

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 ยางธรรมชาติ (Natural rubber)

ยางธรรมชาติเป็นพอลิไอโซพรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งไอโซพรีนเกือบทั้งหมดเป็น ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-Polyisoprene) ยางธรรมชาติมีองค์การพอลิเมอร์ไอโซพรีนประมาณ 5,000 และมีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลกว้าง

ยางธรรมชาติมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น การยืดที่ตีมาก ความเหนียวและแข็งแรงสูงเมื่อยืดออก อย่างไรก็ตามยางธรรมชาติมีสมบัติด้อย คือว่องไวต่อออกซิเจน โอโซน เข้าทำปฏิกิริยา และบวมพองในน้ำมันปิโตรเลียม และตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว

2.2 พอลิอะคริโลไนไตรล์ (Polyacrylonitrile)

พอลิอะคริโลไนไตรล์เป็นพอลิเมอร์ที่ใช้งานได้น้อยมากเพราะไม่สามารถละลายหรือทำให้นิ่มโดยการเติมพลาสติกไซเซอร์ ซึ่งจะทำให้นิ่มได้เล็กน้อยที่ต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัว เพราะพอลิอะคริโลไนไตรล์ไม่ละลายในมอนอเมอร์ การที่ไม่สามารถทำให้นิ่มได้ทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปได้โดยการหล่อ หมูไนไตรล์ $-C\equiv N$ มีความเป็นขั้วมากในพอลิอะคริโลไนไตรล์ ทำให้ไม่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายไม่มีขั้ว อย่างไรก็ตาม ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (Dimethyl formamide) เตตระเมทิลีนซัลโฟน (Tetramethylene sulfone) และสารละลายเกลือเข้มข้น เช่น แคลเซียมไทโอไซยาเนต (Calcium thiocyanate) สามารถที่จะละลายพอลิเมอร์ชนิดนี้ได้

สมบัติเด่นของพอลิอะคริโลไนไตรล์ คือ ความแข็งแรง ความเหนียว ความแข็งแกร่ง ความต้านทานต่อการสึกหรอ ความกระด้างตัว และความทนต่อการหักงอสูง เมื่อเทียบกับในบรรดาพอลิเมอร์สังเคราะห์ด้วยกัน นอกจากนี้ยังไม่ว่องไวต่อไอน้ำและต้านทานต่อการดกสี เคมี แสง และรา ความทนต่อสภาพอากาศดีมาก (Billmeyer F. W., 1984)

2.3 การปรับปรุงทางเคมีของยางธรรมชาติ (Chemical modification of natural rubber)

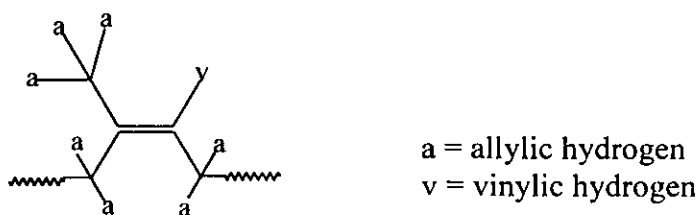
2.3.1 ประเภท

การปรับปรุงทางเคมีของยางธรรมชาติจะทำได้หลายวิธีด้วยกัน ดังนี้

- (ก) เปลี่ยนแปลงการจัดพันธะใหม่ ในโมเลกุลยางธรรมชาติ (ไม่มีการเพิ่มอะตอมใหม่) ตัวอย่างเช่น การเชื่อมโยงพันธะคาร์บอน-คาร์บอน ปฏิกริยาการทำให้เกิดวงแหวน (Cyclization) ซิส,ทรานส์-ไอโซเมอไรเซชัน (Cis,trans-isomerization) และดีพอลิเมอไรเซชัน (Depolymerization)
- (ข) การเกาะติดหมู่เคมีใหม่ลงบนสายโซ่ยางโดยปฏิกริยาการเติมหรือการแทนที่บนพันธะคู่โอเลฟินิก
- (ค) การกราฟต์พอลิเมอร์ชนิดที่สองลงบนสายโซ่โมเลกุลของยางธรรมชาติ

2.3.2 ความว่องไวทางเคมีทั่วไป (General chemical reactivity)

ยางธรรมชาติเป็นพอลิเมอร์ที่ว่องไวมาก พันธะคู่โอเลฟินิกที่อะตอมคาร์บอนทุกๆ 5 อะตอมในสายโซ่ การเติมหรือการแทนที่จะทำได้ในอะตอมคาร์บอนทุกๆ อะตอม เกิดขึ้นเพราะเจ็ดอะตอมของไฮโดรเจนจากไฮโดรเจนแปดอะตอมจะว่องไวโดยพันธะคู่ของคาร์บอน-คาร์บอน ดังแสดงในภาพ 2.1 ซึ่งมีเพียงไฮโดรเจนไวนิลิกเท่านั้นที่ไม่ว่องไว

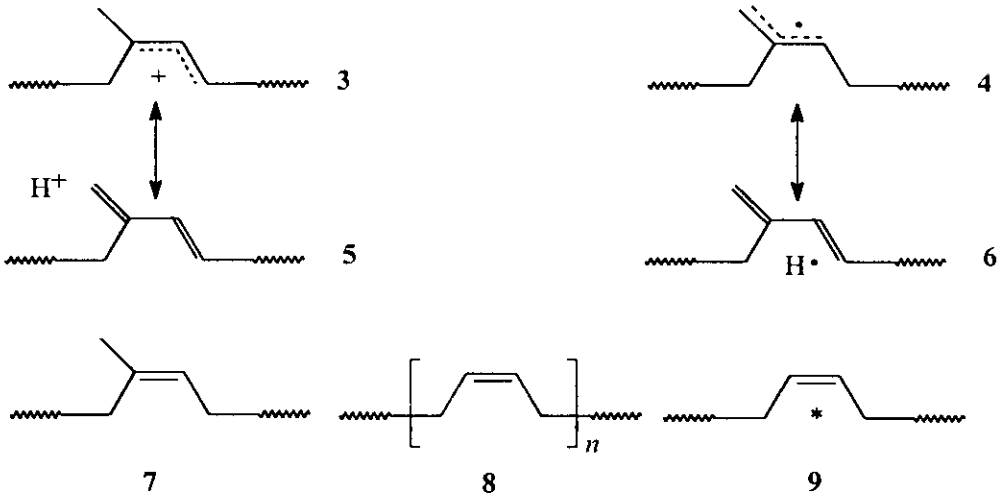


ภาพ 2.1 อะตอมไฮโดรเจนที่ว่องไวบนยางธรรมชาติ

โครงสร้างพอลิไอโซพรีนของยางธรรมชาติทำให้ว่องไวมากที่สุดในบรรดาชนิดอื่นด้วยกัน โดยมีเหตุผลสองประการคือ

ประการแรก หมู่อัลคิลที่ให้อิเล็กตรอน 3 หมู่ ทำให้เพิ่มอิเล็กตรอนที่นำมาใช้ได้ที่พันธะคู่ และทำให้มันมีความว่องไวกับสารที่ขอบอิเล็กตรอน

ประการที่สอง หมู่ของอัลคิล 3 หมู่ที่เหมือนกันเพิ่มความเสถียรของอินและอนุมูลอิสระ (เช่น 3 และ 4) ความเสถียรของประจุเหล่านี้และอนุมูลอิสระ สัมพันธ์กับจำนวนของโครงสร้างไฮเปอร์คอนจูเกทีฟ (Hyperconjugative structures) (เช่น 5 และ 6) สนับสนุนให้เกิดเรโซแนนซ์ ไฮบริด (Resonance hybrid)

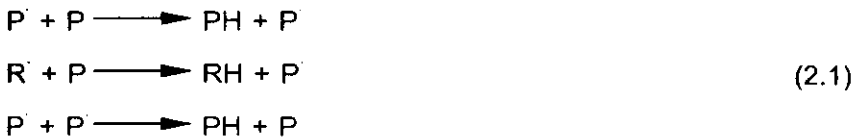


ภาพ 2.2 เหตุของพอลิโอโซพรีนของยางธรรมชาติมีความว่องไว. (Campell D.S., 1988)

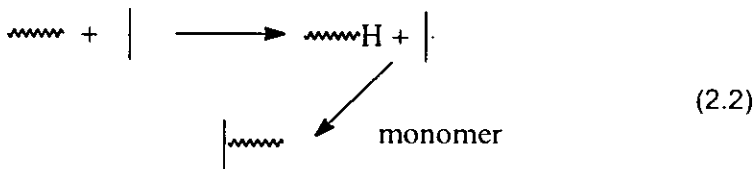
2.4 การกราฟต์โคพอลิเมอร์ไรเซชัน (Graft copolymerization)

การสังเคราะห์กราฟต์โคพอลิเมอร์มีหลากหลายมาก แต่สามารถจัดให้อยู่ในกลุ่มของกระบวนการที่สัมพันธ์กัน คือ (ก) การถ่ายโอนของพอลิเมอร์ (Polymer transfer) (ข) โคพอลิเมอร์ไรเซชันผ่านหมู่ที่ไม่อิ่มตัว (Copolymerization via unsaturated group) (ค) การพอลิเมอร์ไรเซชันแบบรีดอกซ์ (Redox polymerization) (ง) เทคนิคการฉายรังสีพลังงานสูง (High energy irradiation techniques) (จ) การสังเคราะห์โดยแสงเคมี (Photochemical syntheses)

(ก) การถ่ายโอนของพอลิเมอร์ โดยในระหว่างการพอลิเมอร์ไรเซชันของมอนอเมอร์ จะมีการเริ่มต้นแบบอนุมูลอิสระ การถ่ายโอนสายโซ่ไปยังตัวเริ่มต้น การถ่ายโอนไปยังมอนอเมอร์ ตัวทำละลาย เมอแคบแทน หรือการเติมสารถ่ายโอนอื่นๆ และถ่ายโอนสู่พอลิเมอร์ เกิดขึ้น ซึ่งเป็นส่วนที่น่าสนใจในเทคนิคการกราฟต์ที่น่าเป็นไปได้



ปฏิกิริยาดำเนินโดยการถ่ายโอนของไฮโดรเจน ฮาโลเจนอะตอม จากพอลิเมอร์ โมเลกุลขนาดใหญ่ P ไปยังสายโซ่ที่กำลังเจริญเติบโต P' ดังนั้นความว่องไวในปฏิกิริยาจะอยู่บริเวณโมเลกุลที่เคลื่อนย้ายไป ซึ่งจะทำให้เกิดการโคพอลิเมอเรชันบริเวณดังกล่าว เช่นการเจริญเติบโตของสายโซ่กราฟต์



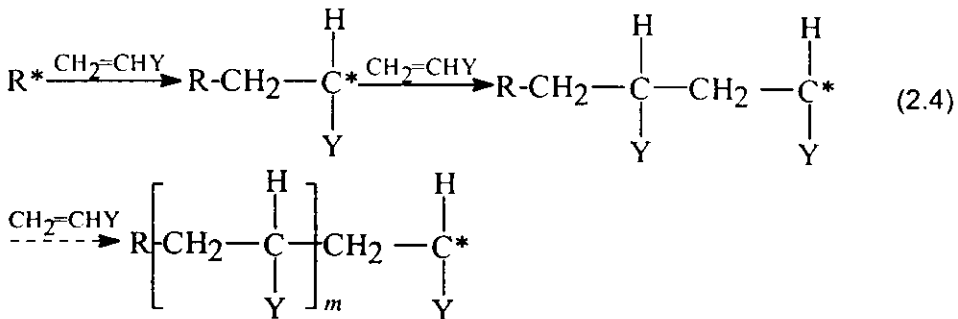
- (ข) การพอลิเมอเรชันผ่านหมู่ที่ไม่อิมิตัวโดยทั่วไปการกราฟต์ด้วยวิธีนี้จะได้ปริมาณการกราฟต์มากเมื่อมีความเข้มข้นของหมู่ ไวนิลที่ห้อยลงมาจากสายโซ่หลัก
- (ค) กระบวนการรีด็อกซ์ เป็นวิธีที่นิยมกันมากสำหรับการกราฟต์โคพอลิเมอเรชัน ไฮโดรเปอร์ออกไซด์หรือหมู่ที่คล้ายกันเมื่อถูกรีดิวซ์จะให้อนุมูลอิสระกับประจุลบออกมา ในขณะที่โลหะไอออนจะถูกตัวออกซิไดซ์ให้มีเวเลนซ์ที่สูงขึ้น ในขณะเดียวกันมอนอเมอร์ก็จะเติมเข้ามา เมื่อหมู่ที่ถูกรีดิวซ์แล้วจับกับสายโซ่หลักพอลิเมอร์ จุดที่จะเกิดการพอลิเมอเรชันแบบกราฟต์จะเกิดบนสายโซ่โมเลกุลขนาดใหญ่ เกิดเป็นการเริ่มต้นของการกราฟต์โคพอลิเมอเรชัน
- (ง) การฉายรังสีพลังงานสูงในสภาวะสุญญากาศ เช่น จากแหล่ง ^{60}Co ทำให้เกิดการสลายตัวของสายโซ่หลักของยางธรรมชาติ หรือพอลิไอโซพรีน การฉายรังสีของยางธรรมชาติเกิดในหมู่ไวนิลมอนอเมอร์ที่จะเกิดการเริ่มต้นของการสังเคราะห์พอลิเมอร์
- (จ) สารโมเลกุลขนาดใหญ่ (Macromolecule) ที่มีสารที่ว่องไวต่อแสง ทำให้สามารถดูดซับแสงอุลตราไวโอเลตได้ ซึ่งสลายตัวโดยกระบวนการอนุมูลอิสระ การสลายตัวนี้เกิดขึ้นช้าพอสมควร แต่การเติมสารที่ว่องไวต่อแสง เช่นแซนโทน (Xanthone) เบนซิล (Benzyl) เบนโซอิน (Benzoin) และ 1-คลอโรแอนทราควินอน (1-Chloroanthraquinone) จะทำให้อัตราเร็วในการสลายตัวเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งสามารถทำการกราฟต์โคพอลิเมอเรชันที่มีเมธิลเมทาไครเลต หรือมอนอเมอร์ตัวอื่นได้

2.5 การพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization)

การพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระเริ่มจาก การแตกตัวของตัวเริ่มต้น I แยกตัวให้อนุมูลอิสระ R^*



ชนิดของตัวว่องไว เป็นอนุมูลอิสระ เต็มลงบนโมเลกุลโดยการเปิดพันธะ π -bond เกิดเป็นอนุมูลอิสระตัวใหม่ แล้วเจริญส่วนของตัวว่องไวจะเติบโตอย่างต่อเนื่อง

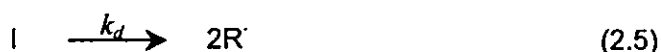


พอลิเมอร์ที่กำลังเติบโตจะสิ้นสุดจากการทำลายส่วนที่ว่องไวโดยปฏิกิริยา ที่ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวว่องไวและสภาวะปฏิกิริยาบางส่วน

2.5.1 อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Rate of free radical polymerization)

ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน

การพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระเป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ที่ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอนที่สำคัญ คือ ขั้นเริ่มต้น (Initiation step) ขั้นการขยายตัว (Propagation step) ขั้นสิ้นสุด (Termination step) ในขั้นเริ่มต้นจะประกอบไปด้วย 2 ปฏิกิริยา ปฏิกิริยาแรกเป็นการสร้างอนุมูลอิสระโดยการแตกตัวของตัวเริ่มต้น I เป็นอนุมูลอิสระหนึ่งคู่ R^*



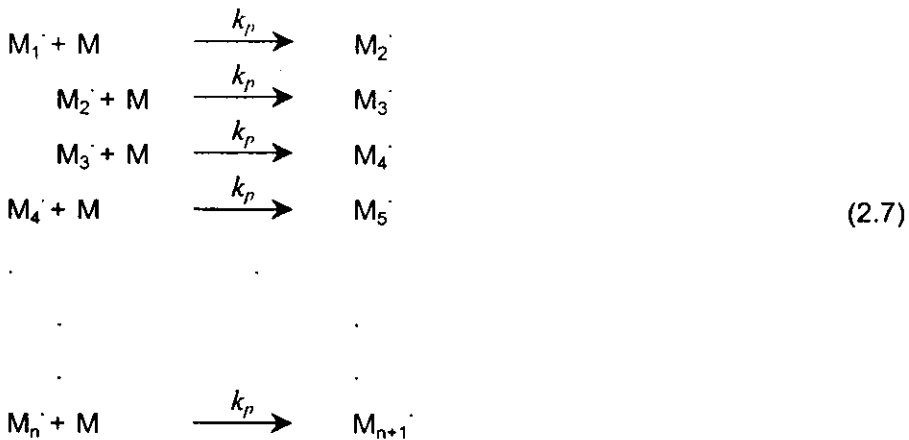
โดยที่ k_o เป็นค่าคงที่ของอัตราเร็วสำหรับการแตกตัวของตัวเริ่มต้น

ในปฏิกิริยาส่วนที่สอง คือการเติมของอนุมูลอิสระไปยังโมเลกุลของมอนอเมอร์ตัวแรกทำให้เกิดตัวเริ่มสายโซ่ M_1^{\cdot}



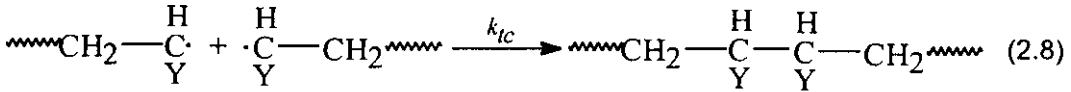
โดย M เป็นโมเลกุลของมอนอเมอร์ และ k_i คือค่าคงที่ของอัตราเร็วสำหรับขั้นการเริ่มต้น

การขยายตัว (Propagation step) ประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ที่กำลังเจริญเติบโต M_1^{\cdot} เติมโมเลกุลมอนอเมอร์ในปริมาณมาก (หลักร้อย หรือ พัน)

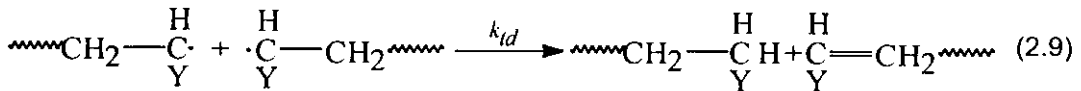


โดย k_p คือ ค่าคงที่ของอัตราเร็วสำหรับการขยายตัว การขยายตัวของสายโซ่ไปเป็นพอลิเมอร์เกิดขึ้นรวดเร็วมาก โดยทั่วไปค่า k_p ของมอนอเมอร์อยู่ในช่วง 10^2 - 10^4 ลิตร/โมล-นาที

พอลิเมอร์ที่กำลังขยายตัวจะหยุดการเจริญเติบโต และสิ้นสุด การสิ้นสุดเกิดจากความว่องไวของอนุมูลอิสระหมดไป โดยปฏิกิริยาระหว่างสองโมเลกุลของอนุมูลอิสระ อนุมูลอิสระสองตัวจะทำปฏิกิริยาโดยการรวมตัวกัน (Combination (coupling))



หรือเกิดการแลกเปลี่ยนอนุมูลอิสระไฮโดรเจน เป็นการถ่ายโอนไปยังอนุมูลอิสระตัวอื่น เป็นผลมาจากการเกิดโมเลกุลพอลิเมอร์สองตัว และได้ส่วนที่ไม่อิ่มตัวหนึ่งส่วน



การสิ้นสุดสามารถเกิดขึ้นได้โดยการรวมตัวกัน (Combination) หรือการแลกเปลี่ยนอนุมูลอิสระอย่างไม่ได้สัดส่วน (Disproportionation) โดยอาจจะเขียนทั้งสองแบบนี้ให้อยู่ในรูปอย่างง่ายได้ ดังนี้



โดย k_{tc} และ k_{td} เป็นค่าคงที่ของอัตราเร็วในการสิ้นสุดโดยการแลกเปลี่ยนอนุมูลอิสระอย่างไม่ได้สัดส่วนตามลำดับ

หรืออาจจะเขียนปฏิกิริยาสิ้นสุดอย่างง่ายได้ดังนี้



สมการอัตราเร็ว (Rate expression)

การหายไปของมอนอเมอร์จะเกิดจากปฏิกิริยาเริ่มต้นและปฏิกิริยาการขยายตัว อัตราเร็วของการหายไปของมอนอเมอร์ ซึ่งเป็นเสมือนปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน จะเป็นดังนี้

$$- \frac{d[M]}{dt} = R_i + R_p$$

(2.12)

dt

โดย R_i และ R_p คืออัตราเร็วของการเริ่มต้น และการขยายตัว ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ตาม อย่างไรก็ดี ตามจำนวนของโมเลกุลของมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยาในขั้นของการเริ่มต้นนั้นต่ำกว่ามากเมื่อเทียบกับในขั้นตอนการขยายตัวสำหรับกระบวนการผลิตพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูง ดังนั้นจึงสามารถที่จะละทิ้งขั้นตอนการเริ่มต้นได้ ทำให้อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันง่ายขึ้น นั่นคือ

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (2.13)$$

ในอัตราเร็วในการขยายตัว หรืออัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน คือการรวมกันของขั้นตอนการขยายตัวเป็นจำนวนมาก โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาในขั้นการขยายตัวทั้งหมดเหมือนกัน และสามารถที่เขียนอัตราเร็วได้ดัง (2.14)

$$R_p = k_p[M][M] \quad (2.14)$$

โดยที่ $[M]$ คือความเข้มข้นของมอนอเมอร์ และ $[M]$ คือความเข้มข้นรวมของอนุมูลอิสระ M ทั้งหมด

สมการ 2.14 เป็นสมการที่ไม่สามารถใช้ได้โดยตรงเพราะมีเทอมความเข้มข้นของอนุมูลอิสระ ความเข้มข้นของอนุมูลอิสระวัดได้ยากมาก โดยจะมีค่าต่ำมาก ($\sim 10^{-8} M$) ดังนั้นจึงต้องกำจัดออกโดยใช้สมมติฐานการหายไปและการเกิดขึ้นของอนุมูลอิสระเท่ากัน (Steady state hypothesis, SSA) ซึ่งหมายความว่าอัตราเร็วในการเริ่มต้น R_i และสิ้นสุด R_t ของอนุมูลอิสระเท่ากัน

$$R_i = 2k_t[M]^2 \quad (2.15)$$

ด้านขวามือของสมการที่ 2.15 แสดงถึงอัตราเร็วของปฏิกิริยาการสิ้นสุด โดยการยกกำลังสองในสมการอัตราเร็วการสิ้นสุด เนื่องจากเป็นที่ยอมรับว่าจะปฏิกิริยาโดยทั่วไปเป็นการทำลายอนุมูลอิสระโดยคู่ของอนุมูลอิสระ การจัดรูปใหม่ของสมการที่ 2.15 ได้เป็นสมการ 2.16

$$[M \cdot] = (R_i / 2k_t)^{1/2} \quad (2.16)$$

และแทนที่ลงในสมการที่ 2.14 ได้เป็น

$$R_p = k_p [M] (R_i / 2k_t)^{1/2} \quad (2.17)$$

สำหรับอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน จากสมการ 2.17 พบว่าอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันขึ้นอยู่กับรากที่สองของอัตราเร็วของปฏิกิริยาเริ่มต้น

2.5.2 ขั้นตอนการเริ่มต้น (Initiation)

การสลายตัวเนื่องจากความร้อนของตัวเริ่มต้น (Thermal Decomposition of Initiators)

ชนิดของตัวเริ่มต้น

การแตกตัวโดยอุณหภูมิของตัวเริ่มต้นได้ใช้งานอย่างกว้างขวาง ในการผลิตอนุมูลอิสระสำหรับการเริ่มต้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชัน ตัวเริ่มต้นชนิดต่างๆ กันจะใช้ที่อุณหภูมิต่างกันด้วย โดยขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการแตกตัวของตัวเริ่มต้น เช่น เอโซบิสไอโซบิวไทโรไนไตรล์ (Azobisisobutyronitrile (AIBN)) จะใช้งานที่ 50-70°C เอซิลเปอร์ออกไซด์ (Acyl peroxide) ใช้งานที่ 120-140°C.

ความแตกต่างในอัตราเร็วของการสลายตัวของตัวเริ่มต้นต่างๆ นี้สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของครึ่งชีวิตของตัวเริ่มต้น (Initiator half-life, $t_{1/2}$) โดยเป็นเวลาที่ความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นลดลงกับครึ่งหนึ่งของค่าเริ่มต้น อัตราเร็วของการหายไปของตัวเริ่มต้นจะได้ดังสมการ 2.18

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_d [I] \quad (2.18)$$

ซึ่งเมื่ออินทิเกรตจะได้เป็น

$$[I] = [I_0] e^{-k_d t} \quad (2.19)$$

หรือ

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_d t \quad (2.20)$$

เมื่อ $[I]_0$ คือความเข้มข้นในตอนเริ่มการพอลิเมอไรเซชันของตัวเริ่มต้น ดังนั้น $t_{1/2}$ จะได้ดังสมการที่ 2.21

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad (2.21)$$

โดยให้ $[I] = [I]_0/2$

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเริ่มต้น และการพอลิเมอไรเซชัน (*Kinetics of initiation and polymerization*)

อัตราเร็วในการผลิตอนุมูลอิสระเริ่มต้น โดยการสลายตัวด้วยความร้อนผลิตเป็นอนุมูลอิสระ R_d แสดงดังสมการ 2.22

$$R_d = 2 f k_d [I] \quad (2.22)$$

โดย $[I]$ เป็นความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น

f เป็นประสิทธิภาพของตัวเริ่มต้น (*initiator efficiency*) โดยทั่วไป f มักจะน้อยกว่า 1

ปฏิกิริยาการเริ่มต้นในการพอลิเมอไรเซชันจะแบ่งเป็นสองส่วน ส่วนใหญ่ในขั้นที่สองจะเร็วกว่าขั้นแรกมาก ดังนั้นอัตราเร็วในขั้นการเริ่มต้นสามารถเขียนได้ดังสมการ 2.23

$$R_i = 2 f k_d [I] \quad (2.13)$$

แทนที่สมการ 2.23 ลงในสมการ 2.17 ได้เป็น

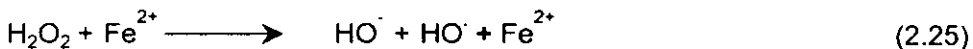
$$R_p = k_p [M] \left(\frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

การเริ่มต้นแบบรีดอกซ์ (Redox Initiation)

ปฏิกิริยาการออกซิเดชัน-รีดักชัน สามารถให้อนุมูลอิสระที่สามารถเริ่มปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันได้ ข้อดีของการเริ่มต้นแบบรีดอกซ์ คือการผลิตอนุมูลอิสระสามารถเกิดได้ที่ช่วงอุณหภูมิกว้าง ทำให้สามารถที่จะเลือกอุณหภูมิในการพอลิเมอไรเซชันได้มากกว่าการใช้ อุณหภูมิในการสลายตัวของตัวเริ่มต้น ปฏิกิริยาการเริ่มต้นแบบรีดอกซ์ จะประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ บางระบบจะมีการถ่ายโอนอิเล็กตรอนโดยตรงระหว่างตัวออกซิไดซ์ และตัวรีดิวซ์ ในขณะที่บางระบบเกิดเป็นสารประกอบระหว่างตัวรีดิวซ์กับตัวออกซิไดซ์ ซึ่งจะแตกตัวให้อนุมูลอิสระต่อไป

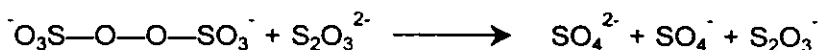
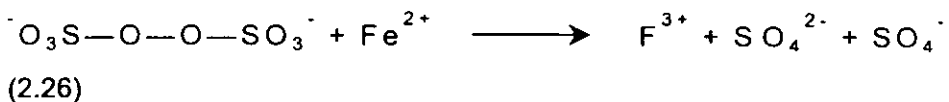
ชนิดของตัวเริ่มต้นแบบรีดอกซ์

1. เปอร์ออกไซด์ที่รวมกับสารรีดิวซ์ เช่น ปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide) กับเฟอร์รัส อีออน (Ferrous ion)



นอกจากนี้ยังมี Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} และ Cu^+ สามารถใช้แทนเฟอร์รัสอีออนได้เช่นเดียวกัน โดยส่วนใหญ่แล้วระบบรีดอกซ์เหล่านี้จะใช้ในระบบอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน สำหรับการเริ่มต้นแบบระบบรีดอกซ์ กับเปอร์ออกไซด์เอซิล สามารถทำได้ในสารอินทรีย์ โดยมีอะมีนเป็นตัวรีดิวซ์

2. การเริ่มต้นปฏิกิริยาการพอลิเมอไรเซชันแบบบอนุมูลอิสระการรวมกันของสารรีดิวซ์อนินทรีย์และสารออกซิไดซ์อนินทรีย์ เช่น

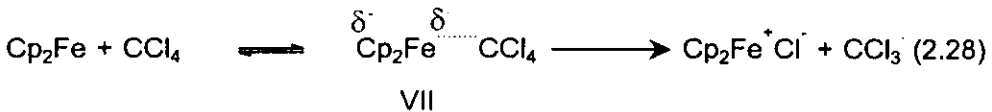


3. การเริ่มต้นการพอลิเมอไรเซชันโดยคูรีดอกซ์อินทรีย์-อนินทรีย์ ตัวอย่างเช่นการออกซิเดชันของแอลกอฮอล์ Ce^{4+} หรือโดย V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{3+}



คูรีต็อกอื่นๆ เช่น

- ก. การออกซิเดชันของสารประกอบไธออล (Thiol compounds) เช่น ไธโอยูเรีย และ ไธโอไกลโคลิก โดย CrO_4^- , S_2O_8^- , Mn^{3+} , และ Fe^{3+}
- ข. การออกซิเดชันของกรดออกซาลิก และกรดซิตริกโดยเปอร์แมงกาเนต (Permanganate), Mn^{3+} และ Ce^{4+}
- ค. สารอนุพันธ์ของสารประกอบโลหะอินทรีย์ (Organometallic derivatives) ของ โลหะทรานสิชัน (Transition metals) เช่น $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, ferrocene, and cobaltocene ร่วมกับสารประกอบอินทรีย์เฮไลด์ (Organic halide (โดยทั่วไปคือ CCl_4)) เริ่มต้นการพอลิเมอไรเซชันโดยการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากโลหะไปยัง เฮไลด์ ตัวอย่างเช่น



โดย Cp คือ cyclopentadienyl anion.

4. มีระบบสารเริ่มต้นบางระบบ ที่มอนอเมอร์จะทำปฏิกิริยาเหมือนกับเป็นสารหนึ่งในคูรีต็อกซ์เสียเอง ตัวอย่างเช่น ไธโอซัลเฟต (Thiosulphate) ร่วมกับอะคริลามิด (Acrylamide) หรือกรดเมทาไครลิก (Methacrylic acid) และ ไดเมทิลอะนิลีน (N,N-dimethylaniline) กับเมทิลเมทาไครเลต (Methyl methacrylate)

อัตราเร็วของการพอลิเมอไรเซชันแบบรีดอกซ์

จลนพลศาสตร์ของการพอลิเมอไรเซชันที่เริ่มต้นโดยปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยทั่วไปจะแบ่งออกเป็น 2 หมวด ตามรูปแบบการสิ้นสุด สำหรับการพอลิเมอไรเซชันที่สิ้นสุดโดยสองโมเลกุลของอนุมูลอิสระที่กำลังขยาย การเริ่มต้นและอัตราการพอลิเมอไรเซชันจะให้สมการดังนี้

$$R_i = k_d[\text{reductant}][\text{oxidant}] \quad (2.29)$$

$$R_p = k_p[M] \frac{k_a([\text{reductant}][\text{oxidant}])}{2k_t} \quad (2.30)$$

2.6 กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (Emulsion Polymerization)

กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันเป็นการพอลิเมอไรเซชันของมอนอเมอร์ในรูปของ อิมัลชัน (เช่น การกระจายในรูปคอลลอยด์)

2.6.1 ประโยชน์

กระบวนการพอลิเมอไรเซชันเป็นกระบวนการที่สามารถควบคุมได้ง่าย เนื่องจากระบบเป็นแบบคอลลอยด์ ปัญหาในเรื่องอุณหภูมิและความหนืดมีน้อยกว่ากระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบรวมมวล (Bulk polymerization) มาก น้ำยางที่ได้จากกระบวนการอิมัลชันสามารถใช้ได้โดยตรงโดยไม่ต้องแยกอีก นอกจากนี้ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะลดลงอย่างมากเมื่อลดอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน โดยการลดความเข้มข้นของตัวเริ่มต้น หรือลดอุณหภูมิของปฏิกิริยา กระบวนการอิมัลชันเป็นกระบวนการเดียวที่เพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้โดยอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันไม่ลดลง และมีข้อดีคือสามารถที่จะได้น้ำหนักโมเลกุลสูงและมีอัตราเร็วของปฏิกิริยาสูง

2.6.2 ส่วนประกอบ และหน้าที่

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของสูตร GR-S สำหรับกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชันของ สไตรีน-บิวตะไดอิน

สารเคมี	ส่วนโดยน้ำหนัก
Styrene	25
Butadiene	75
Water	180
Emulsifier (Dresinate 731)	5
n-Dodecyl mercaptan	0.5
NaOH	0.061
Cumene hydroperoxide	0.17
FeSO ₄	0.017
Na ₂ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1.5
Fructose	0.5

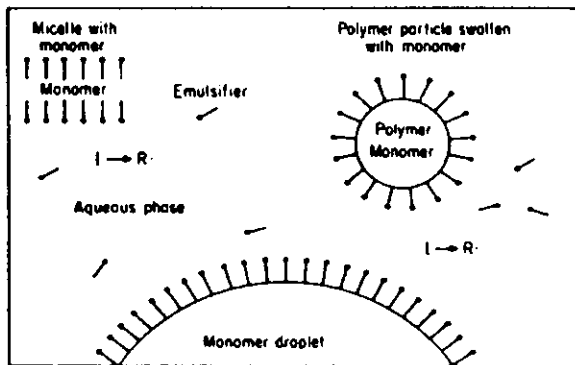
ตารางที่ 2.1 แสดงสูตรทั่วไปในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยสูตรนี้ใช้กันในการสังเคราะห์ยางสไตรีน-บิวทีไดอีน (Styrene-1,3-butadiene rubber (trade name: GR-S)) ซึ่งส่วนใหญ่จะสังเคราะห์โดยใช้กระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน องค์ประกอบหลักคือมอนอเมอร์ (Monomer(s)) ตัวกลางในการกระจาย (Dispersing medium) อิมัลซิไฟเออร์ (Emulsifier) และตัวเริ่มต้นที่ละลายน้ำได้ (Water-soluble initiator) สำหรับตัวกลางในการกระจายนั้นเป็นของเหลว ซึ่งมักเป็นน้ำ ส่วนประกอบต่างๆ จะกระจายอยู่ในรูปของอิมัลชันอัตราส่วนของน้ำต่อมอนอเมอร์ โดยปกติจะอยู่ในช่วง 70/30 ถึง 40/60 โดยน้ำหนัก อิมัลซิไฟเออร์ส่วนใหญ่จะเป็นสารลดแรงตึงผิวหรือสบู่ ซึ่งโมเลกุลจะมีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic segments) สารเมอแคปแทนจะใช้เป็นสารเคลื่อนย้ายสายโซ่เพื่อที่จะควบคุมน้ำหนักโมเลกุล ตัวเริ่มต้นเป็นระบบการรีดอกซ์โดยใช้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์-เฟอร์รัสไอออน (Hydroperoxide-ferrous ion redox system) และหน้าที่ของฟรุกโตส (Fructose) จะเป็นตัวสร้างเพอริกซิดใหม่ผลิตในปฏิกิริยาการเริ่มต้น โซเดียมไพโรฟอสเฟต (Sodium pyrophosphate) ทำหน้าที่ในการละลายเกลือของเหล็กในตัวกลางปฏิกิริยาที่เป็นต่างอย่างแรงระบบอิมัลชันกวนเข้ากันอย่างดีตลอดเวลาปฏิกิริยา

เมื่อความเข้มข้นของตัวเริ่มต้นมากเกินไปเกิดการเกิดเป็นสถานะคอลลอยด์ของสารละลาย และพร้อมกันตกลงอย่างรวดเร็วในแรงตึงผิวของสารละลาย ค่าการนำไฟฟ้า พฤติกรรมของประจุ ความหนืด และสมบัติสารละลายอื่นๆ จะแสดงเป็นค่า CMC (Critical micelle concentration) อยู่ในช่วง 0.001-0.1 โมล/ลิตร สารลดแรงตึงผิวส่วนใหญ่มีค่า CMC อยู่ต่ำกว่า 0.1 โมล/ลิตร โดยปริมาณที่ใช้ประมาณในกระบวนการอิมัลชันส่วนใหญ่จะประมาณ 0.1-3 % โดยน้ำหนักเทียบกับส่วนที่เป็นของเหลว ไมเซลล์โดยส่วนใหญ่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-10 nm ($1\text{ nm} = 10\text{ \AA} = 10^{-3}\text{ }\mu\text{m}$) และหนึ่งไมเซลล์มีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประมาณ 50-150 โมเลกุล ไมเซลล์มีทั้งที่เป็นลักษณะทรงกลม และแท่ง การจัดเรียงของโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวจะหันส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนเข้าภายในไมเซลล์ และหันส่วนที่เป็นอ็อกซิเจนออกนอกยังส่วนของเหลว จำนวนของไมเซลล์และขนาดจะขึ้นอยู่กับจำนวนอิมัลซิไฟเออร์ ปริมาณของอิมัลซิไฟเออร์มากขึ้นจะให้จำนวนของอนุภาคมากขึ้นและขนาดของอนุภาคเล็กลง

เมื่อเติมมอนอเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำหรือละลายน้ำได้เล็กน้อยลงไป มีส่วนที่ไม่ละลายน้ำเล็กน้อยในส่วนหนึ่งของของเหลว การเติมมอนอเมอร์จำนวนเล็กน้อยจะเข้ามาในส่วนไฮโดรคาร์บอนภายในไมเซลล์ ขนาดของไมเซลล์จะใหญ่ขึ้นตามจำนวนมอนอเมอร์ที่เติมเข้าไป มอนอเมอร์ส่วนใหญ่ (>95%) จะกระจายอยู่ในลักษณะของหยดมอนอเมอร์ ซึ่งขนาดจะขึ้นอยู่กับอัตราเร็วในการกวน หยดมอนอเมอร์จะถูกทำให้เสถียรโดยสารลดแรงตึงผิวที่ถูกดูดซับบนผิวของหยดมอนอเมอร์ โดยทั่วไปกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไรเซชัน หยดมอนอเมอร์ใหญ่กว่าไมเซลล์ที่มีมอนอเมอร์อยู่ ไมเซลล์จะมีพื้นที่ผิวโดยรวมมากกว่าหยดมอนอเมอร์

2.6.3 กลไกของการพอลิเมอไรเซชัน

กลไกของการเกิดอนุภาค (เช่น การเกิดอนุภาคพอลิเมอร์) จะเกิดขึ้นสองกระบวนการ คือ ส่วนหนึ่งคือการป้อนอนุมูลอิสระจากส่วนของเหลวเข้าไปในไมเซลล์ อีกส่วนหนึ่ง อนุมูลอิสระขนาดใหญ่จะไม่ละลายและแยกตัวออกมาโดยตัวของมันเอง สารที่แยกออกมานี้จะเสถียรเนื่องจากการดูดซับสารลดแรงตึงผิวไว้ ความสัมพันธ์ของการเกิดไมเซลล์และการเป็นเนื้อเดียวจะขึ้นกับความสามารถในการละลายน้ำของมอนอเมอร์ และความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความสามารถในการละลายน้ำและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวจะเกิดส่วนที่เป็นเนื้อเดียว และส่วนไมเซลล์จะเกิดโดยความสามารถในการละลายน้ำน้อยและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสูง



ภาพ 2.3 รูปอย่างง่ายของกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน

2.6.4 อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน (Rate of Polymerization)

สมการสำหรับอัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชันพิจารณาจากอัตราเร็วในอนุภาคพอลิเมอร์หนึ่งอนุภาคที่การขยายตัวกำลังเกิดขึ้น ภายในไมเซลล์หรืออนุภาคพอลิเมอร์ อนุมูลอิสระขยายตัวที่อัตราเร็ว R_p ขึ้นกับค่าคงที่ของอัตราการขยายตัว k_p และความเข้มข้นมอนอเมอร์ $[M]$ ในอนุภาค.

$$R_p = k_p[M] \quad (2.31)$$

อัตราเร็วในการพอลิเมอไรเซชัน R_p จะมาจากความเข้มข้นของอนุภาคที่ว่องไว $[P]$ และอัตราเร็วการขยายตัวในอนุภาคเป็นดังสมการ 2.32

$$R_p = k_p[M][P] \quad (2.32)$$

[P] สามารถเขียนได้ดังสมการ 2.33

$$[P] = \frac{10^3 N' \bar{n}}{N_A} \quad (2.33)$$

โดยที่ N' คือความเข้มข้นของไมเซลล์ร่วมกับอนุภาค
 \bar{n} คือจำนวนเฉลี่ยของอนุภาคลิอิสระต่อไมเซลล์ร่วมกับอนุภาค
 N_A คือเลขของอะโวกาโดร (Avogadro number)

การรวมของสมการ 2.32 และ 2.33 ให้อัตราการพอลิเมอไรเซชันคือ

$$R_p = \frac{10^3 N' \bar{n} k_p [M]}{N_A} \quad (2.34)$$

2.6.5 ตัวแปรอื่นๆ

สารเริ่มต้น

สารเริ่มต้นที่ใช้ในกระบวนการอิมัลชัน จะเป็นสารเริ่มต้นที่สามารถละลายในน้ำได้ เช่น โปแตสเซียม หรือแอมโมเนียมเปอร์ซัลเฟต ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ และ 2,2'-เอโซบิส(2-อะมิดีโนโพรเพน) ไดไฮโดรคลอไรด์ (2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) เปอร์ออกไซด์ที่สามารถละลายน้ำได้บางส่วนเช่น กรดซัคซินิก และเทอเทียรีไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (t-butyl hydroperoxide) และสารประกอบแอโซ (azo compounds) เช่น 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid) ระบบรีดอกซ์ เช่น เปอร์ซัลเฟตกับเฟอร์ริออนไซท์โดยทั่วไป ระบบรีดอกซ์ มีข้อดีอัตราเร็วการเริ่มต้นที่อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 50°C นอกจากนี้ยังมีระบบรีดอกซ์ ที่ประกอบไปด้วยคิวมิลไฮโดรเปอร์ออกไซด์ หรือไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับเฟอร์ริล ซัลไฟท์ หรือ โบซัลไฟท์อ็อกไซด์

ฝ่ายหอสมุด คุณหญิงหลง อรรถกระวีสุนทร

สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบจะใช้กันมากในกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไฮดรอกซีประกอบไปด้วยสบู่กรดไขมัน ซัลเฟต และซัลโฟเนต สบู่ซัลเฟต และซัลโฟเนตซึ่งจะใช้ประโยชน์ในตัวกลางพอลิเมอร์ไฮดรอกซีที่เป็นกรดซึ่งสบู่กรดไขมันไม่เสถียร สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) เช่น พอลิ(เอทิลีนออกไซด์) (Poly(ethylene oxide)) พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(vinyl alcohol)) และ ไฮดรอกซีเอทิลเซลลูโลส (Hydroxyethyl cellulose) ซึ่งใช้เพื่อความเสถียรต่อแรงเฉือน หรือเพื่อควบคุมขนาดอนุภาค สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุนี้ใช้กับน้ำยางพอลิเมอร์ที่ต้องการให้เสถียรต่อการเปลี่ยนค่า pH ในช่วงกว้าง สำหรับสารปรับแรงตึงผิวแบบประจุบวก เช่น โดเดคซิลแอมโมเนียมคลอไรด์ (Dodecylammonium chloride) และ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethylammonium bromide) ใช้น้อยมากเมื่อเทียบกับสารปรับแรงตึงผิวประจุลบ (Anionic surfactant) เพราะการไม่สามารถเป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ที่ไม่มีประสิทธิภาพ หรือรบกวนต่อการสลายตัวของตัวเริ่มต้น นอกจากนี้ราคายังแพงมากเมื่อเทียบกับสารปรับแรงตึงผิวชนิดประจุลบ สารปรับแรงตึงผิวที่เพิ่มขึ้นในต่อนั้นจะเพิ่มจำนวนของอนุภาคและขนาดอนุภาคลดลง

ส่วนประกอบอื่นๆ

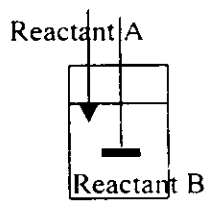
คุณภาพของน้ำที่ใช้ในกระบวนการอิมัลชันสำคัญมาก น้ำที่ใช้จะต้องเป็นน้ำอ่อน (Deionized water) เนื่องจากอ็อกซิเจนที่ปนเปื้อน หรืออ็อกซิเจนที่ไม่ได้ควบคุมจะรบกวนการเริ่มต้นปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยากับสารอิมัลซิไฟเออร์ สารป้องกันจุดเยือกแข็ง ใช้กับการพอลิเมอร์ไฮดรอกซีที่ต่ำกว่า 0°C ซึ่งรวมทั้งสารอิมัลซิไฟเออร์ที่อินทรีย์ที่มักจะมีผลต่ออัตราเร็วในการพอลิเมอร์ไฮดรอกซี และความเสถียรของอิมัลชัน สารบัพเฟอร์ เช่น ฟอสเฟต หรือ เกลือซิเตรตจะใช้ในการเพิ่มความเสถียรแก่น้ำยางเมื่อ pH เปลี่ยนแปลงไป

อุณหภูมิ

ผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอร์ไฮดรอกซี คืออัตราเร็วในการพอลิเมอร์ไฮดรอกซีจะเพิ่มขึ้นกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ โดยการเพิ่มของอุณหภูมิจะเพิ่ม k_p และ N (O'dian, 1991)

2.7 ปฏิกรณ์แบบกึ่งแบทช์ (Semibatch Reactor) (Fogler H.S., 1992)

ในปฏิกิริยาที่เป็นแบบของเหลว มีปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.35 รูปของปฏิกรณ์แบบกึ่งแบทช์ดังแสดงในรูป 2.5



ภาพ 2.4 ปฏิกรณ์แบบกึ่งแบทช์

โดยตัวตั้งต้น A ถูกเติมอย่างช้าๆ ลงในปฏิกรณ์ที่มีสารตั้งต้น B ผสมอยู่ สมดุลโมลของสาร A แสดงดัง สมการ 2.36

$$F_{A0} - 0 + r_A V(t) = \frac{dN_A}{dt} \quad (2.36)$$

- ซึ่ง
- F_{A0} คืออัตราการไหลเชิงโมลของ A ที่เวลาเริ่มต้น
 - r_A คืออัตราเร็วของปฏิกิริยาของสาร A,
 - $V(t)$ เป็นปริมาตรของปฏิกิริยาที่ขึ้นกับเวลา
 - $\frac{dN_A}{dt}$ เป็นการเปลี่ยนแปลงอัตราเร็วเชิงโมลของสาร A ที่เวลาต่างๆ

หรือเขียนในรูปของความเข้มข้นได้เป็น

$$v_0 C_{A0} + r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} = V \frac{dC_A}{dt} + C_A \frac{dV}{dt} \quad (2.37)$$

ปริมาตรของถังปฏิกรณ์ที่เวลาต่างๆ t สามารถเขียนจากดุลมวลสารทั้งหมด ดังสมการที่ 2.38

$$[\text{อัตราเข้า}] - [\text{อัตราออก}] + [\text{อัตราการเกิด}] = [\text{อัตราการสะสม}] \quad (2.38)$$

$$\rho_0 V_0 - 0 + 0 = \frac{d(\rho V)}{dt}$$

พิจารณาโดยเป็นระบบที่มีความหนาแน่นคงที่ $\rho_0 = \rho$ and

$$\frac{dV}{dt} = v_0 \quad (2.39)$$

ที่สภาวะในตอนเริ่มต้น $V = V_0$ ที่ $t = 0$, ทำการอินทิเกรตจะได้

$$V = V_0 + v_0 t \quad (2.40)$$

หารด้วย v_0 และให้ $\tau_0 = V_0/v_0$ และ $\tau = V/v_0$ จะได้

$$\tau = \tau_0 + t \quad (2.41)$$

แทนที่สมการ 2.39 ลงในด้านขวามือของสมการที่ 2.37 แล้วจัดรูปสมการใหม่

$$v_0(C_{A0} - C_A) + Vr_A = \frac{VdC_A}{dt} \quad (2.42)$$

เขียนสมการ 2.34 ในรูปของ dC_A/dt

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{v_0}{V}(C_{A0} - C_A) + r_A \quad (2.43)$$

สมการอัตราเร็วคือ

$$r_A = kC_A^\alpha \quad (2.44)$$

แทนที่สมการที่ 2.44 ลงในสมการ 2.43

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{v_0}{V}(C_{A0} - C_A) + kC_A^\alpha \quad (2.45)$$

เขียนสมการในรูปของระยะเวลา (Space time, τ) โดยใช้กฎลูกโซ่

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_A}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} = \frac{dC_A}{d\tau} (1) = \frac{dC_A}{d\tau} \quad (2.46)$$

ดังนั้นสมการที่ 2.45 สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของระยะเวลา (Space time) ได้ดังนี้

$$C_{A0} - C_A + \tau k C_A^\alpha = \tau \frac{dC_A}{d\tau} \quad (2.47)$$