

บทที่ 7

พอลิเมอร์

เราได้ศึกษาสารอินทรีย์ที่จัดว่าเป็นโมเลกุลขนาดเล็ก มีจำนวนอะตอมอย่างมากประมาณ 50–75 อะตอมมาแล้ว ในบทนี้และบทถัดไปเราจะได้ศึกษาถึงสารอินทรีย์ประเภทแมโครโมเลกุล (macromolecule) ซึ่งหมายถึงโมเลกุลขนาดใหญ่ มีอะตอมจำนวนนับแสน แมโครโมเลกุลเหล่านี้บางชนิดเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติและเป็นสิ่งจำเป็นต่อสิ่งมีชีวิต เช่น พอลิแซ็กคาไรด์ (polysaccharide) ซึ่งได้แก่ แป้ง (starch) และเซลลูโลส (cellulose) ที่เรานำมาใช้โดยตรงหรือดัดแปลงเป็นอาหาร เครื่องนุ่งห่ม และที่อยู่อาศัย โปรตีนซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญของร่างกายมนุษย์และสัตว์ และกรดนิวคลีอิก (nucleic acid) ซึ่งเป็นหน่วยเล็กที่สุดในร่างกายที่ควบคุมเรื่องกรรมพันธุ์ นอกจากแมโครโมเลกุลธรรมชาติแล้ว ยังมีแมโครโมเลกุลสังเคราะห์อีกด้วย การสังเคราะห์แมโครโมเลกุลในระยะแรกมีจุดประสงค์เพียงเพื่อชดเชยแมโครโมเลกุลธรรมชาติที่ขาดแคลน เช่น ยางและไหม แต่ต่อมากการพัฒนาทางเทคโนโลยีได้เจริญก้าวหน้ามากขึ้นจนมนุษย์สามารถสังเคราะห์แมโครโมเลกุลใหม่ ๆ นับร้อย ๆ ชนิดที่ไม่มีสมบัติคล้ายคลึงกับแมโครโมเลกุลธรรมชาติเลยก็มี

การที่แมโครโมเลกุลไม่ว่าจะเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติหรือสังเคราะห์ขึ้นก็ตาม มีขนาดใหญ่มากก็เพราะว่าแมโครโมเลกุลเหล่านี้เป็นพอลิเมอร์ (polymer) หมายความว่า แต่ละเส้นหรือแต่ละโมเลกุลของพอลิเมอร์ประกอบด้วยหน่วยย่อย ๆ ที่เหมือนกันมากมายมาต่อกัน กรรมวิธีที่หน่วยย่อย ๆ มาต่อกันเรียกว่า การเกิดพอลิเมอร์ (polymerization) และหน่วยย่อย ๆ ที่มาต่อกันเรียกว่า มอนอเมอร์ (monomer)

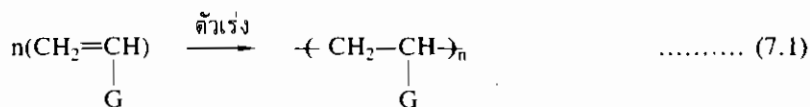
ในบทนี้เราจะได้ศึกษาถึงชนิดต่าง ๆ ของพอลิเมอร์สังเคราะห์ การเรียกชื่อ สมบัติต่าง ๆ และการสังเคราะห์ รวมทั้งตัวอย่างของพอลิเมอร์สังเคราะห์ต่าง ๆ ด้วย

7.1 ชนิดของพอลิเมอร์

การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์มีหลายวิธีคือ จำแนกตามวิธีสังเคราะห์ จำแนกตามจำนวนชนิดของมอนอเมอร์ และจำแนกตามลักษณะโครงสร้างโมเลกุลและการใช้งาน

7.1.1 จำแนกตามวิธีสังเคราะห์ การจำแนกพอลิเมอร์โดยวิธีนี้มีพอลิเมอร์ได้สองชนิด คือ พอลิเมอร์ชนิดเพิ่ม (addition polymer) และพอลิเมอร์ชนิดควบแน่น (condensation polymer)

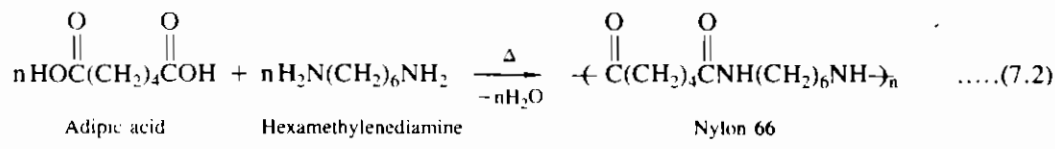
7.1.1.1 พอลิเมอร์ชนิดเพิ่ม พอลิเมอร์ชนิดเพิ่มคือพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยปฏิกิริยาการเพิ่ม การสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะทำให้มอนอเมอร์มาต่อเข้าด้วยกันโดยไม่มีการสูญเสียอะตอมหรือโมเลกุลแต่อย่างใด มอนอเมอร์ที่ใช้สังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดเพิ่มคือแอลคีน กลไกปฏิกิริยาการเพิ่มอาจเป็นแบบฟรีแรดิคัล แบบไอออนิก หรือแบบโคออร์ดิเนชัน อย่างใดอย่างหนึ่ง แล้วแต่ตัวริเริ่มปฏิกิริยา ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดเพิ่มได้แก่ พอลิเอทิลีน (polyethylene) พอลิโพรพิลีน (polypropylene) พอลิสไตรีน (polystyrene) เป็นต้น การสังเคราะห์โดยทั่วไปเป็นไปตามสมการ 7.1



เมื่อ G คือ H, CH₃, Ph เป็นต้น

โปรดสังเกตว่าการเขียนสูตรโครงสร้างของพอลิเมอร์อาจจะเขียน n กำกับไว้ท้ายเครื่องหมายวงเล็บปิดก็ได้ เพื่อแสดงว่าประกอบด้วยหน่วยเช่นนี้ซ้ำ ๆ กันเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้เรายังจะไม่ต้องการระบุว่าหมู่อะตอมที่ปลายทั้งสองข้างของพอลิเมอร์เป็นหมู่อะไร จึงไม่เขียนหมู่อะตอมที่ปลายทั้งสองข้าง หมู่อะตอมที่ปลายทั้งสองเป็นเพียงส่วนประกอบอันน้อยนิดเมื่อเทียบกับพอลิเมอร์ทั้งโมเลกุล จึงไม่มีอิทธิพลต่อสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ สมบัติของพอลิเมอร์จึงเป็นไปตามสมบัติของส่วนประกอบส่วนใหญ่ของพอลิเมอร์

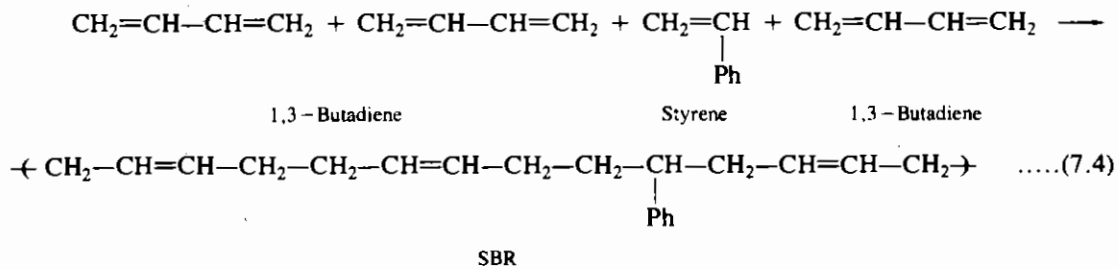
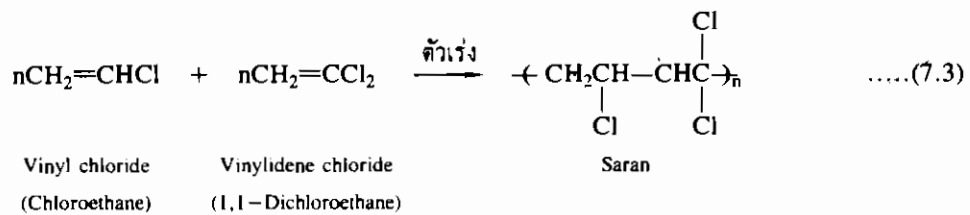
7.1.1.2 พอลิเมอร์ชนิดควบแน่น พอลิเมอร์ชนิดควบแน่นคือพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยปฏิกิริยาการควบแน่น การสังเคราะห์โดยวิธีนี้จะทำให้มอนอเมอร์แต่ละโมเลกุลซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันนัลอย่างน้อยสองหมู่มาทำปฏิกิริยาการควบแน่นกัน พร้อมกับมีการขจัดโมเลกุลเล็ก ๆ ออกมา เช่น น้ำ อัมโมเนีย ไฮโดรเจนคลอไรด์ เป็นต้น ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดควบแน่นได้แก่ พอลิแอมไนด์ (polyamide) พอลิเอสเทอร์ (polyester) เป็นต้น ไนลอน 66 ซึ่งเป็นพอลิแอมไนด์และเป็นพอลิเมอร์ชนิดควบแน่นมีวิธีสังเคราะห์ดังสมการ 7.2



7.1.2 จำแนกตามจำนวนชนิดของมอนอเมอร์ การจำแนกชนิดของพอลิเมอร์โดยคำนึงถึงจำนวนชนิดของมอนอเมอร์จะสามารถจำแนกพอลิเมอร์ได้เป็นสองชนิดคือ พอลิเมอร์เอกพันธุ์ (homopolymer) และพอลิเมอร์ร่วม (copolymer)

7.1.2.1 พอลิเมอร์เอกพันธุ์ พอลิเมอร์เอกพันธุ์คือพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีนซึ่งประกอบด้วยเอทิลีนเป็นมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว พอลิโพรพิลีนซึ่งประกอบด้วยโพรพิลีนเป็นมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียว เป็นต้น จะเห็นได้ว่าพอลิเมอร์ชนิดเพิ่มซึ่งสังเคราะห์จากมอนอเมอร์เพียงชนิดเดียวก็คือ พอลิเมอร์เอกพันธุ์นั่นเอง

7.1.2.2 พอลิเมอร์ร่วม พอลิเมอร์ร่วมคือพอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์สองชนิดหรือมากกว่า เป็นการสังเคราะห์เพื่อให้ได้พอลิเมอร์ที่มีสมบัติตามที่ต้องการยิ่งขึ้น พอลิเมอร์ร่วมจะมีสมบัติแตกต่างจากพอลิเมอร์แต่ละชนิดที่มาประกอบเป็นพอลิเมอร์ร่วม ตัวอย่างพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้มอนอเมอร์สองชนิดได้แก่ ซะแรน (Saran) ซึ่งเป็นแผ่นพลาสติกบางใสใช้ห่อเพื่อถนอมอาหาร SBR ซึ่งเป็นยางเทียมใช้แทนยางธรรมชาติตั้งแต่สมัยสงครามโลกครั้งที่สอง ประกอบด้วย 1,3-butadiene 75% และ styrene 25% ดังสมการ 7.3 และ 7.4 ตามลำดับ



พอลิเมอร์ร่วมที่ใช้มอนอเมอร์สามชนิดหรือมากกว่ามีไม่มากนัก ที่สำคัญได้แก่ ABS ซึ่งเป็นพลาสติก ประกอบด้วย Acrylonitrile, Butadiene และ Styrene

พอลิเมอร์ร่วมยังแบ่งออกได้เป็นสี่แบบตามลักษณะการสลับของมอนอเมอร์ดังต่อไปนี้

(1) พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับไม่แน่นอน (random copolymer) พอลิเมอร์ร่วมชนิดนี้ประกอบด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกันมาต่อเข้าด้วยกันเป็นโซ่ยาวโดยมีการสลับกันอย่างไม่เป็นระเบียบดังภาพ 7.1

—AABABAAABBAABAABABBBA—

ภาพ 7.1 พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับไม่แน่นอน

(2) **พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับตัวต่อตัว (alternating copolymer)** พอลิเมอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกันมาต่อเข้าด้วยกันเป็นโซ่ยาว โดยมีการสลับของมอนอเมอร์ต่างชนิดกันแบบตัวต่อตัว ดังภาพ 7.2

—ABABABABABABABABABABA—

ภาพ 7.2 พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับตัวต่อตัว

(3) **พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับกลุ่ม (block copolymer)** พอลิเมอร์ชนิดนี้ประกอบด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกันมาต่อเข้าด้วยกันเป็นโซ่ยาว โดยที่แถวของมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งต่อกับแถวของมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งสลับกันเช่นนี้เรื่อยไป ดังภาพ 7.3

—AAAAAAAAABBBBBBBBAAAAAAAA—

ภาพ 7.3 พอลิเมอร์ร่วมแบบสลับกลุ่ม

(4) **พอลิเมอร์ร่วมแบบแยกกิ่ง (graft copolymer)** พอลิเมอร์ร่วมชนิดนี้ประกอบด้วยมอนอเมอร์ต่างชนิดกันมาต่อเข้าด้วยกันโดยที่มอนอเมอร์ชนิดเดียวกันจะอยู่ในโซ่เดียวกัน ส่วนมอนอเมอร์ต่างชนิดกันจะแยกเป็นโซ่กิ่งออกไปต่างหาก ดังภาพ 7.4

—AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA—
B B
B B
B B
B B
B B
B B
B B
B B
B B

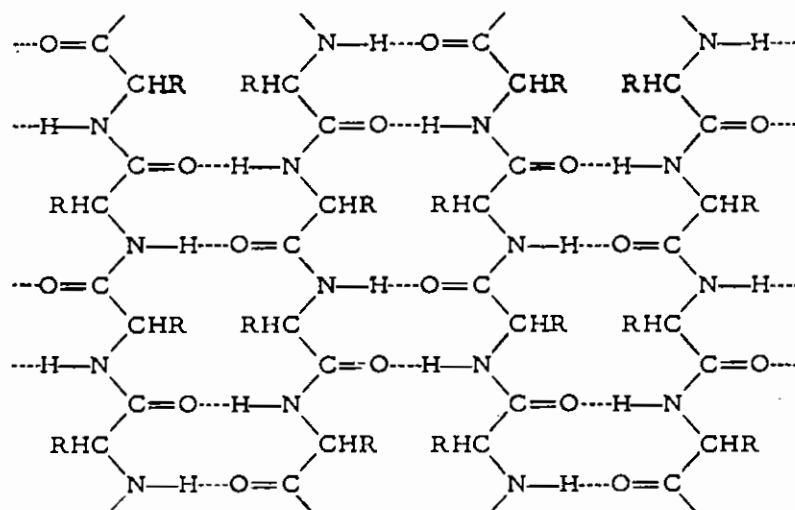
ภาพ 7.4 พอลิเมอร์ร่วมแบบแยกกิ่ง

7.1.3 **จำแนกตามลักษณะโครงสร้างโมเลกุลและการใช้งาน** พอลิเมอร์จำแนกได้เป็นสามประเภทตามลักษณะโครงสร้างโมเลกุลและการใช้งาน คือ เส้นใย (fibre) สารยืดหยุ่น (elastomer) และพลาสติก (plastic)

7.1.3.1 **เส้นใย** ตามคำจำกัดความของ ASTM (American Society for Testing and Materials) เส้นใยจะต้องมีความยาวอย่างน้อย 100 เท่าของเส้นผ่านศูนย์กลาง เส้นใยมีลักษณะ

ยาวบางเหมือนเส้นด้าย มีสมบัติทนทานต่อแรงดึง (tensile strength) โยฝ้าย ขนสัตว์ และ โยไหมเป็นตัวอย่างเส้นใยธรรมชาติ

ลักษณะและสมบัติต่าง ๆ ของพอลิเมอร์ชนิดเส้นใยสะท้อนให้เห็นถึงโครงสร้างโมเลกุลของเส้นใยว่าโมเลกุลมีลักษณะยาวบางเหมือนเส้นด้ายเช่นเดียวกัน และที่สำคัญก็คือโมเลกุลเหล่านี้ซ้อนกันได้ดีและมีระเบียบ เพราะมีแรงระหว่างโมเลกุลยึดเหนี่ยวกันไว้ ดังเช่นพันธะไฮโดรเจนในโยไหม (ภาพ 7.5) โมเลกุลของเส้นใยสามารถซ้อนกันได้ดี เพราะเส้นใยหลังการสังเคราะห์จะถูกดึงให้เรียบ ดังนั้นโมเลกุลที่ยังขดงออยู่ก็จะถูกดึงให้เหยียดออกและจะคงอยู่ในสภาพที่เหยียดตรงไว้ได้เพราะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลยึดไว้ จะเห็นได้ว่าในเส้นใยเอนทัลปี (enthalpy) ชนเอนโทรปี (entropy)



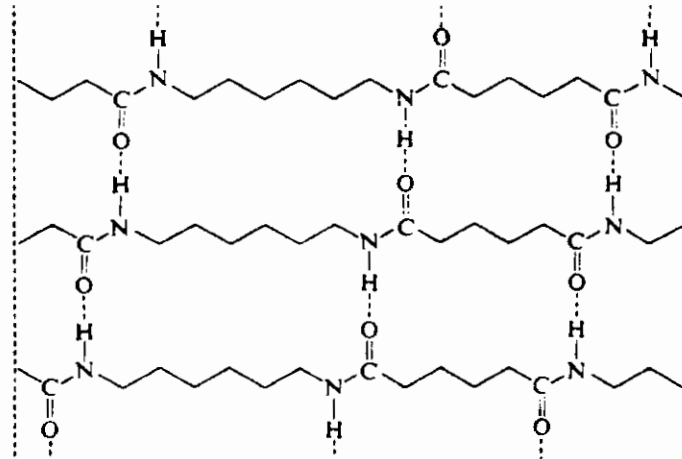
ภาพ 7.5 พันธะไฮโดรเจนในเส้นใยไหม

โดยสรุปแล้ว สมบัติที่สำคัญของเส้นใยคือ โมเลกุลต้องมีลักษณะเชิงเส้นตรงเพื่อจะได้ซ้อนกันได้ดี และมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลมากเพื่อรักษาสภาพโมเลกุลที่ซ้อนกันไว้ได้โดยไม่หลุดเลื่อนออกจากกัน

เส้นใยสังเคราะห์ที่สำคัญได้แก่ พอลิแอมได์ (เช่น Nylon) พอลิเอสเทอร์ (เช่น Dacron, Terylene, Vycron) พอลิแอคริไลไนไตรล์ (เช่น Orlon, Acrilan) พอลิยูริเทน (เช่น Spandex, Vycra) และ isotactic polypropylene

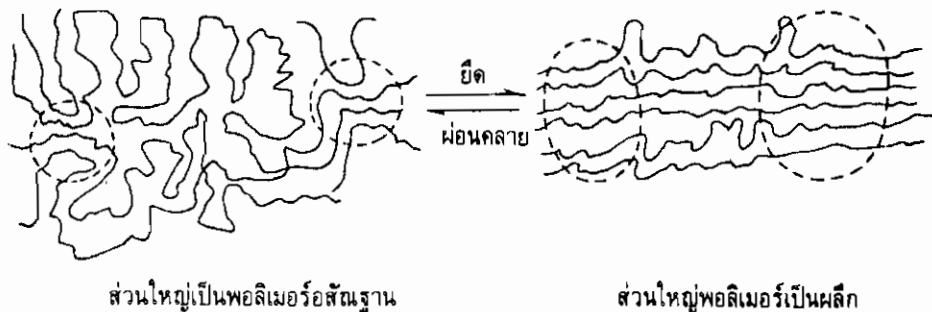
เส้นใยพวกแอมได์และเส้นใยพวกยูริเทนมีหมู่ N—H ซึ่งสามารถสร้างพันธะไฮโดรเจนได้ เส้นใยพวกเอสเทอร์มีหมู่คาร์บอนิล (C=O) เส้นใยพวกไนไตรล์มีหมู่ไซแอนโน (C≡N) ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันัลที่แสดงขั้วไฟฟ้า ดังนั้นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ต่าง ๆ จึง

แตกต่างกันแล้วแต่หมู่ฟังก์ชันนั้น นั่นคือเส้นโชนิตไนลอนและชนิดพอลิยูรีเทน (polyurethane) มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นพันธะไฮโดรเจนดังภาพ 7.6 พอลิเอสเทอร์และพอลิแอคริโลไนไทรล์ (polyacrylonitrile) มีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลเป็นแรงดึงดูดระหว่างขั้วคู่ (dipole-dipole attraction) ที่แรงมาก ส่วน isotactic polypropylene ไม่มีหมู่ฟังก์ชันนั้น แต่โมเลกุลสามารถซ้อนกันได้ดีและยึดเหนี่ยวกันได้เป็นอย่างดีเพราะแรงแวนเดอร์วาลส์



ภาพ 7.6 พันธะไฮโดรเจนในไนลอน 66

7.1.3.2 สารยืดหยุ่น สารยืดหยุ่นมีสมบัติยืดหยุ่นได้เหมือนยาง กล่าวคือ เราสามารถดึงสารยืดหยุ่นให้ยืดออกไปได้หลายเท่าของขนาดเดิมและสารยืดหยุ่นสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อปราศจากแรงดึง โมเลกุลของสารยืดหยุ่นมีลักษณะยาวบาง และเมื่อถูกดึงให้ยืดออกไป โมเลกุลทั้งหลายในสารยืดหยุ่นซึ่งเดิมขดงออยู่ก็จะเหยียดออกและเรียงขนานกันอย่างมีระเบียบเช่นเดียวกับโมเลกุลของเส้นใย แต่จะแตกต่างจากเส้นใยตรงที่เมื่อปราศจากแรงดึงแล้ว โมเลกุลของสารยืดหยุ่นจะไม่คงสภาพที่ยืดอยู่เอาไว้ได้ แต่จะกลับคืนสู่สภาพเดิมในลักษณะที่โมเลกุลมีการวางตัวอย่างไม่เป็นระเบียบซึ่งเป็นสภาพที่มีเอนโทรปีสูง (ภาพ 7.7) จะเห็นได้ว่าในสารยืดหยุ่นเอนโทรปีขณะเอนทาลปี

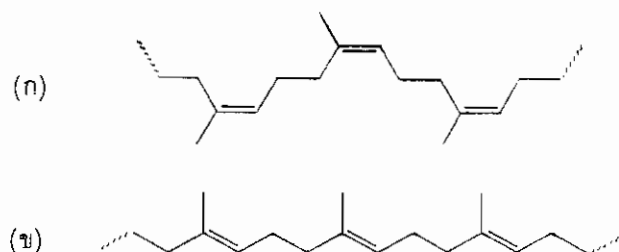


ส่วนใหญ่เป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน

ส่วนใหญ่พอลิเมอร์เป็นผลึก

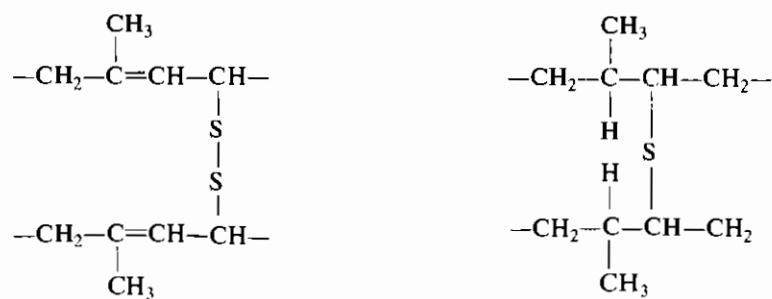
ภาพ 7.7 สารยืดหยุ่นเมื่อถูกยืดออกจะเปลี่ยนจากสภาวะอสัณฐานเป็นสภาวะผลึก

โดยตลอด (all-*cis*-configuration) เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างแบบทรานส์โดยตลอด (all-*trans*-configuration) แล้ว (ภาพ 7.10) จะเห็นได้ว่าโครงสร้างแบบทรานส์มีโครงสร้างเป็นเชิงเส้นตรง จึงสามารถซ้อนกันได้แนบสนิทกว่า แต่แบบซิสไม่เป็นเช่นนั้นเพราะโมเลกุลเกะกะกว่า โครงสร้างแบบทรานส์โดยตลอดมีในธรรมชาติพบในต้นกัททาเพอร์ชา (gutta percha) ซึ่งให้ยางกัททาเพอร์ชาที่ไม่ยืดหยุ่น เพราะโมเลกุลผืนกันแน่นเกินไป



ภาพ 7.10 (ก) โครงแบบซิสในยางธรรมชาติ (ข) โครงแบบทรานส์ในยางกัททาเพอร์ชา

ยางธรรมชาติดิบไม่มีสมบัติยืดหยุ่น จึงต้องนำมาผ่านกรรมวิธีวัลคาไนเซชัน (vulcanization) เสียก่อนเพื่อให้ยางมีสมบัติยืดหยุ่นได้ วิธีทำก็คือ ผสมกำมะถันลงไปนึ่งในยางแล้วให้ความร้อน กำมะถันจะทำหน้าที่ที่เป็นสะพานเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลที่ตำแหน่งไวไนลิลคาร์บอนและแอลลิลคาร์บอน ดังตัวอย่างในภาพ 7.11



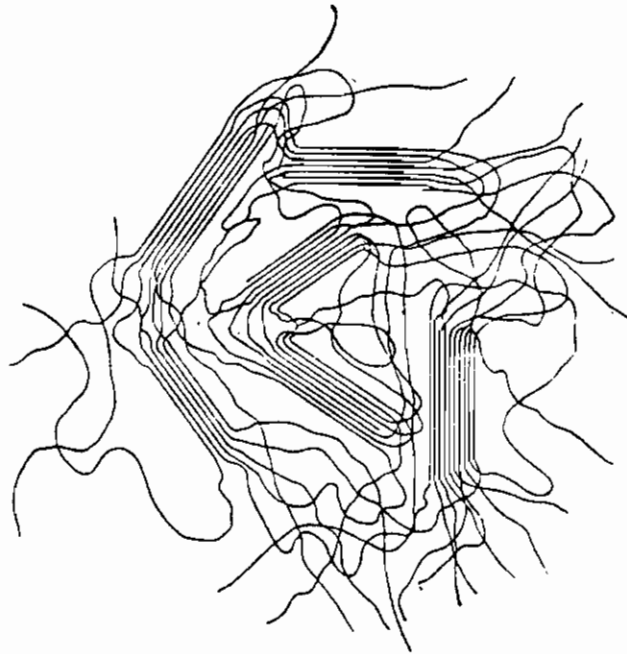
ภาพ 7.11 การเชื่อมโยงด้วยกำมะถันในยางธรรมชาติ

สารยืดหยุ่นสังเคราะห์ที่สำคัญคือ ยาง SBR ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ร่วมระหว่างบิวทาไดอีน (75%) กับสไตรีน (25%) สังเคราะห์โดยกลไกปฏิกิริยาแบบฟรีแรดิคัล ยาง SBR ใช้แทนยางธรรมชาติได้ดีในอุตสาหกรรมทำยางรถยนต์

7.1.3.3 พลาสติก ถึงแม้ว่าเส้นใยและสารยึดหยุ่นจะมีปริมาณการผลิตในแต่ละปีเป็นจำนวนมากก็ตาม แต่พลาสติกมีปริมาณการผลิตที่มากกว่าโดยผลิตเป็นแผ่น เป็นท่อ เป็นแผ่นบางใส และที่สำคัญที่สุดก็คือ ผลิตเป็นวัตถุสำเร็จรูปเพื่อใช้งานต่าง ๆ โดยตรง เช่น ของเล่น ขวด ลูกบิด ด้ามจับ สวิตช์ไฟฟ้า จานชาม ปากกา ลูกกลิ้ง แปรงสีฟัน ลิ้นปิดเปิด เกียร์ ลูกปืน (bearing) ตู้เครื่องรับวิทยุและโทรทัศน์ โครงเรือ และตัวถังรถยนต์ เป็นต้น

โครงสร้างโมเลกุลของพลาสติกมีสองแบบ คือ แบบเชิงเส้นตรงซึ่งมีโซ่กิ่งหรือไม่มีก็ได้ และแบบร่างแหหรือตาข่าย

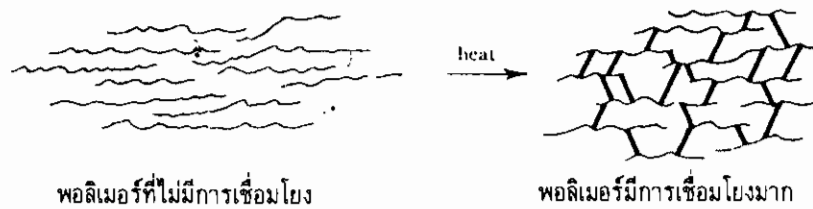
(1) **โมเลกุลเชิงเส้นตรง** พลาสติกชนิดนี้โมเลกุลไม่เกาะกะจิงซ้อนกันดี ทำให้มี “หย่อมผลึก (crystallite)” มาก (ภาพ 7.12) พลาสติกชนิดนี้มีเนื้อไม่แข็ง ใช้ทำเส้นใยได้ ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้ได้แก่ พอลิเอทิลีน พอลิไวนิลคลอไรด์ พอลิสไตรีน และพอลิโพรพิลีน เมื่อพลาสติกชนิดนี้ถูกทำให้ร้อนจะอ่อนนิ่มหรือหลอมเหลว ด้วยเหตุนี้จึงเรียกพลาสติกชนิดนี้ว่า เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic) และในขณะที่หลอมเหลวก็สามารถหล่อให้เป็นรูปต่าง ๆ หรือรีดออกมาเป็นแผ่นหรือเส้นก็ได้



ภาพ 7.12 หย่อมผลึก (บริเวณที่โมเลกุลจัดเรียงอย่างเป็นระเบียบ)

(2) **โมเลกุลแบบร่างแห** พลาสติกที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบร่างแห มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เรซิน (resin) พลาสติกชนิดนี้ประกอบด้วยโมเลกุลที่เชื่อมโยงกันมากมาย ทำให้พลาสติกมีเนื้อแข็งคงรูป หักงอไม่ได้ ตัวอย่างของพลาสติกชนิดนี้ได้แก่ phenol-formaldehyde resin และ urea-formaldehyde resin เป็นต้น เนื่องจากโมเลกุลของพลาสติกชนิดนี้มีการเชื่อมโยงมากจึงเป็นโมเลกุลที่มีขนาดมหึมา เมื่อถูกความร้อนพลาสติกชนิดนี้จะไม่หลอมเหลว การหลอมเหลวของพลาสติกชนิดนี้จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อมีการแตกหักอย่างมากมายของพันธะโคเวเลนต์เพื่อกลายเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ก่อนเท่านั้น การทำให้ร้อนกลับจะทำให้เกิดการเชื่อมโยงมากขึ้น ดังนั้นจึงทำให้พลาสติกยิ่งแข็งขึ้นอีก ด้วยเหตุนี้จึงเรียกพอลิเมอร์ชนิดนี้ว่า เทอร์โมเซตติงพลาสติก (thermosetting plastic)

การสังเคราะห์เทอร์โมเซตติงพลาสติกโดยทั่วไปจะใช้สารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและมีสถานะของแข็งกึ่งของเหลว เมื่อสารดังกล่าวที่บรรจุอยู่ในแม่พิมพ์ได้รับความร้อนก็จะเกิดการเชื่อมโยงกันพร้อมกับถูกหล่อเป็นวัสดุแข็งในเวลาเดียวกันด้วย (ภาพ 7.13) ถ้าได้รับความร้อนต่อไปอีกก็จะไม่มีการหลอมเหลวและไม่ละลายในตัวทำละลายใด ๆ อีกด้วย



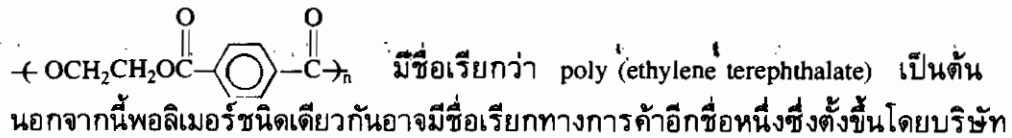
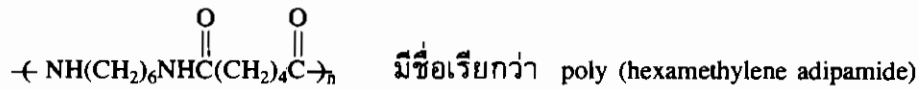
ภาพ 7.13 การเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมโยงเป็นพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยงมาก

7.2 การเรียกชื่อ

การเรียกชื่อพอลิเมอร์ในระบบ IUPAC ไม่นิยมเรียกกัน เพราะมักจะมีชื่อยาว ทำให้เกิดความยุ่งยาก ดังนั้นชื่อพอลิเมอร์จึงนิยมเรียกด้วยชื่อสามัญ

(1) **พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ชนิดเดียว** การเรียกชื่อพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์ชนิดเดียว ให้เติมคำว่า poly นำหน้าชื่อมอนอเมอร์นั้น เช่น polyethylene, polypropylene และ polystyrene เป็นต้น

(2) **พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยมอนอเมอร์สองชนิด** การเรียกชื่อพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์สองชนิด ให้เรียกชื่อหน่วยที่ซ้ำกันในพอลิเมอร์ แล้วเติมคำว่า poly นำหน้าชื่อพอลิเมอร์นั้น เช่น



ที่ผลิตพอลิเมอร์นั้น เช่น polytetrafluoroethylene มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Teflon, polyamide มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Nylon และ poly (hexamethylene adipamide) มีชื่อเรียกทางการค้าว่า Nylon 66 เป็นต้น

พอลิเมอร์บางชนิดอาจมีชื่อทางการค้าได้หลายชื่อ เพราะบริษัทผู้ผลิตต่างก็ตั้งชื่อเรียกกันเอง เช่น polystyrene ที่ผลิตโดยบริษัท Dow Chemical เรียกว่า Styron แต่บริษัท Shell Chemical Company เรียกว่า Carinex เป็นต้น การตั้งชื่อทางการค้าไม่มีหลักเกณฑ์ในการตั้งชื่อแต่อย่างใดเช่นเดียวกับชื่อสามัญ หากไม่จำเป็นควรหลีกเลี่ยงการเรียกชื่อทางการค้า

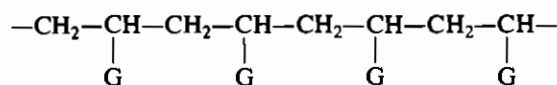
7.3 การสังเคราะห์

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มี 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่ม (addition polymerization) และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการควบแน่น (condensation polymerization)

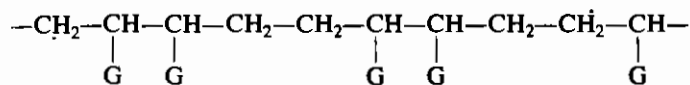
7.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่ม ปฏิกิริยานี้มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบลูกโซ่ (chain-reaction polymerization) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบนี้เกิดจากการต่อกันของมอนอเมอร์ที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม (ยกเว้นเอทิลีนออกไซด์) โดยไม่มีการขจัดอะตอมหรือโมเลกุลใด ๆ ออกมาเลย มอนอเมอร์ที่ใช้กันมากคือ พวกแอลคีนตัวง่าย ๆ เช่น เอทิลีน โพรพิลีน สไตรีน เป็นต้น ดังปฏิกิริยาทั่วไปสมการ 7.1

การต่อกันของมอนอเมอร์มี 3 แบบ คือ

(1) แบบหัวต่อกับหาง (head to tail) มีลักษณะดังนี้



(2) แบบหัวต่อกับหัว (head to head) มีลักษณะดังนี้



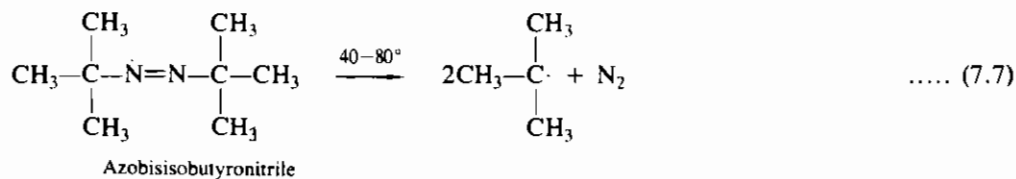
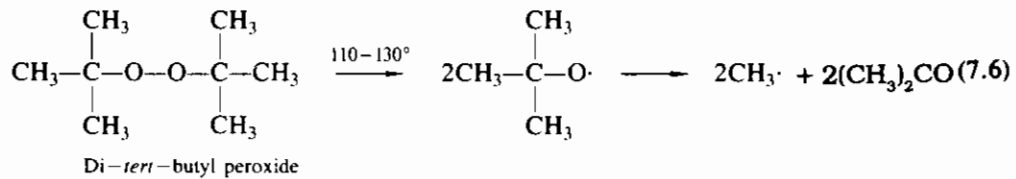
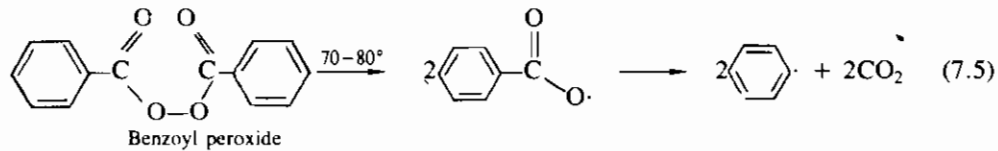
(3) **แบบผสม** ประกอบด้วยแบบ (1) และ (2) ในโมเลกุลเดียวกัน

จากการทดลองพบว่า แบบ (1) เป็นแบบที่เกิดขึ้นโดยทั่วไป

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่มจะเกิดขึ้นได้ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็น ฟรีแรดดิคัล ไอออน หรือสารเชิงซ้อน อย่างใดอย่างหนึ่ง จึงทำให้กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่มแบ่งย่อยออกไปตามชนิดของตัวเร่งได้ 3 แบบ คือ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดดิคัล ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบไอออนิก และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชัน

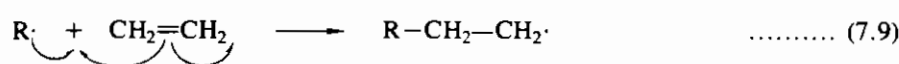
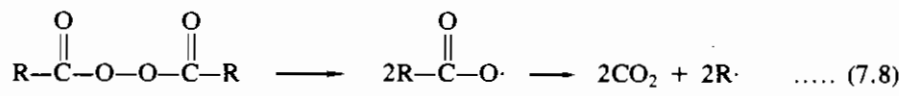
ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่มไม่ว่าจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดก็ตาม กลไกปฏิกิริยาจะประกอบด้วยขั้นตอนที่สำคัญ 3 ขั้นตอน คือ ขั้นริเริ่มโซ่ (chain-initiating step) ขั้นแผ่ขยายโซ่ (chain-propagation step) และขั้นสิ้นสุดโซ่ (chain-terminating step)

7.3.1.1 **ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดดิคัล** ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดดิคัล (free-radical polymerization) เริ่มต้นด้วยการทำให้มอนอเมอร์เป็นฟรีแรดดิคัลก่อน รีเอเจนต์ที่จะเป็นตัวให้กำเนิดฟรีแรดดิคัลเรียกว่า ตัวริเริ่ม (initiator) ตัวริเริ่มที่ใช้กันมากคือสารจำพวกเพอร์ออกไซด์และสารประกอบเฮโซ เมื่อได้รับความร้อนตัวริเริ่มจะสลายตัวเป็นฟรีแรดดิคัลดังตัวอย่างในสมการ 7.5, 7.6 และ 7.7

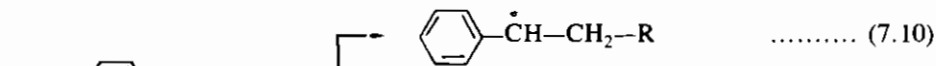


ฟรีแรดดิคัลที่เกิดขึ้นจะเข้าเกาะกับมอนอเมอร์ที่คาร์บอนที่ติดกับพันธะคู่ ทำให้มอนอเมอร์ที่ถูกฟรีแรดดิคัลเข้าเกาะกลายเป็นฟรีแรดดิคัลตัวใหม่ ขั้นตอนการกำเนิดฟรีแรดดิคัลจากตัวริเริ่มและการกำเนิดฟรีแรดดิคัลตัวใหม่จากมอนอเมอร์ รวมเรียกว่า ขั้นริเริ่มโซ่ ดังกลไกปฏิกิริยาในสมการ 7.8 และ 7.9

ขั้นริเริ่มโซ่ :



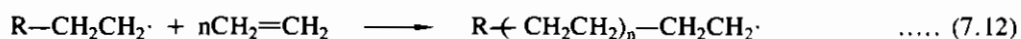
ถ้าฟรีแรดิคัลจากตัวริเริ่ม (R·) เข้าเกาะกับมอนอเมอร์หรือสมมาตร เช่น สไตรีน ฟรีแรดิคัลมีโอกาสเข้าเกาะกับสไตรีนได้สองทาง ดังสมการ 7.10 และ 7.11



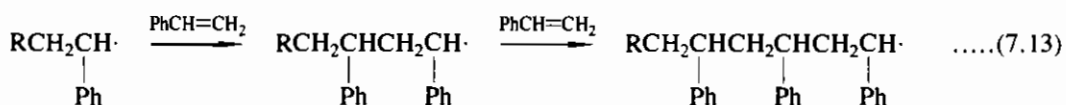
จะเห็นได้ว่าฟรีแรดิคัล R· ที่เข้าเกาะกับหมู่ -CH₂ ในสไตรีน จะให้ฟรีแรดิคัลใหม่ ชนิดเบนซิลิก (benzyl free-radical) ซึ่งมีเสถียรภาพมากกว่าฟรีแรดิคัลปฐมภูมิที่เกิดจาก ฟรีแรดิคัล R เข้าเกาะกับหมู่ -CH ในสไตรีน

โซ่ที่เพิ่งเกิดขึ้นใหม่จะมีการแผ่ขยายยาวออกไปโดยการเข้าเกาะกับมอนอเมอร์ตัวใหม่ที่ละลายตัวเรื่อยไป จนได้เป็นโซ่ยาว ขั้นนี้เรียกว่า ขั้นแผ่ขยายโซ่ ดังสมการ 7.12

ขั้นแผ่ขยายโซ่ :



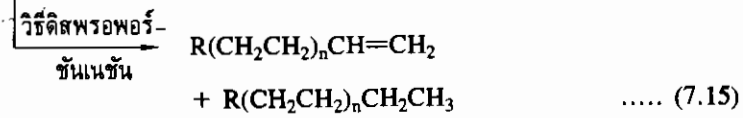
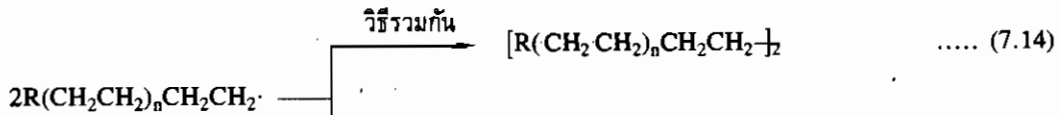
ขั้นแผ่ขยายโซ่ของสไตรีนจะได้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟีนิลเกาะที่คาร์บอนตัวเว้นตัวซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเพิ่มที่ต่อกันแบบหัวต่อกับหาง ดังสมการ 7.13



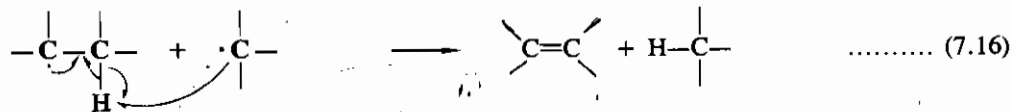
การพิจารณาตำแหน่งที่ฟรีแรดิคัลจะเข้าเกาะกับมอนอเมอร์หรือสมมาตร ให้ถือหลักว่า ฟรีแรดิคัลที่เกิดขึ้นจะต้องเป็นฟรีแรดิคัลที่เสถียรที่สุดเสมอ

กระบวนการแผ่ขยายโซ่มีวิธียุติเองได้สองวิธีคือ วิธีรวมกัน (combination) และวิธีดิสพรอพอร์ชันเนชัน (disproportionation) ถ้าเป็นวิธีรวมกันโซ่ฟรีแรดิคัลสองสายจะมาต่อกันด้วยพันธะซิกมา C-C กลายเป็นสายโซ่เดียวกัน (สมการ 7.14) แต่ถ้าเป็นวิธีดิสพรอพอร์ชันเนชัน ไฮโดรเจนจากโซ่ฟรีแรดิคัลหนึ่งจะย้ายไปเกาะกับฟรีแรดิคัลคาร์บอนในอีกโซ่หนึ่ง จะได้พอลิเมอร์สองสาย สายหนึ่งเป็นแอลคีน อีกสายหนึ่งเป็นแอลเคน (สมการ 7.15)

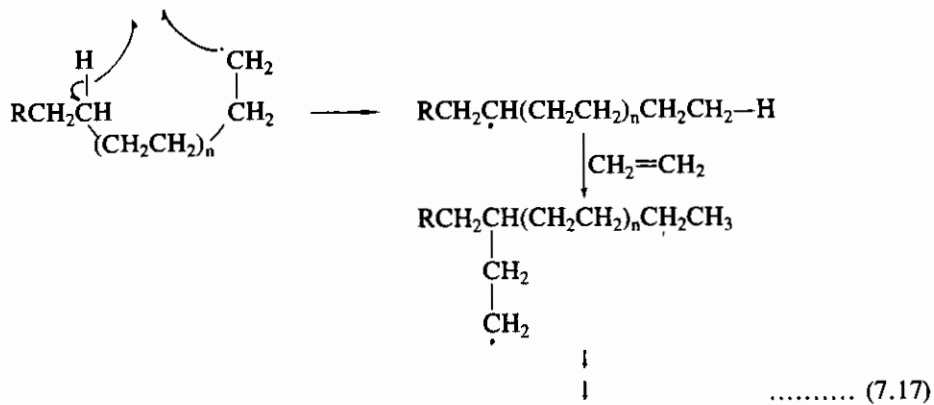
ขั้นสิ้นสุดโซ่ :



จะเห็นว่าปฏิกิริยาดีสพรอพอร์ชันเนชันคล้ายกับปฏิกิริยาการขจัดแบบ E2 กลไกปฏิกิริยาดีสพรอพอร์ชันเนชันแสดงในสมการ 7.16

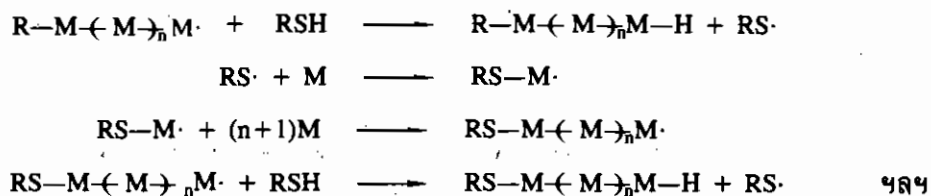


นอกจากนี้ฟรีแรดิคัลที่ปลายโซ่อาจดึงเอาไฮโดรเจนอะตอมภายในโซ่เดียวกันก็ได้ วิธีนี้เรียกว่า back biting ซึ่งเป็นการนำไปสู่การแตกโซ่กิ่ง ดังสมการ 7.17



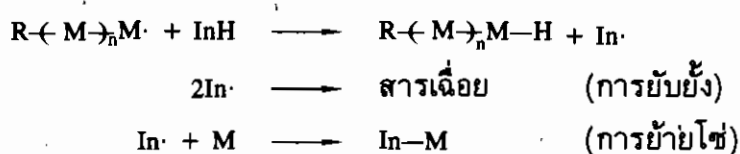
การยุติการแผ่ขยายโซ่มีอีกวิธีหนึ่งคือ การย้ายโซ่ (chain transfer) วิธีนี้เป็นการหยุดการแผ่ขยายโซ่หนึ่ง แล้วเริ่มตั้งต้นโซ่ใหม่ขึ้นอีกโซ่หนึ่ง ตัวย้ายโซ่ (chain transfer agent) ที่มีประสิทธิภาพดีได้แก่ พวกไทออล เช่น benzyl mercaptan (C₆H₅CH₂SH) และ dodecyl mercaptan (C₁₂H₂₅SH) ปฏิกิริยาการย้ายโซ่แสดงในแผนปฏิกิริยา 7.1 โดยที่ M หมายถึง มอนอเมอร์ และ RSH หมายถึงไทออลที่ทำหน้าที่เป็นตัวย้ายโซ่

การย้ายโซ่เป็นการช่วยลดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ นอกจากนี้แล้วฟรีแรดิคัลที่เกิดขึ้นก็ไม่สูญเปล่าอีกด้วย



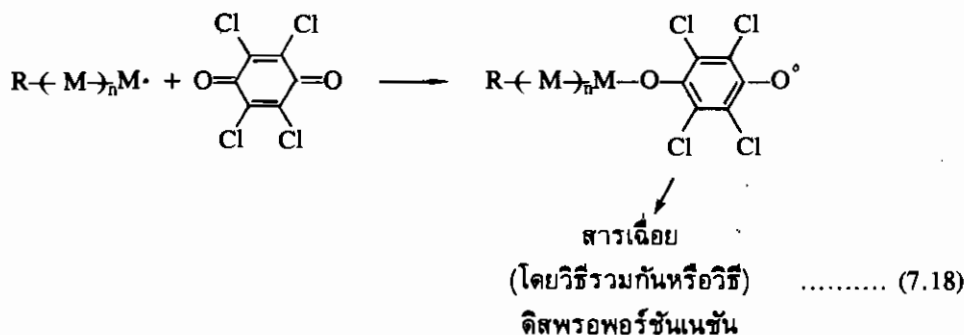
แผนปฏิกิริยา 7.1 ปฏิกิริยาการย้ายโซ่โดยใช้ไทออลเป็นตัวย้ายโซ่

นอกจากการใช้ตัวย้ายโซ่แล้ว ยังมีตัวยับยั้ง (inhibitor) ซึ่งจะทำหน้าที่ชะลอหรือยุติการเติบโตของพอลิเมอร์ได้ ตัวยับยั้งมีสัญลักษณ์เป็น InH ตัวอย่างตัวยับยั้งได้แก่ quinone, hydroquinone, aromatic nitro compound, aromatic amine เป็นต้น หน้าที่ของตัวยับยั้งคือเป็นตัวอุทิศไฮโดรเจนอะตอม (hydrogen donor) ให้แก่โซ่พอลิเมอร์ที่เป็นฟรีแรดิคัล และตัวยับยั้งเองกลายเป็นฟรีแรดิคัล (In·) แทน การยับยั้งจะเป็นไปตามที่ต้องการก็ต่อเมื่อฟรีแรดิคัล In· ที่เกิดขึ้นเสถียรมากจนไม่ยากเข้าเกาะกับมอนอเมอร์ใด ๆ ต่อไปอีก 'แต่ถ้า In· เข้าเกาะกับมอนอเมอร์ใด แล้วทำให้มีโซ่ใหม่เกิดขึ้นแล้ว ตัวยับยั้งนั้นก็คือตัวย้ายโซ่นั่นเอง ไม่ใช่ตัวยับยั้งที่แท้จริง การยับยั้งที่สมบูรณ์แบบนั้น ฟรีแรดิคัลของตัวยับยั้ง In· ต้องรวมกันเองหรือรวมกับฟรีแรดิคัลของตัวริเริ่มก็ได้ เพื่อให้ฟรีแรดิคัลของตัวยับยั้งกลายเป็นสารเฉื่อยไปในที่สุด (ดูแผนปฏิกิริยา 7.2)

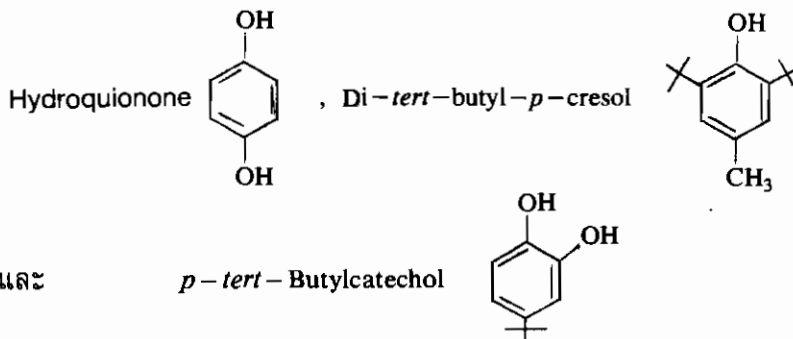


แผนปฏิกิริยา 7.2 ความแตกต่างระหว่างการยับยั้งและการย้ายโซ่

ตัวยับยั้งบางชนิด เช่น chloranil (หรือ tetrachloroquinone) ทำหน้าที่ยับยั้งโดยการเข้าเกาะกับโซ่ฟรีแรดิคัล ทำให้กลายเป็นโซ่ฟรีแรดิคัลใหม่ที่เสถียรมากจนไม่ยากเข้าเกาะกับมอนอเมอร์ใด ๆ อีก ดังสมการ 7.18



ในการเก็บรักษามอนอเมอร์ที่เป็นแอลคีน ควรเติมตัวยับยั้งลงไปประมาณ 0.1-1%
ตัวยับยั้งที่ใช้ในกรณีนี้มักเป็น

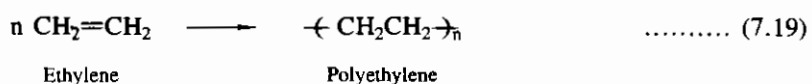


ตัวยับยั้งเหล่านี้จะกำจัดฟรีแรดิคัลจำพวก RO· ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ
มอนอเมอร์โดยแก๊สออกซิเจนในอากาศ

เนื่องจากสิ่งเจือปนใด ๆ แม้เพียงเล็กน้อยอาจทำหน้าที่เป็นตัวย้ายโซ่หรือตัวยับยั้งปฏิกิริยา
ซึ่งจะทำให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์เกิดความยุ่งยากได้ ดังนั้นมอนอเมอร์ที่นำมาใช้ในปฏิกิริยา
การเกิดพอลิเมอร์จึงควรมีความบริสุทธิ์มาก

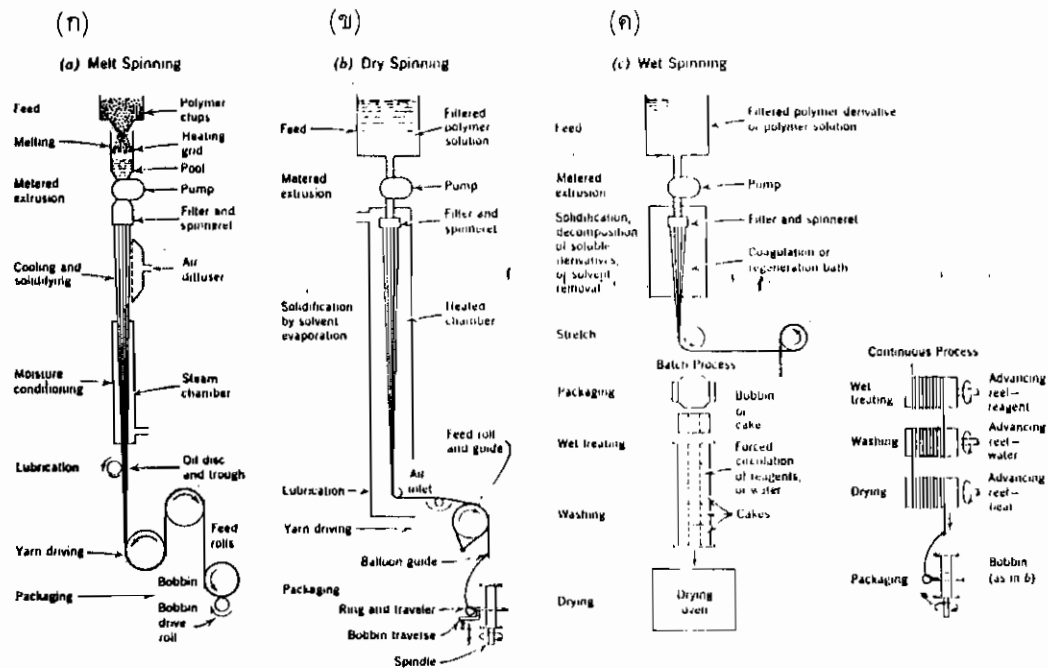
ตัวอย่างพอลิเมอร์ชนิดเพิ่มซึ่งสังเคราะห์แบบฟรีแรดิคัล ได้แก่

(1) **พอลิเอทิลีน** พอลิเอทิลีนซึ่งเตรียมจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัล
(สมการ 7.19) ถ้ามีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยน้อยกว่าประมาณ 1,000,000 มักจะไม่มีประโยชน์
พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก ๆ มีวิธีเตรียมโดยใช้ตัวริเริ่มจำนวนน้อย จะทำให้ได้โซ่ริเริ่ม
จำนวนน้อย แต่จะทำให้แต่ละโซ่ได้มอนอเมอร์จำนวนมากซึ่งมีผลทำให้ได้โซ่ยาว ในขณะที่กำลัง
เกิดพอลิเมอร์อาจต้องเติมตัวริเริ่มเพิ่มลงไปเพราะบางโซ่ในปฏิกิริยาได้สิ้นสุดลง การเติม
ตัวริเริ่มลงไปจึงเป็นการเริ่มต้นโซ่เส้นใหม่



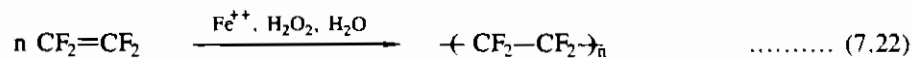
การผลิตพอลิเอทิลีนเป็นอุตสาหกรรมได้เริ่มตั้งแต่ปี พ.ศ. 2486 พอลิเอทิลีนใช้ทำขวด
ชนิดเหนียว แผ่นบางใสและฉนวนห่อหุ้มลวดไฟฟ้า พอลิเอทิลีนที่สังเคราะห์แบบฟรีแรดิคัล
มีจุดอ่อนตัว (softening point) ประมาณ 110°

พอลิแอคริไลไนไตรล์จึงควรใช้วิธีปั่นแห้ง (dry spinning) โดยให้พอลิแอคริไลไนไตรล์ละลายใน ไตเมทิลฟอร์มะไมด์เป็นสารละลายก่อน แล้วฉีดสารละลายนี้ผ่านรูเล็ก ๆ ขณะที่สารละลาย ของพอลิแอคริไลไนไตรล์ผ่านรูเล็ก ๆ ออกมาจะถูกเป่าด้วยลมร้อนเพื่อระเหยตัวทำละลายออกไป สิ่งที่เหลืออยู่ที่เราได้รับก็คือเส้นใยนั่นเอง (ภาพ 7.12 ข) เส้นใยชนิดนี้ใช้ทำพรม และผ้า เป็นต้น



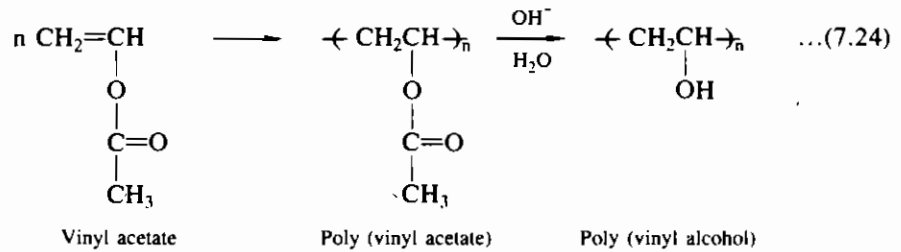
ภาพ 7.14 การปั่นด้าย (ก) การปั่นเหลว (ข) การปั่นแห้ง (ค) การปั่นเปียก

(4) **เทฟลอน** เทฟลอนสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของเททระฟลูออโรเอทิลีน (tetrafluoroethylene) ในน้ำ ดังสมการ 7.22

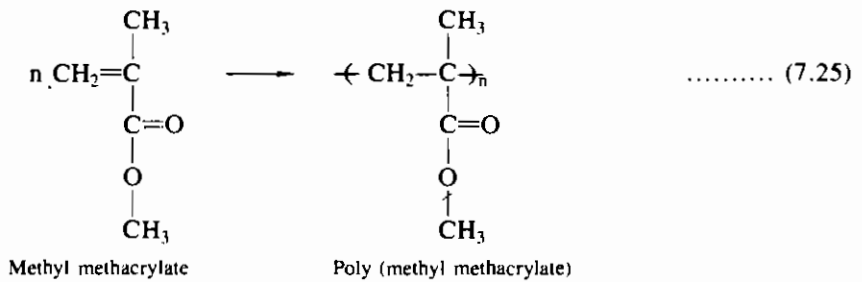


ปฏิกิริยานี้จะคายความร้อนออกมามาก น้ำที่อยู่ในปฏิกิริยาจึงช่วยระบายความร้อนที่เกิดขึ้นได้เป็นอย่างดี เทฟลอนมีจุดหลอมเหลว 327° ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์ชนิดเพิ่มโดยทั่วไป นอกจากนี้เทฟลอนยังทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมีได้ดีมาก และมีสัมประสิทธิ์การเสียดทานต่ำ โดยสมบัติดังกล่าวเทฟลอนจึงเหมาะที่จะใช้ทำลูกปืน เคลือบด้านในของหม้อและกระทะ และทำวัสดุสำหรับเครื่องมือวิทยาศาสตร์ที่ต้องการความทนทานต่อการกัดกร่อนของสารเคมี

(5) **พอลิไวนิลแอลกอฮอล์** ไวนิลแอลกอฮอล์ ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$) เป็นสารประกอบที่ไม่เสถียร จะเกิดปฏิกิริยาการจับตัวใหม่กลายเป็นแอซิทัลดีไฮด์ (acetaldehyde) ดังสมการ 7.23 ดังนั้นพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly (vinyl alcohol)) ซึ่งละลายได้ในน้ำจึงไม่ได้สังเคราะห์โดยตรงจากไวนิลแอลกอฮอล์ แต่จะสังเคราะห์ทางอ้อมจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของไวนิลแอซิเตต ได้พอลิไวนิลแอซิเตต (poly (vinyl acetate)) ก่อน แล้วจึงให้พอลิไวนิลแอซิเตตแยกสลายด้วยน้ำ กลายเป็นพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในที่สุด (สมการ 7.24) แต่ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำมักจะไม่ให้เกิดโดยสมบูรณ์ เพราะหมู่เอสเทอร์ที่เหลืออยู่จำนวนเล็กน้อยจะช่วยให้พอลิเมอร์ชนิดนี้ละลายในน้ำได้ โดยที่หมู่เอสเทอร์จะช่วยแหวกโซ่พอลิเมอร์ให้แยกห่างออกจากกัน ทำให้หมู่ไฮดรอกซิลเกิดไฮเดรชัน (hydration) ได้ง่ายขึ้น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ที่มีหมู่เอสเทอร์หลงเหลืออยู่ 10% สามารถละลายได้ดีในน้ำ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตกาว



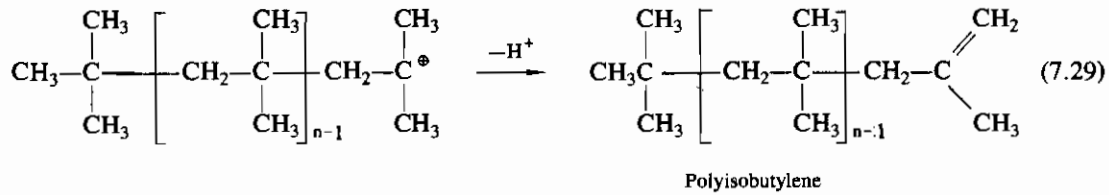
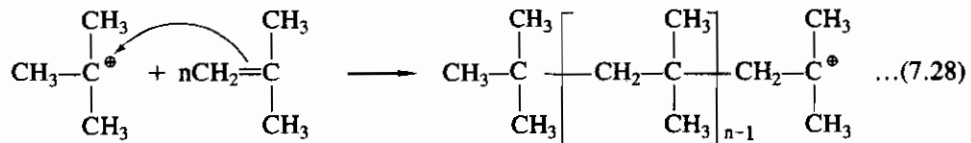
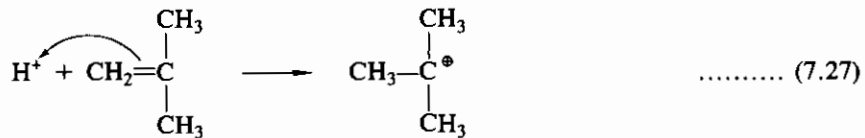
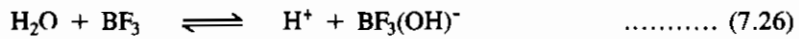
(6) **พอลิเมทิลเมทาคริเลต** พอลิเมทิลเมทาคริเลตเป็นพอลิเมอร์ที่ใสเหมือนแก้ว ไม่มีสี แต่ทนทานต่อการสึกหรอได้ดีไม่เท่าแก้ว สังเคราะห์ได้โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัลของเมทิลเมทาคริเลต ดังสมการ 7.25



พอลิเมทิลเมทาคริเลตมีชื่อทางการค้าว่า Lucite, Plexiglas และ Perspex พอลิเมทิลเมทาคริเลตยังเป็นสีต่าง ๆ ได้ง่าย ใช้ทำเลนส์สัมผัสแทนแก้ว ทำหน้าปัดนาฬิกา ทำพลาสติกกรอบไฟรตยนด์ และทำเครื่องประดับต่าง ๆ

7.3.1.2 **ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบไอออนิก** ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบไอออนิก (ionic polymerization) คือปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นได้โดยมีไอออนเป็นตัวริเริ่ม ซึ่งอาจเป็นแคตไอออนหรือแอนไอออนก็ได้ แล้วแต่ชนิดของตัวริเริ่มที่ใช้

(1) **ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิก** ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิก (cationic polymerization) เกิดขึ้นโดยมีกรดเป็นตัวริเริ่ม กรดที่ใช้มีหลายชนิด คือ กรดซัลฟิวริก กรดลิวอิส (เช่น AlCl_3 หรือ BF_3) ผสมกับน้ำเล็กน้อย วิธีนี้เหมาะสำหรับสังเคราะห์พอลิไอโซบิวทิลีน (polyisobutylene) เพราะไอโซบิวทิลีนเกิดเป็นพอลิเมอร์ได้ยากโดยวิธีอื่น แต่สามารถเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิกได้ กลไกปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิกของไอโซบิวทิลีนแสดงในสมการ 7.26–7.29

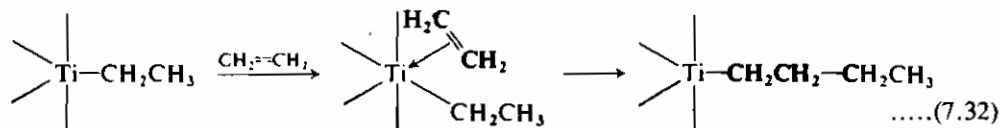


เมื่อต้องการให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลง มีวิธีทำได้สองวิธี คือ วิธีแรกพอลิเมอร์ที่ยังเป็นคาร์โบแคตไอออนจะขจัดโปรตอนออกไปหนึ่งตัวกลายเป็นแอลคีน วิธีที่สองพอลิเมอร์ที่เป็นคาร์โบแคตไอออนจะเข้าเกาะกับแอนไอออน

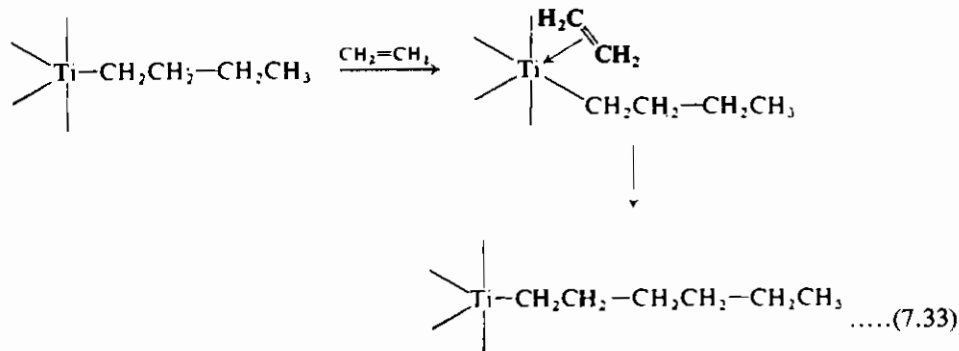
(2) **ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนิก** ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแอนไอออนิก (anionic polymerization) เกิดขึ้นโดยมีเบสแก่เป็นตัวริเริ่ม เช่น LiNH_2 หรือใช้สารอินทรีย์โลหะ (organometallic compound) เป็นตัวริเริ่ม เช่น *n*-butyllithium ปลายโซ่ด้านที่กำลั้งแผ่ขยายจะอยู่ในรูปของแอนไอออน ดังตัวอย่างในสมการ 7.30 และ 7.31

(Ziegler–Natta catalyst) ซึ่งเตรียมได้จากเฮไลด์ของโลหะทรานซิชัน เช่น ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl₄) ผสมกับสารอินทรีย์โลหะ (organometallic compound) เช่น ไทโรเอทิลอะลูมิเนียม ((C₂H₅)₃Al) เมื่อผสมสารประกอบทั้งสองเข้าด้วยกันจะเกิดปฏิกิริยากลายเป็นสารเชิงซ้อนที่มีหมู่เอทิลเกาะอยู่และมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวมาก ตัวเร่งซีเกลอร์–นัตทามีสภาพเป็นสารแขวนลอยอยู่ในสารละลายของปฏิกิริยา และปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์จะเกิดขึ้นที่พื้นผิวหน้าของสารแขวนลอยตรงบริเวณที่มีโลหะทรานซิชันอยู่ ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งซีเกลอร์–นัตทามีชื่อเรียกว่า ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชัน (coordination polymerization) ซึ่งหมายถึงว่า ปลายโซ่ด้านที่เกาะกับสารเชิงซ้อนจะเป็นด้านที่เกิดการเติบโตแผ่ขยายออกไป

เมื่อต้องการให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชัน ก็ผ่านแอลคีน เช่น เอทิลีน ลงไปในตัวทำละลายที่มีตัวเร่งซีเกลอร์–นัตทาเป็นสารแขวนลอยอยู่ กลไกปฏิกิริยายังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัด แต่เชื่อกันว่าแอลคีนจะเข้าเกาะกับโลหะทรานซิชันก่อนโดยใช้พายออร์บิทัลของแอลคีนซ้อนทับกับ *d*-ออร์บิทัลที่ว่างของโลหะทรานซิชัน ขั้นต่อไปแอลคีนจะแทรกตัวเข้าไปอยู่ระหว่างโลหะทรานซิชันและหมู่เอทิลของตัวเร่ง ทำให้หมู่เอทิลมีสมาชิกเพิ่มขึ้นกลายเป็น *n*-butyl ดังสมการ 7.32

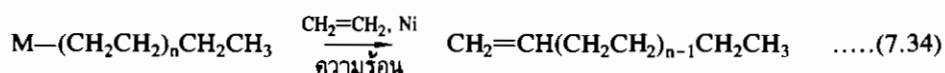


ตำแหน่งเดิมที่แอลคีนเคยเกาะกับโลหะทรานซิชันคอนเริ่มแรกจะว่างลง จึงเปิดโอกาสให้แอลคีนตัวที่สองจากภายนอกเข้าเกาะแทนโดยที่แอลคีนตัวที่สองจะใช้พายออร์บิทัลซ้อนทับกับ *d*-ออร์บิทัลที่ว่างของโลหะทรานซิชันเช่นเดียวกับกรณีของแอลคีนตัวแรก ต่อจากนั้นแอลคีนตัวที่สองก็จะเข้าไปแทรกตัวอยู่ระหว่างโลหะทรานซิชันและแอลคีนตัวแรกอีก ทำให้หมู่ *n*-butyl ขยายโซ่เป็นหมู่ *n*-hexyl ดังสมการ 7.33

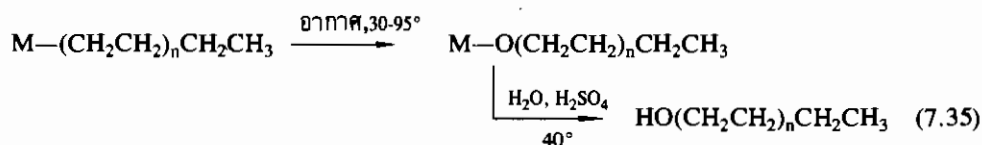


กระบวนการเข้าเกาะของแอลคีน ตามด้วยการแทรกตัวของแอลคีนระหว่างโลหะแทรนซิชันกับหมู่แอลคิลจะดำเนินซ้ำ ๆ กันเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้โซ่แอลคิลมีคาร์บอนเพิ่มขึ้นครั้งละสองอะตอม ในที่สุดเมื่อต้องการให้ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์สิ้นสุดลง ก็ผ่านสารที่สามารถอุทิศไฮโดรเจนให้โลหะแทรนซิชันได้ เช่น น้ำหรือแอลกอฮอล์ลงไปในปฏิกิริยา ไฮโดรเจนอะตอมจากน้ำหรือแอลกอฮอล์จะเข้าไปเกาะกับโลหะแทรนซิชัน และปล่อยให้โซ่พอลิเมอร์หลุดออกจากโลหะแทรนซิชัน

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์โดยใช้ตัวเร่งซีเกลอร์-นัตทาสสามารถนำไปประยุกต์เพื่อผลิตโมเลกุลขนาดย่อม (C_6-C_{20}) ได้ โดยให้โซ่แอลคิลที่ยังเกาะอยู่กับโลหะแทรนซิชัน ดังเช่นจากสมการ 7.32 หรือ 7.33 ไปทำปฏิกิริยากับเอทิลีนโดยมีนิกเกิลเป็นตัวเร่งพร้อมทั้งให้ความร้อน โซ่แอลคิลจะหลุดออกมาเป็น 1-alkene ที่มีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่ ดังสมการ 7.34



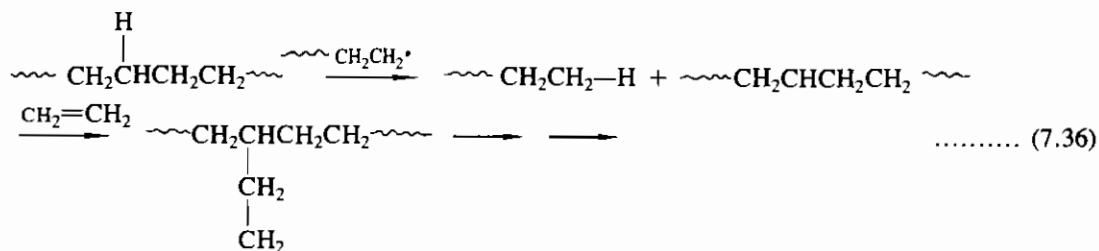
สารประกอบ 1-alkene ที่มีจำนวนคาร์บอน $C_{12}-C_{20}$ เป็นที่ต้องการมากในอุตสาหกรรมการผลิตสารซักฟอก (detergent) นอกจากนี้ถ้าออกซิไดส์โซ่แอลคิลที่ยังเกาะอยู่กับโลหะแทรนซิชันด้วยอากาศ จะเป็นการสังเคราะห์แอลกอฮอล์เชิงเส้นตรงอีกวิธีหนึ่ง ดังสมการ 7.35



ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชันมีข้อดีที่เหนือกว่าปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัลอยู่ 2 ประการ คือ

- (1) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชันจะให้พอลิเมอร์เชิงเส้นตรง
- (2) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชันจะให้พอลิเมอร์ที่มีสเตอริโอเคมีที่มีโครงสร้างเดียวกันตลอดทั้งเส้น

พอลิเอทิลีนที่เตรียมโดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบฟรีแรดิคัลจะให้พอลิเมอร์ที่มีโซ่กิ่งมากมาย และเนื่องจากกระบวนการแบบฟรีแรดิคัลต้องใช้อุณหภูมิสูง ฟรีแรดิคัลของโซ่พอลิเมอร์ที่กำลังแผ่ขยายจึงไม่เพียงแต่จะทำปฏิกิริยาการเพิ่มกับมอนอเมอร์เท่านั้น แต่ในขณะเดียวกันอาจจะดึงไฮโดรเจนออกจากโซ่เดียวกัน (สมการ 7.17) หรือดึงไฮโดรเจนจากพอลิเมอร์โซ่อื่นได้ด้วย ทำให้เกิดฟรีแรดิคัลที่ตำแหน่งใหม่ที่จะแตกเป็นโซ่กิ่งออกไปได้ ดังสมการ 7.36

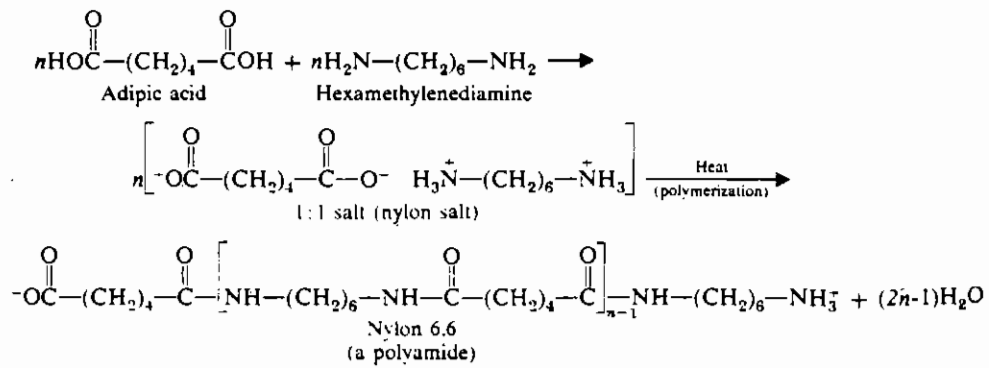


โมเลกุลของพอลิเอทิลีนที่มีโซ่กิ่งมากมายเหล่านี้จะฉีกซ้อนกันไม่หนาแน่นเพราะมีสภาพเกาะกัน ดังนั้นโมเลกุลของพอลิเอทิลีนที่มีโซ่กิ่งจึงมีสภาพผลึก (crystallinity) ต่ำ มีจุดหลอมเหลวต่ำ และไม่ทนทานต่องานเชิงกลต่าง ๆ พอลิเอทิลีนที่มีโซ่กิ่งมากมีชื่อเรียกว่า พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (low-density polyethylene, LDPE) ในทางตรงกันข้าม พอลิเอทิลีนที่ผลิตโดยกระบวนการโคออร์ดิเนชันจะได้พอลิเมอร์เชิงเส้นตรง โมเลกุลที่ปราศจากโซ่กิ่งเหล่านี้จะซ้อนกันสนิท ทำให้พอลิเมอร์มีสภาพผลึกสูง มีจุดหลอมเหลวสูง มีความหนาแน่นมากกว่า และทนทานต่องานเชิงกลได้ดีกว่า พอลิเอทิลีนเชิงเส้นตรงมีชื่อเรียกว่า พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (high-density polyethylene, HDPE)

ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชันนอกจากจะให้ผลผลิตเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นตรงแล้ว ยังทำให้การควบคุมสเตอริโอเคมีในพอลิเมอร์มีการพัฒนาขึ้นมากอีกด้วย ตัวอย่างเช่น โพรพิลีนเมื่อผลิตเป็นพอลิเมอร์จะมีสเตอริโอเคมีได้ 3 แบบ คือ

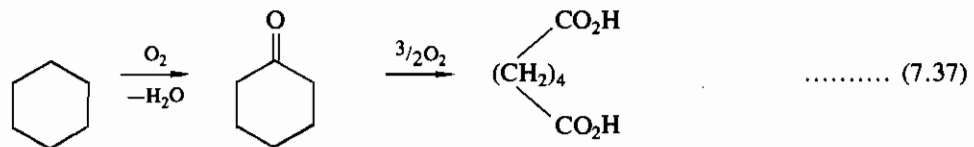
- (1) **แบบไอโซแทกติก (isotactic)** เป็นโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่มีหมู่เมทิลทุกหมู่อยู่ข้างเดียวกันหมด (ภาพ 7.15 ก)
- (2) **แบบซินดิโอแทกติก (syndiotactic)** เป็นโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่หมู่เมทิลอยู่คนละข้างกับหมู่เมทิลถัดไป (ภาพ 7.15 ข)
- (3) **แบบเอแทกติก (atactic)** เป็นโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่หมู่เมทิลมีการสลับกันอย่างไม่เป็นระเบียบตลอดทั้งเส้น (ภาพ 7.15 ค)

โดยการเลือกภาวะต่าง ๆ ของปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่ง อุณหภูมิ ตัวทำละลาย ให้เหมาะสม ก็จะได้พอลิเมอร์ที่มีสเตอริโอเคมีแบบใดแบบหนึ่งได้ตามต้องการ พอลิโพรพิลีนแบบเอแทกติกเป็นพอลิเมอร์ชนิดเนื้ออ่อนนุ่ม ยืดหยุ่นคล้ายยาง ส่วนพอลิโพรพิลีนแบบไอโซแทกติกและแบบซินดิโอแทกติกจะมีหยาบผลึกมาก เพราะมีโครงสร้างเป็นระเบียบแบบเดียวกันตลอดทั้งเส้น จึงทำให้โมเลกุลทั้งหลายฉีกซ้อนกันได้ดี พอลิโพรพิลีนแบบไอโซแทกติกมีปริมาณการผลิตปีละไม่ต่ำกว่า 1,500 ตัน โดยการหล่อหรือรีดออกมาเป็นแผ่น เป็นท่อ และเป็นแผ่นบาง นอกจากนี้ยังผลิตเป็นเส้นใยสังเคราะห์ที่มีปริมาณการผลิตสูงอีกด้วย

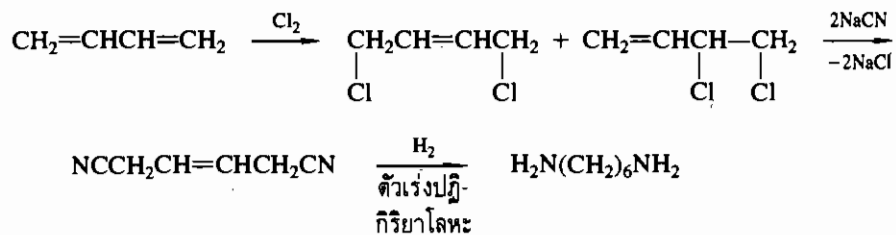


แผนปฏิกิริยา 7.3 การสังเคราะห์ไนลอน 6,6

ไนลอน 6,6 ที่สังเคราะห์ตามวิธีข้างต้น มีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 10,000 มีจุดหลอมเหลวประมาณ 250° ถ้าต้องการทำเป็นเส้นใยสังเคราะห์ก็ฉีดพอลิเมอร์ชนิดนี้ขณะหลอมเหลวผ่านรูเล็ก ๆ แล้วทำให้เย็นลง และนำไปดึงให้ยืดออกจะได้เส้นใยยาวประมาณสี่เท่าของความยาวเดิม การดึงเส้นใยเป็นการจัดเรียงโมเลกุลทั้งหลายของพอลิเมอร์ให้ขนานกันกับความยาวของเส้นใย และทำให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ -NH ในโซ่หนึ่ง กับหมู่ C=O ในอีกโซ่หนึ่งที่วางอยู่คู่ขนานกันอีกด้วย การดึงเส้นใยจึงเป็นการเพิ่มความเหนียวให้กับเส้นใย สารตั้งต้นที่ใช้ผลิตไนลอน 6,6 มีวิธีเตรียมหลายวิธี วิธีที่ดีที่สุดที่ใช้เตรียมกรดแอดิพิค (adipic acid) ก็คือ ปฏิกิริยาออกซิเดชันของไซโคลเฮกเซนด้วยอากาศ ดังสมการ 7.37

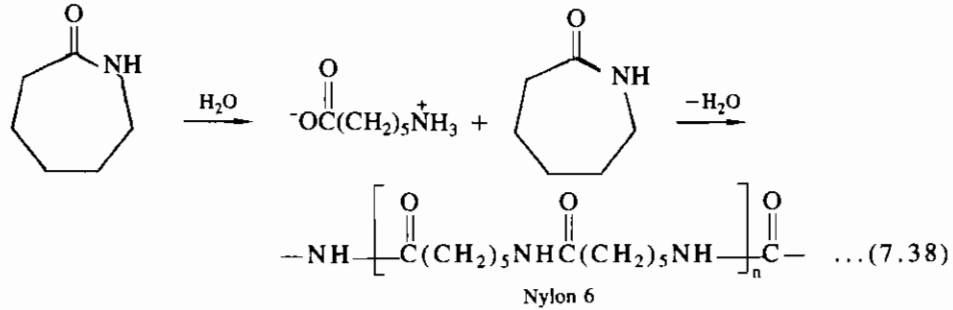


เฮกซะเมทิลีนไดอะมีน (hexamethylenediamine) มีวิธีสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาการเพิ่มของบิวทไดอีนด้วยคลอรีน ดังรายละเอียดในแผนปฏิกิริยา 7.4

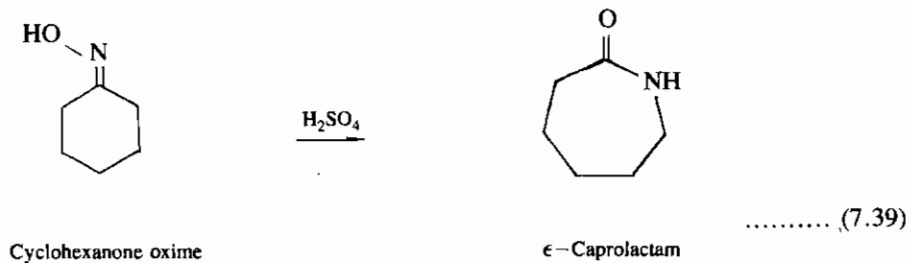


แผนปฏิกิริยา 7.4 การสังเคราะห์เฮกซะเมทิลีนไดอะมีน

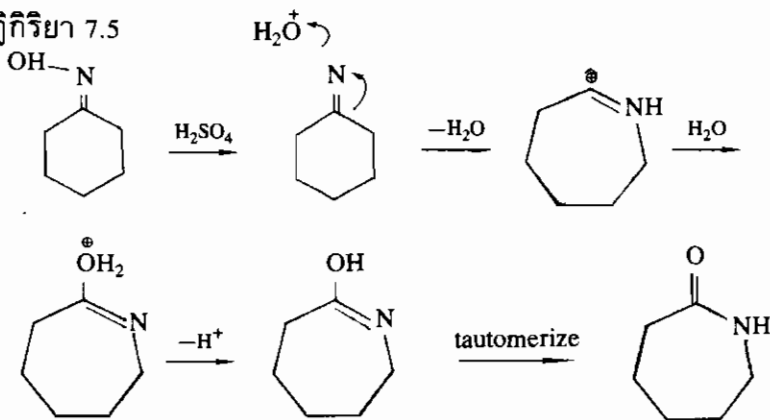
ไนลอนอีกชนิดหนึ่งคือ ไนลอน 6 ซึ่งเตรียมได้โดยปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ของ ϵ -caprolactam โดยที่ ϵ -caprolactam ส่วนหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็น ϵ -aminocaproic acid เมื่อให้ความร้อนแก่ของผสมนี้ที่อุณหภูมิ 250° จะเกิดการขจัดน้ำในขณะที่ ϵ -caprolactam เข้าทำปฏิกิริยากับ ϵ -aminocaproic acid เกิดเป็นพอลิแอมไนด์ขึ้น (สมการ 7.38) การทำเส้นใยจากไนลอน 6 ก็ใช้วิธีปั่นเหลว (melt spinning) โดยฉีดไนลอน 6 เหลวผ่านรูเล็กเช่นเดียวกับการทำไนลอน 6,6



สารตั้งต้น ϵ -caprolactam เตรียมได้จากปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบเบกมันน์ (Beckmann rearrangement) ของไซโคลเฮกซะโนออกซิม (cyclohexanone oxime) ในกรดซัลฟิวริก ดังสมการ 7.39



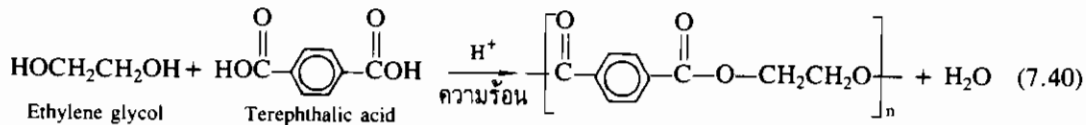
กลไกปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบเบกมันน์ของไซโคลเฮกซะโนออกซิมในกรดแสดงในแผนปฏิกิริยา 7.5



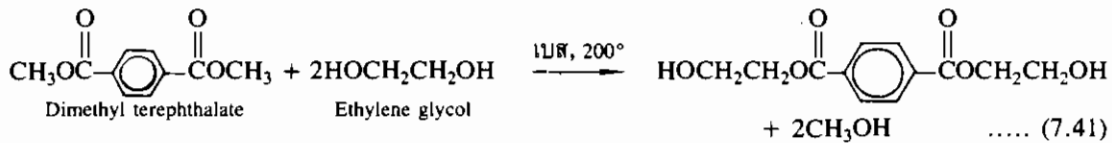
แผนปฏิกิริยา 7.5 กลไกปฏิกิริยาการจัดตัวใหม่แบบเบกมันน์ของไซโคลเฮกซะโนออกซิม

7.3.2.2 พอลิเอสเทอร์ พอลิเอสเทอร์ที่สำคัญมีหลายชนิด พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly (methylene terephthalate)) เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สำคัญชนิดหนึ่ง มีชื่อทางการค้าว่า Dacron, Terylene และ Mylar

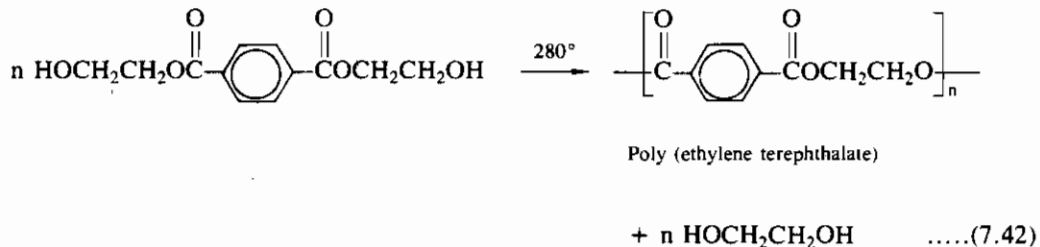
ถึงแม้ว่าพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะเตรียมได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ระหว่างเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) กับกรดเทเรฟทาเลอิก (terephthalic acid) โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง ดังสมการ 7.40 ก็ตาม แต่พอลิเอสเทอร์ที่เตรียมได้จากวิธีนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงไม่ค่อยมีประโยชน์นัก นอกจากนี้ปฏิกิริยานี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงเพื่อช่วยขจัดน้ำออกมา ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จึงทำให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นสลายตัวไปส่วนหนึ่ง



การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอีกวิธีหนึ่งที่ดีกว่าวิธีข้างต้นมากคือ การสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification) วิธีนี้เอสเทอร์ชนิดหนึ่งจะถูกเปลี่ยนให้เป็นเอสเทอร์อีกชนิดหนึ่งก่อน ปฏิกิริยานี้จะใช้ dimethyl terephthalate เข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไปที่อุณหภูมิ 200° และมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมทานอลจะควบแน่นออกมาและกลั่นออกมาที่จุดเดือด 78° และจะได้เอสเทอร์ตัวใหม่ซึ่งประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอลสองโมลกับกรดเทเรฟทาเลอิกหนึ่งโมลอยู่ในขวดกลั่น ดังสมการ 7.41

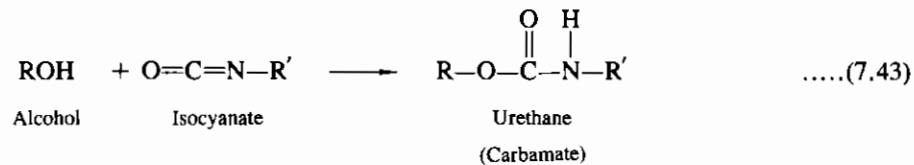


เมื่อให้ความร้อนแก่เอสเทอร์ตัวใหม่ที่อุณหภูมิ 280° จะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอีกครั้งหนึ่ง เอทิลีนไกลคอลจะควบแน่นและกลั่นออกมาในขณะที่เกิดพอลิเมอร์ ดังสมการ 7.42

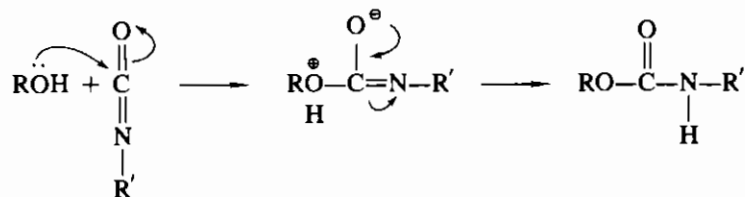


พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผลิตโดยวิธีหลังนี้มีจุดหลอมเหลวประมาณ 280° ถ้านำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตไปทำเส้นใยโดยวิธีปั่นเหลว จะได้เส้นใยสังเคราะห์ที่มีชื่อทางการค้าว่า แดครอน (Dacron) เทระลีน (Terylene) และเทโทรอน (Tetoron) ซึ่งเป็นผ้าเนื้อเบาไม่ยับ แต่ถ้าทำเป็นแผ่นบางใสจะแข็งแรงและทนความร้อนดี ใช้ห่ออาหาร มีชื่อทางการค้าว่า Mylar

7:3.2.3 พอลิยูริเทน ยูริเทนเป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับไอโซไซไซอะเนต ดังสมการ 7.43

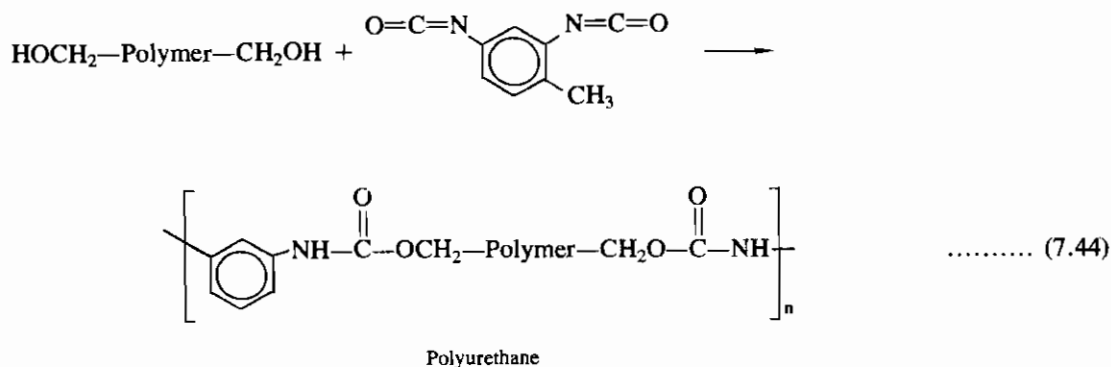


กลไกปฏิกิริยาในสมการ 7.43 เชื่อกันว่าเป็นไปดังนี้

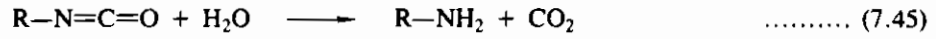


ยูริเทนมีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า คาร์บะเมต (carbamate) เพราะเป็นเอสเทอร์ที่เตรียมได้จากแอลกอฮอล์กับกรดคาร์บามิก (carbamic acid, RNHCOOH)

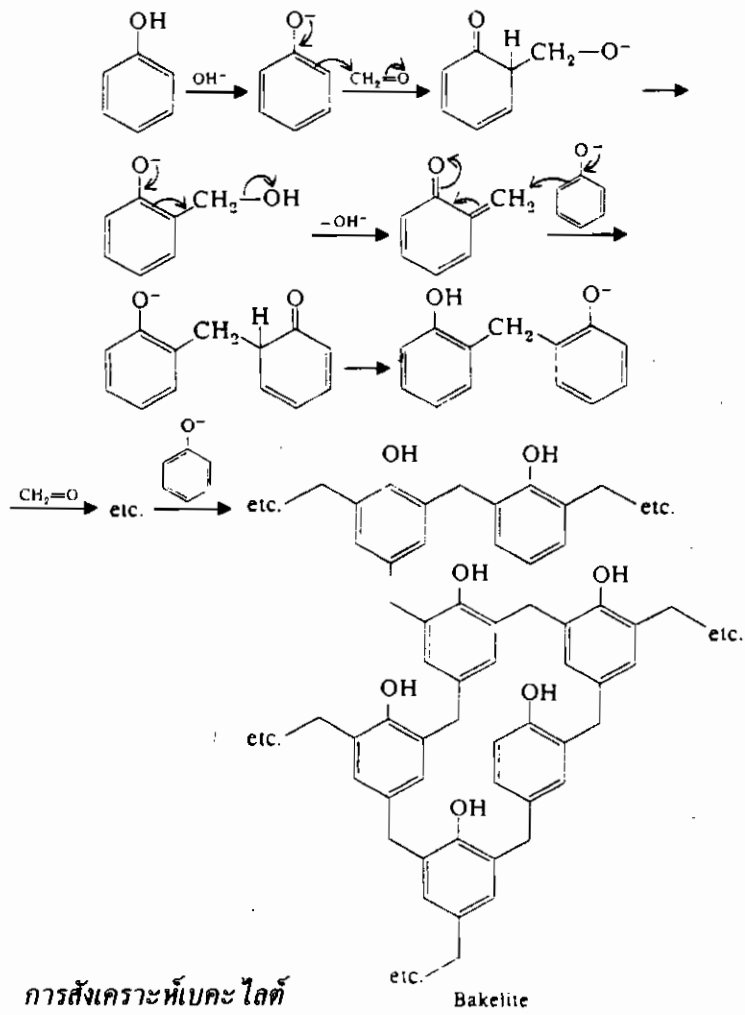
พอลิยูริเทนมักเตรียมจากไดออล (diol) ทำปฏิกิริยากับไดไอโซไซไซอะเนต (diisocyanate) ไดออลที่ใช้กันมักเป็นพอลิเอสเทอร์ที่มีหมู่ $-\text{CH}_2\text{OH}$ อยู่ที่ปลายทั้งสองข้าง ส่วนไดไอโซไซไซอะเนตที่ใช้กันคือ toluene-2,4-diisocyanate ดังสมการ 7.44



พอลิยูรีเทนโฟม (polyurethane foam) ใช้ทำหมอนและฟองน้ำสำหรับบุในกล่องบรรจุเครื่องมือที่เปราะหรือแตกหักง่าย มีวิธีทำโดยการเติมน้ำลงไปเล็กน้อยขณะที่ไดไอโซไซอะเนตกำลังเกิดเป็นพอลิเมอร์ หมู่ไอโซไซอะเนตบางหมู่จะทำปฏิกิริยากับน้ำ เกิดเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น (สมการ 7.45) แก๊สนี้เองที่ทำให้เกิดรูพรุนในเนื้อพอลิยูรีเทน



7.3.2.4 ฟีนอลฟอร์แมลดีไฮด์เรซิน ฟีนอลฟอร์แมลดีไฮด์เรซิน (phenol-formaldehyde resin) มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เบคไลท์ (Bakelite) เบคไลท์เป็นเทอร์โมเซตติงพอลิเมอร์ชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์ได้ในยุคเริ่มแรก เตรียมได้จากปฏิกิริยาการควบแน่นระหว่างฟีนอลกับฟอร์แมลดีไฮด์โดยมีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ฟีนอลจะให้ฟอร์แมลดีไฮด์เข้าเกาะที่ตำแหน่งออร์โทและพารา ทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ชนิดร่างแหขึ้น (แผนปฏิกิริยา 7.6)



แผนปฏิกิริยา 7.6 การสังเคราะห์เบคไลท์

โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์จะให้ดำเนินไปเป็นสองระยะ ระยะแรกจะทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและสามารถหลอมเหลวได้เรียกว่า รีโซล (resole) ก่อนแล้วจึงนำรีโซลไปใส่ลงในแม่พิมพ์ ต่อจากนั้นจึงให้ทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ระยะที่สองต่อไป จะได้พอลิเมอร์ที่หล่อเป็นรูปร่างตามต้องการ พอลิเมอร์ที่ได้หลังจากปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ระยะที่สองจะมีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพราะเกิดการเชื่อมโยงมาก และจะไม่มีหลอมเหลวอีกต่อไป

7.4 สมบัติทางกายภาพ

เนื่องจากพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีหมู่ฟังก์ชันที่แตกต่างกันออกไป สมบัติทางกายภาพจึงเป็นสมบัติที่สำคัญที่สุดสำหรับเป็นหลักเกณฑ์ในการพิจารณานำเอาพอลิเมอร์ไปใช้งานได้อย่างเหมาะสม ลักษณะต่าง ๆ เช่น โครงสร้างโมเลกุล อันตรกิริยา (interaction) ระหว่างโซ่พอลิเมอร์ และระดับการเชื่อมโยงระหว่างโซ่พอลิเมอร์ สิ่งต่าง ๆ เหล่านี้จะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์นั้น

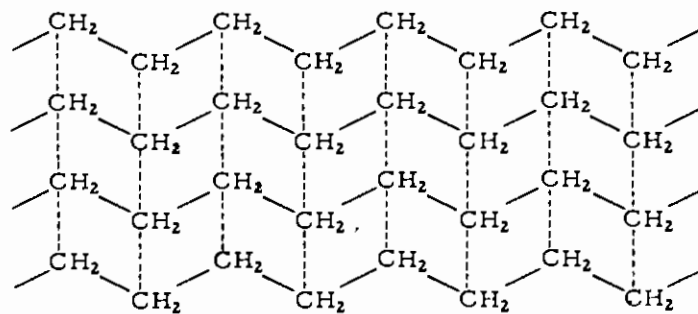
7.4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิ ระดับอุณหภูมิที่มีผลต่อการเปลี่ยนสถานะของพอลิเมอร์มีสองชนิด อุณหภูมิชนิดแรกเรียกว่า อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว (glass transition temperature, T_g) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ที่มีสถานะแก้วกำลังเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ที่มีสถานะยืดหยุ่นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว โซ่พอลิเมอร์จะเคลื่อนไหวช้าและยากลำบาก จึงมีสมบัติแข็งเปราะ แตกหักง่ายคล้ายแก้ว ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g โมเลกุลบริเวณสัณฐานจะเคลื่อนไหวได้สะดวก จึงทำให้ยืดหยุ่นได้ อุณหภูมิอีกชนิดหนึ่งเรียกว่า อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (crystalline melting temperature, T_m) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่หยาบผลึกทั้งหลายในพอลิเมอร์หลอมเหลวเป็นของเหลว อุณหภูมิทั้งสองชนิดนี้ถึงแม้ว่าจะวัดได้ไม่แม่นยำดังเช่นการวัดจุดหลอมเหลวของสารอินทรีย์ แต่ค่าที่วัดได้จากพอลิเมอร์ชนิดใดชนิดหนึ่งไม่ว่าจะทำการวัดกี่ครั้งก็ตาม ผลลัพธ์ที่ได้จะตรงกันเสมอ พอลิเมอร์ที่ได้รับความร้อนจนมีอุณหภูมิใกล้กับอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกจะเริ่มสูญเสียความแข็งแรงไป การหล่อหลอมต่าง ๆ จะกระทำที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก

อุณหภูมิอีกชนิดหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการใช้งานของพอลิเมอร์คือ อุณหภูมิสลายตัว (decomposition temperature) อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิสลายตัว พอลิเมอร์จะสลายตัว ที่อุณหภูมิสลายตัวพันธะต่าง ๆ จะเกิดการแตกหัก พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีอุณหภูมิสลายตัวประมาณ $200^\circ - 400^\circ$ แต่ปัจจุบันนี้ได้มีการพัฒนาสมบัติของพอลิเมอร์ไปมากจนพอลิเมอร์สังเคราะห์บางชนิดสามารถทนอุณหภูมิได้สูงถึง 500°

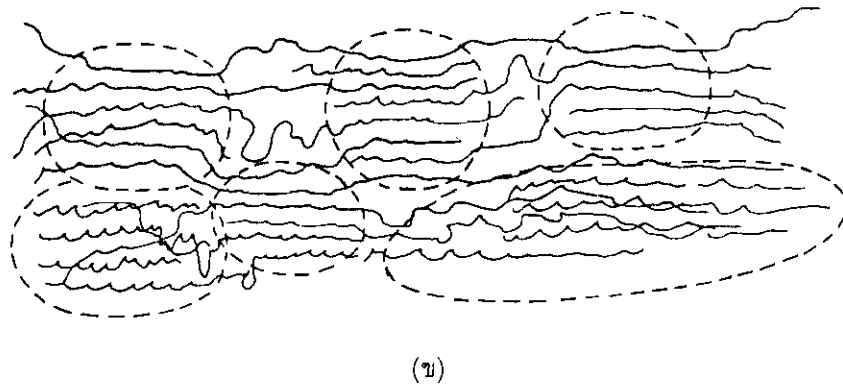
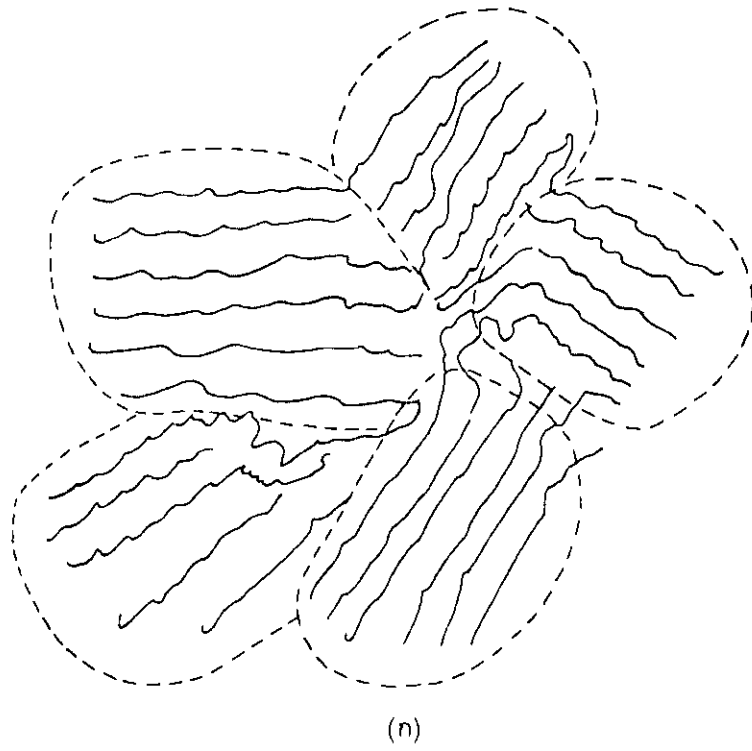
7.4.2 อิทธิพลของการเชื่อมโยง โซ่พอลิเมอร์ทั้งหลายอาจเป็นอิสระโดยไม่มี การเชื่อมโยงต่อกันแต่อย่างใด แต่สามารถยึดกันไว้ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์หรือพันธะไฮโดรเจน หรือแต่ละโซ่อาจมีการเชื่อมโยง (cross-linking) ถึงกันก็ได้ การเชื่อมโยงระหว่างโซ่พอลิเมอร์มีผลต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์นั้น การเชื่อมโยงแม้เพียงสองแห่งต่อหนึ่งโซ่พอลิเมอร์ก็อาจทำให้โซ่พอลิเมอร์ทั้งหลายเชื่อมต่อกันได้หมดเป็นโมเลกุลเดียวกันได้ พอลิเมอร์บางชนิดมีการเชื่อมโยงกันเพียงสองสามแห่งซึ่งมากพอที่จะทำให้พอลิเมอร์ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ แต่ไม่มากพอที่จะสกัดกั้นการแทรกซึมของตัวทำละลายให้เข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องว่างในพอลิเมอร์ได้ ทำให้พอลิเมอร์มีสภาพพองตัว พอลิเมอร์ที่อยู่ในสภาพพองตัวเรียกว่า วุ้น (gel) นอกจากนี้แล้วการเชื่อมโยงยังมีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตยางด้วย

7.4.3 อิทธิพลของอันตรกิริยา สำหรับพอลิเมอร์ที่ปราศจากการเชื่อมโยงจะมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่แข็งแรงเพื่อยึดเหนี่ยวโซ่พอลิเมอร์ทั้งหลายไม่ให้เลื่อนหลุดออกจากกัน แรงดึงดูดชนิดแรกคือแรงดึงดูดอันเนื่องมาจากพันธะไฮโดรเจน พอลิเมอร์ที่มีพันธะไฮโดรเจนได้แก่ พอลิแอมไนด์ เช่น ไนลอน

พอลิเมอร์หลายชนิดมีแรงดึงดูดระหว่างโซ่พอลิเมอร์เป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน ในเนื้อของพอลิเอทิลีนอาจมีหลายแห่งที่โมเลกุลจัดเรียงตัวขนานกันอย่างเป็นระเบียบเช่นเดียวกับผลึกในของแข็งโดยทั่วไป (ภาพ 7.17) เนื้อพอลิเมอร์ส่วนที่เป็นผลึกเรียกว่า ห่อมผลึก (crystallite) บริเวณอื่น ๆ ในพอลิเมอร์ที่ไม่เป็นผลึกเรียกว่า บริเวณอสัณฐาน (amorphous region) ซึ่งเป็นบริเวณที่โซ่พอลิเมอร์วางตัวเกะกะยุ่งเหยิงไม่มีระเบียบ ปริมาณของห่อมผลึกและอสัณฐานในพอลิเมอร์จะส่งผลต่อสมบัติทางกายภาพของพอลิเมอร์นั้น กล่าวคือพอลิเมอร์ที่ไม่มีห่อมผลึกเลยจะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐาน แรงดึงดูดโมเลกุลจะน้อยมาก จึงทำให้โซ่พอลิเมอร์เลื่อนหลุดออกจากกันได้ง่าย เป็นผลให้ทนแรงดึงได้ไม่ดี



ภาพ 7.17 บริเวณห่อมผลึกในพอลิเอทิลีน



ภาพ 7.18 การเปรียบเทียบการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในหย่อมผลึก
(ก) ไม่อยู่ในแนวเดียวกัน (ข) แนวเดียวกัน

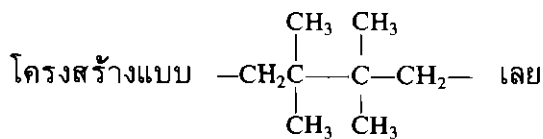
ถ้าพอลิเมอร์มีหย่อมผลึก แต่หย่อมผลึกเหล่านั้นมีทิศทางต่างแนวกัน ไม่มีทิศทางเดียวกัน (unoriented crystalline polymer) ดังภาพ 7.18 (ก) พอลิเมอร์ชนิดนี้เมื่อได้รับความร้อน หย่อมผลึกทั้งหลายจะหลอมเหลวพร้อมกัน ทำให้มีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ชัดเจน ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว พอลิเมอร์ชนิดนี้จะเป็นพอลิเมอร์อสัณฐานและเกิดการไหลแบบพลาสติก (plastic flow) ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การหล่อหลอม

ถ้าพอลิเมอร์มีหย่อมผลึกและหย่อมผลึกเหล่านั้นมีทิศทางเดียวกัน (oriented crystalline polymer) ซึ่งทำได้โดยการดึงขณะเย็น (cold drawing) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้แก่ เส้นใยไนลอนซึ่งมีแรงดึงดูระหว่างโซ่พอลิเมอร์ที่แข็งแรงมาก เส้นใยไนลอนที่เพิ่งสังเคราะห์ได้ใหม่ ๆ มีหย่อมผลึกที่ไม่มีทิศทางเดียวกันดังภาพ 7.18 (ก) ถ้านำเส้นใยไนลอนมาดึงแรง ๆ ตามแนวยาวของเส้นใยไนลอนที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิแก้ว แต่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก เส้นใยไนลอนจะยืดออก และในขณะที่เดียวกันหย่อมผลึกทั้งหลายก็จะเกิดการหันไปไปในแนวเดียวกันกับแรงดึงดังภาพ 7.18 (ข) พอลิเมอร์ที่มีหย่อมผลึกซึ่งมีทิศทางเดียวกันจะทนแรงดึงได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีหย่อมผลึกซึ่งมีทิศทางคนละแนว กระบวนการดึงขณะเย็นเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญของการผลิตเส้นใยสังเคราะห์

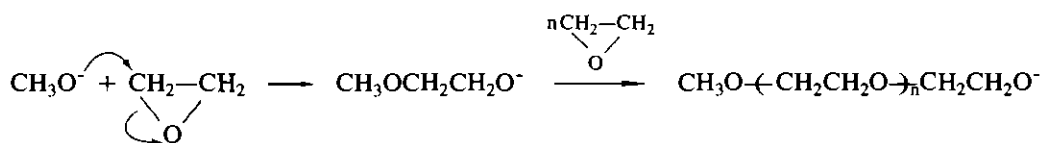
สารยึดหยุ่นมีสมบัติที่ผสมผสานระหว่างพอลิเมอร์อสัณฐานและพอลิเมอร์ที่มีหย่อมผลึก สารยึดหยุ่นจะต้องเป็นพอลิเมอร์แบบอสัณฐานเป็นส่วนใหญ่ซึ่งมีแรงดึงดูระหว่างโซ่พอลิเมอร์น้อยมาก แต่ต้องมีหย่อมผลึกบ้างเล็กน้อยเพื่อป้องกันการไหลแบบพลาสติก ซึ่งเป็นการเสียรูปทรงเมื่อได้รับความเค้นที่ค่าวิกฤต การรู้จักปรับปริมาณหย่อมผลึกและอสัณฐานให้มีสัดส่วนพอเหมาะจะทำให้พอลิเมอร์เป็นสารยึดหยุ่นที่ดีที่สุด เมื่อดึงสารยึดหยุ่นให้เหยียดไว้ แต่ละโซ่พอลิเมอร์ตรงบริเวณที่เป็นอสัณฐานจะเหยียดออกและชนกัน สภาวะนี้เรียกว่า สภาวะกึ่งผลึก (semicrystalline state) ในขณะที่โซ่พอลิเมอร์ถูกดึงให้เหยียดออกเช่นนี้ แรงดึงดูระหว่างโซ่พอลิเมอร์ยังคงมีค่าน้อยมาก ไม่เหมือนโซ่พอลิเมอร์ในเส้นใย ดังนั้นเมื่อปราศจากแรงดึงแล้ว โซ่พอลิเมอร์เหล่านี้จึงไม่สามารถคงสภาวะกึ่งผลึกไว้ได้ จึงต้องกลับคืนสู่สภาวะเดิมคือ สภาวะอสัณฐาน นอกจากนี้แล้วสารยึดหยุ่นจำเป็นต้องมีการเชื่อมโยงระหว่างโซ่พอลิเมอร์บ้าง เพื่อให้โครงสร้างอยู่ตัว ถ้าสารยึดหยุ่นปราศจากการเชื่อมโยงโดยสิ้นเชิงแล้วจะไม่มีสมบัติยึดหยุ่น กล่าวคือ จะเกิดการไหลขณะเย็น (cold flow) ซึ่งเป็นการเสียรูปทรงอย่างถาวรเมื่อถูกอัดหรือดึงเป็นเวลานาน ๆ ที่อุณหภูมิห้อง หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า การยืด

คำถามบทที่ 7

- 7.1 จงเขียนสมการเคมีแสดงปฏิกิริยาต่อไปนี้
- (1) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการเพิ่ม
 - (2) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบโคออร์ดิเนชัน
 - (3) ปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบการควบแน่น
 - (4) การย้ายโซ่
 - (5) การยับยั้ง
- 7.2 เทฟลอนประกอบด้วยมอนอเมอร์ที่มีสูตร $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ อยากทราบว่าเทฟลอนมีสูตรเป็นอย่างไร
- 7.3 ออร์ลอนมีสูตรเป็น $\left(\text{CH}_2\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\right)_n$ อยากทราบว่ามอนอเมอร์มีสูตรเป็นอย่างไร
- 7.4 ยางธรรมชาติและยางกัตตาเพอร์ชาต่างก็มีสูตรเป็นพอลิไอโซพรีน เมื่อให้ทำปฏิกิริยาไอโซนอลิซิสจะให้ผลผลิตเหมือนกันคือ levulinic aldehyde ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$) และไม่ปรากฏว่ามี acetylacetone ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$) เกิดขึ้นแต่อย่างใด อยากทราบว่ายางธรรมชาติและยางกัตตาเพอร์ชามีสูตรโครงสร้างเป็นอย่างไร
- 7.5 จงอธิบายว่าทำไมเมื่อไอโซบิวทิลีนเกิดเป็นพอลิเมอร์ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาแบบแคตไอออนิกหรือแบบฟรีแรดิคัลจะมีสูตรโครงสร้างได้แบบเดียวกันคือ $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\right)_n$ โดยไม่ปรากฏ



- 7.6 โซลมีชีวิตของปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์แบบแคตไอออนิกของปฏิกิริยาต่อไปนี้จะถูกทำลายได้โดยการเติมน้ำลงไป อยากทราบว่าน้ำสามารถยุติปฏิกิริยาถูกโซลได้อย่างไร



- 7.7 จงเขียนสูตรโครงสร้างส่วนหนึ่งของโซ่พอลิเมอร์ของพอลิเมทิลเมแทคริเลตที่มีโครงสร้างต่อไปนี้
- (1) แบบไอโซแทกติก (2) แบบซินดีโอแทกติก
(3) แบบเฮเทอแทกติก
- 7.8 ถ้าใช้ *p*-cresol แทน phenol เข้าทำปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์กับฟอร์แมลดีไฮด์ จะได้พอลิเมอร์ชนิดใด
- 7.9 ไนลอน 610 เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่าง hexamethylenediamine กับกรดไดคาร์บอกซิลิกชนิดหนึ่ง จงเขียนสูตรโครงสร้างของกรดไดคาร์บอกซิลิกที่ใช้เตรียมไนลอน 610 พร้อมทั้งสูตรโครงสร้างของไนลอน 610
- 7.10 พอลิไวนิลคลอไรด์, $\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n$ และพอลิไวนิลิดีนคลอไรด์, $\left(\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}\right)_n$ ต่างก็เป็นพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์แบบฟรีแรดิคัล แต่พอลิไวนิลคลอไรด์มีสภาพอสัณฐาน ส่วนพอลิไวนิลิดีนคลอไรด์มีสภาพผลึกมาก เป็นเพราะเหตุใด จงอธิบาย
- 7.11 พอลิเอทิลีนที่ผลิตโดยวิธีฟรีแรดิคัลจะแตกต่างจากพอลิเอทิลีนที่ผลิตโดยวิธีโคออร์ดิเนชัน กล่าวคือพอลิเอทิลีนจากวิธีฟรีแรดิคัลจะมี T_m ต่ำ ซึ่งเชื่อกันว่ามีสาเหตุมาจากการมีโซ่กิ่ง จงอธิบายการเกิดโซ่กิ่ง และโซ่กิ่งมีผลกระทบบต่อความหนาแน่นและ T_m อย่างไร
- 7.12 เมื่อฉายรังสีเอกซ์ไปที่พอลิเอทิลีน จะเกิดการเชื่อมโยงระหว่างโซ่ของพอลิเอทิลีน อยากทราบว่า จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางสมบัติกายภาพอย่างไรหรือไม่

☆☆☆☆☆☆☆☆