

ทฤษฎี

2.1 การเกิดโพสิเมอร์

โพสิเมอร์เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ที่เกิดจากการรวมตัวของหน่วยเคมีเล็ก ๆ จำนวนมาก หน่วยเคมีเล็ก ๆ นี้ คือ โมโนเมอร์ และกระบวนการตั้งกล่าวเรียกว่า ปฏิกริยาการเกิดโพสิเมอร์ โพสิเมอร์มีทั้งแบบที่ได้จากธรรมชาติ และที่ได้จากการสังเคราะห์ โพสิเมอร์ส่วนมากเป็นสารอินทรีย์ประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเป็นหลัก โมเลกุลของคาร์บอนในโพสิเมอร์สามารถเกิดพันธะเดี่ยว คังนั้น โมโนเมอร์ในโมเลกุลของโพสิเมอร์ยึดกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ต่อเป็นสายยาวและอาจเกิดการโค้งงอได้ ลักษณะของโพสิเมอร์ขึ้นอยู่กับน้ำหนักของโมเลกุลและรูปร่างของโมเลกุล จากลักษณะดังกล่าว โพสิเมอร์สามารถแบ่งตามลักษณะโครงสร้างคือ แบบเส้นตรง แบบกิ่งก้าน แบบโครงร่างคาง่าย แบบเชื่อมขวาง เป็นต้น

โพสิเมอร์แบบเส้นตรง เป็นโครงสร้างของโพสิเมอร์ที่ประกอบด้วยหน่วยเล็ก ๆ ของโพสิเมอร์ คือโมโนเมอร์ต่อเชื่อมกันเป็นสายยาว สายโซ่นี้สามารถโค้งงอได้และมีแรง van der Waal เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโซ่ของโมเลกุลโพสิเมอร์ ได้แก่ โพลีเอทิลีน โพลีสไตรีน โพลีไวนิลคลอไรด์

โพสิเมอร์แบบกิ่งก้าน มีลักษณะเป็นกิ่งต่อกับแกนหลักของสายโพสิเมอร์ดังรูปที่ 2.1 กิ่งแต่ละกิ่งถือเป็นส่วนหนึ่งของโพสิเมอร์ ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากปฏิกิริยาที่สอดคล้องที่เกิดขณะการสังเคราะห์โพสิเมอร์ โพสิเมอร์แบบกิ่งก้านจะมีความสามารถในการจัดเรียงตัวต่ำ เป็นผลให้ความหนาแน่นของโพสิเมอร์แบบนี้มีค่าต่ำลง หรือกล่าวได้ว่าโพสิเมอร์ที่โครงสร้างแบบนี้มากขึ้น ความหนาแน่นจะลดลงมากขึ้น

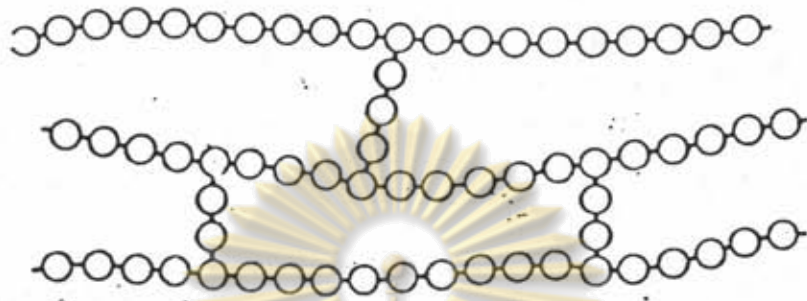
โพสิเมอร์แบบเชื่อมขวาง สายโซ่หลักของโมเลกุลของโพสิเมอร์ที่มีโครงสร้างดังรูปที่ 2.2ก. จะมีการเชื่อมติดกันที่ตำแหน่งต่าง ๆ ด้วยพันธะโควาเลนต์ การเชื่อมขวางเกิดจากปฏิกิริยา

ที่อุณหภูมิสูง หรือจากการเติมโมเลกุลอื่นเข้าไปเพื่อเชื่อมขวาง

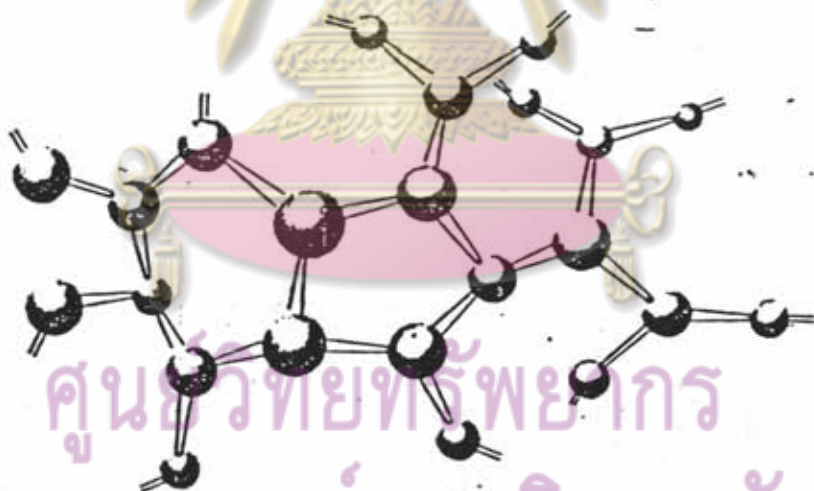
โพลีเมอร์แบบโครงร่างตาข่าย เป็นโพลีเมอร์ที่มีรูปร่างเป็น 3 มิติคือ รูปโครงร่างตาข่ายดังรูปที่ 2.2 ข. เชื่อมโยงกันทั้ง 3 มิติด้วยพันธะโควาเลนต์ โพลีเมอร์ที่มีโครงสร้างแบบนี้ บางที่เรียกว่า โพลีเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางสูง ซึ่งมีคุณสมบัติของโพลีเมอร์ในด้านต่าง ๆ เช่น สมบัติทางกล และความสามารถในการทนความร้อน ได้ดีขึ้น



รูปที่ 2.1 โพลีเมอร์แบบเส้นตรงและกึ่งก้าน



รูปที่ 2.2 ก. โพลีเมอร์แบบเชื่อมขวาง



ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.2 ข. โพลีเมอร์แบบโครงร่างตาข่าย

ปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์สามารถแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ การเกิดโพลีเมอร์แบบลูกโซ่หรือรวมตัว (Chain or addition Polymerization) และการเกิดโพลีเมอร์แบบกลั่นตัว (Condensation Polymerization)

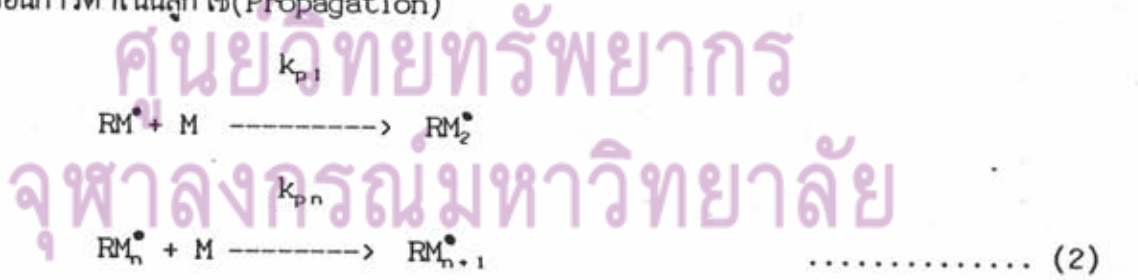


การเกิดโพลิเมอร์แบบรวมตัว(2) เป็นปฏิกิริยาการรวมตัวของโมเลกุลของโมโนเมอร์ ไวนิลที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอย่างน้อย 1 คู่ โดยเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วไม่มีผลิตภัณฑ์ขนาดเล็กรอื่น ๆ เกิดขึ้นเป็นสารพลอยได้ สำหรับการเกิดโพลิเมอร์โดยวิธีนี้จะเกิดเมื่อมี Reaction Center เช่น อนุมูลอิสระ อีออนบวกและอีออนลบเป็นสารเริ่มปฏิกิริยา(3) อนุมูลอิสระคือส่วนของ สารประกอบอินทรีย์ที่มีอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวอยู่ ดังนั้น ในการเกิดโพลิเมอร์แบบรวมตัวมีขั้นตอน สำคัญอยู่ 4 ขั้นตอน(4,5) คือ 1) ขั้นตอนการริเริ่มปฏิกิริยา (Initiation) ในขั้นนี้ตัวริเริ่ม ปฏิกิริยาแตกเป็นอนุมูลอิสระปฐมภูมิและอนุมูลอิสระนี้รวมตัวกับโมโนเมอร์ไวนิลเป็นโมโนเมอร์ไวนิล ที่มีอนุมูลอิสระ 2) ขั้นตอนการดำเนินลูกโซ่ (Propagation) อนุมูลอิสระของโมโนเมอร์จับตัวกับ โมโนเมอร์อีกจำนวนมากเพื่อเกิดเป็นอนุมูลของ โพลิเมอร์ขนาดใหญ่ 3) ขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยา (Termination) อนุมูลของ โพลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ โดยการรวมตัวของสายโซ่ที่ กำลังเติบโต 2 สายโซ่ หรือมีการส่งโอนอะตอมไฮโดรเจนหรือหมู่อัลคิล 4) Chain Transfer เป็นขั้นตอนที่มีการแตกของสายโซ่ โพลิเมอร์ ทำให้สายโซ่โพลิเมอร์จากขั้นตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาลั่นลง

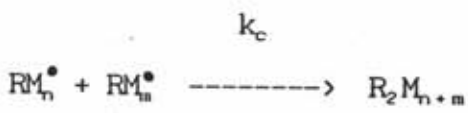
ขั้นตอนการริเริ่มปฏิกิริยา(Initiation)

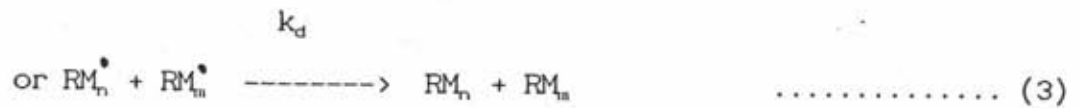


ขั้นตอนการดำเนินลูกโซ่(Propagation)



ขั้นตอนการสิ้นสุดปฏิกิริยา (Termination)





Chain transfer



2.2 กระบวนการเกิดโพลิเมอร์ (Polymerization)(6)

กระบวนการเกิดโพลิเมอร์มีขั้นตอนบางประการ เช่น กรณีที่โมโนเมอร์หรือตัวริเริ่มปฏิกิริยาหรือตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เป็นพิษก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพหรือ อาจเป็นสารที่ติดไฟรุนแรง มีกลิ่นที่เป็นพิษต่อร่างกาย ตัวอย่างเช่น อะคริไลไนไตรลเป็นสารพิษเพราะมีหมู่ไนไตรลซึ่งมีความเป็นพิษเท่าสารอินทรีย์ไซยาไนด์ พวกตัวเร่งปฏิกิริยาซีเกลอร์-แนฟทา เช่น อะลูมิเนียมไตรเอทิล สามารถติดไฟอย่างรุนแรงด้วยตัวเองถ้ามีอากาศ ดังนั้น กระบวนการเกิดโพลิเมอร์ต้องกระทำในบรรยากาศของก๊าซเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน สำหรับโพลิเมอร์ที่เตรียมได้นั้นไม่มีปัญหาในด้านนี้ แต่ไม่สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยวิธีการกลั่น วิธีการสกัด หรือการตกผลึกเหมือนสารอื่น ดังนั้น จึงพบส่วนประกอบที่ไม่บริสุทธิ์ปนเปื้อนอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับเทคนิคหรือกระบวนการที่ใช้ในการผลิต

ในปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีจากพันธะคู่ไปเป็นพันธะเดี่ยว มักเกิดการคายความร้อนออกมา โดยทั่ว ๆ ไปความร้อนของกระบวนการเกิดโพลิเมอร์มีค่าประมาณ 10-20 กิโลแคลอรีต่อโมล ทำให้อุณหภูมิในระหว่างการเกิดโพลิเมอร์เพิ่มสูงขึ้นเรื่อย ๆ และมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี สำหรับการถ่ายเทความร้อนมีข้อจำกัดที่โมโนเมอร์และ โพลิเมอร์มักนำความร้อนได้ไม่ดีและมีผลต่อความยาวของสายโซ่โพลิเมอร์ คือทำให้ได้สายโซ่ที่สั้นลงและน้ำหนักโมเลกุล

ต่ำลง ผลคือการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้นทำให้ได้โมเลกุลที่มีขนาดต่างกันมากขึ้น สำหรับโมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่มากจะเกิดผลของการกีดขวางสูงทำให้เกิดโพลีเมอร์ได้ยากกว่า โมโนเมอร์ที่มีหมู่แทนที่น้อย

ปัญหาต่าง ๆ ดังกล่าวนั้นเป็นสิ่งที่ต้องคำนึงถึงในการเตรียมโพลีเมอร์โดยกระบวนการต่าง ๆ กระบวนการเกิดโพลีเมอร์อาจทำได้โดยใช้โมโนเมอร์เพียงอย่างเดียวเรียกว่า กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวล หรือทำโดยมีตัวทำละลายอยู่ด้วยเรียกว่ากระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบสารละลาย นอกจากนี้ยังสามารถทำในรูปการแขวนลอยในน้ำ เรียกว่า กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย และสามารถทำในรูปของอิมัลชันในน้ำก็ได้ เรียกว่ากระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชัน

2.2.1 การเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวล (Bulk Polymerization)

การเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวลจะมีส่วนประกอบที่สำคัญคือโมโนเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยา เป็นกระบวนการที่ง่ายที่สุดและได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสิ่งเจือปนน้อยที่สุด แต่ปัญหาของกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้คือการถ่ายความร้อนไม่ดี โดยเฉพาะในการเกิดโพลีเมอร์แบบลูกโซ่ของอนุมูลอิสระ เมื่ออุณหภูมิของระบบสูงขึ้นอัตราการแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น เมื่อปริมาณโพลีเมอร์มากขึ้นทำให้การถ่ายเทความร้อนได้น้อยลง เป็นการยากแก่การควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้น ทำให้เกิดความร้อนเป็นจุด ๆ และมีผลต่อน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ได้ คือโพลีเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลที่แตกต่างกันมากและอาจเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการได้ ดังนั้น กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวลจึงไม่นิยมใช้กับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบลูกโซ่ เนื่องจากเกิดปัญหาดังกล่าว แต่อย่างไรก็ตาม พวกพลาสติกหล่อแข็งอาจใช้กระบวนการนี้ เช่น โพลีเอทิลีน โพลีสไตรีน โพลีเมทิลเมทาคริเลต โพลีไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น ซึ่งเป็นกรณีที่ต้องการโพลีเมอร์ที่มีความใสเพราะเป็นโพลีเมอร์แบบอสัณฐาน เนื่องจากปัญหาของการระบายความร้อนดังกล่าว จึงนิยมใช้กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวลกับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบควบแน่นเพราะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อนไม่สูงนัก และในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนไม่สูงมาก เพราะสายโซ่จะค่อย ๆ ยาวขึ้น และยาวมากเมื่อปฏิกิริยาใกล้สมบูรณ์ ทำให้ระบายความร้อนได้ง่ายขึ้น

2.2.2 การเกิดโพลีเมอร์แบบสารละลาย (Solution Polymerization)

กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบสารละลายเป็นการแก้ไข้ปัญหาจากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวลในส่วนของ การถ่ายเทความร้อน ดังนั้น แทนที่จะใช้เพียงตัวริเริ่มปฏิกิริยากับโมโนเมอร์เท่านั้น ก็เพิ่มตัวทำละลายเข้าไปด้วยทำให้ระบบเป็นสารละลายและมีความหนืดลดลง และการกวนทำได้สะดวกยิ่งขึ้นเมื่อเทียบกับแบบรวมมวล การควบคุมความร้อนดีขึ้น แต่ปัญหาที่ตามมาคืออาจเกิดปฏิกิริยาการแตกออกของสายโพลีเมอร์ให้สั้นลงโดยตัวทำละลาย โพลีเมอร์ที่ได้อาจมีตัวทำละลายที่ล้างไม่หมดปนอยู่ จึงมีผลต่อสมบัติของโพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งาน โพลีเมอร์ที่นิยมเตรียมโดยวิธีนี้คือพวกวินิลอะซิเตต อะครีโลไนไตรล และ เอสเทอร์ของกรดอะคริลิก บางครั้งโพลีเมอร์ของเอทิลีนอะจี้วิธีนี้ อย่างไรก็ตาม มีการใช้น้ำหรือเบนซีนเป็นตัวทำละลายช่วยแก้ไข้ปัญหาการควบคุมความร้อนสำหรับอะครีโลไนไตรลและ เอสเทอร์ของกรดอะคริลิก

2.2.3 การเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension Polymerization)

กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยเป็นกระบวนการที่ปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์เกิดในหยดโมโนเมอร์ที่กระจายเป็นเนื้อผสมกับน้ำซึ่งใช้เป็นตัวทำละลาย ดังนั้นจึงมีลักษณะเหมือนหยดน้ำมันที่ถูกกวนอยู่ในน้ำ โดยมีลักษณะแตกเป็นเม็ดเล็ก ๆ กระจายอยู่ทั่วไป ปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์เกิดในหยดเล็ก ๆ ของโมโนเมอร์นี้ ทำให้ได้โพลีเมอร์เป็นเม็ดขนาดเล็ก น้ำที่ใช้มีหน้าที่เป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์เป็นแบบเดียวกับ การเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวล เพราะมีเพียงโมโนเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเท่านั้นในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาต้องละลายในโมโนเมอร์ การที่โมโนเมอร์กระจายอยู่ในน้ำได้ต้องมีสารแขวนลอยและการกวนช่วยในการกระจายตัว สารแขวนลอยได้แก่พวก เจลาติน เมทิลเซลลูโลส

2.2.4 กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)

กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมโพลีเมอร์ที่เกิดปฏิกิริยาแบบลูกโซ่ กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันนี้ใช้น้ำเป็นตัวทำละลายเหมือนกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย แต่กลไกและลักษณะของปฏิกิริยาแตกต่างกันไป เนื่องจากกระบวนการนี้มีการผสมสารก่ออิมัลชัน (emulsifier) ลงไปด้วย ข้อแตกต่างระหว่างทั้ง 2 กระบวนการคือ

1. ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันนั้นอนุภาคมีขนาดเล็กมากเมื่อเทียบกับขนาดของอนุภาคในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย โดยที่แบบอิมัลชันจะมีอนุภาคเล็กขนาด 0.01 – 0.5 มม. ในขณะที่อนุภาคในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยมีขนาด 0.05 – 5 มม.
2. ตัวริเริ่มปฏิกิริยาในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันต้องละลายในน้ำแต่ถ้าเป็นกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยตัวริเริ่มปฏิกิริยาต้องละลายในโมโนเมอร์
3. ผลิตภัณฑ์สุดท้ายในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันอยู่ในลักษณะที่เป็น latex คือลักษณะขาวขุ่นคล้ายน้ำนม เนื่องจากอนุภาคของโพลีเมอร์กระจายอยู่ในน้ำในรูปแบบสารแขวนลอยที่เสถียรคือเป็นลักษณะ อิมัลชัน และ ไม่สามารถกรองออกได้ง่ายเหมือนโพลีเมอร์จากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย เพราะ โพลีเมอร์จากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยมีลักษณะ เป็นเม็ดที่ชัดเจนและกรองออกได้ง่าย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 ปฏิริยาการเกิดโพลิเมอร์แบบต่าง ๆ ชนิดของโมโนเมอร์ สารริเริ่มปฏิกิริยา และลักษณะของผลิตภัณฑ์โพลิเมอร์ที่ได้ (7)

Type of Polymerization	Monomer solubility in water	Aqueous phase	Initiators	Phase of initiation of polymerization	Polymer products	
					Molecular weight	Type of product
Solution polymerization	Water-soluble, e.g., acrylic acid, methacrylic acid and alkali salts ; vinyl pyrrolidone	Form homogeneous solution with the monomers	Water soluble, e.g., persulfates, hydrogen peroxide, hydroperoxides	In aqueous solution	Lower than in bulk polymerization	Clear, viscous, aqueous solutions
Precipitation polymerization (polymer is not water soluble)	Soluble such as acrylonitrile or less soluble, e.g., acrylic ester, vinyl acetate	Free from emulsifying and dispersing agents	Water soluble, e.g., persulfates, hydrogen peroxide	In aqueous solution	Usually higher than in bulk polymerization (gel effect)	Water insoluble ; polymer precipitates out or forms a slurry
Emulsion polymerization	Only slightly soluble, e.g., styrene, acrylic and methacrylic ester, vinyl chloride	Emulsifying agents- anionic ; cationic or non-ionic surfactants	Water soluble per-sulfates and per-oxides ; organic peroxides with redox activators	In aqueous solution or in micelle surfaces	lighter than in bulk polymerization	Latex of fine dispersion, e.g., 0.2 mm. or lower particle diameter

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 (ต่อ)

Type of Polymerization	Monomer solubility in water	Aqueous phase	Initiators	Phase of initiation of polymerization	Polymer products	
					Molecular weight	Type of product
Dispersion polymerization	Only slightly soluble, e.g., styrene, acrylic and methacrylic esters, vinyl chloride and vinyl acetate	High molecular ; water-soluble polymers, e.g., poly (vinyl alcohol), poly (acrylic acid salts)	Water soluble per-sulfates, hydrogen peroxide, redox systems	In aqueous solution or in monomer droplets	Higher than in bulk polymerization when <i>gel effect</i> occurs	So-called polymer "emulsions" larger particles than in true latex
Pearl or bead polymerization	Most slightly soluble, e.g., styrene, acrylic and methacrylic esters, vinyl chloride, vinyl acetate	Lower concentrations of above or inorganic agents	Monomer soluble, e.g., benzoyl peroxide, azobisisobutyronitrile	In monomer droplets	As in bulk polymerization	Spheres or granules temporarily suspended in water, easily separated

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.3 กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย (Suspension Polymerization)

สำหรับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย ปฏิกริยาที่มีโมโนเมอร์เป็นวัฏภาคที่ไม่ต่อเนื่องและอยู่ในลักษณะ เป็นหยดในวัฏภาคที่ต่อเนื่องและกระบวนการเกิดโพลีเมอร์เกิดในหยดนั้น กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้กลไกของปฏิกิริยาเป็นแบบที่มีการสร้างอนุมูลอิสระ สำหรับวัฏภาคที่ต่อเนื่องมักเป็นน้ำและ โมโนเมอร์ที่เหมาะสมมักเป็นโมโนเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำ ขนาดของอนุภาคจากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้จะมีขนาด 50-200 ไมโครเมตร ขึ้นกับชนิดของโมโนเมอร์ สารลดแรงตึงผิว การกวน การเกิดโพลีเมอร์แบบนี้จะมีขนาดของอนุภาคใหญ่กว่าของกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชัน

ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดโพลีเมอร์มีหลายปัจจัย เช่น อัตราส่วนของวัฏภาคโมโนเมอร์ต่อวัฏภาคน้ำ ความหนืดของระบบสารละลายซึ่งต้องใกล้เคียงกับน้ำการผสมจึงเป็นไปได้ดี น้ำเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน เพราะน้ำมีค่าการนำความร้อนและความร้อนจำเพาะสูง สำหรับหยดของโมโนเมอร์ไม่เสถียร ดังนั้น อาจเกิดการรวมตัวกันได้ ทำให้ต้องมีการควบคุมระบบการกวนและระบบสารแขวนลอยซึ่งจะกล่าวในรายละเอียดต่อไป โดยปกติกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยมีข้อดีกว่ากระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอื่น ๆ คือ มีราคาถูกและสามารถปรับปรุงสมบัติของโพลีเมอร์ได้ตามต้องการ การถ่ายเทความร้อนดี สามารถควบคุมขนาดเม็ดโพลีเมอร์และปรับให้มีกระจายตัวของขนาดที่แคบได้มี การใช้สารเติมแต่งน้อย นอกจากนี้สมบัติทางเคมีของสารเคมีต่าง ๆ ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยมีลักษณะที่แตกต่างออกไปจากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอื่น ๆ คือ สารแขวนลอยจะมีผลต่อขนาดของอนุภาคหรือเม็ด (beads) น้ำที่ใช้ต้องเป็นน้ำที่บริสุทธิ์เพราะถ้ามีสารเจือปนจะทำให้สมบัติของน้ำเปลี่ยนไปซึ่งมีผลต่อความเสถียรของหยด โมโนเมอร์ในระหว่างการเกิดโพลีเมอร์ โมโนเมอร์และตัวริเริ่มปฏิกิริยาจะต้องไม่ละลายในน้ำ และกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้มักทำเป็นแบบกะ (batch polymerization)

ตารางที่ 2.2 สารแขวนลอยที่ใช้ในการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยสำหรับไมโนเมอร์ชนิดต่าง ๆ (8)

Suspending agent	Monomer suggested
<p>1. Natural polymeric agents</p> <ul style="list-style-type: none"> - Carbohydrates : starch, agar, tragacanth, pectin, plant gums such as acacia, sodium alginate - Proteinaceous materials : glue, gelatin, isinglass - Alginic acid and salts - Starch with buffer 	<p>Unsaturated esters of organic acids, such as acrylate esters and vinyl esters</p> <p>Vinyl esters, vinyl chloride, etc.</p> <p>Methyl methacrylate</p> <p>Vinyl acetate</p>
<p>2. Modified natural polymeric agents</p> <ul style="list-style-type: none"> - Methyl cellulose - Methyl hydroxypropyl cellulose with 0.05–0.2 hydroxypropyl gr. per C6 unit - Carboxyethyl cellulose sodium salt - Hydroxyethyl cellulose 	<p>Acrylic and vinyl esters</p> <p>Vinyl compound : vinylidene chloride, vinyl chloride, acrylonitrile, etc.</p> <p>Vinyl chloride</p> <p>Vinyl chloride</p>
<p>3. Synthetic polymeric agents</p> <p>(a) Containing carboxyl groups :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Salts of poly(acrylic acid) and of poly(methacrylic acid) - Above at pH 5.5–8 with buffers - Sodium salts of copolymers of methacrylic acid with dichloro-styrene - Salts of copolymers of maleic acid, crotonic acid, with styrene, vinyl ethers, vinyl acetate, etc. - Salts of acrylic acid copolymers with acrylic ester or vinyl ester - Copolymers of maleic acid, maleic anhydride with vinyl acetate - Copolymers of vinyl methyl ether and maleic anhydride 	<p>Acrylic and vinyl esters and homologs</p> <p>Acrylic compounds</p> <p>Dichlorostyrene, acrylonitrile methylmethacrylate</p> <p>Unsaturated, polymerizable organic compounds generally</p> <p>Vinyl chloride, etc.</p> <p>Vinyl halides and comonomers</p> <p>Vinyl halides and comonomers</p>

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

Suspending agent	Monomer suggested
<ul style="list-style-type: none"> - Polymers of itaconic, fumaric, maleic, citraconic, aconitic acids also partial esters or their salt - Sodium salts of copolymers of 1-alkoxybutadiene and maleic acid 	<p>Vinyl compounds including acrylic compounds</p> <p>Polymerizable vinyl compounds</p>
<p>(b) Containing nitrogen :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Poly(vinyl pyrrolidone) - Polymeric reaction products of methylmethacrylate with ammonia - Above at pH 5.5-8 with buffers - Polymethacrylamide with NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 as buffers 	<p>All polymerizable organic compounds</p> <p>Acrylic, vinyl esters and mixtures</p> <p>Acrylic compounds, homologs</p> <p>Monomers in general</p>
<p>(c) Containing alcoholic OH groups :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Poly(vinyl alcohol) - Poly(vinyl acetate) partially saponified, mixtures of different mol. wt. and degrees of saponification 	<p>Acrylic and vinyl esters</p> <p>Vinyl acetate</p>
<p>(d) containing sulfonic acid groups :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Sulfonated polystyrene with 0.15-0.5 SO_3H group per ring - Reaction products of poly(vinyl alcohol) with aldehyde sulfonic acids 	<p>Vinyl chloride with less vinylidene chloride</p> <p>Polymerizable vinyl compounds</p>
<p>4. Low molecular weight compounds</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ester of organic hydroxyacids, e.g., octyl lactate - Aliphatic acid esters of poly(ethylene glycol) - 	<p>Polymerizable vinyl compounds generally</p> <p>Vinyl chloride</p>

ตารางที่ 2.2 (ต่อ)

Suspending agent	Monomer suggested
- Partial esters of polyalcohols with fatty acids, e.g., pentaerythrityl laurate	Vinyl chloride, vinylidene chloride and other vinyl compounds
- Phthalate esters	Vinyl chloride
5. Condensation polymers	
Urea-formaldehyde	Vinyl chloride, vinylidene chloride, acrylonitrile
Water-soluble phenol-formaldehyde	Vinyl chloride polymers
6. Inorganic agents	
- Powders such as kaolin, barium sulfate, talcum, aluminum hydroxide	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds
- Addition of powders produced by precipitation together with monomers	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds
- Tricalcium phosphate	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds
- Difficultly soluble neutral phosphates of 0.2-0.005 μ	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds
- Hydrated complex magnesium silicates	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds
- Bentonite (colloidal clay)	Polymerizable vinyl and vinylidene compounds

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.4 เทคนิคของกระบวนการเกิด โพลีเมอร์แบบแขวนลอย

ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้ โมโนเมอร์ถูกกวนให้แยกออกเป็นหยดเล็ก ๆ กระจายอยู่ในวัฏภาคของของเหลวชนิดที่สอง ด้วยการกวนอย่างแรง ทั้งโมโนเมอร์และโพลีเมอร์ไม่ละลายในของเหลวชนิดที่สอง ปฏิริยาการเกิดโพลีเมอร์เกิดในหยดของโมโนเมอร์ ทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีความบริสุทธิ์สูง สำหรับของเหลวชนิดที่สองโดยทั่วไปจะใช้น้ำซึ่งเรียกวฏภาคนี้ว่า วฏภาคแขวนลอย (Suspending phase) ซึ่งทำหน้าที่รักษาสภาพของหยดให้คงที่ชั่วระยะเวลาหนึ่งและเป็นตัวกลางในการถ่ายความร้อน โดยมีการกวนเป็นปัจจัยที่มีผลอย่างมากในการรักษา สภาพที่เป็นหยด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นสารที่ละลายในวัฏภาคของโมโนเมอร์ หลังจากเกิดปฏิกิริยาแล้ว โพลีเมอร์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นเม็ดกลมแข็งหรือนิ่มก็ได้ แต่สามารถแยกออกจากวัฏภาคของสารละลายได้ง่าย กระบวนการดังกล่าวใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเรซิน (resin) บางสังเคราะห์ ซึ่งส่วนมากเป็นอุตสาหกรรมเกี่ยวกับการผลิตโอลิฟินิกโพลีเมอร์ (Olefinic Polymer)(7) เหตุผลที่มีการพัฒนาเทคนิคด้านการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย เพราะปฏิกิริยาการเกิดโพลีเมอร์มีการถ่ายเทความร้อนออกมาปริมาณมาก กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบนี้มีน้ำเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน และอนุภาคหรือเม็ดที่ได้สามารถแยกออกได้ง่ายโดยการกรอง

2.4.1 การเกิดหยดของ โมโนเมอร์ (6)

กระบวนการเกิด โพลีเมอร์แบบนี้มีข้อดีแตกต่างจากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบอิมัลชันคือ การใช้สารเติมแต่งน้อยมาก เช่น ในการสังเคราะห์เรซินแลกเปลี่ยนอ็อกซิดต้องการการกระจายของหยดโมโนเมอร์เท่ากันตลอด โดยปกติการเกิดหยดของโมโนเมอร์จะสัมพันธ์กับความสามารถในการละลายในน้ำของ โมโนเมอร์ กรณีที่โมโนเมอร์ไม่ละลายในน้ำจะมีค่าความตึงผิวต่ำกว่าน้ำ เมื่อโมโนเมอร์กระจุกตัวในน้ำโดยไม่มีสารลดแรงตึงผิว ระบบจะไม่เสถียรทำให้โมโนเมอร์อาจมีการแตกตัวหรือมีการรวมตัวเกิดขึ้นได้ ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีสารลดแรงตึงผิวรวมทั้งมีการกวนในอัตราที่เหมาะสม ถ้าโมโนเมอร์เป็นแบบที่ละลายในโพลีเมอร์ได้ อาจมีการรวมเกิดขึ้นได้และอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อปฏิกิริยาเกิดไปนาน ๆ อนุภาคเริ่มแข็งขึ้นและการขยายขนาดจะลดลง ถ้าได้อนุภาคที่ใหญ่การอบแห้งจะทำให้ยากขึ้น ดังนั้น สภาพที่เหมาะสมสำหรับการเกิดหยดโมโนเมอร์คือ เติมสารลดแรงตึงผิวที่สามารถละลายได้ในน้ำและ โมโนเมอร์ ซึ่งมีสมบัติ HLB (Hydrophobic-Hydrophilic Balance) ที่เหมาะสมจึงจะควบคุมขนาดของ

หอยไมโนเมอร์ได้รับการกวนที่เหมาะสมช่วยให้ภูมิภาคสองภูมิภาคที่ไม่ละลายซึ่งกันและกันเกิดการกระจายตัวเป็นหอยได้ ถ้าหอยมีขนาดเล็ก ไปอาจมีการมีรวมตัวให้มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ถ้าสภาวะดังกล่าวทำให้ระบบไม่เสถียร ระบบจะปรับตัวทำให้ขนาดของหอยไมโนเมอร์มีขนาดเล็กลงจนถึงสภาวะที่เสถียร การกวนดังกล่าวจะป้องกันการแยกชั้นของภูมิภาคทั้งสองตามแรงดึงดูดของโลก

2.4.2 สารลดแรงตึงผิว (6)

สารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่ควบคุมขนาดของหอยไมโนเมอร์ ทั้งการรวมตัวและการกระจายตัว รวมไปถึงสมบัติต่าง ๆ ของโพลีเมอร์เช่น ความโปร่งใส การมีรูพรุนของโพลีเมอร์ การทำงานของสารลดแรงตึงผิวคือการเพิ่มความหนืดให้แก่ภูมิภาคต่อเนื่อง ทำให้เสถียรภาพของหอยไมโนเมอร์ดีขึ้น เนื่องจากขณะที่หอยไมโนเมอร์ชนกันโอกาสที่เกิดการรวมตัวนั้นจะน้อยลงรวมทั้งความสามารถในการละลายของไมโนเมอร์ในน้ำลดลงด้วย นอกจากการใช้สารแขวนลอยเพื่อช่วยในการรักษาเสถียรภาพของหอยไมโนเมอร์แล้ว ยังมีการใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์หรือสารละลายบัฟเฟอร์เพื่อช่วยในการเพิ่มแรงตึงผิวระหว่างชั้นสัมผัสของไมโนเมอร์และน้ำ ลดความสามารถในการละลายของไมโนเมอร์ในน้ำ และขนาดของอนุภาคในระบบอาจจะเล็กลงได้ รวมทั้งทำให้ความหนืดของของเหลวเพิ่มขึ้น เมื่อเกิดการชนกันแล้วเกิดการรวมตัวของหอยไมโนเมอร์ลดลง จึงทำให้หอยไมโนเมอร์มีเสถียรภาพดีขึ้น

2.4.3 การกวน

การกวนเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอย โดยมีผลต่อการกระจายตัวของขนาดของเม็ดที่ได้จากการสังเคราะห์ ระบบการกวนที่เหมาะสมช่วยรักษาสมดุลระหว่างการรวมตัวและการกระจายตัวของหอยไมโนเมอร์ ทำให้โพลีเมอร์มีการกระจายตัวที่ดี มีผลต่อการถ่ายเทความร้อนของระบบและขนาดอนุภาคตอนเริ่มต้นเมื่อเทียบกับขนาดของโพลีเมอร์ได้ ในทางปฏิบัติเราสนใจขนาดของโพลีเมอร์มากกว่าเพราะในระหว่างที่กระบวนการเกิดโพลีเมอร์ดำเนินการอยู่ อาจมีการลดขนาดของอนุภาคเกิดขึ้นได้ เนื่องมาจากความแตกต่างระหว่างความหนาแน่นของโพลีเมอร์กับไมโนเมอร์ จากการศึกษาและวิจัยเกี่ยวกับผลของการกวนต่อขนาดของอนุภาคพบว่า กรณีที่อนุภาคมีขนาดเล็กการกวนเพียงปัจจัยเดียวไม่สามารถทำให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอได้ ต้องอาศัยการกระจายความร้อนที่ดีด้วย กรณีอนุภาคขนาดกลางจะขึ้นกับระดับของของเหลวเทียบกับใบพัด อัตราส่วนของความหนืดของไมโนเมอร์ เทียบกับความหนืดของ

วิกฤตน้ำ อัตราส่วนของไมโนเมอร์ต่อน้ำ รวมไปถึงค่า Reynolds number กับ Weber number

2.5 วิกฤตน้ำและสารแขวนลอย (The Aqueous Phase and Suspending Agent)

วิกฤตของสารละลายช่วยรักษาสภาพของหยดไมโนเมอร์ และเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน ซึ่งสำหรับในวิกฤตนี้มักใช้น้ำ และปรับปรุงโดยการเติมสารแขวนลอยได้หลายชนิด ชนิดที่สำคัญได้แก่ โพลีเมอร์อินทรีย์ที่ละลายน้ำมักเรียกสารนี้ว่าสารรักษาสภาพแขวนลอย (Protection Colloids) สารอินทรีย์ที่เป็นผงไม่ละลายน้ำหรือที่เรียกว่า Surface Active Agents เติมลงในระบบในปริมาณน้อย(7) โดยปกติแล้ววิกฤตของไมโนเมอร์ที่ไม่ละลายน้ำอยู่ส่วนบน และวิกฤตของน้ำอยู่ส่วนล่าง เมื่อมีการกวนจะเกิดหยดของไมโนเมอร์ขึ้น หลังจากหยุดการกวน ไมโนเมอร์จะลอยขึ้นและรวมเป็นวิกฤตเดียวกัน แต่เหตุการณ์นี้ไม่เกิดขึ้นถ้ามีการกวนด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม โดยจะพบว่าหยดไมโนเมอร์จะเคลื่อนที่ตลอดเวลาเมื่อมีการกวน โดยหยดไมโนเมอร์มีลักษณะคล้ายลูกบิดเสียด แรงตึงผิวระหว่างชั้น (Interfacial tension) มีบทบาทสำคัญต่อการรักษาสภาพหยดทรงกลมนี้ ถ้าแรงตึงผิวมีค่าน้อยโอกาสที่หยดไมโนเมอร์มารวมตัวกันได้มีมาก เนื่องจากหยดไมโนเมอร์เคลื่อนที่มาชนกันและรวมตัวกัน แต่ถ้าแรงตึงผิวมีค่าสูงจะสามารถช่วยรักษาสภาพของหยดได้ ดังนั้นโอกาสที่หยดไมโนเมอร์จะมารวมตัวกันมีน้อย สำหรับกรณีที่แรงตึงผิวระหว่างผิวสัมผัสมีค่าน้อยถ้าเพิ่มอัตราเร็วของการกวนจะได้หยดไมโนเมอร์ขนาดเล็กลง เช่นเดียวกับการที่ใช้สารลดแรงตึงผิวในปริมาณสูง ภายใต้เทคนิคนี้หยดไมโนเมอร์อาจรวมกับหยดอื่นได้โดยไม่เปลี่ยนแปลงขนาด ทั้งนี้ต้องใช้สารแขวนลอยที่ดี เช่น แป้ง สารประกอบโปรตีน (Proteinaceous Materials) และ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวหรือที่เรียกว่า Wetting Agent กับสารตัวอื่นอีก เพื่อลดขนาดของบิตมักใช้พวกเกลืออินทรีย์เพื่อเพิ่มความตึงผิวของน้ำ โดยปกติแล้วพฤติกรรมเกี่ยวกับความตึงผิวของเกลือจะมีความสำคัญต่อไมโนเมอร์บางชนิด เช่น กรดอะคริลิกเอสเทอร์ (Acrylic ester) จะผสมเกลือลงไปในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์ร่วมกับสารแขวนลอยที่ใช้ปกติ การที่เติมสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำลงไปจะเพิ่มความหนืดของวิกฤตของสารละลาย ดังนั้นจะเป็นการเพิ่มเสถียรภาพในการรักษาสภาพหยดไมโนเมอร์ เพราะในระบบมีน้ำแทรกระหว่างหยดไมโนเมอร์ ถ้าใน

ชั้นน้ำมีความตึงผิวสูงขึ้น เหตุการณ์ดังกล่าวจะเป็นได้ยาก แต่ถ้าใช้สารอินทรีย์ในลักษณะผงเล็ก ๆ พบว่าความหนืดของวิทยาศาสตร์ละลาย ไม่มีผลเพราะสามารถป้องกันการรวมตัวของหยดไมโนเมอร์เกิดโดยผงเล็ก ๆ ดังกล่าวนั่นเอง การเติมสารลดแรงตึงผิวลงในวิทยาศาสตร์ละลาย มีผลต่อขนาดของโพลีเมอร์อย่างมากเพราะสารดังกล่าวจะ ไปช่วยลดแรงตึงผิว ถ้าใส่ในปริมาณน้อยช่วยเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของหยดไมโนเมอร์ได้ดี ดังนั้นทำให้ได้โพลีเมอร์ขนาดเล็กลง

ตลอดเวลาในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์ต้องมีการรักษาสภาพแวนดวาล์ว สิ่งที่สำคัญคือเมื่อหยดไมโนเมอร์มีโพลีเมอร์เกิดขึ้นมากพอ โพลีเมอร์เหล่านี้สามารถละลายได้ในไมโนเมอร์ ดังนั้น ความหนืดของระบบจะสูงขึ้น อย่างไรก็ตามเราสามารถทำให้หยดแยกตัวได้โดยการกวน แต่เมื่อเกิดเหตุการณ์ดังกล่าวขึ้นจะทำให้แรงตึงผิวของชั้นไมโนเมอร์และ โพลีเมอร์แตกต่างกันมาก โอกาสที่หยดไมโนเมอร์มาชนกันแล้วเกิดการรวมตัวก็อาจเกิดขึ้นได้ ซึ่งเป็นเหตุการณ์สำคัญสำหรับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแวนดวาล์ว

2.6 วิทยาศาสตร์ไมโนเมอร์

โดยทั่วไปแล้ว ไมโนเมอร์ที่ใช้ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแวนดวาล์วจะไม่ละลายหรือละลายได้เล็กน้อยในน้ำ แต่ถ้าใส่สารอิลิกโตรไลต์ เช่น เกลือของโลหะหนักที่ลงไปจะทำให้ละลายน้ำได้มากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถใช้ไมโนเมอร์ได้มากกว่า 1 ชนิด ทำให้ได้เป็นโคโพลีเมอร์ (Copolymer) โดยไมโนเมอร์ตัวหนึ่งจะละลายน้ำได้ดีกว่าอีกตัวหนึ่ง ซึ่งจากเหตุการณ์ดังกล่าวอาจมีการเติมสารเติมแต่งลงไปเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ส่วนกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแวนดวาล์วมีการใช้ตัวริเริ่มปฏิกิริยาหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายในไมโนเมอร์ได้ ซึ่งใช้ชนิดเดียวกับกรณีการเกิดโพลีเมอร์แบบรวมมวลและการเกิดโพลีเมอร์แบบสารละลาย เช่น สารประกอบอินทรีย์ของเปอร์ออกไซด์ (Organic Peroxide) หรือสารประกอบอะโซ (AZO-Compound)

กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแวนดวาล์วเกิดที่อุณหภูมิ 40–90°C. เป็นส่วนใหญ่ และตัวริเริ่มปฏิกิริยาเป็นชนิดที่แตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ เมื่อได้รับความร้อน ปกติไมโนเมอร์บางชนิดสามารถเปลี่ยนเป็นโพลีเมอร์ได้เองที่อุณหภูมิห้อง แต่อย่างไรก็ตาม ยังจำเป็นต้องใช้ตัวริเริ่ม

ปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น นอกจากนี้ออกซิเจนมีผลต่อตัวริเริ่มปฏิกิริยาคือทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลงหรือหยุดปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องกันออกซิเจนไม่ให้เข้าไปในระบบ โดยทำให้กระบวนการเกิดโพลีเมอร์เกิดในบรรยากาศของไนโตรเจน ปริมาณตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้มีประมาณร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนักเทียบกับโมโนเมอร์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยาที่ใช้ต้องละลายได้ทั้งในสารอินทรีย์และอนินทรีย์คือ โมโนเมอร์และน้ำได้เล็กน้อยรวมทั้งแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระได้ ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์บางระบบ เช่น กรณีโพลีไวนิลคลอไรด์ ตัวริเริ่มปฏิกิริยามีผลต่อสมบัติของโพลีเมอร์ เช่นการนำไฟฟ้า สี ความพรุน ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการเลือกตัวริเริ่มปฏิกิริยาให้เหมาะสมกับระบบ

2.7 กระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยเมล็ด (Seed Suspension Polymerization)

บีดที่ได้จากกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยมีขนาดในช่วง 0.1 - 1 มม. และขนาดของบีดแปรตามลักษณะและอัตราความเร็วของการกวน อัตราส่วนของโมโนเมอร์ต่อน้ำ และความเข้มข้นของสารแขวนลอย โดยปกติเริ่มเกิดหูดใหญ่ก่อน หลังจากนั้นจะแตกตัวเป็นหูดเล็ก ๆ ในขณะที่เกิดโพลีเมอร์หูดมีขนาดใหญ่กว่า 2 มม. น้อยมาก ในปัจจุบันมีการศึกษาและพัฒนาเกี่ยวกับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยโดยที่มีการเลี้ยงบีดอย่างกว้างขวาง เพื่อที่จะได้บีดขนาดใหญ่และมีขนาดใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้ยังเป็นเทคนิคใหม่สำหรับด้านอุตสาหกรรมโพลีเมอร์(9) เทคนิคนี้สามารถเตรียมบีดขนาด 3-5 มม. กระทำได้โดยนำบีดที่ผ่านกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยแล้วมาแช่ในสารละลายโมโนเมอร์ที่มากเกินพอ บีดจะดูดเอาโมโนเมอร์ไว้ หลังจากนั้นจึงแยกเอาบีดที่ววมเต็มทีออกมา แล้วนำไปผ่านกระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยอีกครั้งหนึ่ง บางครั้งอาจทำการแช่บีดในโมโนเมอร์และการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยทำได้มากกว่า 1 ครั้งก็ได้ ซึ่งกระบวนการเลี้ยงบีดรักษาเสถียรภาพของสภาพะสารแขวนลอยได้ง่ายกว่าการเกิดโพลีเมอร์แบบแขวนลอยและง่ายต่อการขยายขนาดต่อไป



2.8 รูปร่างของเม็ด (Particle Morphology)

ลักษณะ รูปร่างและ โครงสร้างของเม็ดขึ้นอยู่กับสมบัติการละลายของระบบระหว่าง กระบวนการเกิดโพลีเมอร์ ปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างของเม็ดคือ 1) การรวมตัวหรือการกระจายตัวของหยดไมโนเมอร์ในระหว่างที่กระบวนการเกิดโพลีเมอร์ดำเนินอยู่ 2) การเปลี่ยนแปลง ความตึงผิวเฉพาะระหว่างผิวของโพลีเมอร์และของไมโนเมอร์ 3) ความสามารถในการ ละลายของโพลีเมอร์และ ไมโนเมอร์ รูปร่างของเม็ดเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับกระบวนการเกิดโพลีเมอร์ บางชนิด รูปร่างของเม็ดจะสัมพันธ์โดยตรงกับการกระจายตัวของขนาดว่า จะมีการกระจายตัวที่ กว้างหรือแคบอย่างไร รวมทั้งมีผลต่อสมบัติของ slurry เพราะ ในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์ แบบแขวนลอยในทางอุตสาหกรรมต้องมีการแยกโพลีเมอร์ออกจาก slurry โดยการเหวี่ยง ดังนั้น รูปร่างของเม็ดจึงเป็นปัจจัยที่ต้องคำนึงถึง หรือในกรณีของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนรูปร่างของเม็ด ก็มีผลต่อการจัดเรียงตัวเวลานำเม็ด ไปใช้งาน การกระจายตัวและการรวมตัวของหยดไมโนเมอร์ เป็นผลเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงของความตึงผิวเฉพาะระหว่าง ไมโนเมอร์กับ โพลีเมอร์ดังตาราง ที่ 2.3 ถ้ามีการเชื่อมขวางเกิดขึ้นจะช่วยรักษาสภาพการกระจายตัวของหยดไมโนเมอร์ได้ดี โพลีเมอร์ที่ได้มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับคอนแรก เมื่อกระบวนการเกิดโพลีเมอร์เกิดมีการเปลี่ยนแปลงที่ผิวของหยดจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงความตึงผิวด้วย เช่น กรณีโพลีไวนิลคลอไรด์ แสดงปรากฏการณ์นี้อย่างชัดเจน

ตารางที่ 2.3 ความตึงผิวเฉพาะของไมโนเมอร์และ โพลีเมอร์ (6)

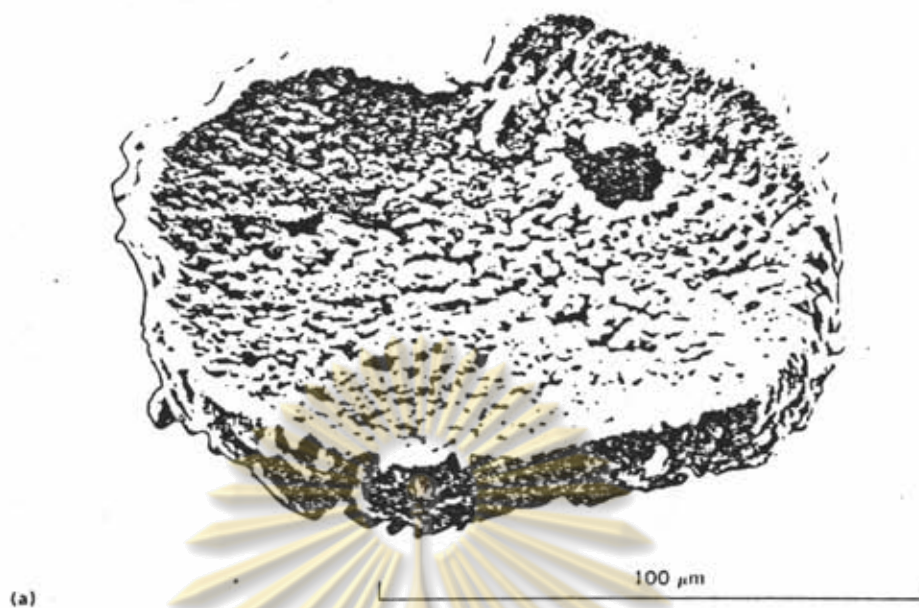
System	Monomer	Polymer
styrene-polystyrene	0.91	1.04
vinyl chloride-poly(vinyl chloride)	0.91	1.39
methyl methacrylate-poly(methyl methacrylate)	0.94	1.19
acrylonitrile-polyacrylonitrile	0.81	1.17
tetrafluoroethylene-polytetrafluoroethylene	1.58	2.28

ความสามารถในการละลายมีผลต่อโครงสร้างเล็ก ๆ ภายในเม็ดและความสามารถในการละลายแยกเป็นกรณีต่าง ๆ ดังนี้

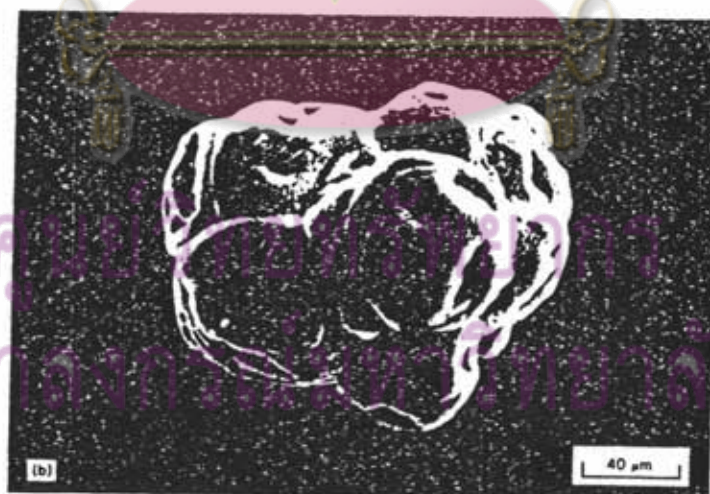
ก) กรณีที่โพลีเมอร์ละลายได้ในไมโนเมอร์ เช่น สไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน เกิดเป็นโพลีเมอร์ได้โพลีเมอร์แบบโครงร่างตาข่าย ใช้ในการผลิตเรซินแลกเปลี่ยนไอออน หรือการเกิดโคโพลีเมอร์ของอะครีเลตกับเมทิลเมทาครีเลต โพลีเมอร์พวกนี้สามารถละลายได้ในไมโนเมอร์ กระบวนการเกิดโพลีเมอร์เป็นปฏิกิริยาเนื้อเดียวกันเม็ดที่ได้มีค่าความสามารถในการละลายแตกต่างไปจากไมโนเมอร์เล็กน้อย เม็ดที่เกิดในกระบวนการเกิดโพลีเมอร์ที่ไม่เกิดการรวมตัวและที่ผิวไม่มีความผิดปกติเกิดขึ้น ทำให้ค่าความสามารถในการละลายระหว่างโพลีเมอร์และไมโนเมอร์แตกต่างกันประมาณ $0.13 \text{ (แคลอรี/ซม.}^3)^{1/2}$ ซึ่งเกิดเนื่องจากการเกิดการเชื่อมขวาง

ข) กรณีโพลีเมอร์บวมในไมโนเมอร์ ระบบที่โพลีเมอร์สามารถบวมได้ในไมโนเมอร์ เม็ดที่ได้จะเป็นทรงกลมถ้าไม่มีการเชื่อมขวางเกิดขึ้น เช่น โพลีไวนิลคลอไรด์ การเกิดเม็ดจะต้องมีความสมดุลของปัจจัยทั้งสามคือ 1) การรวมตัวหรือการกระจายตัวของหยดไมโนเมอร์ในระหว่างที่กระบวนการเกิดโพลีเมอร์ดำเนินอยู่ 2) การเปลี่ยนแปลงความตึงจำเพาะระหว่างภูมิภาคของโพลีเมอร์และของไมโนเมอร์ 3) ความสามารถในการละลายของโพลีเมอร์และไมโนเมอร์ จากรูปที่ 2.3 เป็นภาพตัดขวางของอนุภาคเริ่มต้นจากขนาด 0.05–0.2 ไมโครเมตร ที่ได้แยกมาจากภูมิภาคไมโนเมอร์ในระหว่างที่กระบวนการเกิดโพลีเมอร์กำลังดำเนินอยู่ แสดงให้เห็นว่ากระบวนการเกิดโพลีเมอร์กำลังเกิดขึ้น จากรูปที่ 2.4 แสดงถึงการรวมตัวของอนุภาคที่แขวนลอย ถ้ามีการกวนการกวนเป็นตัวกำหนดขนาดของเม็ดที่ใหญ่ที่สุด แต่ถ้าไม่มีการกวนจะเกิดการรวมตัวขึ้น

ค) กรณีที่โพลีเมอร์ไม่ละลายในไมโนเมอร์ เช่น ไวนิลลิทีนคลอไรด์เมื่อกระบวนการเกิดโพลีเมอร์หรือเกิดโคโพลีเมอร์เกิดขึ้น โพลีเมอร์จะตกผลึกแยกตัวออกมาจากชั้นของไมโนเมอร์ โพลีเมอร์ที่ได้เป็นผลึกเล็ก ๆ และในบางกรณีกระบวนการเกิดโพลีเมอร์สามารถเกิดได้ในผลึกดังกล่าว ซึ่งจะ ได้โพลีเมอร์ที่มีรูปร่างแตกต่างออกไป



รูปที่ 2.3 ภาพตัดขวางของ โพลี ไวนิลคลอไรด์ที่ได้จากกระบวนการเกิด โพลีเมอร์แบบแขนงลอย (6)



รูปที่ 2.4 การรวมตัวของ โพลี ไวนิลคลอไรด์จากกระบวนการเกิด โพลีเมอร์แบบแขนงลอยที่มีการรวมตัวเกิดขึ้น (6)

2.9 จลนพลศาสตร์ของการดูดซึมและการคายตัวทำละลาย

เมื่อนำเม็ด โพลีเมอร์แบบ เส้นตรงหรือกึ่งก้านใส่ในตัวทำละลายที่ดี (good solvent) โพลีเมอร์จะดูดซึมตัวทำละลาย ทำให้สายโมเลกุลของโพลีเมอร์คายตัวออก แล้วโพลีเมอร์นั้นละลายในตัวทำละลาย(10) แต่ถ้าเป็นโพลีเมอร์แบบเชื่อมขวางโดยสายไขหลักจะมีการเชื่อมขวางบีคอยู่ เมื่อแช่ในตัวทำละลายที่เหมาะสม โพลีเมอร์นั้นเกิดการบวมแต่ไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ ขอบเขตการบวมของโพลีเมอร์ขึ้นกับชนิดของตัวทำละลาย ลักษณะและขอบเขตการเชื่อมขวาง

2.9.1 ขอบเขตการดูดซึมตัวทำละลาย

สามารถวัดได้จากการเปลี่ยนแปลงของเส้นผ่านศูนย์กลางที่เปลี่ยนแปลงเทียบกับเวลาที่อยู่ในตัวทำละลาย โดยจะนำไปสู่การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) (11)

$$D = [(4U/3) + K]/f \dots\dots\dots (5)$$

D = สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient)

U = โมดูลัสเฉือน (shear modulus)

K = โมดูลัสรวมมวล (bulk modulus)

f = สัมประสิทธิ์การเสียดทานระหว่างโครงสร้างของโพลีเมอร์กับชั้นของเหลว

จากข้อมูลการวัดการเปลี่ยนแปลงเส้นผ่านศูนย์กลางกับเวลาขณะบวมตัวและนำไปใช้แทนในสมการที่ 6 เพื่อหาค่า T(characteristic swelling time)

$$\ln(\Delta a_t/\Delta a_0) = \text{const} - t/T \text{ สำหรับ } t/T > 0.25 \dots\dots\dots (6)$$

$$T = \text{characteristic swelling time} = a^2/D \dots\dots\dots (7)$$

t = เวลา

Δa_t = รัศมีที่เปลี่ยนแปลงที่เวลาใด ๆ

$$\Delta a_0 = \text{รัศมีที่เปลี่ยนแปลงไปตอนสุดท้าย}$$

$$a = \text{รัศมีสุดท้าย}$$

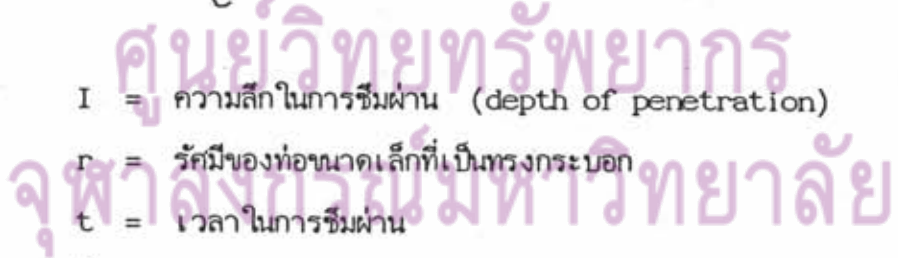
นั่นคือ T ที่หาได้จากความชันของเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(\Delta a_t / \Delta a_0)$ กับเวลา นำไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จากสมการที่ 6 ได้

2.9.2 ขอบเขตการคาย

การนำเม็ดที่ผ่านการบวมด้วยตัวทำละลายมาแล้ว นำไปสัมผัสกับ substrate ตัวทำละลายที่ถูกบีบคูดไว้จะถูกปล่อยออกมา ถ้าตัวทำละลายที่ถูกปล่อยออกมานี้เข้า ได้ดีกับ substrate ตัวทำละลายจะถูกปล่อยออกมามาก ทำให้การคายตัวทำละลายเกิดได้ดีขึ้น แต่ถ้า substrate ไม่เหมาะสม เช่น substrate ที่มีพารามิเตอร์แห่งการละลายไม่เหมาะสมกับ พารามิเตอร์แห่งการละลายของตัวทำละลายที่ถูกคูดไว้ทำให้การคายออกไม่สมบูรณ์ จะเน้นการดูดซึม อย่างรวดเร็วของ substrate จะช่วยให้การคายตัวทำละลายจากเม็ดที่บวมตัวเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว การแพร่ของตัวทำละลายไปยัง substrate ช่วยให้การคายตัวทำละลายจากเม็ดที่บวมตัว เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว สำหรับการแพร่ของตัวทำละลายไปยัง substrate หาได้จากสมการ ของ Rideal-Washburn(11) อธิบายในเทอมของการซึมผ่านของของเหลวเข้าไปในโพรงที่เป็นท่อขนาดเล็ก (capillary) ดังสมการที่ 8

$$I^2 = rt\eta \cos \theta / 2 = Kt \cos \theta / 2 \dots\dots\dots (8)$$

- I = ความลึกในการซึมผ่าน (depth of penetration)
- r = รัศมีของท่อขนาดเล็กที่เป็นทรงกระบอก
- t = เวลาในการซึมผ่าน
- θ = contact angle
- η = ความหนืดของของเหลว
- K = รัศมีท่อขนาดเล็กที่ไม่เป็นทรงกระบอก



ปรากฏการณ์การดูดซึมและการคายตัวทำละลายมีความสำคัญต่อการนำบีดไปใช้งาน เช่น ระบบการกำจัดของเหลวหรือการควบคุมการบวมของบีด จากความสามารถดังกล่าวสามารถนำบีดไปดูดซึมคราบน้ำมัน ในการศึกษาเน้นไปที่กระบวนการดูดซึม ในการแยกตัวถูกดูดซึมออก ความสามารถแห่งการละลายของบีดเป็นตัวกำหนดอัตราการคายของบีดซึ่งพบการใช้งานเชิงวิทยาศาสตร์เป็นอันมาก เช่น ในโครมาโตกราฟี หรือการแลกเปลี่ยนไอออน นอกจากนี้ อัตราการบวมของบีดเป็นตัวสำคัญในการพยากรณ์ประสิทธิภาพของการแยก ด้านเภสัชกรรมและการเกษตรกรรม(11) การศึกษาจลนพลศาสตร์ของการดูดซึมและการคายมีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเครื่องมือที่ใช้แยกสาร โดยมีแรงขับ (Driving Force) ของการดูดซึมและการคายออก ขึ้นกับการแข่งขันด้านปฏิสัมพันธ์ระหว่างตัวทำละลายกับโครงสร้างของ โพลีเมอร์ที่มีต่อตัวทำละลาย substrate จะต้องสมดุลกัน กระบวนการแยกจึงเกิดขึ้นได้โดยบีดต้องดูดซึมตัวทำละลายไว้เต็มที่ และคายออกหมดเมื่อสัมผัสกับ substrate ที่ต้องการ

2.10 Crosslink density

ลักษณะการเชื่อมขวางเป็นตัวแปรที่สำคัญในการศึกษาโครงสร้างของโพลีเมอร์ โดยศึกษาในเทอมของ crosslink density (q) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่างจุดเชื่อมขวาง(average molecular weight between crosslink) ดังสมการที่ 9(13)

$$q = M_0/M_c \dots\dots\dots (9)$$

M_0 = น้ำหนัก โมเลกุลของ โพลีเมอร์

M_c = น้ำหนัก โมเลกุลเฉลี่ยระหว่างจุดเชื่อมขวาง

(average molecular weight between crosslink)

(คำนวณได้จากสมการที่ 10)

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่างจุดเชื่อมขวาง จะมีผลต่อสมบัติกายภาพและเชิงกล Flory และ Rehner (13) ได้วิเคราะห์และหาความสัมพันธ์ของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยระหว่างการเชื่อมขวางกับค่าตัวแปรต่าง ๆ ได้ดังนี้

$$M_c = [V \cdot D (\phi_p^{1/3} - \phi_p/2) / [\ln(1 - \phi_p) + \phi_p^2]] \dots\dots\dots (10)$$

V = molar volume ของตัวทำละลาย

D = ความหนาแน่นของ โพลีเมอร์

ϕ_p = volume fraction ของ โพลีเมอร์ในปึกที่บวมตัวแล้ว (swollen gel)

2.11 วารสารปริทัศน์

การสังเคราะห์โพลีสไตรีนที่เชื่อมขวางด้วยไดไวนิลเบนซีน ได้มีมานานแล้วโดยมีการประยุกต์ในงานสำหรับเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin), โคลิโพลิเมอร์ประเภทที่ใช้เป็นตัวรองรับในโครมาโตกราฟีเพื่อการดูดซึม ในที่นี้ขอกล่าวถึงเฉพาะงานวิจัยที่เกี่ยวข้องต่อไป

G.J. Howard and C.A. Midley (14) เตรียมโพลิเมอร์ที่มีลักษณะพูนโดยกระบวนการเกิดโพลิเมอร์แบบแฉ่วนลอยของสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน โดยใช้อัตราส่วนของโมโนเมอร์ที่แตกต่างกัน และใช้อัตราส่วนของตัวทำเจือจางที่ต่างกันด้วย สำหรับตัวทำเจือจางที่ใช้เป็นทั้งชนิดที่ละลายได้และ ไม่ละลายในน้ำ หลังจากเกิดโพลิเมอร์แล้วนำปึกที่แห้ง ไปศึกษาสมบัติต่าง ๆ เช่น การดูดซับไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ การดูดซึมไอ การบวมที่สภาวะสมดุล สมบัติที่ได้จะอธิบายการแยกตัวระหว่างเกิดโพลิเมอร์และ เทอมของปฏิสัมพันธ์ระหว่าง โพลิเมอร์กับตัวทำละลาย

I. Poinescu et al (15) ศึกษาการเกิดโพลิเมอร์ของสไตรีนกับไดไวนิลเบนซีน และเติม tri-n-butyl phosphate หรือของผสมของ di-2-ethylhexyl phosphoric acid และ chlorobenzene เพื่อให้เกิดโครงร่างตาข่ายที่เป็นโพรงขึ้น และใช้ตัวทำเจือจางระหว่างการผลิตทำให้ได้โพลิเมอร์ที่มีรูพรุนมากขึ้น และมีการเกิดการเชื่อมขวางน้อย ผลของ

ตัวทำ เจือจางต่ออัตราการเกิดการเชื่อมขวาง ลักษณะของตัวทำ เจือจางต่อการเกิดโพรงส่งผลถึงพื้นที่ผิวเฉพาะลักษณะโพรงและยังเพื่อศึกษาผลของการใช้สารเจือปนเข้าไปช่วยในการสร้างโพรง

O.Okay, et al (16) ได้ศึกษาการแยกวัฏภาคของการเกิดโคโพลีเมอร์แบบแขวนลอยของสไตรีนและไดไวนิลเบนซีน และใช้ di-2-ethylhexyl phthalate (DOP) เป็นตัวทำเจือจาง ศึกษาในแง่ของความหนาแน่น อัตราการบวม สมดุลของการบวม การวัดโพรงด้วยปรอท (mercury porosity) โคโพลีเมอร์ที่เตรียมได้กรณีไม่ใช้ DOP มีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกันและเกิดการแยกชั้นในระหว่างการเกิดโพลีเมอร์ กรณีใช้ DOP ทำให้การแยกชั้นเกิดได้ง่ายขึ้นเมื่อใช้ไดไวนิลเบนซีนมากขึ้น ทำให้การแยกชั้นจะยิ่งเกิดได้ง่ายขึ้นและเพิ่มขนาดโพรงด้วยโดยวัดรัศมีโพรง ได้ 200-500 $^{\circ}$ A

O.Okay and T.I. Balkas (17) ศึกษาโครงสร้างของโพรงของโคโพลีเมอร์สไตรีนไดไวนิลเบนซีน เมื่อใช้ DOP เป็นตัวทำเจือจางพบว่า มีการแยกชั้นเนื่องจากความหนาแน่นที่แตกต่างกัน และจากการศึกษาด้านการวัดโพรงด้วยปรอท พบโครงสร้างของโพรงตอนที่เป็นเนื้อเดียวมีลักษณะแคบเมื่อทำให้แห้ง จนถึงระยะที่เป็นยางเหนียว โพรงที่แคบมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 100-200 $^{\circ}$ A โพรงที่แคบนี้สามารถขยายได้อีกโดยทำปฏิกิริยาซัลโฟเนชัน (Sulphonation) หรือคลอโรเมทิลเลชัน (Chloromethylation) โพรงของตอนที่แยกเป็นสารเนื้อผสม เมื่อทำให้แห้งขนาดโพรงไม่แคบลงแสดงว่าเป็น โพรงที่เสถียรแล้ว ค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางวิกฤต (critical crosslink density) คือค่าที่ได้จากช่วงที่มีการเปลี่ยนจากสารเนื้อเดียวเป็นสารเนื้อผสม ซึ่งเป็นช่วงที่โพรงเสถียรและไม่เสถียรตามลำดับ ซึ่งในช่วงเวลานี้ถ้ามีการเปลี่ยนอัตราการบวมและความพรุนในช่วงนี้มีผลให้เกิดโพรงที่ไม่เสถียรได้

O.Okay et al (18) ได้ศึกษาลักษณะของโพรงของโคโพลีเมอร์สไตรีนไดไวนิลเบนซีนระหว่างการอบแห้ง ซึ่งมีความสัมพันธ์กับปริมาณตัวทำเจือจางและความเข้มข้นของไดไวนิลเบนซีนในงานวิจัยนี้ใช้ตัวทำเจือจาง 2 ตัว คือ โทลูอีน และ โซโคลเฮกซาโนน และให้วัฏภาคของสารอินทรีย์เป็น 0.5 พบว่ากรณีของโทลูอีนได้โครงสร้างตาข่ายที่บวมได้ แต่กรณีใช้โซโคลเฮกซาโนนได้โครงร่างตาข่ายที่บวมไม่ได้ สำหรับโพรงที่เสถียรใช้ความเข้มข้นของไดไวนิลเบนซีนร้อยละ 40-50 และความเข้มข้นของโทลูอีนร้อยละ 15-25 ในส่วนของไดไวนิลเบนซีนพบว่าจำนวนโพรง

มีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรง โดยจำนวนโพรงเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของไดไวนิลเบนซีน จนถึงค่าหนึ่งก็จะเริ่มคงที่ ดังนั้น ปัจจัยที่มีผลต่อความเสถียรของโพรง คือ การเปลี่ยนแปลงช่วงที่มีการแยกชั้น และ Crosslink density

L.A. Errede (19) พบว่าการบวมของโพลีเมอร์ที่มีการเชื่อมขวาง ยังสามารถได้โครงสร้างที่เสถียรเมื่อผ่านการบวมถึง 100 ครั้ง และคงมีโครงสร้างเหมือนเดิม เมื่อเติม PTFE (Polytetrafluoroethylene) ลงไป ไม่มีผลต่อสมบัติทางเคมีและกายภาพ และสมบัติยอมให้สารผ่านได้ของโครงตาข่าย จากการศึกษาด้านจลนศาสตร์พบว่า มีช่องว่าง (0.3-0.6 มล./ก. ของสาร) ที่เติมไปด้วยของเหลว เนื่องจากผลของแอมบิลารี และการบวมเสรีจลน์ภายใน 0.5-2 ซม. ทั้งนี้ขึ้นกับอัตราส่วนพื้นผิวกับปริมาตรของอนุภาค ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติเทอร์โมไดนามิกส์ของเจลโพลีเมอร์ที่อยู่ในของเหลว

L.A. Errede (20) ได้ค้นคว้าวิธีการวัดอัตราการบวมของสไตรีนไดไวนิลเบนซีน โพลีโพลีเมอร์ ในรูปแบบที่ง่ายต่อการวัด วิธีดังกล่าวขึ้นกับแรงดึงดูดของโลกเป็นพารามิเตอร์ที่บอกถึงปริมาณของของเหลวที่เข้าไปในโพลีเมอร์ โดยของเหลวจะมีลักษณะเป็นฟิล์มบาง ๆ เคลือบบนวัสดุที่บวมได้โดยให้ $S =$ ความสามารถในการบวม (หน่วยเป็นมิลลิเมตรของตัวถูกดูดซึมต่อกรัมของโพลีเมอร์) และใช้โพลีเมอร์ 6 สภาวะ ซึ่งโพลีเมอร์ที่ใช้มี X (Crosslink density) อยู่ในช่วง 0.01-0.12 ซึ่งวัดโดยใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ 19 ชนิด ผลได้เป็นไปตามสมการ

$$S = C(\lambda^{1/3} - \lambda_0^{1/3}) = C(X^{-1/3} - X_0^{-1/3}) \dots\dots(11)$$

เมื่อ $1/X = (\lambda)$ คือจำนวนอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างหลักของโพลีสไตรีนระหว่างการเชื่อมขวาง $C =$ กำลังการบวมของของเหลวสัมพัทธ์ $X = 1/\lambda_0$ เป็นค่าความหนาแน่นของการเชื่อมขวางวิกฤติ เมื่อ $S = 0$

L.A. Errede (21) ได้ทำการทดลองซ้ำร่วมกับ Boyer Rempp ปรับปรุงสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง S และ X_0 ใหม่เป็น

$$S = C(\lambda^{1/3} - \lambda_0^{1/3}) = C(X^{-1/3} - X_0^{-1/3}) \dots\dots\dots(12)$$

C = ค่าคงที่แสดงกำลังการบวมของ โพลีเมอร์ในของเหลว
 ในระหว่างการทดลองใหม่นี้ S ที่ได้จากการสังเกตการบวมจะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับ $\lambda^{1/3}$
 แต่ C, $\lambda_0^{1/3}$ จะขึ้นกับสภาวะในการเกิดโพลีเมอร์ ซึ่งพบว่าเหตุการณ์ดังกล่าวพบในการศึกษา
 "macronet" เป็นโพลีเมอร์ที่มีการเชื่อมขวางของโพลีอะครีเลต (polyacrylate) ซึ่งเสนอ
 โดย Takahashi สรุปได้ว่าความสัมพันธ์ของ S กับ X_0 เป็นเส้นตรงซึ่งใช้ประโยชน์ใน
 การศึกษาในด้านการบวมของโพลีเมอร์ในของเหลว

L.A. Errede (22) ได้ศึกษาการบวมของ โคลิโพลีเมอร์สไตรีน ไดไวนิลเบนซีนในของ
 เหลวอะโรเมติก 20 ชนิด และของเหลวอลิฟาติก 20 ชนิด ความสัมพันธ์ที่แสดงดังสมการ

$$S = C(\lambda^{1/3} - \lambda_0^{1/3}) \dots\dots\dots(13)$$

โดยโคลิโพลีเมอร์มีความสัมพันธ์กับ (Hildebrand solubility parameter) ของสาร 5
 ชนิด แบ่งได้ดังนี้ ในเบนซิน = 9.5, คีโตน = 9.1 , อีเทอร์ = 8.9
 เอสเทอร์ = 7.3 และสารชนิดอื่นๆอยู่ในช่วง 8.6-9.1

จากความสัมพันธ์ระหว่าง C กับ $(\sigma_{sty} - \sigma_{liq})^2$ สำหรับของเหลวตระกูล
 เดียวกัน $Z(CH_2)_nH$ และ $n < 5$ จะได้เส้นตรงที่ขนานกันดังสมการต่อไปนี้

$$C = A - 0.60 (\sigma_{st} - \sigma_{liq})^2 \dots\dots\dots(18)$$

A = ค่าคงที่

เมื่อ A = 2.19 สำหรับ Z = Ph, A = 1.08 สำหรับ Z = RCO₂
 A = 1.42 สำหรับ Z = RCO, A = 0.64 สำหรับ Z = RO

Ming-Huang James Kang(11) ได้ศึกษากระบวนการเกิดโพลีเมอร์แบบแขน
 ลอย โดยใช้ t-butyl styrene เป็นโมโนเมอร์ ใช้เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์เป็นตัวริเริ่มปฏิกิริยา
 ใช้ไดไวนิลเบนซีนเป็นตัวเชื่อมขวาง และใช้ HPMC และ HEC เป็นสารแขวนลอย ศึกษาการเกิด

โพสิเมอร์ที่ 70°ซ. 4 ซม. และ 90°ซ. 2 ซม. และเล็บบิดที่ 70°ซ. 4 ซม. และ 90°ซ. 8 ซม. ได้บีดคูดซิมสไตรีนขนาด 3-5 มม. และได้อัตราส่วนการบวมสูงสุด 17.1 เท่า

พรทิพย์ อัครฤทธิ์(23) ได้ศึกษากระบวนการเกิดโพสิเมอร์แบบแวนลอบเช่นเดียวกับ Kang แต่ใช้สไตรีนเป็นโมโนเมอร์ ส่วนตัวรีเริ่มปฏิกิริยา ตัวเชื่อมขวาง สารแวนลอบและสภาวะในการทดลองคล้ายคลึงกับของ Kang ได้บีดขนาด 3-5 มม. เช่นกันและได้อัตราส่วนบวมสูงสุด 11.8 เท่า.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย