

### บทที่ 3 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Roche และ Price [ 4 ] ทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของการเปลี่ยนสไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิสไตรีน (%Conversion) และเวลาที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิต่ำที่ร้อยละโดยน้ำหนักของการเปลี่ยนสไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิสไตรีนมีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เปลี่ยนไป และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเวลาในการเปลี่ยนสไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิสไตรีนจะมีค่าน้อยลง ดังแสดงในรูป 3.1 และ 3.2

Roche และ Price [ 4 ] ยังได้ทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและร้อยละโดยน้ำหนักของการเปลี่ยนสไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิสไตรีน จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดพอลิเมอไรเซชันจะช้ามาก เมื่อการเปลี่ยนสไตรีนมอนอเมอร์เป็นพอลิสไตรีนมีค่าเกินร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในรูป 3.3 3.4 และ 3.5

Schulz และ Husemann [ 5 ] ทำการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนมอนอเมอร์ในขณะเริ่มต้นและอุณหภูมิ จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิต่ำความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและอุณหภูมิมักมีการเบี่ยงเบนออกไปจากเส้นตรง ดังแสดงในรูป 3.6 จากรูป 3.6 ส่วนที่เป็นเส้นตรงที่อยู่ระหว่างอุณหภูมิ 60 °ซ ถึง 120 °ซ สามารถแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$\text{อัตราเริ่มต้น (ร้อยละ โดยน้ำหนัก / hour)} = 10^{11.55} \times 10^{-(4170/T)}$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

Roche และ Price [ 4 ] แสดงให้เห็นในตารางที่ 3.1 ว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและน้ำหนักโมเลกุลของ

ผลิตภัณฑ์ รูป 3.7 แสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาและน้ำหนักโมเลกุล เมื่อสไตรีนมอนอเมอร์ทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิต่าง ๆ

การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนมอนอเมอร์แสดงได้ดังขั้นตอนต่อไปนี้

- 1) ขั้นเริ่มต้น (Chain initiation)
- 2) ขั้นขยาย (Chain growth)
- 3) ขั้นสิ้นสุด (Chain termination)

ค่าคงที่อัตราของแต่ละขั้นปฏิกิริยา (Rate Constant,  $k$ ) จะแสดงในรูปของสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ดังต่อไปนี้

$$k = A e^{-E/RT}$$

โดยที่แต่ละขั้นปฏิกิริยามีค่า frequency factor ( $A_1, A_2, \dots$  เป็นต้น) และค่า activation energy ( $E_1, E_2, \dots$  เป็นต้น) ที่แตกต่างกัน

Bamford และ Dewar [ 6 ] ได้ทำการทดลองเพื่อแสดงค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาโฟโตเคมีคอลพอลิเมอไรเซชัน (Photochemical Polymerization) ของสไตรีนมอนอเมอร์ ดังตารางที่ 3.2

Melville และ Valentine [ 7 ] ได้ทำการทดลองเพื่อแสดงค่าคงที่อัตราของแต่ละขั้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนมอนอเมอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังตารางที่ 3.3

Burnett [ 8 ] ได้แสดงค่า Frequency Factor และ Activation Energies สำหรับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีน ในตาราง 3.4

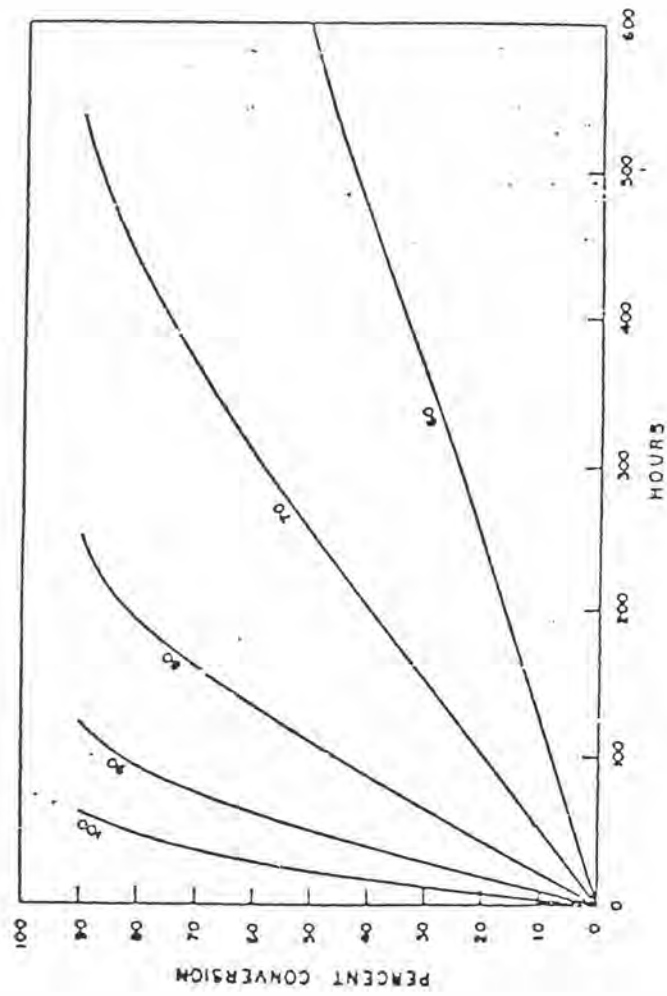
Walling, Briggs และ Mayo [ 9 ] ได้ทำการวิเคราะห์จลนศาสตร์ (Kinetic Analysis) ของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนมอนอเมอร์ โดยได้เสนอหลักการใช้ประโยชน์ของการกระทำทางเทอร์โมไดนามิกของสไตรีนมอนอเมอร์แทนที่จะใช้ความเข้มข้นของสไตรีนมอนอเมอร์ จากการทดลองพบว่าความดันไอของ

มอนอเมอร์เป็นฟังก์ชันกับร้อยละ โดยน้ำหนักของการเปลี่ยนจากสไตรีนมอนอเมอร์ เป็นพอลิสไตรีน

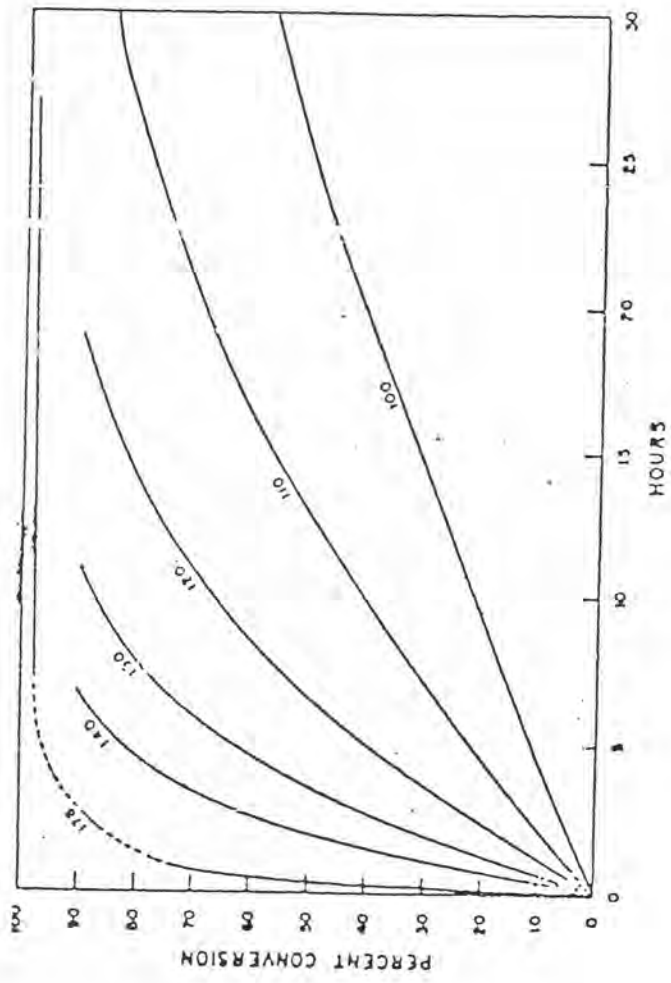
Mark และ Josefowitz [ 10 ] แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ สไตรีน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

$$-\frac{d[M]}{dt} = \text{Constant} * [C]^{1/2} \left[ [M] * \frac{K * [M]}{1 - K * [M]} \right]^{1/2}$$

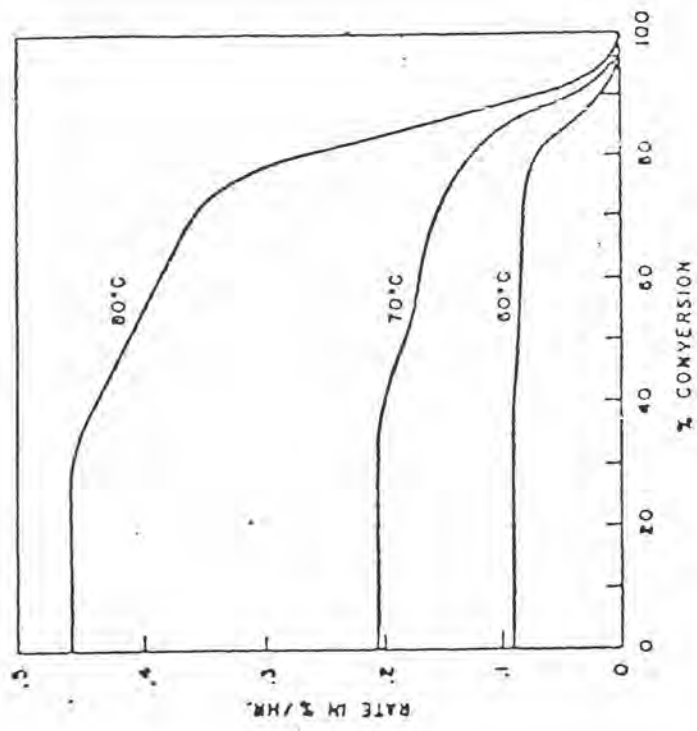
- เมื่อ [C] คือ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา  
 [M] คือ ความเข้มข้นของสไตรีนมอนอเมอร์  
 K คือ ค่าคงที่



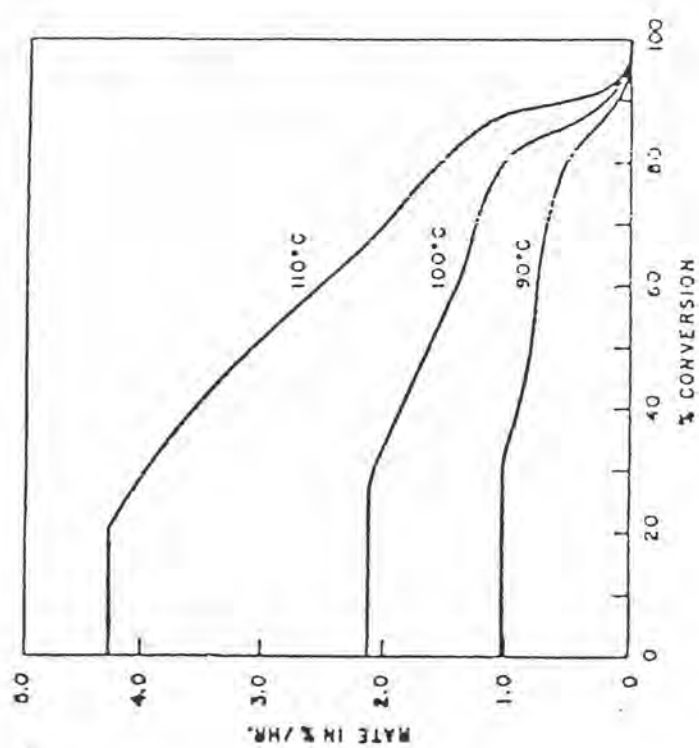
รูป 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion และ เวลา [ 4 ]



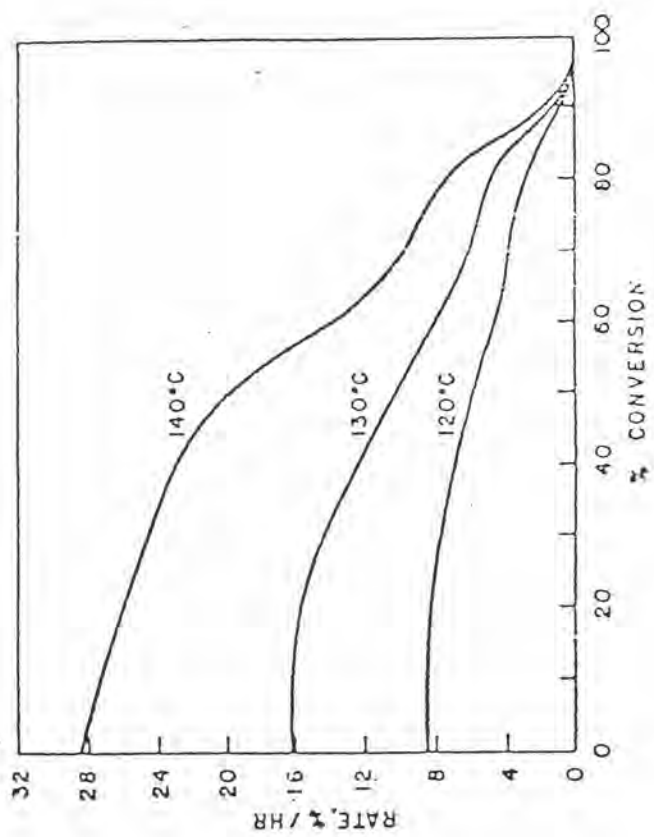
รูป 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion และ เวลา [ 4 ]



รูป 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา และ % Conversion [4]

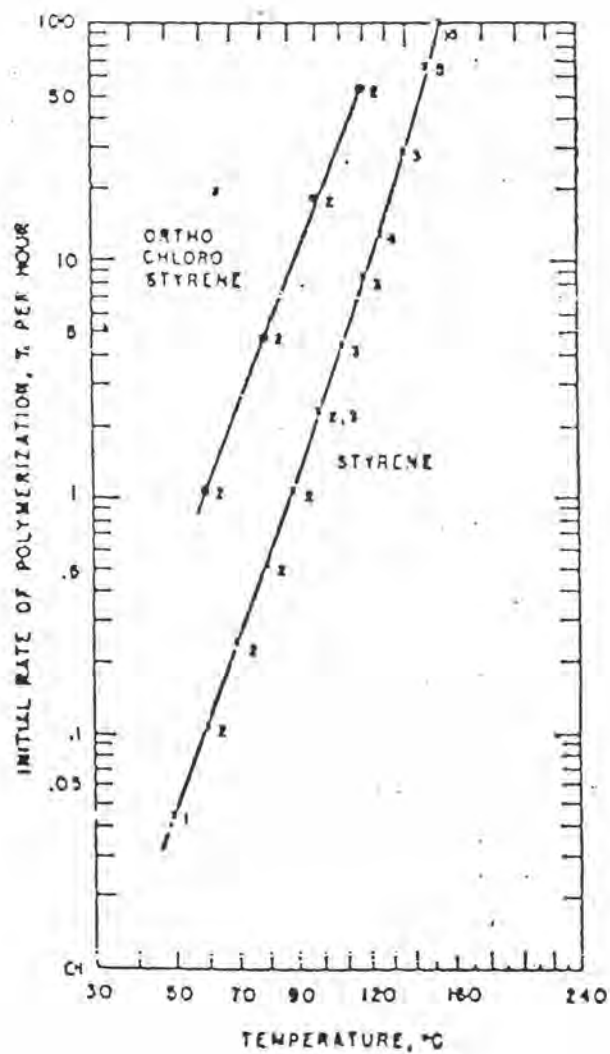


รูป 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา และ % Conversion [ 4 ]

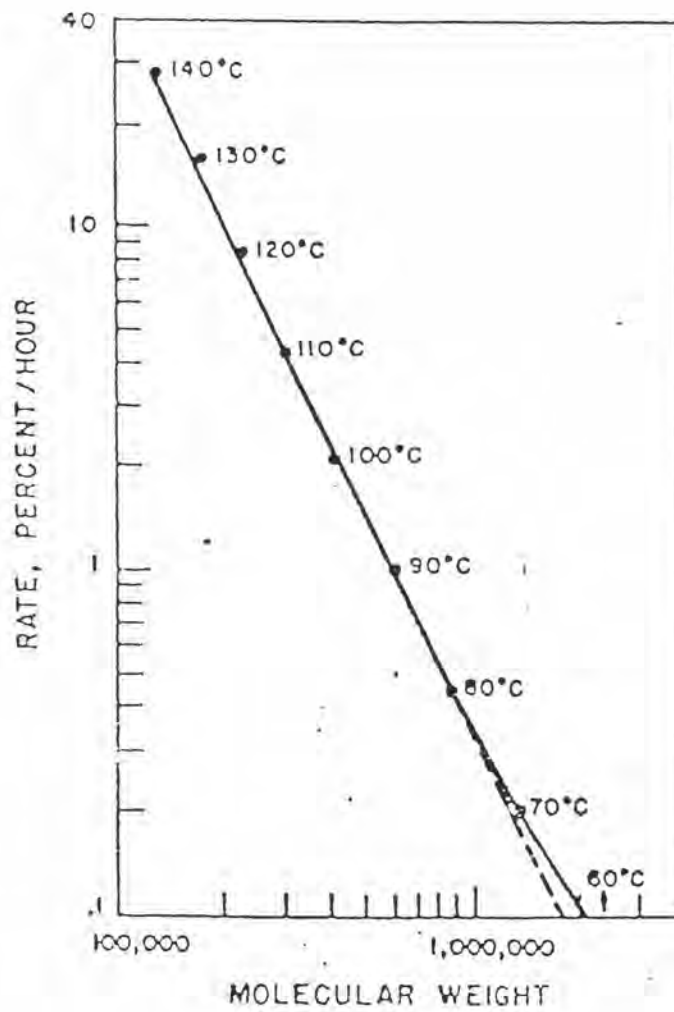


รูป 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา และ % Conversion [ 4 ]





รูป 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของสไตรีนในขณะเริ่มต้น และ อุณหภูมิ [5]



รูป 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยา และน้ำหนักโมเลกุล [ 4 ]

ตาราง 3.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน และ น้ำหนักโมเลกุล ของ สไตรีนมอนอเมอร์ ที่อุณหภูมิต่าง ๆ [4]

| อุณหภูมิ<br>( <sup>o</sup> ซ) | อัตราการเกิดปฏิกิริยา<br>ในขณะเริ่มต้น<br>(% / ชั่วโมง) | ความหนืด เมื่อละลาย<br>ในโทลูอีน 10%<br>(เช่นติพอยด์) | น้ำหนักโมเลกุล | ความดันไอของ<br>สไตรีนมอนอเมอร์<br>( มม.ปรอท ) |
|-------------------------------|---|---|----------------|--|
| 60                            | 0.89  | 3000  | 2,250,000      | 40   |
| 70                            | 0.205   | 1400  | 1,400,000      | 61   |
| 80                            | 0.462   | 650   | 880,000        | 92   |
| 90                            | 1.02  | 360   | 610,000        | 134  |
| 100                           | 2.15  | 200   | 420,000        | 192  |
| 110                           | 4.25  | 120   | 310,000        | 270  |
| 120                           | 8.5   | 75  | 230,000        | 380  |
| 130                           | 16.2  | 48  | 175,000        | 490  |
| 140                           | 28.4  | 30  | 130,000        | 650  |
| 160                           |   | 14  | 83,000         | 1100   |

ตาราง 3.2 ค่าคงที่อัตราของโฟโตเคมีคอลพอลิเมอไรเซชันในหน่วย (ลิตร/โมล/วินาที) ของ สไตรีนมอนอเมอร์ [6]

| อุณหภูมิ<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | ขั้นเริ่มต้น $k_1$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นขยาย $k_2$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นส่งผ่าน $k_3$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นสิ้นสุด $k_4$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | $P_n \times 10^{-4}$ | $\beta = \text{Transfers} /$<br>Kinetic Chain |
|------------------------------------|---|-------------------------------------|--|--|----------------------|---|
| 0                                  | $4.51 \times 10^{-18}$                  | 6.91                                | $7.47 \times 10^{-5}$                  | $1.83 \times 10^6$                     | 9.08                 | 26  |
| 25                                 | $1.32 \times 10^{-15}$                  | 18.7                                | $6.68 \times 10^{-4}$                  | $2.79 \times 10^6$                     | 2.67                 | 11  |

$$E_1 = 37.0 \quad \pm 2 \quad (\text{kcal}) \quad A_1 = 1.23 \times 10^{10} \quad (\text{l}/(\text{mol}^2 \text{ kg sec.}))$$

$$E_2 = 6.5 \quad \pm 1 \quad (\text{kcal}) \quad A_2 = 1.02 \times 10^6 \quad (\text{l}/(\text{mol}^2 \text{ kg sec.}))$$

$$E_3 = 14.2 \quad \pm 2 \quad (\text{kcal}) \quad A_3 = 1.50 \times 10^7 \quad (\text{l}/(\text{mol}^2 \text{ kg sec.}))$$

$$E_4 = 2.8 \quad \pm 3 \quad (\text{kcal}) \quad A_4 = 3.07 \times 10^8 \quad (\text{l}/(\text{mol}^2 \text{ kg sec.}))$$

$$\text{พลังงานกระตุ้นทั้งหมด} = E_m = E_2 + 1/2 (E_1 - E_4) = 23.6 \text{ kcal.}$$

ช่วงชีวิต ของ ปฏิกิริยาแบบใช้ความร้อน

$$0^{\circ}\text{C} \quad 25^{\circ}\text{C} \quad 100^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Lifetime of one radical} \quad 1.6 \times 10^{-2} \text{ วินาที} \quad 6.2 \times 10^{-3} \text{ วินาที} \quad 7.5 \times 10^{-4} \text{ วินาที}$$

$$\text{Life of growing polymer molecule} \quad 25 \text{ นาที} \quad 2.8 \text{ นาที} \quad 1.24 \text{ วินาที}$$

$$\text{Life of kinetic chain} \quad 11 \text{ ชั่วโมง} \quad 33 \text{ นาที} \quad 3 \text{ วินาที}$$

ตาราง 3.3 ค่าคงที่อัตราในแต่ละขั้นปฏิกิริยาของสไตรีนมอนอเมอร์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ [7]

| อุณหภูมิ<br>( <sup>o</sup> ซ) | ชนิดของ<br>พอลิเมอร์    | ขั้นเริ่มต้น $k_f$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นขยาย $k_p$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นสิ้นสุด $k_t$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ขั้นส่งผ่าน $k_r$<br>(ลิตร/โมล/วินาที) | ที่มา                      |
|-------------------------------|-------------------------|---|-------------------------------------|--|--|----------------------------|
| 25                            | Photoinitiation in mass | $1.34 \times 10^{-18}$                  | 39.5                                | $5.96 \times 10^4$                     | $1.26 \times 10^{-3}$                  | Burnett[8]                 |
| 25                            | Photoinitiation in mass | 1.32                                    | 18.7                                | 2.79                                   | 0.67                                   | Bamford and Dewar[6]       |
| 30                            | Photoinitiation in mass | -                                       | 52.0                                | 10.2                                   | 1.66                                   | Mellville and Valentine[7] |
| 50                            | Emulsion                | -                                       | 39.0                                | 30                                     | -                                      | Smith[11]                  |

ตาราง 3.4 ค่า Frequency Factor และ Activation Energies สำหรับค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน  
ของสไตรีนมอนอเมอร์ [8]

|                       | Burnett[8]            | Bamford and Dewar[6]  | Smith[11]            | Matheson[12]         |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| $A_i$ ( initiation )  | $4.15 \times 10^{11}$ | $1.23 \times 10^{12}$ | -                    | -                    |
| $A_p$ ( propagation ) | $1.44 \times 10^6$    | $1.02 \times 10^6$    | $3.5 \times 10^{10}$ | $1.2 \times 10^{18}$ |
| $A_t$ ( termination ) | $1.48 \times 10^8$    | $3.07 \times 10^3$    | -                    | $1.2 \times 10^{10}$ |
| $A_f$ ( transfer )    | $4.08 \times 10^7$    | -                     | -                    | -                    |
| $E_i$ (kcal / mole)   | 36.4                  | 37.0                  | -                    | -                    |
| $E_p$ (kcal / mole)   | 6.3                   | 6.5                   | 11.7                 | 9                    |
| $E_t$ (kcal / mole)   | 1.9                   | 2.8                   | -                    | 3                    |
| $E_f$ (kcal / mole)   | 14.4                  | 14.2                  | -                    | -                    |