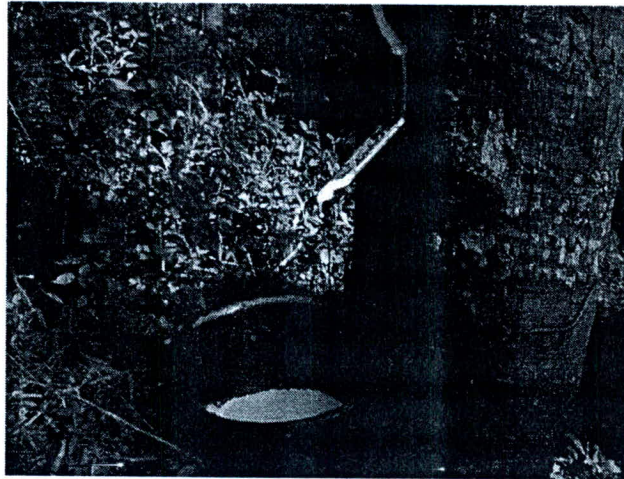


บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ยางธรรมชาติ



รูปที่ 2.1 ต้นยางพาราและน้ำยางพารา [12]

ยางธรรมชาติ คือ วัสดุพอลิเมอร์ที่มีต้นกำเนิดจากของเหลวของพืชบางชนิด ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาว คล้ายน้ำมัน มีสมบัติเป็นคอลลอยด์ อนุภาคเล็ก มีตัวกลางเป็นน้ำ [13]

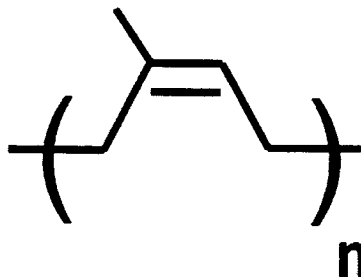
2.5.1 ประวัติยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นน้ำยางจากต้นไม้ขึ้นต้น มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่ง คือยางพาราหรือต้นยางพารา ยางพารามีต้นกำเนิดบริเวณลุ่มน้ำอเมซอน ประเทศบราซิล และเปรู ทวีปอเมริกาใต้ ซึ่งชาวอินเดียนแดงเผ่ามายันในอเมริกาได้รู้จักการนำยางพารามาใช้ก่อนปี พ.ศ. 2000 โดยการจุ่มเท้าลงในน้ำยางดิบเพื่อทำเป็นรองเท้า ส่วนเผ่าอื่นๆก็นำยางไปใช้ประโยชน์ ในการทำผ้ากันฝน ทำขวดใส่น้ำ และทำลูกบอลยางเล่นเกมต่างๆ เป็นต้น จนกระทั่ง คริสโตเฟอร์ โคลัมบัส ได้เดินทางมาสำรวจทวีปอเมริกาใต้ ในระหว่างปี พ.ศ. 2036-2039 และได้พบชาวพื้นเมืองเกาะไฮติที่กำลังเล่นลูกบอลยางซึ่งสามารถกระดอนได้ ทำให้คณะผู้เดินทางสำรวจประหลาดใจจึงเรียกว่า “ลูกบอลผีสิง”

ต่อมาในปี พ.ศ. 2279 นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ชื่อ ชาลส์ มารีเคอลา กองตามีน (Charles Meriede la Condamine) ได้ให้ชื่อเรียกยางตามคำพื้นเมืองของชาวไมกาว่า “คาโอชู” (Caoutchouc) ซึ่งแปลว่า ต้นไม้ร้องไห้ และให้ชื่อเรียกของเหลวที่มีลักษณะข้นขาวคล้ายน้ำมันซึ่งไหลออกมาจากต้นยางเมื่อกรีดเป็นรอยแผลว่า ลาเทกซ์ (Latex) และในปี พ.ศ. 2369 ฟาราเดย์ (Faraday) ได้รายงานว่ายางธรรมชาติเป็นสารที่ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและไฮโดรเจน มีสูตรเอมไพริคัล คือ C_5H_8 หลังจากนั้นจึงได้มีการปรับปรุงสมบัติของยางพารา เพื่อให้ใช้งานได้อย่างกว้างขึ้นเพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ [12]

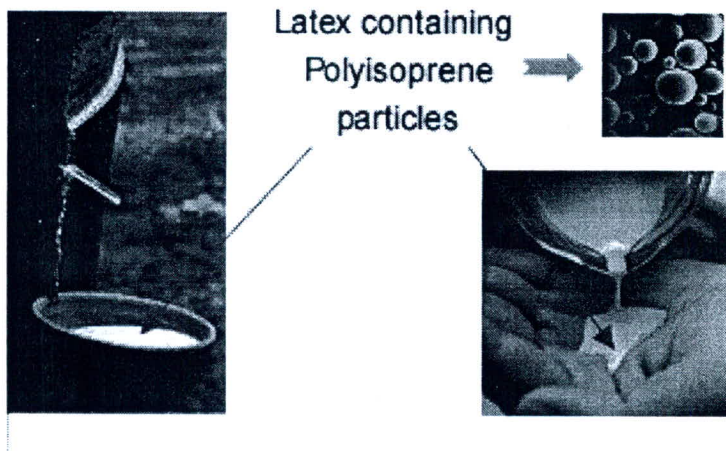
ยางพาราเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่งของประเทศไทย ยางพาราเป็นพืชใบเลี้ยงคู่ที่มีอายุยืนยาวนานร้อยปี มีชื่อทางพฤกษศาสตร์ว่า *Hevea brasiliensis* [14, 15] น้ำยางพาราเป็นของเหลวสีขาวถึงขาวปนเหลือง ยางธรรมชาติมีชื่อทางเคมีคือ ซิส-1,4-พอลิไอโซพรีน (cis-1,4-polyisoprene) มีลักษณะเป็นพอลิเมอร์ในสถานะอสัณฐาน ที่อุณหภูมิห้อง เหมาะแก่การนำไปทำเป็นวัสดุรับแรงกระแทก หรือผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความแข็งแรง และความยืดหยุ่นสูง ยางพาราจัดอยู่ใน [16]

Division	Spermatophyta
Sub - division	Pteropsida
Class	Angiosperm
Sub - class	Dicotyledon
Order	Euphorbiales
Family	Euphorbiaceae
Genus	Hevea
Species	Brasiliensis



รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของ cis-1,4-polyisoprene

Hevea brasiliensis tree



รูปที่ 2.3 ลักษณะทางกายภาพของน้ำยางธรรมชาติ [12]

2.5.2 น้ำยาง (Latex)

น้ำยางเป็นของเหลวสีขาวถึงขาวปนเหลือง ขุ่นข้นอยู่ในท่อน้ำยางออกจากต้นยางซึ่งเรียงตัวกันอยู่ในเปลือกของต้นยาง โดยเฉพาะอย่างยิ่งด้านในซึ่งอยู่ใกล้เยื่อเจริญ การเอาน้ำยางออกจากต้นยางจะต้องทำให้ท่อน้ำยางขาดออกจากกัน ในน้ำยางจะมีส่วนประกอบหลักอยู่ 2 ส่วน คือ ส่วนที่เป็นเนื้อยางและส่วนที่ไม่ใช่ยาง [17] ตามปกติในน้ำยางจะมีเนื้อยางแห้งประมาณ 25-45% เนื้อยางแห้งนี้เองเป็นวัสดุหัตถกรรมที่มนุษย์นำไปใช้ประโยชน์ต่อการดำรงชีวิต จนกลายเป็นสิ่งจำเป็นในการดำรงชีวิตประจำวันของสังคมมนุษย์ในปัจจุบัน [18]

น้ำยางมีอนุภาคต่างๆ แขนงลอยอยู่ในของเหลว อนุภาคเหล่านี้มีประจุเป็นลบมาจากโปรตีน ที่อยู่บนผิว ผลักกันอยู่ตลอดเวลา ทำให้อนุภาคเหล่านั้นแขวนลอยและคงสภาพเป็นน้ำยางอยู่ได้ จนกว่าจะมีสภาพแวดล้อมและปัจจัยต่างๆมารบกวนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงซึ่งทำให้น้ำยางเสียเสถียรภาพ และจับตัวกันเป็นก้อนน้ำยางพารา ส่วนประกอบของน้ำยางพารา สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือ

- (1) ส่วนที่เป็นเนื้อยาง (Rubber) ประมาณ 35% ซึ่งประกอบด้วย ยาง (Hydrocarbons) 21% น้ำ (กระจายอยู่ใน hydrocarbons) 10% สารพวกไขมัน 3% และสารพวกโปรตีน 1%
- (2) ส่วนที่ไม่ใช่ยาง (Non-rubber) ประมาณ 65% ประกอบด้วย ส่วนที่เป็นน้ำ หรือที่เรียกว่า ซีรัม (Serum) ประมาณ 55% และส่วนของกลูโคสและสารอื่นๆ หรือที่เรียกว่า อนุภาคเฟรยสลิง (Frey wysling) ประมาณ 10% [18]

2.1.3 โครงสร้างหลักที่มีผลกระทบต่อสมบัติของยางธรรมชาติ

ยางธรรมชาติเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนและไฮโดรเจน ซึ่งทำให้มีสมบัติไม่ทนต่อน้ำมันแต่เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี ใน 1 โมเลกุลจะประกอบด้วย หน่วยของไอโซพรีน (C_5H_8) มาต่อกันเป็นสายโซ่ยาวแบบเส้นตรง ใน 1 หน่วยไอโซพรีนจะมีพันธะคู่และหมู่อัลฟาเมทิลีนที่วงไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำให้สามารถวัลคาไนซ์ได้ด้วยกำมะถัน และทำให้ยางทำปฏิกิริยาได้ง่ายด้วยออกซิเจนและโอโซน ทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้ง่ายเช่นเดียวกัน ดังนั้นการออกสูตรยางจำเป็นจะต้องมีสารต้านออกซิแดนท์ (Antioxidant) และต้านโอโซนแอนท์ (Antiozonant) ร่วมด้วย ยางธรรมชาติมีสายโซ่ที่เคลื่อนไหวหักงอไปมาได้ง่าย ทำให้ยางธรรมชาติคงสภาพยืดหยุ่นได้ดี มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วประมาณ -70 องศาเซลเซียส สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิต่ำมาก สำหรับความสม่ำเสมอในโครงสร้างโมเลกุล ทำให้ยางธรรมชาติสามารถดกผลึกได้เมื่อยืด การเกิดผลึกเนื่องจากการยืดตัวยังทำให้ยางคงรูปมีสมบัติเชิงกลดีขึ้น นั่นคือ ยางจะมีความทนทานต่อแรงดึง ความทนทานต่อการฉีกขาด และความต้านทานต่อการขูดขีดสูงขึ้น ยางธรรมชาติมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยสูง อยู่ในช่วง 200,000 ถึง 400,000 และมีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลกว้างมาก ทำให้ยางแข็งเกินไปที่จะนำไปแปรรูปโดยตรง จะต้องมีการบดยาง ก่อนที่จะนำไปใช้ในกระบวนการผลิต ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ในการบดยางโดยทั่วไปจะใช้เครื่องบดยางสองลูกกลิ้ง

2.1.4 การผสมยางธรรมชาติกับพอลิเมอร์ชนิดอื่น

ยางธรรมชาติเป็นยางที่มีสมบัติเด่นด้านความเหนียวติดกันที่ดี สมบัติด้านการขึ้นรูปที่ดี ความร้อนสะสมในขณะการใช้งานต่ำ เป็นต้น แต่ก็มีสมบัติบางประการที่เป็นข้อด้อย ดังนั้นในการแก้ไขข้อด้อยนั้น สามารถทำได้โดยการเลือกเอาสมบัติที่ดีจากยางสังเคราะห์ชนิดอื่นมาทดแทน เช่น สมบัติด้านความทนทานต่อการขูดขีดของยางบิวตาไดเอน (Butadiene rubber; BR) สมบัติความทนทานต่อน้ำมันของยางไนไตรล์ (Nitrile butadiene rubber; NBR) สมบัติความทนทานต่อความร้อนและโอโซนของยาง EPDM เป็นต้น โดยการผสมยางธรรมชาติกับยางสังเคราะห์เหล่านี้เข้าด้วยกัน แต่การที่จะผสมให้เข้ากันได้นั้นยางสังเคราะห์ชนิดนั้นๆ ต้องไม่มีความเป็นขั้วเหมือนกับยางธรรมชาติ จึงจะทำให้ยางผสมรวมเข้ากันเป็นเฟสเดียวกันได้ดีขึ้น เช่น ยาง BR SBR (Styrene butadiene rubber) และ NBR (เกรดที่มีอะครีโลไนไตรล์ต่ำ ๆ) ซึ่งปัจจัยที่มีผลโดยตรงต่อสมบัติของยางผสม คือ

1. ความหนืดของยาง ยางธรรมชาติก่อนที่จะทำการผสมต้องทำการบดเพื่อลดความหนืดในตอนเริ่มต้นการผสมให้เท่ากับยางสังเคราะห์หรือใกล้เคียงซึ่งจะทำให้ยางทั้งสองผสมเข้ากันได้ดีขึ้น
- 2 ระบบการวัลคาไนซ์ (Vulcanized) ของยาง ระบบที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ต้องมีความเหมือนหรือแตกต่างกันไม่มากนัก เพื่อป้องกันการแยกเฟสของยางผสมขณะที่ทำการผสมยาง

3. ความเป็นขั้วของยาง ในกรณีที่ทำกรผสมยางที่มีความเป็นขั้วแตกต่างกันมากควรพิจารณาถึงความสามารถในการกระจายตัวของสารเคมีในยางแต่ละชนิด โดยเฉพาะสารตัวเร่งและสารตัวเติม เพราะสารเหล่านี้มีแนวโน้มที่จะกระจายตัวได้ดีในยางที่มีความเป็นขั้ว ซึ่งอาจส่งผลให้ยางผสมมีสมบัติต่างจากที่ควรจะเป็น หากการกระจายตัวของสารเคมีไม่ดีเท่าที่ควร

2.2 พอลิเมอร์เชชันแบบอิมัลชัน (Emulsion polymerization) [11]

การสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบอิมัลชันจะประกอบไปด้วยตัวกลางที่เป็นน้ำ มอนอเมอร์ (ที่สามารถละลายน้ำได้บางส่วน) ตัวเริ่มปฏิกิริยาชนิดมีขั้ว และสารลดแรงตึงผิว โดยทั่วไป กลไกการเกิดอนุภาค (Particle nucleation) แบ่งออกเป็นสองวิธี คือ “การเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation)” และ “การเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ (Micellar nucleation)”

สำหรับการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ จะเกิดในกรณีที่ไมใช้สารลดแรงตึงผิว ที่สภาวะการปั่นที่เหมาะสม อนุภาคจะเกิดโดยตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (Free radical) แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำ เมื่อสายโซ่ยาวจนไม่สามารถละลายน้ำได้ เรียกว่า “ $J_{critical}$ หรือ J_{crit} ” จะหันส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าหากันและหันส่วนที่ชอบน้ำ (ประจุจากตัวเริ่มปฏิกิริยา) ออกข้างนอกเกิดเป็นอนุภาคเริ่มต้น โดยประจุที่ผิวอนุภาคจะทำหน้าที่ป้องกันไม่ให้อนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดการรวมกัน วัฏภาคของมอนอเมอร์จะค่อยๆ เคลื่อนที่ผ่านน้ำเข้าไปละลายในอนุภาคเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วคงที่ โดยจะทำให้ความเข้มข้นของมอนอเมอร์ที่ละลายน้ำและในอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ตลอดจนกว่าวัฏภาคมอนอเมอร์หมด อัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันจะลดลงและเมื่อมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์หมด จึงสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์ อนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกลไกนี้จะมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ และมีขนาดประมาณ 300-500 นาโนเมตร กลไกนี้ไม่ค่อยนิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์เชชันค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับกลไกการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ นอกจากนี้ ผลลัพท์ที่ได้ประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์จะเกิดการเกาะกันและส่วนที่เหลือก็มีความเสถียรทางคอลลอยด์ต่ำ

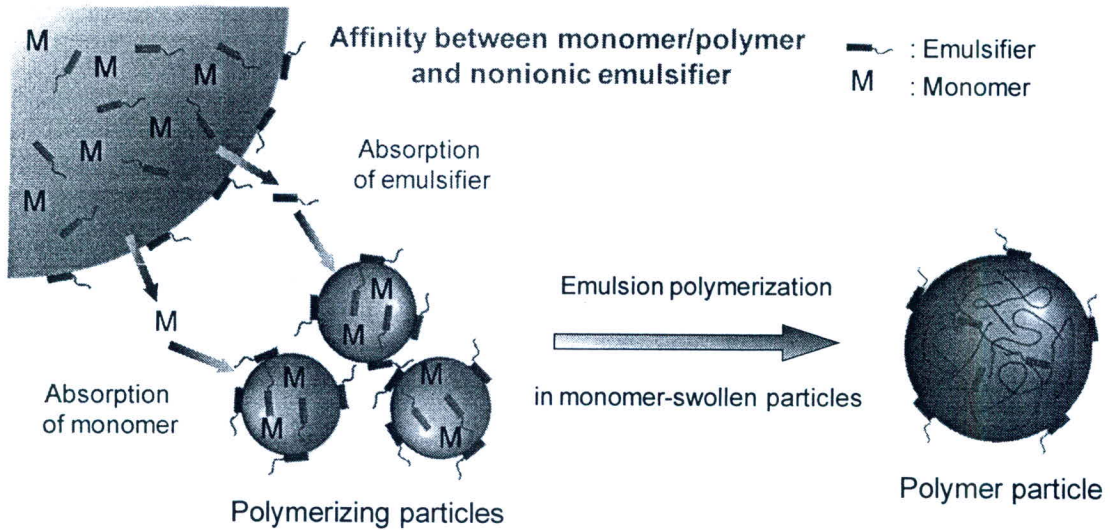
ในกรณีของการเกิดอนุภาคแบบไมเซลล์ ที่สภาวะการปั่นความเร็วต่ำ สารลดแรงตึงผิวจะล้อมรอบมอนอเมอร์ทำให้เกิดหยดมอนอเมอร์ และป้องกันการรวมตัวของหยดมอนอเมอร์โดยอาศัยกลไกต่างๆ เช่น การผลักกันด้วยความเคาะ (Steric repulsion) โดยใช้ชนิดของสารลดแรงตึงผิวเป็นชนิดไม่มีประจุ (Nonionic emulsifier) การผลักกันด้วยประจุไฟฟ้า (Electrostatic repulsion) โดยใช้สารลดแรง

ตั้งผิวชนิดที่มีประจุ (Ionic emulsifier) หรือด้วยความเกาะกันกับประจุไฟฟ้า (Electrosteric repulsion) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีประจุต่อสายโซ่กับส่วนที่ไม่ชอบน้ำ เมื่อปริมาณของสารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการสังเคราะห์มีมากกว่าที่ละลายอยู่ในน้ำจนถึงจุดอิ่มตัวและกระจายตัวอยู่ที่รอยต่อระหว่างหยดมอนอเมอร์และน้ำเติมพื้นที่ ซึ่งเรียกว่า “ความเข้มข้นวิกฤตของไมเซลล์ (Critical micelle concentration; CMC)” ปริมาณสารที่เกินมาจะรวมตัวกันโดยหันส่วนที่ชอบน้ำออกข้างนอกและส่วนที่ไม่ชอบน้ำเข้าข้างในเพื่อรวมตัวกันเกิดเป็นไมเซลล์ เมื่อตัวเริ่มปฏิกิริยาที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดการแตกตัว เกิดเป็นอนุมูลอิสระ แล้วเกิดพันธะโควาเลนต์กับมอนอเมอร์ที่ละลายอยู่ในน้ำเกิดเป็นโอลิโกเมอร์ที่มีอนุมูลอิสระ (Oligomeric radical) จนสายโซ่ยาวถึงจุดที่ เรียกว่า “Z-mer” จะเคลื่อนที่เข้าไปในไมเซลล์แล้วเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันในนั้นจนสิ้นสุดการสังเคราะห์

การเกิดอนุภาคโดยกลไกนี้แบ่งออกเป็นสามช่วงตลอดการสังเคราะห์ ช่วงที่ 1 จะพิจารณาจากการเกิดอนุภาคเริ่มต้นจนสิ้นสุดการผลิตอนุภาคเริ่มต้น จำนวนอนุภาคเริ่มต้นจะเพิ่มขึ้นมีผลทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันเพิ่มขึ้นตลอดช่วงที่หนึ่ง ช่วงที่ 2 จะพิจารณาจากอัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่คงที่ตลอดช่วง เนื่องจากจำนวนอนุภาคพอลิเมอร์คงที่ (ไม่มีไมเซลล์ว่างเหลืออยู่) ปริมาณมอนอเมอร์ที่อยู่ในอนุภาคพอลิเมอร์ที่ถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์จะคงที่ เนื่องจากมอนอเมอร์จะถูกแทนที่ในอัตราที่เท่ากับอัตราการสูญเสียไปในการสังเคราะห์ โดยจะเคลื่อนที่จากหยดมอนอเมอร์ผ่านมาที่น้ำก่อนเข้าไปในอนุภาคพอลิเมอร์ ช่วงที่ 2 จะสิ้นสุดเมื่อหยดมอนอเมอร์ถูกใช้จนหมด ในขณะที่ช่วงสุดท้ายจะเหลือมอนอเมอร์เฉพาะที่อยู่ในอนุภาค ดังนั้นจำนวนของมอนอเมอร์จะค่อยๆลดลงเมื่อถูกใช้ในการต่อสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันลดลงตลอดช่วงที่ 3

ขนาดอนุภาคพอลิเมอร์ที่ได้จากกลไกนี้จะอยู่ในช่วง 50-400 นาโนเมตร แต่มีการกระจายตัวที่กว้างกว่าการเกิดอนุภาคแบบเอกพันธ์ อย่างไรก็ตาม กลไกนี้ใช้กันอย่างแพร่หลายในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจาก อัตราการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันที่เร็ว ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ไม่นาน ประหยัดพลังงาน และค่าใช้จ่าย ปัจจัยที่สำคัญมากอย่างหนึ่ง

Monomer droplet



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิด Incorporation ของสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุในอนุภาคพอลิเมอร์ระหว่างการสังเคราะห์แบบอิมัลชัน

2.3 กลไกการพอลิเมอไรเซชันแบบอนุมูลอิสระ (Free radical polymerization) [12]

ในกลไกการสังเคราะห์พอลิเมอร์แบบนี้ การเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เกิดขึ้นโดยการเพิ่มมอนอเมอร์เข้าที่ปลายสายโซ่โมเลกุล ที่มีเรดิคัลเป็นตำแหน่งที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Free-radical reactive site) มอนอเมอร์ที่สามารถเกิดพอลิเมอไรเซชันประเภทนี้เป็นประเภทไวนิลมอนอเมอร์ (Vinyl monomer; $\text{CH}_2=\text{CHX}$) กลไกของพอลิเมอไรเซชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ การเริ่มต้น การแผ่ขยาย และการหยุดยั้ง

2.3.1 การเริ่มต้น

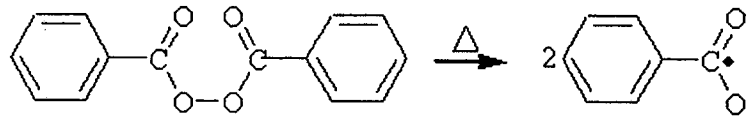
เกี่ยวข้องกับการสร้างเรดิคัลซึ่งเป็นตำแหน่งที่ไวต่อการเกิดปฏิกิริยา ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ ขั้นแรกโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา (I) แตกตัวให้เรดิคัล ($\text{R}^\cdot$) และขั้นที่สอง เรดิคัลเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

2.3.1.1 การแตกตัวของตัวริเริ่มปฏิกิริยา



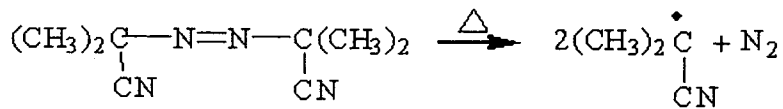
การแตกตัวมักเกิดผ่านกลไกต่อไปนี้ การแตกพันธะเดี่ยวในโมเลกุลของตัวริเริ่มปฏิกิริยา ซึ่งเกิดขึ้นโดยการให้ความร้อนในช่วง 50-100 องศาเซลเซียส มักใช้กับตัวริเริ่มปฏิกิริยาประเภท

สารประกอบเปอร์ออกไซด์ซึ่งมีพันธะ (-O-O-) หรือ สารประกอบพวเคโซซึ่งมีพันธะ (-N=N-) ใน โครงสร้างโมเลกุล



Benzoyl peroxide

Benzoyloxy radicals



Azobisisobutyronitrile

2-Cyanopropyl nitrogen radicals



t-Butyl hydroperoxide

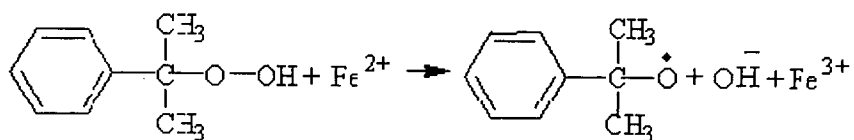
t-Butoxy

Hydroxyl

radicals

radicals

การย้ายอิเล็กตรอนเดี่ยวระหว่างไอออน หรือโมเลกุล เช่น การเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์มัก นิยมใช้เมื่อต้องการให้พอลิเมอร์เชนเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ดังสมการ



Cumyl hydroperoxide

Ferrous

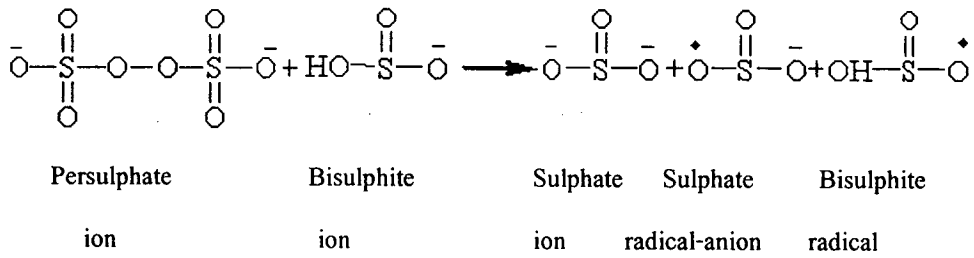
Cumyloxy Hydroxyl Ferric

ion

radical

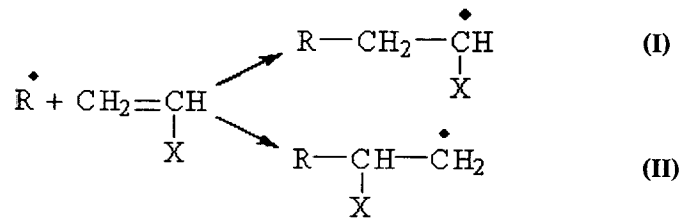
ion

ion

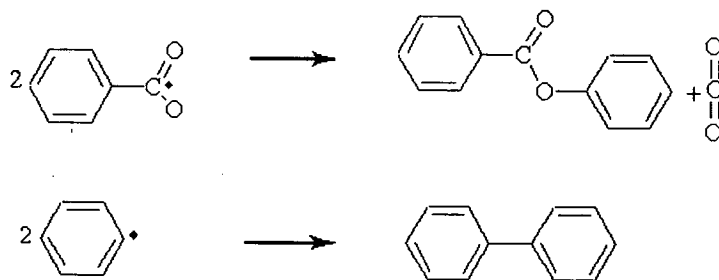


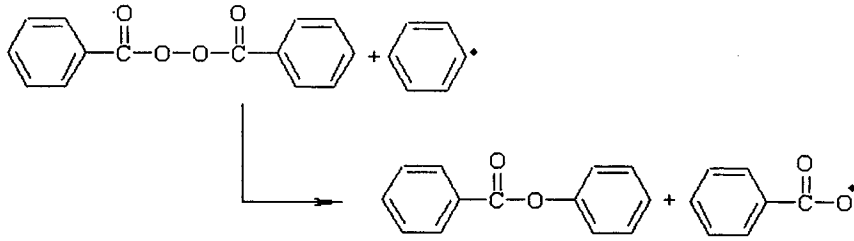
2.3.1.2 แรดิคัลเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์

ตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเกิดเมื่อฟรีแรดิคัล (R[•]) ทำปฏิกิริยาผ่านพันธะไพ (π-bond) ของมอนอเมอร์ ซึ่งกลไกการเกิดปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ



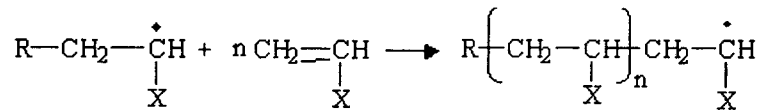
โอกาสที่จะเกิดแบบ (I) เป็นไปได้มากกว่าเนื่องจากเมธิลีนคาร์บอนมีความเกะกะน้อยกว่า และแรดิคัลใหม่ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากกว่า แรดิคัลที่เกิดขึ้นทุกตัวอาจไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์แต่อาจเกิดการสูญเสียโดยปฏิกิริยาข้างเคียงดังตัวอย่างในกรณีของเบนโซิลเปอร์ออกไซด์



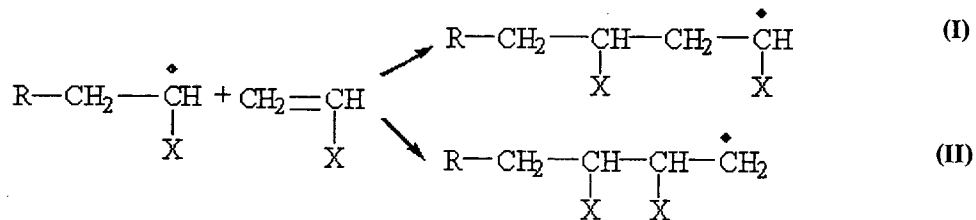


2.3.2 การแผ่ขยาย

เกี่ยวข้องกับการเจริญเติบโต หรือ การเพิ่มขนาดของสายโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์อย่างรวดเร็ว โดยมอนอเมอร์แรดิคัลที่เกิดขึ้นเริ่มต้นเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ เกิดเป็นสายโซ่โมเลกุลที่มีแรดิคัลติดอยู่ที่ปลาย (Active center) และจะเกิดการเพิ่มเข้าของมอนอเมอร์ที่ปลายสายโซ่อย่างต่อเนื่อง ซึ่งกลไกของปฏิกิริยาการเพิ่มเข้าสามารถเกิดได้ 2 แบบ คือ



Head-to-tail addition



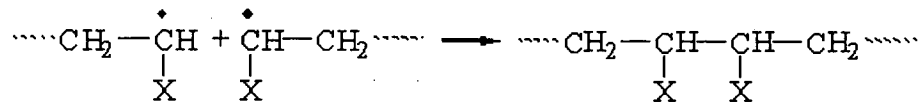
Head-to-head addition

โอกาสที่จะเกิดแบบ (I) เป็นไปได้มากกว่าด้วยเหตุผลเดียวกับกลไกในขั้นเริ่มต้น

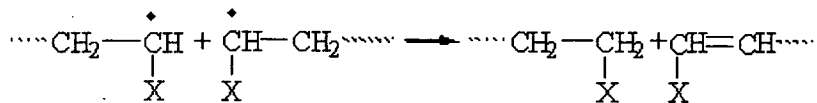
2.3.3 การหยุดยั้ง

เป็นขั้นสิ้นสุดการเจริญเติบโตของพอลิเมอร์ มีกลไกการเกิดปฏิกิริยา 2 แบบคือ

2.3.3.1 เทอร์มินชันแบบรวมตัว (Combination) เกิดเมื่อแรดิคัลที่ปลายของ 2 สายโซ่โมเลกุลมารวมกัน (Coupling) ทำให้ 2 สายโซ่โมเลกุลที่กำลังเจริญเติบโตรวมเป็น 1 โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น และการรวมกันเป็นแบบ head-to-head



2.3.3.2 เทอร์มินชันแบบแตกตัว (Disproportionation) เกิดเมื่อมีการย้ายไฮโดรเจนอะตอมระหว่าง 2 สายโซ่โมเลกุลที่มีแรดิคัล ทำให้ได้พอลิเมอร์สองโมเลกุลที่มีความยาวเท่าเดิม โดยปลายของโมเลกุลที่ถูกย้ายไฮโดรเจนอะตอมออกไปมีพันธะคู่ติดอยู่ และอีกโมเลกุลมีเฉพาะพันธะเดี่ยวในโครงสร้าง



โดยทั่วไปแล้วเทอร์มินชันเกิดขึ้นทั้ง 2 แบบ แต่โอกาสที่จะเกิดแบบใดมากกว่านั้นขึ้นกับธรรมชาติของมอนอเมอร์ และสถานะของพอลิเมอร์ไรเซชัน ตัวอย่างเช่น ในกรณีพอลิเมอร์ไรเซชันของสไตรีนมักเกิดเทอร์มินชันแบบรวมตัวมากกว่า แต่เมธิลเมทาคริเลตมักเกิดเทอร์มินชันแบบแตกตัวมากกว่า โดยเฉพาะเมื่อปฏิกิริยาเกิดที่ 60 องศาเซลเซียส