

บทที่ 8

กระบวนการโพลีเมอไรเซชัน (Polymerisation Processes)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. ระบุปัญหาที่จะเกิดขึ้นในการเตรียมกระบวนการโพลีเมอไรเซชันและสามารถแก้ไขได้
2. อธิบายกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ แบบสารละลาย แบบแขวนลอย และแบบอิมัลชันได้
3. เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแต่ละแบบได้
4. เลือกใช้กระบวนการโพลีเมอไรเซชันที่เหมาะสมเพื่อนำไปเตรียมโพลีเมอร์ที่ต้องการได้

กระบวนการโพลีเมอไรเซชัน เป็นกระบวนการหรือวิธีการที่จะเปลี่ยนโมเลกุลของ โมโนเมอร์ซึ่งเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ไปเป็นโพลีเมอร์ซึ่งมีโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังนั้นในกระบวนการ นี้จะมีปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเกิดขึ้น แต่กระบวนการโพลีเมอไรเซชันนั้นถึงการปฏิบัติจริง จึงอาจจะเรียกว่าวิธีการหรือเทคนิคโพลีเมอไรเซชัน (methods หรือ techniques of polymerisation) ก็ได้ ซึ่งปกติที่ใช้กันมีอยู่ด้วยกัน 4 แบบ คือแบบบัลค์ (bulk) แบบสารละลาย (solution) แบบ แขนวลอย (suspension) และแบบอิมัลชัน (emulsion) แต่ก่อนจะไปถึงกระบวนการแบบต่าง ๆ น่าจะมาพิจารณาปัญหาต่าง ๆ ที่จะเกิดในการเตรียมโพลีเมอร์ เพื่อจะได้ระมัดระวังและ ยึดเป็นเกณฑ์ในการพิจารณาการเตรียมโพลีเมอร์ต่อไป

8.1) ปัญหาพื้นฐาน

ปัญหาที่จะพบในการเตรียมกระบวนการโพลีเมอไรเซชันมีอยู่มากมาย เช่น การที่ โมโนเมอร์และตัวเร่งเป็นสารพิษก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพ หรืออาจเป็นสารที่ติดไฟรุนแรง มีกลิ่นที่เป็นพิษต่อร่างกาย ตัวอย่างเช่น อะโครโลไนไตรล์ ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$) เป็นสารพิษ เพราะมีหมู่ไซยาไนด์ พวกตัวเร่งซีเกลอร์-แนตตา เช่น อลูมิเนียมไตรเอทิลสามารถติดไฟ อย่างรุนแรงด้วยตัวเองถ้ามีอากาศ การเตรียมจึงต้องกระทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน สำหรับโพลีเมอร์ที่เตรียมได้นั้นไม่มีปัญหาแต่อย่างใด ตัวมันเองไม่มีพิษไม่มีภัย ไม่เหมือนสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ แต่โพลีเมอร์ไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธีการ กลั่น วิธีการสกัด หรือวิธีการตกผลึกเหมือนสารโมเลกุลเล็ก ๆ ได้ ดังนั้นจึงมักจะพบ ส่วนประกอบที่ไม่บริสุทธิ์ปะปนมาบ้างในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ ขึ้นอยู่กับเทคนิคหรือกระบวนการ ที่ใช้ และมีเกณฑ์บางอย่างที่จะเลือกใช้กระบวนการเหล่านี้โดยพิจารณาจากผลของอุณหภูมิ

ในปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากพันธะคู่ไปเป็นพันธะเดี่ยวจะเกิดการคาย ความร้อนออกมา (เป็น $-\Delta H_p$) โดยทั่ว ๆ ไปความร้อนของโพลีเมอไรเซชัน ($-\Delta H_p$) จะมี ขนาดประมาณ 10 ถึง 20 kcal/mol. ทำให้มีอุณหภูมิเพิ่มสูงในระหว่างเกิดโพลีเมอไรเซชัน และมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา การกำจัดความร้อนก็มีข้อจำกัดที่โมโนเมอร์และโพลีเมอร์ มักจะเป็นตัวนำความร้อนที่ไม่ดี นอกจากนี้อุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้น จะมีผลต่อความยาวของสาย โซ่ด้วยคือทำให้ได้สายโซ่สั้น น้ำหนักโมเลกุลต่ำ และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมากคือ มีขนาดแตกต่างกันมากมาย โมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่มากจะเกิดผลของการกีดขวางสูง ทำให้ เกิดโพลีเมอร์ได้ยากกว่าโมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่น้อย และโมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่มาก มี ความร้อนของโพลีเมอไรเซชัน ($-\Delta H_p$) ต่ำกว่า ดูตารางที่ 8.1 ที่สังเกตได้ง่าย ๆ คือสไตรีน α -เมทิล สไตรีน

ตารางที่ 8.1 ความร้อนของโพลีเมอไรเซชัน ($-\Delta H_p$) เมื่อโมโนเมอร์เปลี่ยนเป็นโพลีเมอร์

โมโนเมอร์	หน่วยโครงสร้าง	$-\Delta H_p$, kcal/mol
Ethylene	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	22.7
Propylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	20.5
Isobutylene	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	12.3
Butene-1	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$	20.0
Isoprene	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$	17.4
Styrene	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	16.7
α -Methyl styrene	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$	8.4
Vinyl chloride	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	22.9
Vinyl acetate	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)-$	21.0
Acrylonitrile	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	18.4
Methyl methacrylate	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)-$	13.5
Ethyl acrylate	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)-$	18.8
Methyl acrylate	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)-$	18.8
Acrylamide	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-$	19.8
Tetrahydrofuran	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$	5.3

ปัญหาต่าง ๆ ดังกล่าวมานั้นเป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึง ในการที่จะเตรียมโพลีเมอร์โดยกระบวนการต่าง ๆ กระบวนการโพลีเมอไรเซชันอาจจะทำโดยโมโนเมอร์อย่างเดียว ซึ่งเป็นแบบบัลค์ หรือถ้าทำโดยมีตัวทำละลายด้วยเป็นแบบสารละลาย หรืออาจจะทำแบบแขวนลอยซึ่งใช้น้ำแทนตัวทำละลาย หรืออาจจะทำเป็นแบบอิมัลชันในน้ำก็ได้ ทั้ง 4 วิธีนี้ใช้กันในอุตสาหกรรม และนิยมใช้เรดดิคัลเป็นตัวเริ่ม ซึ่งเป็นโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่ เช่นโพลีสไตรีน ในระบบที่เป็นอ็อกซิเจนและสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน ถ้ามีน้ำจะทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาเพราะน้ำไปทำลายความว่องไว จึงต้องใช้กระบวนการที่ไม่มีน้ำ คือกระบวนการแบบบัลค์กับแบบสารละลายเท่านั้น ในโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น ใช้กระบวนการแบบอิมัลชันและแบบแขวนลอยไม่ค่อยมาก แต่อาจจะมีบ้าง เช่น เอทิลีนไดคลอไรด์กับไซเดียมโพลีซัลไฟด์เกิดปฏิกิริยาควบแน่นได้ยางเอทิลีน โพลีซัลไฟด์กับไซเดียมคลอไรด์ กรณีนี้ใช้กระบวนการอิมัลชัน หรือพวกโพลีเมอไรเซชันในสถานะก๊าซกับโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่นที่เกิดระหว่างผิวหน้าสัมผัสกัน (interfacial condensation) นิยมใช้กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย

8.2) โพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ (Bulk polymerisation)

โพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ หรืออาจเรียกแบบบล็อก(block) หรือแบบแมส(mass) ก็ได้ ส่วนประกอบจะมีเพียงโมโนเมอร์และตัวเริ่มเท่านั้น จึงเป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุด และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสิ่งเจือปนผสมอยู่น้อยที่สุด แต่ปัญหาของกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบนี้ก็มีตรงที่คายความร้อนสูง โดยเฉพาะในโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่เรดดิคัล ทำให้อัตรา

เร็วเพิ่มมากขึ้นเพราะตัวเริ่มสลายตัวได้มากขึ้นและโมเลกุลได้รับพลังงานเพิ่มขึ้น ทำให้การระบายความร้อนทำได้ยากเนื่องจากความหนืดที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ยากแก่การควบคุม จึงเกิดความร้อนสูงเป็นจุด ๆ ซึ่งมีผลให้เกิดการย่อยสลายของสายโซ่ และได้น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันมากเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ด้วย นอกจากนี้ยังอาจเกิดการเร่งที่ควบคุมไม่ได้ ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการ ดังนั้นกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์จึงไม่ค่อยใช้กับโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดดิคัล เนื่องมาจากปัญหาที่เกิดขึ้นดังกล่าวแต่อย่างไรก็ตามพวกพลาสติกหล่อ อาจใช้กระบวนการนี้ เช่น โพลีเอทิลีน โพลีสไตรีน โพลีเมทิลเมทาไครเลต โพลีไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น ซึ่งเป็นกรณีที่ต้องการโพลีเมอร์ที่มีความใสเนื่องจากได้ผลิตผลเป็นแบบอสังฐาน

เนื่องจากปัญหาการระบายความร้อนดังกล่าว จึงนิยมใช้กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ในโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น เพราะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนไม่สูงนัก และในระหว่างเกิดปฏิกิริยาความหนืดไม่สูงมาก เพราะสายโซ่จะค่อย ๆ ยาวขึ้น และจะยาวมากเมื่อปฏิกิริยาใกล้สมบูรณ์ ทำให้การระบายความร้อนและไล่ฟองได้ง่าย ในกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์อาจทำได้ 2 วิธีที่ต่างกันคือ

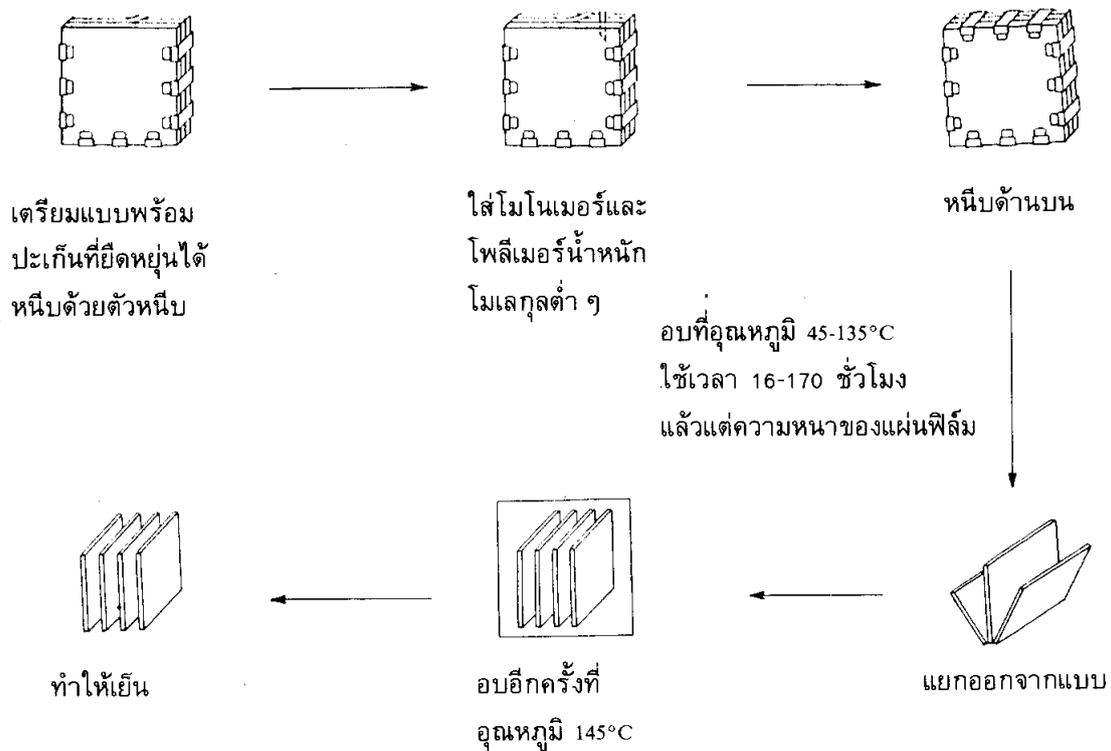
8.2.1) วิธีที่ไม่ต้องกวน วิธีนี้ใช้ กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์เพื่อเตรียมโพลีเมอร์ที่มีรูปทรงตามต้องการเลย เช่นการเตรียมโพลีเมอร์ฟีนอล-ฟอร์มาลดีไฮด์ภายใต้ความดัน การเตรียมแผ่นโพลีเมทิลเมทาไครเลตโดยการหล่อ(ดูรูปที่ 8.1) การเตรียมแบบนี้มีประโยชน์หลายอย่างเช่นการเกิดการเร่งโดยอัตโนมัติทำให้ได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงจึงค่อนข้างเหนียวและจุดหลอมตัวสูง แต่การนำไปทำรูปอย่างอื่น ๆ จะทำได้ยาก เพราะจุดหลอมตัวสูงนั่นเอง ถ้าต้องการรูปลักษณะอย่างไรก็ต้องทำแบบมาเลย เมื่อได้โพลีเมอร์ออกมาก็นำไปใช้งานได้ สิ่งที่ต้องระวังในการใช้กระบวนการนี้คือ

ก) ความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาจะต้องพยายามระบายออกให้ดี เพราะจะทำให้โมโนเมอร์เดือด และทำให้เกิดฟองในแผ่นโพลีเมอร์

ข) ต้องพยายามทำให้โมโนเมอร์เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ทั้งหมด

ค) การหดตัวที่จะเกิดขึ้นในโพลีเมอไรเซชัน

ปัญหาทั้ง 3 ข้อดังกล่าว สามารถจะทำให้เกิดน้อยลงได้โดยการเติมโพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ มีลักษณะเหมือนน้ำเชื่อมช่วยลดการเกิดก๊าซ เติมลงไปประมาณ 10-30% และเติมเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่มประมาณ 0.02-0.05% สำหรับพวกไวนิลโมโนเมอร์ เช่น เมทิลเมทาไครเลต มักจะเกิดการหดตัวจะทำให้แผ่นโพลีเมอร์บิดงอจึงต้องใส่ปะเก็นที่ยืดหยุ่นได้ระหว่างแผ่นแก้วตัวแบบและหนีบด้วยตัวหนีบ ดูรูปที่ 8.1



รูปที่ 8.1 แผนภาพการเตรียมโพลีเอไมด์เมธาไครเลตแบบหล่อโดยกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์

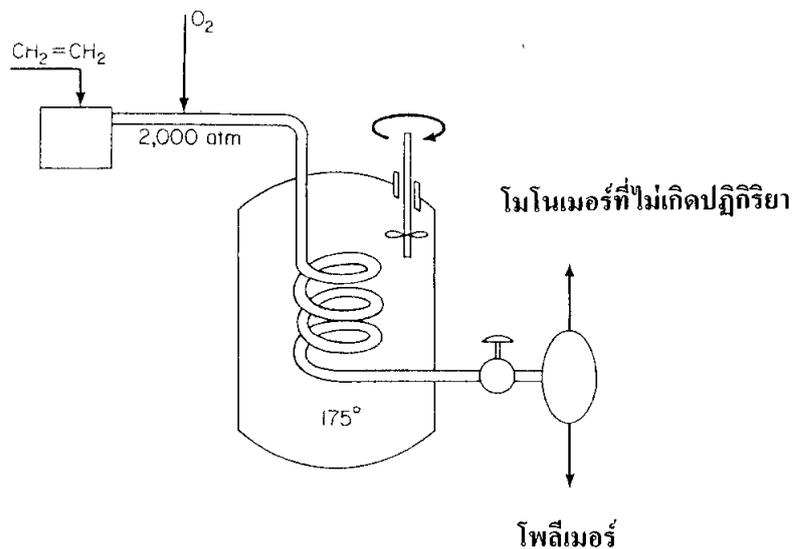
8.2.2) **วิธีที่ต้องกวน** วิธีนี้โพลีเมอร์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นของเหลวเมื่อยังอยู่ในเตาปฏิกรณ์ และถ้าการเปลี่ยนแปลงของโมโนเมอร์ไปเป็นโพลีเมอร์ไม่ถึง 70% โมโนเมอร์จะถูกแยกออกมาเพื่อผ่านกลับเข้าไปใหม่ ในเตาปฏิกรณ์จะมีที่กวนปั่นอยู่ตลอดเวลาโพลีเมอร์ที่เกิดสมบูรณ์แล้วอยู่ในสภาพหลอมเหลว จะถูกดูดออกไปจากเตาปฏิกรณ์ โดยเครื่องปั๊มส่งต่อเข้าไปยังเครื่องปั่นให้เป็นเส้นใย กรณีที่เป็นโพลีเมอร์จากการควบแน่นจะต้องมีที่แยกเอาน้ำออกไปด้วย ส่วนใหญ่จะใช้วิธีนี้กับพวกโพลีเอไมด์แบบควบแน่น เพราะมีความหนืดไม่สูงนัก สามารถกวนหรือปั่นได้ตลอดเวลา

8.3) โพลีเอไมด์ไรเซชันแบบสารละลาย (Solution polymerisation)

กระบวนการนี้แก้ปัญหาจากโพลีเอไมด์ไรเซชันแบบบัลค์ในส่วนของ การระบายความร้อนออกโดยตัวทำละลาย ดังนั้นแทนที่จะใช้เพียงโมโนเมอร์กับตัวเริ่มก็เพิ่มตัวทำละลาย

เข้าไปด้วย ทำให้ระบบเป็นสารละลายและมีความหนืดลดลงการกวนการปั่นกระทำได้สะดวกยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับแบบบัลด์ การควบคุมความร้อนง่ายขึ้น แต่ปัญหาที่จะเกิดตามมาก็มีเช่นกันคืออาจเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่โดยตัวทำละลาย และโพลีเมอร์ที่ได้อาจมีตัวทำละลายปะปนอยู่บ้างออกไม่หมด ซึ่งจะมีผลต่อคุณสมบัติของโพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งานที่นิยมใช้วิธีนี้เตรียมก็มีพวกไวโนลอะซีเตต อะคริโลไนไตรล์ และเอสเทอร์ของกรดอะคริลิก นอกจากนี้บางครั้งเอธิลีนก็อาจใช้วิธีนี้ โดยใช้น้ำหรือเบนซินเป็นตัวทำละลายช่วยแก้ปัญหาการควบคุมความร้อน สำหรับอะคริโลไนไตรล์ถูกโพลีเมอไรซ์ในสารละลายของน้ำโดยใช้ตัวเริ่มเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โพลีเมอไรเซชันจะเกิดรวดเร็วมาก และจะได้สารละลายเป็นแบบวิวิธพันธ์ โพลีอะคริโลไนไตรล์ตกตะกอนออกมาจากสารละลายได้ลักษณะเป็นผงเล็ก ๆ กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบสารละลายนี้อาจแบ่งย่อย ๆ ตามวิถุภาคที่ปรากฏดังนี้คือ

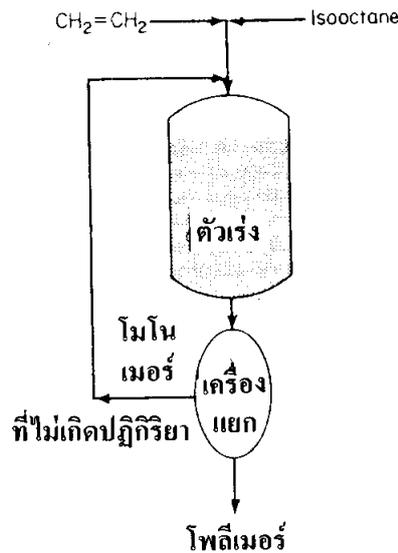
8.3.1) ส่วนประกอบทุกตัวละลายหมด ลักษณะนี้หมายถึงตัวทำละลายโมโนเมอร์ตัวเริ่ม และโพลีเมอร์ที่ได้ ละลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด เช่น เอธิลีนมีออกซิเจนเป็นตัวเริ่ม ใช้ความดัน 2000 atm. ผ่านเข้าไปในท่อที่ร้อนขนาด 5 มิลลิเมตร ยาว 20 เมตร ดูรูปที่ 8.2 โมโนเมอร์ที่ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาจะถูกแยกออกจากโพลีเมอร์เพื่อนำไปผ่านกระบวนการใหม่



รูปที่ 8.2 เตาปฏิกรณ์แบบท่อสำหรับโพลีเมอไรเซชันของเอธิลีน

ปกติใช้เวลาประมาณ 45 วินาที อุณหภูมิ 175°C โมโนเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ ประมาณ 22% ที่ปลายท่อของเตาปฏิกรณ์จะมีวาล์วปิดเปิด ให้โมโนเมอร์ และโพลีเมอร์ ผ่านออกไป โมโนเมอร์จะถูกแยกออกจากโพลีเมอร์ จากนั้นนำโพลีเมอร์ไปล้าง ทำให้แห้ง และบรรจุหีบห่อต่อไป. กรณีโพลีเมอร์ไรเซชันของตัวอื่น ๆ อาจใช้เตาปฏิกรณ์เป็นท่อยาว เป็นกิโลเมตรก็มี สำหรับเอธิลีนนั้นตัวโมโนเมอร์เป็นตัวทำละลายเอง

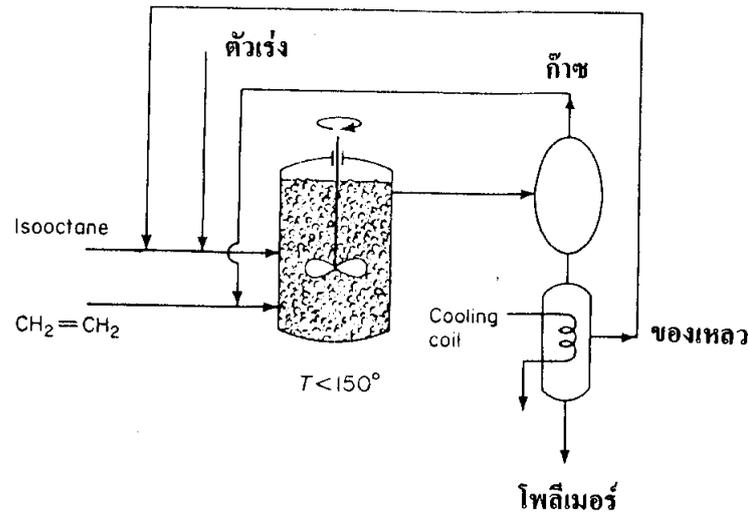
8.3.2 ระบบที่ตัวเริ่มไม่ละลาย เอธิลีนอาจเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันได้โดยใช้ตัวเริ่ม โครเมียม ซิลิกา อลูมินา ที่ความดันไม่สูงนัก ตัวเริ่มดังกล่าวไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับ โมโนเมอร์ วิธีนี้จะผ่านสารละลายเอธิลีนเจือจางในไฮโดรคาร์บอนอิมตัวเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ซึ่งมีตัวเริ่ม (หรือตัวเร่ง) อยู่ในนั้นและอยู่กับที่ อุณหภูมิประมาณ 150-180°C และความดัน 300-700 psi จากรูปที่ 8.3 โมโนเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ในเปอร์เซ็นต์ที่ค่อนข้างสูง ส่วนที่ไม่เปลี่ยนจะถูกนำกลับมาผ่านเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ใหม่



รูปที่ 8.3 เตาปฏิกรณ์ซึ่งบรรจุตัวเร่งไว้ภายในและอยู่กับที่ตลอด

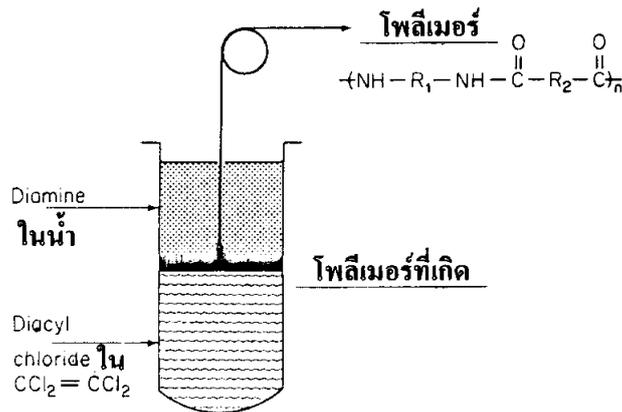
8.3.3) ระบบที่ตัวเริ่มและโพลีเมอร์ไม่ละลาย ในระบบนี้เป็นเนื้อผสมหรือเรียกว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยที่ตัวเริ่มและโพลีเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลายและโมโนเมอร์ เช่น โพลีเมอร์ไรเซชันของเอธิลีนโดยตัวเริ่มที่มีลักษณะแขวนลอยที่อุณหภูมิต่ำกว่า 150°C จากรูปที่ 8.4 จะเห็นว่าเมื่อผ่านเอธิลีนเข้าไปในเตาปฏิกรณ์ จะผ่านตัวทำละลายไฮโซออกเทนกับตัวเร่ง (ตัวเริ่ม) เข้าไปด้วย และต้องกวนตลอดเวลาให้เป็นสารละลายขุ่น ๆ แล้วผ่านไป ที่เครื่องแยกเพื่อนำก๊าซเอธิลีนกลับไปผ่านกระบวนการซ้ำใหม่ ส่วนโพลีเมอร์ในสารละลาย

แยกให้ผ่านลงไปในส่วนที่ทำให้เย็น แยกของเหลวและโพลีเมอร์ออกจากกันได้ เพราะ โพลีเมอร์จะเป็นของแข็งแยกออกมา นำไปล้าง ทำให้แห้งแล้วบรรจุหีบห่อต่อไป



รูปที่ 8.4 เตาปฏิกรณ์สำหรับระบบที่ตัวเร่งและโพลีเมอร์ไม่ละลายในโมโนเมอร์กับตัวทำละลาย

8.3.4) ระบบที่โพลีเมอร์ไม่ละลาย ระบบแบบนี้ในตอนแรกจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันหมดแต่พอได้โพลีเมอร์แล้ว โพลีเมอร์ไม่ละลาย จะเป็นของแข็งแยกออกมา ตัวอย่าง เช่นการเตรียมโพลีอะโครโลไนไตรล์โดยใช้เปอร์ซัลเฟตเป็นตัวเริ่มในสารละลายของน้ำ ที่อุณหภูมิ 80°C จะได้โพลีอะโครโลไนไตรล์ เป็นตะกอนตกออกมา นำไปกรอง แล้วล้าง ทำให้แห้ง และบรรจุหีบห่อต่อไป อีกตัวอย่างหนึ่งคือโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่นที่เกิดระหว่างผิวหน้าสัมผัสกัน ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดตรงรอยต่อระหว่างผิวหน้าของโมโนเมอร์ 2 ตัว เช่น ถ้าผ่านไดเอซิลคลอไรด์ในเตตระคลอโรเอธิลีนเป็นตัวทำละลายเข้าไปผสมกับสารละลายของไดเอมีนในน้ำ ดูรูปที่ 8.5 จะเกิดโพลีเมอไรเซชันทันทีตรงรอยต่อของผิวหน้าของโมโนเมอร์ทั้งสอง แต่ปฏิกิริยาจะเกิดไปได้ไม่นานก็จะหยุดเนื่องจากโมโนเมอร์ซึมผ่านชั้นของโพลีเมอร์ได้ยากขึ้น ดังนั้น โอกาสที่โมโนเมอร์ทั้งสองตัวจะทำปฏิกิริยากันจึงค่อย ๆ น้อยลง ด้วยเหตุนี้ต้องแก้ไขปัญหาดังกล่าวด้วยการดึงเอาโพลีเมอร์ออกมาเรื่อย ๆ ดูรูปที่ 8.5



รูปที่ 8.5 โพลีเมอโรไซเชชันแบบสารละลายที่เกิดควมแน่นระหว่างผิวหน้าที่สัมผัสกัน

เมื่อโพลีเมอร์ถูกดึงออกไปตามรูปที่ 8.5 โมโนเมอร์ในชั้นทั้งสองก็มีโอกาสเข้ามาสัมผัสกันและเกิดปฏิกิริยาโพลีเมอโรไซเชชันไปได้เรื่อย ๆ อัตราเร็วของโพลีเมอโรไซเชชันขึ้นอยู่กับอัตราของการดึงโพลีเมอร์ออกไปจากระหว่างชั้นทั้งสองว่าเร็วเพียงใด ถ้าดึงออกไปได้เร็ว โพลีเมอโรไซเชชันก็เกิดเร็ว สูตรโครงสร้างทั่วไปของโพลีเมอร์ตัวนี้คือ



8.4) โพลีเมอโรไซเชชันแบบแขวนลอย (Suspension polymerisation)

คำว่าโพลีเมอโรไซเชชันแบบแขวนลอยนั้นเนื่องมาจากเป็นโพลีเมอโรไซเชชันที่เกิดในระบบที่โมโนเมอร์กระจายเป็นเนื้อผสมกับน้ำซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย ลักษณะเหมือนน้ำมันที่ถูกกวนอยู่ในน้ำ จะแตกเป็นเม็ดเล็ก ๆ กระจายอยู่ทั่ว ๆ ไป โพลีเมอโรไซเชชันจะเกิดในโมโนเมอร์เม็ดเล็ก ๆ นั้น จึงได้โพลีเมอร์ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ เช่นกัน น้ำที่ใช้จึงมีหน้าที่เป็นตัวกลางนำความร้อนออกไปจากปฏิกิริยา โพลีเมอโรไซเชชันที่เกิดจะมีจลนศาสตร์เหมือนในกระบวนการแบบบัลด์ เพราะมีเพียงโมโนเมอร์กับตัวเริ่มเท่านั้น ในกระบวนการแบบแขวนลอยนี้ตัวเริ่มต้องละลายในโมโนเมอร์ เนื่องจากขนาดของโมโนเมอร์ที่กระจายเป็นเม็ดเล็ก ๆ มีขนาดเพียง 0.01-0.5 cm. โพลีเมอโรไซเชชันจึงเกิดเร็วกว่าในกระบวนการแบบบัลด์ และ

เพื่อให้สภาพของโมโนเมอร์ที่กระจายเป็นเม็ดเล็ก ๆ เปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์เม็ดเล็ก ๆ เหมือนเดิม ไม่ให้ไปรวมกันเป็นก้อนใหญ่ต้องใส่สารที่เรียกว่าตัวสแตบิไลเซอร์ หรือตัวแขวนลอย (suspending agent) เช่น เจลาติน เมธิลเซลลูโลส โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ และอาจเติมสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่ละลายน้ำลงไปช่วยด้วย เช่น แมกนีเซียมซิลิเกต อลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น

ตัวอย่างโพลีเมโรไลเซชันแบบแขวนลอยที่นิยมใช้กัน เช่นการเตรียมโพลีเมธิลเมธาไครเลต ใช้ส่วนผสมดังนี้

น้ำ	400 ml
โพลีไวนิลแอลกอฮอล์	1 g.
เมธิล เมธาไครเลต	100 g.
เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์	1 g.

หรือในการเตรียมโพลีไวนิลคลอไรด์ ใช้ส่วนผสมดังนี้

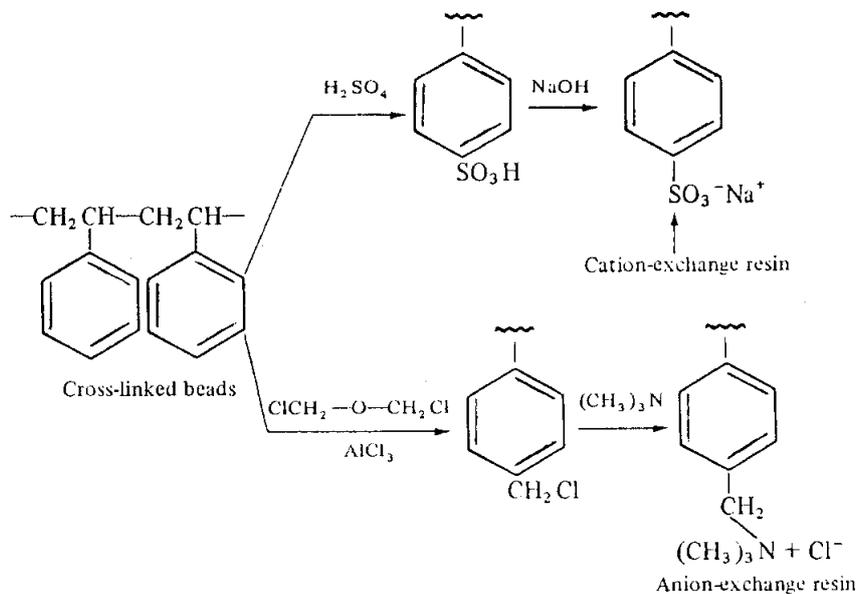
น้ำ	150-350 ml
เจลาติน	0.01-1 g.
ไวนิลคลอไรด์	100 g.
เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์	0.1-0.5 g.

นอกจากนี้ยังนิยมใช้เตรียมโพลีสไตรีน โพลีเมธิลเมธาไครเลต โพลีอะไครโลไนไตรล์ โพลีไวนิลิดีนคลอไรด์ เป็นต้น โพลีเมอร์ที่ได้มีลักษณะแข็ง สี ไม่ค่อยเป็นผลึก

นิยมทำปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน อุณหภูมิประมาณ 80°C กวนอยู่ตลอดเวลา ประมาณ 1 ชั่วโมง อุณหภูมิอาจจะเพิ่มขึ้นอีก 5 หรือ 10°C เมื่อโพลีเมโรไลเซชันเกิดสมบูรณ์แล้ว จะได้โพลีเมอร์ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ ถ้าโพลีเมอร์นั้นมีอุณหภูมิ T_g สูงกว่าอุณหภูมิห้องจะแข็งคล้ายมุก แต่กรณีนี้มียกเว้นอยู่ 2 ตัว คือ โพลีไวนิลอะซีเตต และโพลีไวนิลคลอไรด์ โพลีไวนิลอะซีเตต นั้นสามารถรักษาสภาวะการแขวนลอยอยู่ได้ถึง 50% ถ้าขนาดของเม็ดเล็กประมาณ 1-15 μm . และเติมน้ำมันละหุ่งเข้าไปเป็นตัวพลาสติกไซเซอร์ จะทำให้อุณหภูมิ T_g ลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง มีผลให้โพลีเมอร์ไม่แข็ง แต่จะอยู่ในสถานะคล้ายยาง สารละลายที่ได้นี้นำไปใช้ประโยชน์ได้เลยคือนำไปใช้เป็นกาวสำหรับติดไม้ ติดกระดาษ หรือผ้า ก็ได้ สำหรับโพลีไวนิลคลอไรด์ซึ่งไม่ละลายในโมโนเมอร์นั้น ถ้าเตรียมโดยกระบวนการแบบแขวนลอย จะสามารถเปลี่ยนไปเป็นโพลีเมอร์ได้สูงถึง 90% ภายใต้ความดันประมาณ 6 atm. อุณหภูมิประมาณ 80°C ใช้ตัวเริ่มเช่นลาอูโรอิล เปอร์ออกไซด์ (lauroyl peroxide) หรือ เอโซไอโซบิวทิโรไนไตรล์ (azoisobutyronitrile) ในระหว่าง

ที่เกิดโพลีเมอไรเซชัน โพลีเมอร์จะตกตะกอนออกมา ในช่วงนี้ลดความดันแล้วดูดโมโนเมอร์ออกไป โพลีเมอร์ที่ได้จะมีลักษณะเป็นเม็ดที่มีรูพรุน นำไปกรอง และล้าง แล้วทำให้แห้ง โพลีเมอร์ที่เป็นเม็ดมีรูพรุนนี้เหมาะสำหรับดูดซับเอาตัวพลาสติกไซเซออร์เข้าไว้ซึ่งจะทำในขั้นตอนการทำให้แห้ง

การเตรียมโพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งานเฉพาะอย่าง อาจเตรียมจากกระบวนการแบบแขวนลอยกับโพลีเมอไรเซชันให้เกิดโครงสร้างตาข่าย เช่นเตรียมโคโพลีเมอร์ของสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีนในโทลูอีน ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวเริ่ม และใช้น้ำเป็นตัวทำให้เกิดการแขวนลอย โคโพลีเมอร์ที่ได้เหมาะกับการนำไปใช้ในเจลเพอร์มีเอชันโครมาโตกราฟี โดยที่โพลีเมอร์นั้นจะดูดซับตัวทำละลายไว้จนมีลักษณะพองจึงจะนำไปใช้งาน นอกจากนี้ยังนำไปใช้เป็นเรซินสำหรับ ion-exchange ทั้งอออนบวกและอออนลบโดยนำเม็ดโพลีเมอร์ที่ได้จากกระบวนการแบบแขวนลอยและมีโครงสร้างเป็นโครงสร้างตาข่าย (ไม่ให้ดูดตัวทำละลายไว้) นำไปทำซัลโฟเนชันจะได้ cation-exchange resin หรือทำปฏิกิริยากับคลอโรเมทิลอีเธอร์ตามด้วยไตรเมทิลามีน จะได้ anion-exchange resin ดังปฏิกิริยาข้างล่างนี้



8.5) โพลีเมอไรเซชันแบบอีมัลชัน (Emulsion polymerisation)

โพลีเมอไรเซชันแบบอีมัลชันเป็นกระบวนการอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์ที่เกิดโดยปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันแบบลูกโซ่แรดดิคัล กระบวนการแบบอีมัลชัน

นี้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเหมือนกระบวนการแบบแขวนลอย แต่กลไกและลักษณะของปฏิกิริยาแตกต่างไปจากกระบวนการแบบแขวนลอยมากทีเดียว เนื่องจากผสมลงไปด้วย ข้อแตกต่างที่เห็นได้ชัดเจน คือ

ก. ในกระบวนการแบบอิมัลชันขนาดของอนุภาคจะเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดของอนุภาคในกระบวนการแบบแขวนลอย โดยที่แบบอิมัลชันจะมีอนุภาคเล็กขนาด $0.05-5 \mu\text{m}$. ในขณะที่แบบแขวนลอยจะมีขนาดของอนุภาคประมาณ $0.01-0.5 \text{ cm}$.

ข. ตัวเริ่มที่ใช้ในกระบวนการแบบอิมัลชันจะต้องละลายในน้ำ แต่ถ้าเป็นกระบวนการแบบแขวนลอย ตัวเริ่มละลายในโมโนเมอร์

ค. ผลิตผลสุดท้ายในกระบวนการแบบอิมัลชันอยู่ในลักษณะลาเท็กซ์ คือมีลักษณะขุ่นขาวคล้ายน้ำนม เนื่องจากอนุภาคของโพลีเมอร์กระจายอยู่ในน้ำในลักษณะสารแขวนลอยที่เสถียร เป็นลักษณะอิมัลชัน กรองไม่ได้เหมือนในกระบวนการแบบแขวนลอยที่ผลิตผลสุดท้ายมีลักษณะเป็นเม็ด ๆ เห็นได้ชัดและกรองได้

กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ใช้เตรียมโพลีเมอร์เป็นครั้งแรกคือเตรียมยางสังเคราะห์สไตรีน-บิวตะไดอีน ในระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 เนื่องจากขณะนั้นยางธรรมชาติมีไม่พอใช้ สูตรสำเร็จที่ใช้และมีชื่อเสียงมากประกอบด้วยส่วนผสมต่าง ๆ ดังต่อไปนี้ (เรียก mutual recipe)

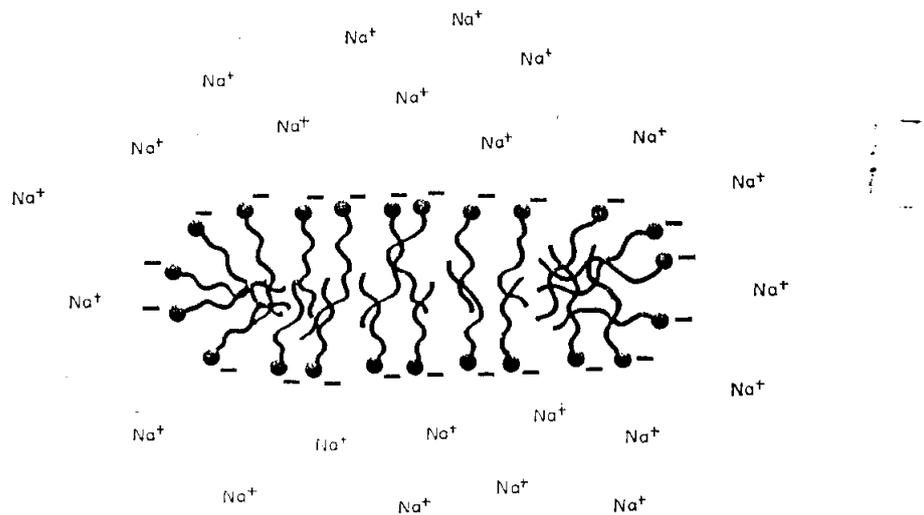
สไตรีน	25	ส่วนโดยน้ำหนัก
บิวตะไดอีน	75	”
น้ำ	180	”
สบู่	5	”
เมอร์แคพเทน	0.5	”
โปตัสเซียมเปอร์ซัลเฟต	0.3	”

เมอร์แคพเทนใช้เป็นตัวย้ายสายโซ่ โปตัสเซียมเปอร์ซัลเฟตใช้เป็นตัวเริ่มซึ่งละลายน้ำได้ และที่สำคัญคือสบู่ซึ่งเป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) เป็นตัวลดความตึงผิวของน้ำทำให้เกิดสภาวะการแขวนลอยที่เสถียร

ผลิตผลที่ได้จากโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชันนั้น สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรงโดยไม่ต้องแยกออกมา แต่บางครั้งอาจผสมสารบางตัวที่เหมาะสมเพื่อปรับปรุงให้คุณสมบัติ

เป็นไปตามต้องการ เช่นอาจนำไปใช้เป็น วัสดุเคลือบผิว สีทาอาคาร สีในเส้นใยสังเคราะห์ น้ำยาขัดเงา ฯลฯ เป็นต้น

8.5.1) กลไก สบู่เป็นตัวการสำคัญในโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน ซึ่งเรียกกันว่าปฏิกิริยาอิมัลชันไฟเออร์ โมเลกุลของสบู่ประกอบด้วยส่วน 2 ส่วนที่สำคัญ คือ ส่วนที่ละลายน้ำ (hydrophilic segments) กับส่วนที่ไม่ละลายน้ำ (hydrophobic segments) ส่วนที่ละลายน้ำมีหมู่คาร์บอกซิเลต ($-COO^-Na^+$) ซึ่งมีสภาพขั้วอยู่ที่ปลายโมเลกุล ส่วนที่ไม่ละลายน้ำเป็นส่วนของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนไม่มีสภาพขั้ว โมเลกุลของสบู่ดังกล่าวจะกระจายอยู่ในลักษณะเป็นกลุ่มก้อนเล็ก ๆ เรียกว่า ไมเซลล์ (micelles) แต่ละไมเซลล์จะประกอบด้วย โมเลกุลสบู่ 50-100 โมเลกุล ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 8.6 โดยที่ปลายโมเลกุลที่มีสภาพขั้ว (\bullet) จะชี้ออกข้างนอกเพราะละลายน้ำ



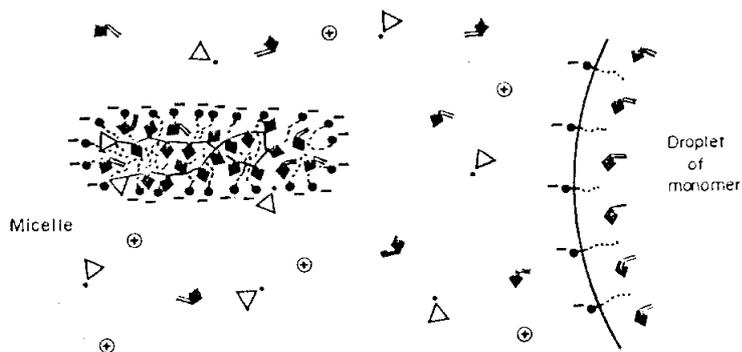
รูปที่ 8.6 ลักษณะของไมเซลล์ ซึ่งประกอบด้วยโมเลกุลสบู่หลาย ๆ โมเลกุล

ในระบบจะประกอบไปด้วยอนุภาคต่าง ๆ 3 ชนิดด้วยกันคือ หยดของโมโนเมอร์ (monomer droplets) ไมเซลล์ที่ไม่เกิดโพลีเมอร์ไรเซชัน และไมเซลล์ที่เกิดโพลีเมอร์ไรเซชัน ซึ่งจะพองโตขึ้นเมื่อละลายโมโนเมอร์เข้าไปภายในไมเซลล์

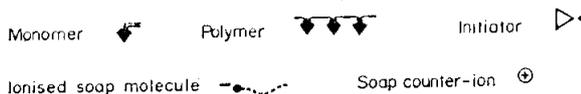
จากการทดลองปรากฏว่าไม่มีโพลีเมอร์ไรเซชันเกิดภายในหยดของโมโนเมอร์เลยแต่โพลีเมอร์ไรเซชันจะไปเกิดในไมเซลล์ โดยเริ่มต้นโมโนเมอร์จะละลายเข้าไปในไมเซลล์ ไมเซลล์จะพองโตขึ้น โมโนเมอร์ที่อยู่ข้างนอกก็จะอยู่เป็นหยดเป็นกลุ่มใหญ่ และมีขนาด

ใหญ่กว่าไมเซลล์ โพลีเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์จะเกิดเมื่อโมเลกุลของตัวเริ่มซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์จะเกิดปฏิกิริยาขึ้นเริ่มต้น และชั้นแผ่ขยายในไมเซลล์ไปเรื่อย ๆ อย่างรวดเร็ว โมโนเมอร์จากหยดโมโนเมอร์จะซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์เรื่อย ๆ ดังนั้นขนาดของหยดโมโนเมอร์จะเล็กลง ขณะที่ขนาดของไมเซลล์ที่เกิดโพลีเมอร์จะโตขึ้น จนกระทั่งมีการเปลี่ยนแปลงไปได้ประมาณ 50-80% หยดของโมโนเมอร์จะหมดไป เพราะซึมเข้าไปอยู่ในไมเซลล์หมด ในไมเซลล์ก็จะประกอบด้วยโพลีเมอร์และโมโนเมอร์บางส่วนที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา เรียกว่าอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ โพลีเมอร์ไรเซชันจะเกิดไปอีกระยะหนึ่ง อัตราเร็วจะลดลงเนื่องจากความเข้มข้นของโมโนเมอร์ในไมเซลล์มีน้อยลง จนกระทั่งโพลีเมอร์ไรเซชันเกิดสมบูรณ์ ปฏิกิริยาขั้นสิ้นสุดจะเกิดเมื่อมีเรดดิคอลลตัวใหม่ซึมผ่านเข้าไปในไมเซลล์

สิ่งที่ทำให้เชื่อว่าไม่มีโพลีเมอร์ไรเซชันเกิดในหยดโมโนเมอร์ก็เพราะว่า ปริมาณของไมเซลล์มีมากถึง 10^{10} - 10^{20} ไมเซลล์ในหนึ่งลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเป็นปริมาณที่มาก ในขณะที่มีโมโนเมอร์อยู่เจือจางมากในสารละลาย ทำให้เรามองเห็นเป็นลักษณะชั้นขาวเหมือนน้ำมัน อีกประการหนึ่งเมื่อให้ปฏิกิริยาโพลีเมอร์ไรเซชันดำเนินไปเรื่อย ๆ ระยะหนึ่งแล้วหยุดกวน หยดของโมโนเมอร์จะมารวมกันเป็นหยดน้ำมันใหญ่ และตรวจไม่พบโพลีเมอร์เลย แสดงว่าไม่มีการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันในหยดของโมโนเมอร์ ดังนั้นหยดโมโนเมอร์จึงทำหน้าที่เหมือนแหล่งจ่ายโมโนเมอร์ให้แก่ไมเซลล์เพื่อให้เกิดโพลีเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ไปเรื่อย ๆ จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันจะเร็วขึ้นถ้าเพิ่มความเข้มข้นของสบู่ รูปที่ 8.7 แสดงภาพโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันซึ่งมีไมเซลล์ที่กำลังเกิดโพลีเมอร์ไรเซชัน และมีหยดโมโนเมอร์ ตัวเริ่มอยู่ในระบบ



สัญลักษณ์



รูปที่ 8.7 แสดงให้เห็นการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันในไมเซลล์ และโมโนเมอร์จะออกจากหยดโมโนเมอร์ไปเข้าสู่ไมเซลล์

8.5.2) จลนศาสตร์ จลนศาสตร์ของโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชันแตกต่างจากโพลีเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ เนื่องจากโพลีเมอร์ไรเซชันจะเกิดเฉพาะในไมเซลล์เท่านั้น โดยปกติเมื่อปฏิกิริยาเกิดไปได้ระยะหนึ่ง ในระบบจะประกอบด้วยอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ซึ่งกำลังพองโต และโมโนเมอร์ที่กระจายเป็นหยดน้ำมัน อัตราการซึมผ่านของโมโนเมอร์เข้าไปที่ไมเซลล์ที่กำลังเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันค่อนข้างจะคงที่ และโพลีเมอร์ไรเซชันจะเกิดต่อเนื่องไปเรื่อย ๆ อัตราการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันเขียนได้เป็น

$$v_p = k_p[M] [M \cdot] \dots\dots\dots (8.1)$$

เมื่อ $[M]$ เป็นความเข้มข้นของโมโนเมอร์ที่อยู่ในอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ ซึ่งจะคงที่ในช่วงการเปลี่ยนแปลงต่ำ ๆ จนถึงประมาณ 70 หรือ 80% อัตราการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชันจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของโมโนเมอร์ทั้งหมด นั่นคือความเข้มข้นของโมโนเมอร์ที่กระจายเป็นหยดน้ำมันในน้ำมันไม่มีผลต่ออัตราการเกิดโพลีเมอร์ไรเซชัน เพราะฉะนั้นถ้า $[M]$ มีค่าค่อนข้างคงที่แสดงว่า อัตราของปฏิกิริยามีอันดับเป็นอันดับศูนย์เทียม เมื่อเทียบกับโมโนเมอร์ ส่วนค่า $[M \cdot]$ นั้น อาจพิจารณาจากระบบที่ว่า มีจำนวนอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์อยู่ประมาณ 10^{13} - 10^{15} อนุภาคต่อมิลลิลิตรในวัฏภาคของน้ำ และอัตราการเกิด

แรงแตติคอลประมาณ 10^{12} - 10^{14} แรงแตติคอลต่อมิลลิลิตรในวิภูภาคของน้ำต่อวินาที เฉลี่ยแล้ว ในระบบมีอนุภาคโพลีเมอร์ 10^{14} อนุภาค/มิลลิลิตร และอัตราการเกิดแรงแตติคอล 10^{13} แรงแตติคอล/มิลลิลิตร/วินาที เพราะฉะนั้นแรงแตติคอลซึมผ่านเข้าไปในอนุภาคโพลีเมอร์ เฉลี่ยแล้ว 1 แรงแตติคอลในทุก ๆ 10 วินาที ประกอบกับช่วงอายุของฟรีแรงแตติคอลสั้นมาก ประมาณหนึ่งในพันวินาที แสดงว่าฟรีแรงแตติคอลจะรวมตัวกันเพื่อเกิดขึ้นสั้นสุดอย่างรวดเร็ว ดังนั้นอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์จะมีฟรีแรงแตติคอลอิสระเพียง 1 แรงแตติคอลหรืออาจ จะไม่มีเลย การที่มีแรงแตติคอล 2 แรงแตติคอลในอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ 1 อนุภาค จะมีลักษณะเหมือนกับไม่มีแรงแตติคอลแล้ว เพราะเกิดขึ้นสั้นสุดไปแล้วอย่างรวดเร็ว อนุภาคนั้น จะไม่มีปฏิกิริยาจนกว่าจะมีฟรีแรงแตติคอลตัวที่สามเข้ามาใหม่ใน 10 วินาทีต่อมา อนุภาคนั้น จึงจะเกิดการกระตุ้นเพื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้นแผ่ขยายใหม่ และเกิดไปเรื่อย ๆ จนกว่าจะมีฟรีแรงแตติคอลตัวใหม่เข้ามาอีกใน 10 วินาทีต่อมา ทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นสั้นสุดอีกครั้ง ปฏิกิริยาจะเกิดเป็นวัฏจักรไปเช่นนี้เรื่อย ๆ คือจะเกิดขึ้นแผ่ขยายเมื่อได้รับฟรีแรงแตติคอล เพราะมีความว่องไวเกิดขึ้น จากนั้นก็เกิดขึ้นสั้นสุดถ้ามีฟรีแรงแตติคอลตัวใหม่เข้ามาและ อนุภาคจะหมดความว่องไว สลับกันไปเช่นนี้ จนกระทั่งโมโนเมอร์หมด ปฏิกิริยาโพลีเมอไรเซชันเกิดสมบูรณ์ เพราะฉะนั้นเฉลี่ยแล้วในระบบจะมีอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์อยู่ 2 ชนิดที่เท่า ๆ กัน คือครึ่งหนึ่งเป็นอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ที่ยังว่องไว สามารถเกิดขึ้นแผ่ขยายไปได้อีก หมายความว่ายังมีแรงแตติคอลที่ยังว่องไวอยู่ ส่วนอีกครึ่งหนึ่งเป็น อนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ที่ไม่มีว่องไว ไม่เกิดปฏิกิริยา เพราะเกิดขึ้นสั้นสุดไปแล้ว ดังนั้นถ้าให้ N_p = จำนวนอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

$$\text{เพราะฉะนั้น } [M \cdot] = \frac{N_p}{2} \quad \dots\dots\dots (8.2)$$

แทนค่า $[M \cdot]$ ในสมการ (8.1) จะได้

$$v_p = k_p[M] \frac{N_p}{2} \quad \dots\dots\dots (8.3)$$

จากสมการ (8.3) จะเห็นได้ว่า อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะขึ้นกับจำนวนอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์โดยตรง และไม่ขึ้นกับอัตราการเกิดฟรีแรงแตติคอลซึ่งเป็นขั้นเริ่มต้น (v_i) เลย กรณีนี้จะเป็นจริงได้เมื่อแรงแตติคอลยังเกิดขึ้นเรื่อย ๆ ถ้าแรงแตติคอลไม่เกิดอีก โพลีเมอไรเซชันจะหยุดเช่นกัน การเพิ่มอัตรา v_i จะทำให้อัตราการสลับระหว่างอนุภาคที่ว่องไวกับอนุภาคที่ไม่ว่องไว เกิดขึ้นเร็วขึ้น แต่ไม่มีผลต่อ v_p

ดีกรีของโพลีเมอไรเซชัน ในกรณีที่ขึ้นสั้นสุดเกิดแบบจับคู่ จากสมการ (5.16)

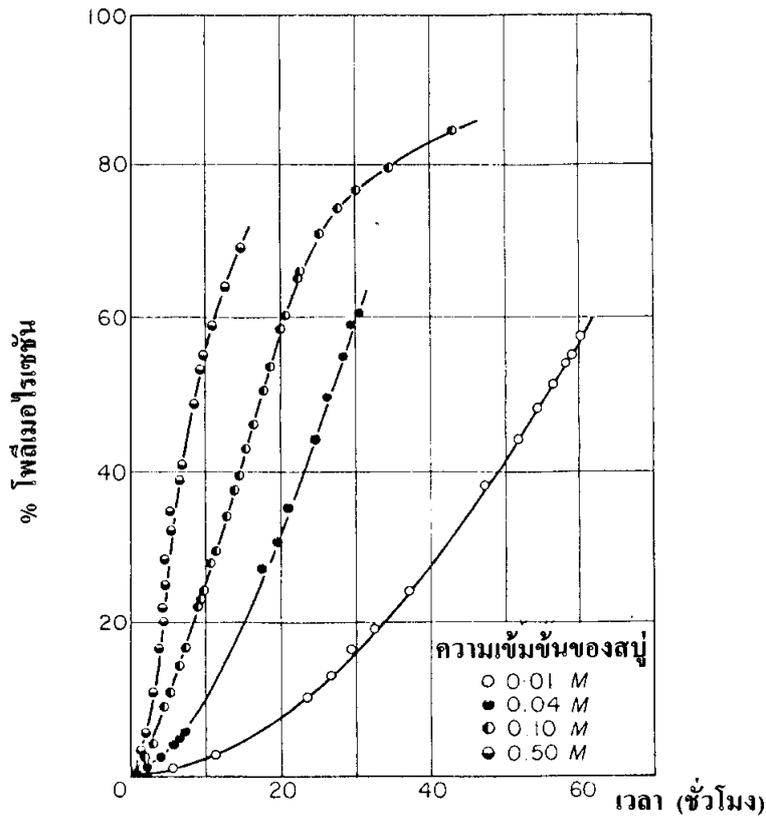
$$\begin{aligned} \overline{DP} &= 2 \gamma \\ &= \frac{2 v_p}{v_i} = \frac{k_p[M] N_p}{d[M \cdot]/dt} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (8.4)$$

ถ้าให้ $\rho =$ อัตราการเกิดแรดดิคัล = $d[M \cdot]/dt$ เพราะฉะนั้น สมการ (8.4) จะเป็น

$$\overline{DP} = \frac{k_p[M] N_p}{\rho} \quad \dots\dots\dots (8.5)$$

จะเห็นได้ว่าดีกรีของโพลีเมอไรเซชัน เป็นสัดส่วนผกผันกับอัตราการเกิดแรดดิคัล ซึ่งเปรียบเทียบกับกรณีของโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์นั้น อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะขึ้นกับอัตราการเกิดแรดดิคัลโดยตรง แต่ในกรณีของโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชันนี้ การเพิ่มอัตราการเกิดแรดดิคัลจะทำให้ดีกรีของโพลีเมอไรเซชันต่ำลงเท่านั้น ถ้าต้องการเพิ่มอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชัน ทำได้โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสบู่ จะทำให้จำนวนไมเซลล์เพิ่มขึ้น จำนวนอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์มากขึ้น ทั้งอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชัน และดีกรีของโพลีเมอไรเซชันก็จะเพิ่มขึ้น

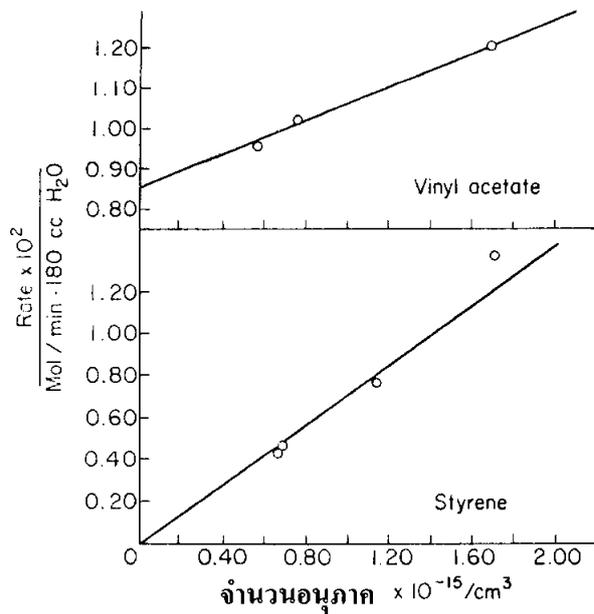
ข้อได้เปรียบของโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ก็คือการควบคุมตัวแปรเป็นไปได้อีกมากกว่า ตัวอย่างเช่นในโพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ เป็นการยากที่จะผลิตโพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงในเวลาทีรวดเร็ว เพราะว่าการเกิดโพลีเมอไรเซชันสูง ๆ จะทำให้ได้โพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลต่ำ แต่ในโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน เราสามารถใช้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันสูง ๆ ได้ และให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ ได้ด้วย โดยการใช้เพิ่มความเข้มข้นของสบู่ ดูรูปที่ 8.8



รูปที่ 8.8 โพลีเมอไรเซชันของไอโซพรีน ที่ 50°C ณ ความเข้มข้นของสบู่อ่าง ๆ กัน

ในรูปที่ 8.8 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสบู่อ่าง (ใช้โปตัสเซียม ลากูเรต) จะทำให้อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันสูงขึ้น และทำให้คิกริชของโพลีเมอไรเซชันสูงขึ้นด้วย น้ำหนักโมเลกุลในโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชันมีค่าสูงอาจพิจารณาจากข้อที่ว่า การเกิดฟรีแรดดิคอลเกิดขึ้นในชั้นของน้ำ แต่การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์สิ้นสุดเกิดในไมเซลล์

วิธีการเตรียมโพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน ที่ต้องการโพลีเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง และอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันสูง ๆ ด้วย อาจใช้วิธีที่เรียกว่า seeded polymerisation คือ ใช้ลาเท็กซ์ที่สมบูรณ์แล้วมาทำให้เจือจางตามต้องการ คิดเป็นอนุภาคต่อมิลลิลิตร ไม่ต้องเติมสบู่อ่างไปอีก เพราะฉะนั้นจะไม่มียุภาคนิวเกิดขึ้น เติมน้ำโมโนเมอร์และตัวเริ่มลงไป โพลีเมอไรเซชันจะเกิดกับอนุภาคเดิม ทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะสูงตามจำนวนอนุภาค ดูรูปที่ 8.9



รูปที่ 8.9 แสดงอัตราการเกิดโพลีเมอร์เซชันของสไตรีน และไวนิลอะซิเตต เมื่อเพิ่มจำนวนอนุภาคโดยใช้ลาเท็กซ์ของโพลีไวนิลอะซิเตต

8.6) เปรียบเทียบความแตกต่างของกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแต่ละชนิด

กระบวนการโพลีเมอไรเซชันแต่ละชนิดที่กล่าวมานั้น แต่ละกระบวนการก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป การจะเลือกใช้กระบวนการใดก็ขึ้นอยู่กับความเหมาะสม ความต้องการผลิตผลว่าต้องการผลิตผลอย่างไร ข้อดีข้อเสียของแต่ละกระบวนการอาจพิจารณาได้ดังนี้

ก) โพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ มีข้อดีที่เครื่องมือและอุปกรณ์ง่าย ๆ ไม่ยุ่งยาก สารเจือปนในโพลีเมอร์ที่ได้ขั้นสุดท้ายมีน้อย จึงค่อนข้างบริสุทธิ์ แต่ต้องใช้ปริมาณตัวเริ่มต่ำ ๆ ถ้าใช้ปริมาณมากถ้าทำปฏิกิริยาไม่หมดจะล้างออกยาก เพราะอัตราส่วนพื้นผิวหน้าต่อปริมาตรค่อนข้างต่ำ ส่วนข้อเสียก็คือมีการคายความร้อนสูงมาก ควบคุมอุณหภูมิยาก การกระจายของขนาดโมเลกุลโพลีเมอร์มีมาก คือจะได้โพลีเมอร์ที่มีขนาดโมเลกุลหรือน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันมาก ผลิตผลที่ได้มีขนาดโต การทำให้ขนาดเล็กลงยุ่งยากเพราะต้องไปผ่านกระบวนการตัดหรือบดให้เล็กลง

ข) โพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย มีข้อดีตรงที่ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยา

ได้ง่ายขึ้นเพราะมีตัวทำละลาย และความหนืดไม่สูงเกินไป นอกจากนี้ยังสามารถใช้ประโยชน์ได้โดยตรงถ้าต้องการเตรียมโพลีเมอร์บางตัวที่เตรียมจากโมโนเมอร์ชนิดนั้นไม่ได้ เช่นการเตรียมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เตรียมจากไวนิลแอลกอฮอล์ไม่ได้เพราะไม่เสถียร ต้องเตรียมโพลีไวนิลอะซีเตตจากไวนิลอะซีเตต แล้วโพลีไวนิลอะซีเตตจะเปลี่ยนไปเป็นโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เองในสารละลาย ส่วนข้อเสียของกระบวนการนี้ก็คือการล้างเอาตัวทำละลายออกจากผลิตภัณฑ์ทำให้หมดได้ยาก จึงไม่ค่อยมีประโยชน์ถ้าต้องการโพลีเมอร์ที่แท้จริง ๆ และการมีตัวทำละลายติดอยู่ในผลิตภัณฑ์ ทำให้มีผลต่อคุณสมบัติของโพลีเมอร์เวลานำไปใช้งาน ในส่วนของตัวเริ่มไม่ค่อยมีปัญหาสามารถล้างออกให้หมดได้ขณะที่ยังเป็นสารละลายอยู่

ค) โพลีเมโรไลเซชันแบบแวนลอย มีข้อดีที่ควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ง่าย เพราะมีน้ำอยู่ด้วย ผลิตภัณฑ์ได้ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ ล้างเพื่อทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย นำไปใช้งานได้สะดวก ข้อเสียก็คือต้องกวนตลอดเวลา ถ้าหยุดกวนหรือกวนช้าจะทำให้โมโนเมอร์ไปรวมเป็นก้อนใหญ่ จะได้โพลีเมอร์ก้อนใหญ่แล้วทำให้บริสุทธิ์ยาก วิธีนี้คล้ายกับแบบบัลค์ แต่มีน้ำช่วยระบายความร้อนและทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ขนาดเล็ก เพราะน้ำเป็นตัวช่วยกระจายโมโนเมอร์ออกเป็นหยดเล็ก ๆ ถ้าล้างไม่ดีอาจมีสิ่งเจือปนติดไปทำให้ไม่ค่อยบริสุทธิ์เช่น ตัวสเตบิลิเซอร์ เป็นต้น

ง) โพลีเมโรไลเซชันแบบอิมัลชัน มีข้อดีที่โพลีเมโรไลเซชันเกิดได้เร็ว และได้น้ำหนักโมเลกุลสูง การควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำได้ง่ายเพราะใช้น้ำเช่นเดียวกับแบบแวนลอย การกระจายของขนาดโมเลกุลมีน้อย คือได้น้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันมาก ทำให้โพลีเมอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ดีมาก นอกจากนี้ลักษณะที่เป็นอิมัลชันอยู่นี้ก็สมารถนำไปใช้งานได้โดยตรงที่เรียกว่า ลาเท็กซ์ ส่วนข้อเสียก็มีตรงที่การกำจัดตัวอิมัลซิไฟเออร์ทำได้ยาก โพลีเมอร์ที่ได้จึงไม่ค่อยบริสุทธิ์มากนัก และจะมีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ อาจทำให้การใช้ผสมสี สีไม่คงทน เป็นต้น เพราะฉะนั้นต้องล้างออกให้ดี

สรุปบทที่ 8

1. การเตรียมโพลีเมอร์มักจะมีปัญหาหลายประการที่จะพบ เช่น ความเป็นพิษของโมโนเมอร์ที่จะก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพ ตัวเร่งที่ติดไฟรุนแรง ความร้อนที่เกิดในปฏิกิริยา เป็นต้น ซึ่งควรเลือกใช้วิธีการที่เหมาะสม เพื่อให้เกิดประโยชน์มากที่สุด

2. โพลีเมอไรเซชันแบบบัลค์ ในระบบมีเฉพาะตัวเริ่มกับโมโนเมอร์เท่านั้น มีความร้อนเกิดมากในระหว่างเกิดโพลีเมอไรเซชัน ผลผลิตที่ได้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง ถ้าใช้กับโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น จะช่วยลดปัญหาเรื่องการระบายความร้อนได้บ้าง เพราะในปฏิกิริยามีน้ำเกิดขึ้น มีทั้งวิธีที่ต้องกวน และไม่ต้องกวน

3. โพลีเมอไรเซชันแบบสารละลาย ในระบบนี้มี ตัวเริ่ม, โมโนเมอร์ และตัวทำละลาย โดยที่ตัวทำละลายจะเป็นตัวช่วยแก้ปัญหาเรื่องการระบายความร้อน มีข้อเสียที่ว่า ผลผลิตที่ได้อาจล้างเอาตัวทำละลายออกไม่ได้หมด ทำให้มีผลต่อคุณสมบัติของโพลีเมอร์

4. โพลีเมอไรเซชันแบบแขวนลอย เป็นกระบวนการที่ใช้น้ำแทนตัวทำละลาย เพราะฉะนั้นในระบบจะมี น้ำ ตัวเริ่ม และโมโนเมอร์ เนื่องจากโมโนเมอร์ไม่ละลายในน้ำ จึงเกิดลักษณะแขวนลอย กระบวนการนี้มีข้อดีที่ได้โพลีเมอร์ออกมาเป็นเม็ดเล็ก ๆ สะดวกทั้งการล้าง และการใช้งาน ที่สำคัญคือ ตัวเริ่มต้องละลายในโมโนเมอร์

5. โพลีเมอไรเซชันแบบอิมัลชัน เป็นกระบวนการคล้ายแบบแขวนลอย แต่เพิ่มอิมัลซิไฟเออร์คือสบู่เข้าไปอีกตัวหนึ่ง และตัวเริ่มต้องละลายในน้ำ กระบวนการนี้จะได้อนุภาคของโพลีเมอร์เล็กมาก เล็กกว่าแบบแขวนลอยหลายเท่า จึงดูสารละลายขุ่นขาวเหมือนน้ำนม เรียกว่า ลาเท็กซ์ สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง

6. โพลีเมอไรเซชันโดยแรดดิคอลล ใช้วิธีเตรียมได้ทั้ง 4 กระบวนการ แต่ถ้าเป็นโพลีเมอไรเซชันโดยอ้อนและสารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชัน น้ำอาจทำลายความว่องไว จึงไม่อาจใช้กระบวนการแบบแขวนลอยและแบบอิมัลชันได้

7. ในกระบวนการแบบอิมัลชันพบว่า โพลีเมอไรเซชันจะเกิดในไมเซลล์เท่านั้น ในไมเซลล์จะประกอบด้วยโมเลกุลสบู่ประมาณ 50-100 โมเลกุล และอัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันจะขึ้นกับจำนวนอนุภาคโมโนเมอร์-โพลีเมอร์ ซึ่งก็ขึ้นกับความเข้มข้นของสบู่ตัวเอง

8. ข้อดีของกระบวนการแบบอีมีลชันคือ เกิดโพลีเมอร์เร็ว น้ำหนักโมเลกุลสูง ควบคุมความร้อนได้ง่าย การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมีน้อย และนำไปใช้งานได้โดยตรง

แบบฝึกหัดบทที่ 8

1. ผลของหมู่แทนที่ในโมโนเมอร์ มีผลต่อความร้อนของโพลีเมอร์ชนิดอย่างไร อธิบายพร้อมทั้งยกตัวอย่างมาให้ดู ?
2. interfacial condensation หมายถึงอะไร อธิบายและวาดรูปประกอบด้วย ?
3. โพลีเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์ มีปัญหาที่เกิดขึ้นอย่างไรบ้าง ควรใช้กับโพลีเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่นหรือแบบรวมตัว ?
4. ในกระบวนการแบบบัลค์ วิธีที่ต้องกวน กับวิธีที่ไม่ต้องกวน ใช้ในวัตถุประสงค์ที่แตกต่างกันอย่างไรบ้าง ?
5. กระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชันแบบสารละลาย มีข้อดีที่เหนือกว่าแบบบัลค์อย่างไร และแบ่งตามภูมิภาคที่ปรากฏ มีกี่ลักษณะ อะไรบ้าง ?
6. โพลีเมอร์ไรเซชันแบบแขวนลอย มีอะไรที่แตกต่างหรือเหมือนกับโพลีเมอร์ไรเซชันแบบบัลค์บ้าง และนำไปใช้งานเฉพาะอย่างที่มีประโยชน์คืออะไร ?
7. กระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชันแบบอิมัลชัน มีกลไกในการเกิดปฏิกิริยาอย่างไรบ้าง และมีข้อแตกต่างกับแบบแขวนลอยอย่างไร ?
8. กระบวนการโพลีเมอร์ไรเซชันทั้ง 4 แบบนี้ มีข้อดีข้อเสียอย่างไรบ้าง อธิบายเปรียบเทียบกันเป็นข้อ ๆ ?