

บทที่ 6

โพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่อ่อนนิก และแบบโกรอร์ดีเนชัน

(Ionic Chain and Coordination Polymerisation)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. อธิบายลักษณะของโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่อ่อนนิกทั้งแบบอ่อนนิกและอ่อนลบได้
2. แสดงการหาสมการเพื่อศึกษาอัตราของโพลีเมอร์เชิงที่สัมพันธ์กับค่าความเข้มข้นของโนโนเมอร์ และความเข้มข้นของตัวเร่งกับตัวเร่งร่วมได้
3. อธิบายกลไกของโพลีเมอร์เชิงแบบลูกโซ่อ่อนนิกและอ่อนลบได้
4. อธิบายหลักการของลิฟวิงโพลีเมอร์ได้
5. อธิบายลักษณะและจนศาสตร์ของโพลีเมอร์เชิงแบบโกรอร์ดีเนชันได้
6. เขียนกลไกของโพลีเมอร์เชิงที่ใช้ตัวเร่ง ซีเกลอร์-ແນຕตา ทั้งแบบโกละกะ และโกละเดียวกันได้

โพลีเมօไรเซชันแบบรวมตัวหรือแบบลูกโซ่ อาจเกิดได้หลายลักษณะคือ อาจเกิดแบบลูกโซ่แредดิคอล เกิดแบบลูกโซ่-o-o-on บวก หรืออาจเกิดแบบลูกโซ่-o-on ลบก็ได้ ในบทที่ 5 ได้กล่าวถึงโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่แредดิคอลมาแล้ว ดังนั้นในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-o-on บวกและ-o-on ลบ นอกจากนี้ยังมีโพลีเมօไรเซชันอีกแบบหนึ่งซึ่งมีลักษณะเหมือนแบบรวมตัวหรือแบบลูกโซ่เช่นกัน แต่เกิดโดยออร์ดิเนชันระหว่างโมโนเมอร์ กับตัวเร่งและตัวเร่งร่วม จึงเรียกว่า โพลีเมօไรเซชันแบบโโคออร์ดิเนชัน ซึ่งจะได้กล่าวถึงในบทนี้ด้วยในหัวข้อที่ 6.4

6.1) ลักษณะของโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-o-on นิก

ในโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-แредดิคอลนั้น อาศัยพรีแแรดดิคอลเป็นตัวนำพาให้เกิดสายโซ่ยาว (chain carriers) ซึ่งกรณีนั้นพรีแแรดดิคอลจะถูกใช้ไปและไม่ได้คืนกลับออกมากอิกหักยงประภากวญญูในส่วนของโมเลกุลสายโซ่-โพลีเมօร์ด้วย ซึ่งตรงกันข้ามกับในโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-o-on นิก ที่มีอ่อนเป็นตัวนำพาให้เกิดสายโซ่ ตัวนำพานี้มีคาร์บอนเนียม อิโอน (carbonium ion) ซึ่งเป็นอิโอนบวก (cation) กับคาร์บันอิโอน (carbanion) ซึ่งเป็นอิโอนลบ (anion) และเกิดจากตัวเริ่ม แต่เนื่องจากมันไม่ประภากวญญูในส่วนของโมเลกุลสายโซ่-โพลีเมօร์ และเมื่อโพลีเมօไรเซชันเกิดสิ้นสุดแล้วจะได้สารนี้กลับคืนออกมารูปเดิม ลักษณะเช่นนี้จึงทำหน้าที่คล้ายตัวเร่ง (catalyst) ซึ่งต่างจากตัวเริ่มในแบบลูกโซ่-แредดิคอล จึงไม่เรียกสารที่เริ่มปฏิกิริยาว่าตัวเริ่ม แต่เรียกว่าตัวเร่ง ลักษณะเช่นนี้เป็นข้อแตกต่างระหว่างโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-แредดิคอลกับแบบลูกโซ่-o-on นิก

ลักษณะที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งของโพลีเมօไรเซชันแบบลูกโซ่-o-on นิก ซึ่งกรณีของแредดิคอลไม่มีคือ เวลาเกิดขึ้นเริ่มต้นจะมีการบ่ายอ่อนหรืออิเล็กตรอนไปที่โมโนเมอร์หรือออกจากโมโนเมอร์ทำให้เกิดคู่อิโอน (ion pair) เป็นอิโอนตรงข้าม (counterion) ประภากวญญู ตัวย่อม อิโอนตรงข้ามนี้มีความสำคัญต่อการเกิดโพลีเมօไรเซชันมาก เพราะถ้าอิโอนตรงข้ามประภากวญญูอยู่กับธารมชาติของอิโอนตรงข้าม และสภาพข้าของตัวทำละลายก็มีผลต่ออัตราการเกิดโพลีเมօไรเซชันด้วย พวktัวทำละลายที่มีสภาพข้าวสูง ๆ เช่นน้ำและแอลกอฮอล์ จะ

ทำปฏิกริยาและทำลายอิオンจากตัวเร่งทำให้ไม่เกิดโพลีเมอไรซัน พวกตัวทำละลายที่มีข้ออ่อน ๆ เช่นค์โตน์ก็ไม่ทำให้เกิดโพลีเมอไรซันเพราะไปรวมตัวเกิดสารประกอบเชิงช้อนที่เสถียรกับตัวเร่ง ดังนั้นจึงมักใช้ตัวทำละลายที่มีสภาพข้ามไม่สูงนัก เช่น เมธิลคลอไรด์ เอธิลีนไดคลอไรด์ เพนเทน และในโตรเบนซิน

ปฏิกริยาขั้นสุดของโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่อิออนิก ไม่ค่อยเกิดการรวมตัวของสายโซ่ที่กำลังแผ่ขยายสองสายโซ่เหมือนแบบแรดิคอล แต่มักเกิดปฏิกริยาในหนึ่งสายโซ่กับอิออนตรงข้ามที่ประกับปลายสายโซ่ออยู่ หรือไม่ก็เกิดปฏิกริยาการย้ายส่วนที่ว่องไวไปที่โมโนเมอร์หรือตัวทำละลาย แล้วสายโซ่นั้นจะหยุดแผ่ขยาย พวกสารที่สามารถหน่วงเหนี่ยวโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่แรดิคอล เช่น ออแกซิเจน จะมีผลน้อยมากต่อโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่อิออนิก แต่สารเจือปนที่ทำให้ตัวเร่งเป็นกลางจะยับยั้งการเกิดโพลีเมอไรซันแบบนี้ได้ นอกจากนี้สารประกอบพวกอะโรเมติก เชเชอโรไซคลิก โอลีฟินิก และ ออเซทิลีนิก สามารถยับยั้งหรือหน่วงเหนี่ยวการเกิดโพลีเมอไรซันแบบนี้ได้ เช่นกัน

ชนิดของโมโนเมอร์มีผลต่อโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่อิออนิกด้วย โดยที่โมโนเมอร์ส่วนใหญ่จะเกิดโพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่แรดิคอลได้ แต่โพลีเมอไรซันแบบลูกโซ่อิออนิกจะเกิดกับโมโนเมอร์เป็นบางตัว กรณีที่เกิดแบบลูกโซ่อิออนบวกมีข้อจำกัดว่าโมโนเมอร์ต้องมีหมุ่แทนที่เป็นหมุ่ให้อเล็กตรอน (electron donating group) เพื่อให้เกิดการบอนเนียมอิออนที่เสถียร เช่น แอลกอฮอล์ พินิล ไวนิล และ 1,1-ไดแอลกิล เป็นต้น กรณีเกิดแบบลูกโซ่อิออนลบก็มีข้อจำกัดว่าโมโนเมอร์ต้องมีหมุ่แทนที่เป็นหมุ่ดึงอเล็กตรอน (electron-withdrawing group) เพื่อให้เกิดการแบบอิออนที่เสถียร เช่น ในไตรล์คาร์บօอแกซิล พินิล และไวนิล เป็นต้น ดูในตารางที่ 6.1 จะพบว่าหมุ่แทนที่ที่เป็นพินิลและไวนิล คือ สไตรีน และ ไดอีน เกิดโพลีเมอไรซันได้ทุกแบบ

ตารางที่ 6.1 ความสามารถของโมโนเมอร์แต่ละชนิดที่จะเกิดโพลีเมอไรเซชัน
แบบต่าง ๆ

โมโนเมอร์	ฟรีเอดดิคอล	อิօนลับ	อิօนบวก
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	✓	—
Styrene	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	✓	✓
Vinyl halides	$\text{CH}_2=\text{CHX}$	✓	—
Dienes	$\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$	✓	✓
Vinyl ethers	$\text{CH}_2=\text{CHOR}$	—	✓
Dialkyl olefins	$\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$	—	✓

X = halogen

R = alkyl group

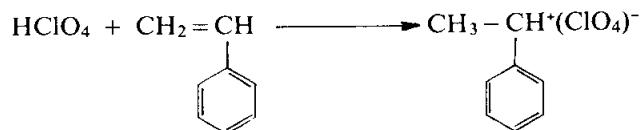
ลักษณะพิเศษของโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อิօนิก อีกอย่างหนึ่งก็คือ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันสูงมากที่อุณหภูมิต่าง ๆ เนื่องจากมีพลังงานกระตุ้นต่ำปกติมักเตรียมในสารละลาย บางครั้งใช้อุณหภูมิต่ำ ๆ เพียง -50 ถึง -130°C

กลไกของปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อิօนิกนี้ ยังไม่ค่อยเป็นที่เข้าใจแน่นัด เหมือนกรณีเอดดิคอล ด้วยเหตุผลหลายอย่างเช่น ระบบของปฏิกิริยาที่เป็นแบบวิชพันธ์ (heterogeneous) รวมทั้งการใช้ตัวเร่งอนินทรีย์ ผลของตัวเร่งร่วม (cocatalyst) ที่มีบทบาทอย่างมากในปฏิกิริยา และจะใช้ปริมาณเพียงเล็กน้อย อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันที่ค่อนข้างเร็วมากหั้งการที่ได้โพลีเมอร์น้ำหนักไม่เกิดสูง ๆ เหล่านี้ล้วนแต่จะทำให้การทดลองซ้ำ ๆ เพื่อให้ได้ข้อมูลทางจลนศาสตร์ที่แน่นอนมีความยุ่งยากมากขึ้น โพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อิօนบวกและอิօนลับ อาจเรียกว่า “ว่าโพลีเมอไรเซชันโดยอิօนบวกหรือโดยอิօนลับก็ได้”

6.2) โพลีเมอไรเซชันโดยอิօนบวก (Cationic polymerisation)

การเกิดจุดที่ว่องไวในโพลีเมอไรเซชันโดยอิօนบวกนี้จะเกิดจากการสูญเสียอิเล็กตรอน หนึ่งตัวที่อะตอมคาร์บอนแล้วเกิดคาร์บอเนียมอิօน หรือเกิดจากการรวมของประจุบวกเข้าที่โมโนเมอร์ การเริ่มปฏิกิริยาต้องใช้ตัวเร่งซึ่งมีอยู่ด้วยกันหลายชนิดดังนี้

ก. กรดแก่ (strong acid) กรดแก่ที่ใช้จะใช้เป็นบางกรณี และต้องแรงพอที่จะสร้างหมู่โปรตอนที่เข้มข้นพอ ตัวอย่างเช่นกรดเบอร์คลอริกกับสไตรีน



อ่อนลับจากกรดจะไปเป็นอ่อนตรงข้ามประบบสารบอนเนียมอ่อนไว้ ดังนั้นอ่อนลับจากการจะต้องไม่เป็นหมุนวิคลีโอลิกที่แรงเกินไป มิฉะนั้นจะทำให้ปฏิกิริยาสิ้นสุด เพราะเกิดการรวมกันแล้วสร้างพันธะโคเวเลนซ์ขึ้นมาได้ พวกรดไฮโลเจนจะมีลักษณะเช่นนี้ เพราะอ่อนเชื่อใจจะเป็นอ่อนที่ชอบโปรตอนมาก จึงไม่ค่อยใช้ กรดแก่อื่น ๆ เช่นกรดเบอร์คลอริก กรดชัลฟูริก และกรดฟอสฟอริก สามารถใช้ได้กับโนโนเมอร์บางชนิด เพลี่เมอร์ที่ได้จากวิธีนี้มักจะได้น้ำหนักโมเลกุลไม่สูงนัก ประมาณ 2000-3000

ข) กรดเลวิสหรือตัวเร่งฟรีเดล-คราฟท์ (Lewis acids or Friedel-Crafts catalysts) เช่น BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4 , AlBr_3 พวgnี้สามารถทำให้เกิดเพลี่เมอไรเซชันที่อุณหภูมิต่ำ ๆ และได้เพลี่เมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง เช่นเพลี่เมอร์พากย่างบิวทิล โดยเพลี่เมอร์ของไอโซบิวทิลีน-ไอโซพรีน ปกติใช้อุณหภูมิประมาณ -100°C ในตัวทำละลายคลอรีน พวกตัวเร่งฟรีเดล-คราฟท์ที่ใช้นี้จะต้องใช้คู่กับตัวเร่งร่วม (cocatalyst) ด้วยเสมอ จึงจะเกิดการให้โปรตอน ตัวเร่งร่วมที่ใช้มีน้ำ กรดอะมิโน หรือพวกรารอินทรีย์ไอโอดิครับอน ตัวเร่งร่วมจะเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งได้สารเชิงซ้อนของตัวเร่ง-ตัวเร่งร่วม ซึ่งจะเป็นตัวให้โปรตอนในขั้นเริ่มต้นของการเกิดเพลี่เมอไรเซชัน เช่น BF_3 ใช้น้ำเป็นตัวเร่งร่วม



ความว่องไวของสารเชิงซ้อนตัวเร่ง-ตัวเร่งร่วม จะขึ้นอยู่กับความสามารถในการให้โปรตอน เช่นถ้าใช้ SnCl_4 เป็นตัวเร่งในเพลี่เมอไรเซชันของไอโซบิวทิลีน อัตราการเกิด

โพลีเมอไรเซชันจะเพิ่มความแรงของกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งร่วม โดยที่กรดอะซิດิก > ในไตรอีเทน > พีนอล > น้ำ ในขณะที่เอทานอลไม่แสดงการเป็นตัวเร่งร่วมเลย นอกจากนี้ อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะขึ้นกับอัตราส่วนของตัวเร่งกับตัวเร่งร่วมที่ใช้ด้วย โดยจะมี อัตราส่วนที่เหมาะสมที่ให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันสูงสุด ถ้าเปลี่ยนอัตราส่วนไป ไม่ถูกต้องหรือลด อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะลดลง

ก) ตัวเร่งอื่น ๆ ปฏิกิริยาของแอลกิลไฮเดรต กับตัวเร่งฟรีเดล-คราฟท์ อาจให้ ผลิตผลเป็นคาร์บอนเนียมอิโอนได้และทำให้สามารถเริ่มปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันได้ เช่น

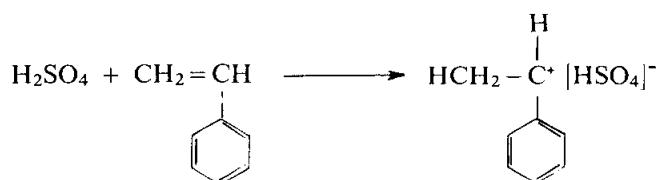


นอกจากนี้ยังมีตัวเร่งอื่น ๆ ที่อาจใช้ในโพลีเมอไรเซชันโดยอิโอนบวกได้ เช่น I_2 , Cu^{2+} , อิโอนออกโซเนียม (oxonium) I_2 สามารถให้อิโอนบวกได้ดังนี้

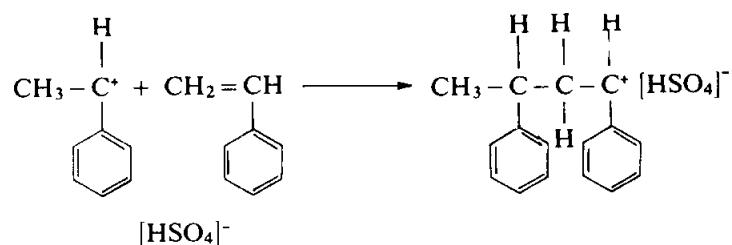


6.2.1) กลไกของปฏิกิริยา (mechanism of reaction) กลไกของปฏิกิริยา โพลีเมอไรเซชันที่เกิดโดยอิโอนบวก มี 3 ขั้นตอนเหมือนในแรดดิคอลเช่นเดียวกัน คือมีขั้น เริ่มต้น ขั้นแผ่ขยาย และขั้นสิ้นสุด โดยมีการบอนเนียมอิโอนเป็นตัวนำพาให้เกิดสายโซ่ ขั้นอยู่ ๆ ที่เกิดมีรายละเอียดดังนี้

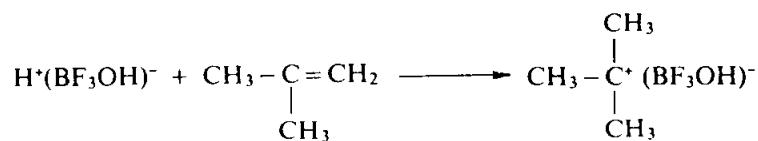
ขั้นเริ่มต้น เกิดการย้าย proton จากกรดไปยังโมโนเมอร์ เกิดคาร์บอนเนียมอิโอน ดังนี้



ขั้นแผ่ขยาย เกิดเมื่อในโพลีเมอร์เชิงโดยพรีแรดดิคอล



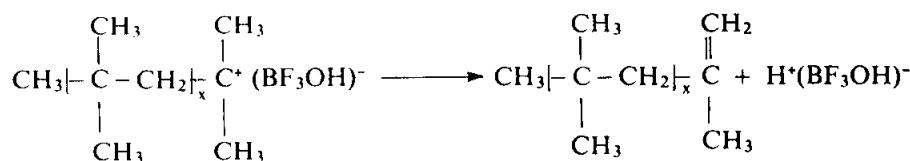
จะเกิดลักษณะเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งเกิดขั้นสิ้นสุด กรณีใช้ตัวเร่งพรีเดล-คราฟท์ BF_3 ใช้ H_2O เป็นตัวเร่งร่วมในโพลีเมอร์เชิงของไอโซบิวทิลีน จะเกิดขั้นเริ่มต้นดังนี้



จากนี้จะเกิดขั้นแผ่ขยายโดยไม่โน้มือจะเข้ารวมกับคาร์บอนเนียมอิออนไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งเกิดขั้นสิ้นสุด

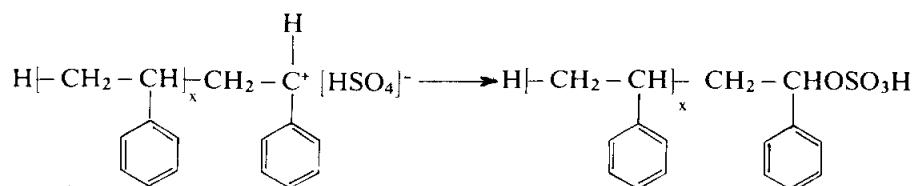
ขั้นสิ้นสุด ขั้นสิ้นสุดของโพลีเมอร์เชิงที่เกิดโดยอิออนบาง จะแตกต่างไปจากในกรณีที่เกิดโดยแรดดิคอล คือกรณีที่เกิดโดยอิออนบางมักจะเกิดจากสายโซ่เดียว เช่น

ก) เกิดโดยการจัดตัวใหม่ของคุณอิออน แล้วได้ผลิตผลเป็นโพลีเมอร์ไม่เลกูลท์ที่หนูปลายสายโซ่เป็นพันธะคู่ พร้อมกับได้สารเชิงซ้อนกลับคีนา Ma เช่นกรณีของโพลีไอโซบิวทิลีน

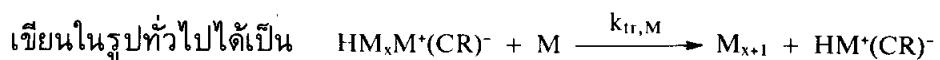
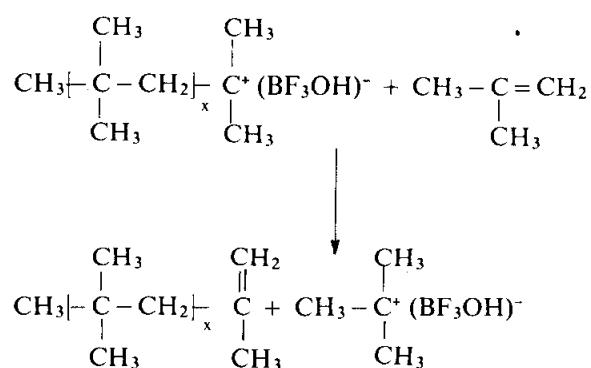


กรณีนี้บางครั้งเรียกการย้ายสายโซ่ที่เกิดกับอิโอนตรองข้าม

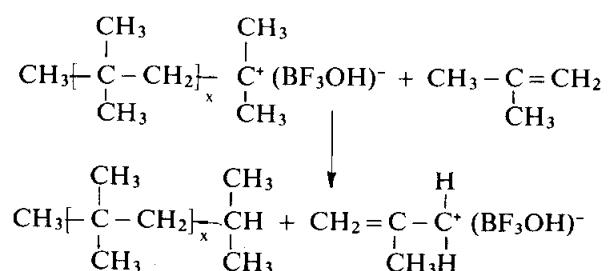
ข) เกิดขันสินสุดโดยการรวมตัวของอิโอนตรองข้ามกับคาร์บอเนียมอิโอนที่ปลายสายโซ่ที่กำลังแผ่ขยาย กรณีเช่นนี้เกิดเฉพาะในบางระบบเท่านั้น เช่นกรณีของโพลีสไตรีน



ค) เกิดการย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์ เช่น ย้ายสารเชิงซ้อนไปยังโมโนเมอร์ ดังนี้



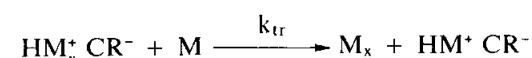
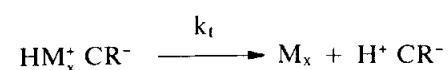
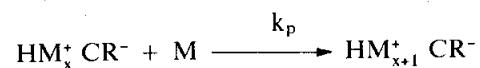
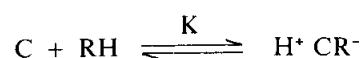
บางครั้งอาจเกิดการย้ายโดยดึงไฮโดรเจนจากโมโนเมอร์ ผลิตผลที่ได้จะต่างไปจากการแก้โดยจะได้โพลีเมอร์ที่หมุ่ปaleyสุดอีกด้วย แต่กรณีแรกได้หมุ่ปaleyสายโซ่เป็นพันธะคู่



นอกจานนี้ยังมีโอกาสเกิดการย้ายสายโซ่กับตัวทำละลายและโพลีเมอร์ด้วยกันได้อีก แต่พบน้อยมาก

การเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดในลักษณะข้อ ข. นั้น เกิดแบบสิ้นสุดทางจนศาสตร์ จริง ๆ คือจะหยุดเกิดปฏิกิริยาเด็ดขาด แต่การเกิดแบบข้อ ก. และข้อ ค. ถือว่าไม่สิ้นสุด ทางจนศาสตร์ เพราะเหตุว่าแม้สายโซ่โพลีเมอร์จะหยุดแผ่นขยาย แต่ก็เกิดตัวที่ว่องไวเหมือนสามารถเกิดโพลีเมอไรเซชันได้สายโซ่ใหม่อีก ปฏิกิริยานี้ในข้อ ก. และข้อ ข. เป็นปฏิกิริยา อันดับหนึ่ง ส่วนข้อ ค. เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

6.2.2) จนศาสตร์ (kinetics) ปกติปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันที่เกิดโดยอิอ่อน บางมีอัตราเร็วสูงมากประกอบกับระบบที่มักจะเป็นวิวัธพันธ์ ทำใหยากต่อการติดตาม ปฏิกิริยา อย่างไรก็ได้มีความพยายามศึกษาและเขียนแบบแผนที่คิดว่าจะเป็นไปได้ คล้าย ๆ ในการณ์ของพรีแอดดิຄอล ถ้าเขียนด้วยอ C แทนตัวเร่ง RH แทนตัวเร่งร่วม อาจ เขียนข้างเริ่มต้น ขั้นแรกขยาย และขั้นสิ้นสุดได้ดังนี้



อัตราการเริ่มต้นเขียนได้เป็น

$$v_i = K k_i [C] [RH] [M] \dots\dots\dots (6.1)$$

โดยที่ $[C]$ เป็นความเข้มข้นของตัวเร่ง $[RH]$ เป็นความเข้มข้นของตัวเร่งร่วม และ $[M]$ เป็นความเข้มข้นของโมโนเมอร์ K เป็นค่าคงที่สมดุล k_p เป็นค่าคงที่อัตราการเริ่มต้น ส่วนอัตราการแผ่ขยายคือ

$$v_p = k_p[M^+][M] \quad \dots\dots\dots (6.2)$$

เมื่อ k_p เป็นค่าคงที่อัตราการแผ่ขยาย $[M^+]$ เป็นความเข้มข้นของสายโซ่ที่กำลังเกิด การแผ่ขยาย ถ้าเขียนเต็ม ๆ คือ $[HM_x^+ CR^-]$ สำหรับอัตราการสิ้นสุดจะเป็น

$$v_t = k_t[M^+] \quad \dots\dots\dots (6.3)$$

จะเห็นว่า อัตราการสิ้นสุดจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เพราะเกิดจากสายโซ่เดียว ซึ่ง ต่างจากการณ์ของแรดติดคลอก

โดยใช้การประมาณสถานะทรงตัวมั่น (steady-state approximation) สำหรับความเข้มข้นของสายโซ่ที่กำลังแผ่ขยาย จะได้อัตราการเริ่มต้นเท่ากับอัตราการสิ้นสุด สมการ (6.1) เท่ากับสมการ (6.3) จะได้

$$[M^+] = \frac{K k_i}{k_t} [C] [RH] [M] \quad \dots\dots\dots (6.4)$$

แทนค่า $[M^+]$ จากสมการ (6.4) ในสมการ (6.2) อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชัน รวมจะเป็น

$$v_p = \frac{K k_i k_p}{k_t} [C] [RH] [M]^2 \quad \dots\dots\dots (6.5)$$

ในการณ์ที่ขึ้นสิ้นสุดเกิดจากการจัดตัวใหม่ของสายโซ่เดียว คือเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง สามารถเขียนดีกรีของโพลีเมอไรเซชันได้เป็น

$$\begin{aligned} \overline{DP} &= \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p[M^+][M]}{k_t[M^+]} \\ &= \frac{k_p}{k_t} [M] \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (6.6)$$

แต่ถ้าขั้นสิ้นสุดเกิดจากการย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์ เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

$$v_t = k_{tr}[M^+] [M]$$

ดีกรีของโพลีเมอโรเรชันจะเป็น

$$\begin{aligned} \overline{DP} &= \frac{k_p[M^+] [M]}{k_{tr}[M^+] [M]} \\ &= \frac{k_p}{k_{tr}} = \frac{1}{C_M} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (6.7)$$

โดยที่ C_M เป็นค่าคงที่การย้ายสายโซ่ที่เกิดกับโมโนเมอร์

จากสมการ (6.6) และสมการ (6.7) จะสังเกตเห็นความแตกต่างของดีกรีของโพลีเมอโรเรชันได้ว่าถ้าเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดจากสายโซ่โมเลกุลเดียว คือสมการ (6.6) ดีกรีของโพลีเมอโรเรชันจะขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ แต่ถ้าขั้นสิ้นสุดเกิดโดยการย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์ ตามสมการ (6.7) ดีกรีของโพลีเมอโรเรชันไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ แต่จะแปรผกผันกับค่าคงที่อัตราการย้ายสายโซ่, k_{tr} ถ้าเกิดการย้ายสายโซ่เร็ว k_{tr} มีค่ามาก ดีกรีของโพลีเมอโรเรชันจะมีค่าต่ำ

ลักษณะที่ผิดปกติของโพลีเมอโรเรชันที่เกิดโดยอ่อนบวก คืออัตราการเกิดโพลีเมอโรเรชันและดีกรีของโพลีเมอโรเรชันจะเพิ่มขึ้นถ้าอุณหภูมิต่ำลง โพลีเมอโรเรชันของไอโซบิวทิลีน โดยใช้ $AlCl_3$ หรือ BF_3 เป็นตัวเร่ง ถ้าใช้อุณหภูมิประมาณ $-100^\circ C$ จะเกิดโพลีเมอโรเรชันเร็วมาก และได้น้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นล้าน ๆ แต่ถ้าทำที่อุณหภูมิห้อง อัตราการเกิดโพลีเมอโรเรชันและดีกรีของโพลีเมอโรเรชันจะลดลง สาเหตุที่เป็นดังนี้ เนื่องมาจากค่าพลังงานการตุ้นของปฏิกิริยาขั้นต่าง ๆ ซึ่งอาจเขียนสมการของอาร์เรนียส ได้ดังนี้

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \quad \dots\dots\dots (6.8)$$

$$k_p = A_p \exp(-E_p/RT) \quad \dots\dots\dots (6.9)$$

$$k_{tr} = A_{tr} \exp(-E_{tr}/RT) \quad \dots\dots\dots (6.10)$$

A_i , A_p , A_t เป็นแฟคเตอร์แห่งความถี่ (frequency factor) ของขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่นดิน และขั้นสิ้นสุดตามลำดับ E_i , E_p และ E_t เป็นพลังงานกระดุนในขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่นดิน และ ขั้นสิ้นสุดตามลำดับ ค่าคงที่อัตรารวม (k_R) เขียนได้เป็น

$$k_R = \frac{A_i A_p}{A_t} \exp\left(\frac{E_t - E_i - E_p}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots (6.11)$$

พิจารณาสมการ (6.11) ในกรณีของโพลีเมอไรเซชันที่เกิดโดยอิอนบากน์ ปฏิกิริยา ในขั้นเริ่มต้น และขั้นแผ่นดินจะมีพลังงานกระดุนต่ำกว่าขั้นสิ้นสุด เนื่องจากเป็นปฏิกิริยา ที่เกิดจากประจุ ซึ่งมีความว่องไวมาก นั่นคือ E_t จะมากกว่า E_i และ E_p ทำให้เทอม exponential ในสมการ (6.11) เป็นค่าบวก หมายความว่า ค่า k_R จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง และลงว่าอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันแปรผกผันกับอุณหภูมิ

สำหรับดีกรีของโพลีเมอไรเซชันกับเดียวกัน จะถูกควบคุมด้วยค่า $\exp(E_t - E_p)/RT$ ซึ่งได้จาก k_p/k_t ปกติค่า E_t จะมากกว่า E_p เพราะฉะนั้น เทอม exponential นี้จะเป็นบวก เช่นเดียวกัน และค่าดีกรีของโพลีเมอไรเซชันจะแปรผกผันกับอุณหภูมิเช่นกัน เพราะถ้า อุณหภูมิลด เทอม exponential จะเพิ่มขึ้น ทำให้ดีกรีของโพลีเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น

ในหัวข้อ 6.1 ได้กล่าวถึงผลของตัวทำละลายไอบังแล้วว่า ถ้ามีสภาพขั้วสูงมาก ๆ จะทำให้หยุดปฏิกิริยาได้แต่กรณีเช่นนี้ไม่ได้เกิดเสมอไปทุกระบบ เพราะโดยปกติตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูงจะสามารถห้อมล้อมประจุตรงข้ามที่ปลายสายโซ่ได้ ทำให้โพลีเมอไรเซชันเกิดง่ายได้เช่นกัน ตั้งนั้นถ้าตัวทำละลายที่มีสภาพขั้วสูงคือมีค่าคงที่เดอเล็กตริกมาก จะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันเร็วขึ้น และดีกรีของโพลีเมอไรเซชันก็มากขึ้น ด้วย ดูตารางที่ 6.2

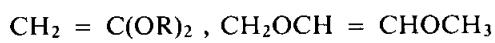
ตารางที่ 6.2 ผลของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายที่มีต่ออัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันและน้ำหนักโมเลกุลของโพลีสไตรีน

ตัวทำละลาย	ϵ	v_p (mole/min)	\bar{M}_w
cyclohexane	1.9	1.25	2,040
benzene	2.3	—	2,190
bromobenzene	5	1.45	—
dichloroethane	10	3.3	4,200
nitroethane	28	20.4	4,450
nitrobenzene	36	150	8,300

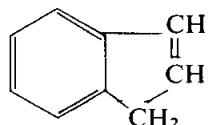
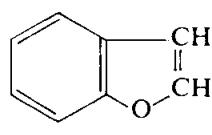
โนโนเมอร์ที่เหมาะสมจะใช้เฉพาะในโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยอ่อนบวก กมิ

-ไอโซบิวทิลีนและอนุพันธ์ของมัน, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{R}$

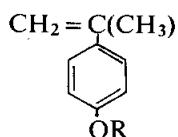
-แอลกิลไวนิลออกซีเชอร์, $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$, และอีเชอร์ที่สัมพันธ์กันบางตัว เช่น $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{OR}$,



-คูมาโรน (coumarone) และอินเดน (indene)



-อนุพันธ์ของเมธิลสไตรีน เช่น



6.3) โพลีเมอไรเซชันโดยอิオンลบ (Anionic polymerisation)

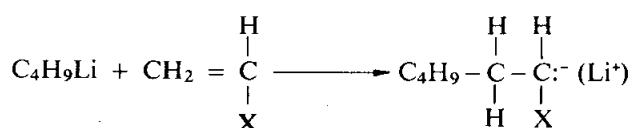
การเตรียมโพลีเมอร์โดยใช้ตัวเริ่มเป็นอิออนลบนั้น ปรากฏว่าใช้ในทางอุตสาหกรรม โพลีเมอร์มาเป็นเวลานานแล้ว โพลีเมอร์ตัวแรกสุดที่เตรียมโดยใช้ตัวเริ่มเป็นอิออนลบคือ ยางสังเคราะห์ที่เตรียมจากบิวตะไดอินโนเมอร์ โดยใช้ตัวเริ่งเป็นโลหะโซเดียม ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซียกับชาวเยอรมันผลิตขึ้นในช่วงสงครามโลกครั้งที่หนึ่ง ยางสังเคราะห์ที่ได้นี้สมบัติไม่ค่อยดีนัก และกระบวนการค่อนข้างชา ใช้ชื่อว่า “Buna” (BUTadiene/NAtrium)

โนโนเมอร์ที่เตรียมโดยใช้อิออนลบเป็นตัวเริ่มก็มีบิวตะไดอิน ไอโซพ्रีน ส่วนพากส์ไตรีน อะไครโลไนโตรล์ เมฆาไครโลไนโตรล์ เมเชิลเมฆาไครเลต ก็สามารถเกิดโพลีเมอไรซ์โดยอิออนลบได้เช่นกัน ตัวเริ่งหรือตัวเริ่มที่ใช้มีทั้งโลหะแอลกิล โลหะเอไมด์ หรือสารเชิงซ้อนของโลหะกับไฮโดรคาร์บอน โลหะที่ใช้ส่วนมากเป็นโลหะแอลคาไล เช่น โซเดียม แมกนีเซียม อัลูมิเนียม และที่ใช้มากที่สุดคือ ลิเทียม

6.3.1) กลไกของปฏิกิริยา กลไกจะมี 3 ขั้นตอนเหมือนกรณีของอิออนบวก รายละเอียดแต่ละขั้นมีดังนี้

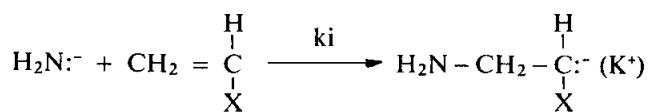
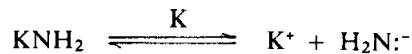
ขั้นเริ่มต้น เกิดได้หลายแบบ แต่ทุกแบบจะเกิดการแบบอิออนหักสิน เช่น

ก) เริ่มโดยโลหะแอลกิล (metal alkyls) คือพากสารประกอบโลหะอินทรี (organometallic compound) เช่น บิวทิลลิเทียม ไตรฟีโนเมธิลโซเดียม เป็นต้น กรณีใช้บิวทิลลิเทียมกับโนโนเมอร์ เกิดปฏิกิริยา



Li^+ จะไปเป็นอิออนตรงข้ามประบനอยู่ที่ปลายสายโซ่ที่การแบบอิออน เช่นเดียวกับกับกรณีของโพลีเมอไรเซชันโดยอิออนบวก

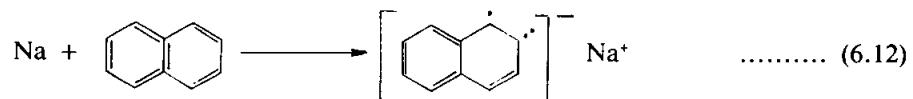
ข) เริ่มโดยโลหะอิมิด (metal amides) เช่น โพตัสเซียมเอไมด์ ปกติจะใช้ในสารละลายน้ำมันเนยเหลว เพราะสามารถอิオนไฮเดรตได้มาก ขั้นเริ่มต้นจะเริ่มจากโพตัสเซียมเอไมด์แตกตัว แล้วเอไมด์อิออนจะเข้ารวมตัวกับโมโนเมอร์โมเลกุลแรกดังนี้

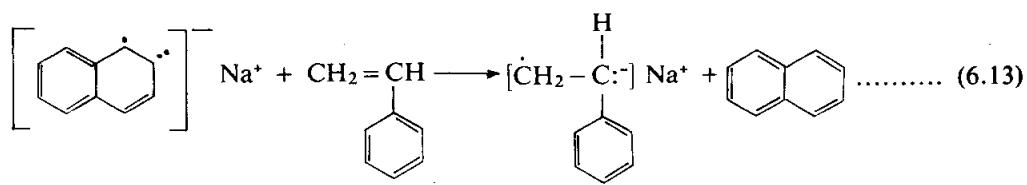


K^+ จะไปเป็นอิออนตรงข้ามประบกอยู่ที่การแบบนี้ก็คือ อัตราการเกิดโพลีเมอไรซันจะเพิ่มขึ้นถ้าความเข้มข้นของเอไมด์เพิ่ม และจากการวิเคราะห์พบว่าในสายโซ่โมเลกุลจะพบอะตอมในโตรเจน 1 อะตอมต่อ 1 สายโซ่ และนอกจากนี้ยังพบว่ามีหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ไม่ขึ้นกับโพตัสเซียมอิออนและเอไมด์อิออน

ค) เริ่มโดยการย้ายอิเล็กตรอน (electron transfer) Szwarc และผู้ร่วมงานของเขากำได้ศึกษาโพลีเมอไรซันโดยอิออนลบ โดยใช้ แรดดิคอล-อิออนลบของอะโรแมติกเช่น โซเดียมแणพราลีน และโซเดียมไบฟินิล ตัวเร่งในลักษณะนี้เป็นห้องแรดดิคอลและอิออนลบ ตัวอย่างเช่นโพลีเมอไรซันของสีตรีนโดยใช้ตัวเร่งโซเดียมแणพราลีนในเตตระไฮโดรพิวราն อุณหภูมิประมาณ -78 ถึง $0^\circ C$ พบร่วงจะได้ลิพิงโพลีเมอร์ (living polymer, ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดในตอนต่อไป)

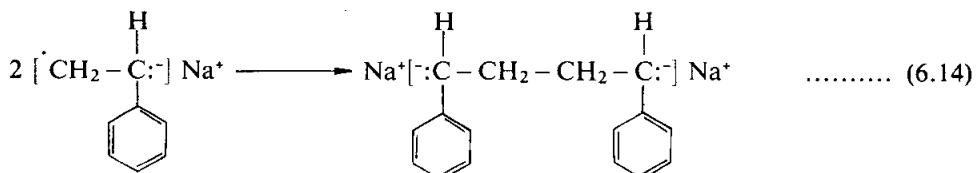
ปฏิกิริยาเริ่มต้นโดยการเกิดตัวเร่งที่ว่องไวมีลักษณะเป็นสารเชิงช้อนแรดดิคอล-อิออนลบของโซเดียมแणพราลีน จานวนตัวเร่งนี้จะเข้ารวมตัวกับโมโนเมอร์โมเลกุลแรก และโมเลกุลต่อไปเรื่อยๆ



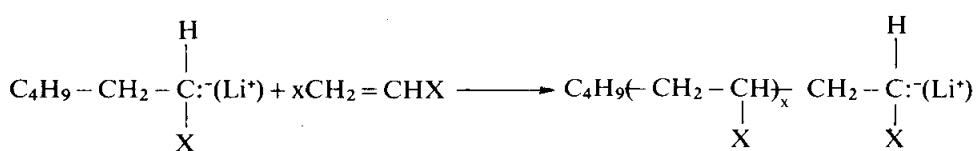


ปฏิกริยานี้เกิดจากการย้ายอิเล็กตรอนจากโซเดียมไปแ朋พราลีน เกิดสารเชิงช้อนซึ่งจะย้ายอิเล็กตรอนไปใหม่โน้มเออร์ต่อ

ในบางระบบโนโนเมอร์แรดดิคอล-อิօօนลับนี้อาจเกิดขึ้นແພ່ງຍາຍໄປໄດ້ທັງ 2 ປລາຍໂດຍກລໄກແຮດດີຄອລແລະອີ່ອນລບ ແຕ່ປກຕິທຳໆ ໄປມັກເກີດໄດ້ເມືອໄຣເຫັນຮະຫວາງຝຣີແຮດດີຄອລ ແລ້ວໄດ້ເມືອນມີອີ່ອນລບທີ່ປລາຍທັງສອງ ແລ້ວເກີດຂັ້ນແພ່ງຍາຍໄປທັງ 2 ປລາຍໂດຍກລໄກຂອງອີ່ອນລບ



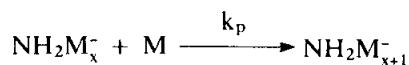
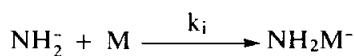
ขั้นแพ่ขยาย จะเกิดตามปกติคือโมโนเมอร์โมเลกุลที่สองจะเข้ารวมตัวทรงเครื่องแบบอิอนและโมเลกุลต่อไป ก็จะเข้ารวมตัวเรื่อยๆ ไป ตัวอย่างเช่น ถ้าขั้นเริ่มต้นตามข้อ ก. ขั้นแพ่ขยายจะเป็น



ขั้นสิ้นสุด ในขณะที่โพลีเมอไรเซชันโดยอิօนบวกมักเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดเป็นปฏิกิริยานี้โมเลกุล ซึ่งเกิดโดยการย้ายสายโซ่คือย้ายไฮโดรเจนไปทำให้ได้สายโซ่ที่หมุนปลายสุดเป็นพันธะคู่ หรืออาจเกิดการรวมตัวกับอิօนตรงข้าม แต่ในกรณีของโพลีเมอไรเซชันโดยอิօนลบนี้จะเกิดการย้ายของไฮไทรด์ (H^-) ไปที่อิօนตรงข้ามเช่น Na^+ เกิดเป็นโซเดียมไฮไทรด์แต่โอกาสเกิดเช่นนี้มีน้อยมาก เพราะโลหะอิօนพวกรู้ไม่ว่าจะปฏิกิริยาที่จะ

เกิดโลหะไฮไดร์ดและโลหะไฮไดร์ดก็มีความเสถียรน้อย ดังนั้นโอกาสเกิดขันสิ้นสุดจึงมีน้อย ถ้าควบคุมสภาวะให้ดี เตรียมสารให้บริสุทธิ์มาก ๆ โอกาสเกิดปฏิกิริยาขันสิ้นสุดโดยสารเจือปนไม่มีจะทำให้ได้โพลีเมอร์ที่เรียกว่า ลิฟวิงโพลีเมอร์ คือเป็นโพลีเมอร์ที่ไม่เกิดขันสิ้นสุด

6.3.2) จนศาสตร์ จนศาสตร์ของโพลีเมอไรเซชันโดยอิออนลบ อาจแสดงปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันของสไตรินโดยใช้ไปตัลเชียมเอไมด์เป็นตัวเร่ง ในสารละลายนองโมเนียเหลว ดังนี้ (ใช้ M แทนโมโนเมอร์)



กรณีนี้สมมติว่าเกิดการย้ายสายโซ่กับตัวทำละลาย NH_3 ทำให้สายโซ่ที่กำลังแผ่ขยายหยุดโต แต่เกิดได้น้อยมาก จากปฏิกิริยainขันเริ่มต้น ขันแผ่ขยาย และขันสิ้นสุด สามารถหาอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันได้เป็น

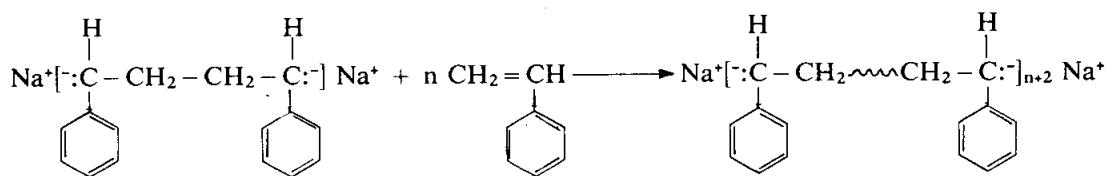
$$v_p = \frac{K k_p k_i [NH_2^-] |M|^2}{k_{tr} [NH_3]} \quad \dots \dots \dots (6.15)$$

$$\begin{aligned} \text{และ } \overline{DP} &= \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p}{v_t} \\ &= \frac{k_p |M|}{k_{tr} |NH_3|} \quad \dots \dots \dots (6.16) \end{aligned}$$

จากสมการ (6.16) จะพิจารณาเห็นว่า \overline{DP} จะมีค่าต่ำถ้า NH_3 มีความเข้มข้นมาก กรณีนี้หมายถึงว่าขั้นสิ้นสุดเกิดจากการย้ายสายโซ่กับตัวทำละลายตามปฏิกิริยาที่เขียนข้างต้น แต่ถ้าโอกาสเกิดการย้ายสายโซ่น้อยมากจะได้ดีกรีของโพลีเมอไรเซชันสูง และขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์โดยตรง ในปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันโดยอิออนลบนี้ ผลของอุณหภูมิจะเหมือนกับของแรดดิคอล คือ ถ้าลดอุณหภูมิของปฏิกิริยาลงจะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันลดลงด้วย แต่จะทำให้ดีกรีของโพลีเมอไรเซชันสูงขึ้น

สำหรับผลของตัวทำละลายที่มีข้าวจะเหมือนกับโพลีเมอไรเซชันโดยอิออนบวก คือ ตัวทำละลายที่สภาพข้าวมาก จะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น

6.3.3) ลิฟวิ่งโพลีเมอร์ (living polymer) ได้กล่าวมาตอนต้นแล้วว่าในโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่อิออนลบนี้ ถ้าเตรียมสารตั้งต้นให้บริสุทธิ์มาก ๆ ปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดจะไม่เกิดเลยซึ่งจะขึ้นอยู่กับระบบด้วยเช่นธรรมชาติของตัวเริ่มหรือตัวเร่ง โมโนเมอร์และตัวทำละลายที่ใช้ ปฏิกิริยาขั้นแผ่นขยายจะเกิดไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งโมโนเมอร์หมด แต่การแบบอิออนยังว่องไวอยู่ ถ้าเติมโมโนเมอร์ลงไป ปฏิกิริยาขั้นแผ่นขยายจะเกิดอีกและเกิดไปเรื่อย ๆ จนโมโนเมอร์ที่เติมลงไปใหม่หมด อีก และการแบบอิออนก็ยังคงว่องไวอยู่ จึงเรียกโพลีเมอร์ที่ยังมีการแบบอิออนที่ว่องไวนี้ว่า ลิฟวิ่งโพลีเมอร์ เนื่องจากไม่มีขั้นสิ้นสุด ตัวอย่างเช่นโพลีเมอไรเซชันของสไตริน โดยใช้โซเดียมแคนพาราลีนเป็นตัวเร่งใน THF เริ่มต้นจะได้สารเชิงช้อนตามสมการ (6.12) สารละลายมีสีเขียวของแรดดิคอล-อิออนลบของแคนพาราลีน ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวเริ่มต่อไป ตัวเริ่มนี้ไม่เสียรรถะจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว กับโมโนเมอร์โดยการย้ายอิเล็กtron ปฏิกิริยาจะเกิดตามสมการ (6.13) ปกติ ตัวเริ่มนี้สามารถทำปฏิกิริยาได้รวดเร็ว กับพวงสารเจือปน(ถ้ามี) เช่น ออกซิเจน คาร์บอนไดออกไซด์ และน้ำ สไตริลแรดดิคอล-อิออนลบที่ได้ในสมการ (6.13) มีสีแดง จากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดต่อไปเรื่อย ๆ อาจเกิดอิออนลบคู่ที่ปลายทั้งสองของสายโซ่โมเลกุล ตามสมการ (6.14) โดยการรวมตัวของ สไตริลแรดดิคอล-อิออนลบ และโมโนเมอร์จะเข้ารวมตัวได้ทั้ง 2 ปลาย



ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันจะเกิดไปเรื่อย ๆ ไม่มีโอกาสเกิดขั้นสิ้นสุดเลย จนกว่า จะเติมสารเจือปนลงไป ลักษณะโพลีเมอร์ที่ได้แบบนี้จะเป็นโมโนดิสเพอร์ส คือสายโซ่ โมเลกุลจะมีตีกริของโพลีเมอไรเซชันใกล้เคียงกัน จะได้อัตราส่วน $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ประมาณ 1 เนื่องจากอัตราการเกิดขั้นเริ่มต้นและขั้นแผลงยายในแต่ละสายโซ่ โมเลกุลจะใกล้เคียงกัน ในช่วงเวลาเท่ากันจะได้ตีกริของโพลีเมอไรเซชันแต่ละสายโซ่ โมเลกุลใกล้เคียงกันด้วย ตีกริของโพลีเมอไรเซชันอาจคำนวณหาได้จากการเข้มข้นของโซเดียมแพร้าลีนเริ่มต้น สมมติ ว่าเป็น $[I]_0$ ความเข้มข้นของโมโนเมอร์เริ่มต้นเป็น $[M]_0$ ดังนั้น ความเข้มข้นของจุดที่ร่องไว คือ $[I]_{0/2}$ เนื่องจากเกิดอิօนลบคู่ที่ปลายโมเลกุล 2 ข้าง เพราะฉะนั้นตีกริของโพลีเมอไรเซชันจะเป็น

$$\overline{DP} = \frac{2 [M]_0}{[I]_0} \quad \dots \dots \dots \quad (6.17)$$

มีบางระบบในลิฟวิ่งโพลีเมอร์ที่พบว่าปฏิกิริยาขั้นเริ่มต้น เริ่มที่เวลาต่างกัน ซึ่งมีผลให้ตีกริของโพลีเมอไรเซชันแต่ละสายโซ่ โมเลกุลต่างกัน และทำให้ $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 1$ แต่สมการ (6.17) ยังคงใช้ได้อยู่ แต่ถ้าลิฟวิ่งโพลีเมอร์เป็นอิօนลบที่ปลายโมเลกุลข้างเดียว สมการ (6.17) จะเปลี่ยนเป็น

$$\overline{DP} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \quad \dots \dots \dots \quad (6.18)$$

หลักการของลิฟวิ่งโพลีเมอร์นี้เพิ่มความสำคัญมากขึ้นในการที่ใช้เตรียมโพลีเมอร์ที่เป็นโมโนดิสเพอร์ส และโคโพลีเมอร์ที่ต้องการลักษณะเฉพาะ เช่นเตรียมบล็อกโคโพลีเมอร์

โดยไม่โน้มือชนิดหนึ่งเติมลงไปในปฏิกิริยา ก่อน พอนอนโนเมอร์ตัวนี้เกิดปฏิกิริยาหมด ก็เติมโนโนเมอร์อีกตัวหนึ่งลงไป อย่างนี้เป็นต้น ทำซ้ำ ๆ กันไปก็จะได้บล็อกโคโพลีเมอร์

6.4) โพลีเมอไรเซชันแบบโคออร์ดิเนชัน

โพลีเมอไรเซชันแบบโคออร์ดิเนชัน หมายถึงปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเกิดสาร เชิงซ้อนโคออร์ดิเนชันระหว่างโนโนเมอร์กับสารประกอบโลหะอินทรีย์และสารประกอบโลหะ ทรายซัมเมอร์ โลหะทรายซัมเมอร์มีโครงสร้างเป็นระเบียบ นอกจากนี้บางครั้งอาจจะพบ ชื่อโพลีเมอไรเซชันแบบสเตอโรสเปซิฟิกหรือแบบสเตอโรเรกิวาริตี ซึ่งหมายถึง ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันที่ให้โพลีเมอร์ออกแบบมีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ ดังนั้นการใช้ ชื่อใดชื่อนั่นก็ได้เหมือนกัน

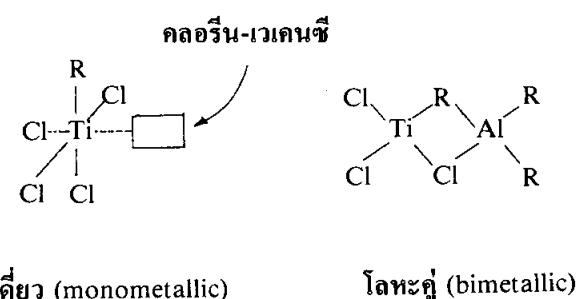
6.4.1) ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา (Ziegler-Natta catalysts) ความจริงได้มีการทดลองใช้ตัวเร่งเป็นสารเชิงซ้อน ตั้งแต่ปี ค.ศ. 1941 โดย เอลลิส (Ellis) เข้าใช้ตัวเร่ง วิธีพัณฑ์ซึ่งประกอบด้วยลิเทียมแอลคลิล และนิเกลออกไซด์บนซิลิก้า โพลีเมอไรซ์ แอลฟ่า-โอลีฟิน ในบรรยายกาศของไฮโดรเจน แต่โพลีเมอไรเซชันแบบสเตอโรสเปซิฟิกเริ่มอย่าง จริงจังในปี ค.ศ. 1953 โดย ซีเกลอร์ (Ziegler) แห่ง Max Planck Institute เข้าสามารถเตรียม โพลีเอธิลีนน้ำหนักโมเลกุลต่ำประมาณ 1000-5000 โดยใช้อุณหภูมิเนยมไตรเอтиลเป็นตัวเร่ง จาก นั้นเข้าพยาຍามเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่ง โดยใช้ติดเนยมเตตราคลอไรด์ใส่ลงไปในสาร ละลายไดเอทิลอลูมิเนยมคลอไรด์ในไชลิน ได้ตากอนสีน้ำตาลเกิดขึ้น และผ่านก๊าซเอธิลีน เข้าไปประมาณ 30 นาที อุณหภูมิและความดันปกติ ปรากฏว่าได้โพลีเอธิลีนที่มีลักษณะ ของสายโซ่ตรง แทบจะไม่มีกิ่งสาขาเลย และน้ำหนักโมเลกุลสูงมากถึงประมาณ 3,000,000 จึงได้เรียกตัวเร่งนี้ว่าตัวเร่งซีเกลอร์ หลังจากนั้นไม่นานในช่วงเวลาใกล้เคียงกัน แนตตา (Natta) แห่ง Milan Polytechnic Institute ได้นำตัวเร่งซีเกลอร์ไปโพลีเมอไรซ์โพร์พิลินได้ ผลึกโพลีโพร์พิลินน้ำหนักโมเลกุลสูงและมีสายโซ่ตรง ที่สำคัญยิ่งกว่านั้นก็คือหมู่เมธิลใน โพร์พิลินปรากฏอยู่ในระบบด้านเดียวกันหมด คือเป็นไอโซแทกติกโพลีโพร์พิลิน จึงนับ เป็นจุดเริ่มต้นของการเตรียมโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ ให้คุณสมบัติที่ดีกว่า และมีประโยชน์มาก ดังนั้นทั้งสองท่านจึงได้รับรางวัลโนเบลจากการค้นพบดังกล่าวใน ปี 1963 พร้อมกับให้เกียรติเรียกตัวเร่งนี้ว่าตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา ซึ่งเป็นสารเชิงซ้อน

ที่เกิดจากปฏิกิริยาของสารประกอบ 2 กลุ่มดังนี้คือ

ก) สารประกอบไฮเดรตของโลหะทรานซิชัน หมู่ IV ถึงหมู่ VIII สารกลุ่มนี้จะเรียกว่า ตัวเร่ง (catalyst) ตัวอย่างเช่น $TiCl_4$, $TiCl_3$, $TiBr_3$, VCl_3 , VCl_4 , $MoCl_4$, $ZrCl_4$ เป็นต้น

ข) สารประกอบพวงไไซไดร์ด แอลคลิล หรือ ออริล ของโลหะหมู่ I ถึงหมู่ IV กลุ่มนี้จะเรียกว่า ตัวเร่งร่วม (cocatalyst) ตัวอย่างเช่น $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlBr$, $(C_2H_5)AlCl_2$, $(i-C_4H_9)_3Al$, $(C_2H_5)_2Be$, $(C_2H_5)_2Mg$, C_4H_9Li , $(C_2H_5)_2Zn$ เป็นต้น

ลักษณะของสารเชิงซ้อนที่เป็นไปได้เชื่อว่าจะเป็น 2 ลักษณะ คือโลหะเดียว กับ โลหะคู่ ตัวอย่าง $TiCl_3$ กับ AlR_3



การณ์ของลักษณะโลหะเดียวนั้นเชื่อว่าสารเชิงซ้อนจะมีลักษณะเป็นผลึกโครงร่างตาข่าย (lattice) ที่มี Ti และ Cl อยู่ในรูปแบบอยู่ร่วงอยู่ พร้อมกับการหลุดออกของอะตอนคลอริน จึงทำให้มีอิฐบิตรอยู่ร่องว่างอยู่ 1 ออร์บิตอลเรียกว่า คลอริน-เว肯ซี (chlorine vacancy) ซึ่งเป็นส่วนที่ว่องไว (active site) และโนโนเมอร์จะเข้าที่ส่วนที่ว่องไวนี้

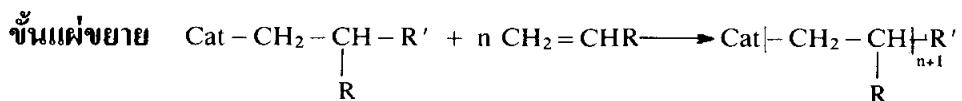
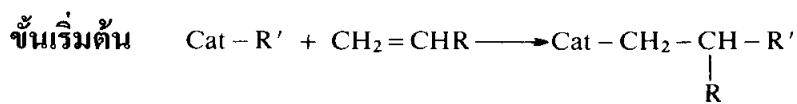
อย่างไรก็ตี เกี่ยวกับธรรมชาติของส่วนที่ว่องไวในตัวเร่ง ซีเกลอร์-แนตตัน ยังมีความชัดเจนอยู่ รวมทั้งกลไกการเกิดโพลีเมอไรเซนซ์ยังมีดัชน์ แม้จะได้พยายามศึกษา กันมาเป็นเวลานานแล้วก็ตาม จากการศึกษาส่วนที่ว่องไวพบว่า จะมีความแตกต่างกัน ไปในระบบต่าง ๆ กัน เนื่องมาจากความแตกต่างของสถานะออกซิเดชันของโลหะทรานซิชัน

และสิ่งแวดล้อมที่ต่างกัน ซึ่งมีผลต่อการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และความเป็นระเบียบของโครงสร้างสายโซ่โพลีเมอร์

การใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา จะใช้ได้เฉพาะการโพลีเมอไรซ์โนโนเมอร์ที่ไม่มีส่วนข้าว เช่น สไตริน, โพรพิลีน เป็นต้น พวกละโนโนเมอร์ที่มีส่วนข้าวย่างไวนิลคลอไรด์, เมธิลเมทาไครเลต, อัครโไลน์ไตรอล พวgnจะเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิเนยมแอลกิลก่อน ทำให้สารเชิงช้อนที่จะเกิดลดลง แต่อาจใช้ได้ในการณ์จำกัดสภาวะบางอย่าง โดยใช้ตัวทำละลายที่ว่องไวแทน เช่นเตตราไฮโดรฟิวราณ ซึ่งจะช่วยป้องกันปฏิกิริยาระหว่างอุณหภูมิเนยมแอลกิลกับไวนิลคลอไรด์ได้ ทำให้สามารถเตรียมโพลีไวนิลคลอไรด์ได้

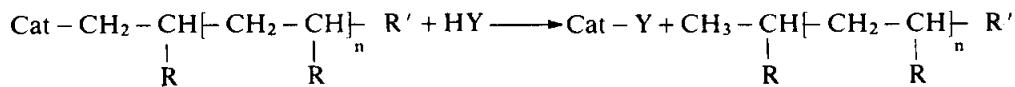
อัตราส่วนของสารประกอบโลหะอินทรีย์ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งร่วมกับสารประกอบของโลหะกรานซิชันที่ใช้เป็นตัวเร่งนั้น พบร่วมผลต่อปริมาณผลผลิตโพลีเมอร์ที่เกิดและอัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชัน น้ำหนักโมเลกุล และดีกรีของความเป็นระเบียบของโพลีเมอร์ ตัวอย่างเช่น การใช้อุณหภูมิเนยมแอลกิลต่อวานาเดียมไตรคลอไรด์ อัตราส่วน = 1.2-2.0 จะให้ผลิตผลสูงสุด ในการเตรียมโพลี 4-เมธิลเพนทีน-1 แต่จะให้ดีกรีของความเป็นระเบียบสูงสุดถ้าใช้อัตราส่วน = 1

6.4.2) กลไกของโพลีเมอไรซ์ชันที่ใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา ได้มีความพยายามที่จะอธิบายกลไกของปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันกรณีที่ใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา ในลักษณะต่าง ๆ กันซึ่งเชื่อว่ามีโอกาสเป็นได้ทั้งแบบโดยอิอนบวก โดยอิอนลบ และโดยแรดิคอล ปกติสารเชิงช้อนจะเกิดขึ้นในลักษณะสารละลายชุน ๆ ของผงละอียดในตัวทำละลายที่เป็นกลางและเนื้อยื่นไหญ์จึงเป็นสารละลายวิชพันธ์ เชื่อว่ากลไกที่เกิดปฏิกิริยาอยู่ ๆ จะเกิด 3 ขั้นตอนเหมือนกัน คือ

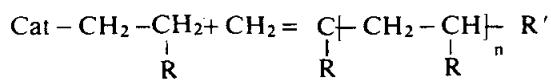
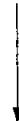
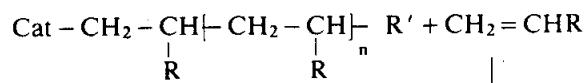


ขันสิ้นสุด อาจเกิดได้หลายแบบ เช่น

ก) เกิดขันสิ้นสุดโดยสารประกอบที่มีไฮโดรเจนที่ว่องไว



ข) เกิดโดยย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์

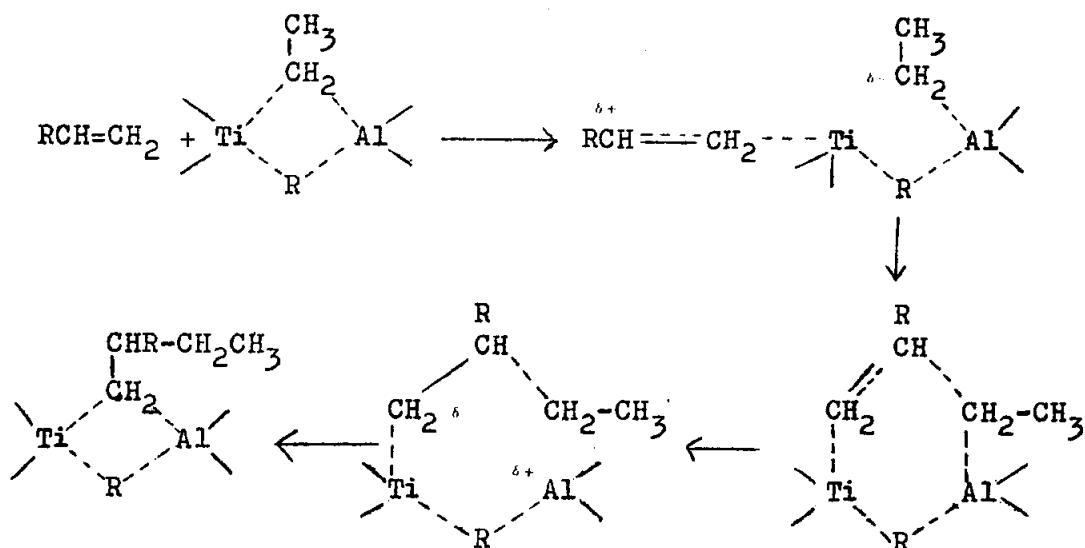


ค) เกิดโดยการย้ายไฮโดรเจนให้กับตัวเร่ง



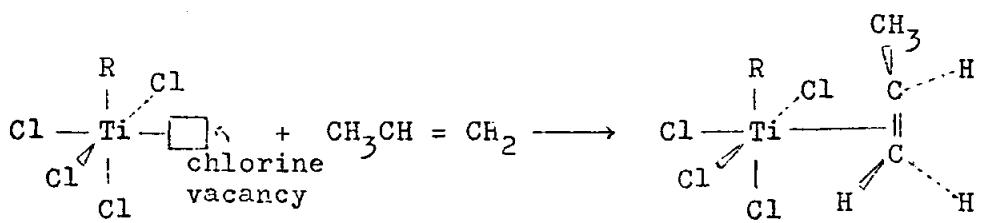
จากการทดลองพบว่าขั้นเริ่มต้นโมโนเมอร์โมเลกุลแรกจะเข้ารวมตัวทรงพันธะระหว่างโลหะtransition กับ carbonyl group ของหมู่แอลกิล ทำให้หมู่แอลกิล (R') จากอุณหภูมิเนิ่นยมแอลกิลเลื่อนไปอยู่ที่ปลายสายโซ่ ดูรายละเอียดจากกลไกโลหะคู่และกลไกโลหะเดี่ยวในตอนท้าย ส่วนขั้นแห่งขยายจะเกิดโดยโมโนเมอร์รวมตัวเข้าไปที่ระหว่างพันธะของติดต่อเนิ่นยมกับ carbonyl group ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งเกิดขันสิ้นสุด ซึ่งเกิดได้หลายแบบด้วยกันดังปฏิกิริยาที่แสดงให้ดู สำหรับรายละเอียดของกลไกที่โมโนเมอร์จะเข้ารวมตัวกับตัวเร่งซึ่งเป็นสารเชิงช้อนที่ส่วนที่ว่องไวมีอิทธิพลต่อตัวเร่งน้อยกว่า 2 ลักษณะ คือ กลไกโลหะคู่ และกลไกโลหะเดี่ยว

ก) กลไกโลหะคู่ (bimetallic mechanism) พาเตต (Patat) และซินน์ (Sinn) เป็นผู้เสนอกลไกลักษณะนี้ โดยเชื่อว่าโลหะทั้งสองตัวคือติดเนยมกับอัลูมิเนียม (จากตัวเร่งและตัวเร่งร่วม) มีอิทธิพลต่อโพลีเมอร์ไซซันทั้งคู่ เนื่องขึ้นตอนต่างๆ ได้ดังนี้



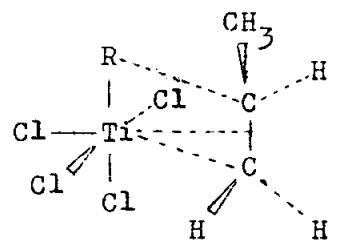
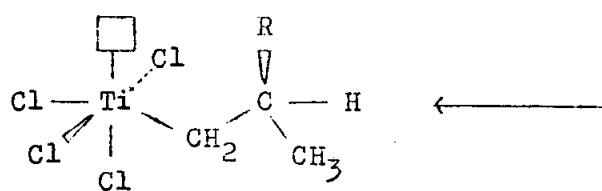
โดยการสอดตัวของโมโนเมอร์เข้าไปยังส่วนที่ว่องไวระหว่าง $\text{Ti}-\text{C}$ เสมอทำให้ผลิตผลที่ได้มีโครงสร้างเป็นระเบียบ ซึ่งอาจเป็นไอโซแทกติก หรือซินดิโอแทกติก และแต่ชนิดของโมโนเมอร์

ข) กลไกโลหะเดียว (monometallic mechanism) โคซี (Cosee) เป็นผู้เสนอกลไกลักษณะนี้โดยเขาเชื่อว่า โลหะที่มีอิทธิพลต่อความมีระเบียบของโครงสร้างโพลีเมอร์เป็นโลหะทранซิชันตัวเดียว คือโลหะจากตัวเร่งเท่านั้น และจะเกิดส่วนที่ว่องไวที่โลหะนี้หลังจากที่หมุนแอลกิลในอัลูมิเนียมแอลกิลที่เป็นตัวเร่งร่วมเกิดโคลอร์ดในตกับโลหะทранซิชัน แล้วเกิดคลอรีน-เวเคนซีน ซึ่งเป็นออร์บิตอลที่ว่าง และว่องไว โมโนเมอร์จะสอดตัวเข้ามาที่คลอรีน-เวเคนซีน ดังปฏิกิริยา



Active center (a)

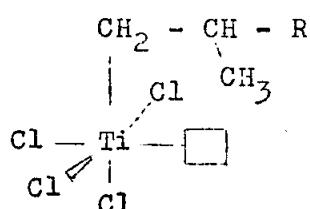
complex (b)



Active center (d)

Transition state (c)

↓ migration



New active center (e)

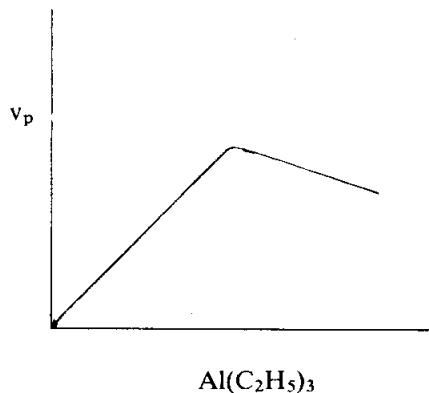
ตัวอย่างผลิตผลโพลีเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันโดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา
แสดงให้ดูในตารางที่ 6.3

ตารางที่ 8.3 โพลีเมอร์ที่ได้จากโพลีเมอไรเซชันโดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา บางตัว

ไมโนเมอร์	ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา	โครงสร้างโพลีเมอร์ที่ได้
1-บิวทีน โพรพิลีน	TiCl ₃ กับ (C ₂ H ₅) ₅ Zn ในเอพเทน อุณหภูมิ 50°C TiCl ₄ กับ (C ₂ H ₅) ₃ Al ในเอพเทน อุณหภูมิ 50°C	ไอโซแทกติก
โพรพิลีน	VCl ₄ กับ Al(i-C ₄ H ₉) ₂ Cl ในโกลูอีน อุณหภูมิ -78°C	ชินดิไอแทกติก
เมธิลเมราไครเลต	n-C ₄ H ₉ Li ในโกลูอีน ที่อุณหภูมิ -78°C	ไอโซแทกติก
เมธิลเมราไครเลต	(C ₂ H ₅)AlN _φ ในโกลูอีน อุณหภูมิ -78°C	ชินดิไอแทกติก

6.4.3) จลนศาสตร์ เนื่องจากขั้นตอนต่าง ๆ ในการเกิดโพลีเมอไรเซชันโดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา เมื่อกัดกับในโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัวโดยอิออน เพราะจะนั่นกรณีที่ระบบเป็นเอกพันธ์จึงมีจลนศาสตร์เมื่อกัดกับในระบบของอิออน แต่ถ้าระบบเป็นวิวิชพันธ์จลนศาสตร์จะต่างไป สิ่งสำคัญในการใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา ก็คือต้องทำในบรรยากาศที่เนือยไม่มีออกซิเจน และความชื้น เช่นทำในบรรยากาศของไนโตรเจน ถ้ามีออกซิเจนหรือความชื้นจะทำให้ส่วนที่ว่องไวลดลง และอาจไม่เกิดโพลีเมอไรเซชัน

จากการทดลองพบว่าการเพิ่มปริมาณอลูมิเนียมไตรเอชิล จะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันเร็วขึ้น แต่จะเร็วถึงจุดหนึ่ง หลังจากนั้นถ้าเพิ่มปริมาณอลูมิเนียมไตรเอชิลต่อไปอัตราเร็วจะเริ่มลดลง ดูรูปที่ 6.1 ทดลองกับโพลีเมอไรเซชันของโพรพิลีน ใช้ติเตเนียมไตรคลอไรด์กับอลูมิเนียมไตรเอชิล



รูปที่ 6.1 แสดงผลของปริมาณ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ที่มีต่ออัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชัน

และจากการทดลองเช่นเดียวกันพบว่าการใช้อุณหภูมิเนียมไตรเอтиลเพียงตัวเดียว จะได้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ถ้าผสมติดเนียมไตรคลอไรด์เข้าไปด้วย จะได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง และมีค่ารีของความเป็นระเบียบสูงด้วย จึงเชื่อว่าส่วนที่ว่องไว่าจะต้องอยู่ที่โลหะติดเนียมหรือโลหะทรานซิชันจากตัวเร่งแน่นอน

ถ้าใช้เครื่องหมาย $\boxed{\quad}$ แทนผิวหน้าของสารประกอบโลหะทรานซิชันในระบบวิธีพันธ์ และใช้ AR แทนโลหะแอลกิล ให้ M แทนโมโนเมอร์ แสดงปฏิกิริยาได้ดังนี้

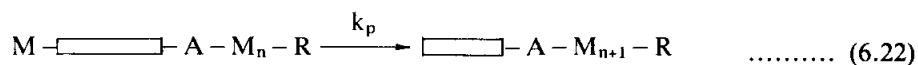
เริ่มต้นเกิดการดูดซับ (adsorption) ของ AR จากสารละลายนี้ที่ว่องไวที่ผิวโลหะทรานซิชัน และดูดซับโมโนเมอร์เข้าไป



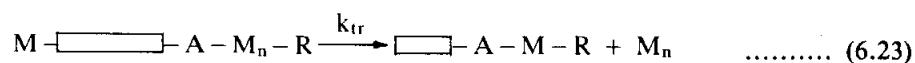
ขั้นเริ่มต้น เกิดเมื่อโมโนเมอร์ย้ายไปอยู่ระหว่างโลหะกับหมุ่แอลคิล เพื่อกีดเป็นสายโซ่



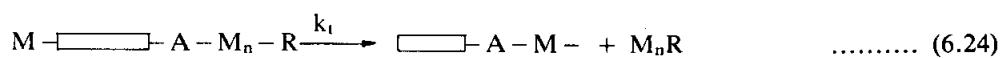
ขั้นแผ่ขยาย เกิดโดยโมโนเมอร์โนเลกุลต่อ ๆ ไปถูกดูดซับเข้าไปที่ส่วนที่ว่องไวเรื่อย ๆ ไป



ขั้นสิ้นสุด ถ้าเกิดโดยการย้ายกับโมโนเมอร์



จะได้ M_n เป็นโพลีเมอร์ ขั้นสิ้นสุดอาจเกิดได้อีกหลายลักษณะ ตัวอย่างเช่นอาจเกิดลักษณะที่ไม่ว่องไวกับโมโนเมอร์ก็ได้ คือ



ถ้าเกิดปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดตามสมการ (6.24) โพลีเมอร์เรซันจะหยุด เพราะไม่มีส่วนที่ว่องไว แต่ในสมการ (6.23) ยังมีส่วนที่ว่องไวซึ่งเกิดโพลีเมอร์เรซันต่อไปได้

สมการอัตราหาได้จากกฎการดูดซับ กรณีที่เป็นแลงเมียร์ไอโซเทอม ซึ่งมีสมดุลระหว่างอัตราการดูดซับ = อัตราการคายออก (desorption) กำหนดให้ $\theta_A =$ เศษส่วนของผิวน้ำที่ดูดซับ AR และ $\theta_M =$ เศษส่วนของผิวน้ำที่ดูดซับ M เพราะฉะนั้น

$$\theta_A = \frac{K_1[AR]}{1 + K_1[AR] + K_2[M]} \dots\dots\dots (6.25)$$

$$\theta_M = \frac{K_2[M]}{1 + K_1[AR] + K_2[M]} \quad \dots \dots \dots (6.26)$$

อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซนรวมคืออัตราการลดลงของโมโนเมอร์ต่อ 1 ส่วนที่ว่องไว

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_{tr}) \theta_M [C^*] \quad \dots \dots \dots (6.27)$$

เมื่อ $[C^*]$ เป็นความเข้มข้นของสายโซ่โพลีเมอร์ที่กำลังแผ่นยาย ถ้าสมมติว่า $[C^*]$ อยู่ในสถานะทรงตัวมั่น นั่นคือ อัตราของขันเริ่มต้น เท่ากับอัตราของขันสิ้นสุด เพราะฉะนั้น

$$k_i \theta_A \theta_M = k_t [C^*] \theta_M \quad \dots \dots \dots (6.28)$$

แต่ขันสิ้นสุดเกิดได้หลายลักษณะ สมการ (6.28) จะเป็น

$$k_i \theta_A \theta_M = k_s [C^*] + k_{tr,C} [C^*] \theta_A + k_{t,M} [C^*] \theta_M \quad \dots \dots \dots (6.29)$$

แทนค่า $[C^*]$ จากสมการ (6.28) ลงในสมการ (6.27) จะได้

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{(k_p + k_{tr}) k_i}{k_t} \frac{K_1 K_2 [AR] [M]}{(1 + K_1 [AR] + K_2 [M])^2} \quad \dots \dots \dots (6.30)$$

ถ้าใช้ $[C^*]$ จากสมการ (6.29) จะได้

$$\frac{d[M]}{dt} = \frac{(k_p + k_{tr}) k_i [AR] K_1 K_2^2 [M]^2}{(1 + K_2 [M] + K_1 [AR])^3 \left\{ k_s + \frac{(k_{tr,C} K_1 [AR] + k_{t,M} [M] K_2)}{(1 + K_2 [M] + K_1 [AR])} \right\}} \quad \dots \dots \dots (6.31)$$

การหาดีกรีของโพลีเมอไรเซน เหมือนกรณีที่กล่าวมาแล้วในโพลีเมอไรเซน แบบรวมตัวโดยอิอน คือได้จากการแพร่ขยายหารด้วยอัตราการสิ้นสุด อนึ่งการศึกษาจนศาสตร์ของโพลีเมอไรเซนโดยตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา นี้ค่อนข้างยุ่งยากและซับซ้อนมาก เนื่องจากหาจำนวนส่วนที่ว่องไวได้ยาก ทำให้หา K_1 และ K_2 ได้ยาก ส่วนใหญ่จะคิดความว่องไวต่อน้ำหนักเป็นกรัมของตัวเร่ง

สรุปบทที่ 6

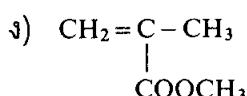
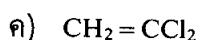
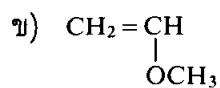
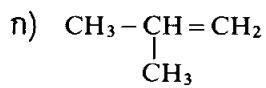
1. การเกิดโพลีเมօร์เซชันแบบลูกโซ่อิออนบวก และอิออนลบ นั้นจะต้องมีอิออนตรังข้ามประกบตรงจุดที่ว่องไวอยู่เสมอ และอิออนตรังข้ามนี้มีผลต่ออัตราการเกิดโพลีเมօร์เซชันด้วย ถ้าอิออนตรังข้ามมีสภาพข้าวสูงจะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมօร์เซชันชั่ลง เพราะไปประกบจุดที่ว่องไวແเน່ງเกินไป
2. ปฏิกิริยาในขั้นสิ้นสุดของโพลีเมօร์เซชันแบบลูกโซ่อิออนิก จะไม่ค่อยเกิดการรวมกันระหว่าง 2 สายโซ่ไม่เลกุล แต่มักจะเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่มากกว่า
3. ตัวเริ่มนิโพลีเมօร์เซชันแบบลูกโซ่อิออนิก นิยมเรียกว่า ตัวเร่ง และมักจะใช้คู่กับตัวเร่งร่วมด้วย ถ้าเป็นแบบลูกโซ่อิออนบวก นิยมใช้กรดแก่ กรด酇ิส หรือ ตัวเร่งฟรีเดล-คราฟท์ เป็นตัวเร่ง
4. ดีกรีของโพลีเมօร์เซชันในกรณีที่เกิดแบบลูกโซ่อิออนบวก ถ้าขั้นสิ้นสุดเกิดจากการจัดตัวใหม่ของสายโซ่เดียว ดีกรีของโพลีเมօร์เซชันจะขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์โดยตรง แต่ถ้าขั้นสิ้นสุดเกิดจากการย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์ ดีกรีของโพลีเมօร์เซชันจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์
5. โพลีเมօร์เซชันแบบลูกโซ่อิออนบวก ถ้าอุณหภูมิต่ำลง จะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมօร์เซชันและดีกรีของโพลีเมօร์เซชันเพิ่มขึ้น
6. โพลีเมօร์เซชันโดยอิออนลบ ดีกรีของโพลีเมօร์เซชันจะขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ และการลดอุณหภูมิให้ต่ำลงจะเป็นผลให้อัตราการเกิดโพลีเมօร์เซชันช้าลง เหมือนกับในโพลีเมօร์เซชันแบบลูกโซ่แรดดิคอล
7. ลิพิงโพลีเมอร์ เป็นโพลีเมอร์ที่สามารถเกิดโพลีเมօร์เซชันได้เรื่อย ๆ โดยไม่มีการเกิดขั้นสิ้นสุด เนื่องจากจุดที่ว่องไวซึ่งเป็นอิออนลบไม่ได้ถูกทำลาย จึงยังคงมีความสามารถเกิดโพลีเมօร์เซชันได้เสมอทราบที่ยังมีโมโนเมอร์อยู่
8. โพลีเมօร์เซชันแบบโคอร์ดิเนชัน หมายถึงปฏิกิริยาโพลีเมօร์เซชันที่เกิดสารเชิงซ้อนโคอร์ดิเนชันระหว่างโมโนเมอร์กับสารประกอบโลหะอินทรี สารประกอบโลหะทรานซิชันไฮด์ เกิดโพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ จึงอาจเรียกโพลีเมօร์เซชันแบบสเตอโรสเปชิฟิก หรือแบบสเตอโรเกวิลาริตีได้

9. ตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา หมายถึงตัวเร่งที่เป็นสารประกอบไฮเดรตของโลหะ ทราบชิชันหมู่ IV ถึงหมู่ VIII กับตัวเร่งร่วมซึ่งเป็นสารประกอบพากไชไดร์ด และคลิลหรือ แอริล ของโลหะหมู่ I ถึงหมู่ IV การใช้ตัวเร่งดังกล่าวนี้เตรียมโพลีเมอร์ จะทำให้ได้โพลีเมอร์ ที่มีโครงสร้างเป็นระเบียบ

10. กลไกที่เกิดในโพลีเมอไรเซชันแบบโคลอร์ดิเนชัน ยังไม่ทราบกระจ่างชัด แต่เท่าที่มีผู้เสนอแนวความคิดมี 2 ลักษณะ คือ กลไกโลหะคู่ ที่เชื่อว่าโลหะทั้ง 2 ตัวจะมี อิทธิพลต่อกลไกทั้งคู่ กับกลไกโลหะเดียว ที่เชื่อว่าโลหะทราบชิชันตัวเดียวเท่านั้นที่มี อิทธิพลต่อกลไกของโพลีเมอไรเซชัน

แบบฝึกหัดบทที่ 6

1. จงทำนายว่าโมโนเมอร์ข้างล่างนี้น่าจะเกิดโพลีเมอไรซ์แบบสูกโซ่แรดิคอล หรืออ่อนนวน หรืออ่อนลบ เพาะเหตุใด ?



2. จงเขียนปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันของ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} - n - \text{C}_4\text{H}_9$ ที่เกิดในขันตอนต่าง ๆ ตั้งแต่ขั้นเริ่มต้น ขั้นแผ่นยาย และขั้นสิ้นสุด โดยใช้ BF_3 เป็นตัวเร่ง และ H_2O เป็นตัวเร่งร่วม
3. ในโพลีเมอไรซ์ชันโดยอ่อนนวน ถ้าขั้นสิ้นสุดเกิดจากการจัดตัวใหม่ของสายโซ่เดียว กับขั้นสิ้นสุดเกิดจากการย้ายสายโซ่กับโมโนเมอร์ จะมีผลต่อตัวเรื่องของโพลีเมอไรซ์ชัน แตกต่างกันอย่างไร ?
4. ตัวทำละลายไฮโคลอเจน มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก 1.9 กับตัวทำละลายในไตรบูนซีน มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก 3.6 ท่านคิดว่าตัวทำละลายทั้ง 2 นี้จะมีผลต่ออัตราการเกิดโพลีเมอไรซ์ชันของสไตรีน ต่างกันอย่างไรบ้าง ?
5. จงเขียนปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ชันของบิวตะไดอิน โดยใช้โซเดียมกัมแหนฟชาลีน เป็นตัวเร่ง และใช้เตตราไฮโดรฟูราనเป็นตัวทำละลาย
6. จงเขียนปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ที่เกิดแบบโคอร์จิเนชัน โดยใช้ แทนผิวหน้าของสารประกอบโลหะทรานซิชัน ใช้ AR แทนโลหะแอลกิล และ M แทนโมโนเมอร์