

บทที่ 7

โคโพลีเมอไรเซชัน (Copolymerisation)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. บอกความหมายของคำว่าโคโพลีเมอไรเซชัน และลักษณะของโคโพลีเมอไรเซชันแบบต่าง ๆ ได้
2. อธิบายจลนศาสตร์ของโคโพลีเมอไรเซชัน และหาสมการโคโพลีเมอร์ได้
3. รู้และเข้าใจความหมายของคำว่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ โดยอธิบายผลของอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ ที่มีต่อพฤติกรรมโคโพลีเมอไรเซชันได้
4. อธิบายส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ที่จะพบในสายโซ่โมเลกุล ในลักษณะที่แตกต่างกัน เมื่อเติมโมโนเมอร์ลงไปแตกต่างกันได้
5. หาอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์โดยวิธีต่าง ๆ ได้
6. อธิบายการเตรียมโคโพลีเมอร์แบบบล็อก และแบบกราฟท์ได้

โคโพลีเมอร์ไรเซชันหมายถึงการนำโมโนเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาโพลีเมอร์ไรซ์เข้าด้วยกัน เป็นสายโซ่โมเลกุลยาว ซึ่งเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติโพลีเมอร์ให้ดีกว่าการใช้โมโนเมอร์ เพียงชนิดเดียว โคลิโพลีเมอร์ที่ได้จะมีคุณสมบัติที่ดีกว่าโฮโมโพลีเมอร์เดิม โดยจะมี ลักษณะอยู่ระหว่างโฮโมโพลีเมอร์ตัวเดิมสองตัวหรือมากกว่า และที่สำคัญคือโมโนเมอร์ สองชนิดหรือมากกว่าจะเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันแบบลูกโซ่หรือแบบรวมตัวไม่ใช่แบบขั้นหรือ แบบควบแน่น นั่นคือ โพลีเมอร์ไรเซชันต้องเกิดผ่านพันธะคู่

โคโพลีเมอร์ไรเซชันสามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติแตกต่างกันมากมายโดยไม่จำกัด เพียงแต่ เราเปลี่ยนชนิดของโมโนเมอร์ที่ใช้หรือเปลี่ยนอัตราส่วนของโมโนเมอร์ที่ใช้ พิจารณาใน กรณีโพลีสไตรีนซึ่งเป็นพลาสติกที่แข็งเปราะ ทนทานแรงกระแทกกระทึกต่ำมาก ด้านทาน ตัวทำลายก็ต่ำมากเช่นกัน แต่ถ้าผสมสไตรีนด้วยอะโครโลไนไตรล์ และบิวตะไดอินจะทำให้ผลิตภัณฑ์คุณสมบัติเปลี่ยนเป็นอีลาสโตเมอร์ซึ่งเป็นผลจากบิวตะไดอิน และจะมีความ ทนทานต่อแรงกระแทกกระทึกสูงขึ้น ทนต่อตัวทำลายดีขึ้น อันเป็นผลมาจากการเติม อะโครโลไนไตรล์เข้าไป

ชนิดของโคโพลีเมอร์มี 4 ชนิดดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 1.5.4 คือมีโคโพลีเมอร์ แบบสลับ โคลิโพลีเมอร์แบบสุ่ม โคลิโพลีเมอร์แบบบล็อก และโคโพลีเมอร์แบบกราฟท์

7.1) จลนศาสตร์และสมการโคโพลีเมอร์ (Kinetics and copolymer equation)

ถ้ากำหนดให้ส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ที่ได้เป็น $n = \frac{M_1}{M_2}$ โดย M_1 เป็น โมโนเมอร์ชนิดที่ 1 และ M_2 เป็นโมโนเมอร์ชนิดที่ 2 ที่ปรากฏในสายโซ่โมเลกุลของโค โพลีเมอร์ และให้ส่วนประกอบของโมโนเมอร์ที่ใช้ผสมเป็น $X = \frac{m_1}{m_2}$ โดยที่ m_1 เป็น โมโนเมอร์ชนิดที่ 1 ที่ผสมเข้าไป m_2 เป็นโมโนเมอร์ชนิดที่ 2 ที่ผสมเข้าไป วอลล์ (Wall) ได้แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ที่ได้กับส่วนประกอบของ โมโนเมอร์ที่ผสมเข้าไป ได้เป็นสมการ

$$n = \frac{M_1}{M_2} = rX = r \frac{m_1}{m_2} \dots\dots\dots (7.1)$$

โดยที่ r คืออัตราส่วนความว่องไว (reactivity ratio) เป็นค่าความชันของเส้นกราฟที่ เขียนระหว่าง $\frac{M_1}{M_2}$ กับ $\frac{m_1}{m_2}$ แต่สมการความสัมพันธ์นี้ใช้ได้กับโคโพลีเมอร์บางชนิด

เท่านั้น ใช้กับระบบทั่ว ๆ ไปไม่ได้ .จนกระทั่งปี 1936 ดอสตอล (Dostal) ได้ตั้งสมมติฐาน เพื่อศึกษากลไกของโคโพลีเมอร์เซชันโดยตั้งสมมติฐานว่า อัตราการรวมตัวของ โมโนเมอร์ที่เข้าไปยังสายโซ่แรดดิคอลที่กำลังแผ่ขยาย จะขึ้นอยู่กับธรรมชาติของหมู่สุดท้าย บนสายโซ่แรดดิคอลเท่านั้น ดังนั้นส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ หรือความเข้มข้น หรือชนิดของตัวทำละลาย สมมติฐานนี้ใช้ได้กับปฏิกิริยาโคโพลีเมอร์ เซชันทั่ว ๆ ไป ไม่ว่าจะป็นระบบวิวิธพันธ์หรือระบบเอกพันธ์ จะไม่มีผลต่อส่วนประกอบ ของโคโพลีเมอร์

ถ้าให้โมโนเมอร์ M_1 และ M_2 เป็นโมโนเมอร์ 2 ชนิดที่แตกต่างกันและนำมาทำ ปฏิกิริยาโคโพลีเมอร์เซชัน ดังนั้นจะมีโอกาสเกิดอัตราการแผ่ขยายได้ 4 แบบที่โมโนเมอร์ จะเข้าร่วมตัวกับสายโซ่แรดดิคอลที่ปลายสายโซ่เป็น $M_1\cdot$ และ $M_2\cdot$ ดังนี้



อัตราการแผ่ขยายจะเป็น

$$v_{11} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] \quad \dots\dots\dots (7.6)$$

$$v_{12} = k_{12}[M_1\cdot][M_2] \quad \dots\dots\dots (7.7)$$

$$v_{21} = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad \dots\dots\dots (7.8)$$

$$v_{22} = k_{22}[M_2\cdot][M_2] \quad \dots\dots\dots (7.9)$$

หลังจากนี้ประมาณปี 1944 อัลเฟรย์ (Alfrey), เมย์โย (Mayo), ซิมฮา (Simha) และ วอลล์ (Wall) ได้อธิบายจลนศาสตร์ของโคโพลีเมอร์เซชันให้ชัดเจนขึ้นโดยอาศัยปฏิกิริยา ที่ดอสตอลแสดงไว้ โดยเขาได้ใช้หลักของการประมาณสถานะทรงตัวมัน มาประยุกต์ใช้ คือ ความเข้มข้นของสายโซ่แรดดิคอลที่หมู่ปลายเป็น $M_1\cdot$ กับ $M_2\cdot$ จะคงที่ หมายถึงว่า อัตราการเปลี่ยนจาก $\sim M_1\cdot$ ไปเป็น $\sim M_1M_2\cdot$ จะเท่ากับอัตราการเปลี่ยนจาก $\sim M_2\cdot$ ไป เป็น $\sim M_2M_1\cdot$ เพราะฉะนั้น สมการ (7.7) เท่ากับสมการ (7.8)

$$k_{12}[M_1\cdot][M_2] = k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad \dots\dots\dots (7.10)$$

อัตราการลดลงของโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 จะเป็น

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\cdot][M_1] + k_{21}[M_2\cdot][M_1] \quad \dots\dots\dots (7.11)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1\cdot] [M_2] + k_{22}[M_2\cdot] [M_2] \quad \dots\dots\dots (7.12)$$

ถ้าให้อัตราส่วนของค่าคงที่อัตราการแผ่ขยาย ถูกกำหนดเป็นอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ (monomer reactivity ratio) คือ $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ และ $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$

สมการ (7.11) ทหารด้วยสมการ (7.12) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{k_{11}[M_1\cdot] [M_1] + k_{21}[M_2\cdot] [M_1]}{k_{12}[M_1\cdot] [M_2] + k_{22}[M_2\cdot] [M_2]} \\ &= \frac{[M_1] (k_{11}[M_1\cdot] + k_{21}[M_2\cdot])}{[M_2] (k_{12}[M_1\cdot] + k_{22}[M_2\cdot])} \quad \dots\dots\dots (7.13) \end{aligned}$$

จากสมการ (7.10) จัดรูปใหม่จะได้

$$\frac{[M_2\cdot]}{[M_1\cdot]} = \frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad \dots\dots\dots (7.14)$$

สมการ (7.13) ด้านขวามือถ้าแยก $\frac{[M_2\cdot]}{[M_1\cdot]}$ ออกมานอกวงเล็บจะได้เป็น

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{[M_2\cdot]}{[M_1\cdot]} \cdot \frac{(k_{11}\{[M_1\cdot]/[M_2\cdot]\} + k_{21})}{(k_{12} + k_{22}\{[M_2\cdot]/[M_1\cdot]\})} \quad \dots\dots\dots (7.15)$$

ใช้ความสัมพันธ์จากสมการ (7.14) แทนเข้าไปในสมการ (7.15) จะได้

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{12}[M_2]}{k_{21}[M_1]} \cdot \frac{(k_{11}\{k_{21}[M_1]/k_{12}[M_2]\} + k_{21})}{(k_{12} + k_{22}\{k_{12}[M_2]/k_{21}[M_1]\})} \\ &= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{11}k_{21}[M_1] + k_{12}k_{21}[M_2]}{k_{21}k_{12}[M_1] + k_{22}k_{12}[M_2]} \\ &= \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{11}/k_{12}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + k_{22}/k_{21}[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.16) \end{aligned}$$

ใช้ r_1 และ r_2 แทนในสมการ (7.16) จะได้

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.17)$$

สมการที่ (7.17) เรียกกันทั่ว ๆ ไปว่าสมการโคโพลีเมอร์ ซึ่งสามารถใช้หาส่วนประกอบของสายโซ่โคโพลีเมอร์ได้ทุกขณะในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา ไม่จำเป็นว่าจะต้องสิ้นสุดปฏิกิริยาก่อน เนื่องจากว่าความเข้มข้นของโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 จะเปลี่ยนไปเรื่อย ๆ ระหว่างที่ปฏิกิริยาดำเนินไป และสมการนี้ได้รับการยืนยันจากผลการทดลองที่ศึกษาส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์เรียบร้อยแล้ว

7.2) อัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์

อัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ หมายถึงอัตราส่วนของค่าคงที่อัตราของแรดดิคอลที่รวมตัวกับโมโนเมอร์ชนิดเดียวกันต่อค่าคงที่อัตราของแรดดิคอลที่รวมตัวกับโมโนเมอร์ต่างชนิด เพราะฉะนั้นถ้า $r_1 > 1$ แสดงว่าโมโนเมอร์ M_1 มีความว่องไวที่จะรวมตัวกับแรดดิคอล $M_1\cdot$ มากกว่าโมโนเมอร์ M_2 แต่ถ้า $r_1 < 1$ แสดงว่าโมโนเมอร์ M_2 มีความว่องไวที่จะรวมตัวกับแรดดิคอล $M_1\cdot$ มากกว่าโมโนเมอร์ M_1 ทำนองเดียวกัน ถ้า $r_2 > 1$ แสดงว่าโมโนเมอร์ M_2 มีความว่องไวที่จะรวมตัวกับแรดดิคอล $M_2\cdot$ มากกว่าโมโนเมอร์ M_1 และถ้า $r_2 < 1$ แสดงว่าโมโนเมอร์ M_1 มีความว่องไวที่จะรวมตัวกับแรดดิคอล $M_2\cdot$ มากกว่าโมโนเมอร์ M_2

พิจารณาในระบบโคโพลีเมอไรเซชันของสไตรีนกับเมธิลเมธาไครเลต ได้ค่า $r_1 = 0.52$ และ $r_2 = 0.46$ แสดงว่าแรดดิคอลชอบหรือว่องไวที่จะรวมตัวกับโมโนเมอร์ต่างชนิดประมาณ 2 เท่า โครงสร้างของสายโซ่โคโพลีเมอร์จะได้เป็นลักษณะสลับกันไประหว่างสไตรีนกับเมธิลเมธาไครเลต

7.2.1) ผลของค่า r ที่มีต่อพฤติกรรมโคโพลีเมอไรเซชัน ค่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์จะมีผลต่อพฤติกรรมโคโพลีเมอไรเซชัน ซึ่งแบ่งได้ 3 ลักษณะด้วยกันคือ

ก) โคโพลีเมอไรเซชันแบบอุดมคติ (ideal copolymerisation) กรณีนี้ $r_1 = \frac{1}{r_2}$ หรือ $r_1 r_2 = 1$ หรือเขียนเป็น $\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$ นั่นคือแรดดิคอลทั้งสองชนิดไม่มีความเอนเอียงว่าจะว่องไวต่อการรวมตัวกับโมโนเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งมากกว่ากัน ทำให้ส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ที่ได้เป็นแบบสุ่ม (random) เพราะว่า $k_{11} = k_{21}$ และ $k_{12} = k_{22}$ หมู่สุดท้ายในสายโซ่แรดดิคอลไม่มีอิทธิพลต่ออัตราการรวมตัว ทำให้การเรียงตัวของโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 ที่พบในสายโซ่ไม่มีระเบียบไม่แน่นอนจึงจัดเป็นแบบสุ่ม โคโพลีเมอไรเซชันที่เกิดโดยอ็อนทั้งอ็อนลบและอ็อนบวก จะมีพฤติกรรมส่วนใหญ่เป็นลักษณะอุดมคติ กรณีที่ใช้

$r_1 = \frac{1}{r_2}$ แทนลงไปในสมการ (7.17) จะได้

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.18)$$

จากสมการ (7.18) จะเห็นได้ว่าโมโนเมอร์ที่ปรากฏอยู่ในสายโซ่โคโพลีเมอร์จะขึ้นอยู่กับค่า r_1 และความเข้มข้นของโมโนเมอร์ทั้งสองชนิด ถ้าชนิดใดมาก ก็มีชนิดนั้นปรากฏอยู่ในสายโซ่โคโพลีเมอร์มาก

ข) โคโพลีเมอไรเซชันแบบสลับ (alternating copolymerisation) กรณีนี้ $r_1=r_2=0$ ซึ่งหมายความว่า k_{11} และ k_{22} มีค่าน้อยมาก แสดงว่าโอกาสที่โมโนเมอร์และแรดดิคอลลชนิดเดียวกันจะรวมตัวกันได้น้อยมาก แต่จะเกิดโคโพลีเมอไรเซชันระหว่างโมโนเมอร์กับแรดดิคอลลต่างชนิดกันตลอด ทำให้ส่วนประกอบในสายโซ่โคโพลีเมอร์มีลักษณะสลับ ระหว่าง M_1 และ M_2 ตลอดทั้งสายโซ่ กรณีที่ $r_1=r_2=0$ นี้ สมการ (7.17) จะลดรูปลงเป็น

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \quad \dots\dots\dots (7.19)$$

จากสมการ (7.19) จะเห็นว่าโมโนเมอร์ที่ปรากฏอยู่ในสายโซ่โคโพลีเมอร์จะมีอัตราส่วนของโมโนเมอร์ชนิดที่ 1 และชนิดที่ 2 เท่ากับ 1 คือมีอยู่เท่า ๆ กันนั่นเอง โคโพลีเมอไรเซชันโดยแรดดิคอลลจำนวนมากที่มีพฤติกรรมเป็นแบบสลับ

ค) โคโพลีเมอไรเซชันแบบบล็อก (block copolymerisation) กรณีนี้ r_1 และ r_2 มีค่ามากกว่า 1 ทั้งคู่ ทำให้เกิดโคโพลีเมอร์แบบบล็อก เนื่องจากแรดดิคอลล $M_1\cdot$ ชอบรวมตัวกับโมโนเมอร์ M_1 มาก ทำให้ได้สายโซ่เป็น $M_1M_1M_1\dots$ ติดต่อกันเป็นกลุ่ม ขณะที่แรดดิคอลล $M_2\cdot$ ก็ชอบรวมตัวกับโมโนเมอร์ M_2 เหมือนกัน เพราะฉะนั้นถ้ามีแรดดิคอลล $M_2\cdot$ เกิดขึ้นจะได้ $M_2M_2M_2\dots$ ติดต่อกันไปเป็นกลุ่มเช่นเดียวกัน อย่างไรก็ตามพฤติกรรมแบบนี้มีน้อยมากจะมีเฉพาะกรณีพิเศษ เช่น ใช้ตัวเร่งโคออร์ดิเนชัน เป็นตัวเริ่มในบางระบบ

ส่วนใหญ่แล้วโคโพลีเมอไรเซชันจะมีพฤติกรรมอยู่ระหว่างแบบอุดมคติกับแบบสลับ คือ $0 < r_1r_2 < 1$ หมายความว่า เป็นแบบสลับไม่สม่ำเสมอเหมือนกับกรณี $r_1=r_2=0$ กรณี $0 < r_1r_2 < 1$ นี้ r_1 อาจ < 1 และ r_2 อาจ > 1 ในสายโซ่จะมีโมโนเมอร์ M_2 มากกว่า M_1 ถ้า $r_1 > 1$ และ $r_2 < 1$ ในสายโซ่จะมีโมโนเมอร์ M_1 มากกว่า M_2 และถ้า r_1 และ $r_2 < 1$ ทั้งคู่ แนวโน้มจะเป็นแบบสลับมากขึ้น แต่อาจไม่สมบูรณ์เหมือนกรณี $r_1=r_2=0$

ค่า r_1 และ r_2 ปกติสามารถหาได้จากการทดลอง ซึ่งจะกล่าวถึงในตอนต่อไป ตารางที่ 7.1 แสดงค่า r_1 และ r_2 ของโมโนเมอร์ชนิดต่าง ๆ ในโคโพลิเมอร์ไซนโดยแรดดิคอลล

ตารางที่ 7.1 ค่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ในโคโพลิเมอร์ไซนโดยแรดดิคอลล

M_1	r_1	M_2	r_2	T (°C)
Acrylic acid	1.15	Acrylonitrile	0.35	50
	0.25±0.02	Styrene	0.15±0.01	60
	2	Vinyl acetate	0.1	70
Acrylonitrile	0.35	Acrylic acid	1.15	50
	0.02	1,3-Butadiene	0.3	40
	0.14±0.04	t-Butyl vinyl ether	0.0032±0.0002	60
	0.7±0.2	Ethyl vinyl ether	0.03±0.02	80
	0.02±0.02	Isobutylene	1.8±0.2	50
	1.5±0.1	Methyl acrylate	0.84±0.05	50
	0.150±0.080	Methyl methacrylate	1.224±0.100	80
	0.61±0.04	Methyl vinyl ketone	1.78±0.22	60
	0.04±0.04	Styrene	0.40±0.05	60
	4.2	Vinyl acetate	0.05	50
	2.7±0.7	Vinyl chloride	0.04±0.03	60
	0.91±0.10	Vinylidene chloride	0.37±0.10	60
	0.113±0.002	2-Vinylpyridine	0.47±0.03	60
Allyl acetate	0	Methyl methacrylate	23	60
	0.00	Styrene	90±10	60
	0.7	Vinyl acetate	1.0	60
1,3-Butadiene	0.3	Acrylonitrile	0.2	40
	0.75±0.05	Methyl methacrylate	0.25±0.03	90
	1.35±0.12	Styrene	0.58±0.15	50
	8.8	Vinyl chloride	0.035	50
Diethyl fumarate	0	Acrylonitrile	8	60
	0.070±0.007	Styrene	0.30±0.02	60
	0.444±0.003	Vinyl acetate	0.011±0.001	60
	0.12±0.01	Vinyl chloride	0.47±0.05	60
Diethyl maleate	0	Acrylonitrile	12	60
	0	Methyl methacrylate	20	60
	0.0±0.1	Styrene	5±1.5	70
	0.043±0.005	Vinyl acetate	0.17±0.01	60
	0.009±0.003	Vinyl chloride	0.77±0.03	60

M_1	r_1	M_2	r_2	T (°C)
Fumaronitrile	0.01±0.01	Methyl methacrylate	3.5±0.5	79
	0.01±0.01	Styrene	0.23±0.01	60
	0.00	Vinyl acetate	0.14	-
Maleic anhydride	0.046±0.052	Dodecyl vinyl ether	-0.046±0.054	50
	0.02	Methyl acrylate	2.8±0.05	75
	0.02	Methyl methacrylate	6.7±0.2	75
	0.015	Styrene	0.040	50
	0.003	Vinyl acetate	0.055±0.015	75
	0.008	Vinyl chloride	0.296±0.07	75
Methacrylic acid	0.526	Butadiene	0.201	50
	0.7±0.05	Styrene	0.15±0.1	60
	20	Vinyl acetate	0.01	70
	0.58±0.05	2-Vinyl pyridine	1.55±0.10	70
Methyl acrylate	0.05±0.05	Acrylamide	1.30±0.05	60
	0.67±0.1	Acrylonitrile	1.26±0.1	60
	0.05±0.02	1,3-Butadiene	0.76±0.04	5
	3.3	Ethyl vinyl ether	0	60
	0.504	Methyl methacrylate	1.91	130
	0.15±0.05	Styrene	0.7±0.1	60
	9	Vinyl acetate	0.1	60
	4	Vinyl chloride	0.06	45
	0.20±0.09	2-Vinyl pyridine	2.03±0.49	60
Methyl methacrylate	0.46±0.026	Styrene	0.52±0.026	60
	20±3	Vinyl acetate	0.015±0.015	60
	10	Vinyl chloride	0.1	68
	2.53±0.01	Vinylidene chloride	0.24±0.03	60
α -Methylstyrene	0.1±0.02	Acrylonitrile	0.06±0.02	75
	0.010±0.01	1,3-Butadiene	1.6±0.5	12.8
	0.038±0.003	Maleic anhydride	0.08±0.03	60
	0.14±0.01	Methyl methacrylate	0.50±0.03	60
	0.38	Styrene	2.3	-

M ₁	r ₁	M ₂	r ₂	T (°C)
Methyl vinyl ketone	0.35±0.02	Styrene	0.29±0.04	60
	7.00	Vinyl acetate	0.05	70
	8.3	Vinyl chloride	0.10	70
	1.8	Vinylidene chloride	0.55	70
Stilbene	0.03±0.03	Maleic anhydride	0.03±0.03	60
	0	Styrene	11.2±1.2	60
Styrene	80±40	Ethyl vinyl ether	0	80
	1.38±0.54	Isoprene	2.05±0.45	50
	55±10	Vinyl acetate	0.01±0.01	60
	17±3	Vinyl chloride	0.02	60
	1.85±0.05	Vinylidene chloride	0.085±0.010	60
	0.55	2-Vinyl pyridine	1.14	60
Tetrafluoroethylene	1.0	Chlorotrifluoroethylene	1.0	60
	0.85	Ethylene	0.15	80
	<0.3	Isobutylene	0.0	-
Vinyl acetate	3.0±0.1	Ethyl vinyl ether	0	60
	0.23±0.02	Vinyl chloride	1.68±0.08	60
	0.1	Vinylidene chloride	6	68

7.3) ส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ (Composition of copolymer)

สมการโคโพลีเมอร์ (7.17) นั้นอาจเขียนให้อยู่ในเทอมของเศษส่วนโมล (mole fraction) แทนความเข้มข้นได้ โดยกำหนดให้ F₁ และ F₂ เป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ M₁ และ M₂ ที่ปรากฏในสายโซ่โคโพลีเมอร์ตามลำดับ ซึ่งก็คือส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ เพราะฉะนั้น

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d([M_1] + [M_2])} \quad \dots\dots\dots (7.19)$$

$$F_2 = 1 - F_1 = \frac{d[M_2]}{d([M_1] + [M_2])} \quad \dots\dots\dots (7.20)$$

F₁ และ F₂ สัมพันธ์โดยตรงกับอัตราการลดลงของโมโนเมอร์ M₁ และ M₂ ถ้าหารสมการ (7.19) ด้วยสมการ (7.20) จะได้

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.21)$$

เพราะฉะนั้น สมการ (7.21) จะเท่ากับสมการ (7.17) คือ

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.22)$$

ในทำนองเดียวกัน กำหนดให้ f_1 และ f_2 เป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่ใส่ลงไปในปฏิกิริยา (monomer feed) ซึ่งก็คือส่วนประกอบของโมโนเมอร์ เพราะฉะนั้น

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.23)$$

และ $f_2 = 1 - f_1 = \frac{[M_2]}{[M_1] + [M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.24)$

สมการ (7.23) หาด้วยสมการ (7.24) จะได้

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \dots\dots\dots (7.25)$$

ใช้สมการ (7.25) แทนความเข้มข้นในสมการ (7.22) จะได้

$$\frac{F_1}{F_2} = \frac{(r_1 f_1 / f_2) + 1}{(r_2 f_2 / f_1) + 1} \quad \dots\dots\dots (7.26)$$

หรืออาจเขียนสมการ (7.26) ใหม่ได้เป็น

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{r_1 f_1 / (1 - f_1) + 1}{r_2 (1 - f_1) / f_1 + 1} \quad \dots\dots\dots (7.27)$$

เพราะฉะนั้น สมการ (7.26) หรือสมการ (7.27) คือสมการโคโพลีเมอร์ในเทอมของเศษส่วนโมล ทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 ซึ่งเป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่พบในสายโซ่กับ f_1 ซึ่งเป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่ใส่ลงไปจริง ๆ ค่า F_1 ไม่จำเป็นว่าจะต้องเท่ากับค่า f_1 เนื่องจากอัตราการลดลงของโมโนเมอร์ M_1 อาจไม่เท่ากับอัตราการลดลงของโมโนเมอร์ M_2

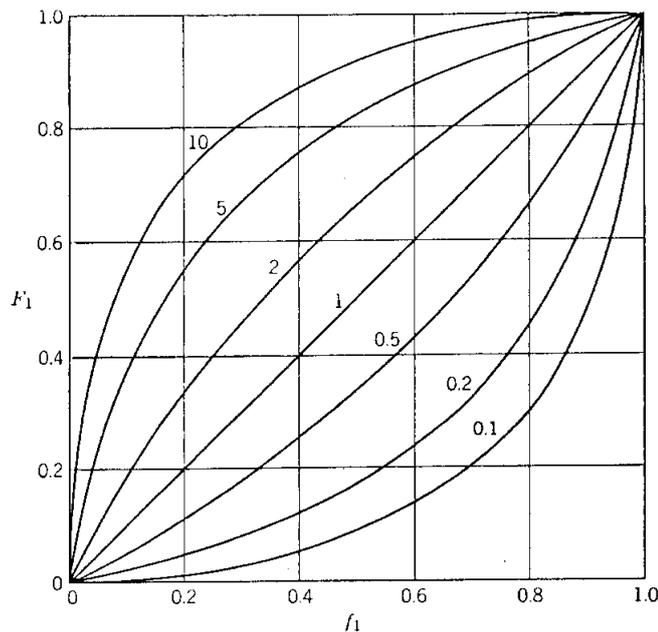
โคโพลีเมอร์แบบอุดมคติ ซึ่ง $r_1 r_2 = 1$ ใช้แทนในสมการ (7.27) จะได้

$$\frac{F_1}{1 - F_1} = \frac{r_1 f_1}{1 - f_1} \quad \dots\dots\dots (7.28)$$

สมการ (7.28) สามารถเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 กับ f_1 ดังรูปที่ 7.1 ซึ่งแสดงให้เห็นการเปลี่ยนไปของส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์ เป็นฟังก์ชันกับส่วนประกอบของโมโนเมอร์ทั้งสองที่ใส่เข้าไป กรณีค่า r_1 ต่าง ๆ กัน เทอมของโคโพลีเมอร์แบบอุดมคตินี้เสนอโดยวอลล์ ซึ่งแสดงให้เห็นข้อเปรียบเทียบที่คล้ายคลึงกับ สมดุลระหว่างไอและของเหลว (vapor-liquid equilibria) ในของผสมของเหลวอุดมคติ ซึ่งมีสมการเป็น

$$\frac{y}{1-y} = \frac{\alpha_r x}{1-x} \quad \dots\dots\dots (7.29)$$

เมื่อ y เป็นเศษส่วนโมลของไอ , x เป็นเศษส่วนโมลของของเหลว และ α_r เป็นค่าคงที่การระเหยสัมพัทธ์



รูปที่ 7.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 ซึ่งเป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ชนิดที่ 1 ที่อยู่ในสายโซ่โคโพลีเมอร์ กับ f_1 ซึ่งเป็นเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ชนิดที่ 1 ที่ใส่เข้าไป กราฟแต่ละเส้นแสดงค่า r_1 ต่าง ๆ กัน ($r_1 r_2 = 1$)

ในกรณีที่ $r_1 = r_2 = 1$ แสดงว่าโมโนเมอร์ทั้งสองมีความว่องไวเท่ากัน เพราะ $\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1$ แสดงว่าถ้าใส่โมโนเมอร์ชนิดใดหนึ่งลงไปมาก สายโซ่โคโพลีเมอร์ก็จะประกอบด้วยโมโนเมอร์ตัวนั้นมาก นั่นคือ $F_1 = f_1$ ดูรูปที่ 7.1 เส้นที่ $r_1 = 1$ ถ้า $f_1 = 0.8$ F_1 จะเท่ากับ 0.8 ด้วย แต่ถ้า $r_1 = 0.1$ แสดงว่า $k_{12} > k_{11}$ ถึง 10 เท่า แม้จะ

ใส่โมโนเมอร์ M_1 เข้าไปมาก แต่จะได้ F_1 ออกมาน้อย เช่น $f_1=0.8$ จะได้ $F_1 \approx 0.3$ เท่านั้น แต่ถ้า $r_1=10$ แสดงว่า $k_{12} < k_{11}$ 10 เท่า แรดิคัล M_1 ชอบรวมตัวกับโมโนเมอร์ M_1 มากกว่า M_2 ถึง 10 เท่า ดังนั้นแม้ว่าจะใส่โมโนเมอร์ M_1 ลงไปน้อย เช่น $f_1=0.2$ แต่ในสายโซ่โคโพลีเมอร์จะมีโมโนเมอร์ M_1 ปรากฏอยู่เป็น $F_1 \approx 0.73$

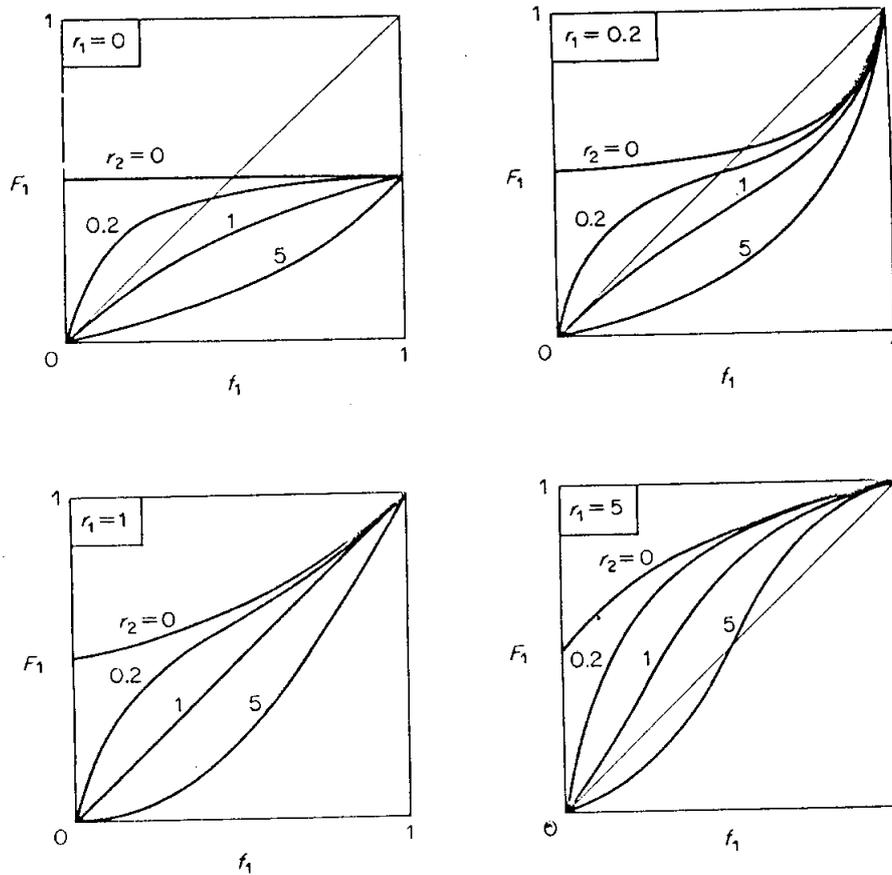
สำหรับโคโพลีเมอร์เซชันแบบสลับอย่างสมบูรณ์ คือ $r_1=r_2=0$ หมายถึง k_{11} และ k_{22} เป็นศูนย์ แสดงว่าแรดิคัลว่องไวกับโมโนเมอร์ต่างชนิดเท่านั้น ลักษณะเช่นนี้จะทำให้สายโซ่โมเลกุลของโคโพลีเมอร์มีโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 เท่ากัน คือ $F_1=F_2=0.5$ ไม่ว่าใส่โมโนเมอร์แต่ละชนิดลงไปเท่าใดก็ตาม ดูรูปที่ 7.2 รูปบนซ้าย เส้นที่ $r_2=0$

โคโพลีเมอร์เซชันที่เป็นแบบอุดมคติคือ $r_1r_2=1$ จะพบว่าเส้นกราฟ F_1-f_1 จะไม่ตัดกับเส้นทแยงมุมเลย แต่ในกรณีที่ $r_1r_2 \neq 1$ สามารถเกิดจุดตัดกับเส้นทแยงมุมได้ และตรงจุดนั้นจะทำให้ $F_1=f_1$ ดูรูปที่ 7.2 กรณีที่เกิดโคโพลีเมอร์เซชันแบบนี้เรียกว่าโคโพลีเมอร์เซชันแบบเอซีโอโทรพ (azeotropic copolymerisation) สมการ (7.17) จะลดรูปลงเป็น $\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$ หมายความว่า สมการ (7.17) ด้านขวามือคือ

$$\begin{aligned} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} &= 1 \\ r_1[M_1] + [M_2] &= [M_1] + r_2[M_2] \\ r_1[M_1] - [M_1] &= r_2[M_2] - [M_2] \\ [M_1] (r_1 - 1) &= [M_2] (r_2 - 1) \\ \frac{[M_1]}{[M_2]} &= \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)} \\ &= \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (7.30)$$

สมการที่ (7.30) คือส่วนประกอบของเอซีโอโทรพในเทอมของความเข้มข้น ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า r_1 และ r_2 ต้องเป็นบวกเสมอ เอซีโอโทรพโคโพลีเมอร์จะต้องมีค่า r_1 และ r_2 มากกว่า 1 ทั้งคู่ หรือน้อยกว่า 1 ทั้งคู่ ถ้าเขียนในเทอมของเศษส่วนโมล จะได้เป็น (จากสมการ 7.27)

$$f_1 = \frac{(1 - r_2)}{(2 - r_1 - r_2)} \quad \dots\dots\dots (7.31)$$



รูปที่ 7.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง F_1 กับ f_1 กรณี $r_1 r_2 \neq 1$ และที่ r_1 กับ r_2 มีค่าต่าง ๆ กัน พร้อมทั้งแสดงจุดที่เกิดเอซีโอโทรพโคโพลีเมอร์

7.4) การหาค่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ (Evaluation of monomer reactivity ratios)

การหาค่า r_1 และ r_2 ปกติจะหาจากการทดลอง โดยใช้คู่มอโนเมอร์เข้มข้นแตกต่างกันหลาย ๆ ค่า คือ f_1 และ f_2 มีค่าต่าง ๆ กันไป เมื่อเกิดปฏิกิริยาโคโพลีเมอร์เชชันแล้วนำมาวิเคราะห์หาโมโนเมอร์ที่ปรากฏอยู่ในสายโซ่คือ F_1 และ F_2 นั้นเอง ที่สำคัญคือต้องให้ปฏิกิริยาเกิดไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จะได้ค่าที่แท้จริงมากกว่าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปนาน ๆ การวิเคราะห์หา F_1 และ F_2 ทำได้หลายวิธีเช่นอาจใช้วิธีทางเคมีธรรมดาโดยหาหมู่ที่ว่องไว หรืออาจใช้วิธีทางฟิสิกส์ เช่นหาธรรมชาติการหักเห หรืออาจใช้วิธีสเปกโตรสโคปี เช่น อุลตรา

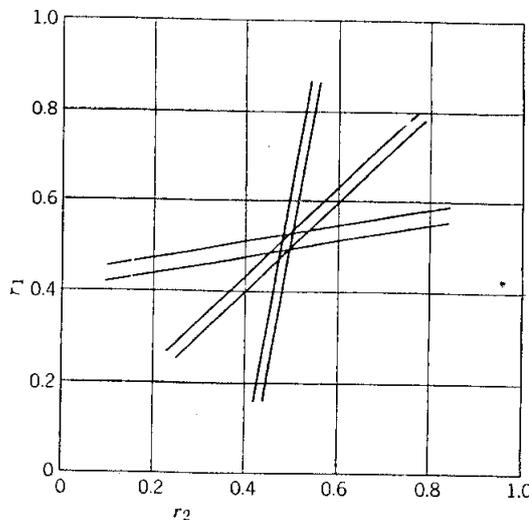
ไวโอเลต, อินฟราเรด และนิวเคลียร์แมกนีติกเรโซแนนซ์ เป็นต้น ข้อมูลที่ได้นำไปวิเคราะห์ เพื่อหาค่า r_1 และ r_2 ได้หลายวิธีดังนี้คือ

วิธีที่ 1 เขียนกราฟระหว่าง F_1 กับ f_1 โดยตรง แล้วเปรียบเทียบเส้นกราฟที่ได้ กับกราฟตามทฤษฎีในรูปที่ 7.1 เส้นกราฟจากการทดลองทับเส้นใดในรูปที่ 7.1 ก็จะได้ ค่า r_1 และ r_2 ตามต้องการแต่วิธีนี้มีข้อผิดพลาดมาก เนื่องจากกราฟจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง ถ้า r_1 และ r_2 เปลี่ยนไปเพียงเล็กน้อย ค่าที่ได้จึงไม่ค่อยแม่นยำ

วิธีที่ 2 สมการโคโพลีเมอร์ (7.17) อาจทำให้อยู่ในรูปของ r_1 และ r_2 ดังนี้

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left[\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 \right) - 1 \right] \quad \dots\dots\dots (7.32)$$

นำสมการ (7.32) ไปเขียนกราฟระหว่าง r_1 กับ r_2 โดยสมมติค่า r_1 แล้วคำนวณ สัดส่วนกับ r_2 ตามสมการ (7.32) แต่ละการทดลอง (แต่ละค่าของ f_1 และ f_2) จะได้กราฟ เส้นตรง 1 เส้น เมื่อเปลี่ยนค่า f_1 และ f_2 ไปเรื่อยๆ จะได้กราฟเส้นตรงหลายเส้นตัดกันที่ จุด ๆ หนึ่ง ดูรูปที่ 7.3 จุดนี้คือค่า r_1 และ r_2 ของโมโนเมอร์คู่นั้น ถ้าการทดลองมีข้อ ผิดพลาดมาก เส้นกราฟจะไม่ตัดกัน



รูปที่ 7.3 แสดงการหาค่า r_1 และ r_2 โดยวิธีกราฟจากสมการโคโพลีเมอร์ กรณีนี้ใช้สไตรีน (M_1) กับเมทิลเมทาครีเลต (M_2)

วิธีที่ 3 จากสมการ (7.17) อาจจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$\frac{f_1(1-2F_1)}{F_1(1-f_1)} = r_2 + \left[\frac{f_1(F_1-1)}{F_1(1-f_1)^2} \right] r_1 \quad \dots\dots\dots (7.33)$$

จากสมการ (7.33) เขียนกราฟระหว่างเทอมซ้ายมือกับสัมประสิทธิ์ของเทอม r_1 ด้านขวามือ จะได้กราฟเส้นตรงมีจุดตัดแกนตั้งเป็นค่า r_2 และความชันเป็นค่า r_1

ปัจจุบันได้มีการนำคอมพิวเตอร์มาใช้วิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาค่า r_1 และ r_2 ด้วย และนับว่าเป็นการหาค่า r_1 และ r_2 ที่ดีที่สุดในขณะนี้ โดยใช้สมการอินทิเกรตของสมการโคโพลีเมอร์

นอกจากนี้ยังมีวิธีการสังเกตเพื่อทำนายค่า r_1 และ r_2 โดยไม่จำเป็นต้องใช้วิธีการทดลอง วิธีนี้เรียกว่า Q-e scheme ซึ่งจะแยกกล่าวถึงเฉพาะดังนี้

7.4.1) Q-e scheme วิธีนี้เป็นการกำหนดค่า Q และ e ของแต่ละโมโนเมอร์ โดยสัมพันธ์กับสไตรีน ซึ่งถือว่าเป็นตัวอ้างอิงให้มีค่า $Q=1.0$ และค่า $e=-0.8$ ค่า r_1 และ r_2 ของคู่โมโนเมอร์จะเป็น

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1(e_1-e_2)] \quad \dots\dots\dots (7.34)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2(e_2-e_1)] \quad \dots\dots\dots (7.35)$$

เมื่อ Q_1 และ Q_2 วัดจากความว่องไวของโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 ค่า e_1 และ e_2 ขึ้นกับสภาพขั้วของโมโนเมอร์ทั้งสอง ความหมายของ Q ก็คือความว่องไวของโมโนเมอร์ และความหมายของ e ก็คือแรงกระทำทางไฟฟ้าของประจุถาวรบนหมู่แทนที่ที่พันธะคู่ ค่า Q และค่า e ของโมโนเมอร์ต่าง ๆ แสดงให้ดูในตารางที่ 7.2 ซึ่งค่าดังกล่าวนี้เป็นค่าประมาณและหามาได้อย่างหยาบ ๆ ในการใช้หาค่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ แต่อย่างไรก็ตาม Q-e scheme ก็มีประโยชน์อย่างยิ่งในการทำนายค่า r_1 และ r_2 เมื่อค่าดังกล่าวไม่สามารถหาได้จากการทดลอง

ตารางที่ 7.2 Q-e ของโมโนเมอร์ชนิดต่าง ๆ

โมโนเมอร์	Q	e
Acrylic acid	1.15	0.77
Acrylonitrile	0.60	1.20
1,3-Butadiene	2.39	-1.05
Isobutylene	0.033	-0.96
Trichloroethylene	0.019	1.86
Monochlorotrifluoroethylene	0.020	1.48
m-Chlorostyrene	1.03	-0.36
o-Chlorostyrene	1.28	-0.36
p-Chlorostyrene	1.03	-0.33
2,5-Dichlorostyrene	1.60	0.09
Ethylene	0.015	-0.20
p-Fluorostyrene	0.83	-0.12
Isoprene	3.33	-1.22
Maleic anhydride	0.23	2.25
Methyl acrylate	0.42	0.60
Methyl methacrylate	0.74	0.40
α-Methylstyrene	0.98	-1.27
p-Methylstyrene	1.27	-0.98
Propylene	0.002	-0.78
Styrene (reference)	1.0	-0.80
Vinyl acetate	0.026	-0.22
Vinyl bromide	0.047	-0.25
Vinyl chloride	0.044	0.20
Vinylidene chloride	0.23	0.36

เพื่อให้เข้าใจเกี่ยวกับ Q-e scheme ดีขึ้น อาจพิจารณาปฏิกิริยาโคโพลีเมอไรเซชัน ใน 2 ลักษณะ คือ สายโซ่แรดดิคัล $M_1\cdot$ รวมตัวกับโมโนเมอร์ M_1 และ M_2 ดังนี้

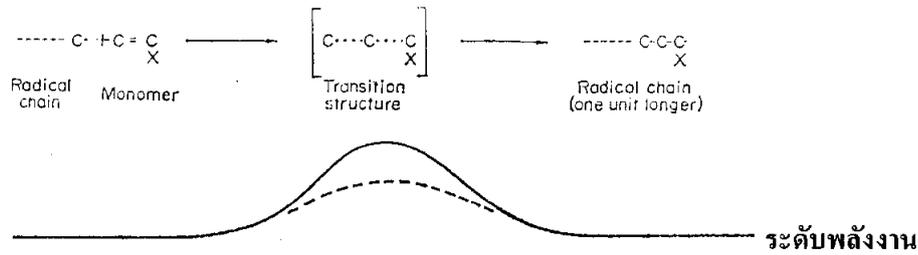


โดยเปรียบเทียบความว่องไวของโมโนเมอร์ต่าง ๆ กับแรดดิคัลที่เหมือนกัน หรือ อีกลักษณะหนึ่งอาจพิจารณาโมโนเมอร์ชนิดเดียวกันรวมตัวกับแรดดิคัลต่างชนิดดังนี้



ความว่องไวของโมโนเมอร์กับแรดดิคัลในโคโพลีเมอไรเซชันสามารถศึกษาได้จากธรรมชาติของหมู่แทนที่บนพันธะคู่ของโมโนเมอร์ ซึ่งหมู่แทนที่เหล่านี้มีอิทธิพลต่อความว่องไวได้ 3 กรณี คือ กรณีแรก หมู่แทนที่อาจจะกระตุ้นพันธะคู่ทำให้โมโนเมอร์ว่องไวขึ้น กรณีที่ 2 อาจทำให้แรดดิคัลเสถียรโดยเรโซแนนซ์ กรณีที่ 3 อาจเกิดการกีดขวางเวลาทำปฏิกิริยา

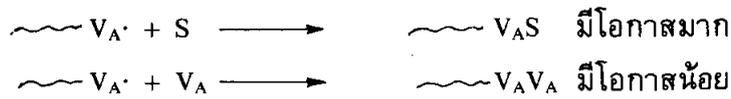
พิจารณากรณีสไตรีนกับไวนิลอะซีเตต ผลของหมู่แทนที่ X ที่มีต่อความว่องไวของ โมโนเมอร์ $H_2C=CHX$ พบว่าจะขึ้นอยู่กับโอกาสของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่เกิดจาก หมู่ X อาจพิจารณาจากระดับกำแพงพลังงานในรูปที่ 7.4 โดยที่สารเชิงซ้อนที่ถูกกระตุ้น ซึ่งเขียนอยู่ในวงเล็บ จะเห็นว่าถ้าระดับกำแพงพลังงานลดลง การรวมตัวของโมโนเมอร์ กับแรดดิคอลละจะเกิดเร็วขึ้น กรณีของสไตรีน ซึ่งหมู่ X คือวงแหวนเบนซีนซึ่งมีโอกาสเกิด การเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอน เพราะฉะนั้นกำแพงพลังงานจะลดต่ำลง ในกรณีนี้ประมาณ 84 กิโลจูล



รูปที่ 7.4 แสดงระดับพลังงานระหว่างเกิดการรวมตัวระหว่างสายโซ่แรดดิคอลล กับโมโนเมอร์

เมื่อโมเลกุลของสไตรีนรวมตัวกับสายโซ่แรดดิคอลลแล้ว ที่คาร์บอนตัวสุดท้ายจะมี อิเล็กตรอนเดี่ยว ทำให้ความว่องไวต่ำ เพราะเกิดการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนได้มาก พวก แรดดิคอลลที่เกิดจากโมโนเมอร์ตัวเดียวกันถ้าโมโนเมอร์มีความว่องไวสูง แรดดิคอลลจะมี ความว่องไวต่ำ เนื่องจากความเสถียรที่เกิดจากเรโซแนนซ์จะลดความว่องไวของแรดดิคอลล ในกรณีของไวนิลอะซีเตตแรดดิคอลล โอกาสที่จะเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนต่ำ ทำให้ แรดดิคอลลมีความว่องไวสูง ผลของหมู่แทนที่ซึ่งลดความว่องไวของแรดดิคอลลจะมีมากกว่าผลของการเพิ่มความว่องไวในโมโนเมอร์ เช่น แรดดิคอลลสไตรีนว่องไวต่ำกว่าไวนิล อะซีเตตประมาณ 10^3 เท่า ขณะที่โมโนเมอร์สไตรีนว่องไวกว่าโมโนเมอร์ไวนิลอะซีเตต ประมาณ 50 เท่าเท่านั้น นั่นคือ โมโนเมอร์สไตรีนรวมตัวได้ดี แต่โมโนเมอร์ไวนิลอะซีเตต รวมตัวไม่ค่อยดี ขณะเดียวกัน แรดดิคอลลสไตรีนรวมตัวไม่ค่อยดี แต่แรดดิคอลลไวนิลอะซีเตต เป็นแรดดิคอลลที่รวมตัวได้ดี อาจสรุปให้เห็นชัดเจนดังนี้ (โดย S = สไตรีน, V_A = ไวนิล อะซีเตต)





เพราะฉะนั้นกลุ่มของ -SSSSS มักจะพบยาวกว่ากลุ่ม -V_AV_AV_A วิธีการดังกล่าวเป็นวิธีการสังเกตเชิงคุณภาพ ซึ่งอาจกำหนดโมโนเมอร์อ้างอิงขึ้นมาหนึ่งตัวเป็นแรดดิคอลอ้างอิง ถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างโมโนเมอร์ตัวนั้นกับแรดดิคอลของมันเองกำหนดความว่องไวสัมพัทธ์เป็น 1 ตารางที่ 7.3 แสดงความว่องไวสัมพัทธ์ (relative reactivity) ของโมโนเมอร์กับแรดดิคอลอ้างอิงที่อุณหภูมิ 60°C

ตารางที่ 7.3 ความว่องไวสัมพัทธ์ของโมโนเมอร์กับแรดดิคอลอ้างอิงที่อุณหภูมิ 60°C

โมโนเมอร์	แรดดิคอลอ้างอิง				
	Styrene	Methyl Methacrylate	Acrylonitrile	Vinyl Chloride	Vinyl Acetate
Styrene	(1.0)	2.2	25	50	100
Methyl methacrylate	1.9	(1.0)	6.7	10	67
Acrylonitrile	2.5	0.82	(1.0)	25	20
Vinylidene chloride	5.4	0.39	1.1	5	10
Vinyl chloride	0.059	0.10	0.37	(1.0)	4.4
Vinyl acetate	0.019	0.05	0.24	0.59	(1.0)

จากที่อธิบายมาทั้งหมดนั้นเป็นเหตุผลของการสังเกตเชิงคุณภาพ ซึ่งต่อมามีผู้พยายามทำให้เป็นวิธีการทางปริมาณมากขึ้น คือ อัลเฟรย์ (Alfrey) และ ไพร์ซ (Price) ที่เรียกว่า Q-e scheme ซึ่งได้อธิบายมาแล้วข้างต้น โดยเขาใช้ปัจจัย 2 ชนิดในการหาอัตราการรวมตัวของโมโนเมอร์เข้าไปยังสายโซ่แรดดิคอล คือความว่องไวสัมพัทธ์ (ซึ่งอธิบายมาข้างต้น) กับผลของสภาพขั้วอันเนื่องมาจากประจุไฟฟ้า ซึ่งมีประโยชน์ที่สามารถนำไปหาค่า r_1 และ r_2 ได้ด้วย

7.5) โคโพลีเมอร์แบบบล็อก

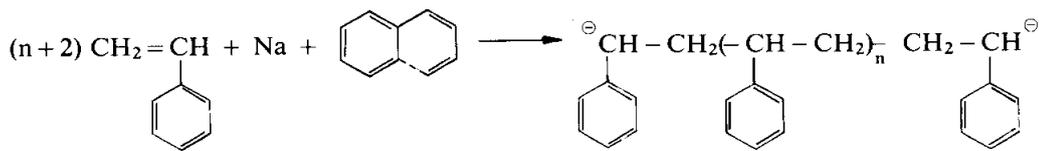
โคโพลีเมอร์แบบบล็อก หมายถึงโคโพลีเมอร์ที่มีกลุ่มของโมโนเมอร์ชนิดหนึ่งอยู่ในสายโซ่ติด ๆ กันมากกว่าหนึ่งหน่วย ซึ่งจะมีผลต่อสมบัติเชิงกลของโคโพลีเมอร์ตัวนั้นด้วย สมบัติเชิงกลนี้จะแตกต่างกันไปตามความแตกต่างของจำนวนหน่วยโมโนเมอร์ที่อยู่เป็นกลุ่ม ๆ

ส่วนวิธีการเตรียมโคโพลีเมอร์แบบบล็อก อาจทำได้หลายวิธีเช่นในพอลิเมอร์ไซโซไซคลิกแบบขั้น ตัวอย่างเช่น ใช้โพลีเอสเตอร์ 2 ตัวที่แตกต่างกัน เตรียมโดยแยกกันก่อนแล้วค่อยนำมาผสมกัน หลังจากนั้นปล่อยให้ปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไซโซไซคลิกเกิดไปเรื่อย ๆ จะได้โคโพลีเมอร์แบบบล็อกตามต้องการ สมมติว่าเอสเตอร์ชนิดแรกเป็น A ชนิดที่สองเป็น B ตอนแรกทำปฏิกิริยาแยกกัน อาจได้ AAA และ BBB เป็นต้น แล้วนำมาผสมกันเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไซโซไซคลิกเป็น

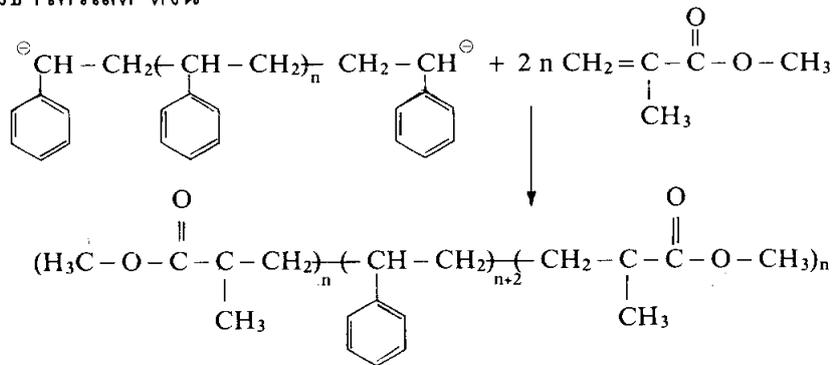


จำนวนหน่วยอาจไม่เท่ากันก็ได้ นอกจากวิธีนี้อาจเตรียมโดยปฏิกิริยาการเปิดวงก็ได้

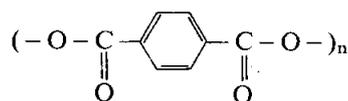
วิธีเตรียมโคโพลีเมอร์แบบบล็อกที่เหมาะสมที่สุดคือ เตรียมจากหลักของลิฟวิงโพลีเมอร์ในระบบของโพลีเมอร์ไซโซไซคลิกโดยออลบ ตัวอย่างเช่น ลิฟวิงโพลีสไตรีนอาจผสมเมธิลเมธาไครเลตลงไปเมื่อโมโนเมอร์สไตรีนโพลีเมอร์ไซโซไซคลิกหมดแล้ว



จากนี้ผสมเมธิลเมธาไครเลตลงไป จะได้โคโพลีเมอร์แบบบล็อกของสไตรีนกับเมธิลเมธาไครเลต ดังนี้

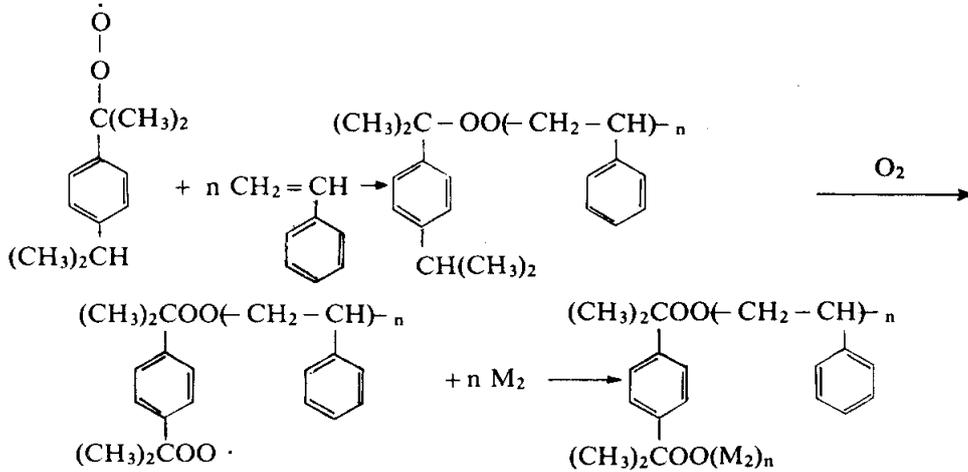


โพลีเมอร์ิก ฟธอไลล เปอร้ออกไซด์ (polymeric phthaloyl peroxide) ซึ่งมีสูตรโครงสร้าง ดังนี้



สามารถใช้เป็นตัวเริ่มในไวนิลโพลีเมอไรเซชันที่อุณหภูมิต่ำ ๆ พอได้โฮโมโพลีเมอร์ตามต้องการแล้วให้เติมโมโนเมอร์ชนิดอื่นที่ต้องการลงไป และเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น จะได้โพลีเมอร์แบบบล็อกตามต้องการ เทคนิคนี้ใช้เตรียมโคโพลีเมอร์สไตรีน-เมทิลเมทาคริเลต โคลีโพลีเมอร์ไวนิลอะซิเตต-สไตรีน และโคโพลีเมอร์ไวนิลอะซิเตต-เอทิลอะคริเลต

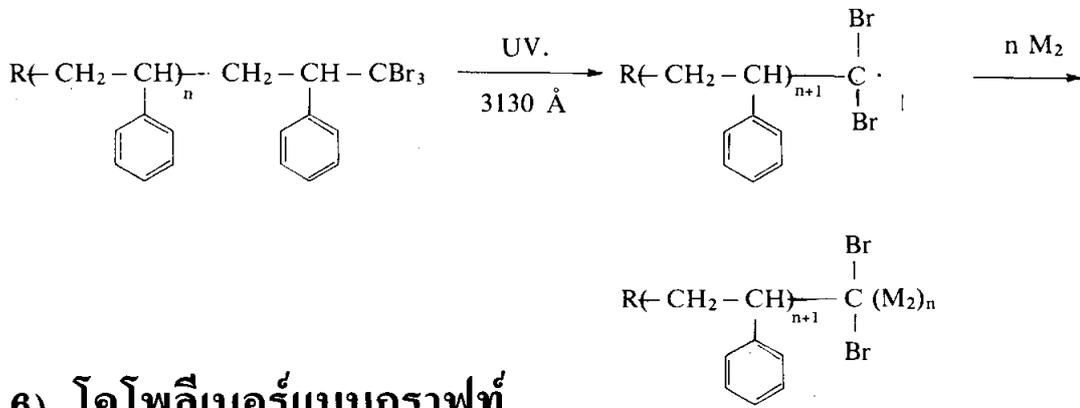
นอกจากนี้โคโพลีเมอร์แบบบล็อกอาจเตรียมได้จากตัวเริ่ม ไดไอโซโพรพิลเบนซีน โมโนไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หรือถ้าเป็นโพลีเมอไรเซชันโดยแรดดิคัล โพลีเมอร์ที่ได้อาจใช้ออกซิเจนออกซิไดซ์ให้เกิดสายโซ่แรดดิคัลก่อน จากนั้นเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองลงไป (M₂) ดังปฏิกิริยาข้างล่างจะได้โคโพลีเมอร์แบบบล็อก



นอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังอาจเตรียมโคโพลีเมอร์แบบบล็อกได้จากการทำให้สายโซ่โฮโมโพลีเมอร์ขาด ด้วยการใช้รังสีที่มีพลังงานสูง จะได้แรดดิคัลที่หมู่ปลาย แล้วเติมโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่งลงไป ดังปฏิกิริยา



อีกกรณีหนึ่งโฮโมโพลีเมอร์สามารถเตรียมให้ได้หมู่ปลายที่สามารถทำให้หลุดได้ง่ายด้วยแสงอุลตราไวโอเลต เมื่ออะตอมที่หมู่ปลายหลุดออกไป จะเกิดฟรีแรดดิคัล จากนั้นก็ผสมโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่งลงไป เช่น



7.6) โคลโพลิเมอร์แบบกราฟท์

โคลโพลิเมอร์ซึ่งประกอบด้วยสายโซ่หลักเป็นโฮโมโพลิเมอร์ และมีกิ่งสาขาแยกเป็นโพลิเมอร์อีกชนิดหนึ่ง ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าโคลโพลิเมอร์แบบกราฟท์ ซึ่งเกิดจากการมีจุดว่องไวเกิดที่ในสายโซ่หลักไม่ใช่อยู่อที่ปลายสายโซ่ แล้วเติมโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่งลงไป วิธีที่ใช้กันมากคือใช้แสงอัลตราไวโอเล็ตทำให้เกิดการดึงอะตอมไฮโดรเจนออกจากสายโซ่โพลิเมอร์ ทำให้เกิดแรดดิคัลในสายโซ่โพลิเมอร์ แล้วเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองลงไป ข้อที่ยุ่งยากของวิธีนี้อยู่ที่โฮโมโพลิเมอร์หรือโมโนเมอร์ชนิดแรกอาจเข้ารวมตัวที่จุดว่องไวแทนที่จะเป็นโมโนเมอร์ชนิดที่สอง ซึ่งอาจแก้ไขได้ด้วยการฉายแสงที่สายโซ่โพลิเมอร์ในบรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจน แล้วเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองเข้าไปด้วยเลยที่ดีที่สุดต้องเลือกโมโนเมอร์ชนิดแรกที่ไม่ค่อยว่องไว แต่พอเป็นโพลิเมอร์แล้วว่องไวต่อรังสีหรือแสงมาก และเกิดแรดดิคัลได้มาก

อีกวิธีหนึ่งอาจเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างตัวเริ่มกับสายโซ่โพลิเมอร์ ในสารละลายของโมโนเมอร์ชนิดที่สอง ปฏิกิริยาจะเกิดจุดว่องไวโดยการหลุดออกของอะตอมไฮโดรเจน แล้วโมโนเมอร์ชนิดที่สองจะเข้ารวมตัวที่จุดว่องไวต่อไป วิธีนี้เรียกว่า transfer grafting โดยใช้หลักของปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่

ปัญหาที่พบในการเตรียมโคลโพลิเมอร์แบบกราฟท์คือ มักจะเกิดโฮโมโพลิเมอร์ที่กิ่งสาขาด้วยและบางที่สายโซ่ที่มีแรดดิคัลไม่เกิดปฏิกิริยา กรณีนี้ขึ้นกับประสิทธิภาพของตัวเริ่มที่ใช้ซึ่งพบว่าตัวเริ่มที่ดีที่สุดคือ เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ใช้ได้ดีมากกับโพลีสไตรีนซึ่งทำให้เกิดกราฟท์ด้วยเมธิลเมธาไครเลต ในขณะที่ใช้ azobisisobutyronitrile ไม่ได้ผลดีเท่าที่ควร การที่เกิดกราฟท์ที่กิ่งสาขานี้ทำให้คุณสมบัติของโคลโพลิเมอร์ที่ได้ดีขึ้น ตัวอย่างเช่นพวกเส้นใยสังเคราะห์ซึ่งไม่ค่อยรวมตัวกับสีผสม แต่การกราฟท์ด้วยโพลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งเข้าไปที่กิ่งสาขา ช่วยทำให้เส้นใยสังเคราะห์ผสมสีได้ง่ายขึ้น เป็นต้น

สรุปบทที่ 7

1. โคลิโพลีเมอร์ไรเซชัน หมายถึงการนำโมโนเมอร์มากกว่าหนึ่งชนิดมาโพลีเมอร์ไรซ์เข้าด้วยกันเป็นสายโซ่โมเลกุลยาว ทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีสมบัติเหมาะสมกับการใช้งานยิ่งขึ้นและมีด้วยกัน 4 ชนิด คือ โคลิโพลีเมอร์แบบสลับ แบบสุ่ม แบบบล็อก และแบบกราฟท์
2. อัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์ หมายถึงอัตราส่วนของค่าคงที่อัตราของแรดดิคัลที่รวมตัวกับโมโนเมอร์ชนิดเดียวกันต่อค่าคงที่อัตราของแรดดิคัลที่รวมตัวกับโมโนเมอร์ต่างชนิด
3. โคลิโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอุดมคติ จะมีค่า $r_1 r_2 = 1$ หมายความว่าแรดดิคัลทั้งสองชนิดไม่มีความเอนเอียงว่าจะว่องไวต่อการรวมตัวกับโมโนเมอร์ตัวใดตัวหนึ่งมากกว่ากัน จึงได้โพลีเมอร์เป็นแบบสุ่ม ส่วนโคลิโพลีเมอร์ไรเซชันแบบสลับ ค่า $r_1 = r_2 = 0$ และโคลิโพลีเมอร์ไรเซชันแบบบล็อก ค่า r_1 และ r_2 จะมากกว่า 1 ทั้งคู่
4. พฤติกรรมของโคลิโพลีเมอร์ไรเซชันส่วนใหญ่จะอยู่ระหว่างแบบอุดมคติ กับแบบสลับ คือ $0 < r_1 r_2 < 1$ หมายถึงเป็นแบบสลับไม่สม่ำเสมอ เหมือนกรณี $r_1 = r_2 = 0$
5. โคลิโพลีเมอร์ไรเซชันแบบเอซีโอโทรพ หมายถึง กรณี $r_1 r_2 \neq 1$ จะเกิดจุดตัดของเส้นกราฟ $F - f_1$ กับเส้นทะแยงมุม ทำให้ตรงจุดนั้น $F_1 = f_1$ นั่นคือใส่โมโนเมอร์ลงไปเท่าไร จะได้สัดส่วนของโมโนเมอร์ในโพลีเมอร์ออกมาเท่านั้น
6. Q-e scheme เป็นวิธีการหาค่า r_1 และ r_2 โดยการสังเกต ซึ่งทำได้โดยการกำหนดค่า Q และ e ของแต่ละโมโนเมอร์ให้สัมพันธ์กับสไตรีนที่ถือเป็นตัวอ้างอิง มีค่า $Q = 1.0$ และ $e = -0.8$
7. วิธีเตรียมโคลิโพลีเมอร์แบบบล็อก ที่ดีที่สุดคือใช้หลักการของลิฟวิ่งโพลีเมอร์ ส่วนแบบกราฟท์นิยมใช้แสงอัลตราไวโอเลตทำให้เกิดแรดดิคัลในสายโซ่โพลีเมอร์ แล้วเติมโมโนเมอร์ชนิดที่สองลงไป

แบบฝึกหัดบทที่ 7

- จงอธิบายว่า พฤติกรรมของโคโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอุดมคติ กับแบบสลับ มีอะไรที่แตกต่างกัน
- จากค่า r_1 และ r_2 ที่กำหนดให้ข้างล่างนี้ จงอธิบายให้เห็นว่าส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์จะเป็นอย่างไรบ้าง

กรณีที่ 1	$r_1 = 0.2$	$r_2 = 0.5$
กรณีที่ 2	$r_1 = 0.3$	$r_2 = 8$
กรณีที่ 3	$r_1 = 10$	$r_2 = 1$
- จงเขียนกราฟแสดง ส่วนประกอบของโคโพลีเมอร์โดยเขียนระหว่างเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ M_1 ที่ปรากฏในสายโซ่โคโพลีเมอร์ (F_1) กับเศษส่วนโมลของโมโนเมอร์ที่ใส่ลงไป (f_1) ของโคโพลีเมอร์ข้างล่างนี้
 - บิวตะไดอิน (M_1), สไตรีน (M_2) ที่ 60°C ; $r_1 = 1.39$, $r_2 = 0.78$
 - ไวนิลอะซีเตต (M_1), สไตรีน (M_2) ที่ 60°C ; $r_1 = 0.01$, $r_2 = 55$
 - มาลิก แอนไฮไดรด์ (M_1), ไอโซโพรพิล อะซีเตต (M_2) ที่ 60°C ;
 $r_1 = 0.002$, $r_2 = 0.032$โดยที่แต่ละระบบจะใส่โมโนเมอร์ทั้ง 2 ชนิด ในสัดส่วนที่เข้มข้นเท่ากัน
- จากตารางที่ 7.2 ใช้ค่า Q และค่า e คำนวณหาค่าอัตราส่วนความว่องไวของโมโนเมอร์สำหรับคู่โมโนเมอร์สไตรีน-บิวตะไดอิน แล้วเปรียบเทียบผลที่ได้กับค่าจากตารางที่ 7.1
- ถ้าให้อะโครโลไนไตรล์เป็นโมโนเมอร์ M_1 ใช้ความเข้มข้น 1 โมล โคโพลีเมอร์ไรซ์กับเมธิลไวนิลคีโตน (M_2) 2 โมล ที่อุณหภูมิ 60°C ถ้า $r_1 = 0.60$ และ $r_2 = 1.66$ จงคำนวณเศษส่วนโมลของอะโครโลไนไตรล์ในโคโพลีเมอร์ที่เกิดขึ้น เมื่อโมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ 2 โมล