



ความรู้เกี่ยวกับเคมีโพลีเมอร์

4.1 ความหมายของโพลีเมอร์ (11,20)

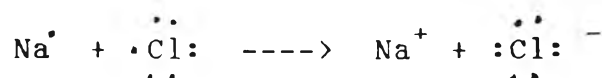
โพลีเมอร์คือ สารที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ ประกอบด้วยหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน (repeating unit) ที่เรียกว่า เมอร์ (mer) หรือโมโนเมอร์ (monomer) ซึ่งเป็นคำกรีกโพลีแปลว่า มากหลาย และเมอร์แปลว่า หน่วยหรือส่วน เพราะฉะนั้น โพลีเมอร์จึงเป็นสารที่มีโมเลกุลยาวมาก บางกรณีเป็นสายตรง (linear) บางกรณีก็เป็นกิ่งก้านสาขา (branched) หน่วยที่ซ้ำ ๆ กันของโพลีเมอร์ปกติแล้วจะเหมือนหรือเกือบเหมือนโมโนเมอร์ เช่น โพลีไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น

4.2 แรงระหว่างโมเลกุลและพันธะเคมีในโพลีเมอร์

โดยปกติโมเลกุลจะประกอบขึ้นด้วยอะตอม ซึ่งยึดกันไว้ด้วยพันธะ โดยที่อะตอมจะประกอบด้วยนิวเคลียสเล็ก ๆ มีประจุบวกอยู่ตรงกลาง และล้อมรอบด้วยกลุ่มอิเล็กตรอน สำหรับอิเล็กตรอนรอบนอกที่เรียกว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอน (valence electron) นั้นจะเกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี และการเกิดพันธะปฐมภูมิ (primary bond)

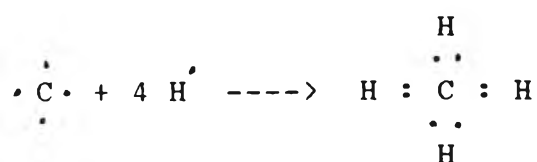
4.2.1 พันธะปฐมภูมิ มีดังนี้คือ

ก. พันธะไอออนิก (ionic bond) เกิดจากอะตอมหนึ่งให้อิเล็กตรอนกับอีกอะตอมหนึ่ง ทำให้เกิดประจุบวกและลบกับอะตอมทั้งสอง ดังนั้นอะตอมทั้งสองจึงยึดกันด้วยแรงทางไฟฟ้า เช่น



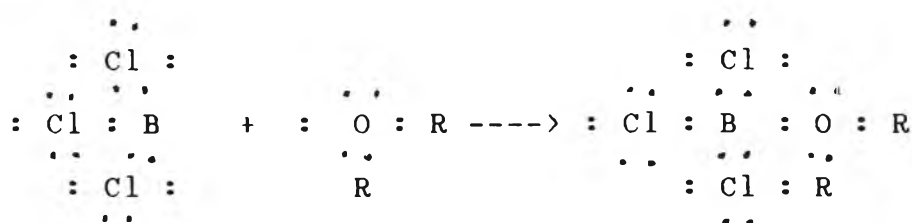
การเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลักษณะเช่นนี้จะมีวามเสถียรมากที่สุด และพบมากในผลึกเกลือใหญ่ ๆ แต่พันธะเหล่านี้ปกติจะไม่ค่อยพบในสารพอลิเมอร์ จะมีอยู่บ้างก็ในพอลิเมอร์ที่เรียกว่าไอโอโนเมอร์ (ionomers) ซึ่งเป็นโคพอลิเมอร์ของแอลฟาโอเลฟิน (α -olefins) กับไอโนเมอร์กรดคาร์บอกซิลิก เช่น กรดเมทาคริลิก (methacrylic acid) และทำให้เป็นกลางด้วยอออนบวกของโลหะ ดังนั้น การเกิดโครงร่างแบบเชื่อมโยง (crosslinking) จะเกิดผ่านโลหะกับหมู่คาร์บอกซิล พอลิเมอร์พวกนี้จะใช้ในงานที่ต้องการความใสมาก ๆ และยืดหยุ่น

ข. พันธะโควาเลนต์ (covalent bond) พันธะประเภทนี้เกิดจากวาเลนซ์อิเล็กตรอน 1 คู่ หรือมากกว่า 1 คู่ มาร่วมกันระหว่างอะตอม 2 อะตอม ทำให้เกิดโมเลกุลที่เสถียรเช่น



พันธะประเภทนี้เป็นพันธะที่สำคัญในการเกิดพอลิเมอร์

ค. พันธะโคออร์ดิเนต (coordinate bond) ลักษณะของพันธะประเภทนี้คล้ายกับพันธะโควาเลนต์ ที่อิเล็กตรอนเข้าร่วมกันเพื่อให้เกิดเสถียรภาพ เพียงแต่ว่าในพันธะโคออร์ดิเนตนี้อิเล็กตรอนที่เข้ารวมจะมาจากอะตอมหนึ่งอะตอมใดทั้ง 2 อิเล็กตรอน เช่น



จะเห็นได้ว่า อะตอมที่ให้อิเล็กตรอนไปทั้งคู่เลยคือ อะตอมออกซิเจน ส่วนอะตอมที่รับอิเล็กตรอนทั้งคู่คือ อะตอมโบรอน

ง. พันธะโลหะ (metallic bond) พันธะประเภทนี้จะมีลักษณะที่ประจุบวกอัดแน่นกันอยู่ และมีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปได้อย่างอิสระ ดังนั้นจึงมีสภาพนำไฟฟ้าสูง เป็นลักษณะที่โลหะกับโลหะมาสร้างพันธะกัน พันธะประเภทนี้ยังไม่พบในโพลีเมอร์ แต่พันธะระหว่างโลหะกับสารอินทรีย์กำลังศึกษากันอยู่ จัดประเภทเป็นโพลีเมอร์ที่เรียกว่า เมทัลโลซีน (metallocene)

4.2.2 พันธะทุติยภูมิ (Secondary bond) พันธะประเภทนี้เกิดจากแรงระหว่างโมเลกุล (intermolecular forces) ซึ่งอาจเรียกว่า แรงวานเดอร์วาล (van der waals) ก็ได้ ซึ่งแยกเป็นประเภทย่อย ๆ ดังนี้

ก. แรงไดโพล (dipole forces) เกิดจากแรงทางไฟฟ้าของอะตอมต่างชนิดกันในโมเลกุลหนึ่ง ๆ ทำให้เกิดความไม่สมดุลย์ ซึ่งเรียกว่า มีสภาพขั้ว (polar) หรือมีไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) เกิดขึ้น เมื่อโมเลกุลเหล่านี้มาอยู่ใกล้กัน จะทำให้เกิดมีแรงกระทำต่อกันได้

ข. แรงเหนี่ยวนำ (induction forces) บางครั้งพวกโมเลกุลที่มีสภาพขั้วก็สามารถมีอิทธิพลต่อโมเลกุลข้างเคียง และทำให้เหนี่ยวนำให้เกิดไดโพลได้เหมือนกันแม้ว่าจะไม่ถาวร และเมื่อเหนี่ยวนำได้ก็ทำให้เกิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่เป็นไดโพลถาวรกับโมเลกุลที่เป็นไดโพลไม่ถาวร ซึ่งถูกเหนี่ยวนำแรงที่เกิดขึ้นเรียกว่า แรงเหนี่ยวนำซึ่งโดยปกติจะเป็นแรงอ่อน ๆ และไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ค. พันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) เป็นพันธะที่เกิดจากอะตอมไฮโดรเจนกับอะตอมอื่น ๆ 2 อะตอม ซึ่งมีพบมากในโพลีเมอร์ พันธะไฮโดรเจนนี้จะเกิดระหว่าง 2 หมู่ฟังก์ชัน (functional group) ในโมเลกุลเดียวกัน หรือต่างโมเลกุลกัน ซึ่งปกติแล้วพันธะประเภทนี้จะเกิดจากอะตอมไฮโดรเจนเกาะอยู่ระหว่างหมู่ที่ให้โปรตอน (proton donor) เช่น หมู่ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิล เอมีน เอไมด์ กับหมู่ที่รับโปรตอน (proton acceptor) เช่น ออกซิเจนในคาร์บอนิล อีเทอร์และไฮดรอกซิล ไนโตรเจนในเอมีน เอไมด์

หรืออาจเป็นฮาโลเจนก็ได้ โมเลกุลที่มีสภาพขั้ว ที่เกี่ยวข้องกับพันธะชนิดนี้ เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรดไฮโดรฟลูออริก เป็นต้น พวกโพลีเมอร์ที่มีสภาพขั้วจะทำให้มีผลต่อโครงสร้าง เช่น ไนลอน เซลลูโลส และโปรตีน ซึ่งมีผลมาจากพันธะไฮโดรเจนด้วยเช่นกัน ความยาวพันธะไฮโดรเจน จะประมาณ 2.4 ถึง 3.2 Å และมีพลังงานการสลายพันธะอยู่ระหว่าง 3-7 kcal/mole สำหรับอะตอมที่สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนได้มีเพียง ฟลูออรีน ไนโตรเจน ออกซิเจน และ คอลรีน เท่านั้นที่มีอิเล็กโตรเนกาติวิตี (electronegativity) เพียงพอ

4.3 การจำแนกประเภทของโพลีเมอร์

อาจแบ่งได้หลายแบบหลายอย่าง ขึ้นอยู่กับว่าจะพิจารณาอะไรเป็นหลัก เช่น จะพิจารณาโครงสร้างก็ดูความแตกต่างภายในโครงสร้าง หรือว่าจะพิจารณาการใช้งานของผลิตภัณฑ์โพลีเมอร์ก็ได้ ซึ่งหลักเกณฑ์ดังกล่าวอาจพิจารณาได้ดังนี้

4.3.1 จัดแบ่งประเภทตามส่วนประกอบของอะตอมในสายโซ่โพลีเมอร์ จะแบ่งได้ 2 กลุ่มคือ

ก) โพลีเมอร์อนินทรีย์ (inorganic polymers) หมายถึง กลุ่มโพลีเมอร์ที่เกิดจากสารอนินทรีย์ ทั้งที่เกิดในธรรมชาติ และที่สังเคราะห์ได้ พวกที่เกิดในธรรมชาติก็มีเช่น ทราช ดิน แล้วไปผ่านกระบวนการต่อไปจะได้ แก้ว อีฐ ซีเมนต์ เป็นต้น พวกที่สังเคราะห์ได้ก็มี เส้นใย เช่น เส้นใยคาร์บอน (carbon fiber) เส้นใยซิลิคอน คาร์ไบด์ เป็นต้น

ข. โพลีเมอร์อินทรีย์ (organic polymers) หมายถึง กลุ่มโพลีเมอร์ที่เกิดจากสารอินทรีย์ในธรรมชาติ มีพวกโพลีซัคคาไรด์ (polysaccharides) โปรตีน กาวธรรมชาติ เส้นใยธรรมชาติ ยางธรรมชาติ เป็นต้น ส่วนโพลีเมอร์อินทรีย์ที่สังเคราะห์ก็มีมากมาย เช่น ยางสังเคราะห์ พลาสติกต่าง ๆ กาว เส้นใย เป็นต้น

4.4 จัดแบ่งประเภทตามลักษณะการใช้งาน (application) จะได้เป็น 4 กลุ่มใหญ่ ๆ คือ

- ก. อีลาสโตเมอร์ (elastomers) หรือยาง (rubbers)
- ข. พลาสติก (plastics)
- ค. เส้นใย (fibers)
- ง. วัสดุเคลือบผิวรวมทั้งสีและกาว (paint and adhesives)

4.5 จัดแบ่งประเภทตามสมบัติทางกายภาพ (physical properties) ได้เป็น 2 กลุ่มคือ

ก. กลุ่มโพลีเมอร์เทอร์โมพลาสติก (thermoplastic polymers) โพลีเมอร์พวกนี้ละลายได้ดีในตัวทำละลายบางชนิด เมื่อถูกความร้อนสามารถหลอมตัวได้ และเมื่อเย็นลงก็จะแข็งตัว สามารถทำให้หลอม และแข็งตัวได้หลาย ๆ ครั้ง โดยไม่ทำให้สมบัติทางเคมีเปลี่ยนไป อาจแยกเป็น 2 กลุ่มย่อย ๆ ได้อีกคือ กลุ่มเทอร์โมพลาสติกอสัณฐานหรือไม่เป็นผลึก (amorphous thermoplastics) กลุ่มนี้มีสมบัติแข็ง และเปราะ เช่น โพลีสไตรีน (polystyrene) โพลีเมทิลเมทาคริเลต (polymethyl methacrylate) โคลิโพลีเมอร์อะโครโลไนโตรล บิวตะไดอิน สไตรีน (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) เป็นต้น อีกกลุ่มหนึ่งคือ กลุ่มเทอร์โมพลาสติกที่มีผลึกบางส่วน (partial crystalline thermoplastics) กลุ่มนี้จะมีโครงสร้างของโซ่โมเลกุลเป็นระเบียบ ทำให้เรียงตัวได้ดี จึงมีความเป็นผลึกปนอยู่ ประกอบกับการที่อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) ถ้าอยู่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะทำให้โพลีเมอร์ตัวนั้นมีลักษณะยืดหยุ่นและเหนียวพอสมควร ตัวอย่าง เช่น โพลีเอทิลีน (polyethylene) โพลีโพรพิลีน (polypropylene) โพลีเอไมด์ (polyamide) เป็นต้น

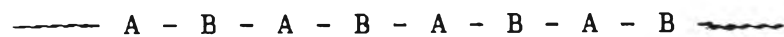
ข. กลุ่มโพลีเมอร์พวกรวมเทอร์โมเซต (thermosetting polymers) โพลีเมอร์กลุ่มนี้จะมีรูปทรงถาวรเมื่อผ่านกรรมวิธีการผลิตโดยใช้ความร้อน หรือ ความดัน ผลิตผลที่ได้นำไปหลอมละลายอีกไม่ได้ ไม่ละลายในตัวทำละลาย คือ เกิดกระบวนการไม่ย้อนกลับ โดยเมื่อได้ผลิตผลแล้ว ถ้าจะเปลี่ยนรูปร่างใหม่ไม่สามารถกระทำได้ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้เพราะว่า ก่อนผ่านกระบวนการเตรียมโครงสร้างของโพลีเมอร์ยังไม่เป็นร่างแห แต่เมื่อผ่านกระบวนการโดยให้ความร้อนหรือความดันเข้าไป จะมีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในโครงสร้างเกิดการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์มีลักษณะเป็นระบบสามมิติ (three-dimensional systems) มีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างสายโซ่โพลิเมอร์ ทำให้ผลิตผลที่ได้มีความคงทนไม่หลอม ไม่ละลายถ้าให้ความร้อนมากๆ จะไหม้เกรียมและสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม ตัวอย่างง่าย ๆ ที่เห็นชัดเจนคือ ยางธรรมชาติที่ผ่านกระบวนการวัลคาไนเซชัน ซึ่งจะเชื่อมโยงสายโซ่โพลิเมอร์ด้วยกำมะถัน ทำให้แข็งแรงทนทานมากขึ้น ตัวอย่างอื่น ๆ ก็มีพวกอีพอกซี (epoxy) โพลีเอสเตอร์ไม่อิ่มตัว (unsaturated polyester) เมลามีนฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน โพลียูรีเทน ฟีนอลฟอร์มาลดีไฮด์เรซิน เป็นต้น

4.6 แบ่งตามลักษณะการจัดตัวของโมโนเมอร์ ได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

ก. โฮโมโพลิเมอร์ (homopolymers) พวกนี้ในสายโซ่โพลิเมอร์ประกอบด้วยโมโนเมอร์ชนิดเดียว เช่น ถ้าโมโนเมอร์เป็น A สายโซ่โพลิเมอร์จะเป็น -A-A-A-A-A- ตัวอย่างเช่น โพลีเอทิลีน ในสายโซ่โพลิเมอร์จะประกอบด้วยเอทิลีนชนิดเดียว หรือโพลีสไตรีน ก็ประกอบด้วยโมโนเมอร์สไตรีนชนิดเดียว

ข. โคโพลิเมอร์ (copolymers) ในสายโซ่โพลิเมอร์ประกอบด้วยโมโนเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป เช่น โคโพลิเมอร์ สไตรีน บิวตะไดอีน โคโพลิเมอร์ อะคริโลไนไตรล์บิวตะไดอีน เป็นต้น โคโพลิเมอร์ที่ประกอบด้วยโมโนเมอร์ 3 ชนิดก็มีเช่น ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) กรณีโคโพลิเมอร์ที่มาจากโมโนเมอร์ 2 ชนิด ยังอาจแบ่งได้หลายแบบตามลักษณะการเรียงตัวของโมโนเมอร์ คือ

1) โคโพลิเมอร์แบบสลับ (alternating copolymers) ถ้าพิจารณาในกรณีที่มีโมโนเมอร์ A และโมโนเมอร์ B ในสายโซ่โพลิเมอร์จะประกอบด้วย A และ B สลับกันไปอย่างเป็นระเบียบ คือ

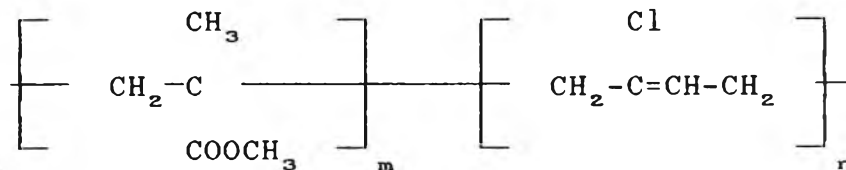


2) โคโพลิเมอร์แบบสุ่ม (random copolymers) ในสายโซ่โพลิเมอร์จะพบโมโนเมอร์ทั้ง 2 ชนิด เช่น A และ B อยู่ปะปนกันอย่างไม่เป็นระบบ เช่น ABAABABBAAB จะเห็นได้ว่าอาจพบ A 1 หน่วยหรือ 2 หน่วยก็ได้ไม่แน่นอน B ก็เช่นกันอาจพบ 1 หน่วยหรือ 2 หน่วยหรือมากกว่าก็ได้

3) โคโพลิเมอร์แบบบล็อก (block copolymers) โคโพลิเมอร์พวกนี้จะประกอบด้วยโมโนเมอร์ 2 ชนิด แต่ละชนิดจะพบว่าอยู่กันเป็นกลุ่ม ๆ ในสายโซ่โพลิเมอร์ ลักษณะเป็น



ตัวอย่างเช่น โคโพลิเมอร์ระหว่าง เมทิลเมทาคริเลตกับคลอโรพรีน



4. โคโพลิเมอร์แบบกราฟท์ (graft copolymers) มีลักษณะเป็นสายโซ่โพลิเมอร์ที่มีกิ่งแยกจากสายโซ่หลัก แต่หน่วยของโมโนเมอร์ในสายโซ่หลักจะมีชนิดเดียว เช่น A ก็เป็น A ตลอด และมีหน่วยของโมโนเมอร์อีกชนิดหนึ่ง เช่น B แยกเป็นกิ่งออกไป ลักษณะเป็น

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

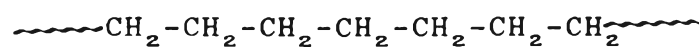
B	B
B	B
B	B
B	B
B	B
B	B
B	B
B	B

4.7 แบ่งตามชนิดของโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งแบ่งออกได้เป็น 3 ชนิดคือ

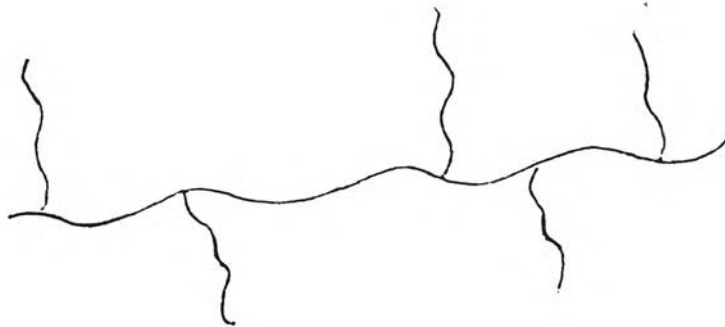
ก. โพลีเมอร์แบบสายโซ่ตรง (linear polymers) โพลีเมอร์ชนิดนี้จะมีสายโซ่โมเลกุลมีลักษณะเป็นเส้นยาว ๆ ไม่มีกิ่งหรือสาขาแยกออกไป มีลักษณะดังนี้

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

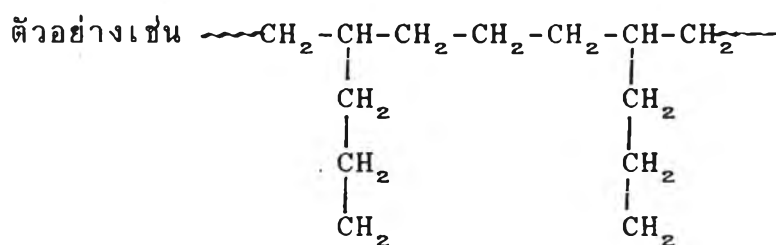
ตัวอย่างเช่น โพลีเอทิลีนที่เป็นแบบสายโซ่ตรง (linear polyethylene)



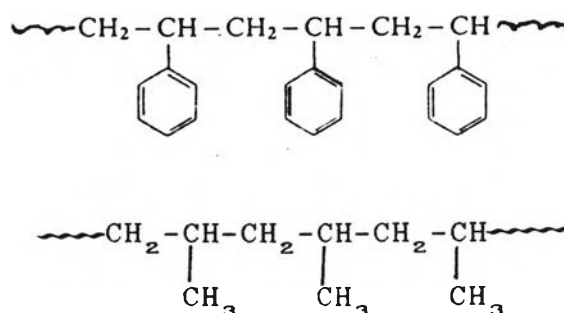
ข. โพลีเมอร์แบบที่มีกิ่งหรือสาขา (branched polymers) กลุ่มนี้สายโซ่โมเลกุลจะมีกิ่งก้านสาขาแยกออกไปจากสายโซ่หลัก มีลักษณะดังนี้



รูป 4.1 การเกิดโพลีเมอร์แบบกิ่ง



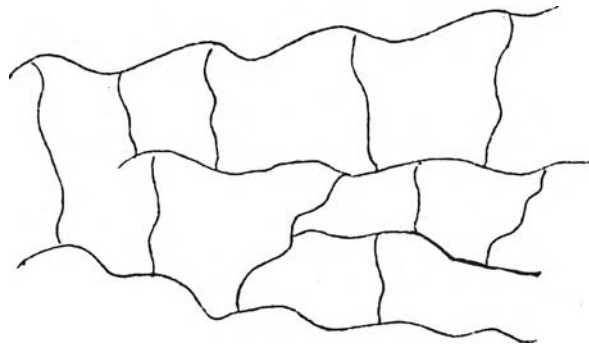
กรณีนี้คือ โพลีเอซิลีนที่มีกิ่งก้านสาขาแยกออกจากสายโซ่หลัก สังเกตให้ดูว่ากิ่งที่แยกออกจากสายโซ่หลักนั้นต้องเป็นหน่วยที่ซ้ำ ๆ กัน หรือหน่วยของโมโนเมอร์ แต่ถ้ากิ่งที่เกาะอยู่เป็นส่วนประกอบของโมโนเมอร์ กรณีนี้ไม่ถือเป็นกิ่ง เช่น โพลีสไตรีน หรือ โพลีโพรพิลีน



จะเห็นได้ว่าทั้งหมู่ฟีนิล และหมู่เมซิล เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของโมโนเมอร์ คือ โมเลกุลสไตรีน และโมเลกุลโพรพิลีน กรณีที่เห็นนี้ถือว่าเป็นโพลีเมอร์สายโซ่ตรง



ค. โพลีเมอร์แบบร่างแห (network polymers) โพลีเมอร์กลุ่มนี้จะมีสายโซ่โมเลกุลเชื่อมโยงกันเป็นแบบร่างแห อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่าโพลีเมอร์แบบเชื่อมโยง (crosslinked polymers) ก็ได้ มีลักษณะคล้ายตาข่ายดังรูป



รูปที่ 4.2 การเกิดโพลีเมอร์แบบร่างแห

4.8 วิธีการโพลีเมอไรซ์ (Method of Polymerization)

วิธีการโพลีเมอไรซ์ หมายถึง วิธีที่จะทำให้โมโนเมอร์มารวมกันกลายเป็นโพลีเมอร์ ซึ่งวิธีการนี้ได้รวมทั้งวิธีการผสมโมโนเมอร์กับตัวตั้งต้นเข้าด้วยกัน โดยอาจจะมีตัวกลางหรือตัวทำละลายอื่นๆ ปนเข้าไปด้วย และวิธีการนี้ยังรวมไปถึงลักษณะการถ่ายเทพลังงานที่ให้ออกมาในขณะการโพลีเมอไรซ์ หรือพลังงานที่ต้องใส่เข้าไปในขณะกำลังโพลีเมอไรซ์

วิธีการโพลีเมอไรซ์ แบ่งออกเป็น 4 ประเภทใหญ่ ๆ ด้วยกันคือ

1. Bulk Polymerization
2. Solution Polymerization
3. Emulsion Polymerization
4. Suspension Polymerization

1. Bulk Polymerization

เป็นวิธีการโพลีเมอไรซ์ โมโนเมอร์ โดยที่มีแต่เพียงโมโนเมอร์กับตัวตั้งต้น (initiator) แต่ไม่มีตัวทำละลายหรือตัวกลางอื่นใด ตัวตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นสารที่ละลายได้ในโมโนเมอร์ และมักเป็นสารประเภทที่แตกตัวให้อนุมูลอิสระ (free radical) เช่น พวก organic peroxide เป็นต้น ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน Bulk ส่วนใหญ่จะเป็นกลไกปฏิกิริยาแบบ Free radical polymerization

เนื่องจากการโพลีเมอไรซ์แบบนี้มีแต่เฉพาะตัวตั้งต้น และโมโนเมอร์ มาทำปฏิกิริยากันเท่านั้น ดังนั้นความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาจะมีมาก เนื่องจากการที่ไม่มีตัวกลางสำหรับถ่ายเทความร้อนออกไป และความร้อนนี้จะเพิ่มขึ้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ นอกจากนั้นเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโพลีเมอร์เพิ่มขึ้น ความหนืดของโมโนเมอร์ที่มีโพลีเมอร์ปนนี้จะยิ่งเพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้เกิดปัญหาในการกวนเพื่อให้สารทำปฏิกิริยาเข้ากันได้ดี เนื่องจากปัญหาเหล่านี้ ในการเตรียมโพลีเมอร์ โดยวิธี Bulk polymerization จึงนิยมเตรียมให้มีการเปลี่ยนแปลงเป็นโพลีเมอร์ ประมาณ 40-60 เปอร์เซ็นต์เท่านั้น และพบว่าเมื่อเตรียมให้เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโพลีเมอร์เกิน 60 เปอร์เซ็นต์ จะเกิดปฏิกิริยา Chain transfer ไปยังโพลีเมอร์ และ Gel effect เกิดขึ้น ซึ่งมีผลทำให้เกิดโพลีเมอร์ที่มีกิ่งก้านสาขา (Branch polymers) และเกิด cross-link ในโพลีเมอร์ด้วย

เพื่อแก้ปัญหาอันเนื่องมาจากความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาในการเตรียมโพลีเมอร์ โดยวิธี Bulk polymerization อาจเตรียมได้โดย แบ่งขั้นตอนของการเตรียมออกเป็น 2 ขั้นตอนคือ ขั้นที่ 1 เป็นวิธีการเตรียม Prepolymer โดยการให้โมโนเมอร์ และตัวตั้งต้น ทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นโพลีเมอร์ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ความร้อนที่เกิดขึ้นในขั้นนี้จะกระจายออกไปก่อนที่จะนำ Prepolymer

มาให้ทำปฏิกิริยาต่อในขั้นที่ 2 โดยให้ Prepolymer ซึ่งประกอบด้วยโพลีเมอร์บางส่วน โมโนเมอร์ และตัวตั้งต้น มาทำปฏิกิริยาต่อไป จนกระทั่งได้โพลีเมอร์ที่ต้องการ

เนื่องจากโพลีเมอร์ที่เตรียมโดยวิธี Bulk polymerization ไม่มีสิ่งเจือปนใด ๆ อันเนื่องมาจากตัวทำละลายหรือตัวกลาง หรือสารอื่น ๆ ยกเว้นมีโมโนเมอร์กับตัวตั้งต้นเท่านั้น ดังนั้นโพลีเมอร์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง ถ้าหากใช้เตรียมโพลีเมอร์ที่ตกผลึกได้ยาก เช่น Poly styrene หรือ polymethyl methacrylate แล้ว โพลีเมอร์เหล่านี้จะมีลักษณะโปร่งใสคล้ายแก้ว ซึ่งเป็นลักษณะเด่นพิเศษไปกว่าวิธีการโพลีเมอไรซ์แบบอื่น ๆ

2. Solution Polymerization

เป็นวิธีการโพลีเมอไรซ์ โดยการใช้โมโนเมอร์ ตัวตั้งต้น และตัวทำละลาย กวนเข้าด้วยกัน ให้เกิดเป็นสารละลาย ตัวทำละลายนี้ควรจะเป็นสารที่ไม่ว่องไวในปฏิกิริยาขณะเกิดการโพลีเมอไรซ์

การโพลีเมอไรซ์ อาจเตรียมได้ 2 แบบคือ

แบบที่ 1 โดยใช้โมโนเมอร์ ตัวตั้งต้น และตัวทำละลาย ที่สามารถละลายได้ทั้งโมโนเมอร์และโพลีเมอร์ ผสมรวมกันเรียก "lacquer methode" สารละลายของโพลีเมอร์ในตัวทำละลาย เรียก "lacquer" ซึ่งสามารถนำไปใช้งานได้ทันที หรืออาจแยกโพลีเมอร์ โดยให้ตกตะกอนแยกออกมา หรือระเหยตัวทำละลายออก

แบบที่ 2 โดยใช้โมโนเมอร์ ตัวตั้งต้น และตัวทำละลายที่สามารถละลายโมโนเมอร์ได้ แต่ไม่ละลายโพลีเมอร์ ฉะนั้นเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา จะได้โพลีเมอร์แยกตกเป็นตะกอน ซึ่งแยกออกได้โดยการกรอง

ข้อดีของ Solution polymerization คือตัวตั้งต้นจะไม่ถูกเคลื่อนด้วยโพลีเมอร์ ทำให้ประสิทธิภาพของตัวตั้งต้นคงเดิม แม้จะเริ่มปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ไปบางส่วนแล้ว และการแยกเอาตัวตั้งต้นที่เหลือออกจากโพลีเมอร์ทำได้ง่าย นอกจากนี้การควบคุมและกำจัดความร้อนที่เกิดในปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ก็ทำได้ง่ายเช่นเดียวกัน

ส่วนข้อเสียของ Solution polymerization คือต้องเลือกตัวทำละลายที่ใช้ในปฏิกิริยาอย่างระมัดระวัง เพื่อป้องกันมิให้เกิดปฏิกิริยา chain transfer to solvent ซึ่งจะทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่ำ แต่แม้จะเลือกตัวทำละลายที่ค่อนข้างเฉื่อยเท่าไรก็ตาม ก็ยังอาจเกิดปฏิกิริยา chain transfer to solvent ซึ่งปัญหานี้จะเกิดมากในปฏิกิริยาที่มีกลไกปฏิกิริยาแบบ free radical มากกว่าแบบ ionic และอีกประการหนึ่งคือ ความยุ่งยากในการแยกตัวทำละลายออกจากโพลีเมอร์ ดังนั้นโพลีเมอร์ที่เตรียมได้จากวิธี Solution polymerization มักจะนิยมใช้ในรูปของสารละลาย

3. Suspension Polymerization

เป็นวิธีการโพลีเมอไรซ์ ประกอบด้วยโมโนเมอร์ ตัวตั้งต้นที่ละลายได้ในโมโนเมอร์ตัวกลาง ใช้ทำหน้าที่ถ่ายเทความร้อน โดยปกติใช้น้ำเป็น suspending agent นำสารเหล่านี้กวนเข้าด้วยกัน อุณหภูมิของผสมให้ร้อน เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ เกิดเป็นโพลีเมอร์ตามต้องการ

ในการโพลีเมอไรซ์แบบ Suspension polymerization นี้ โมโนเมอร์จะต้องทำให้กระจายอยู่ในน้ำในรูปของหยดโมโนเมอร์ ที่เรียกว่า monomer droplet มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 0.01-0.5 เซนติเมตร ซึ่งหยดโมโนเมอร์ที่แขวนลอยจะทำให้คงสภาพอยู่ได้โดยการกวน และโดยการใช้น้ำที่ช่วยทำให้เสถียร ซึ่งเรียกว่า Suspending agent

Suspending agent แบ่งออกเป็น 2 พวกใหญ่คือ

1. อินทรีย์โพลีเมอร์ ที่ละลายได้ในน้ำ
2. สารอนินทรีย์ที่ไม่ละลายในน้ำ

4. Emulsion Polymerization

เป็นวิธีการโพลีเมอไรซ์ที่นิยมมากในทางการค้า วิธีการโพลีเมอไรซ์แบบ emulsion จะประกอบด้วย ตัวตั้งต้น ตัวกลาง เช่น น้ำ Emulsifying agent และอื่น ๆ Emulsion polymerization ต่างจาก Suspension polymerization ที่ ตัวตั้งต้น ละลายได้ในตัวกลาง ส่วน Suspension polymerization ตัวตั้งต้นละลายได้ในโมโนเมอร์

โพลีเมอร์ที่ได้จาก Emulsion polymerization อยู่ในรูปของ latex ซึ่งเป็นคอลลอยด์ มีขนาดของอนุภาคประมาณ $1,000-20,000 \text{ \AA}$ ปฏิกิริยาโพลีเมอไรซ์ดำเนินไปอย่างรวดเร็ว และให้โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

สารที่ใช้ในปฏิกิริยา Emulsion polymerization ได้แก่

1. โมโนเมอร์ โมโนเมอร์ส่วนใหญ่แล้ว สามารถโพลีเมอไรซ์โดยวิธี Emulsion Polymerization ตัวอย่างของโมโนเมอร์ที่โพลีเมอไรซ์ด้วยวิธีนี้ได้แก่ Styrene Vinyl chloride และ Butadiene เป็นต้น
2. Dispersion medium ตัวกลางที่นิยมใน Emulsion polymerization คือ น้ำ เพราะมีราคาถูก น้ำจะเป็นตัวกระจายความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ทำให้ลดปัญหาที่เกิดกับ Bulk polymerization ได้
3. ตัวตั้งต้น ตัวตั้งต้นที่ใช้ใน Emulsion polymerization จะต้องละลายได้ในตัวกลางน้ำ ตัวอย่างเช่น persulphate ของ ammonium potassium sodium และ organic hydroperoxide