ มีลักษณะสำคัญอย่างไรบ้าง อธิบายพร้อมทั้งยก ตัวอย่างเพื่อให้เห็นชัดเจน ?
9. ความยาวสายโซ่ຈลนศาสตร์เฉลี่ย มีความแตกต่างกันกับดีกรีของโพลีเมอ ไรซันอย่างไร และจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวสายโซ่ ຈลนศาสตร์เฉลี่ย กับดีกรีของโพลีเมอไรซัน ?

10. ในการเตรียมโพลีเมอไรซ์ชันแบบสูญญากาศแรดติดคอล ถ้าเพิ่มความเข้มข้นของโมโนเมอร์เป็น 4 เท่าจากเดิม โดยให้ความเข้มข้นของตัวเริ่มคงที่ กับการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเริ่มเป็น 4 เท่าจากเดิม โดยให้ความเข้มข้นของโมโนเมอร์คงที่ ท่านคิดว่าทั้ง 2 กรณีนี้จะมีผลต่อศักยภาพของโพลีเมอไรซ์ชัน และอัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันแตกต่างกันอย่างไร อธิบาย ?